

# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

N° 75-2010

## THESE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue publiquement par

**Geoffrey DARUT**

Le 7 décembre 2010

Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions

Directeurs de Thèse : Ghislain MONTAVON & Hélène AGEORGES

<b>Jury</b>	<u>Rapporteurs :</u>	Rainer GADOW (PR)	IMTCCC, Universität Stuttgart (Germany)
		Petri VUORISTO (PR)	Tampere University of Technology (Finland)
	<u>Examineurs :</u>	Hélène AGEORGES (MDC HDR)	SPCTS, Université de Limoges
		Pierre FAUCHAIS (PR)	SPCTS, Université de Limoges
		Luca LUSVARGHI (PR - assitant)	DIMA, University of Modena and Reggio Emilia (Italia)
		Ghislain MONTAVON (PR)	SPCTS, Université de Limoges
	<u>Invités</u>	Alain DENOIRJEAN (CR HDR)	SPCTS, Université de Limoges
		Olivier MARTIN (Docteur)	Mecachrome, Tours



# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

N° 75-2010

## THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue publiquement par

**Geoffrey DARUT**

Le 7 décembre 2010

Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions

Directeurs de Thèse : Ghislain MONTAVON & Hélène AGEORGES

<b>Jury</b>	<u>Rapporteurs :</u>	Rainer GADOW (PR)	IMTCCC, Universität Stuttgart (Germany)
		Petri VUORISTO (PR)	Tampere University of Technology (Finland)
<u>Examineurs :</u>		Hélène AGEORGES (MDC HDR)	SPCTS, Université de Limoges
		Pierre FAUCHAIS (PR)	SPCTS, Université de Limoges
		Luca LUSVARGHI (PR - assitant)	DIMA, University of Modena and Reggio Emilia (Italia)
		Ghislain MONTAVON (PR)	SPCTS, Université de Limoges
<u>Invités</u>		Alain DENOIRJEAN (CR HDR)	SPCTS, Université de Limoges
		Olivier MARTIN (Docteur)	Mecachrome, Tours



A mes parents



## *Avant propos*

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 son directeur Thierry Chartier de m'avoir permis d'intégrer cette équipe afin de mener mon doctorat.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mes directeurs de thèse, Madame Hélène Ageorges, Maître de conférences et HDR de l'Université de Limoges, et Monsieur Ghislain Montavon, Professeur de l'Université Technologique de Belfort-Montbéliard pour avoir assuré l'encadrement de ce travail et pour m'avoir guidée pendant ces trois années. Je les remercie pour leur écoute et le savoir qu'ils ont su me transmettre.

A Monsieur le Professeur Emérite Pierre Fauchais, j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. I would also like to thank Professor Petri Vuoristo, from the Tampere University of Technology, Finland, and Professor Rainer Gadow, from the University of Stuttgart, Germany, for kindly accepting to be reviewers 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. I would like to thank Professor assistant Luca Lusvarghi, from the University of Modena, for kindly accepting to examine my PhD work. Je voudrais aussi remercier Monsieur Alain Denoirjean, Chargé de Recherche au CNRS, pour son travail au sein du programme de recherche ainsi que son aide et son expérience qu'il a pu m'apporter pendant ces trois années.

Par ailleurs, mes remerciements et ma gratitude se dirigent vers Stéphane Valette "TEM leader" pour son aide dans les analyses au microscope électronique à transmission, à Alain Grimaud le Mac Gyver de l'expérimentation en projection thermique pour toutes les astuces et solutions qu'il a su développer pour mener à bien mes recherches. Je remercie également Pierre Carles et ses microscopes pour leur aide précieuse dans l'analyse de mes échantillons, tout comme Jean Paul Laval pour la diffraction aux rayons X.

Je voudrais remercier Michel Vardelle qui a su m'initier à la notion de plasma alors que j'étais en Licence et qui a su me préparer par la suite à mon doctorat d'un point de vue théorique. Ma reconnaissance se tourne également vers toute l'équipe mécanique de la faculté des sciences et techniques Nicolas Lory, Jacques Charbonnel et Sébastien Faure pour leur savoir faire et leur gentillesse quand je me suis tourné vers eux. Ma gratitude converge

également vers Thierry Trigaud pour l'expérience de vacances d'enseignement qu'il pu m'accorder mais surtout pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Un merci particulier à Nadine pour son apport dans la gestion administrative de l'environnement de ma thèse.

Je ne saurais oublier mes collègues et amis pour leur présence leur bonne humeur. En primero tiempo, quiero agradecer Fabio Vargas Galvis, el más francés de los colombianos, mi colega colombiano et mi amigo del otro continente por su amabilidad y su ayuda de todos los días. También, gracias a Claudia Constanza Palacio Espinosa su esposa por su amabilidad y su alegría de vivir. Ensuite, je voudrais remercier Olivier Tingaud, le batman du travail qui ne sort que la nuit pour combattre l'alumine, pour m'avoir formé à la suspension et pour tout ce qu'on a pu échanger pendant ces années. Mon amitié et ma reconnaissance se dirigent vers les collègues du pôle que j'ai côtoyés Antoine Bacciochini, jardinier de valeur et chercheur de porosités talentueux, Elodie Brousse, dévoreuse de piles et amatrice de fromage, Said Touimi, james bond marocain et tombeur de molybdène, Olivier Préziosa, collectionneur d'hommes et buveur d'aluminium, Quentin Lonne, véritable haut parleur de bureau et  $ZrB_2$  rasta laser man, Aure Arcondeguy, tranquille force elle a joli service toujours elle fera, Fabrice Gouttier, le cannibale du travail et le play boy des oxydes, Pierrette Michaux, speedy girl, Fahdel Ben Ettouil, le tunisien romantique. Au fond du jardin, ma gratitude va solliciter l'équipe de la cabane à savoir Emmanuel Milone, l'homme qui murmure à l'oreille des fusées et le coluche de ces dames, Simon Gouttier, le goutte à goutte des demoiselles et le jaja limougeaud du macadame.

Merci également à la délégation espagnole qui a croisée ma route et mon travail à savoir Elizaveta Klyatskina et Emilie Bannier pour la coopération parfaite qu'on a pu mettre en œuvre et l'échange de culture ibérique qu'on a effectué.

Un merci aux petits nouveaux du laboratoire pleins de fraîcheur et de vivacité à l'entame de leur doctorat Stéphane Pommier, le plaqueur d'arsenic et le karaoké man des années 70, Hugo Lucas, carnassier argentin et artiste de la torche PTA, et Julien Nguyen, footballeur de chiffon et fabricant de pastille avant tout. Merci également à Sandrine, limeuse de carrelage et reine des scoops que j'ai croisée chaque fois au petit matin.

Enfin, un ENORME merci à ma famille et à Laure pour son soutien, sa présence et sa bienveillance.



---

---

## *Contexte de l'étude*

Les travaux se sont intégrés dans le cadre du programme de recherche et de développement NANOSURF labélisé le 06-02-2006 par le ministère de l'industrie sous le numéro 06 2 90 6248.

Ce programme collaboratif associe l'entreprise MECECHROME et l'entreprise FRECHIN, le laboratoire DEN/DMN du Commissariat à l'Energie Atomique – Direction de la Recherche Technologie (Centre de Saclay), le Centre de Recherche Technologie (CRT), CITRA (Limoges) et l'Unité mixte de recherche SPCTS (CNRS – Université de Limoges).

Les objectifs principaux de ce programme sont :

- ✓ de démontrer le potentiel présenté par des revêtements structurés à l'échelle nanométrique du point de vue de leur comportement tribologique ;
- ✓ de développer de tels revêtements par les procédés électrochimiques (voie humide) et la projection thermique (voie sèche) pour plusieurs applications possibles identifiées au sein d'un moteur automobile ;
- ✓ de développer les procédés aux applications visées et, le cas échéant, de réaliser des pièces de démonstration.

Les travaux détaillés dans ce manuscrit adressent principalement le premier point. Ils ont bénéficié à ce titre d'un support financier durant les trois années.

---

---



The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries,  
is not Eureka! (*I found it!*) but rather, 'hmm.... that's funny...'

**Isaac Asimov**



---

# Table des matières

<b>Préambule .....</b>	<b>1</b>
Références : Préambule .....	6
<b>Partie I : Le contexte de l'étude .....</b>	<b>9</b>
<b>I. L'importance de la tribologie dans le secteur automobile .....</b>	<b>14</b>
I.1. Le frottement .....	15
I.1.1. La définition du frottement.....	15
I.1.2. <i>L'exemple des moteurs thermiques</i> .....	15
I.2. L'usure.....	16
I.3. La lubrification .....	18
I.4. La tribologie dans les moteurs thermiques .....	20
I.4.1. Le moteur .....	21
I.4.2. Les tendances .....	22
I.4.3. Les améliorations des pièces moteurs.....	23
I.4.4. Les revêtements DLC .....	28
I.4.5. Les tendances et les problématiques actuelles.....	29
<b>II. L'intérêt des traitements de surfaces en général, par projection thermique en particulier .....</b>	<b>29</b>
II.1. Les traitements de surfaces par couverture .....	30
II.2. La projection thermique .....	32
II.3. Les orientations actuelles en matière de développement de revêtements tribologiques au sein des moteurs : composites complexes et diminution de la dimension caractéristique de leurs structures .....	35
II.3.1. Les matériaux mis en jeu .....	35
II.3.2. Vers la diminution de la taille caractéristique de la structure des dépôts .	36
<b>III. L'adaptation de la projection plasma .....</b>	<b>40</b>
III.1. La projection plasma.....	40
III.2. Les revêtements nanostructurés .....	40
III.2.1. <i>L'élaboration de revêtements par projection thermique d'agglomérats</i>	

---

micrométriques de particules nanométriques .....	41
III.2.2. Les suspensions .....	46
<b>IV. La projection plasma de suspensions .....</b>	<b>47</b>
IV.1. La suspension .....	49
IV.2. L'injection de la suspension .....	49
IV.3. L'interaction de la suspension avec le jet de plasma.....	51
IV.3.1. La fragmentation de la suspension.....	51
IV.3.2. <i>L'influence des fluctuations de tension de l'arc électrique</i> .....	52
IV.3.3. <i>L'effet des fluctuations sur le traitement de la suspension</i> .....	56
IV.4. La formation du dépôt .....	57
IV.4.1. Le traitement des particules .....	57
IV.4.2. La formation du dépôt .....	60
IV.4.3. <i>L'influence des paramètres de projection sur la structure du dépôt</i> .....	61
IV.5. Les matériaux et leurs applications.....	64
<b>V. Les oxydes céramiques .....</b>	<b>64</b>
V.1. L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	64
V.1.1. Les propriétés.....	66
V.1.2. <i>La projection plasma d'alumine</i> .....	67
V.2. Les renforts .....	70
V.2.1. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) .....	70
V.2.2. La zircone ( $\text{ZrO}_2$ ).....	71
V.2.3. Le carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ) .....	72
V.2.4. Le nitrure de bore hexagonal (h-BN).....	74
Références : <i>Le contexte de l'étude</i> .....	75
<b>Partie II : Les dispositifs expérimentaux .....</b>	<b>91</b>
<b>I. Les bancs de projection .....</b>	<b>95</b>
I.1. Le banc de projection APS de laboratoire .....	95
I.2. Le banc de projection de suspensions de type laboratoire.....	97
I.3. Le banc de projection de type industriel Multicoat (Sulzer Metco).....	99
I.4. La cinématique de projection .....	102
<b>II. La préparation des substrats, des suspensions et des échantillons .....</b>	<b>104</b>
II.1. La préparation des substrats .....	104

II.2. La préparation des suspensions .....	106
II.3. La préparation des échantillons pour la caractérisation .....	107
II.3.1. Les observations microscopiques .....	107
II.3.2. La préparation des surfaces pour les tests tribologiques .....	108
<b>III. Les techniques de caractérisation .....</b>	<b>108</b>
III.1. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	108
III.2. La microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB FEG).....	109
III.3. La microscopie électronique à transmission (MET).....	109
III.4. La diffraction des rayons X .....	109
III.5. La spectrométrie Raman .....	109
III.6. Le rugosimètre .....	110
III.7. Le tribomètre.....	110
III.8. Le microduromètre .....	112
Références : Les dispositifs expérimentaux.....	112

## **Partie III : La réalisation de dépôts d'alumine à vocation tribologique par projection plasma ..... 115**

### **I. L'influence de l'échelle de la structure des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les performances tribologiques..... 119**

I.1. Le dépôt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de référence à structure micrométrique.....	119
I.1.1. La poudre micrométrique Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Medipure -45+25 μm.....	119
I.1.2. <i>Les conditions d'élaboration des dépôts</i> .....	120
I.2. L'étude de l'influence de l'échelle de la structure des dépôts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à structure sub-micrométrique .....	123
I.2.1. Les poudres sub-micrométriques utilisées .....	123
I.2.2. La mise en suspension des précurseurs et les paramètres de projection...	123
I.2.3. La structure des dépôts .....	125
I.2.4. La composition des dépôts .....	129
I.2.5. Les propriétés tribologiques des dépôts.....	131

### **II. L'influence des conditions de projection sur les propriétés physico-chimiques et tribologiques des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à structure sub-micrométrique obtenus par projection plasma de suspensions ..... 136**

II.1. L'étude de la distance de projection.....	136
---	-----

II.1.1. La structure des dépôts .....	137
II.1.2. La composition des dépôts .....	138
II.1.3. Les propriétés tribologiques des dépôts .....	140
II.2. L'étude de l'influence de la distribution granulométrique de la poudre et de la composition / enthalpie massique du plasma sur les propriétés tribologiques des dépôts $Al_2O_3$ .....	142
II.2.1. La structure des dépôts .....	144
II.2.2. La composition des dépôts .....	147
II.2.3. Les propriétés tribologiques des dépôts .....	149
II.3. Etude de l'augmentation de l'enthalpie massique du plasma sur les propriétés tribologiques des dépôts $Al_2O_3$ .....	151
II.3.1. La structure des dépôts réalisés avec le banc Multicoat .....	152
II.3.2. La composition des dépôts .....	154
II.3.3. Les propriétés tribologiques des dépôts .....	155
<b>III. Conclusions .....</b>	<b>156</b>
Références : La réalisation de dépôts <i>d'alumine à vocation tribologique par projection plasma</i> .....	159
<b>Partie IV : Dépôts céramiques composites par projection plasma de suspensions .....</b>	<b>163</b>
<b>I. Les dépôts composites <math>Al_2O_3</math>-<math>TiO_2</math> par projection plasma de suspensions.....</b>	<b>167</b>
I.1. La poudre rutil Kronos 2300.....	167
I.2. Les dépôts $Al_2O_3$ - $TiO_2$ réalisés par SPS .....	168
I.2.1. La structure des dépôts .....	169
I.2.2. La composition des dépôts .....	174
I.2.3. <i>L'étude de la phase de type pseudobrookite du dépôt <math>Al_2O_3</math> – 60% <math>TiO_2</math> en masse (AlTi60).....</i>	<i>175</i>
I.2.4. Les propriétés tribologiques des dépôts.....	184
<b>II. Les dépôts composites <math>Al_2O_3</math>-<math>ZrO_2</math> et <math>Al_2O_3</math>-SiC réalisés par projection plasma de suspensions .....</b>	<b>185</b>
II.1. Les poudres et suspensions utilisées .....	185
II.1.1. La poudre $ZrO_2$ yttriée (13% en masse) FYT13.0-001H.....	185
II.1.2. La poudre SiC M3.....	186



---

II.2. Les dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ réalisés par SPS .....	187
II.2.1. La structure des dépôts .....	188
II.2.1. La composition des dépôts .....	189
II.2.2. Les propriétés tribologiques des dépôts .....	192
<b>III. Conclusions sur l'élaboration et les performances des dépôts composites.....</b>	<b>194</b>
Références : Dépôts céramiques composites par projection plasma de suspensions .....	194
<b>Partie V : Conclusions et perspectives .....</b>	<b>197</b>
<b>Table des Annexes .....</b>	<b>209</b>

---



---

# Liste des figures

<b>Préambule .....</b>	<b>1</b>
Figure 1 : Emissions annuelles globales de gaz à effet de serre de 1970 à 2004 [4] .....	2
<i>Figure 2 : Changements observés de 1850 à aujourd'hui concernant (a) la température moyenne globale, (b) le niveau moyen global des océans et (c) la couverture neigeuse de l'hémisphère Nord de mars à avril [4] .....</i>	<i>2</i>
<b>Partie I : Le contexte de l'étude .....</b>	<b>9</b>
Figure 3 : H. Peter Jost (1966) .....	13
Figure 4 : Distribution des pertes mécaniques dans un moteur à combustion interne [9] .....	16
Figure 5 : Modifications de surfaces pour réduire le frottement et l'usure dans un moteur [3] .....	16
Figure 6 : Principaux mécanismes d'usure: a) adhésive, b) abrasive, c) fatigue et d) chimique [11] .....	17
<i>Figure 7 : Exigences imposées aux surfaces pour résister aux différents mécanismes d'usure [12] .....</i>	<i>18</i>
Figure 9 : Les tribo composants d'un moteur et leurs tribo matériaux typiques [7] .....	22
Figure 11 : Comparaison du coût pour revêtir un cylindre de diamètre 125 mm et de hauteur 300 mm [42] .....	31
Figure 12 : Gammes des températures soumises aux substrats par différents procédés de traitement de surfaces par couverture [11] .....	32
Figure 13 : Echelle de temps des développements en projection thermique, équipements, procédés et matériaux [45] .....	33
Figure 14 : Les différents types de procédés de projection thermique [48] .....	33
Figure 15 : Matériaux nanostructurés - Bénéfices potentiels [61] .....	37
Figure 16 : Schéma du procédé de projection plasma [69] .....	40
<i>Figure 17 : Section d'une particule de taille microscopique formée d'une agglomération de particules de taille nanométrique [70] .....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 18 : Arrêt de la propagation d'une fissure par une structure nanostructurée [70] .....</i>	<i>44</i>
Figure 19 : Comparaison des taux d'usure de deux dépôts réalisés avec une poudre micrométrique et une poudre agglomérée de particules nanométriques [74] .....	44

---

Figure 20 : Schéma du procédé de projection plasma de suspensions de Gitzhofer et al.....	47
Figure 21 : Schématisation du procédé de projection plasma de suspensions.....	48
Figure 22 : Constituants de la suspension .....	49
Figure 23 : Modélisation de l'injection de la suspension dans le jet de plasma [111].....	50
Figure 24 : Fragmentation des gouttelettes à la rencontre du jet de plasma .....	51
Figure 25 : Champ radial de températures du jet de plasma (mesures spectroscopiques) avec et sans injection d'une suspension aqueuse [102] .....	53
<i>Figure 26 : Schéma d'une torche à plasma d'arc soufflé à courant continu [117] .....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 27 : Représentation schématique du signal de tension d'une torche à arc non transféré à courant continu dans les trois différents modes de fonctionnement [121] .....</i>	<i>55</i>
Figure 28 : Vitesse de particules de ZrO <sub>2</sub> selon leur taille en sortie de tuyère [125] .....	59
Figure 29 : Représentation schématique de la création de défauts .....	61
Figure 30 : Formation des phases d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> au sein du dépôt en fonction de l'état des particules en vol [141] .....	63
Figure 31 : Influence du préchauffage du substrat sur l'étalement de particules de ZrO <sub>2</sub> : a) ambiant et b) 600 K [100] .....	63
Tableau 5 : Dépôts étudiés en projection plasma de suspensions et applications visées .....	64
Figure 32 : Ensemble des variables existantes sur le procédé de projection plasma de suspensions [143].....	65
<i>Figure 33 : Transformations thermiques des phases de l'alumine [154] .....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 34 : Transformations des phases d'un dépôt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors du recuit [158] .....</i>	<i>68</i>
Figure 35 : Variation moyenne du taux d'usure de dépôts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ayant différentes tailles de grains [171].....	69
<i>Figure 36 : Evolution de la dureté et de la ténacité d'un dépôt composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub> [178] .....</i>	<i>71</i>
Figure 37 : Comparaison de la résistance à la fissuration entre un dépôt d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et un dépôt composite d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> [182] .....	73
 <b>Partie II : Les dispositifs expérimentaux .....</b>	<b>91</b>
Figure 38 : Système de rails assurant la cinématique de la torche et du porte-échantillon....	96
Figure 39 : Torche à plasma de laboratoire de type PTF4 .....	98
Figure 40 : Cuves de stockage .....	98
<i>Figure 41 : Système d'injection de suspensions.....</i>	<i>98</i>

Figure 42 : Porte-échantillon .....	99
Figure 43 : Schéma constitutif de la torche F4MB.....	99
<i>Figure 44 : Système d'injection de la suspension installée sur la torche à plasma F4MB</i> (Sulzer Metco) .....	100
Figure 45 : Photographie de l'injection de la suspension dans le plasma.....	100
Figure 46 : Caractéristique enthalpie massique de la torche F4MB en fonction de l'intensité pour différents mélanges de gaz plasmagènes Ar-He .....	101
Figure 47 : Caractéristique enthalpie massique de la torche F4MB en fonction de l'intensité pour différents mélanges de gaz plasmagènes Ar-H <sub>2</sub> .....	101
Figure 48 : Observation et contrôle de l'injection de la suspension par 2 caméras CCD ...	102
Figure 49 : Cinématique de projection .....	103
Figure 50 : Définition du pas de balayage .....	103
Figure 51 : Photographie de tests de sédimentation.....	107
Figure 52 : Préparation des suspensions sous agitation magnétique et ultrasons.....	107
Figure 53 : Tribomètre bille sur disque de CSM Instruements.....	110
Figure 54 : Paramètres mis en jeu lors d'un test tribologique bille sur disque.....	111

**Partie III : La réalisation de dépôts d'alumine à vocation tribologique par  
projection plasma ..... 115**

Figure 55 : a) Morphologie et b) distribution granulométrique de la poudre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Medipure 36 µm (Medicoat) .....	120
Figure 56 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre Medipure 36 µm (Medicoat) .....	120
<i>Figure 57 : Micrographies d'un dépôt d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conventionnel en a) section, b) surface et c) fracture .....</i>	121
Figure 58 : Diagramme de diffraction des rayons X du dépôt d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> conventionnel .....	122
Figure 59 : Morphologie des poudres Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sub-micrométriques .....	124
Figure 60 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sub-micrométriques .....	124
Figure 61 : Photographies de la projection de suspensions avec : a) de l'éthanol seul et b) une suspension Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	126
Figure 62 : Sections des dépôts APS et SPS30 .....	126
Figure 63 : Sections des dépôts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenus par projection plasma APS et SPS .....	126

Figure 64 : Structure de la surface du dépôt SPS152.....	127
Figure 65 : Fractures des dépôts $Al_2O_3$ SPS152 et SPS30 obtenus par projection plasma de suspensions.....	128
Figure 66 : Fracture du dépôt $Al_2O_3$ SPS30.....	128
Figure 67 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts $Al_2O_3$ SPS152 et SPS30 comparés au dépôt de référence.....	130
Figure 68 : Coefficient de frottement vs. Distance de frottement des dépôts $Al_2O_3$ APS, SPS152 et SPS30 (15915 cycles).....	132
Figure 69 : Pistes de frottement des dépôts $Al_2O_3$ APS et SPS152.....	133
Figure 70 : Schéma représentatif du mode d'usure des revêtements APS et SPS.....	133
Figure 71 : Profils des sillons des pistes de frottement des dépôts $Al_2O_3$ APS, SPS152 et SPS30 .....	134
Figure 72 : Sections des dépôts $Al_2O_3$ SPS réalisés pour différentes distances de tir (P152SB) .....	137
Figure 73 : Fractures des dépôts $Al_2O_3$ SPS élaborés à différentes distances de tir (30, 40 et 50 mm) (P152SB) .....	138
Figure 74 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts $Al_2O_3$ SPS réalisés à différentes distances de projection (30, 40 et 50 mm).....	139
Figure 75 : Coefficient de frottement vs. Distance des dépôts $Al_2O_3$ SPS pour différentes distances de tir (rayon = 10 mm).....	141
Figure 76 : Pistes de frottement des dépôts SPS $Al_2O_3$ réalisés à 30 et 40 mm.....	141
Figure 77 : Pistes de frottement des dépôts SPS $Al_2O_3$ réalisés à 30 et 40 mm.....	142
Figure 78 : Morphologie de la poudre P172SB.....	143
Figure 79 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre P172SB .....	143
Figure 80 : Fractures des dépôts $Al_2O_3$ SPS pour deux poudres différentes.....	145
Figure 81 : Sections des dépôts $Al_2O_3$ SPS réalisés avec différentes enthalpie massiques et compositions de gaz .....	145
Figure 82 : Fractures des dépôts $Al_2O_3$ AKP30 SPS réalisés avec différentes enthalpies massiques et compositions de gaz.....	146
Figure 83 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts SPS $Al_2O_3$ réalisés avec un mélange Ar-He (30-30) $11,5 MJ.kg^{-1}$ .....	147
Figure 84 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts $Al_2O_3$ SPS faits de différents mélanges plasmagènes et enthalpie massiques .....	148

<i>Figure 85 : Taux d'usure des dépôts SPS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour deux mélanges plasmagènes et enthalpie massiques différentes.....</i>	151
Figure 86 : Sections des dépôts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> réalisés avec le banc Multicoat.....	153
Figure 87 : Fractures des dépôts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> réalisés avec le banc Multicoat .....	153
Figure 88 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> réalisés avec le banc Multicoat .....	154
Figure 89 : Sillons d'usure des dépôts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> réalisés avec le banc Multicoat .....	156

**Partie IV : Dépôts céramiques composites par projection plasma de suspensions..... 163**

Figure 90 : Morphologie de la poudre TiO <sub>2</sub> K2300 (MEB FEG).....	168
Figure 91 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre TiO <sub>2</sub> Kronos K2300 .....	168
Figure 92 : Evolution de l'épaisseur des dépôts en fonction de la teneur en TiO <sub>2</sub> .....	170
<i>Figure 93 : Sections des dépôts d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> pour différentes compositions (MEB).....</i>	172
Figure 94 : Sections en mode rétrodiffusé des dépôts d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> et spectres énergétiques des éléments en présence (MEB).....	173
Figure 95 : Structure lamellaire du dépôt AlTi60.....	174
Figure 96 : Photographie d'un dépôt d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et de d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (pastilles de 50 mm).....	174
Figure 97 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> par SPS.....	175
Figure 98 : a) Diagramme énergétique des éléments en présence et b) diagramme de diffraction des rayons X du dépôt AlTi60.....	176
Figure 99 : Diagramme de diffraction des rayons X indexé du dépôt AlTi60 .....	177
Figure 100 : Spectre Raman du dépôt AlTi60 et des poudres initiales.....	178
Figure 101 : Spectres Raman du dépôt AlTi60 à différentes profondeurs.....	178
Figure 102 : Images du dépôt AlTi60 (MET).....	179
Figure 103 : <i>Image d'éléments proches de l'interface substrat / dépôt AlTi60 (MET) .....</i>	179
Figure 104 : <i>Spectres EDS sur des zones proches de l'interface substrat / dépôt AlTi60 (MET) .....</i>	181
Figure 105 : Spectres EDS sur des zones éloignées de l'interface substrat / dépôt AlTi60 (MET) .....	181
Figure 106 : Clichés de diffraction du dépôt AlTi60 sur 3 lamelles différentes (MET) .....	183
Figure 107 : Cliché de diffraction global du dépôt AlTi60 (MET).....	183
Figure 108 : Sélection d'une zone cristallisée sur le cliché de diffraction (MET).....	183

Figure 109 : Photographies de deux zones du dépôt AlTi60 en mode champ sombre et champ clair (MET).....	185
Figure 110 : Morphologie de la poudre de ZrO <sub>2</sub> yttriée FYT13.0-001H (MEB FEG).....	185
Figure 111 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de ZrO <sub>2</sub> yttriée FYT13.0-001H .....	186
Figure 112 : Morphologie de la poudre de SiC M3 (MEB FEG) .....	186
Figure 113 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre SiC M3 .....	187
Figure 114 : Sections des dépôts a) AlO, b) AlZr et c) AlSi SPS (MEB) .....	189
Figure 115 : Photographies des dépôts AlO, AlZr et AlSi .....	189
Figure 116 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40% ZrO <sub>2</sub> et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25% SiC SPS.....	191
Figure 117 : Coefficient de frottement vs. Distance de frottement des dépôts AlO, AlZr et AlSi .....	193
<i>Figure 118 : Taux d'usure des dépôts AlO, AlZr et AlSi .....</i>	<i>193</i>
<b>Partie V : Conclusions et perspectives .....</b>	<b>197</b>
Figure 119 : Démarche adoptée durant le travail de thèse .....	199
<i>Figure 120 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25% SiC (en masse) avec des particules de SiC de 450 nm.....</i>	<i>203</i>
<i>Figure 121 : Fracture et diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 25% h-BN (en masse).....</i>	<i>204</i>
Figure 122 : Diagramme de diffraction des rayons X et spectre EDS du dépôt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -SiC-hBN.....	205



---

## Liste des tableaux

<b>Partie I : Le contexte de l'étude .....</b>	<b>9</b>
Tableau 1 : composition des différents éléments d'un moteur [18] .....	21
Tableau 2 : Comparaison des procédés de projection thermique pour le revêtement des parois des cylindres d'un moteur [52] .....	34
Tableau 3 : Classification des dépôts tribologiques selon la nature du matériau constituant	36
Tableau 4 : Quelques propriétés de l'hélium, de l'hydrogène et de l'argon .....	54
Tableau 6 : Quelques propriétés de l'alumine [155] .....	67
Tableau 7 : Comparaison de quelques propriétés mécaniques de $ZrO_2$ et $Al_2O_3$ .....	72
Tableau 8 : Propriétés et applications de la zircone .....	72
Tableau 9 : Comparaison de quelques propriétés mécaniques du SiC et $Al_2O_3$ .....	73
Tableau 10 : Propriétés et applications du SiC .....	73
Tableau 11 : Comparaison de quelques propriétés mécaniques du BN et $Al_2O_3$ .....	74
Tableau 12 : Propriétés et applications du BN.....	74
<b>Partie II : Les dispositifs expérimentaux .....</b>	<b>91</b>
Tableau 13 : Paramètres cinématiques des bancs utilisés dans cette étude pour la réalisation de dépôts par projection plasma de suspensions .....	104
Tableau 14 : Appellations du substrat .....	104
Tableau 15 : Composition typique d'un acier C35E .....	104
Tableau 16 : Paramètres opératoires du sablage des substrats .....	105
Tableau 17 : Paramètres opératoires de polissage des substrats.....	106
Tableau 18 : Paramètres des tests tribologiques .....	111
<b>Partie III : La réalisation de dépôts d'alumine à vocation tribologique par projection plasma .....</b>	<b>115</b>
Tableau 19 : Paramètres de projection d'un dépôt $Al_2O_3$ conventionnel par APS .....	121
Tableau 20 : Caractéristiques et propriétés mécaniques du dépôt d' $Al_2O_3$ conventionnel ...	122
Tableau 21 : Caractéristiques des poudres $Al_2O_3$ utilisées .....	123
Tableau 22 : Composition des suspensions avec les poudres $Al_2O_3$ P152SB et AKP30 .....	124
Tableau 23 : Paramètres de projection et caractéristiques des dépôts $Al_2O_3$ SPS.....	125

---

Tableau 24 : Proportions massiques des phases $\alpha$ et $\gamma$ des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ SPS152 et SPS30 .	131
Tableau 25 : Etats de surface des échantillons APS, SPS152 et SPS30 .....	131
Tableau 26 : Paramètres de la suspension de la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ P152SB .....	136
Tableau 27 : Paramètres de projection des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ par SPS.....	136
Tableau 28 : Caractéristiques des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ SPS réalisés à différentes distances de tir (P152SB) .....	137
Tableau 29 : Proportion des phases $\alpha$ et $\gamma$ dans les dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ réalisés à différentes distances de projection.....	140
Tableau 30 : Etats de surface des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ SPS réalisés à différentes distances de tir	140
Tableau 31 : Paramètres opératoires de la projection des suspensions $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	144
Tableau 32 : Proportions massiques des phases $\alpha$ et $\gamma$ des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ selon la poudre utilisée .....	147
Tableau 33 : Proportions massiques des phases $\alpha$ et $\gamma$ des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ selon le mélange de gaz et l'enthalpie massique .....	149
Tableau 34 : Etats de surface et coefficients de frottement des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	150
Tableau 35 : Paramètres opératoires des dépôts réalisés avec le banc Multicoat.....	152
Tableau 36 : Proportions massiques des phases $\alpha$ et $\gamma$ des dépôts en fonction des propriétés du plasma .....	154
Tableau 37 : Etat de surface et coefficients de frottement des échantillons $\text{Al}_2\text{O}_3$ réalisés avec le banc Multicoat.....	155

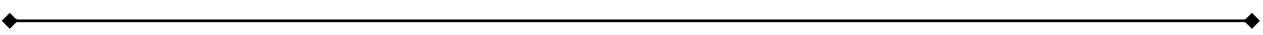
**Partie IV : Dépôts céramiques composites par projection plasma de suspensions ..... 163**

Tableau 38 : Propriétés physiques, thermiques et mécaniques des matériaux étudiés .....	167
Tableau 39 : Composition des suspensions $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ .....	169
Tableau 40 : Paramètres de projection plasma et caractéristiques des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ ..	169
Tableau 41 : Composition des suspensions $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40% $\text{ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% $\text{SiC}$ .....	187
Tableau 42 : Paramètres de projection plasma et caractéristiques des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40% $\text{ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% $\text{SiC}$ SPS.....	188
Tableau 43 : Proportions massiques des phases contenues dans les dépôts .....	191
Tableau 44 : Etats de surface des échantillons $\text{AlO}$ , $\text{AlZr}$ et $\text{AlSi}$ .....	192

**Partie V : Conclusions et perspectives ..... 197**

---

Tableau 45 : Résumé schématique des principaux résultats obtenus ..... 200





## *Liste des symboles*

<b>Symbole</b>	<b>Unité S.I.</b>	<b>Désignation</b>
a	m <sup>2</sup>	aire
A	m <sup>2</sup>	section
c <sub>p</sub>	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	chaleur massique à pression constante
d, D	m	diamètre
D, D'	mm	grande et petite diagonales d'une empreinte Knoop
E	Pa	module de Young
F <sub>k</sub>	N	force limite
F <sub>N</sub>	N	force normale
F <sub>s</sub>	N	force suffisante
h	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>	coefficient de transfert de chaleur
H	J.kg <sup>-1</sup>	enthalpie massique
HK	unité arbitraire	dureté Knoop
I	A	intensité du courant d'arc
k	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	conductivité thermique
K	∅	nombre adimensionné de Sommerfeld
l	m	longueur
L	N	charge
Q̇	m <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	débit volumique
M	kg.mol <sup>-1</sup>	masse molaire
P	W	puissance
Pr	∅	nombre adimensionné de Prandtl
q <sup>n</sup>	W.m <sup>-2</sup>	flux thermique surfacique
r	m	rayon
Re	∅	nombre adimensionné de Reynolds
T	K	température
U	V	tension d'arc
U <sub>m</sub>	V	tension d'arc moyenne
v	m.s <sup>-1</sup>	vitesse

$V$	$m^3$	volume
$We$	$\emptyset$	nombre adimensionné de Weber
$\xi$	$\emptyset$	degré d'étalement d'une lamelle
$\mu_s$	$\emptyset$	coefficient adimensionné de frottement statique
$\mu_k$	$\emptyset$	coefficient adimensionné de frottement dynamique
$\eta$	Pa.s	viscosité cinématique
$\eta_{th}$	$\emptyset$	rendement thermique
$\rho$	$kg.m^{-3}$	masse volumique
$\sigma$	$N.m^{-1}$	tension de surface
$\sigma_1$	Pa	contrainte d'écoulement en compression

## *Liste des acronymes*

AFNOR	Association Française de NORmalisation
AISI	American Iron and Steel Institute
APS	Atmospheric Plasma Spraying
CAPS	Controlled Atmosphere Plasma Spraying
CETIM	Centre Techniques des Industries Mécaniques
CPSP	Critical Plasma Spray Parameter
CVD	Chemical Vapor Deposition
D-Gun	Detonation Gun
DIN	Deutsches Institut für Normung
EHC	Electrolytic Hard Chromium
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
HVAF	High Velocity Air-Fuel
HVOF	High Velocity Oxy-Fuel
HVSFS	High Velocity Suspension Flame Spraying
LPPS	Low Pressure Plasma Spraying
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEB FEG	Microscope Electronique à Balayage à émission de champ
MET	Microscope Electronique à Transmission
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PIB	Produit Intérieur Brut
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVD	Physical Vapor Deposition
SPS	Suspension Plasma Spraying
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
VPS	Vacuum Plasma Spraying





# Préambule

"Je crois qu'on n'a pas encore assez démontré à quel point la destruction de notre environnement naturel n'atteint pas seulement le monde extérieur mais l'homme lui même, en atrophiant en lui certaines facultés que développent le contact avec la nature : son sens de l'harmonie, par exemple, en relation, selon moi, avec sa faculté de percevoir ce qui est bon et juste. Livré au seul circuit des produits artificiels et interchangeable, l'être humain risque de voir s'amoinrir en lui toute sensibilité à la beauté et tout respect à l'égard d'un univers immense qui lui a été donné, qui n'est pas un produit, parmi d'autres de son activité, et dont l'énigme subsiste"

**Konrad Lorentz (1903-1989)**

Les émissions de gaz à effet de serre liées à l'activité humaine sont en partie responsables du réchauffement climatique [1]. Par exemple, en 2004, la part du transport dans les émissions mondiales de gaz à effet de serre était de 23%, dont les 3/4 pour les véhicules à moteur thermique [2]. La Figure 1 montre l'augmentation continue au fil des années de ces émissions qui proviennent majoritairement de l'utilisation de l'énergie fossile. L'impact de la quantité croissante de ces gaz dans l'atmosphère est le réchauffement climatique, dû à l'élévation de la température moyenne à la surface du globe. Depuis une centaine d'années, différents éléments tangibles laissent à penser à ce réchauffement climatique, comme la baisse des épaisseurs de neige ou l'augmentation du niveau de la mer (cf. Figure 2). Il est alors absolument nécessaire de limiter l'émission de ces gaz dans l'atmosphère. Jusqu'au développement à grande échelle de systèmes de production durables aux horizons 2030 [3], comme par exemple les piles à combustibles (SOFC), l'énergie fossile demeurera la source majeure d'énergie. C'est le cas du domaine des transports où la principale ressource fossile, à savoir le pétrole, fournit 95% de l'énergie utilisée dans ce secteur. La consommation des véhicules prend donc une grande part dans les émissions de ces gaz. Les réduire nécessite l'augmentation du rendement et de l'efficacité des moteurs thermiques. Pour cela, un chiffre significatif sera donné : 10 à 30% de l'énergie produite dans le monde est consommée par le frottement. Pour remédier à cette problématique, l'étude de la tribologie des systèmes est primordiale.

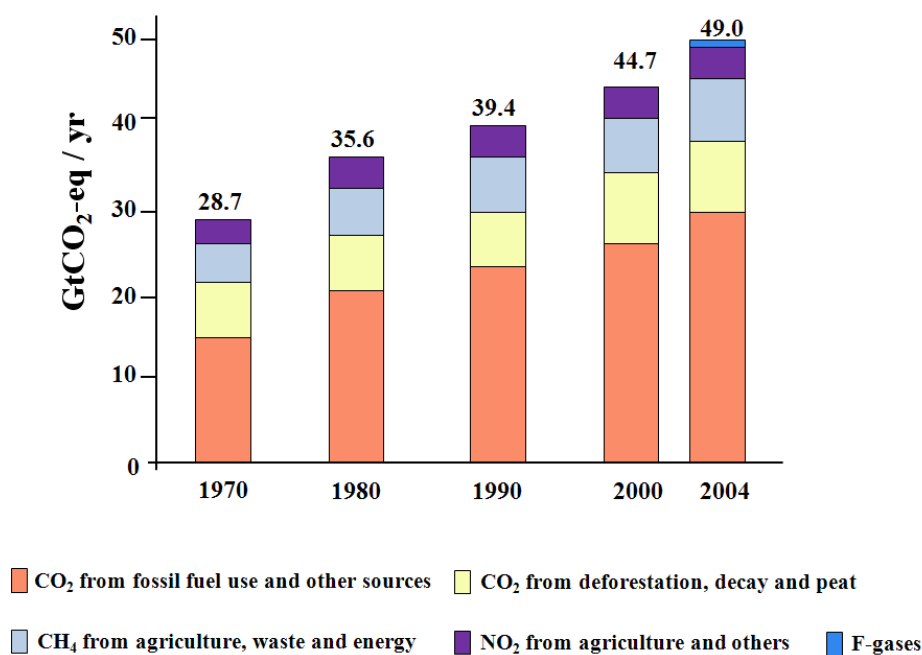


Figure 1 : Emissions annuelles globales de gaz à effet de serre de 1970 à 2004 [4]

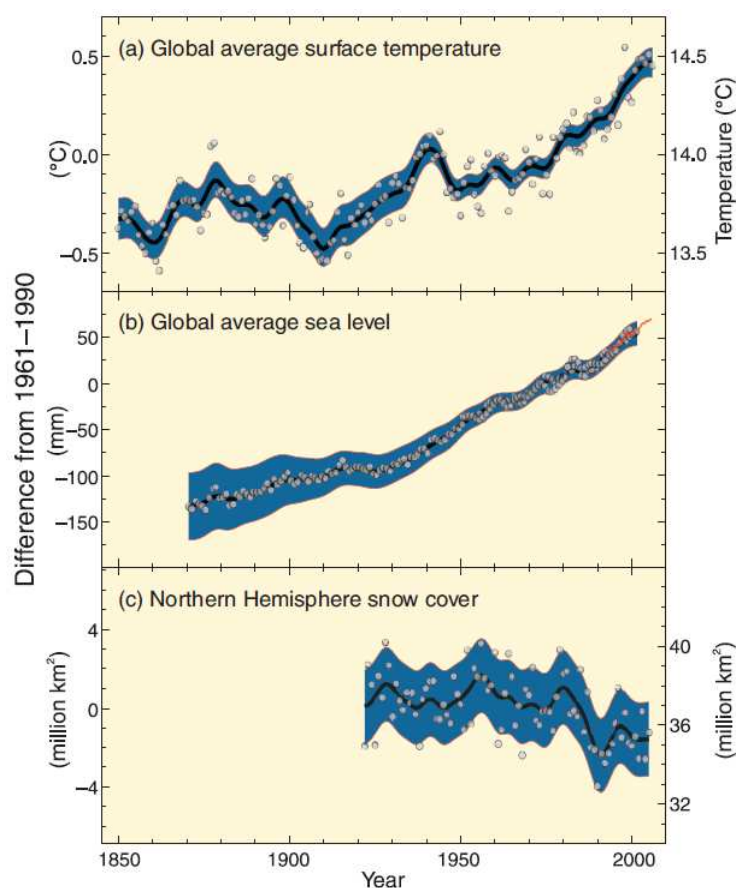


Figure 2 : Changements observés de 1850 à aujourd'hui concernant (a) la température moyenne globale, (b) le niveau moyen global des océans et (c) la couverture neigeuse de l'hémisphère Nord de mars à avril [4]

Le terme “tribologie“ a pour la première fois été introduit en 1966 par H. Peter Jost pour décrire un ensemble de domaines de recherche liés (lubrification, physique, métallurgie, chimie, etc.) pour lesquels aucune terminologie n’existait alors [5]. La tribologie regroupe principalement les sciences du frottement, de l’usure et de la lubrification. En ce qui concerne le frottement, il est l’une des principales causes de dissipation d’énergie dans les systèmes mécaniques. Une meilleure maîtrise de celui-ci pourrait ainsi permettre des économies importantes d’énergie puisqu’il est estimé que dans le monde jusqu’à un tiers de l’énergie est gaspillé pour les vaincre. Par exemple, dans les moteurs thermiques automobiles, le frottement est responsable d’environ 50% des pertes totales d’énergie. Les réduire est un enjeu majeur. La plupart du temps, le frottement s’accompagne du phénomène d’usure qui est une des causes majeures des pertes de performances, voire de la destruction des équipements. Toute diminution de l’usure conduit à d’importantes économies de matières, mais contribue également à la protection de l’environnement en limitant les émissions de particules pouvant être nocives d’une part, et à limiter les déchets d’équipements d’autre part. La fiabilité et la longévité des mécanismes sont alors améliorées. Une meilleure sûreté de fonctionnement, une réduction d’énergie gaspillée et une augmentation des périodes de renouvellement des systèmes usagés pourraient alors être possibles. Un des moyens les plus efficaces connus actuellement pour réduire le frottement et contrôler l’usure est l’adaptation des caractéristiques des surfaces de frottement. L’étude de ces différentes notions est communément appelée l’ingénierie des surfaces. Il s’agit de modifier les surfaces de contact d’un système en réalisant soit des traitements de conversion des dites surfaces (cémentation, etc.), soit des traitements de couverture par des revêtements.

Dans le cas des moteurs thermiques automobiles, le développement il y a une vingtaine d’années des dépôts de type Nikasil [6], revêtement composite à matrice de nickel contenant des particules micrométriques de SiC réalisé par électrolyse, constitua le premier effort sensible dans le domaine pour relever ce déficit technologique. De nos jours, de nouvelles orientations apparaissent en matière de revêtements tribologiques :

➤ la diminution de l’échelle de la structure des dépôts, de l’échelle micrométrique aux échelles sub-micrométriques et nanométriques, et le développement de revêtements composites [7,8]. Les "nanomatériaux" sont devenus une thématique incontournable de recherche dans ce domaine. Leur potentiel technique n’est plus à démontrer même si leur implémentation à grande échelle, outre leur acceptation par la société et leur nocivité

potentielle, pose encore dans un certain nombre de cas des difficultés technologiques à résoudre. En diminuant l'échelle de la structure, les propriétés des matériaux telles que la ténacité ou la diffusivité thermique sont améliorées [9]. De nombreux procédés de traitement de surfaces [10] peuvent être utilisés pour la réalisation de dépôts dits nanostructurés tels que la projection thermique, l'électrodéposition, PVD, Sol-Gel, etc. Un exemple en matière de tribologie est l'incorporation de particules dures de taille nanométrique au sein de revêtements qui conduit généralement à l'amélioration de la résistance à l'usure [11,12]. Une des explications avancées est l'augmentation de la densité des atomes le long des joints et bordures de grains qui accroît la ténacité [13] ;

➤ le remplacement des matrices métalliques par des matrices céramiques dans le but d'augmenter d'une part les températures d'utilisation des systèmes, et d'autre part limiter les rejets de déchets de métaux lourds résultant de l'usure des revêtements [14]. Les métaux rejetés par l'échappement d'un moteur thermique proviennent par exemple de la combustion (carburant, lubrifiant) ou de l'usure des surfaces elles-mêmes [15] ;

➤ la diminution de la lubrification du contact tribologique par un fluide puisque les huiles synthétiques, les plus utilisées dans les moteurs récents, sont synthétisées à partir d'énergies fossiles. Selon les données du Centre Professionnel des Lubrifiants (CPL) en 2007, la consommation totale de lubrifiants sur le marché intérieur français s'est portée à 770 841 tonnes [16]. Outre la synthèse de ces huiles, leur élimination (dans le meilleur des cas) ou leur mise en décharge (dans le pire des cas) impactent durablement sur l'environnement. Diminuer la consommation d'huiles réduirait alors l'impact environnemental.

La projection thermique est aujourd'hui une technique appropriée à ce contexte. Elle permet en effet de réaliser des dépôts avec une gamme variée de compositions (céramiques, polymères, etc.), d'architectures (composites) et de tailles (micrométrique ou nanométrique). En particulier, la projection plasma de suspensions (SPS) est une technique permettant la réalisation de dépôts d'architecture fine [17,18]. Le principe est l'injection d'une suspension stabilisée (faite d'un liquide, de particules solides qui constitueront le dépôt et d'un dispersant) dans un jet de plasma thermique. Le liquide y est rapidement vaporisé, et les particules sont chauffées et simultanément accélérées vers un substrat où elles impactent, s'étalent et se solidifient pour former des lamelles. L'empilement de ces dernières forme un dépôt [19]. C'est ce procédé qui a été retenu dans le cadre de ce travail.

Parmi les céramiques, l'alumine est l'une des plus abondantes sur Terre et des plus utilisées. Elle a été très largement étudiée et sa fabrication à grande échelle en fait un matériau peu coûteux. C'est pourquoi elle a été choisie comme matériau de démonstration dans ce travail. Elle est utilisée habituellement au niveau d'applications tribologiques multiples en raison de sa bonne résistance à l'usure abrasive mais elle n'est pas adaptée aux dépôts nécessitant un bon comportement vis-à-vis de la friction, du fait de son fort coefficient de frottement.

Ce travail est inscrit dans un programme de recherche visant à l'amélioration du comportement tribologique des revêtements de pièces de moteurs automobiles. Les objectifs sont de :

- ✓ discriminer l'effet de l'échelle de la structure du revêtement sur le comportement tribologique de l'alumine ;
- ✓ optimiser les paramètres opératoires de réalisation des revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par projection plasma de suspensions dans l'optique d'une application tribologique ;
- ✓ améliorer les performances tribologiques des revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par l'incorporation d'une ou plusieurs phases secondaires céramiques dans la matrice d'alumine (dépôts composites) ;
- ✓ étudier les différents processus physiques et chimiques rencontrés dans le procédé de projection plasma de suspensions relatifs à la structure et à la composition des revêtements réalisés.

Ce manuscrit est ainsi organisé en 4 parties.

➤ La première partie est relative au contexte de l'étude, à savoir l'impact de la tribologie de nos jours, les principaux procédés de traitement de surfaces existants, les matériaux à performances tribologiques utilisés dans l'industrie et les orientations actuelles en matière de recherche. Le procédé de projection plasma de suspensions sera également présenté ainsi que les matériaux mis en jeu.

➤ La deuxième partie décrit les équipements de projection plasma utilisés, les appareils d'analyse et de mesure ainsi que les différents protocoles opératoires utilisés.

➤ La troisième partie porte dans un premier temps sur l'influence de la dimension de la structure de dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés par projection plasma sur leurs propriétés tribologiques en mode non lubrifié (sec), en particulier le coefficient de frottement et le taux d'usure. Deux techniques de projection plasma ont été retenues : la projection plasma à pression atmosphérique conventionnelle (APS) pour réaliser des dépôts à structure de dimension micrométrique servant de référence à l'étude, et la projection plasma de suspensions (SPS) pour des dépôts à structures de dimension sub-micrométrique. Par ailleurs, cette partie est également consacrée à l'optimisation des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS en vue de maximiser leurs performances en étudiant différents paramètres opératoires d'élaboration comme la distance de projection, l'enthalpie massique du plasma ou les gaz plasmagènes.

➤ La quatrième partie présente différents dépôts composites réalisés à partir d'une matrice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  optimisée en incorporant d'autres céramiques comme phases secondaires dans le but d'améliorer le comportement tribologique.

Les conclusions de ces travaux ainsi que les perspectives qui s'ensuivent sont abordées dans la conclusion finale.

---

### **Références : Préambule**

1. Kyoto protocol to the united nations framework convention on climate change, Nations Unies, (1998)
2. Transport and its infrastructure, Climate Change 2007, Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Eds. B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer, Pub. Cambridge University Press, (2007)
3. Y. Fukushima, M. Shimada, S. Kraines, M. Hirao, M. Koyama, Scenarios of solid oxide fuel cell introduction into Japanese society, J. Power Sources, 131 (2004), pp. 327-339
4. Climate change 2007: Synthesis report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Eds. R. K. Pachauri, A. Reisinger, (2007)
5. H. P. Jost, Tribology: How a word was coined 40 years ago, Tribology and lubrication technology, (2006), pp. 24-28
6. E. Broszeit, Mechanical, thermal and tribological properties of electro- and chemo-deposited composite coatings, Thin Solid Films, 2 (1982), pp. 133-142

7. Q. Feng, T. Li, H. Yue, K. Qi, F. Bai, J. Jin, Preparation and characterization of nickel nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings by sediment co-deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 254(8) (2008), pp. 2262-2268
8. R.S. Lima, B.R. Marple, Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(1) (2007), pp. 40-63
9. S.C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline Materials and Coatings, *Mater. Sci. Eng.*, 45(1-2) (2004), pp. 1-88
10. G.-M. Chow, I. A. Ovid'ko, T. Tsakalakos (Eds.), Nanostructured films and coatings, Pub. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas, 2000, 379 p.
11. I. Garcia, J. Fransaer, J.P. Celis, Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles, *Surf. Coat. Technol.*, 148(2-3) (2001), pp 171-178
12. T. Chraska, K. Neufuss, J. Dubsky, P. Ctibor, P. Rohan, Fabrication of bulk nanocrystalline alumina zirconia materials, *Ceram. Int.*, 34(5) (2008), pp 1229-1236
13. R.S. Lima, A. Kucuk, C.C. Berndt, Evaluation of microhardness of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 135(2-3) (2001), pp 166-172
14. J.H. Ouyang, S. Sasaki, Effects of different additives on microstructure and high-temperature tribological properties of plasma-sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ceramic coatings, *Wear* 249 (2001), pp. 56-67
15. S. Barbusse, G. Plassat, Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination, ADEME Editions, (2005), 128 p.
16. ADEME, La filière huiles usagées-*Bilan de l'année 2007*
17. P. Fauchais, V. Rat, C. Delbos, J.-F. Coudert, T. Chartier, L. Bianchi, Understanding of suspension DC plasma spraying of finely structured coatings for SOFC, *IEEE Trans. On Plasma Sci.*, 33(2) (2005), pp. 920-930
18. H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stoeber, Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(1) (2008), pp. 115-123
19. C. Delbos, *Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite, ...) ou métaux (Ni, ...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs*, Thèse de l'Université de Limoges, (2004)



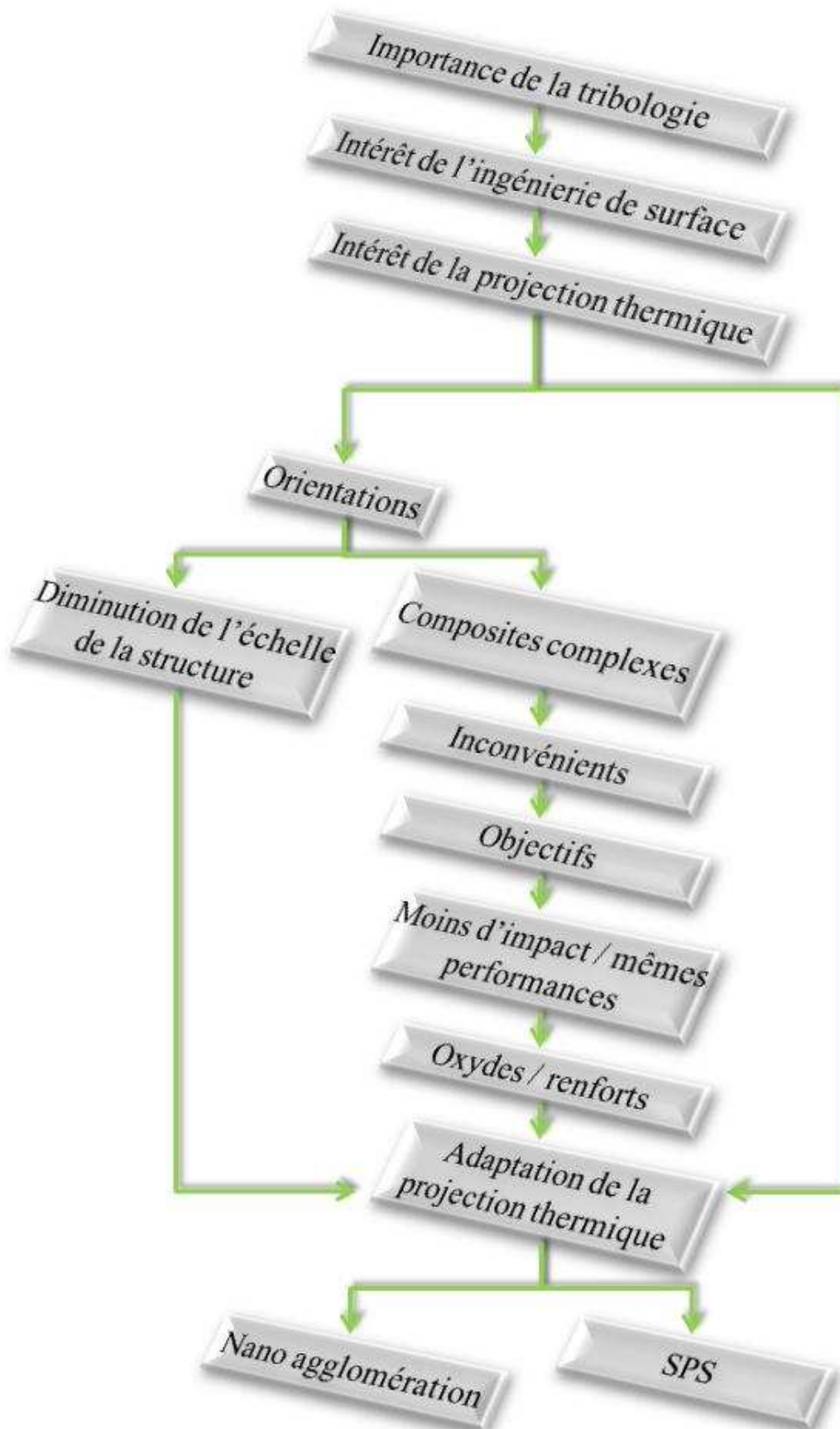


# Partie I : Le contexte de l'étude





# Plan du chapitre





“Avec le concours des années, l'anneau que nous portons au doigt s'amincit par-dedans, la chute répétée d'une goutte d'eau creuse la pierre, le fer du soc recourbé s'émousse invisiblement dans le sillon, on voit que se sont usées sous les pas de la foule les pierres qui pavent les rues, et les statues d'airain placées à la porte des villes nous montrent des mains usées aussi par le baiser des passants qui les adorent. Ces objets diminuent donc, nous le voyons, par l'usure. Mais quelles particules s'en retirent à tout instant ? La nature nous en a dérobé le spectacle.”

**Lucrèce (95-55 av. J.C.), De rerum natura**

Le mot tribologie a été créé par H. Peter Jost (cf. Figure 3) en 1966. Cette discipline rassemble plusieurs aspects liés entre eux : le frottement, la lubrification, l'usure et l'adhérence. Les systèmes de frottement sont présents dans tous les systèmes mécaniques et micromécaniques ainsi que dans des domaines d'applications variés qui vont de la mécanique industrielle aux systèmes du vivant. Léonard de Vinci (1452-1524) a le premier défini des traités de tribologie (efforts entre deux surfaces selon la charge appliquée, la direction).



**Figure 3 : H. Peter Jost (1966)**

Au sein des systèmes mécaniques, le frottement génère une perte d'énergie. S'il devient trop grand, il est accompagné alors d'une usure des pièces induisant la détérioration du mécanisme. Chaque dégradation a un coût, d'où l'implication de la recherche scientifique à limiter, voire même supprimer l'usure. Par ailleurs, les nations imposent aujourd'hui de plus en plus de restrictions en matière des gaspillages d'énergie et d'émissions de gaz à effet de serre. C'est notamment le cas des transports où les études cherchent à limiter la consommation d'huile ainsi que la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> et autres NO<sub>x</sub> résultant des produits de combustion. De ce fait, de nombreuses études portent sur l'amélioration des performances des moteurs.

Des améliorations peuvent être certes apportées par une évolution de la conception, des améliorations des matériaux supports, des techniques de lubrification, etc., mais les recherches se sont de plus en plus tournées vers l'ingénierie de surface et plus précisément les traitements de surfaces par revêtement. Des nouveaux revêtements apparaissent par exemple au fur et à mesure des développements, apportant aux dépôts des propriétés tribologiques encore méconnues et mettant en avant la surface comme étant la partie la plus importante des tribo-systèmes. L'une des premières approches intégrées des systèmes tribologiques a été proposée par Czichos [1] en 1978.

## **I. L'importance de la tribologie dans le secteur automobile**

Dans le secteur automobile, le développement des moteurs à combustion va de paire avec celui des lubrifiants dans l'objectif de garantir à la fois la protection de l'environnement, la bonne gestion des ressources et la satisfaction des usagers. De ce fait, depuis le milieu des années 1990, la réduction de la consommation des moteurs thermiques a été particulièrement recherchée et les résultats obtenus flagrants. Avec une réduction de 20% des frottements, la consommation d'un véhicule est réduite de 7% [2]. Mais encore, réduire les frottements et les usures dans les moteurs et transmissions permettrait annuellement aux Etats Unis une économie de 120 milliards de dollars (soit environ 92 milliards d'euros) [3]. En Chine, le coût annuel du frottement et de l'usure est évalué à 58,47 milliards de yen (soit environ 6 milliards d'euros) [4]. De plus, dans le monde, 50 à 60% des ruptures mécaniques des systèmes, quels qu'ils soient, sont dues à une lubrification insuffisante donnant lieu à une usure sévère des systèmes mécaniques. La tribologie joue donc un rôle majeur dans l'économie et l'environnement.

## **I.1. Le frottement**

### **I.1.1. La définition du frottement**

Lorsque deux matériaux sont placés en contact, toute tentative pour les faire glisser l'un par rapport à l'autre se heurte à une opposition appelée force de frottement. La force  $F_s$  qui est suffisante pour provoquer le début du glissement relatif est reliée à la force  $F_N$  normale à la surface de contact par [5] :

$$F_s = \mu_s \times F_N \quad (1)$$

où  $\mu_s$  est le coefficient adimensionné de frottement statique.

Une fois le glissement démarré, la force limite de frottement décroît légèrement, et il peut alors être écrit :

$$F_k = \mu_k \times F_N \quad (2)$$

où  $\mu_k$  est le coefficient adimensionné de frottement dynamique.

### **I.1.2. L'exemple des moteurs thermiques**

De nombreuses recherches ont porté et portent toujours sur la réduction des frottements dans les moteurs thermiques qui représentent 30 à 50% des pertes totales d'énergie selon les études menées [3,6,7]. Dans un moteur à combustion interne opérant à faible vitesse de rotation, 30% de l'énergie dégagée par la combustion est utilisée pour vaincre les frottements internes. Cette fraction diminue à 15% à vitesse de rotation nominale [8,9]. L'origine de ces différentes pertes par frottement est représentée sur la Figure 4. Elles se localisent au niveau des pistons, des roulements et des soupapes. L'utilisation convenable de la tribologie minimise l'usure. Celle-ci peut varier dans un rapport de 1 à 100 000, selon le choix des couples de matériaux. Retenons toutefois que quelques milligrammes de matière perdue dans un mécanisme suffisent à le rendre hors d'usage.

Ces dernières années, les recherches afin d'améliorer les rendements des véhicules automobiles se sont multipliées. Les blocs moteurs en fonte ont été remplacés par des alliages d'aluminium plus légers conduisant à une économie d'énergie par la réduction des masses embarquées. Cependant, les propriétés mécaniques et tribologiques de ces alliages sont moins performantes que les solutions historiques, d'où une modification des surfaces des pièces par l'ajout d'un revêtement pour diminuer le frottement, augmentant la durée de vie de la pièce tout en diminuant la pollution environnemental (cf. Figure 5).

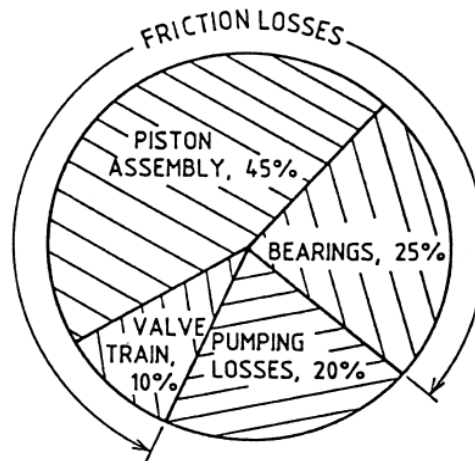


Figure 4 : Distribution des pertes mécaniques dans un moteur à combustion interne [9]

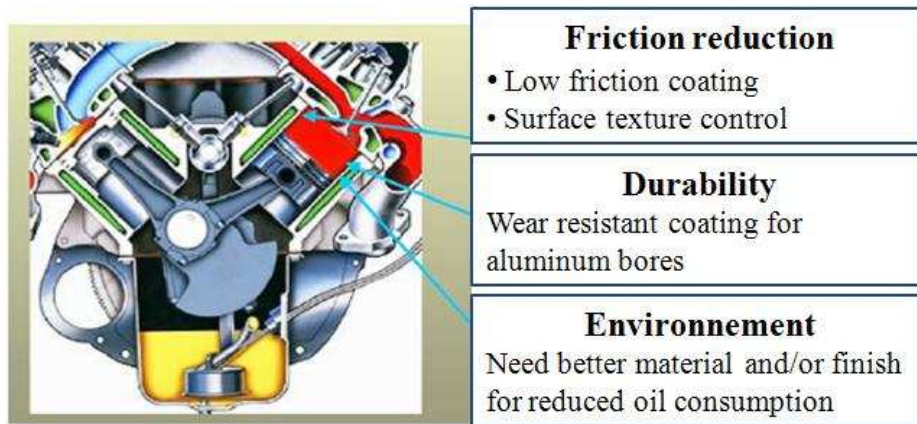


Figure 5 : Modifications de surfaces pour réduire le frottement et l'usure dans un moteur [3]

## I.2. L'usure

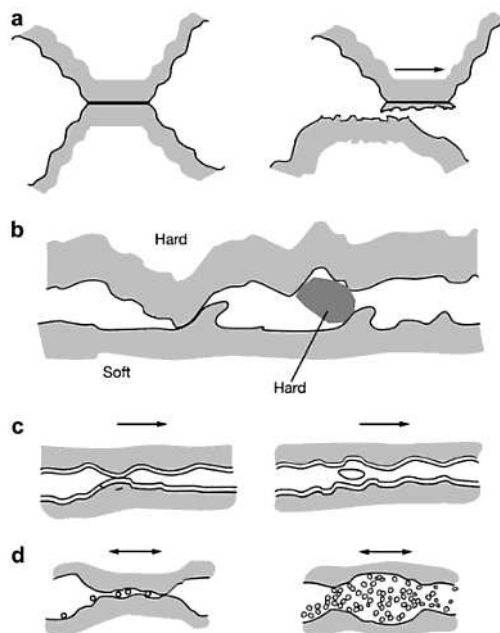
L'usure est définie comme la perte de matière de la surface d'un solide du fait d'un contact en mouvement avec une autre surface. Frottement et usure sont bien entendu liés l'un à l'autre et résultent du même contact du tribosystème. Il existe de multiples types de mécanismes d'usure (cf. Figure 6). Les plus connus et les plus rencontrés [10] sont :

- ✓ l'usure adhésive. Elle est due à la rupture par cisaillement, lors du frottement, des microsoldures ou jonctions formées instantanément entre les aspérités de chacune des deux surfaces en contact, en régime de frottement sec ou de lubrification limite ou mixte. La formation de ces microsoldures très localisées est favorisée par l'énergie thermique dissipée par frottement associé à de fortes pressions de contact ;

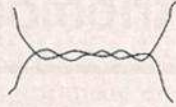
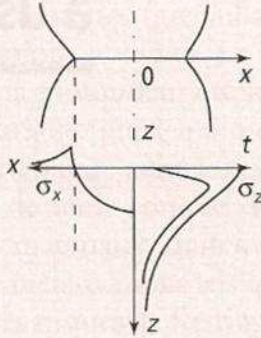
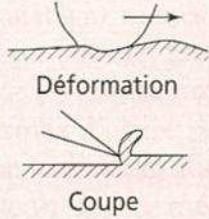

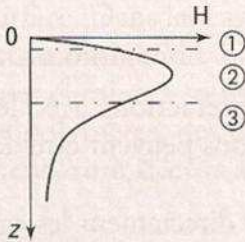


- ✓ l'usure abrasive. Elle se manifeste lorsqu'une des surfaces en contact est bien plus dure que l'autre, ou quand des particules dures sont introduites dans le contact. Les aspérités de la surface la plus dure déforment plastiquement le matériau tendre. Du fait du mouvement tangentiel, le labourage et l'arrachement du matériau tendre se produisent induisant des débris et rayures en surface ;
- ✓ l'usure par fatigue. Elle se manifeste par l'enlèvement de fragments de matériaux formés par la propagation, plus ou moins rapide, de fissures de fatigue amorcées en surface lorsque le coefficient de frottement est élevé ou en sous-couche lorsqu'il est faible ;
- ✓ l'usure chimique (corrosion). Elle se manifeste par l'enlèvement par frottement des produits de réaction formés sur les surfaces par attaque chimique d'un agent corrosif. Celui-ci provient, soit de l'atmosphère environnante (gaz de combustion acides, humidité, air salin, etc.), soit de l'altération chimique (oxydation, décomposition thermique, interaction d'additifs, hydrolyse, etc.) du lubrifiant ou du liquide de refroidissement des moteurs, donnant lieu à la formation de composés organiques à fonction acide.

Pour lutter contre les effets de ces usures, il faut d'abord en identifier les mécanismes puis apporter les modifications nécessaires (cf. Figure 7) comme un revêtement protecteur.



**Figure 6 : Principaux mécanismes d'usure: a) adhésive, b) abrasive, c) fatigue et d) chimique [11]**

	Adhésion – Déformation	Fatigue	Abrasion – Érosion	Corrosion
Qualité des matériaux	 <p>1 - Éviter les liaisons (matériaux) 2 - Liaisons faciles à rompre (film) 3- Dureté en sous-couche Durcissement</p>	 <p>- Éviter création propagation } Fissures - Durcissement</p>	 <p>- Éviter déformation (affiner le grain) - Accroître la cohésion du métal</p>	 <p>- Éviter la réaction avec l'ambiance</p>
				
Remèdes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insolubilité</li> <li>- Création d'un film protecteur</li> <li>- Durcissement</li> <li>Structures • Fines</li> <li>• Ploriphasées</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Étalement des contraintes</li> <li>- Contraintes de compression</li> <li>- Fibrage/Surfaces</li> <li>- Homogénéisation de la structure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durcissement</li> <li>- Contraintes de compression</li> <li>- Revêtement protecteur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Isolation du substrat</li> <li>- Limitation de la réactivité</li> </ul>

**Figure 7 : Exigences imposées aux surfaces pour résister aux différents mécanismes d'usure [12]**

### **I.3. La lubrification**

Le frottement dissipe beaucoup d'énergie dans les ensembles mécaniques gaspillant de la puissance. Cette énergie est essentiellement transformée en chaleur sur les surfaces frottantes. Pour minimiser les forces de frottement, il est donc nécessaire de rendre aussi facile que possible le glissement des surfaces l'une sur l'autre. La manière la plus évidente d'y arriver consiste à contaminer les sommets des aspérités par un matériau qui soit capable de supporter la pression à la surface de celles-ci, empêchant ainsi le contact atome-atome entre aspérités, et que ce même matériau soit facile à cisailer : c'est le lubrifiant.

Dans un moteur, le lubrifiant a donc pour principales fonctions de lutter contre l'usure (et la corrosion) des pièces présentes dans le système mécanique ainsi que de réduire les frottements en créant un film d'huile destiné à éviter les contacts. Il est essentiellement

composé aujourd'hui d'huiles synthétiques dont les compositions au fil des ans sont de plus en plus élaborées et complexes, et spécifiquement adaptées à l'application visée [13]. Ainsi, à l'huile de base, des améliorants d'indice de viscosité (permettant une viscosité adaptée à chaud et à froid) sont ajoutés ainsi que d'autres additifs. Les huiles de base représentent environ 75% en volume d'une huile moteur. Elles peuvent être minérales (d'origine pétrolière), synthétique (pétrochimie) ou d'origine végétale (colza) ou animale. Par ailleurs, il existe des graisses lubrifiantes (contenant un agent épaississant) et des lubrifiants solides [14]. Ces derniers sont des composés solides facilement cisailables par frottement du fait d'une structure lamellaire (graphite, MoS<sub>2</sub>, BN, etc.), d'une structure polymérique (PTFE, etc.) ou d'une faible dureté (plomb, étain, etc.).

Pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, les constructeurs cherchent à diminuer les volumes d'huiles. Selon leurs compositions, leurs biodégradabilités sont plus ou moins rapides et la toxicité plus ou moins grande [15]. C'est pourquoi une grande partie des recherches consistent à mettre au point des revêtements qui permettront de diminuer les quantités d'huiles à incorporer dans les moteurs. Pour y parvenir et combattre l'usure, le système doit donc assurer une lubrification suffisante de tous les composants avec le minimum d'impact sur l'environnement.

Pour résumer, l'amélioration des performances tribologiques permettrait au niveau d'un moteur thermique [16]:

- ✓ de réduire sa consommation de carburant et d'huile ;
- ✓ d'augmenter sa puissance en sortie via une augmentation de son rendement ;
- ✓ de diminuer les émissions nocives d'échappement ;
- ✓ d'augmenter sa durabilité et sa fiabilité ;
- ✓ de réduire les opérations de maintenance et les coûts d'entretien.

Le CETIM (Centre Techniques des Industries Mécaniques) évalue le coût annuel de l'usure en France à 25 milliards d'Euros, soit près de 3 % du PIB [17], dont 50% du coût global est attribué aux frais d'entretien-maintenance. Ainsi, un revêtement adapté et très performant serait synonyme d'une économie considérable.

#### **I.4. La tribologie dans les moteurs thermiques**

La réduction du frottement et de l'usure dans les composants du moteur et la de boîte de vitesse pourrait économiser à l'économie américaine 120 milliards de dollars par an. Il y a des centaines de composants tribologiques au niveau des roulements, des pistons, de la transmission, de l'embrayage et de la boîte de vitesse. Les efficacités thermiques et mécaniques sont relativement faibles, avec une grande partie de l'énergie du carburant dissipée par frottement et dégagement de chaleur.

Les frottements s'opposent au mouvement de la voiture et le moteur doit les vaincre en augmentant sa puissance et sa consommation. Tous les éléments en mouvement d'une voiture, du moteur aux pneumatiques en passant par la transmission, sont une source de frottements. S'il est impossible de les éliminer, leur réduction optimise le rendement global du véhicule et minimise ainsi les émissions. Il y a deux types de sources de frottements : celles inhérentes à la conception du véhicule et celles liées aux facteurs extérieurs.

Concernant la consommation d'énergie dans le moteur, les pertes par frottement sont les plus grandes (48%). Les pertes par frottement au niveau de la jupe et des segments de piston, et des roulements représentent 66% de ces pertes, tandis que le train de soupapes, le vilebrequin et les engrenages représentent 34% [18]. Pour ce qui concerne la perte par frottement dans la transmission, le tribosystème en majorité responsable est le glissement des segments et de la jupe des pistons contre les parois des cylindres. Les roulements (notamment le vilebrequin et l'arbre à cames) sont les seconds responsables de ces pertes par frottement, suivi du train de soupapes, puis les auxiliaires tels que la pompe à huile et à eau et l'alternateur. Les proportions relatives de ces pertes, et leur total, varient selon le type de moteur, le design des composants, les conditions de fonctionnement, le choix du lubrifiant et l'ancienneté du moteur, c'est-à-dire l'usure des différents éléments.

Le moteur comporte de nombreuses pièces en mouvement, dont les surfaces en contact produisent les frottements. Pour les réduire une méthode est le downsizing qui consiste à réduire les différents éléments du moteur afin de diminuer les surfaces de contact comme par exemple la taille des pistons. Une autre solution est de modifier les surfaces en contact en effectuant des traitements de surface. Aujourd'hui, plusieurs composants des moteurs sont recouverts de matériaux permettant de réduire le frottement et l'usure afin d'améliorer la durée de vie des pièces, de réduire la consommation de carburant et prévenir la corrosion.

### I.4.1. Le moteur

L'organe moteur est composé de différents tribosystèmes qui sont relativement nombreux (Figure 8) répertoriés dans le Tableau 1. La Figure 9 présente quant à elle la nature des dépôts employés en fonction des pièces moteurs protégées. Au niveau des cylindres, des revêtements nickel SiC ou à base de fer (par projection plasma) sont employés. Pour les pistons, des nitrures ou des alliages de fer ou d'aluminium sont choisis.

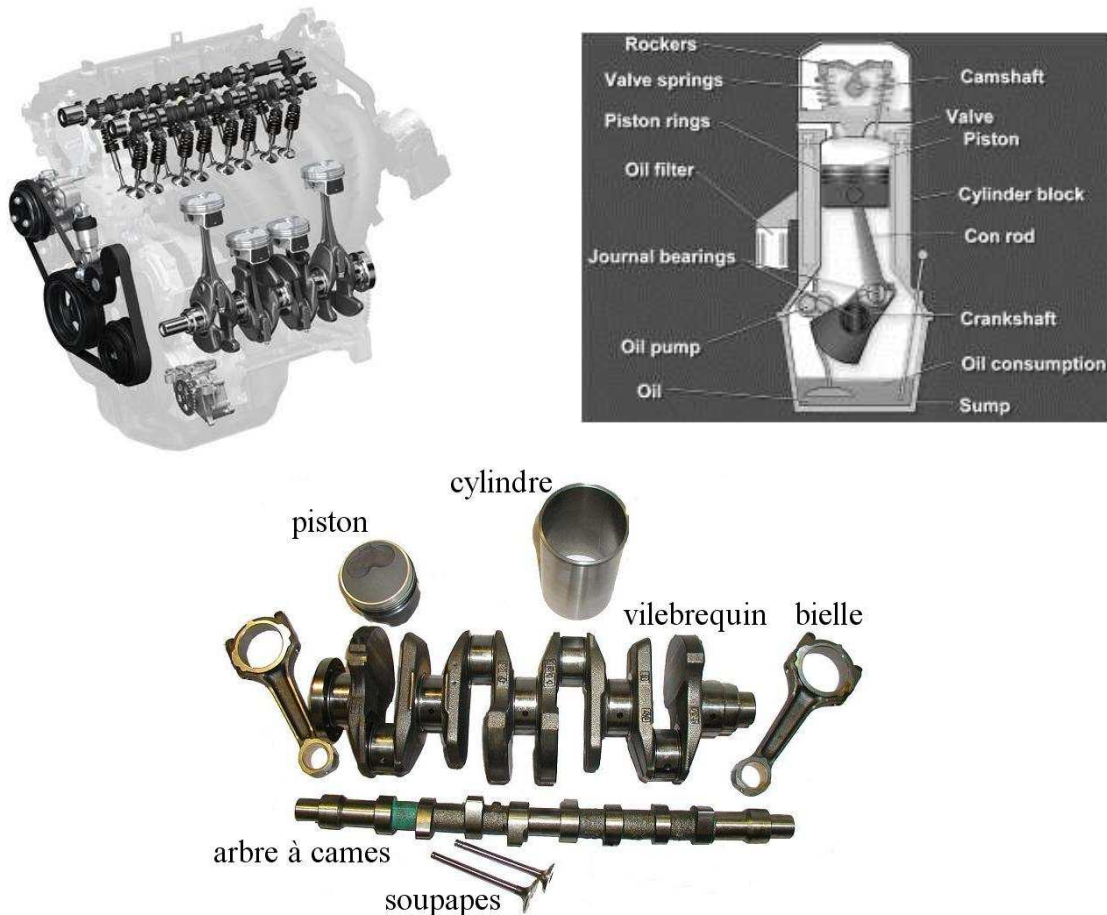


Figure 8 : Conception d'un moteur thermique et principaux organes tribologiques

Tableau 1 : composition des différents éléments d'un moteur [18]

composants	matériaux
bloc cylindre	fonte, alliage d'aluminium
piston	alliage Al-Si-Cu-Mg
segment de piston	fonte, fonte renforcée de graphite sphérodisé, acier inox
arbre à cames	acier Cr-Mo, fonte
soupape	acier, alliage de titane, SiC
vilebrequin	acier carbonné, alliage d'acier, acier Cr-Mo, acier nodulé
bielle	acier carbonné, métaux à base de fer

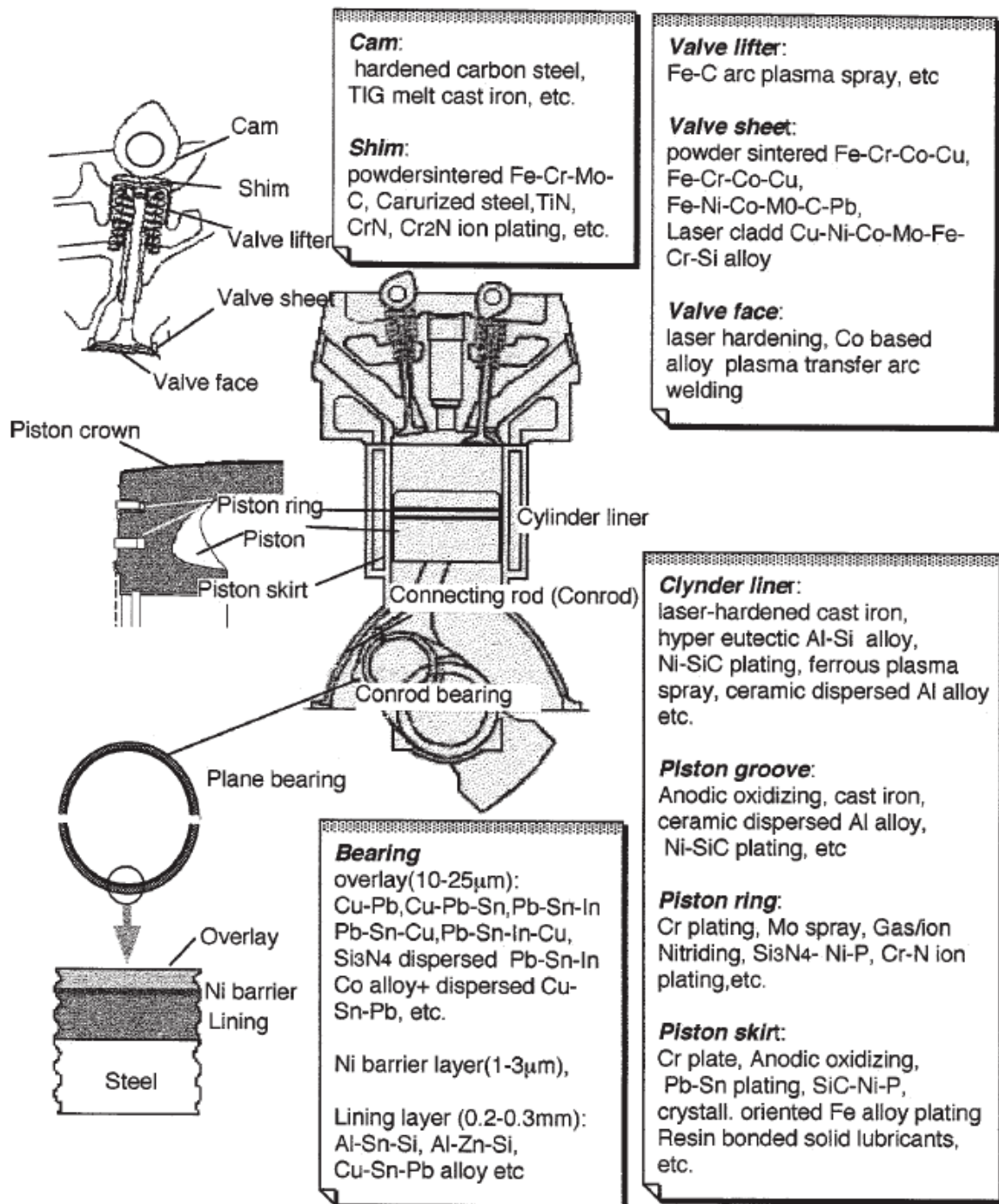


Figure 9 : Les tribo composants d'un moteur et leurs tribo matériaux typiques [7]

#### I.4.2. Les tendances

Les développements moteurs interviennent à plusieurs niveaux. Tout d'abord, les multisoupapes limitées auparavant au sport automobiles sont davantage utilisés dans les véhicules citadins. Les composants des véhicules dans les contacts lubrifiés sont dominés par

les forces d'adhésion de surface. Du fait que l'échelle du dispositif devient de plus en plus petite, la nécessité de lubrifier et protéger les surfaces de tels composants augmente. Dans la littérature, les besoins industriels de développement de technologie de nano tribologie ou de nano lubrification ont été identifiés avec l'utilisation de matériaux nanostructurés plus durs et plus sûres :

- ✓ matériaux structurels céramiques et à base de carbone 10 fois plus résistants que l'acier conventionnel;
- ✓ matériaux polymères 3 fois plus résistants que ceux conventionnels;
- ✓ matériaux multifonctionnels pour réduire le frottement, l'usure et la corrosion;
- ✓ l'ajout de nanoparticules pour convertir les alliages d'aluminium en matériaux résistants à l'usure ;
- ✓ revêtements nanostructurés sur les surfaces métalliques pour améliorer la dureté et diminuer les frottements;
- ✓ matériaux renforcés par des nanoparticules qui peuvent remplacer les composants métalliques.

### **I.4.3. Les améliorations des pièces moteurs**

#### **a. Le piston**

Au départ, les pistons étaient recouverts d'un dépôt à base de polymères pour diminuer les frottements. Depuis quelques années, la tendance est aux revêtements DLC, cas de la formule 1, mais qui se développent pour la majorité des moteurs de compétitions automobiles. Pour cela la géométrie du piston a été du être adaptée. Par ailleurs, un grand nombre de fabricant de moteurs ou bien de pièces automobiles dont le piston se tournent vers la réalisation de revêtements barrières thermiques. En réduisant le transfert de chaleur au piston, celui peut être alors d'un matériau plus léger et nécessitera un plus faible refroidissement se traduisant par une quantité d'huile nécessaire inférieure. Par ailleurs, les pertes thermiques au sein de la chambre de combustion du moteur seront diminuées améliorant le rendement de celui-ci. Afin de diminuer encore l'usure de l'alésage des pistons, des revêtements composites à matrice de nickel et incluant des particules de PTFE sont utilisés en attendant l'amélioration des dépôts DLC.

### **b. Les segments de piston**

Les segments de piston sont essentiellement un ensemble de joints glissant dont le but est de séparer les gaz de combustion au-dessus du piston de l'environnement du vilebrequin en-dessous. L'arrangement le plus commun est un ensemble de trois segments [19], le segment de compression supérieur et inférieur, et le segment du contrôle de l'huile. L'interface segment-bloc est particulièrement intéressante car environ 20% du frottement mécanique du moteur provient de cet endroit.

Le segment supérieur de compression est soumis à l'environnement le plus sévère en termes de température et de charge, que les efforts ont été dirigée vers lui. Au départ, les deux segments de compression ont été faits de fonte. À l'heure actuelle, la plupart des segments de compression supérieurs des moteurs sont des alliages d'acier inoxydable et de nitrure ou bien de fonte.

Les revêtements des segments les plus utilisés sont le nitrure de titane (TiN) [20], le nitrure de chrome (CrN) [21] et les DLC [3,22] par procédé PVD/CVD [23], même s'il existe des composites à matrice métallique réalisés par projection thermique. L'épaisseur de dépôt est de l'ordre de 10 à 100  $\mu\text{m}$ . Les carbures ont une grande dureté et une adhésion supérieure aux nitrures. Comme leur température de fonte est élevée, les pures carbures ne peuvent pas être fondus et déposés sur une surface d'où l'utilisation de cermets. Ceux sont donc formés d'un alliage avec un oxyde. Les carbures sont enrobés dans des matériaux servant de liants et plus faciles à fondre et de haute ductilité tels que Ni, Co, Cr, Ti et autres mixtures et alliages.

### **c. Le système cylindre / jupe du piston**

L'interface jupe de piston bloc-cylindres contribue presque autant au frottement total de moteur que l'interface anneau-bloc. D'importance très particulière, il faut maintenir un petit débattement entre le piston et le bloc afin de réduire au minimum le bruit et la vibration, tout en ayant également suffisamment de débattement pour empêcher des dégradations. La fonte a été utilisée au départ pour les pistons des véhicules à moteur, mais la fonte d'aluminium est préférée maintenant pour plusieurs raisons. Des pistons plus légers réduisent la masse du moteur ce qui diminue la vibration. La conductivité thermique plus élevée de l'aluminium empêche au toit du piston de surchauffer. L'inconvénient principal est que l'aluminium a un coefficient plus élevé de dilatation thermique que la fonte Ainsi un piston conçu pour avoir un débattement proportionné à la température en cours peut être trop lâche (et par conséquent bruyant) à basse température.



L'ajout comme par exemple de cuivre ou de nickel à l'aluminium permet d'obtenir des alliages avec des propriétés thermiques améliorées. Afin de réduire au minimum le débattement à la température de fonctionnement, les jupes de piston sont maintenant recouvertes par dépôts DLC ou des matériaux carbonés (WC/C). Egalement, des dépôts composites nickel-céramique (SiC-Ni-P) [24], des lubrifiants solides MoS<sub>2</sub> [25], PTFE [26,27], graphite, peuvent être utilisés. Ces dépôts réduisent également le frottement entre la jupe de piston et le cylindre.

#### **d. Les cylindres**

Les blocs-cylindres ont traditionnellement été des structures monolithiques de fonte, mais le besoin d'économie de carburant accrue a eu comme conséquence de diverses substitutions. La fonte d'aluminium a été l'alternative viable. Cependant, la plupart des alliages de fonte d'aluminium n'ont pas la résistance à l'usure suffisante pour l'interface avec les segments.

Des parois du cylindre trop lisses peuvent être autant néfastes que des parois présentant une trop forte rugosité. Lors de la période de rodage, les segments ne permettant pas une étanchéité parfaite, il se peut le film de lubrifiant disparaisse localement. Si les parois sont trop lisses; des frottements directs métal sur métal se produisent, entraînant des échauffements des segments localisés pouvant les fissurer dans le pire des cas sous forte charge, et conduisant au grippage pur et simple du piston. Mais également, une rugosité trop élevée des parois du cylindre se traduira par des frottements importants. La rugosité (Ra) conseillée se situe entre 0,6 et 1,2 µm. Afin d'optimiser la lubrification piston-cylindre, les parois de cylindre subissent un travail de finition appelé « honage » consistant en la réalisation de stries fines, obliques et croisées, pour créer de nombreuses et microscopiques cavités de retenue d'huile.

L'alésage du cylindre dans le bloc moteur en aluminium est souvent recouvert d'un acier carboné renforcé par des particules céramiques préparées par projection plasma (WC-Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Ni<sub>20</sub>Cr) ou HVOF [28], ainsi que par procédé galvanique avec des revêtements à matrice de nickel phosphore contenant des particules de SiC [18] ou bien des revêtements de chrome [29]. L'avantage des revêtements par projection thermique est la possibilité de réparer les dépôts sans à avoir à démonter tout le système cylindre/piston. Actuellement, la projection thermique avec des torches rotatives est privilégiée. Ce type de revêtements offre 3 avantages :

- ✓ les revêtements ont un potentiel de réduction du frottement avec les pistons ;

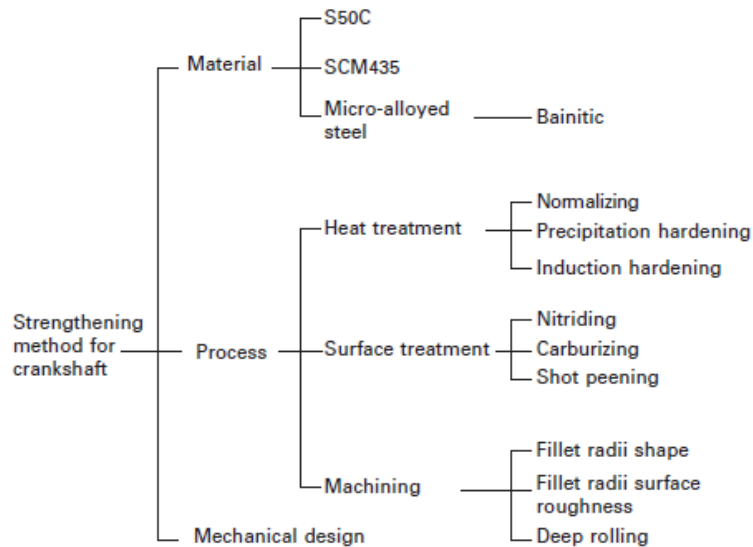
- ✓ la consommation d'huile est ainsi réduite par rapport à la fonte ;
- ✓ le taux d'usure est beaucoup plus faible, quelques nanomètres par heure de service.

Il est possible de citer le procédé Rota Plasma de Sulzer Metco utilisé par Volkswagen, le rotatif Twin Wire Arc (RTWA) développé par Daimler, le procédé HVOF utilisé par General Motors ou bien le procédé PTWA (Plasma Transferred Wire Arc) [30] développé par Flame-Spray Industries employé par Ford. D'autres revêtements de surface existent à savoir la sulfonituration des cylindres qui permet d'incorporer du soufre par un procédé de chauffage ou par électrolyse dans des bains de sels, des revêtements de chrome dur (Cromal) ou de nickel avec incorporation de carbure de silicium (Nikasil) par électrolyse [31].

### e. Les roulements du vilebrequin

Le vilebrequin, avec les bielles, convertit le mouvement linéaire d'échange des pistons en mouvement rotatif. Les paliers qui accomplissent la transmission de la charge et qui gardent le vilebrequin en place sont conçus pour fonctionner dans des conditions hydrodynamiques. Un paramètre important est l'épaisseur de film minimum d'huile entre l'arbre et le roulement. La lubrification hydrodynamique existe quand l'épaisseur est suffisante pour séparer complètement les surfaces. Dans ces conditions, l'arbre et le roulement doivent être faits de matériaux forts et raides, pour résister à la déformation. Malheureusement, les moteurs des véhicules s'arrêtent fréquemment, et l'arbre sera en contact avec le roulement au prochain démarrage. En outre il est possible que des particules soient entraînées dans l'huile. Et si ces particules sont plus grandes que l'épaisseur de l'huile, cela endommagerait. Il a été démontré que les matériaux mous et conciliants réduisent au minimum l'adhésion de l'arbre sur les roulements pendant les périodes d'inutilisation. Les matériaux mous peuvent capturer les fines particules et les enlever de la circulation de l'huile.

La majorité des vilebrequins ne sont pas recouverts d'un traitement de surfaces et fonctionnent très bien sans. Le défi est alors de trouver un moyen de rendre les roulements durs et raides, mais également mous et conciliants. La Figure 10 présente les différentes méthodes de durcissement du vilebrequin comme la nitruration ou la carburisation qui est la plus courante [18,26]. Le compromis habituel est de fabriquer le vilebrequin à partir de fonte ou d'acier nodulaire. Le roulement est alors formé d'un support en acier bas carbone recouvert d'un alliage mou. Les roulements de moteurs modernes sont faits d'alliages d'aluminium. Les matériaux typiques employés sont des alliages Al-Sn, Al-Sn-Bi ou de l'acier combiné à du bronze [32]. Des revêtements d'alliages fer molybdène existent également [33].



**Figure 10 : Techniques de renforcement du vilebrequin [18]**

#### **f. Les soupapes**

Les soupapes ont été protégées par des revêtements relativement variés depuis des années. La projection de dépôts métalliques a été très utilisée tel que le molybdène. Récemment, le nitrure de titane commence à émerger de part son meilleur comportement vis-à-vis du frottement par rapport aux aciers, ainsi que le nitrure de chrome ou les DLC.

#### **g. Les arbres à cames**

Pendant que l'arbre à cames tourne, les soupapes s'ouvrent et se referment. Dans cet arrangement, le mouvement à l'interface est un glissement unidirectionnel entre les surfaces divergentes. L'interface est prévue pour fonctionner avec un approvisionnement continu d'huile à moteur, mais étant situé près du dessus du moteur, il est probable que l'interface fonctionne par instant sans lubrification suffisante. Par exemple, en mettant en marche un moteur froid, les cames commencent à tourner avant que la pression d'huile soit suffisante pour pomper l'huile jusqu'au dessus du moteur. Seulement quelques combinaisons de matériaux sont employées dans ce tribosystème, et même ces matériaux s'usent de façon non négligeable tout au long de la vie d'un moteur exigeant leur ajustement périodique, ou bien l'utilisation de poussoirs hydrauliques « auto réglables » plus chers. Les arbres à cames des moteurs sont habituellement faits à partir de fonte d'acier avec les lobes des cames durcis par induction ou flamme. La surface de glissement du poussoir est habituellement en fonte d'acier ou en acier durci. Les revêtements protecteurs sont principalement réalisés par PVD/CVD. Les plus utilisés sont des dépôts durs destinés à diminuer le frottement tels que les DLC [34] ou WC/C [35]. Pour des pièces à plus faible coût des dépôts phosphatés existent.

#### **I.4.4. Les revêtements DLC**

Les DLC « Diamond-Like Carbon » sont une famille de matériaux carbonés amorphes à fort taux d'hybridation en carbone  $s_p^3$  et aux propriétés proches de celles du diamant. Les méthodes d'élaboration des couches minces sont essentiellement des traitements de surfaces sous vide, permettant la génération d'une vapeur à base de carbone. Ces techniques de dépôt peuvent se classer en deux grandes familles [36] :

- ✓ les dépôts physiques en phase vapeur, PVD (Physical Vapor Deposition) ;
- ✓ les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) et assisté par plasma, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

##### ❖ Dépôts de type PECVD

Le procédé par voie chimique assistée par plasma (PECVD) est une technique permettant de réaliser des dépôts durs à partir de la dissociation de précurseurs gazeux (hydrocarbures gazeux) assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de types plasmas thermiques, tels que les arcs électriques à pression atmosphérique, ou des plasmas froids, tels que les décharges entretenues à basse pression.

La limitation principale du procédé PECVD est la difficulté de déposer des matériaux purs. La température des substrats étant basse, les gaz produits par la réaction ne sont pas désorbés et se trouvent incorporés dans la couche. Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe.

##### ❖ Dépôts de type PVD

Les techniques de dépôt en phase vapeur (PVD) sont une bonne alternative aux techniques PECVD en particulier pour des considérations environnementales (pas de précurseurs gazeux).

Les différentes techniques PVD sont :

- ✓ les techniques par faisceau d'ions ;
- ✓ les techniques d'évaporation par arc électrique (Cathodic Arc) ;
- ✓ les techniques de pulvérisation cathodique (Sputtering) ;
- ✓ les techniques d'ablation laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition).

Les revêtements peuvent être hydrogénés ou dopés avec des métaux. Les revêtements DLC sont autolubrifiants, denses, très durs, résistants à la corrosion et à l'usure, et sont chimiquement stables. Ils sont utilisés pour diminuer les frottements et usures dans les tribosystèmes.

#### **I.4.5. Les tendances et les problématiques actuelles**

Les dépôts DLC sont très attractifs d'un point de vue de la recherche et du développement du fait des performances observées. Une tendance est la réalisation de revêtements multi couches afin d'améliorer là encore la performance d'ensemble.

Une problématique des nouveaux dépôts tels que TiN et DLC est l'épaisseur de ceux-ci. Elle ne doit pas être trop grande sinon des contraintes apparaissent diminuant les performances.

Les dépôts DLC sont relativement variés au fur et à mesure des recherches conduites. Certains sont dopés avec des métaux tels que le tungstène, le tantale, le niobium ou des métalloïdes comme le silicium ou le bore. Ce dopage permet d'augmenter la dureté, la température d'utilisation, de diminuer les contraintes résiduelles et la résistance à l'usure.

Par ailleurs, des revêtements par CVD à matrice métallique et inclusion des particules dures apparaissent. L'avantage est de pouvoir réaliser des revêtements plus épais par rapport au DLC.

## **II. L'intérêt des traitements de surfaces en général, par projection thermique en particulier**

Un mauvais frottement accompagné d'usure entraîne à la fois un gaspillage d'énergie et une pollution de l'environnement. Pour y remédier, plusieurs voies sont possibles :

- l'utilisation de lubrifiants avancés pour diminuer la consommation de carburant (et donc les rejets), par l'amélioration du frottement et de la diminution de l'usure, et enfin par l'augmentation de la longévité des pièces ;

- la réalisation de traitements de surfaces pour réaliser des revêtements de faibles épaisseurs sur les pièces fragiles avec des matériaux ou des associations de matériaux (composites) aux propriétés tribologiques avancées. C'est cette deuxième voie qui va être considérée dans ce travail.

## **II.1. Les traitements de surfaces par couverture**

De nos jours, une grande variété de traitements de surfaces par couverture peut être réalisée selon différents procédés [37]. Le choix du revêtement dépend de l'application et le choix du procédé dépend de la pièce à revêtir. En effet, chaque procédé possède ses particularités qui peuvent entraîner une réaction ou une détérioration de la pièce pendant la réalisation du revêtement (température, oxydation, corrosion, etc.) Les principaux procédés de traitement de surfaces par couverture peuvent être classés en 2 catégories :

- ✓ les procédés par voie humide : dépôt chimique, électrochimique, électrolytique, sol-gel, etc. ;
- ✓ les procédés par voie sèche : ablation laser, CVD (Chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition), PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), projection thermique, etc.

Dans le secteur automobile, par exemple, de nombreuses pièces des blocs moteurs sont traitées par électrochimie (électrolyse de métaux lourds basée sur une chimie complexe [38]), améliorant les propriétés tribologiques. Cependant le traitement de surfaces par voie humide entraîne des déchets de bain, de matériaux et une pollution de l'environnement. C'est pourquoi les développements récents se tournent vers les traitements de surfaces [39] en voie sèche.

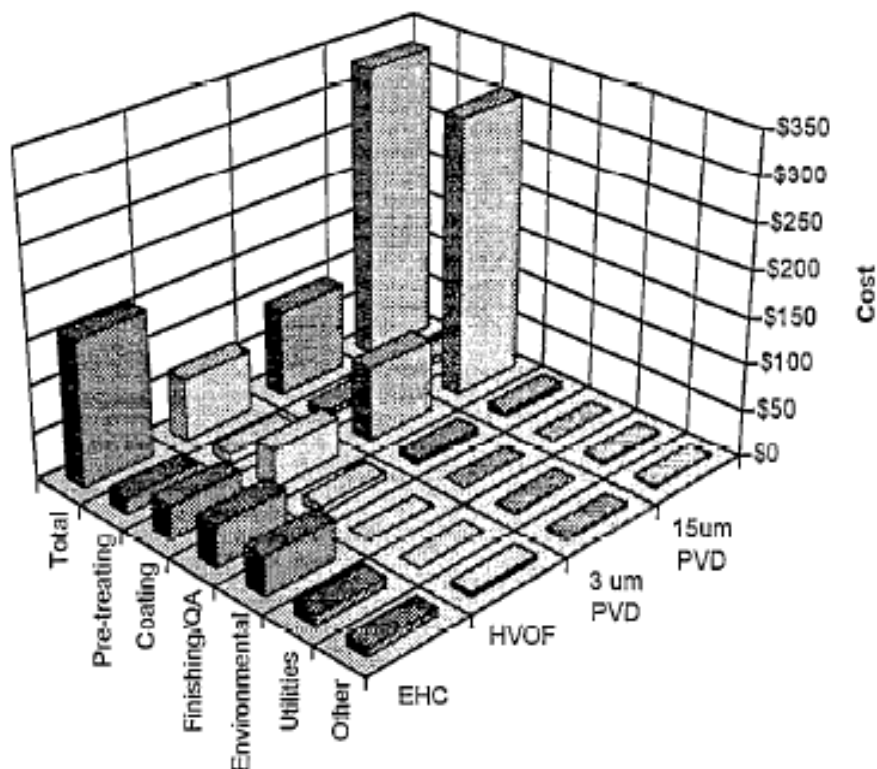
Les procédés PVD ou CVD [40] sont très utilisés pour élaborer des revêtements céramiques de faibles épaisseurs résistants à l'usure et à la corrosion. Les processus de dépôts se déroulent au niveau atomique. Ainsi, la structure peut être parfaitement contrôlée et tendre vers une très grande densité. Cependant, les revêtements réalisés présentent des épaisseurs variant d'une dizaine de nanomètres jusqu'à une dizaine de micromètres. Or, pour améliorer les performances de résistance à l'usure de pièces, les dépôts doivent présenter une épaisseur supérieure. Ces techniques trouvent en partie là leur limite.

### ❖ La projection thermique

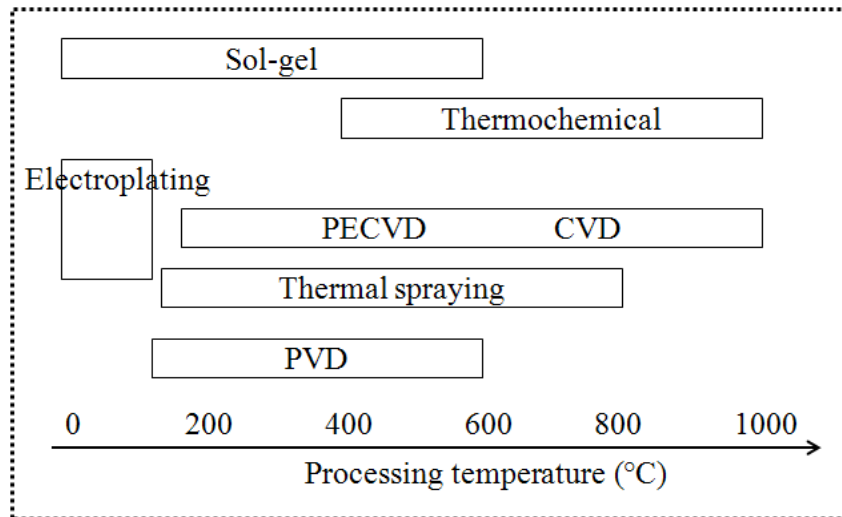
Les procédés de projection thermique permettent d'obtenir des dépôts d'épaisseur allant jusqu'au millimètre [41]. Ces procédés de dépôt peuvent être classés en deux catégories selon le type de source d'énergie utilisé : une source d'énergie chimique pour les procédés à

combustion ou une source d'énergie électrique pour les procédés à arc et plasma. Outre les différentes propriétés physiques et mécaniques des revêtements réalisés, les différents procédés engendrent des coûts d'élaboration de revêtements différents. Par exemple pour le revêtement d'un cylindre (cf. Figure 11), le procédé le plus économique est la projection thermique HVOF devant le procédé PVD et l'électrolyse (EHC).

Par ailleurs, la quantité de chaleur transférée à la pièce à revêtir est relativement faible par rapport au procédé CVD (cf. Figure 12) permettant de maintenir son état métallurgique et ses propriétés. Egalement, la diversité des matériaux pouvant être projetés est très large en comparaison avec d'autres procédés, incluant les alliages métalliques, les céramiques carbures et oxydes, les polymères thermoplastiques et les matériaux composites formés d'une combinaison de deux ou trois classes précédemment citées. En fait, tout matériau, présentant une fusion congruente et une température de vaporisation supérieure d'au moins 200°C de sa température de fusion peut être projeté par l'une ou l'autre des techniques de projection existantes.



**Figure 11 : Comparaison du coût pour revêtir un cylindre de diamètre 125 mm et de hauteur 300 mm [42]**



**Figure 12 : Gammes des températures soumises aux substrats par différents procédés de traitement de surfaces par couverture [11]**

## **II.2. La projection thermique**

La projection thermique a débuté en 1910 au travers du Dr. Schoop [43,44] qui a utilisé une flamme comme source de chaleur pour fondre un matériau pulvérulent. Au départ, l'utilisation était limitée aux matériaux métalliques à faible température de fusion (le plomb notamment) mais elle n'a cessé depuis de se développer à la fois en terme de procédés, d'applications et de compositions de dépôts. La Figure 13 présente une frise chronologique des principales étapes technologiques apparues depuis l'invention du procédé de Schoop en passant par l'industrialisation de l'industriel Metco.

Les principaux avantages de la projection thermique sont son coût réduit, sa faible transmission de chaleur à la pièce à revêtir, sa diversité de matériaux pouvant être projetés, sa gamme d'épaisseur de recouvrement, son taux de dépôt élevé (quelques  $\text{kg.h}^{-1}$  pour les céramiques notamment), la possibilité de contrôler la structure du dépôt au travers des caractéristiques du précurseur (distribution en taille, morphologie, etc.) et des conditions opératoires, sa grande compatibilité avec l'environnement en matière de procédé [46]. Cependant, la projection thermique est un procédé directionnel, c'est-à-dire que le dépôt n'est formé qu'en vis-à-vis de la torche de projection. C'est là l'un de ses inconvénients majeurs.

Depuis quelques années, le choix de la procédure de projection thermique à utiliser doit répondre aux critères suivants [47] :

- ✓ les propriétés thermomécaniques du dépôt ;
- ✓ le coût de réalisation ;



- ✓ la facilité de parachever la surface du dépôt ;
- ✓ la quantité de chaleur transférée au composant à revêtir.

Les techniques de projection thermique (cf. Figure 14) peuvent être classées en deux familles : la première utilise la combustion comme source de chaleur, la seconde utilise l'énergie électrique sous la forme d'un plasma ou d'un arc. Il existe une troisième famille voisine, appelée projection à froid (Cold Gas Spraying) basée uniquement sur la densité de mouvement d'un jet gazeux et ne conduisant pas à la fusion en vol du précurseur, habituellement associée aux deux premières.

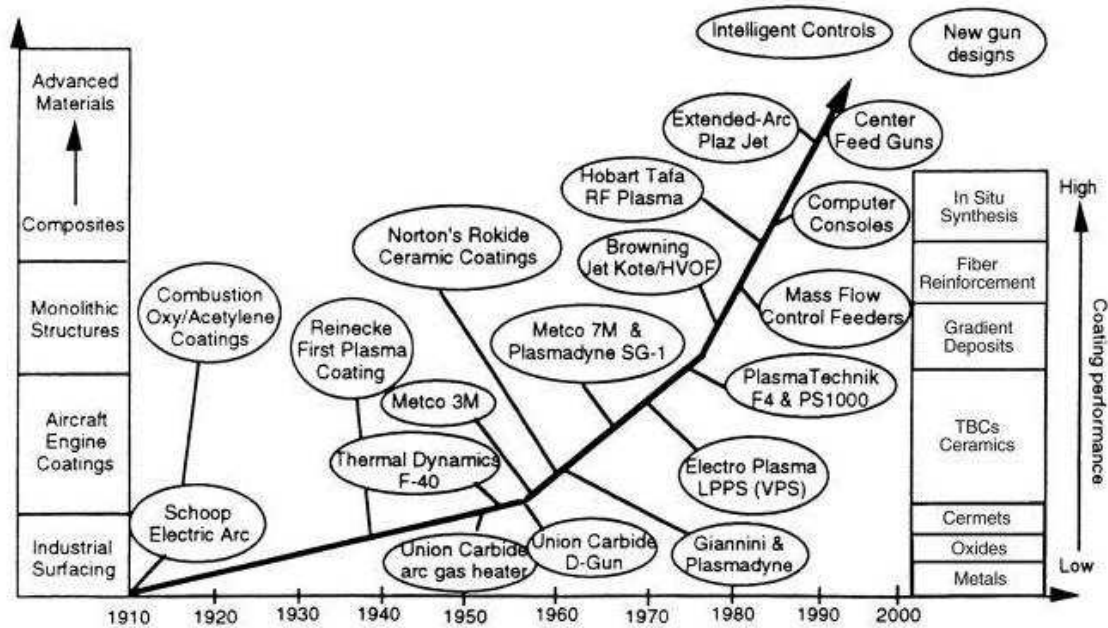


Figure 13 : Echelle de temps des développements en projection thermique, équipements, procédés et matériaux [45]

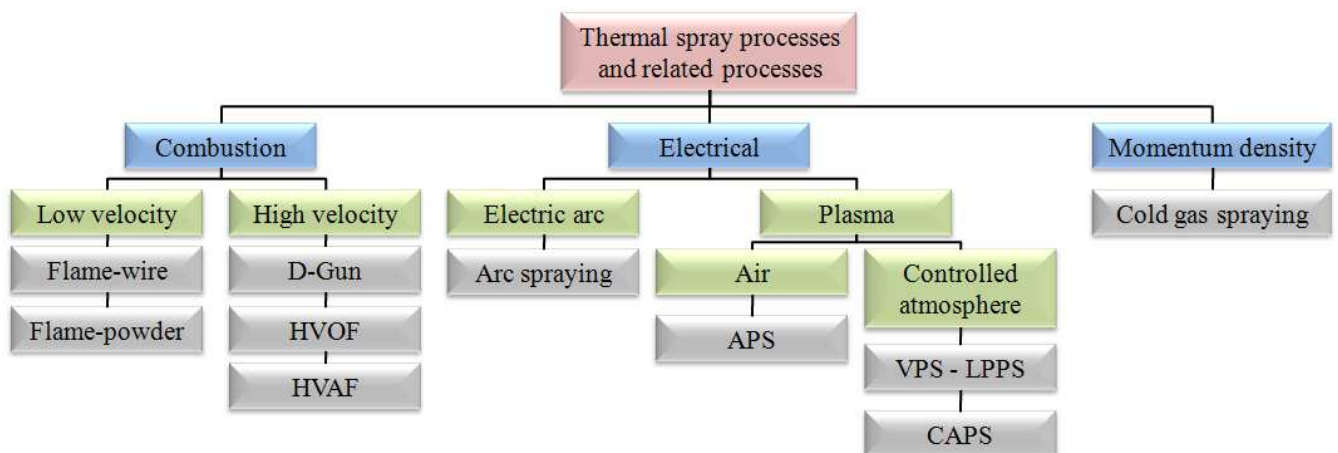


Figure 14 : Les différents types de procédés de projection thermique [48]

Dans le secteur automobile, différentes techniques de projection thermique sont utilisées pour élaborer des dépôts sur les parois des cylindres des blocs moteurs, notamment les techniques HVOF et plasma. Elles diffèrent par la nature des sources thermiques et consécutivement par les énergies thermiques et cinétiques des particules projetées. Pour le plasma, les températures sont plutôt élevées (1000 à 1400 K) et les vitesses plutôt faibles (150 à 300 m.s<sup>-1</sup>). C'est l'inverse pour le HVOF avec des températures de l'ordre de 300 K et des vitesses de 400 à 600 m.s<sup>-1</sup>. La projection arc fil [49] est une alternative pour cette application mais la plus grande gamme de matériaux pouvant être considérée, la fiabilité du procédé, le faible transfert de chaleur au substrat, le coût de réalisation des pièces et notamment le ratio coût / performance très attractif [50, 51] sont autant d'avantages en faveur du procédé plasma (cf. Tableau 2). La projection HVOF permet toutefois de mettre en œuvre une plus grande diversité d'alliages et de matériaux composites. Cependant, du fait du faible temps de résidence des particules dans la flamme, cette technique ne peut être employée pour des précurseurs micrométriques céramiques à haute température de fusion, haute chaleur spécifique et faible conductivité thermique. Par contre, elle est bien adaptée pour le traitement d'alliages et de composites comme WC-Co et Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr dont seule la matrice métallique dans ce cas doit être fondue et non les renforts céramiques (afin d'en préserver la forme et surtout la stœchiométrie). Or le but du développement actuel est d'utiliser des matériaux accessibles économiquement et compatibles avec l'environnement.

**Tableau 2 : Comparaison des procédés de projection thermique pour le revêtement des parois des cylindres d'un moteur [52]**

<b>Processes</b>			
<b>Criteria</b>	<b>Plasma transferred (wire arc process)</b>	<b>HVOF (wire or powder)</b>	<b>Rotating plasma (powder)</b>
Versatility in the choice of material	Metallic alloys <i>Restricted choice of materials</i>  <b>Low</b>	Metallic alloys, Carbides, Composites  <i>Limitation for refractory materials</i>  <b>Medium</b>	Metallic alloys, Carbides, Ceramics, Composites  <i>High versatility</i>  <b>High</b>
Heat transfer into the engine block	<b>Medium</b>	<b>Very High</b>	<b>Low</b>
Reliability of the melting process	<b>Medium</b>	<b>High (powder)</b> <b>Medium (Wire)</b>	<b>High</b>
Coating properties for cylinder bores	<b>Medium</b>	<b>High</b>	<b>High</b>
Process cost	<b>Low</b>	<b>Very High</b>	<b>Low</b>

### **II.3. Les orientations actuelles en matière de développement de revêtements tribologiques au sein des moteurs : composites complexes et diminution de la dimension caractéristique de leurs structures**

En ingénierie mécanique, le choix des matériaux est encore très souvent orienté par des considérations qui n'intègrent pas la tribologie mais plutôt :

- ✓ les propriétés mécaniques, électriques ou magnétiques ;
- ✓ la résistance à la corrosion ;
- ✓ les poids et le coût.

#### **II.3.1. Les matériaux mis en jeu**

Les blocs moteurs sont principalement constitués aujourd'hui d'un alliage d'aluminium et de silicium (AlSi13) revêtu en surface par un revêtement de protection. Durant ces 20 dernières années, les dépôts électrolytiques ont fait l'objet de très nombreuses recherches tels que les revêtements de nickel avec incorporation de SiC (Nikasil) par les procédés d'électrolyse, une des premières solutions mise au point. Cependant, malgré son emploi largement répandu aujourd'hui, ce revêtement reste coûteux à élaborer en plus de l'impact environnemental non encore pleinement quantifié suite à l'émission de particules d'oxydes de nickel dans l'air lors de l'usure du dépôt.

La composition des revêtements de protection des pièces moteurs est multiple et variée [11,53-55]. Le Tableau 3 présente un éventail des dépôts et matériaux existants pour la résistance à l'usure et l'amélioration du frottement des surfaces quelle que soit l'application visée. Tribaloy, DLC, MoS<sub>2</sub> ou WC-Co sont les plus connus.

La tendance étant de diminuer les proportions d'huiles lubrifiantes dans le moteur, une autre orientation existe actuellement : l'utilisation de lubrifiants solides [56]. Par exemple, dans le cas des cylindres de moteur diesel, des revêtements sont réalisés à partir de poudres métalliques enrobant des lubrifiants solides par projection plasma atmosphérique. Il est également possible d'ajouter ces mêmes lubrifiants solides aux dépôts pendant la projection du fait du faible temps de résidence des poudres dans les hautes températures du jet de plasma [57]. Les plus courants sont le graphite, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, CF<sub>x</sub>, PTFE, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, etc. Outre les lubrifiants solides, des matériaux de grande dureté sont aussi incorporés au sein d'une matrice pour augmenter la résistance abrasive. Il est possible de citer B<sub>4</sub>C, TiC, SiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>4</sub>, WC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.

Un facteur à prendre en compte lorsqu'il s'agit de sélectionner les phases secondaires est le coût de la matière première et sa fluctuation. Les matériaux utilisés ont bien entendu un prix qui diffère entre eux. Plus la composition du composite sera complexe, plus le prix du dépôt sera élevé. D'un point de vue environnemental, l'usure des revêtements va libérer également des éléments du dépôt qui participeront alors aux émissions. Ces émissions de fines particules sont généralement nocives [58].

**Tableau 3 : Classification des dépôts tribologiques selon la nature du matériau constituant**

dépôts "durs" dureté > 10 GPa	dépôts "tendres" dureté < 10 GPa
<u>nitrides</u> : TiN, CrN, ZrN, BN, BaSO <sub>4</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	<u>métaux mous</u> : Ag, Pb, Au, In, Sn, Cr, Ni, Ni-P, Cu, Mo
<u>carbures</u> : TiC, WC, CrC, WC/C, WC-Co, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr	<u>matériaux lamellaires</u> : MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , Graphite, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , h-BN, GaS, GaSe
<u>oxydes</u> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZnO, CdO, Cs <sub>2</sub> O, PbO, Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , cermet	<u>sulfates et halogénures</u> : CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , PbS, CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub>
<u>borures</u> : TiB <sub>2</sub>	<u>polymères</u> : PTFE, PE, Polyamide
<u>alliages</u> : Stellite, Tribaloy <u>composites</u> : Nikasil <u>autres</u> : DLC	

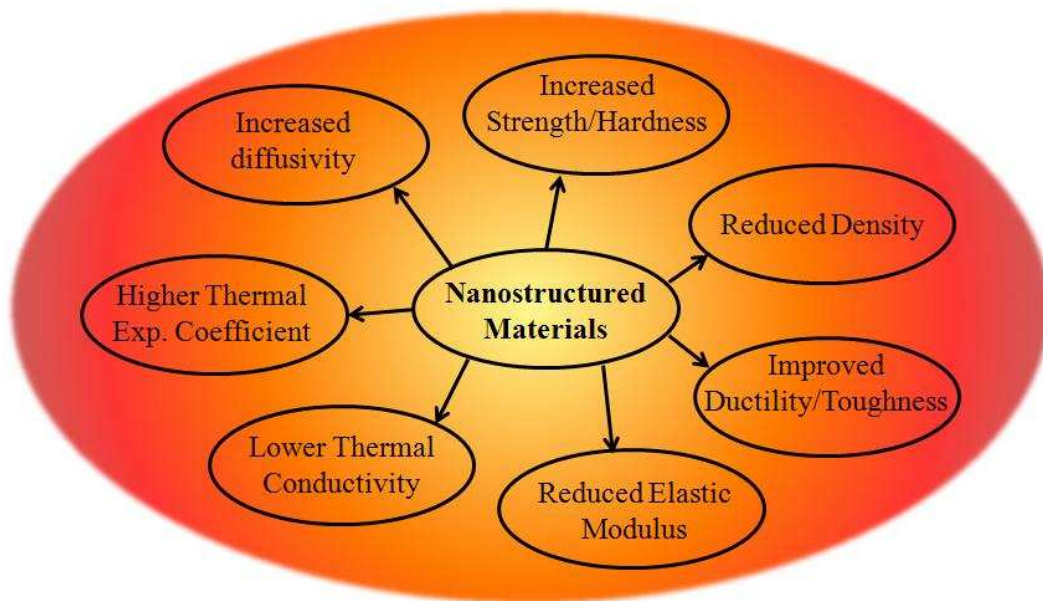
### **II.3.2. Vers la diminution de la taille caractéristique de la structure des dépôts**

Une autre tendance très nette pour diminuer l'usure d'un revêtement est la diminution de l'échelle de sa structure. En effet, les dépôts finement structurés présentent des caractéristiques mécaniques supérieures par rapport à ceux conventionnels, d'échelle micrométrique, en raison d'une taille de grains plus petite [50]. Les matériaux nanostructurés sont caractérisés par une structure avec des éléments de tailles inférieures à 100 nm. Cela peut être le grain de la structure, la particule projetée, le diamètre de la fibre renfort ou l'épaisseur du dépôt. Il y a deux raisons dans ce cas à ce que la diminution de l'échelle de la structure du matériau puisse significativement améliorer ses propriétés [59]. La première raison est que la proportion relative d'atomes aux frontières des grains ou en surface augmente rapidement. Dans un matériau polycristallin d'une taille de grain de 10 nm par exemple, pas moins de 50% de ses atomes se situent aux frontières, donnant au matériau des propriétés extrêmement

différentes du même matériau à une échelle micrométrique. La seconde raison est liée au fait que beaucoup de phénomènes physiques, tels que par exemple la génération de dislocations ou le ferromagnétisme sont gouvernés par une longueur caractéristique. Lorsque l'échelle physique du matériau devient inférieure à cette longueur, les propriétés du matériau changent radicalement.

Les matériaux et dépôts nanostructurés ont un potentiel important dans l'augmentation des propriétés physiques et mécaniques résultant de la diminution de la structure par un facteur 100 à 1000 comparés aux matériaux actuels (cf. Figure 15). Leur potentiel inclus une plus grande dureté et élasticité dans les métaux et cermets du fait de la réduction de la taille de grain et de la distance de glissement. Dans les céramiques, une plus grande dureté et ténacité peuvent être obtenues en réduisant la taille des défauts et en augmentant la relaxation des contraintes en bordures des grains [60], entre autres caractéristiques améliorées.

Deux propriétés essentielles gouvernent le comportement mécanique des matériaux : l'élasticité et la plasticité. Ces deux propriétés ne dépendent pas du temps, c'est-à-dire de la durée de sollicitation. La théorie de l'élasticité traite du comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leur forme lorsque les forces qui produisent la déformation sont supprimées. Lorsqu'une pression est exercée sur un matériau, il est déformé. Si la force est suffisamment petite, les déplacements relatifs des divers points du matériau sont proportionnels à la force et le comportement est alors élastique.



**Figure 15 : Matériaux nanostructurés - Bénéfices potentiels [61]**

Prenons l'exemple des dépôts composites de carbure de tungstène et de cobalt utilisé pour améliorer la résistance à l'usure. Un dépôt WC-Co contenant des particules nanométriques de WC offre une densité de dislocations plus faible qu'avec des particules micrométriques. En conséquence, une structure nanométrique peut donner au matériau une grande dureté et une ténacité élevée [62,63]. Par ailleurs, la résistance à l'usure abrasive des dépôts cermets WC-Co augmente avec la diminution de la taille de grain WC. Les composites à structure d'échelle nanométrique montrent ainsi une déformation à la rayure purement ductile et une résistance à l'abrasion doublée par rapport au plus résistant des dépôts micrométriques grâce à l'effet spécifique de la taille de grain sur la résistance à l'abrasion [64-67]. Cependant, lors de la projection thermique, et quel que soit le procédé, le précurseur WC-Co peut se décomposer en  $W_2C$ , W et autres phases amorphes (phases de Laves) [63] entraînant alors une diminution de la résistance à l'usure [68]. L'augmentation du taux d'usure est attribuée aussi au plus haut degré de décomposition subit par les particules nanocomposites pendant la projection ce qui amène à la réduction de la phase WC primaire résistant à l'usure et la formation de phases amorphes fragiles au sein du dépôt [65].

Pour résumer, les objectifs sont de réaliser des revêtements moins impactant sur l'environnement et offrant des performances tribologiques au moins identiques. Afin de limiter l'impact des matériaux et de leurs procédés de mise en forme sur l'environnement, il faut prendre en considération les éléments suivants :

❖ L'élaboration des précurseurs

Les précurseurs utilisent pour la plupart d'entre eux des matériaux stratégiques (rares et donc onéreux ou tout du moins soumis à une forte volatilité de leur coût), dont l'utilisation conduit à une déplétion importante des ressources impliquant un fort impact environnemental.

❖ Les débris d'usure

Lorsque le dépôt est composé de métaux lourds, ces matériaux sont rejetés dans la nature à l'état oxydé. Les impacts sur l'environnement et la santé humaine sont significatifs.

❖ Les procédés d'élaboration

Les bénéfices de l'ingénierie de surface sont principalement l'amélioration des propriétés, l'augmentation de la durée de vie des pièces, l'accroissement du rendement énergétique, la diminution des déchets et la réduction du coût. Ce sont des éléments clés d'une approche environnementale afin de diminuer l'empreinte écologique des produits et systèmes.

Quand la balance des bénéfiques / impacts est effectuée, l'utilisation du revêtement ou de la technique doit être justifiée de ce point de vue. Il faut en effet prendre en compte le cycle de vie entier du produit et du procédé, à savoir :

- ✓ la consommation en énergie ;
- ✓ les consommables utilisés ;
- ✓ les aspects fondamentaux du procédé ;
- ✓ le nettoyage de l'équipement ;
- ✓ les émissions et les rejets (déchets) ;
- ✓ la maintenance et le recyclage des revêtements.

Le procédé de réalisation du revêtement doit donc être efficient du point de vue de l'environnement : son éco-efficacité sera alors définie de la sorte :

$$\eta = \frac{\text{coût de fabrication/performance}}{\text{impact}}$$

Ainsi, si l'impact sur l'environnement du couple revêtement / procédé diminue à coût de fabrication / performance constante, l'éco-efficacité augmente.

C'est pourquoi il conviendrait de remplacer les dépôts à base de métaux lourds par d'autres moins impactant sur l'environnement et plus économiques, tels que les oxydes céramiques. Les céramiques sont des matériaux composés de l'association d'éléments métalliques (Al, Zr, Ti, Si, etc.) et d'éléments metalloïdes (O, N, C, B, etc.). Elles sont réparties en plusieurs catégories dont les principales sont les oxydes, les carbures, les nitrures et les borures. Cependant, leurs performances tribologiques ne sont pas aussi élevées que les cermets WC-Co ou alliages de type Tribaloy. C'est pourquoi il apparaît intéressant de s'appuyer sur l'augmentation des propriétés procurées par la diminution de l'échelle de la structure pour obtenir des performances comparables. En diminuant l'échelle de leur structure, au besoin en y incorporant des renforts, il peut être possible d'améliorer leurs performances.

Les avantages de la projection plasma ont été abordés précédemment et c'est pourquoi ce procédé a été retenu.

### III. L'adaptation de la projection plasma

#### III.1. La projection plasma

Le lecteur pourra se référer à l'Annexe I de ce mémoire pour un approfondissement sur la projection à la torche à plasma d'arc soufflé à courant continu, à la suite appelée projection plasma.

La projection plasma a été proposée pour la première fois par Reinecke [45] en 1939, puis elle fut développée industriellement dans les années 1950 par plusieurs compagnies américaines. La projection plasma, dont le principe est présenté sur la Figure 16, est un procédé dans lequel des matériaux finement divisés (métal, céramique, cermet) sont déposés à plus ou moins grande vitesse ( $150$  à  $350 \text{ m.s}^{-1}$ ) dans un état fondu ou plastique sur un substrat préparé. Le dépôt est formé d'un empilement de lamelles résultant de l'écrasement et de la solidification de particules projetées. Dans cette technique, la source de chaleur consiste en un plasma thermique généré par l'ionisation partielle (typiquement une vingtaine de pourcent) d'un mélange de gaz plasma au moyen d'un arc électrique initié et maintenu entre deux électrodes.

#### III.2. Les revêtements nanostructurés

Les matériaux massifs réalisés par frittage et présentant des grains nanométriques possèdent une meilleure résistance à l'usure abrasive que ceux élaborés à partir de grains de dimension micrométrique. Cette meilleure résistance est attribuée à la grande dureté des matériaux nanométriques (fraction d'atomes en périphérie des grains supérieure) et à leur plus

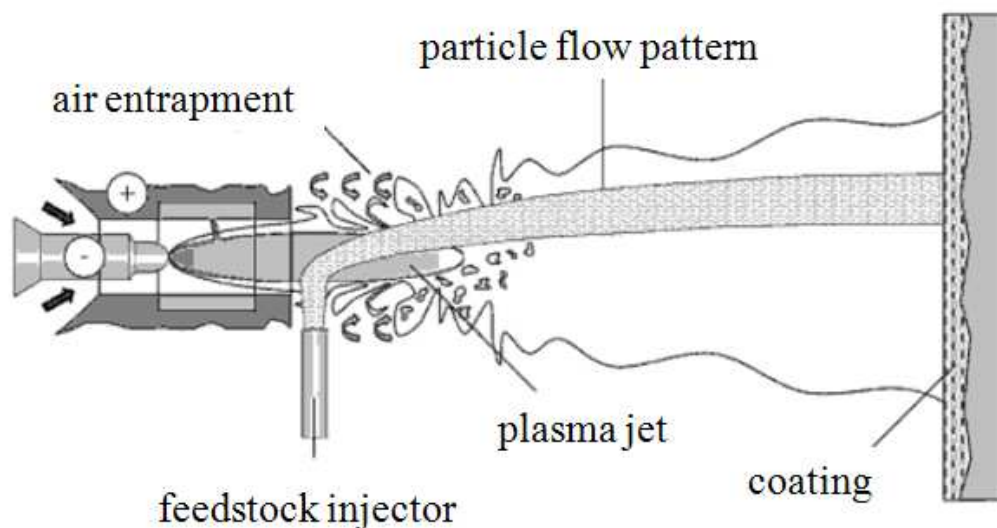


Figure 16 : Schéma du procédé de projection plasma [69]



grande élasticité (densité plus élevée de joints de grains). C'est pourquoi un certain nombre de travaux de recherches se sont focalisés sur l'élaboration et l'étude des propriétés de tels matériaux nanostructurés par projection thermique.

En projection plasma, contrairement aux particules micrométriques de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , les nanoparticules peuvent difficilement être injectées dans le jet de plasma au moyen d'un gaz porteur du fait de leur faible quantité de mouvement. Pour permettre la pénétration des particules au cœur du jet de plasma, la quantité de mouvement des particules doit être du même ordre de grandeur que celle du jet de plasma. La diminution de la dimension des particules, et donc de leur masse, requiert de fait à augmenter leur vitesse afin de maintenir constant cette quantité. L'augmentation de la vitesse des particules est assurée, dans le cas d'un gaz porteur, par une augmentation de sa vitesse (et donc de son débit en considérant le diamètre de l'injecteur constant). Le débit massique de gaz porteur ne doit pas dépasser le quart de celui des gaz plasmagènes sans quoi il entraîne une disruption du jet de plasma, ne permettant plus le traitement des particules. De plus, la distribution de fines particules par fluidisation au moyen d'un gaz porteur pose des problèmes techniques de colmatage des conduits d'amenée en raison du régime d'écoulement s'établissant au sein de ces conduits (charge solide en périphérie du conduit). Deux solutions sont alors possibles afin de contourner ces problèmes :

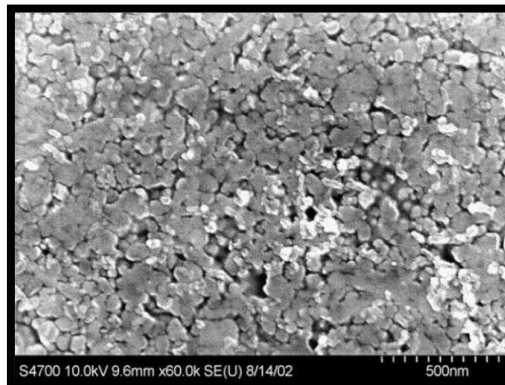
- ✓ l'agglomération des particules nanométriques en agglomérats de dimension micrométrique pouvant dans ce cas être transportées / injectées de manière conventionnelle ;
- ✓ l'utilisation d'un liquide porteur (donc offrant une masse volumique supérieure au gaz) pour injecter des poudres nanométriques isolées. C'est la technique de projection plasma de suspensions.

### **III.2.1. L'élaboration de revêtements par projection thermique d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques**

L'utilisation d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques permet de créer des dépôts partiellement nanostructurés à structure bimodale dont les propriétés, comparées à celles des dépôts microstructurés, sont améliorées : par exemple augmentation et de la résistance à l'usure [70-77] et de l'énergie de propagation de fissures [70,75,77], et selon les cas la dureté [78,79].

### a. La structure

L'agglomération conduit à une architecture poreuse des particules (cf. Figure 17). De ce fait, la masse volumique apparente de la particule, tout comme sa conductivité thermique apparente, s'en trouvent diminuées. Ainsi, tant la trajectoire, la vitesse, l'accélération que l'état de fusion de telles particules seront différentes que ceux de particules du même matériau plus densifié. La stratégie adoptée pour élaborer des revêtements avec de tels précurseurs gardant toute ou en partie leur structure nanométrique consiste à ajuster les conditions opératoires de projection de sorte que seule la périphérie des particules soit fondue [80,81]. Après impact, écrasement et refroidissement rapide, les parties fondues forment des zones micrométriques au sein du dépôt alors que les cœurs infondus des particules gardent leur structure initiale et forment les zones nanométriques [79,82-84]. L'optimisation des conditions opératoires permet ainsi d'ajuster la fraction fondue des particules et donc la fraction volumique résultante des zones nanométriques dans le dépôt. La structure comprend deux échelles (micrométrique / nanométrique) souvent quantifiée pour cela de structure "bimodale" [78,85,86].



**Figure 17 : Section d'une particule de taille microscopique formée d'une agglomération de particules de taille nanométrique [70]**

Ce type de dépôt nanostructuré est donc composé de fins grains équiaxiaux et d'une structure colonnaire [87-89]. Ces grains équiaxes résultent d'une nucléation homogène tandis que la croissance colonnaire vient d'une nucléation hétérogène au niveau de la frontière des lamelles où il existe un gradient élevé du taux de refroidissement et une croissance rapide au sein de la lamelle fondue [87]. Dans le dépôt, les particules nanostructurées non ou semi fondues sont très bien intégrées dans la microstructure [70], c'est-à-dire qu'il n'y a pas de défauts ou interstices entre zones fondues et infondues comme il est possible de le voir dans les dépôts céramiques par projection thermique. En étudiant le module de Weibull de la

distribution de la dureté d'un dépôt nanostructuré de  $ZrO_2$ , deux modules caractéristiques des deux échelles de la structure apparaissent [82].

### **b. Les propriétés**

Cette structure bimodale contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques des dépôts en comparaison des dépôts conventionnels micrométriques. Les propriétés mécaniques des matériaux dépendent de leur microstructure telle que la taille des grains ainsi que leur composition de phase. Comme la taille des grains est plus petite, il y a une augmentation du nombre d'atomes associés avec les sites périphériques des grains comparés aux sites de structure cristalline [90].

#### ❖ La dureté

L'influence de la taille de la structure sur la dureté prête à discussion car les résultats de la littérature sont assez partagés. Certains travaux ont montré que les dépôts nanostructurés ont une plus grande dureté que ceux conventionnels [78,79,71] et d'autres l'inverse [70,73,75].

#### ❖ La ténacité

En ce qui concerne la ténacité, celle d'un dépôt nanostructuré est plus grande qu'un dépôt microstructuré de même composition. Ceci est attribué à la présence des régions nanostructurées [78] et à une meilleure force de cohésion entre les lamelles [74]. Une explication est la plus grande résistance à la propagation des fissures des dépôts nanostructurés. En effet, les zones nanostructurées interagissent avec la fissure et arrêtent sa propagation (cf. Figure 18). Avec des dépôts micrométriques, la fissure se propage entre ou dans les lamelles. Cette augmentation de la ténacité induit une meilleure résistance à l'usure [74].

#### ❖ L'usure

Les dépôts nanostructurés présentent une meilleure résistance à l'usure [85,91] par rapport aux dépôts microstructurés (cf. Figure 19). Cependant, un dépôt nanostructuré réalisé à basse puissance montre une plus faible résistance à l'usure par rapport à celui réalisé à plus forte puissance, du fait de la présence dans ce dernier de pores et de défauts microstructuraux qui pénalise la ténacité du dépôt [76]. Ainsi sous l'effet de la charge mécanique, les fissures se propagent plus facilement au niveau des frontières des lamelles, diminuant ainsi la ténacité et du coup la résistance à l'usure [79]. Dans le cas de la zircone, les dépôts nanostructurés possèdent une meilleure résistance à l'usure [87,92,93]. Par contre, les coefficients de

frottements sont généralement peu différent des dépôts réalisés avec une poudre micrométrique conventionnelle [74-76,92,93].

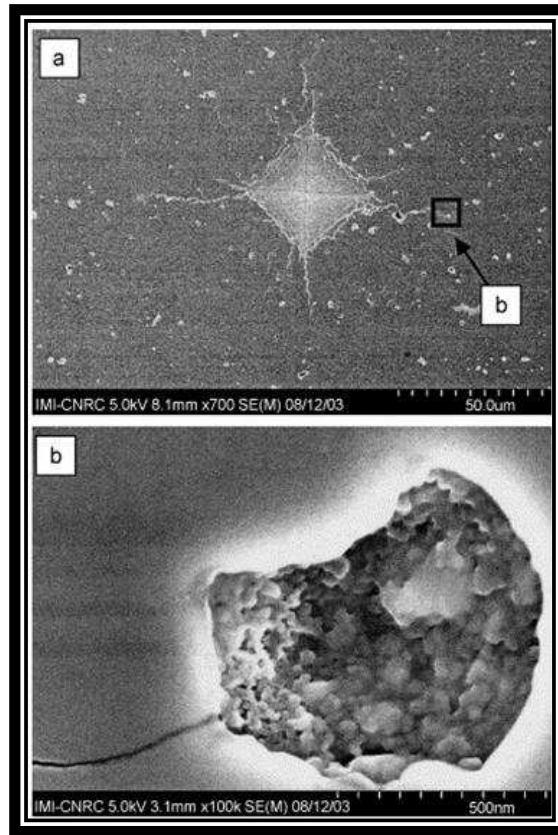


Figure 18 : Arrêt de la propagation d'une fissure par une structure nanostructurée [70]

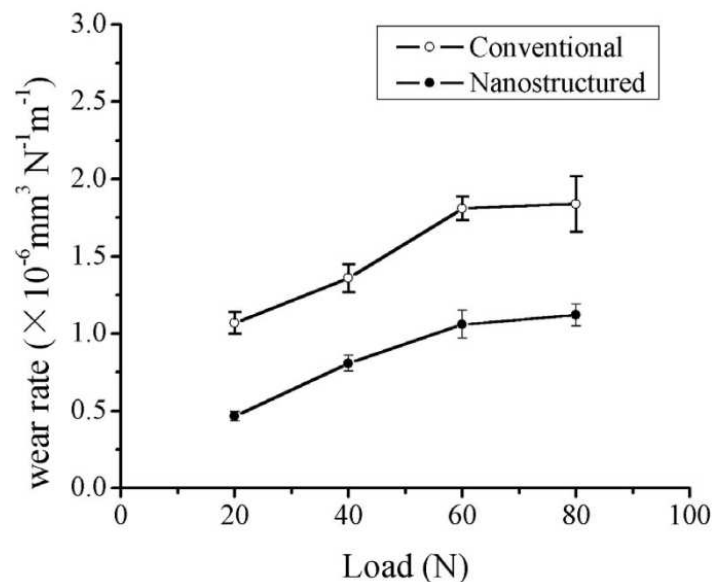


Figure 19 : Comparaison des taux d'usure de deux dépôts réalisés avec une poudre micrométrique et une poudre agglomérée de particules nanométriques [74]

frottements sont généralement peu différent des dépôts réalisés avec une poudre micrométrique conventionnelle [74-76,92,93].

#### ❖ Les contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont aussi un facteur important influençant les propriétés tribologiques des céramiques [74]. Lorsque la taille des grains est augmentée, les contraintes internes de tension aux frontières des grains augmentent selon la relation de Hall-Petch. Ainsi, la déformation plastique est plus importante pour les céramiques fragiles contenant des grains fins et leur taux d'usure est plus faible. Sous de fortes charges, les contraintes de contact au niveau de la piste de frottement augmentent et dépassent la force critique pour des dépôts micrométriques, causant la principale caractéristique de la piste d'usure à savoir des fissures intra-lamellaires en plus de la délamination aux frontières des lamelles. Pour des dépôts nanostructurés, la présence de grains équiaxes nanométriques et la diminution en taille des grains sont bénéfiques à la diminution des contraintes de liaison des grains entre eux et donc à l'augmentation de leur force de cohésion. Ainsi, il n'y a pas de fissures mais seulement une déformation plastique [74]. Certains travaux affirment qu'il n'y a pas de corrélation précise entre les contraintes résiduelles de compression et l'usure [70]. Les contraintes résiduelles résultant de l'anisotropie des propriétés d'expansion thermiques et élastiques, peuvent fragiliser les forces de liaison entre les grains et cela peut avoir un effet important sur les forces d'adhésion du dépôt. Ces contraintes peuvent être relaxées par déformation plastique. Avec la diminution de la taille des grains, la plasticité des céramiques augmente parce que la diffusion des périphéries des grains est accentuée par la grande concentration de bordure de grain. Dans les revêtements nanostructurés, la déformation plastique fournit un procédé pour la dissipation d'énergie et la diminution des contraintes par l'intermédiaire de l'existence de ces grains équiaxes nanométriques [75].

#### ❖ Les mécanismes d'usure

Un dépôt micrométrique est constitué de lamelles empilées faiblement liées entre elles. Les fissures se développent préférentiellement à la périphérie [94] de celles-ci menant à l'exfoliation des lamelles et une augmentation du taux d'usure [74]. Lima et al. [70] ont comparé un dépôt à structure micrométrique avec un autre élaboré avec une poudre nanostructurée. Il se trouve que les deux dépôts possèdent approximativement le même taux de porosité, les mêmes proportions de phases et les mêmes conditions de dépôt (température et vitesse en vol des particules, taux de dépôt). Les différences observées dans les propriétés seraient liées à la présence au sein du dépôt nanostructuré de caractéristiques isotropiques de

la structure avec d'infimes zones de particules nanostructurées agglomérées étalées aléatoirement dans le dépôt.

Le mécanisme d'usure prédominant pour un dépôt microstructuré est une combinaison de délamination des grains à cause des fissures inter-granulaires et d'écaillage par fissures latérales. Les mécanismes d'usure avancés pour les dépôts nanostructurés sont principalement du type adhésif avec une micro abrasion pour des faibles charges de frottement. Pour des charges plus fortes, l'usure est contrôlée par les déformations plastiques et est associée à la délamination des lamelles ou grains [73,74,95], comme c'est le cas des dépôts conventionnels à faible charge.

Les faciès des pistes d'usure sont aussi très différents. Pour le dépôt microstructuré, la piste est rugueuse. Des sillons, des débris, des déformations plastiques et des fissures sont visibles. Les traces d'usure sont discontinues, ce qui indique que le degré de déformation plastique est inférieur à celui d'un dépôt nanostructuré. Pour le dépôt nanostructuré, la trace est lisse sans débris ni fractures malgré la présence de quelques fissures et déformations plastiques [73,87,93].

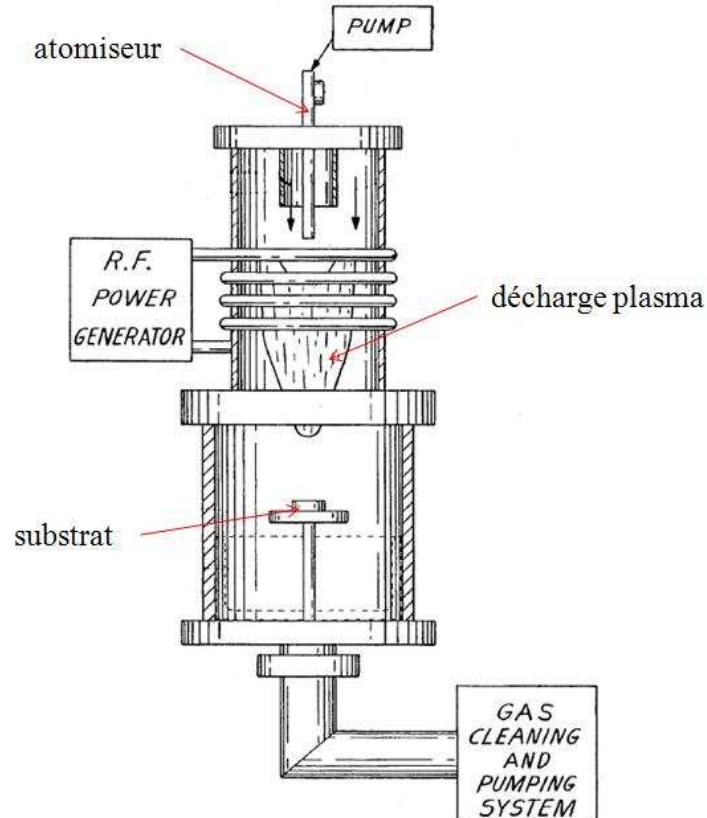
### **III.2.2. Les suspensions**

La seconde méthode d'élaboration de dépôts nanostructurés est l'utilisation de précurseurs nanométriques. Le procédé de projection plasma de suspensions (SPS) permet de créer des dépôts finement structurés, en utilisant une installation standard du procédé de projection plasma à pression atmosphérique (ou projection flamme appelé HVFS : High Velocity Suspension Flame Spraying [96]). A la place des particules micrométriques de dimensions de 10 à 50  $\mu\text{m}$ , un jet de suspension de particules nanométriques est injecté dans l'écoulement plasma. Afin d'atteindre le cœur du jet de plasma, leur quantité de mouvement doit être du même ordre de grandeur que celle qui leur est transféré par le jet de plasma. Diminuer la taille des particules d'un ordre de grandeur revient à diminuer leur masse de trois ordres de grandeur. Consécutivement, leur vitesse doit être augmentée dans la même proportion. Du fait de la disruption du jet de plasma avec un gaz porteur, un liquide porteur est employé en substitution ( $\rho_{\text{liquide}} \approx 1000 \rho_{\text{gaz}}$ ). Les pionniers de l'injection de suspensions sont Gitzhofer et al. [97] de l'université de Sherbrooke (Canada), ainsi que Berndt et al. [98,99] de l'université SUNY (Etats-Unis). La Figure 20 expose le schéma du procédé de projection plasma de suspensions breveté par Gitzhofer et al. [97].

#### IV. La projection plasma de suspensions

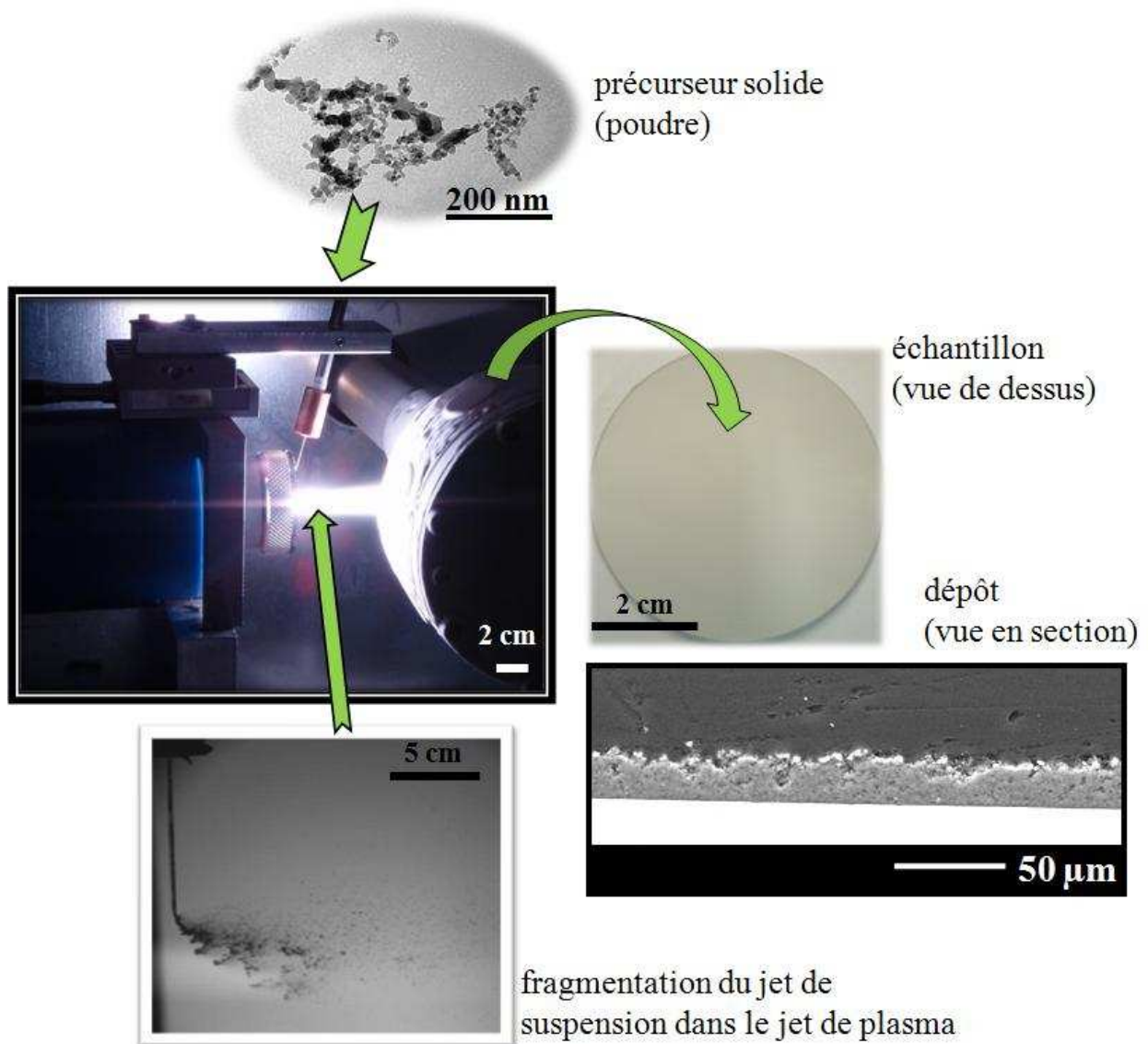
La projection plasma de suspensions (SPS : Suspension Plasma Spraying) consiste en l'injection d'une suspension liquide contenant des particules nanométriques ou de quelques micromètres dans le jet de plasma. La suspension peut être injectée sous la forme d'un jet continu ou d'un nuage de gouttelettes individuelles [100]. Les torches utilisées sont majoritairement à courant continu (torche d.c.) même si d'autres, de type radio fréquence par exemple, sont employées [101].

Dans le cas de l'injection dans le jet de plasma d'un filet continu de suspension, le liquide est fragmenté directement par les forces de cisaillement en gouttes (dont la taille varie de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres), puis en gouttelettes dispersées de quelques micromètres de diamètre. La phase liquide de la suspension est ensuite vaporisée, libérant les particules. La durée des phénomènes de fragmentation est d'un ou deux ordres de grandeur plus courte que celle de la vaporisation de la phase liquide (quelques  $\mu\text{s}$  à une dizaine de  $\mu\text{s}$  contre une centaine de  $\mu\text{s}$  à quelques ms, respectivement). Les particules sont à leur tour chauffées et simultanément accélérées dans un état fondu ou semi fondu vers un substrat sur lequel elles s'écrasent. La Figure 21 schématise le procédé



**Figure 20 : Schéma du procédé de projection plasma de suspensions de Gitzhofer et al.**

La structure des dépôts réalisés dépend fortement des caractéristiques du liquide notamment sa tension superficielle, sa viscosité et son enthalpie massique de vaporisation (notons que les liquides présentant une forte enthalpie massique de vaporisation présentent également une forte tension de surface). Le traitement des particules dépend également de la localisation de la fragmentation, c'est-à-dire si elle a lieu au cœur du plasma, où elles seront traitées complètement, ou bien en périphérie où elles seront partiellement traitées. La taille de ces particules étant de 100 nm à quelques  $\mu\text{m}$ , les propriétés des dépôts sont très sensibles aux paramètres opératoires : que ce soient le type de torche de projection, les fluctuations de tension de l'arc électrique, la distribution en taille des gouttelettes après fragmentation, la vaporisation de la phase liquide, la fusion et l'accélération des particules et le flux thermique transmis au substrat [102].



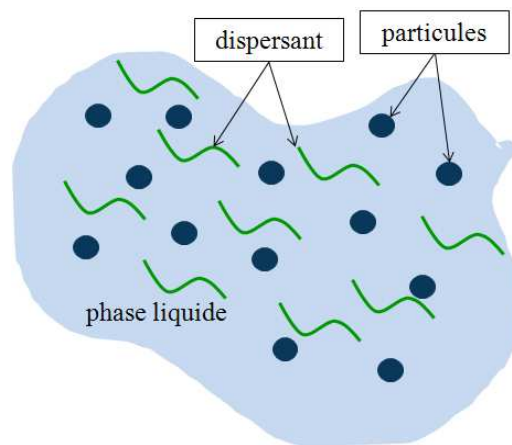
**Figure 21 : Schématisation du procédé de projection plasma de suspensions**



### **IV.1. La suspension**

La suspension est composée de particules du matériau considéré de taille micrométrique ou nanométrique, d'une phase liquide permettant leur transport et d'un agent dispersant assurant la dispersion et la stabilité de la suspension (cf. Figure 22). Le liquide porteur peut être de deux natures : aqueuse ou organique. La différence se trouve dans leur énergie de vaporisation : par exemple,  $841 \text{ kJ.kg}^{-1}$  dans le cas de l'éthanol, contre  $2257 \text{ kJ.kg}^{-1}$  pour de l'eau.

Pour éviter l'agrégation ou l'agglomération des fines particules entre elles, un agent dispersant et stabilisant est ajouté. Celui-ci développe des forces répulsives entre les particules de nature électrostatique, stérique ou électrostérique. La fraction massique adéquate de dispersant à ajouter est étroitement liée à la surface spécifique de la poudre [103]. La suspension doit être stable et homogène avec une faible viscosité [102] tout en étant suffisante



**Figure 22 : Constituants de la suspension**

pour éviter une fragmentation en périphérie du jet [104]. La viscosité augmente avec la charge en poudre mais cela peut être compensé par un dosage adéquat du dispersant [105]. Des tests de sédimentation sont généralement effectués pour identifier la bonne combinaison.

### **IV.2. L'injection de la suspension**

La suspension est stockée dans une cuve pressurisée reliée à l'injecteur. L'injection mécanique est souvent préférée à une turbulisation car elle permet de former un jet de gouttelettes de mêmes tailles et vitesses, qui seront mieux traitées dans le plasma [106]. Il existe d'autres types d'injection : par atomisation [107], jet d'encre [108] ou axiale, si la constitution de la torche le permet [105]. Des informations complémentaires en Annexe II traitent de l'injection par atomisation ainsi que des compléments sur le phénomène de

fragmentation.

Dans le cas de l'injection mécanique, l'injecteur est équipé d'un diaphragme d'un diamètre de 20 à 300  $\mu\text{m}$ . A la sortie de celui-ci, un jet continu est généré dont le diamètre est environ le double de celui de l'injecteur. Ce dernier est disposé habituellement de telle façon que le liquide parvient dans le plan de sortie de la tuyère (où le plasma a sa quantité de mouvement la plus élevée).

La vitesse d'injection de la suspension  $v_l$  est influencée par la pression et également par le diamètre de l'injecteur [109]. Elle s'exprime suivant :

$$v_l = \frac{\dot{m}_l}{\rho_l \times A_i} \quad (3)$$

où  $\dot{m}_l$  est le débit de la suspension ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\rho_l$  sa masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et  $A_i$  la section de l'injecteur ( $\text{m}^2$ ).

Afin de pénétrer dans le jet de plasma, la pression dynamique du liquide doit être supérieure à celle du plasma [110]. Le débit massique, sans tenir compte des pertes de pression dans l'injecteur, est exprimé de la façon suivante :

$$\dot{m}_1 = \rho_1 \times v_1 \times \frac{\pi \times d_n^2}{4} \quad (4)$$

où  $\rho_1$  et  $v_1$  sont respectivement la masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et la vitesse du liquide en sortie d'injecteur ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), et  $d_n$  le diamètre interne de ce dernier (m).

L'injection détermine la trajectoire du jet de suspension puis des gouttelettes dans le jet de plasma (cf. Figure 23). Au final, elle détermine l'histoire thermique des particules dans le jet. L'injection peut être contrôlée au moyen de dispositifs de visualisation résolue spatialement et temporellement basés sur l'emploi de caméras rapides [100].

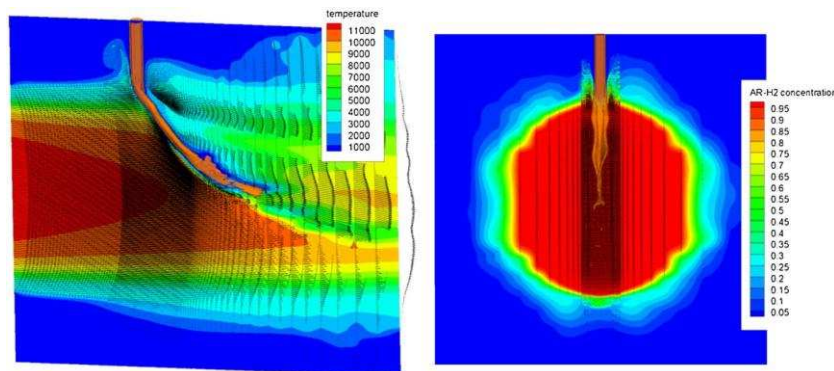


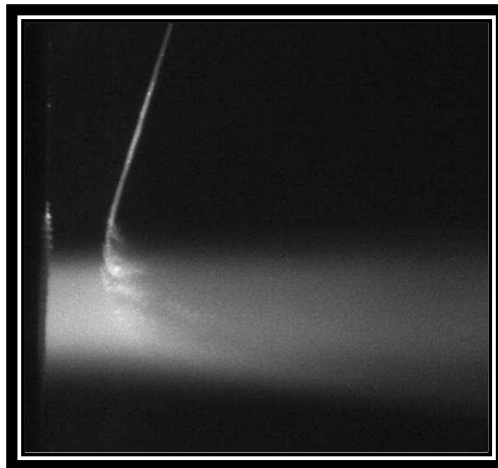
Figure 23 : Modélisation de l'injection de la suspension dans le jet de plasma [111]

### **IV.3. L'interaction de la suspension avec le jet de plasma**

Le mécanisme qui contrôle le traitement thermique des particules et gouttelettes est très dépendant de leurs trajectoires dans le jet de plasma. Des recherches menées afin de comprendre les mécanismes gouvernant la construction du dépôt ont montrées que la technologie SPS est confrontée à deux difficultés : l'injection / pénétration de la suspension dans le jet de plasma fluctuant et le comportement hétérogène des gouttes au sein et en périphérie du même jet. Ces problèmes se rencontrent également en projection conventionnelle. Mais avec l'injection d'un liquide ils sont aggravés du fait de la faible masse spécifique des gouttes qui les rendent très sensibles aux fluctuations du jet de plasma et cela d'autant plus de la fragmentation des gouttes en gouttelettes encore plus petites [112].

#### **IV.3.1. La fragmentation de la suspension**

La fragmentation de la suspension par le jet de plasma joue un rôle clef dans leur futur traitement thermique. Lors de l'injection, le liquide est fragmenté en gouttelettes dispersées de quelques micromètres de diamètre (cf. Figure 24). Ces gouttelettes sont alors accélérées et leur phase liquide rapidement vaporisée. Les particules contenues dans ces gouttelettes sont alors chauffées et à nouveau accélérées en direction d'un substrat où elles s'écrasent sous forme de lamelles.



**Figure 24 : Fragmentation des gouttelettes à la rencontre du jet de plasma**

Pour de faibles vitesses d'injection et des angles par rapport à l'axe géométrique de la torche trop faibles, la fragmentation se produit en périphérie du jet. Une meilleure pénétration est obtenue pour une combinaison d'angles et de vitesses d'injection bien précise [113]. Il en va de même pour les propriétés de la suspension car la fragmentation du liquide dépend de sa tension de surface et de sa viscosité [103]. La fragmentation est corrélée aux nombres

adimensionnés de Weber et d'Ohnersorge (Annexe I). Elle débute pour un nombre de Weber  $> 14$  [114] bien que cette condition concerne un jet isotherme à température proche de l'ambient. Une augmentation du nombre d'Ohnersorge conduit à l'augmentation du nombre de Weber, retardant la fragmentation. Des mesures faites par Etchart-Salas et al. [115] confirment cette tendance :

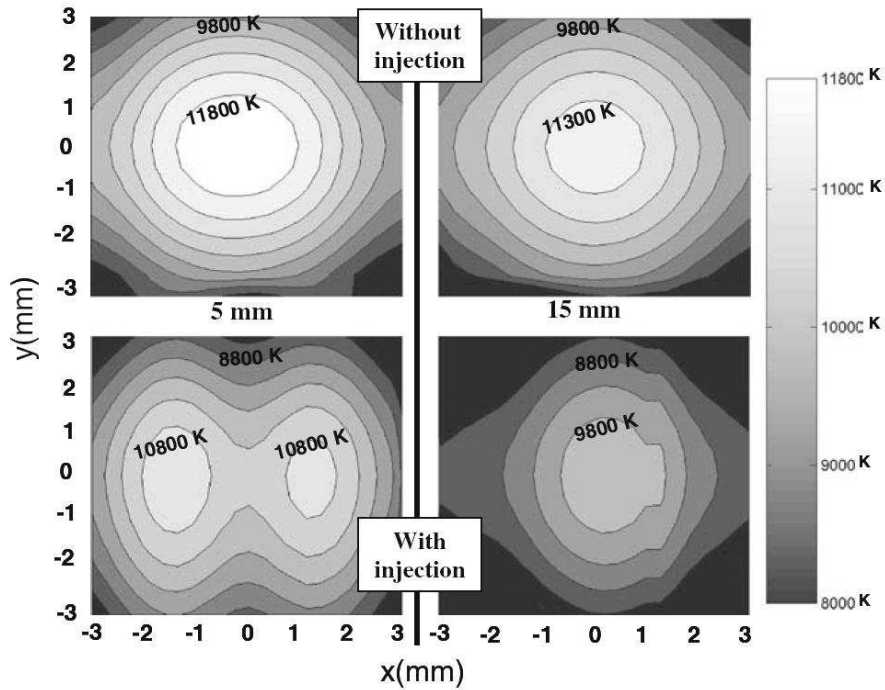
- ✓ si la vitesse d'injection de la suspension augmente, la fragmentation survient de plus en plus au cœur du jet de plasma ;
- ✓ la suspension pénètre plus profondément dans le plasma quand sa viscosité augmente ;
- ✓ une concentration en poudre dans la suspension plus forte augmente sa viscosité ce qui la stabilise et diminue le cône de dispersion des gouttelettes issues de la fragmentation du jet de suspension.

En diminuant la tension de surface du liquide, la fragmentation, la dispersion et le traitement thermique des gouttes sont réduits en périphérie du jet de plasma [100]. L'eau, par rapport à l'alcool, augmente la tension de surface des gouttes mais en contre partie requière une plus grande énergie pour être vaporisée (limitant d'autant l'énergie thermique disponible au traitement des particules [116]).

L'injection d'une suspension aqueuse dans le plasma provoque la séparation du jet en deux parties au niveau de l'injection avec deux maximums de température hors de l'axe de la torche avant de se concentrer à nouveau quelques millimètres plus loin (cf. Figure 25). La vaporisation de la phase liquide entraîne une perte d'énergie du plasma [102]. De plus, la quantité de mouvement des gouttelettes de suspension diminue au fur et à mesure qu'elles pénètrent dans le jet de plasma sous l'effet des contraintes de cisaillement qui augmentent considérablement, réduisant leur taille.

#### **IV.3.2. L'influence des fluctuations de tension de l'arc électrique**

Les torches à plasma d'arc soufflé à courant continu sont principalement utilisées en projection plasma (90% des installations). Elles sont pourvues d'une cathode en forme de pointe en tungstène théoriquement entourée d'une anode en cuivre ou en tungstène, appelée tuyère, refroidie par eau. Les principales différences entre les torches consistent en l'adaptation de l'angle du cône au sommet de la cathode, l'injection du mélange de gaz plasmagène (axial, vortex), le diamètre de la tuyère et la forme de la chambre d'arc. Leurs rendements thermiques sont compris 40 à 60%.

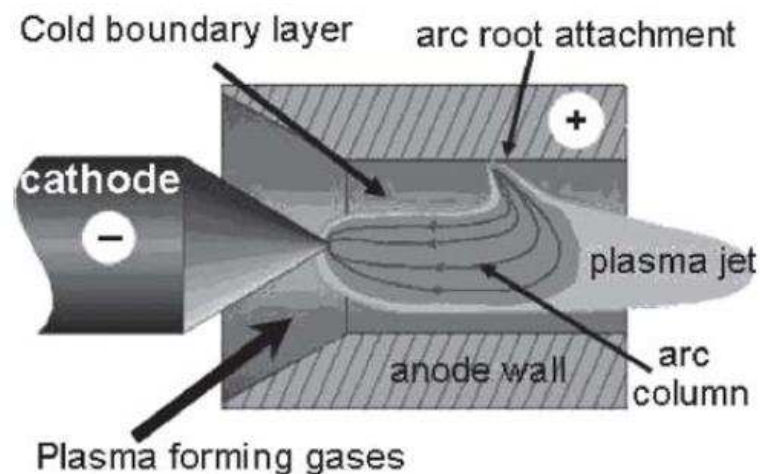


**Figure 25 : Champ radial de températures du jet de plasma (mesures spectroscopiques) avec et sans injection d'une suspension aqueuse [102]**

L'arc électrique se forme à la pointe de la cathode et vient s'accrocher sur la paroi de l'anode, créant une colonne de gaz de faible densité et de haute température pénétrant la couche limite de gaz "froid" se développant aux parois de l'anode (cf. Figure 26).

#### a. Le mouvement de l'arc

L'attachement anodique de l'arc électrique est perpendiculaire à la surface de l'anode et est soumis à la force de traînée exercée par le flux de gaz froid dans la couche limite, et aux forces de Lorentz dues aux champs magnétiques induits par les lignes de courant incurvées.



**Figure 26 : Schéma d'une torche à plasma d'arc soufflé à courant continu [117]**

Les forces de Lorentz peuvent intervenir dans le même sens ou en opposition à la force de traînée selon le rayon de courbure local des lignes de courant. Sous l'action combinée de ces forces, l'attachement anodique de l'arc présente généralement un mouvement axial et de rotation sur la surface de l'anode. Une injection en vortex du mélange de gaz plasmagène augmente et stabilise le mouvement de rotation. L'arc est étendu également dans la direction axiale augmentant sa tension jusqu'à une valeur pour laquelle un claquage électrique se produit dans les gaz froids entourant la colonne d'arc. Il est soudainement raccourci, ou même disparaît. Ce phénomène se répète à une fréquence variant entre 2 et 10 kHz [118]. Cette variation de tension induit des variations de longueurs du jet de plasma ainsi que des variations d'enthalpie massique. C'est pourquoi les fluctuations du jet de plasma associées au mouvement anodique du pied d'arc jouent un rôle important sur le traitement des particules car leur période caractéristique est du même ordre de grandeur que le temps de résidence des particules dans le plasma.

En fait, l'amplitude du mouvement de l'arc dépend de l'épaisseur de la couche limite à la paroi anodique qui elle-même dépend de la composition des gaz plasmagènes, du courant d'arc contrôlant le diamètre de la colonne d'arc et du diamètre de la tuyère [119]. Pour limiter les instabilités du pied d'arc et l'érosion de l'anode, d'autres conceptions de torches ont été mises au point par l'utilisation par exemple d'une tuyère segmentée ou des flux de gaz très importants. Dans de tels cas, la longueur de l'arc et sa tension s'en retrouvent augmentées, et les courants d'arc nécessaires au fonctionnement de la torche sont plus faibles.

### **b. L'influence des gaz plasmagènes**

Aujourd'hui, le plasma est souvent issu de l'ionisation du mélange de deux gaz : un primaire, l'argon, et un secondaire, l'hélium et / ou l'hydrogène. Les gaz doivent être choisis en fonction de leurs caractéristiques intrinsèques (cf. Tableau 4) et de l'action recherchée.

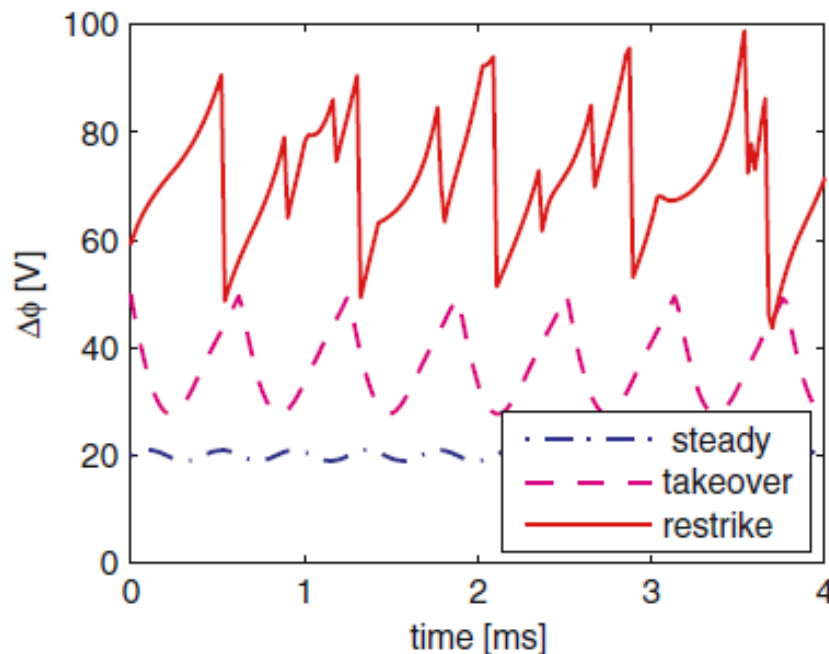
**Tableau 4 : Quelques propriétés de l'hélium, de l'hydrogène et de l'argon**

	<b>Hélium</b>	<b>Hydrogène</b>	<b>Argon</b>
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	4,0	2,0	39,9
<b>Chaleur massique à 300 K (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	5196	14418	521
<b>Conductivité thermique à 300 K (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	0,151	0,181	0,018
<b>Viscosité à 300 K (kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) × 10<sup>-6</sup></b>	20	9	22

L'argon assure la stabilité de l'arc au sein de la tuyère et contrôle le transport de masse ainsi que la densité de mouvement du plasma. Il est caractérisé par une forte masse volumique, une viscosité relativement élevée ( $2,7 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à 10 000 K) et une relativement faible conductivité thermique. L'hélium et l'hydrogène augmentent la capacité énergétique du plasma et également le transfert de chaleur aux particules. Ce dernier s'effectue essentiellement par conduction à travers la couche limite entourant les particules. Les conductivités thermiques de ces deux gaz sont plus élevées que l'argon à pression atmosphérique (équilibre thermodynamique). L'hélium possède une viscosité supérieure à l'hydrogène et notamment au dessus de 10 000 K du fait d'un potentiel d'ionisation supérieur.

Trois modes principaux de mouvement de l'arc électrique peuvent exister [120] et ils dépendent de la composition en gaz du plasma (cf. Figure 27) :

- ✓ mode "steady" caractérisé par un mouvement faible et négligeable de l'arc avec des variations relatives de la tension d'arc inférieures à 10% ;
- ✓ mode "takeover" caractérisé par un mouvement quasi périodique avec des variations de la tension d'arc comprises entre 25 et 50% ;
- ✓ mode "restrike" caractérisé par un mouvement chaotique avec des variations de la tension d'arc comprises entre 50 et 200%.



**Figure 27 : Représentation schématique du signal de tension d'une torche à plasma à arc non transféré à courant continu dans les trois différents modes de fonctionnement [121]**

❖ Mode restrike

Une couche limite de gaz froid dite de faible épaisseur ( $< 1$  mm) conduit à un fonctionnement suivant le mode restrike décrit pour la première fois par Wutzke et Pfender [122]. Ce mode est favorisé par l'utilisation de débits de gaz élevés et de gaz plasmagènes diatomiques. Dans ce cas, la colonne d'arc est poussée vers l'avant par les gaz de la couche limite jusqu'à ce qu'elle se rompe électriquement, donnant naissance à un nouveau chemin pour le courant électrique et un nouveau lieu d'accrochage de l'arc.

❖ Mode takeover

Le mode takeover se traduit par une augmentation de la tension de la colonne avec sa longueur jusqu'à la formation d'une nouvelle colonne d'arc de plus faible tension. Il y a donc existence simultanée de 2 colonnes d'arc, l'une en extension, l'autre en extrusion. La couche limite est dite épaisse ( $> 1$  mm). Ce mode est lié aux gaz monoatomiques.

### **IV.3.3. L'effet des fluctuations sur le traitement de la suspension**

Les instabilités du pied d'arc anodique entraînent de grandes et rapides fluctuations se manifestant par la variation continue du jet de plasma en longueur et position. Ainsi, la suspension injectée dans le plasma va subir de fortes variations en transferts cinétiques et thermiques. Comparée à la projection conventionnelle, cette influence est encore plus grande dans le cas d'une suspension car les fluctuations agissent sur la pénétration du jet dans le plasma, sur sa fragmentation, sur sa vitesse, sur sa température et sur la trajectoire des particules. En effet, les propriétés du plasma (vitesse, enthalpie massique, etc.) varient en permanence tout au long de son axe et de son rayon. Par exemple, quand la pénétration de la suspension dans le jet de plasma est de faible profondeur, la fragmentation est alors faible (gouttelettes de grands diamètres) et les particules subissent de faibles transferts thermiques et cinétiques. Cela implique un état semi fondu de ces particules lors de leur impact.

Une importante différence sur la trajectoire des gouttelettes et sur leur fragmentation a été observée selon le mélange de gaz plasmagène utilisé [100]. La stabilisation de l'interaction suspension / jet de plasma est améliorée en utilisant des gaz plasmagènes créant de faibles oscillations de tension, mélange Ar-He au lieu d'Ar-H<sub>2</sub> [103,107,114]. Ces différentes combinaisons de gaz plasmagènes impliquent donc des qualités de transport différentes entre la suspension et le plasma [114] :



➤ avec un mélange Ar-H<sub>2</sub> (mode restrike), les fluctuations du jet de plasma entraînent de grandes variations du cône de dispersion des gouttelettes puis des particules qui présentent alors des transferts cinétiques et thermiques très différents selon leurs trajectoires ;

➤ avec un mélange Ar-He (mode takeover), l'angle du cône de dispersion est considérablement réduit (15° contre 33° à 64° pour le mode restrike). La pénétration du jet de suspension dans le plasma est ainsi améliorée et celle-ci n'est pas fragmentée dans la région froide en bordure du jet de plasma [104]. Ainsi, les particules sont chauffées et accélérées de façon beaucoup plus homogène.

Les modélisations 3D confirment l'influence des fluctuations de tension. Marchand et al. [112] ont ainsi montré que la fréquence élevée des fluctuations de tension d'arc (5 kHz) et la faible amplitude de fluctuation de cette même tension conduisent à une plus faible dispersion des gouttelettes, et donc à un traitement thermique plus homogène des particules. En effet, les fluctuations impliquent que chaque particule possède sa propre histoire thermique [114] qui dépend de l'instant où elle a pénétré dans le plasma et de sa trajectoire dans celui-ci, en périphérie ou au cœur [116]. Pour cela, les gaz plasmagènes monoatomiques sont préférés. Une autre solution consiste à utiliser une torche tri-cathode qui permet d'obtenir une variation relative de tension inférieure.

Les caractéristiques des particules à l'impact (quantité de mouvement et viscosité) sont les paramètres les plus importants influençant la microstructure du dépôt. Quand l'enthalpie massique du jet de plasma varie, la quantité de mouvement varie considérablement, modifiant ainsi la trajectoire moyenne des particules. Donc la température et la vitesse des particules vont fluctuer à la même fréquence que le pied d'arc anodique [123]. Les dynamiques de l'arc sont une première source de l'élargissement de la distribution des caractéristiques en vol des particules. Ainsi, le taux de dépôt et la microstructure sont affectés. Par exemple, une fluctuation de jet très importante conduit à une augmentation de la porosité et du taux de particules peu ou non fondues [124].

#### **IV.4. La formation du dépôt**

##### **IV.4.1. Le traitement des particules**

Avec une injection dite mécanique, le jet de suspension est fragmenté par les contraintes de cisaillement du jet de plasma même si les effets de charges électriques n'ont jamais été réellement considérés encore à ce jour. La vitesse initiale de la suspension est conservée le long de l'axe de l'injection après sa pénétration dans le plasma. Puis ces

particules sont principalement accélérées par les forces d'entraînement visqueuses du plasma. Cette accélération est proportionnelle à la différence entre les vitesses du plasma et des particules. La viscosité du plasma varie avec l'inverse du nombre de Reynolds et est reliée à la composition du mélange plasmagène, principalement les fractions relatives d'argon et hélium dès lors que l'hydrogène présente une très faible viscosité comparée aux deux autres.

Les comportements dans le plasma des particules solides contenues dans les gouttes dépendent également de leurs capacités à s'agglomérer ou s'agréger. Ces réactions en vol ne sont pas prévisibles car ces agglomérats, éventuellement formés, peuvent dans un second temps soit "exploser" lors de l'évaporation de la phase liquide, soit conserver leur structure. Comme la taille des particules doit être adaptée au transfert thermique du plasma, "l'explosion" de ces agglomérats donne naissance à des particules plus fines qui peuvent être alors éventuellement vaporisées et créer alors des défauts lors de la formation du dépôt si les vapeurs se recondensent. L'enthalpie massique et la composition en gaz du plasma doivent donc être adaptées en fonction de la distribution en taille des particules. Sur un substrat, trois types de particules peuvent ainsi être collectés :

- ✓ les particules fondues (bien traitées) qui forment après écrasement des lamelles bien étalées ;
- ✓ les particules qui ont voyagées aux frontières du plasma sans être fondues et qui conservent la forme de la poudre initiale ;
- ✓ les particules sphériques correspondant à des particules peu fondues qui ont voyagées au cœur du plasma, mais qui se sont resolidifiées avant impact en raison de leur faible inertie après éjection du cœur du plasma sous l'effet des forces de thermophorèse.

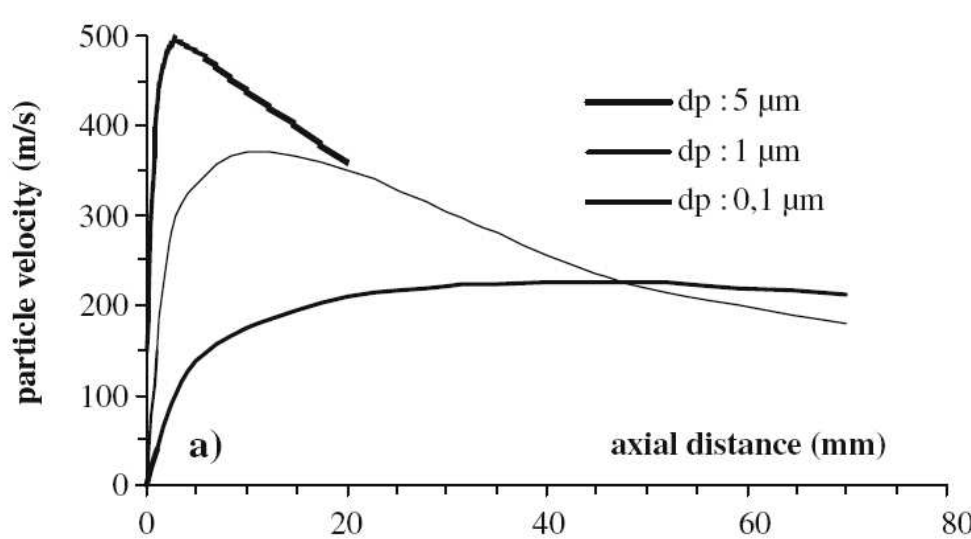
La distribution des tailles des particules joue également un rôle important dans leur traitement thermique. Les petites particules sont fortement accélérées. Très tôt après l'injection dans les régions extérieures au plasma, elles sont entraînées sans avoir pu pénétrer plus profondément dans celui-ci. Cependant, quand la vitesse d'injection est augmentée, réduisant ainsi la force d'entraînement, les particules pénètrent davantage dans le cœur potentiel du plasma. De plus, elles sont plus sensibles aux instabilités du plasma [125]. Un broyage par attrition de la poudre permet de resserrer la distribution des tailles et d'éviter l'agglomération pendant la projection [126].

❖ La vitesse des particules

La vitesse des particules dépend de plusieurs paramètres et tout d'abord de leurs tailles. Pour des tailles de particules comprises entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ , la vitesse maximale est atteinte rapidement contrairement à celle de 5  $\mu\text{m}$  à qui il faut plus de temps du fait d'une plus forte inertie (cf. Figure 28). Le choix et le débit des gaz plasmagènes vont influencer la quantité de mouvement des particules.

❖ Le traitement thermique des particules

Selon les conditions d'injection de la suspension dans le jet de plasma, les particules pénètrent dans les régions chaudes du plasma ou restent en périphérie [127]. Bien que la



**Figure 28 : Vitesse de particules de  $\text{ZrO}_2$  selon leur taille en sortie de tuyère [125]**

la température du plasma puisse être supérieure à 15 000 K dans les régions proches de l'axe du jet, cette température diminue rapidement en s'éloignant de l'axe. Trois zones principales sont identifiées :

- le cœur du jet de plasma ( $T > 8\,000\text{ K}$ ) où les gouttelettes puis les particules subissent les plus grands transferts de chaleur et de mouvement ;
- la plume du jet de plasma ( $3\,000\text{ K} < T < 8\,000\text{ K}$ ) dont les caractéristiques de mouvement et de chaleur sont déjà nettement plus faibles que dans le cœur ;
- la périphérie du jet de plasma où la quantité de mouvement est suffisante pour fragmenter le liquide mais dont la quantité de chaleur est insuffisante devant le temps d'interaction pour assurer un traitement thermique complet des particules, c'est-à-dire les fondre.

Il est donc très important d'injecter la suspension le plus près possible de la sortie de tuyère et de la faire pénétrer dans le cœur du plasma [103]. Les paramètres cruciaux permettant les traitements thermiques des particules sont le flux d'énergie du plasma, la trajectoire des particules et leur temps de résidence dans le plasma. L'énergie est contrôlée par la température du plasma, le mélange plasmagène et la quantité de particules présentes. Quant au temps de résidence, il est influencé par la vitesse et la viscosité du plasma ainsi que la distance de projection [127]. L'augmentation de l'intensité du courant permet d'augmenter la puissance du plasma ce qui entraîne un accroissement de la fraction des particules correctement fondues [109]. La température des particules est conditionnée par la fraction de particules dans la suspension et leurs tailles [128].

#### **IV.4.2. La formation du dépôt**

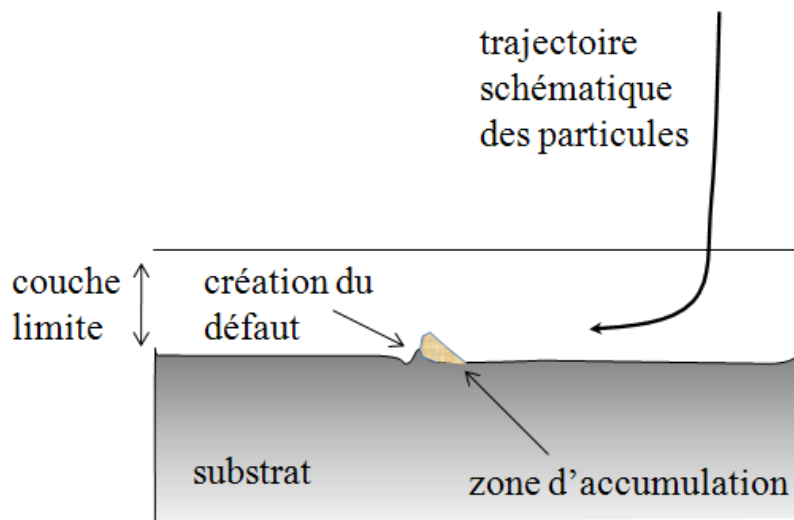
Les lamelles formées à partir de particules sub-micrométriques ou nanométriques ont habituellement la forme dite de "crêpe" [129]. Toutefois, de nombreuses petites particules ne se déforment pas à l'impact du fait de leur trop faible quantité de mouvement ou bien car elles se sont resolidifiées avant leurs impacts. La solidification des particules fondues se produit simultanément à leur déformation, et des cristaux colonnaires sont formés au sein de la lamelle [129]. Le taux d'écrasement des lamelles est toutefois inférieur à celui des lamelles issues de l'impact de particules micrométriques. Les dépôts sont formés par la juxtaposition de cordons successifs dont la partie centrale (dense et constituée de lamelles) correspond aux particules qui ont été traitées au cœur du jet de plasma et dont les bords (poreux et constitués de particules sphériques) sont formés de particules ayant été mal traitées [130]. Ces dernières sont à l'origine de décohésion entre les passes successives [100].

##### *❖ Application à l'alumine*

Les dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS présentent souvent une structure granulaire. En surface, une structure en îlot est présente. Ceux-ci sont composés de particules fondues, infondues et resolidifiées. Les principales causes de cette structure singulière sont [131] :

- ✓ les fluctuations du jet de plasma impliquant des traitements thermiques différents des particules comme il l'a été présenté précédemment ;
- ✓ la distribution granulométrique de la poudre où grosses et petites particules ne subissent pas le même traitement thermique ;
- ✓ les gradients thermiques au sein du plasma qui induisent différentes histoires thermiques selon la trajectoire de la particule.

Les dépôts peuvent présenter des défauts en forme de cône délimités par des régions poreuses qui se développent dans toute l'épaisseur du dépôt. Ces cônes se traduisent sous forme de bosses en surface. Ces défauts prennent naissance généralement au fond des vallées de la surface rugueuse du substrat. Leur origine est attribuée à un effet d'ombrage induit par ces singularités de surface [132]. En effet, les particules les plus petites sont en partie entourées radialement par la couche limite se développant au voisinage de la surface du substrat lors du passage de la torche plasma. En conséquence, ces particules n'impactent pas la surface orthogonalement à celle-ci. Il s'en suit le développement de défauts d'empilement comme schématisé sur la Figure 29.



**Figure 29 : Représentation schématique de la création de défauts**

#### **IV.4.3. L'influence des paramètres de projection sur la structure du dépôt**

##### **a. L'influence de la suspension et de son injection**

Concernant le liquide porteur, les dépôts réalisés avec une suspension à base d'alcool présentent une meilleure cohésion qu'avec l'utilisation d'une suspension aqueuse [133]. En matière de particules, l'augmentation de la charge massique de poudre dans la suspension diminue la vitesse et la température des particules mais augmente l'épaisseur moyenne déposée par passe. La diminution de la température des particules conduit à la formation de lamelles plus épaisses du fait d'une viscosité plus grande et une plus faible quantité de mouvement réduisant leur étalement [128]. A l'opposé, la diminution de la charge en poudre de la suspension entraîne une diminution des particules impactant sur le substrat mais améliore leur étalement. Bien que l'enthalpie massique nécessaire dans ce cas pour leur

traitement soit plus faible, l'effet le plus prépondérant est un meilleur transfert thermique et une augmentation de la quantité de mouvement [134]. Ainsi, la charge en poudre doit être optimisée afin d'avoir une déviation lors de la fragmentation la plus faible possible et un traitement des particules suffisant et homogène [135].

L'épaisseur déposée par passe est supérieure quant à elle avec l'augmentation de la charge de la suspension mais la densité des dépôts diminue en contre partie [134,136]. Par exemple, pour des suspensions d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec des charges en poudre de 20% ou plus, le dépôt est peu cohésif du fait de la plus grande fraction de particules mal traitées par le jet de plasma [135].

### **b. L'influence de la cinématique de projection**

Du fait des faibles inerties des particules sub-micrométriques, la distance de projection doit être réduite. En effet, avec l'augmentation de la distance de projection, le nombre de particules impactant le substrat diminue [134], diminuant le taux de dépôt [109]. De plus, le dépôt résultant est moins cohésif [131,134,135]. En étudiant la hauteur des cordons déposés, il apparait qu'elle diminue avec l'augmentation de la distance de projection (correspondant à une diminution du rendement de dépôt) [137]. La vitesse relative entre la torche et le substrat, appelée vitesse de projection, ne doit être quant à elle ni trop grande ni trop petite [135]. Elle influe sur les contraintes thermiques au sein du dépôt tout comme sur sa densité [134].

La distance de projection est un paramètre clé dans les transformations de phase de l'alumine [138] qui peuvent être attribuées au procédé particulier de la projection de suspension [139]. En effet pour de plus courtes distances de projection (30 à 40 mm), le substrat (ou dépôt en cours de réalisation) se trouve à l'extrémité de la plume du plasma, où il subit des flux convectifs du jet beaucoup plus élevés ( $\times 10$ ) par rapport à ceux existant à une plus grande distance (100 mm en APS). Ainsi, ce traitement thermique peut engendrer des transformations de la phase métastable  $\gamma$  en phase stable  $\alpha$ . La Figure 30 montre que pour de faibles vitesses d'impact de particules, la phase  $\alpha$  est formée, alors que pour des grandes vitesses, c'est la phase  $\gamma$  qui l'est. Pour des plus grandes vitesses d'impact, les lamelles sont plus larges et de plus faibles épaisseurs. La grande surface de contact avec le substrat permet alors une augmentation du taux de refroidissement favorisant la formation de la phase  $\gamma$ .

A noter que comme en projection plasma conventionnelle (APS), le préchauffage du substrat est nécessaire afin d'optimiser l'étalement des particules (cf. Figure 31) pour leur conférer une meilleure adhérence [140].

### a. L'influence de la composition du plasma

Selon les gaz plasmagènes utilisés, les processus de fragmentation et vaporisation sont différents et les particules ne subissent pas les mêmes traitements thermiques. Cela dit, l'influence sur la microstructure des dépôts n'est pas encore complètement comprise et de multiples travaux sont encore nécessaires. En effet, un mélange Ar-H<sub>2</sub> conduit à un dépôt d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus dense que pour un mélange Ar-He selon Tingaud et al. [131], pouvant s'expliquer par un meilleur transfert thermique alors que d'autres travaux proposés par Toma et al. montrent l'inverse [133]. Dans ce dernier cas, l'explication avancée est la fluctuation du plasma à laquelle sont sensibles les phénomènes de pénétration et de fragmentation de la suspension.

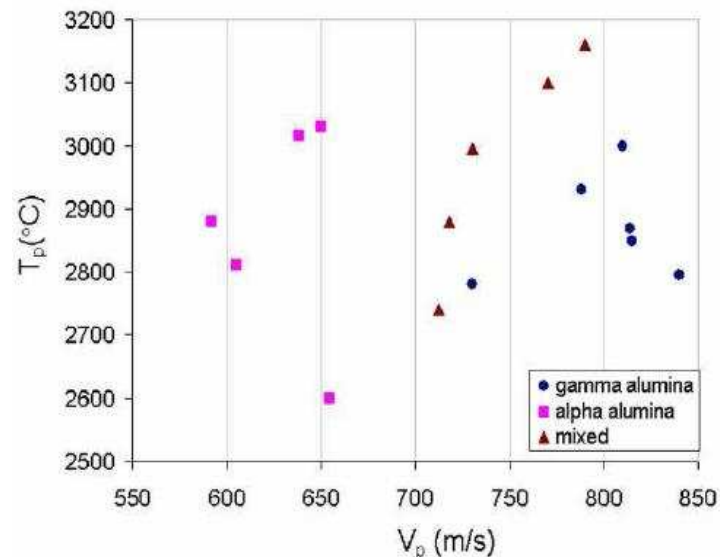


Figure 30 : Formation des phases d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au sein du dépôt en fonction de l'état des particules en vol [141]

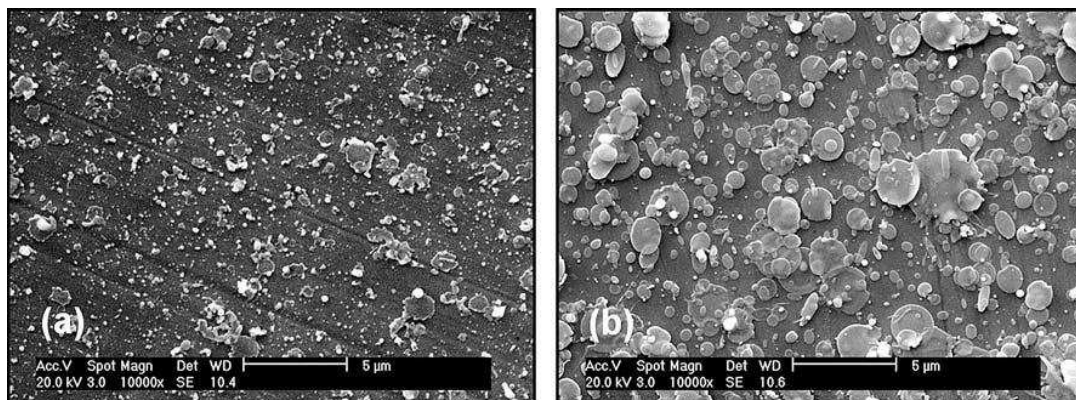


Figure 31 : Influence du préchauffage du substrat sur l'étalement de particules de ZrO<sub>2</sub> : a) ambient et b) 600 K [100]

La projection plasma est un procédé simple par le principe mais complexe par la présence d'un grand nombre de paramètres opératoires extrinsèques (pilotés directement) et intrinsèques (pilotés indirectement) couplés de manière linéaire entre eux [142]. La Figure 32 esquisse les principales corrélations existantes [143].

#### **IV.5. Les matériaux et leurs applications**

La plupart des matériaux mis en œuvre jusqu'à présent par projection plasma de suspensions sont des oxydes tels que  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ . Des travaux sur les carbures, notamment WC-Co, ont montré la difficulté à conserver le matériau à l'issue de la projection du fait de sa décomposition en vol en carbures sous-stœchiométriques. Les principales applications envisagées à ce jour sont les électrolytes pour les piles à combustible à haute température, les barrières thermiques, la photocatalyse, la résistance à l'usure, etc. Le Tableau 5 suivant recense les principaux travaux publiés.

**Tableau 5 : Dépôts étudiés en projection plasma de suspensions et applications visées**

<b>Applications</b>	<b>Matériaux</b>	<b>Références</b>
SOFC	$ZrO_2$ , YSZ, Pérovskite	106-107-109-113-116-125-126-127-136-143-144-145-146-147-148-149
Barrières thermiques	YSZ, $Al_2O_3$ - $ZrO_2$	132-146
Photocatalyse	$TiO_2$	129-133-150-151
Résistance à l'usure	WC-Co	152
	$Al_2O_3$	113-131-133-144-146
	$Al_2O_3$ - $ZrO_2$	128-132-135

### **V. Les oxydes céramiques**

#### **V.1. L'alumine ( $Al_2O_3$ )**

L'alumine, ou  $Al_2O_3$ , est un matériau rencontré en quantité abondante sur terre. C'est une céramique très utilisée dans l'industrie [153] en raison de ses propriétés : stabilité chimique, dureté élevée, réfractarité.

L'alumine présente de très nombreuses variétés allotropiques stables ( $\alpha$ ), métastables ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\chi$ ) et amorphes. Les phases métastables peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium  $Al(OH)_3$  (gibbsite, bayerite) ou  $Al(OOH)$  (boehmite, diaspore). Les phases  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\kappa$  sont présentes pour de l'alumine pure tandis que les autres ( $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\chi$ ) ne le sont uniquement qu'en présence d'ajouts tels que  $ZrO_2$ , des silicates et des alcalins. La Figure 33 présente les températures de transition des phases  $Al_2O_3$ .



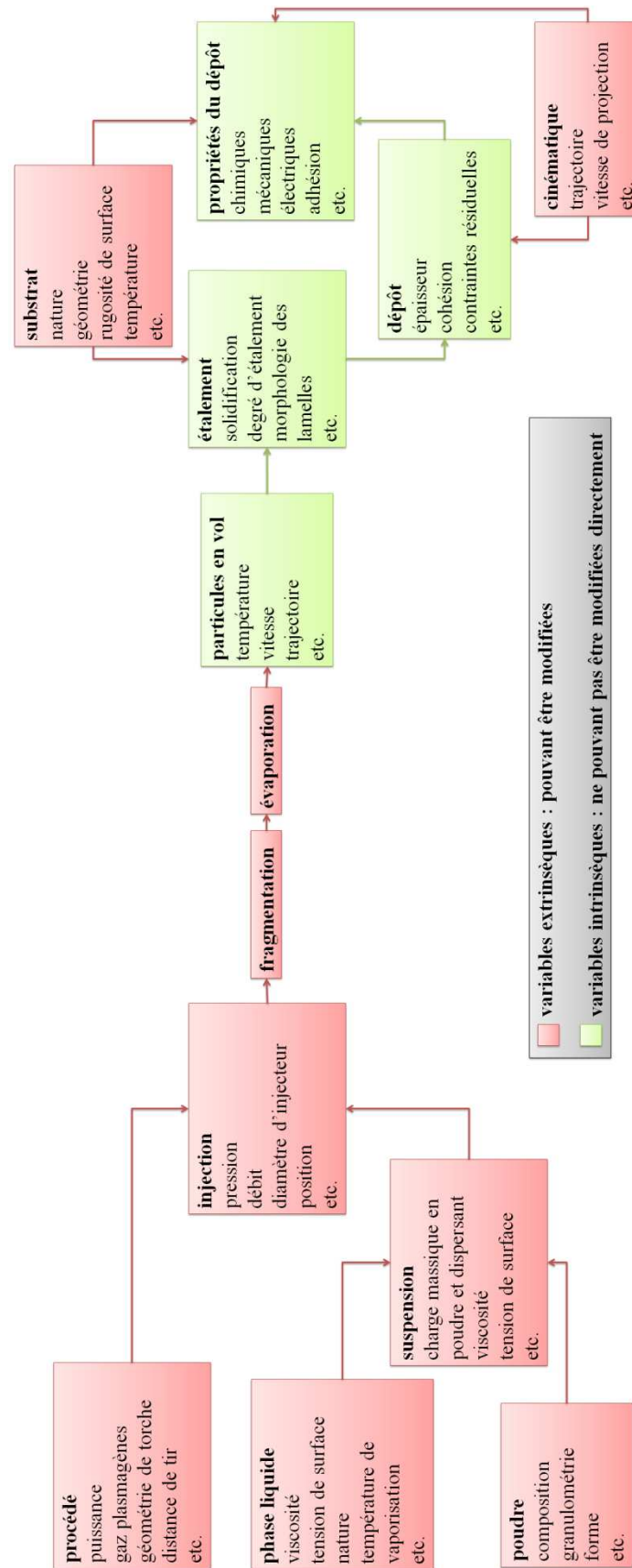
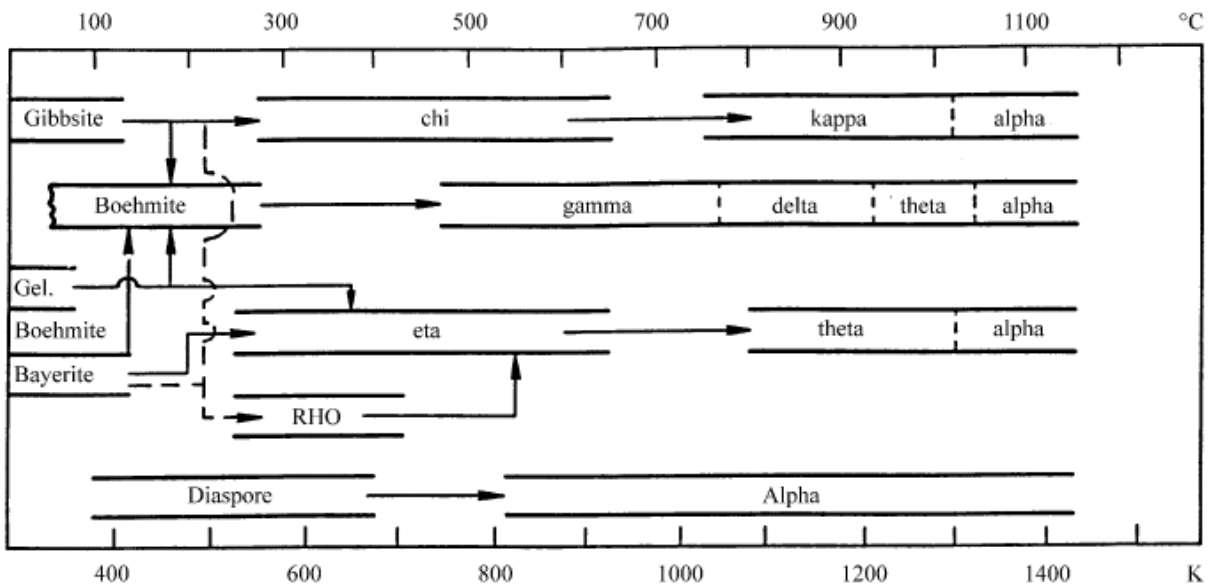


Figure 32 : Ensemble des variables existantes sur le procédé de projection plasma de suspensions [143]



**Figure 33 : Transformations thermiques des phases de l'alumine [154]**

### V.1.1. Les propriétés

L'alumine est l'une des céramiques la plus utilisée pour une application de résistance à l'usure. Cependant, elle possède d'autres propriétés (cf. Tableau 6) qui lui ouvrent d'autres domaines d'applications :

- ✓ coefficient thermique élevé, faible expansion thermique, résistance à la compression → bonne résistance aux chocs thermiques : creuset de fours, tubes et gaines de thermocouples ;
- ✓ bonne isolation électrique à températures élevées, bonne résistance à l'usure et excellente dureté → résistance aux attaques chimiques : robinets tournants, pompes à piston et outils d'étirage profond ;
- ✓ bonne conductivité thermique → support d'éléments chauffant ;
- ✓ grande résistivité électrique → isolant électrique ;
- ✓ grande dureté, bonne résistance à l'usure → matériau pour broyage et abrasion ;
- ✓ bonne transparence → utilisation pour les lentilles optiques haute température.

**Tableau 6 : Quelques propriétés de l'alumine [155]**

<b>Caractéristiques physiques</b>	
Masse volumique	3,9 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Caractéristiques mécaniques</b>	
Constante diélectrique	9,0-10,1
Résistance diélectrique	10-35 kV.mm <sup>-1</sup>
<b>Caractéristiques thermiques</b>	
Chaleur spécifique à 25°C	850-900 J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup>
Conductivité thermique à 20°C	28-35 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Coefficient de dilatation thermique 20-1000°C	8,0 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Température de fusion	2100°C
Température maximale d'utilisation continue	1800°C
<b>Caractéristiques mécaniques</b>	
Dureté Vickers	1500-1650
Dureté Knoop	2100
Limite à la rupture en cisaillement	300-400 GPa
Limite à la rupture en compression	2200-2600 MPa
Limite à la rupture en traction	260-300 MPa

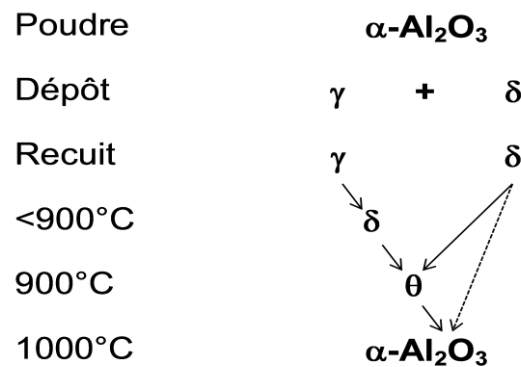
### **V.1.2. La projection plasma d'alumine**

De l'état de poudre à celui de dépôt, l'alumine projetée subit différentes transformations de phases. Initialement, elle est bien souvent pure et sous la forme d'une seule phase, généralement  $\alpha$ . Au sein du dépôt, elle se retrouve la plupart du temps sous la forme d'une combinaison de phase  $\alpha / \gamma$ , mais il peut y avoir également la présence d'autres phases comme  $\delta$  et  $\theta$ . Lors de la projection de la poudre, l'alumine va être soumise à une histoire thermique complexe très rapide (inférieure à 1 ms dans la plupart des cas considérés en projection thermique) caractérisée par plusieurs étapes : traitement dans le jet de plasma (fusion et accélération puis refroidissement et décélération), étalement sur le substrat et solidification puis traitement thermique lors du passage du jet de plasma lors du dépôt.

Les particules ayant pénétrées dans le jet de plasma vont être chauffées jusqu'à fusion dans le meilleur des cas. Selon l'enthalpie massique et la densité de quantité de mouvement du plasma, la trajectoire et le traitement thermique des particules injectées varient. Le dépôt se forme alors à partir de particules fondues, infondues et / ou resolidifiées. La fraction de particules infondues augmente avec la diminution de l'énergie du plasma ou du temps de résidence des particules au sein de celui-ci. Elles créent des porosités en raison de leur non étalement. Les dépôts réalisés par projection plasma sont principalement formés de la phase  $\gamma$ .

Les travaux de McPherson [81,95,156,157] ont montré que l'origine provenait de la faible énergie de nucléation de la phase  $\gamma$  (quand les particules fondues sont rapidement solidifiées). La présence de la phase  $\alpha$  dans le dépôt est liée à l'existence de nucléis  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  introduits au sein du dépôt par des particules partiellement fondues. Leurs centres peuvent aussi jouer le rôle d'un nucléide pour la formation de la phase  $\alpha$ , augmentant le volume de cette phase après la projection [158]. Par ailleurs, la phase  $\alpha$  peut se transformer en  $\gamma$  durant la formation du dépôt du fait du recuit produit par l'empilement des différentes couches.

La Figure 34 résume un exemple d'évolution des phases d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température de traitement. A partir d'une composition  $\gamma / \delta$ , le revêtement est recuit à  $900^\circ\text{C}$  pour se composer de la phase  $\theta$ . A  $1000^\circ\text{C}$ , la phase  $\alpha$  apparaît uniquement.



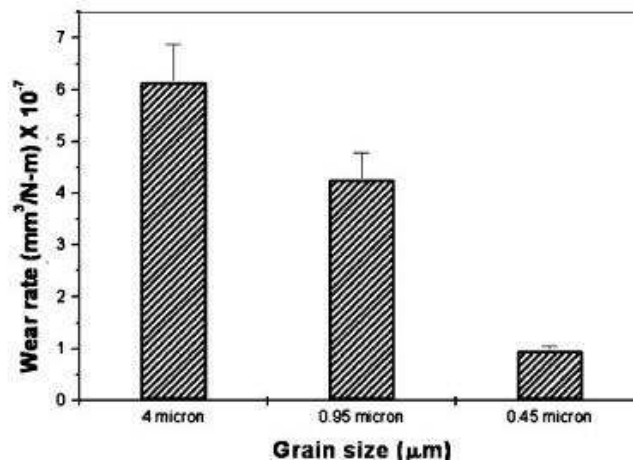
**Figure 34 : Transformations des phases d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors du recuit [158]**

Afin d'ajuster la proportion de la phase  $\alpha$  au sein du dépôt à l'issue de la projection, il est toujours possible d'ajouter à la poudre précurseur un additif alphasgène ou alphaphage. Celui-ci va permettre d'augmenter ou de diminuer la température de changement de phase. L'ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  va ainsi l'augmenter. Au contraire, cela va la diminuer avec la présence de  $\text{TiO}_2$  [159]. Ces différentes phases influent sur la microstructure du dépôt mais aussi sur leurs propriétés. L'augmentation de la quantité d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  augmente le module élastique du dépôt [160].

Les propriétés du dépôt dépendent de sa microstructure, elle même dépendant des conditions de projection. La poudre injectée va subir un traitement thermique qui va se répercuter sur la morphologie du dépôt et ses caractéristiques et performances. Les paramètres particulièrement influant sont la teneur en hydrogène du mélange de gaz plasmagène [161,162], la puissance de la torche [163], la rugosité et la température du substrat [164,165], la taille des poudres [166,167], la distance de projection [165] ou bien encore la pénétrations

des particules dans le jet de plasma [163,167].

Les structures créées (densité de microfissures inter et intra-lamellaires, taux de particules infondues et taux de porosité globulaire) ont un effet sur les propriétés mécaniques. Ces propriétés sont alors dites apparentes. La résistance des matériaux à l'usure abrasive est corrélée avec la dureté, au module apparent d'Young et / ou aux contraintes résiduelles. Les performances de résistance à l'usure des dépôts plasma d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dépendent donc des valeurs de contraintes résiduelles au sein de celui-ci. L'introduction de contraintes de compression permet une meilleure résistance à l'usure [168]. Cette dernière ne dépend pas seulement de la dureté mais aussi fortement de la ténacité du dépôt (rapport H/K ou H/E) [169]. Le traitement thermique a posteriori d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  élimine au sein des lamelles les fissures [170], améliorant la solidité et la ténacité du dépôt. Enfin, la diminution de la taille caractéristique de la structure améliore la résistance à l'usure [171] comme le montre la Figure 35.



**Figure 35 : Variation moyenne du taux d'usure de dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ayant différentes tailles de grains [171]**

Les mécanismes d'usure des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont des réactions tribochimiques, des cassures inter-granulaires, des arrachements de grains, des déformations plastiques [172], etc. Tous ces phénomènes dépendent de la nature du matériau et des conditions de test appliquées. Le délaminage des lamelles faiblement liées entre elles [173] provient de la mauvaise cohésion favorisant l'apparition de fissures et leurs propagations. La déficience de cohésion peut prendre la forme de pores inter-lamellaires dus à la solidification rapide des particules les unes sur les autres. Ces défauts peuvent trouver également dans leurs origines la présence de particules infondues ou semi-fondues qui peuvent être identifiées par la présence de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [164,168]. La phase  $\gamma$  apparaît quand à elle lors de la trempe rapide de l'alumine, et est synonyme de la présence de particule bien fondues et étalées sous forme de lamelles.

L'ensemble de ces imperfections conduisent à l'augmentation de la porosité et à la diminution de la force des liaisons inter-lamellaires [163]. Il en résulte une inhomogénéité du dépôt qui a pour conséquence une variation des propriétés, notamment de la dureté en fonction de la localisation de l'indentation [166,168] : sur une lamelle, une interface, un groupe de lamelles, une porosité. L'arrangement spatial et topologique des pores apparaît donc très important pour prédire la dureté des dépôts [174]. En ajustant les paramètres opératoires, et notamment la puissance dissipée dans le jet de plasma, il est possible de modifier le traitement des particules et donc la morphologie du dépôt [165].

Dans ce travail, le choix s'est porté sur l'alumine pour les raisons suivantes :

- ✓ son abondance : les minerais contenant de l'alumine représentent environ 15% de la croûte terrestre ;
- ✓ son prix peu élevé par rapport à certains composites ( $\sim 320 \text{ \$} \cdot \text{tonne}^{-1}$ ) ;
- ✓ sa résistance à l'usure élevée [175,176].

Cependant, l'alumine présente des inconvénients comme un coefficient de frottement élevé quels que soient le matériau antagoniste (de l'ordre de 0,8) et sa fragilité. Pour les contrecarrer, la diminution de l'échelle de la structure des dépôts, et l'addition de renforts seront les voies développées dans ce travail.

## **V.2. Les renforts**

Afin d'optimiser les valeurs des propriétés et donc les performances des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , des phases secondaires doivent être incorporées dans la matrice pour "éliminer" les défauts intrinsèques du matériau de base retenu. Les phases secondaires sélectionnées dans ces travaux sont présentées ci-après [177] :

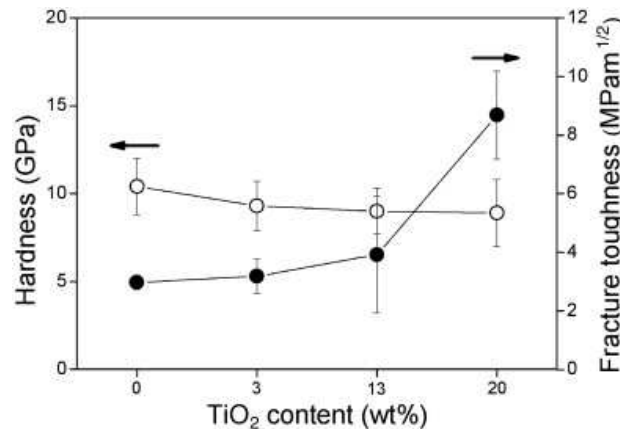
- ✓  $\text{TiO}_2$  pour augmenter la ténacité des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;
- ✓  $\text{ZrO}_2$  pour augmenter leur résistance à la fissuration ;
- ✓ SiC pour augmenter leur résistance à l'usure abrasive ;
- ✓ h-BN pour diminuer leur coefficient de frottement.

### **V.2.1. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )**

Le dioxyde de titane est un matériau composé d'oxygène et de titane. Il se présente naturellement sous trois formes cristallines : la brookite, l'anatase et le rutile. Les structures anatase et rutile sont des empilements compacts. Le rutile est la structure la plus

thermodynamiquement stable. Elle est donc la forme la plus utilisée. Anatase et rutile se réarrangent à des températures comprises entre 973 et 1173 K.

Comparé à l'alumine, le dioxyde de titane a l'avantage d'avoir un module d'Young plus faible, 230 GPa contre 300 à 400 GPa pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ainsi l'ajout de  $\text{TiO}_2$  (13% en masse notamment) dans une matrice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permet une amélioration de la ténacité du dépôt [178-180] (cf. Figure 36).



**Figure 36 : Evolution de la dureté et de la ténacité d'un dépôt composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  en fonction de la teneur en  $\text{TiO}_2$  [178]**

### V.2.2. La zircone ( $\text{ZrO}_2$ )

Les cristaux d'oxyde de zirconium s'organisent en structures cristallines qui peuvent être de forme cubique (phase cubique), de forme de prisme droit à côté rectangulaire (phase tétragonale), de forme de prisme déformé à côté parallélépipédique (phase monoclinique). Ces trois formes allotropiques se forment à des températures différentes. Ainsi, la zircone cristallise dans :

- ✓ le système monoclinique à température ambiante ;
- ✓ le système tétragonale à 1100°C et au delà ;
- ✓ le système cubique à 2300°C et jusqu'à la température de fusion (2750°C).

Seule la phase tétragonale permet d'obtenir une céramique aux propriétés mécaniques satisfaisantes. La phase monoclinique conduit en effet à un affaiblissement des performances mécaniques et peut contribuer à diminuer la cohésion entre les grains de la céramique dit transformation martensitique [181]. Sa proportion doit donc être la plus faible possible. Les modifications de structure induisent des contraintes dans le matériau provoquant des fractures. Pour éviter cela, la phase tétragonale, celle qui a les meilleurs propriétés mécaniques, est

stabilisée habituellement à température ambiante avec de l'oxyde d'yttrium.

Le bénéfice que peut apporter la zircone à la matrice d'alumine est une meilleure résistance à la flexion (cf. Tableau 7). La présence de  $ZrO_2$  augmente la résistance devant la propagation de la fissure par un phénomène d'absorption des contraintes. Les cristaux maintenus artificiellement en phase quadratique par la présence de l'yttrine profitent de l'énergie apportée par la contrainte pour revenir à la phase monoclinique et absorbent cet apport d'énergie d'où une ténacité élevée du matériau qui lui confère un très bon comportement face à la fissuration (cf. Figure 37). Le Tableau 8 présente quelques propriétés et applications de la zircone.

**Tableau 7 : Comparaison de quelques propriétés mécaniques de  $ZrO_2$  et  $Al_2O_3$**

	$ZrO_2$	$Al_2O_3$
<b>Dureté (GPa)</b>	14	25
<b>Résistance à la flexion (MPa)</b>	800-1500	380
<b>Module d'Young (GPa)</b>	200	300-400
<b>Ténacité (<math>MPa \cdot m^{1/2}</math>)</b>	7-13	2-3

**Tableau 8 : Propriétés et applications de la zircone**

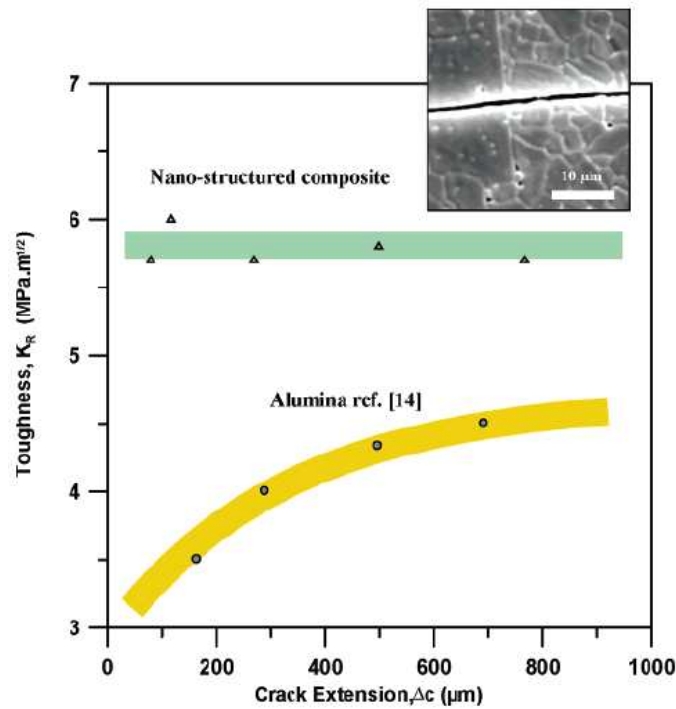
<b>Propriétés</b>	<b>Applications</b>
Excellentes propriétés mécaniques aux températures élevées	Creusets
Conductivité thermique faible à température ambiante	Buses de coulée
Conducteur électrique à $T > 1000^\circ C$	Eléments chauffants
Grande dureté	Revêtement thermique
Bonne résistance à l'usure	Conducteurs ioniques
Bonne inertie chimique	

### **V.2.3. Le carbure de silicium (SiC)**

Le carbure de silicium (SiC), aussi connu sous le nom de carborundum ou de moissanite, est une céramique composée de silicium et de carbone. Il est extrêmement rare à l'état naturel. Le SiC possède deux polymorphes :

- ✓ pour des températures supérieures à  $2\ 000^\circ C$  : le SiC alpha avec une structure hexagonale, la forme la plus stable thermodynamiquement est obtenue ;
- ✓ pour des températures inférieures : le SiC bêta est formé avec une structure cubique face centrée.





**Figure 37 : Comparaison de la résistance à la fissuration entre un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et un dépôt composite d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [182]**

L'ajout de SiC dans la matrice est motivée par sa plus grande dureté ce qui lui confère une meilleure résistance à l'usure (cf. Tableau 9). Ce matériau peut également être utilisé comme outil de coupe ou résistance chauffante (cf. Tableau 10).

**Tableau 9 : Comparaison de quelques propriétés mécaniques du SiC et  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

	SiC	$\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Dureté (GPa)</b>	28-33	25
<b>Résistance à la flexion (MPa)</b>	610	380
<b>Module d'Young (GPa)</b>	410	300-400
<b>Ténacité (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>	4-6	2-3

**Tableau 10 : Propriétés et applications du SiC**

Propriétés	Applications
Grande dureté	Résistances chauffantes
Bonne résistance aux chocs thermiques	Usinage, outils de coupe
Grande conductivité thermique	Support de catalyseur
Faible dilatation thermique	Pièces de frottement
Excellente inertie chimique	Réfractaires

#### V.2.4. Le nitrure de bore hexagonal (h-BN)

Le nitrure de bore est un composé chimique du bore et de l'azote, de formule chimique brute BN. Il existe sous trois formes polymorphes :

➤ le nitrure de bore alpha à structure hexagonale, plus connu sous le nom de nitrure de bore hexagonal, h-BN. Il est utilisé pour ses propriétés tribologiques et thermiques. Cette couche permet une relative lubrification en raison de sa capacité à être cisailée entre les plans de plus forte densité atomique ;

➤ le nitrure de bore bêta, qui est le plus dur et le plus dense des trois formes, à structure cubique comme le diamant ;

➤ le nitrure de bore pyrolytique.

L'incorporation de nitrure de bore a pour principal but l'amélioration du coefficient de frottement du dépôt. Le Tableau 11 présente d'autres de ses propriétés. Outre la lubrification, ce matériau peut être employé comme isolant électrique ou gaine de thermocouple par exemple (cf. Tableau 12).

**Tableau 11 : Comparaison de quelques propriétés mécaniques du BN et  $Al_2O_3$**

	BN	$Al_2O_3$
Résistance à la flexion (MPa)	50	380
Module d'Young (GPa)	20-35	300-400

**Tableau 12 : Propriétés et applications du BN**

Propriétés	Applications
Haute conductivité thermique	Creuset pour la fonderie
Résistance aux chocs thermiques	Gaine de thermocouple
Inerte chimiquement	Support de résistance
Facilement usinable	Isolant électrique haute température
Faible dilatation thermique	Lubrifiant à haute température

Ce travail a pour motivation principale la réalisation de dépôts céramiques à performances tribologiques par projection plasma de suspensions. Le but est de concevoir des revêtements visant à remplacer ceux utilisés actuellement sur les pièces de moteur automobile. En effet, les dépôts actuels sont relativement coûteux du fait d'une composition assez complexe. De plus, ils ont un impact certain sur l'environnement. Les céramiques et notamment l'alumine, sont des matériaux abondants, dont peu coûteux, et relativement

"propres". C'est pourquoi il serait intéressant de les utiliser en remplacement. Un inconvénient est leurs plus mauvaises performances tribologiques par rapports aux dépôts actuels tels que WC-Co. Mais, une tendance se dessine de nos jours : la diminution de l'échelle de la structure des dépôts dans le but d'accroître les performances. Ainsi, en réalisant des revêtements céramiques à structure plus fine (sub-micrométrique voire nanométrique), il pourrait être possible d'améliorer les performances tribologiques de l'alumine. Mais encore, l'ajout d'autres matériaux céramiques dans la matrice d'alumine pourrait accroître encore ces performances avec pour objectif, l'obtention de résultats comparables aux dépôts actuels.

### **Références : Le contexte de l'étude**

1. H. Czichos, Tribology: a systems approach to the science and technology of friction, lubrication, and wear, Tribology series vol. 1, Pub. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, (1978), 400 p.
2. J. M. Georges, Frottement, usure et lubrification : La tribologie ou science des surfaces, Pub. CNRS Editions, Paris, France, (2000), 424 p.
3. S. C. Tung, M. L. McMillan, Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future, Tribol. Inter., 37 (2004), pp. 517-536
4. Q. Xue, Y. Zhang, J. Li, Development of industrial tribology in China, Tribology Online, 2(1) (2007), pp.10-13
5. M. F. Ashby, D. R. H. Jones, Matériaux 1 : Propriétés, applications et conception, Pub. Dunod, Paris, France, Sciences Sup, 388 p.
6. C. Cabal, C. Gatignol, *Rapport "Définition et implications du concept de voiture propre"*, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, N° 2757 (2005), 364 p.
7. Y. Enomoto, T. Yamamoto, New materials in automotive tribology, Tribol. Lett., 5(1) (1998), pp. 13-24
8. Total, Les lubrifiants de demain, [en ligne], Disponible sur : [http://www.total.com/static/fr/medias/topic31/Total\\_2003\\_fdr08\\_Lubrifiants\\_demain.pdf](http://www.total.com/static/fr/medias/topic31/Total_2003_fdr08_Lubrifiants_demain.pdf)
9. C. M. Taylor, Automobile engine tribology-design considerations for efficiency and durability, Wear, 221(1) (1998), pp. 1-8
10. J. Ayel, Usure dans les moteurs, [en ligne], Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/TI-bm2753.pdf>
11. K. Holmberg, A. Matthews, Coatings tribology – Properties, mechanisms, techniques and

- applications in surface engineering, Tribology and interface engineering series n°56, Pub. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, (2009), 560 p.
12. R. Gras, Tribologie, Principes et solutions industrielles, L'usine nouvelle, Pub. Dunod, Paris, France, (2008), 321 p.
  13. J. Ayel, Lubrifiants - Propriétés et caractéristiques, [en ligne], Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr/download/b5344/1/lubrifiants.html>
  14. J. Ayel, Lubrifiants - Constitution, [en ligne], Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr/book/bm5341/lubrifiants.html>
  15. Valbiom, Lubrifiants - Risques environnementaux et pour la santé des utilisateurs, [en ligne], Disponible sur : <http://www.valbiom.be/files/gallery/lubrifiantsrisques1196086352.pdf>
  16. B. Bhushman, Modern tribology handbook Volume 1 and 2, Pub. CRC Press, Boca Raton, NC, USA, (2001), 1760 p.
  17. Impact économique du frottement et de l'usure, [en ligne], Disponible sur : <http://www.frottement-et-usure.com/depart/enjeux.asp>
  18. H. Yamagata, The science and technology of materials in automotive engines, Pub. Woodhead Publishing, Ed. CRC press, 2005, 318 p.
  19. X. J. Zhang, C. L. Gui, An intelligent system for tribological design in engines, Tribology and interface engineering series n°46, Pub. Elsevier, Ed. B. J. Briscoe, 2004, 200 p.
  20. K. Shinji, Piston ring, Brevet JP, 62.058.050, (1987)
  21. J. Avelar Araujo, Piston ring for internal combustion engine, Brevet WO, 2.009.155.677, (2009)
  22. P. Andersson, J. Tamminen, C.-E. Sandström, Piston ring tribology, A literature survey, VTT Research notes 2178, Espoo 2002, Pub. Julkaisija – Utgivare, 2002, 105 p.
  23. W. Issler, Method for coating piston rings for internal combustion engine, Brevet US, 7.341.648, (2008)
  24. A. Neville, A. Morina, T. Haque, M. Voong, Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies, Tribol. Inter., 40(10-12) 2007, pp. 1680-1695
  25. E. P. Becker, Trends in tribological materials and engine technology, Tribol. Inter., 37(7) 2004, pp. 569-575
  26. A. Neville, A. Morina, T. Haque, M. Voong, Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives – How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies, Tribol. Inter., 40, 2007, pp. 1680-1695

27. L. D. Soon, L. D. Phill, L. J. Yeop, Coating method of piston skirt for automobile, Brevet KR, 20.070.081.566, (2007)
28. R. Gadow, D. López, A. Candel, Ceramic and cermet coatings for cylinder liner in ultra light weight engines - Novel processing and manufacturing of ceramic layer composites, *Adv. Sci. Technol.*, 45 2006, pp. 1330-1335
29. G. Barbezat, , Brevet EP, 1.340.834, (2009)
30. K. Bobzin, F. Ernst, J. Zwick, T. Schlaefler, D. Cook, K. Nassenstein, A. Schwenk, F. Schreiber, T. Wenz, G. Flores and M. Hahn, Coating bores of light metal engine blocks with a nanocomposite material using the plasma transferred wire Arc thermal spray process, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(3) 2008, pp. 344-351
31. Cylinder components – Properties, applications, materials, Ed. Malhe GmbH, 2010, 130 p.
32. K. Bewilogua, G. Bräuer, A. Dietz, J. Gäbler, G. Goch, B. Karpuschewski, B. Szyszkaa, Surface technology for automotive engineering, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 58(2) 2009, pp. 608-627
33. A. J. Hun, O. J. Seok, Regenerating method of crankshaft for automobile, Brevet KR, 20,020,086,151, (2002)
34. S. D. A. Lawes, S.V. Hainsworth, M.E. Fitzpatrick, Impact wear testing of diamond-like carbon films for engine valve-tappet surfaces, *Wear*, 268(11-12) 2010, pp. 1303-1308
35. J. H. Seo, B. C. Na, J. Y. Kim, S. U. Park, Y. M. Lee, H. C. Kim, B. H. Lee, D. S. Lim, A study on the tribological behavior of valve train system by low friction coating, *Adv. Mater. Res.*, 47-50 2008, pp. 1470-1473
36. P. M. Martin, Handbook of deposition technologies for film and coatings, 3<sup>rd</sup> Edition, Pub. Elsevier Inc., 2010, 912 p.
37. R. Chattopadhyay, Surface wear: analysis, treatment, and prevention, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, (2001), 307 p.
38. G. Miquel, *Rapport sur “ Les effets des métaux lourds sur l’environnement et la santé ”*, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, N° 2979 (2001), 365 p.
39. J. Vetter, G. Barbezat, J. Crummenaur, J. Avissar, Surface treatment selections for automotive applications, *Surf. Coat. Technol.*, 200(5-6) (2005), pp. 1962-1968
40. D. M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control, Pub. Noyes Publications, William Andrew Publishing, Norwich, NY, USA, (1998), 949 p.

41. E. R. Booster, Tribology data handbook, Pub. CRC Press, Boca Raton, NC, USA, (1997), p. 582
42. K. O. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, B. Sartwell, The replacement of electroplating, Surf. Coat. Technol., 81(1) (1996), pp. 99-105
43. M. U. Schoop, Improvements in or connected with the coating of surfaces with metal, applicable also for soldering or uniting metals and other materials, Brevet EN 5,712, 26/01/1911
44. M. U. Schoop, Apparatus for spraying molten metal and other fusible substances patent, Brevet US 1,133,507, 30/03/1915
45. J. R. Davis, Handbook of thermal spray technology, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, (2004), 338 p.
46. K. U. Kainer, Metal matrix composites: custom-made materials for automotive and aerospace engineering, Pub. Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne, (2006), 314 p.
47. T. Lampe, S. Eisenberg, E. Rodrigez Cabeo, Plasma surface engineering in the automotive industry-trends and future prospective, Surf. Coat. Technol., 174-175 (2003), pp. 1-7
48. B. G. Mellor, Surface coatings for protection against wear, Pub. Woodhead, Cambridge, Angleterre, (2006), 429 p.
49. K. Bobzin, F. Ernst, K. Richart, T. Schlaeffer, C. Verpoort, G. Flores, Thermal spraying of cylinder bores with the plasma transferred wire arc process, Surf. Coat. Technol., 202(18) (2008), pp. 4438-4443
50. N. B. Dahotre, S. Nayak, Nanocoatings for engine application, Surf. Coat. Technol., 194(1) (2005), pp. 58-67
51. G. Barbezat, Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry, Surf. Coat. Technol., 200(5-6) (2005), pp. 1990-1993
52. G. Barbezat, The state of the art of the internal plasma spraying on cylinder bore in AlSi cast alloys, Int. J. Automot. Technol., 2(2) (2001), pp. 47-52
53. A. Neuville, A. Morina, T. Haque, M. Voong, Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives-How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies, Tribol. Inter., 40(10-12) (2007), pp. 1680-1695
54. S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, Design and evaluation of tribological coatings, wear, 246(1-2) (2000), pp. 20-33
55. C. Donneta, A. Erdemir, Solid lubricant coatings: recent developments and future trends, Tribol. Lett., 17(3) (2004), pp. 391

56. ASM Handbook vol. 18: Friction, lubrication and wear technology, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, (1995), 942 p.
57. B. R. Marple, J. Voyer, Improved wear performance by the incorporation of solid lubricants during thermal spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 10(4) (2001), pp. 626-636
58. ADEME, *Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination*, [en ligne]. Disponible sur : <http://www2.ademe.fr/servlet/getBin?name=FD791D0AACBA1D04174C6CA429EACA041158305625123.pdf>
59. L. T. Kabacoff, Nanoceramic coatings exhibit much higher toughness and wear resistance than conventional coatings, *The Amptiac Newsletter*, 6(1) (2002), pp. 37-42
60. M. Gell, Nanostructured coatings, Report on R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices in the United States, Pub. WTEC Hyper-Librarian, Baltimore, MD, USA, (1998), 233 p.
61. M. Gell, Application opportunities for nanostructured materials and coatings, *Mater. Sci. Eng.*, 204(1) (1995), pp. 246-251
62. K. Jia, T. E. Fischer, B. Gallois, Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites, *Nanostruct. Mater.*, 10(5) (1998), pp. 875-891
63. Z. G. Ban, L. L. Shaw, Characterization of thermal sprayed nanostructured WC-Co coatings derived from nanocrystalline WC-18wt.%Co powders, *J. Therm. Spray Technol.*, 12(1) (2003), pp. 112-119
64. K. Jia, T. E. Fischer, Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides, *Wear*, 200 (1996), pp. 206-214
65. D. A. Stewart, D. H. Shipway, D. G. McCartney, Abrasive wear behavior of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings, *Wear*, 225-229(2) (1999), pp. 789-798
66. Y. C. Zhu, K. Yukimura, C. X. Ding, P. Y. Zhang, Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying, *Thin Solid Films*, 388(1-2) (2001), pp. 277-282
67. S. Schroeder, C. Melnyk, D. Grant, R. Gansert, G. Saha, L. Glenesk, Properties of powders, coatings and consolidated components produced from nano- and near-nano crystalline powders, *Thermal Spray: Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications*, Eds. 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, (2009), pp. 403-408

68. J. He, J. M. Schoenung, A review on nanostructured WC-Co coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 157(1) (2002), pp. 72-79
69. J. P. Hartnett, A. Fridman, Y. I. Cho, G. A. Greene, A. Bar-Cohen, *Transport phenomena in plasma*, Advances in Heat Transfer vol. 40, Pub. Academic Press, Londres, Angleterre, (2007), 555 p.
70. R. S. Lima, B. R. Marple, From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: a study on the enhancement of the mechanical properties, *Surf. Coat. Technol.*, 200(11) (2006), pp. 3428-3437
71. L. L. Shaw, D. Goberman, R. Ren, M. Gell, S. Jiang, Y. Wang, T. D. Xiao, P. R. Strutt, The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions, *Surf. Coat. Technol.*, 130(1) (2000), pp. 1-8
72. A. Ibrahim, R. S. Lima, C. C. Berndt, B. R. Marple, Fatigue and mechanical properties of nanostructured and conventional titania ( $\text{TiO}_2$ ) thermal spray coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 201(16-17) (2007), pp. 7589-7596
73. Y. Wang, S. Jiang, W. Wang, T. D. Xiao, P. R. Strutt, Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings, *Wear*, 237(2) (2000), pp. 176-185
74. X. Lin, Y. Zeng, D. Ding, P. Zheng, Tribological behavior of nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 wt%  $\text{TiO}_2$  coating against steel in dry sliding, *Tribol. Lett.*, 17(1) (2004), pp. 19-26
75. X. Lin, Y. Zeng, S. W. Lee, C. Ding, Characterization of alumina-3 wt.% titania coating prepared by plasma spraying of nanostructured powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24(4) (2004), pp. 627-634
76. X. Lin, Y. Zeng, C. Ding, P. Zhang, Effects of temperature on tribological properties of nanostructured and conventional  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 wt%  $\text{TiO}_2$  coatings, *Wear*, 256(11-12) (2004), pp. 1018-1025
77. E. H. Jordan, M. Gell, Y. H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, S. Jiang, M. Wang, T. D. Xiao, Y. Wang, P. Strutt, Fabrication and evaluation of plasma sprayed nanostructured alumina-titania coatings with superior properties, *Mater. Sci. Eng.*, 301(1) (2001), pp. 80-89
78. X. Lin, Y. Zeng, X. Zhou, C. Ding, Microstructure of alumina-3wt. % titania coatings by plasma spraying with nanostructured powders, *Mater. Sci. Eng.*, 357(1-2) (2003), pp. 228-234
79. J. Zhang, J. He, Y. Dong, X. Li, D. Yan, Microstructure and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$  coatings sprayed using nanostructured powders, *Rare Metals*, 26(4) (2007), pp. 391-397



80. R. S. Lima, A. Kucuk, C. C. Berndt, Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing, *Mater. Sci. Eng.*, 313(1-2) (2001), pp. 75-82
81. R. McPherson, The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films*, 83 (1981), pp. 297-310
82. R. S. Lima, A. Kucuk, C. C. Berndt, Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia, *Mater. Sci. Eng.*, 327(2) (2002), pp. 224-232
83. Y. Zeng, S. W. Lee, L. Gao, C. X. Ding, Atmospheric plasma sprayed coatings of nanostructured zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22(3) (2002), pp. 347-351
84. J. M. Guilemany, J. Nutting, M. J. Dougan, A transmission electron microscopy study of the microstructures present in alumina coatings produced by plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 6 (1997), pp. 425-439
85. H. Ageorges, R. Vert, G. Darut, Comparison of Nanometric and Micrometric Alumina Coatings on Wear Resistance, *Thermal Spray: Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications*, Eds. B. R. Marple, M. M. Hyland, Y. C. Lau, C. J. Li, R. S. Lima and G. Montavon, ASM International, Materials Park, OH, USA, (2009), pp. 1195-1200
86. M. Gell, E. H. Jordan, Y. H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, T. D. Xiao, Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 146-147 (2001), pp. 48-54
87. H. Chen, Y. Zhang, C. Ding, Tribological properties of nanostructured zirconia coatings deposited by plasma spraying, *Wear*, 253(7-8) (2002), pp. 885-893
88. H. Chen, C. X. Ding, Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 150(1) (2002), pp. 31-36
89. H. Chen, Y. Zeng, C. Ding, Microstructural characterization of plasma-sprayed nanostructured zirconia powders and coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23(3) (2003), pp. 491-497
90. R. S. Lima, A. Kucuk, C. C. Berndt, Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 135(2-3) (2001), pp. 166-172
91. A. Rico, J. Rodriguez, E. Otero, P. Zeng, W. M. Rainforth, Wear behavior of nanostructured alumina-titania coatings deposited by atmospheric plasma spray, *Wear*, 267(5-8) (2009), pp. 1191-1197
92. J. F. Li, H. Liao, X. Y. Wang, B. Normand, V. Ji, X. Ding, C. Coddet, Improvement in

- wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder, *Tribol. Int.*, 37(1) (2004), pp. 77-84
93. S. Tao, B. Liang, C. Ding, H. Liao, C. Coddet, Wear characteristics of plasma-sprayed nanostructured yttria partially stabilized zirconia coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 14(4) (2005), pp. 518-523
94. Y. Liu, T. E. Fischer, A. Dent, Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings--microstructure, mechanical properties and abrasion behavior, *Surf. Coat. Technol.*, 167(1) (2003), pp. 68-76
95. R. McPherson, A review of microstructure and. properties of plasma sprayed ceramic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 39-40 (1989), pp. 173-181
96. A. Killinger, M. Kuhn, R. Gadow, High-Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS), a new approach for spraying nanoparticles with hypersonic speed, *Surf. Coat. Technol.*, 201(5) (2006), pp. 1922-1929
97. F. Gitzhofer, E. Bouyer, M. I. Boulos, Suspension Plasma Spraying, Brevet US 5,609,921, (1997)
98. J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King, H. Herman, Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors, *Nanostruct. Mater.*, 8(1) (1997), pp. 61-74
99. J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King, H. Herman, Preparation of nanophase materials by thermal spray processing of liquid precursors, *Nanostruct. Mater.*, 9(1-8) (1997), pp. 137-140
100. P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J. F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Teneze, Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols, or suspensions, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(1) (2008), pp. 31-59
101. B. G. Ravi, A. S. Gandhi, X. Z. Guo, J. Margolies, S. Sampath, Liquid precursor plasma spraying of functional materials: a case study for Yttrium Aluminum Garnet (YAG), *J. Therm. Spray Technol.*, 17(1) (2008), pp. 82-90
102. J. Fazilleau, C. Delbos, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena involved in suspension plasma spraying part 1: suspension injection and behavior, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 26(4) (2006), pp. 371-391
103. P. Fauchais, V. Rat, J. F. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 202(18) (2008), pp. 4309-4317
104. R. Etchart-Salas, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, Parameters controlling properties of

- coatings sprayed by suspension plasma spraying, *Thermal Spray: Crossing Borders*, Ed. E. Lugscheider, Pub. DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, Allemagne, (2008), pp. 518-523
105. D. Waldbillig, O. Kesler, The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (15) (2009), pp. 2098-2101
106. R. Rampon, C. Filiatre, G. Bertrand, Suspension plasma spraying of YPSZ coatings: suspension atomization and injection, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(1) (2008), pp. 105-114
107. R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand, Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 202(18) (2008), pp. 4337-4342
108. P. Blazdell, S. Kuroda, Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer, *Surf. Coat. Technol.*, 123(2-3) (2000), pp. 239-246
109. R. Siegert, J. E. Doring, J. L. Marques, R. Vassen, D. Sebold, D. Stover, Denser ceramic coatings obtained by the optimization of the suspension plasma spraying technique, *Thermal Spray: Advances in Technology and Application*, Ed. E. Lugscheider, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, Allemagne, (2004), pp. 568-573
110. L. Pawlowski, Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: a review, *Surf. Coat. Technol.*, 202(18) (2008), pp. 4318-4328
111. S. Vincent, G. Balmigere, C. Caruyer, E. Meillot, J. P. Caltagirone, Contribution to the modeling of the interaction between a plasma flow and a liquid jet, *Surf. Coat. Technol.*, 203(15) (2009), pp. 2162-2171
112. C. Marchand, C. Chazelas, G. Mariaux, A. Vardelle, Liquid precursor plasma spraying: modeling the interactions between the transient plasma jet and the droplets, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(5-6) (2007), pp. 705-712
113. J. Oberste Berghaus, S. Bouaricha, J. G. Legoux, C. Moreau, Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nanoceramics, *Thermal Spray: Explore its potential*, Ed. E. Lugscheider, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, Allemagne, (2005), pp. 512-518
114. R. Etchart-Salas, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, N. Caron, K. Wittmann Teneze, S. Alexandre, Influence of plasma instabilities in ceramic suspension plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(5-6) (2007), pp. 857-865
115. R. Etchart-Salas, *Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts*, Thèse de l'Université de Limoges, (2007), 229 p.

116. P. Fauchais, R. Etchart-Salas, C. Delbos, M. Tognonvi, V. Rat, J. F. Coudert, T. Chartier, Suspension and solution plasma spraying of finely structured layers: potential application to SOFCs, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007), pp. 2394-2406
117. E. Moreau, C. Chazelas, G. Mariaux, A. Vardelle, Modeling the restrike mode operation of a dc plasma spray torch, *J. Therm. Spray Technol.*, 15(4) (2006), pp. 524-530
118. V. Rat, J. F. Coudert, A simplified analytical model for dc plasma spray torch: influence of gas properties and experimental conditions, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39 (2006), pp. 4799-4807
119. P. Fauchais, A. Vardelle, Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying, *Int. J. Therm. Sci.*, 39(9-11) (2000), pp. 852-870
120. J. P. Trelles, J. V. R. Heberlein, Simulation results of arc behavior in different plasma spray torches, *J. Therm. Spray Technol.*, 15(4) (2006), pp. 563-569
121. J. P. Trelles, E. Pfender, J. Heberlein, Multiscale finite element modeling of arc dynamics in a DC plasma torch, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 26(6) (2006), pp. 557-575
122. S. A. Wutzke, E. Pfender, E. R. G. Eckert, Study of electric arc behavior with superimposed flow, *AIAA*, 5(4) (1967), pp. 707-713
123. P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle, J. Cedelle, Developments in direct current plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 201(5) (2006), pp. 1908-1921
124. G. Mauer, J. L. Marques-Lopez, R. Vassen, D. Stover, Detection of wear in one-cathode plasma torch electrodes and its impact on velocity and temperature of injected particles, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(5-6) (2007), pp. 933-939
125. C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena involved in suspension plasma spraying part 2: zirconia particle treatment and coating formation, *Plasma Chem. Plasma P.*, 26(4) (2006), pp. 393-414
126. C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, L. Bianchi, Influence of powder size distribution and heat flux on yttria stabilized coatings elaborated by liquid suspension injection in a DC plasma jet, *Thermal Spray: Explore its potential*, Ed. E. Lugscheider, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, Allemagne, (2005), pp. 387-392
127. H. Kassner, R. Vassen, D. Stover, Study on instant droplet and particle stages during suspension plasma spraying (SPS), *Surf. Coat. Technol.*, 202(18) (2008), pp. 4355-4361
128. F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, C. Moreau, Effective parameters in axial injection suspension plasma spray process of alumina zirconia ceramics, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(5-6) (2008), pp. 685-691
129. R. Tomaszek, L. Pawlowski, L. Gengembre, J. Laureyns, Z. Znamirovski, J. Zdanowski,

- Microstructural characterization of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> functional coating with gradient of crystal grain size, *Surf. Coat. Technol.*, 201(1-2) (2006), pp. 45-56
130. O. Tingaud, G. Montavon, A. Denoirjean, J. F. Coudert, V. Rat, P. Fauchais, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> Finely Structured Multilayer Architectures from Suspension Plasma Spraying, *Thermal Spray: Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications*, Eds. 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, (2009), pp. 174-180
131. O. Tingaud, A. Grimaud, A. Denoirjean, G. Montavon, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, Effects of operating parameters on SPS alumina coatings structures to manufacture functionally-graded layers, 3<sup>ème</sup> Rencontres internationales sur la projection thermique (Lille, France), (2007)
132. J. Oberste Berghaus, J. G. Legoux, C. Moreau, Mechanical and thermal transport properties of suspension thermal sprayed alumina-zirconia composite coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(1) (2008), pp. 91-104
133. F. L. Toma, L. M. Berger, T. Naumann, S. Langner, Microstructures of nanostructured ceramic coatings obtained by suspension thermal spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 202(18) (2008), pp. 4343-4348
134. C. Delbos, J. Fazilleau, J. F. Coudert, P. Fauchais, L. Bianchi, K. Wittmann-Teneze, Plasma spray elaboration of finely structured YSZ thin coating by liquid suspension injection, *Thermal Spray: Advancing the Science and Applying the Technology*, Ed. B. R. Marple, C. Moreau, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, (2003), pp 661–669
135. O. Tingaud, A. Grimaud, A. Denoirjean, G. Montavon, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, T. Chartier, Suspension plasma-sprayed alumina coating structures: operating parameters vs. coating architecture, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(5-6) (2008), pp. 662-670
136. D. Waldbilig, O. Kesler, Z. Tang, A. Burgess, Suspension plasma spraying of solid oxide fuel cell electrolytes, *Thermal Spray: Global Coating Solutions*, Eds. 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. 677-682
137. O. Tingaud, A. Bacciochini, G. Montavon, A. Denoirjean, P. Fauchais, Suspension DC plasma spraying of thick finely-structured ceramic coatings : process manufacturing mechanisms, *Surf. Coat. Technol.*, 203(15) (2008), pp. 2157-2161
138. C. Qiu, Y. Chen, Manufacturing Process of Nanostructured Alumina Coatings by

- Suspension Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 18(2) (2009), pp. 272-283
139. D. Chen, E. H. Jordan, M. Gell, Microstructure of Suspension Plasma Spray and Air Plasma Spray  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Composite Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 18(3) (2009), pp. 421-426
140. J. Fazilleau, C. Delbos, M. Violier, J. F. Coudert, P. Fauchais, L. Bianchi, K. Wittmann-Teneze, Influence of substrate temperature on formation of micrometric splats obtained by plasma spraying liquid suspension, *Thermal Spray: Advancing the Science and Applying the Technology*, Ed. B. R. Marple, C. Moreau, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, (2003), pp. 889-893
141. F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, C. Moreau, Phase formation in alumina/YSZ nano-composite coating deposited by suspension plasma spray process, *Thermal Spray: Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications*, Eds. 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, (2009), pp. 409-414
142. P. Fauchais, V. Rat, J. F. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Which operating parameters control suspension or solution plasma-sprayed coating characteristics and properties?, 3<sup>ème</sup> Rencontres internationales sur la projection thermique (Lille, France), (2007)
143. E. Brousse, G. Montavon, P. Fauchais, A. Denoirjean, V. Rat, J. F. Coudert, H. Ageorges, K. Wittmann-Teneze, N. Caron, Thin and dense yttria-partially stabilized zirconia electrolytes for IT-SOFC manufactured by suspension plasma spraying, *Thermal Spray: Crossing Borders*, Ed. E. Lugscheider, DVS Verlag GmbH, Düsseldorf, Allemagne, (2008), pp. 535-540
144. J. Oberste Berghaus, S. Bouaricha, J. G. Legoux, C. Moreau, T. Chraska, Suspension plasma spraying of nano-ceramics using an axial injection torch, *Thermal Spray: Explore its potential*, Ed. E. Lugscheider, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, Allemagne, (2005), pp. 1434-1440
145. R. Siegert, J. E. Doring, J. L. Marques, R. Vassen, D. Sebold, D. Stover, Influence of the injection parameters on the suspension plasma spraying coating properties, *Thermal Spray: Explore its potential*, Ed. E. Lugscheider, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, Allemagne, (2005), pp. 604-609
146. H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stover, Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(1) (2008), pp. 115-123

147. K. Wittmann Teneze, *Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma*, Thèse de l'Université de Limoges, (2001), 226 p.
148. J. Fazilleau, *Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma*, Thèse de l'Université de Limoges, (2003), 170 p.
149. C. Delbos, *Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite,...) ou métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs*, Thèse de l'Université de Limoges, (2004), 270 p.
150. R. Jaworski, L. Pawlowski, F. Roudet, S. Kozerski, F. Petit, Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings using scratch test, *Surf. Coat. Technol.*, 202(12) (2008), pp. 2644-2653
151. H. Podlesa, L. Pawlowski, J. Laureyns, R. Jaworski, T. Lampke, Advanced microstructural study of suspension plasma sprayed titanium oxide coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 202(15) (2008), pp. 3723-3731
152. J. Oberste Berghaus, B. Marple, C. Moreau, Suspension plasma spraying of nanostructured WC-12Co coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 15(4) (2006), pp. 676-681
153. P. Auerkari, *Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics*, Espoo 1996, Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita – Meddelanden, 26 p.
154. P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo, Standard transition aluminas. Electron microscopy studies, *Mater. Res.*, 3(4) (2000), pp. 104-114
155. Goodfellow. Alumine. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.goodfellow.com>
156. R. McPherson, Formation of metastable phases in flame and plasma prepared alumina, *J. Mater. Sci.*, 8 (1973), pp. 851-858
157. R. McPherson, On the formation of thermally sprayed alumina coatings, *J. Mater. Sci.*, 15 (1980), pp. 3141-3149
158. P. Chraska, J. Dubsky, K. Neufuss, J. Pisacka, Alumina-base plasma-sprayed materials part 1: Phase stability of alumina and alumina-chromia, *J. Therm. Spray Technol.*, 6(3) (1997), pp. 320-326
159. J. Ilavsky, C. C. Berndt, H. Herman, P. Chraska, J. Dubsky, Alumina-base plasma-sprayed materials—Part II: Phase transformations in aluminas, *J. Therm. Spray Technol.*, 6(4) (1997), pp. 439-444
160. R. W. Trice, C. Batson, C. Scharff, K. T. Faber, The role of starting powder size on the compressive response of stand-alone plasma sprayed alumina coatings, *J. Mater. Sci.*,

- 37(3) (2002), pp. 629-636
161. R. Westergaard, L. C. Erickson, N. Axen, H. M. Hawthorn, S. Hogmark, The erosion and abrasion characteristics of alumina coatings plasma sprayed under different spraying conditions, *Tribol. Int.*, 31(5) (1998), pp. 271-279
162. A. Devasenapathi, C. B. Ang, S. C. M. Yu, H. W. Ng, Role of particle injection velocity on coating microstructure of plasma sprayed alumina : validation of process chart, *Surf. Coat. Technol.*, 139(1) (2001), pp. 44-54
163. K. Ramachandran, V. Selvarajan, P. V. Nanthapadmanabhan, K. P. Sreekumar, Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and alumina-titania coatings, *Thin Solid Films*, 315(1-2) (1998), pp. 144-152
164. D. I. Pantelis, P. Psyllaki, N. Alexopoulos, Tribological behaviour of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings under severe wear conditions, *Wear*, 237(2) (2000), pp. 197-204
165. O. Sarikaya, Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process, *Surf. Coat. Technol.*, 190(2-3) (2005), pp. 388-393
166. H. M. Hawthorne, L. C. Erickson, D. Ross, H. Tai, T. Troczynski, The microstructural dependence of wear and indentation behaviour of some plasma-sprayed alumina coatings, *Wear*, 203-204 (1997), pp. 709-714
167. Y. Zeng, S. W. Lee, C. X. Ding, Plasma spray coatings in different nanosize alumina, *Mater. Lett.*, 57(2) (2002), pp. 495-501
168. S. J. Bull, R. Kingswell, K. T. Scott, The sliding wear of plasma sprayed alumina, *Surf. Coat. Technol.*, 82(3) (1996), pp. 218-225
169. A. A. Abdel-Samad, A. M. M. El-Bahloul, E. Lugscheider, S. A. Rassoul, A comparative study on thermally sprayed alumina based ceramic coatings, *J. Mater. Sci.*, 35(12) (2000), pp. 3127-3130
170. R. J. Damani, D. Rubesa, R. Danzer, Fracture toughness, strength and thermal shock behaviour of bulk plasma sprayed alumina - effects of heat treatment, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20(10) (2000), pp. 1439-1452
171. R. Singha Roy, H. Guchhait, A. Chanda, D. Basu, M. K. Mitra, Improved sliding wear-resistance of alumina with sub-micron grain size: A comparison with coarser grained material, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(16) (2007), pp. 4737-4743
172. L. C. Erickson, H. M. Hawthorne, T. Troczynski, Correlations between microstructural parameters, micromechanical properties and wear resistance of plasma sprayed ceramic

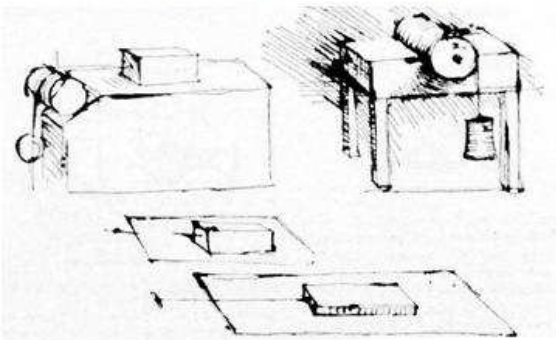


- coatings, *Wear*, 250(1-12) (2001), pp. 569-575
173. P. P. Psyllaki, M. Jeandin, D. I. Pantelis, Microstructure and wear mechanisms of thermal-sprayed alumina coatings, *Mater. Lett.*, 47(1-2) (2001), pp. 77-82
174. R. Venkataraman, G. Das, S. R. Singh, L. C. Pathak, R. N. Ghosh, B. Venkataraman, R. Krishnamurthy, Study on influence of porosity, pore size, spatial and topological distribution of pores on microhardness of as plasma sprayed ceramic coatings, *Mater. Sci. Eng.: A*, 445-446 (2007), pp. 269-274
175. E. P. Furlani, Wear resistant transport roller, Brevet US 5.924.967, 02/03/1999
176. H. Uemura, H. Ikeda, T. Sugimoto, S. Shoji, K. Onishi, Alumina ceramic excellent in wear resistance, and method for producing the same, Brevet JP 2.009.091.196, 30/04/2009
177. F. Cardarelli, *Materials Handbook: a concise desktop reference*, Pub. Springer, (2008), 1340 p.
178. N. Dejang, A. Watcharapasorn, S. Wirojupatump, P. Niranatlumpong and S. Jiansirisomboon, Fabrication and properties of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite coatings: A role of nano-sized TiO<sub>2</sub> addition, *Surf. Coat. Technol.*, 204(9-10) (2010), pp. 1651-1657
179. W. Tian, Y. Wang, Y. Yang, C. Li, Toughening and strengthening mechanism of plasma sprayed nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 wt.% TiO<sub>2</sub> coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2009), pp. 642-649
180. R. Yilmaz, A.O. Kurt, A. Demir, Z. Tatlıh, Effects of TiO<sub>2</sub> on the mechanical properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> plasma sprayed coating, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(2-3) (2007), pp. 1319-1323
181. P. M. Kelly, L. R. Francis Rose, The martensitic transformation in ceramics - its role in transformation toughening, *Prog. Mater. Sci.*, 47(5) (2002), pp. 463-557
182. J. Chevalier, S. Deville, G. Fantozzi, F. Bartolome, C. Pecharroman, J. S. Moya, L. A. Diaz, R. Torrecillas, Nanostructured ceramic oxides with a slow crack growth resistance close to covalent materials, *Nano Lett.*, 5(7) (2005), pp. 1297-1301



# Partie II : Les dispositifs expérimentaux

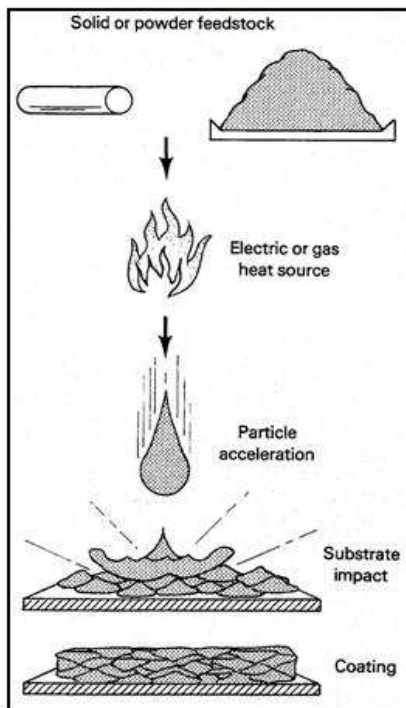
tribomètre par Léonard de Vinci (XV<sup>e</sup>-XVI<sup>e</sup>)



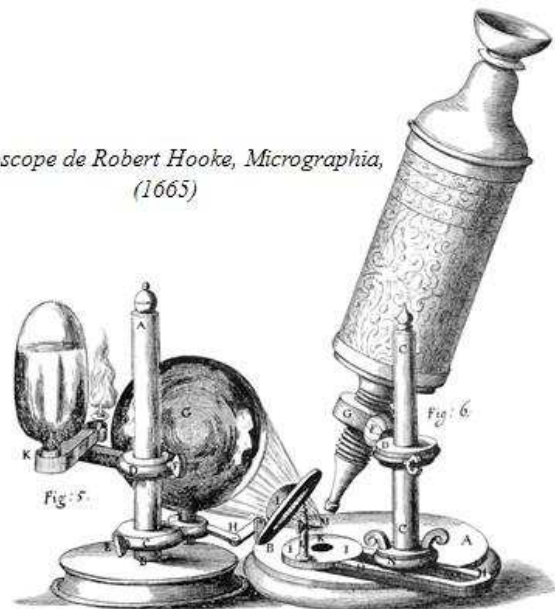
[www.thermalspray.org](http://www.thermalspray.org)



projection thermique

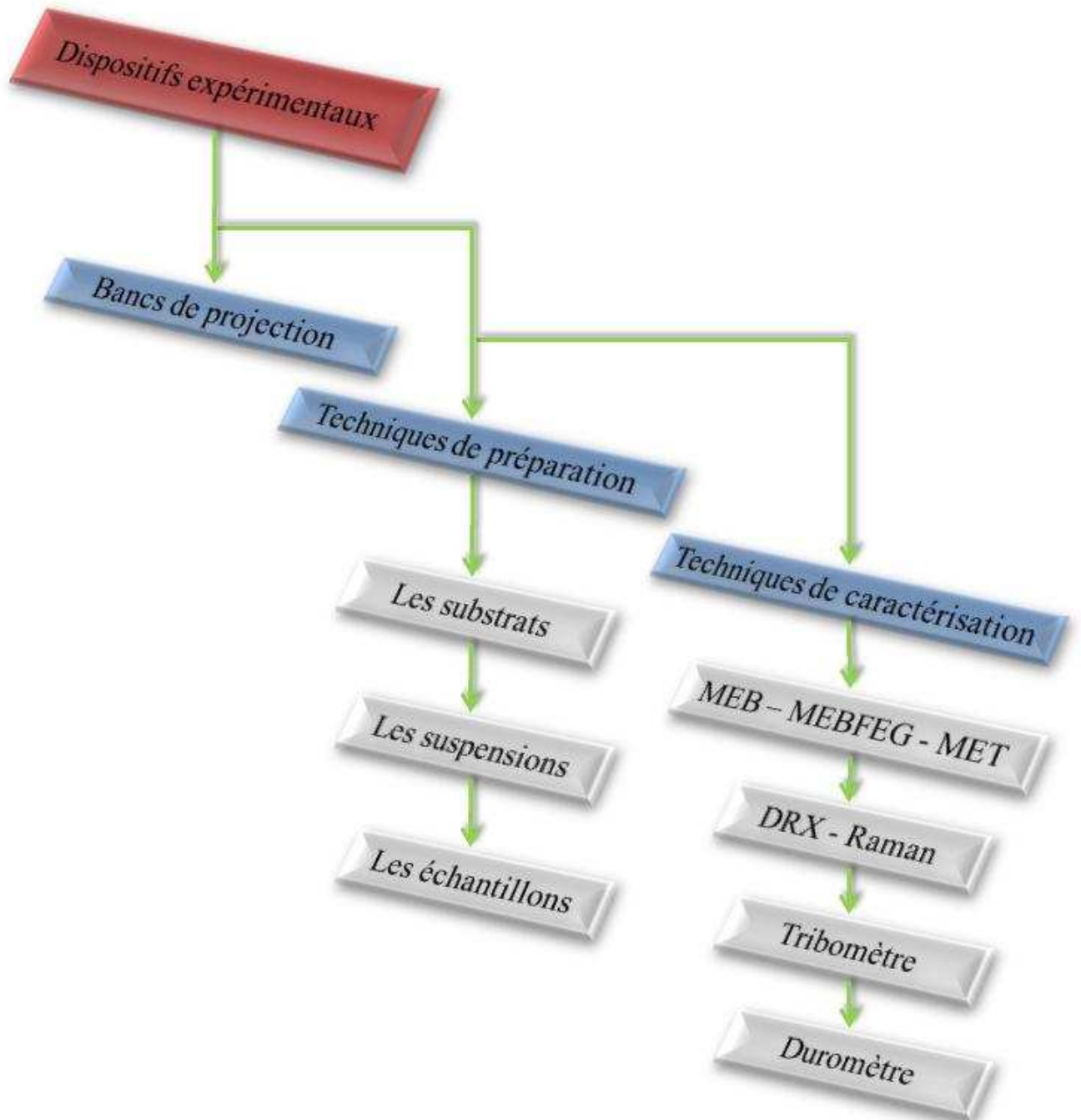


microscope de Robert Hooke, *Micrographia*, (1665)





# Plan du chapitre





L'objectif de ce chapitre est de détailler l'ensemble des dispositifs expérimentaux mis en œuvre dans le cas de ce travail.

Les équipements de projection, les précurseurs et substrats sélectionnés et les techniques d'étude des caractéristiques et propriétés des dépôts sont ainsi successivement détaillés.

## **I. Les bancs de projection**

Trois différents bancs de projection plasma ont été utilisés pour conduire cette étude. Le premier est un banc de projection plasma à pression atmosphérique (APS) de poudres micrométriques. Le deuxième banc est dédié à la projection de suspensions avec une installation dite de "laboratoire". Enfin le dernier est un banc industriel de type Multicoat (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) permettant la projection plasma conventionnelle (APS) ou de suspensions (SPS).

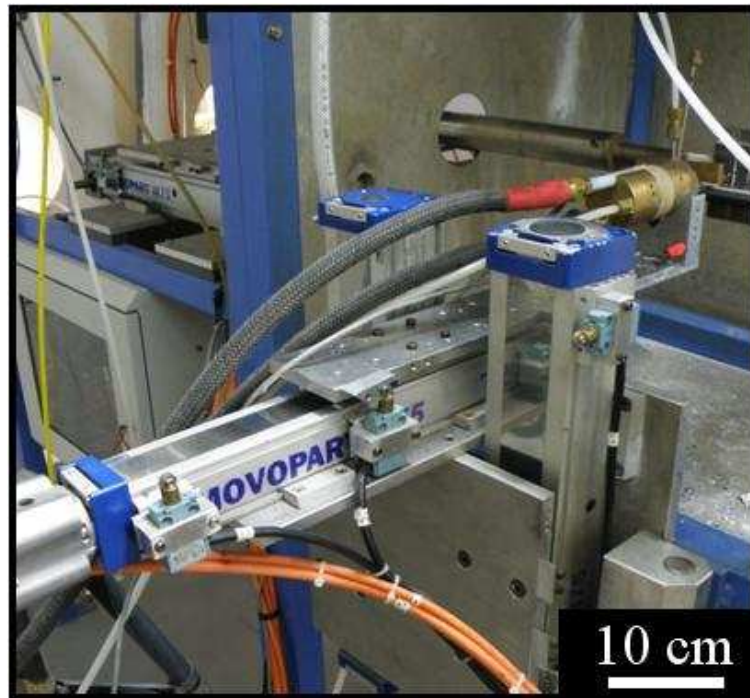
### **I.1. Le banc de projection APS de laboratoire**

Le banc de projection plasma à pression atmosphérique dit de laboratoire est constitué d'une torche à plasma (cf. Figure 38) alimentée en courant continu. Cette dernière est composée d'une mono cathode en tungstène théorique de diamètre 10 mm dont l'extrémité conique fait un angle de 40°. L'anode en cuivre a la forme d'une tuyère au diamètre interne de 7 mm et de longueur 28 mm. La torche est refroidie par circulation d'eau à haute pression de 2 MPa. Elle est montée sur un système de rails permettant des déplacements verticaux et horizontaux assurés par des moteurs de type brushless (moteur synchrone dont le rotor est constitué d'un ou de plusieurs aimants permanents). Quatre gaz plasmagènes peuvent être utilisés sur cette installation : l'argon, l'hydrogène, l'hélium et l'azote. Les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques.

Pour contrôler la température de l'ensemble substrat / dépôt, le dispositif comprend deux systèmes à air comprimé assurant un refroidissement par convection forcée. Le premier est situé perpendiculairement à l'axe du jet, entre la torche et le substrat (technique du jet coupé). Le second est placé à proximité du porte-échantillon afin de contrôler la température de surface des substrats et des dépôts en construction.

Les poudres sont introduites dans le jet de plasma à l'aide d'un injecteur de 1,8 mm de diamètre interne alimenté par un distributeur de type pneumatique. L'injecteur est placé en aval ou en amont de la sortie de tuyère, selon le type de poudre à injecter. Les poudres réfractaires sont injectées préférentiellement en amont. Le gaz porteur utilisé est de l'argon

dont le débit peut varier de 3,5 à 10 l.min<sup>-1</sup>, selon le type de poudre injecté, en vue d'ajuster la quantité de mouvement des particules afin qu'elles aient une trajectoire optimale dans le jet de plasma. Le distributeur de poudre est calibré en procédant à une mesure de masse de poudre récoltée pendant un certain laps de temps.



**Figure 38 : Système de rails assurant la cinématique de la torche et du porte-échantillon**

Les échantillons sont disposés sur un porte-échantillon cylindrique pouvant être mis en mouvement de rotation et / ou de translation horizontale devant le jet de plasma afin que chaque substrat soit uniformément balayé. La température des substrats et des dépôts en construction est mesurée avec un pyromètre infrarouge monochromatique ( $\lambda = 5 \mu\text{m}$ ) Ircon minIRT permettant des mesures de température comprises entre l'ambient et 600°C.

L'acquisition des paramètres opératoires pendant la projection (tension, intensité du courant d'arc, température d'entrée et de sortie de l'eau de refroidissement, etc.) s'effectue avec une interface informatique et un logiciel d'acquisition de données. Ces données sont analysées dans un second temps pour calculer par exemple la puissance fournie par la torche ou l'enthalpie massique du plasma. Le calcul de l'enthalpie massique se fait à partir de la mesure de la tension de l'arc, de l'intensité, des débits massiques de gaz plasmagènes, du débit d'eau de refroidissement de la torche et des pertes énergétiques dans les câbles et le circuit de refroidissement.



❖ Le débit massique ( $\text{g.s}^{-1}$ ) des gaz plasmagènes :

$$\dot{m}_p = \frac{(M_{Ar} \times \dot{m}_{Ar} + M_{He} \times \dot{m}_{He} + M_{H_2} \times \dot{m}_{H_2})}{60 \times V_M} \quad (5)$$

où  $M_x$  est la masse molaire de l'élément  $x$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $\dot{m}_x$  le débit volumique de l'élément  $x$  ( $\text{l.min}^{-1}$ ) et  $V_M$  le volume molaire ( $V_M = 22,4 \text{ l.mol}^{-1}$ ).

❖ Les pertes thermiques :

$$P_{th} = \dot{m}_{eau} \times c_p \times \Delta T_{eau} \quad (6)$$

où  $P_{th}$  est les pertes thermiques (W),  $\dot{m}_{eau}$  le débit volumique d'eau de refroidissement de la torche ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ),  $c_p$  la chaleur massique de l'eau ( $C_p = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $\Delta T_{eau}$  la différence de température de l'eau entre entrée et sortie du circuit de refroidissement.

❖ Le rendement thermique :

$$\eta_{th} = 1 - \frac{P_{th}}{U \times I} \quad (7)$$

où  $\eta_{th}$  est le rendement thermique (%),  $I$  l'intensité du courant d'arc (A) et  $U$  la tension aux bornes de la torche (V).

❖ L'enthalpie massique :

$$H = \frac{\eta_{th} \times U \times I}{\dot{m}_p \times 1000} \quad (8)$$

où  $H$  est l'enthalpie massique ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ ).

## **I.2. Le banc de projection de suspensions de type laboratoire**

Le banc de projection de suspensions à pression atmosphérique dit de laboratoire est constitué d'une torche identique à celle présentée dans le paragraphe I.1 (cf. Figure 39). La tuyère peut être de diamètre 5 ou 6 mm.

L'injection de suspensions se fait à partir de cuves de stockage pressurisées (cf. Figure 40) au moyen d'air comprimé afin de contrôler la vitesse de la suspension en sortie d'injecteur et son débit volumique donné par l'équation 9. Les cuves sont reliées à l'injecteur par un "tuyau". L'injecteur quant à lui est constitué d'un diaphragme calibré de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre (cf. Figure 41) au travers duquel la suspension est poussée. La localisation de l'injection du jet de suspension dans le plasma est ajustée par une caméra CCD.

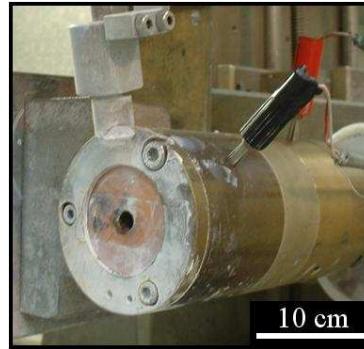


Figure 39 : Torche à plasma de laboratoire de type PTF4



Figure 40 : Cuves de stockage

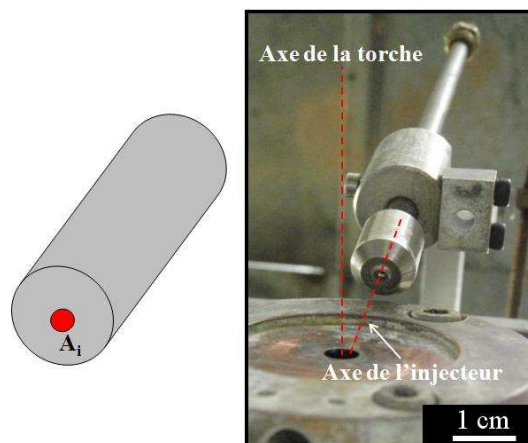


Figure 41 : Système d'injection de suspensions

$$\dot{m} = v \times A_i \quad (9)$$

où  $\dot{m}$  est le débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $v$  la vitesse moyenne ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $A_i$  la section du diaphragme de l'injecteur ( $\text{m}^2$ ).

Les échantillons sont positionnés sur un porte-échantillon de 125 mm de diamètre dans lequel des cavités permettent d'accueillir les échantillons (cf. Figure 42). L'ensemble du banc est piloté à partir d'une interface de contrôle.

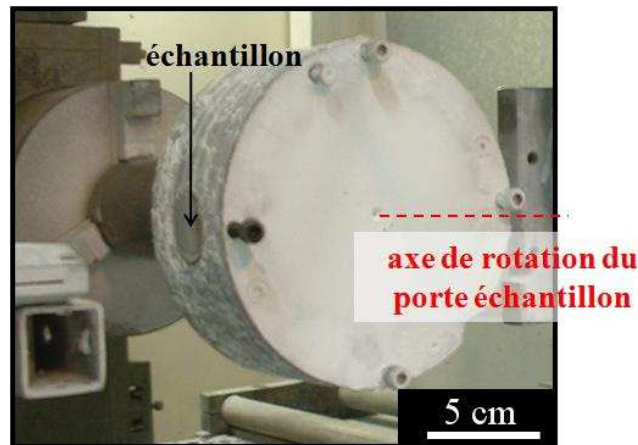


Figure 42 : Porte-échantillon

### **I.3. Le banc de projection de type industriel Multicoat (Sulzer Metco)**

Le troisième banc de projection plasma utilisé dans ce travail est de référence industrielle appelée Multicoat (Sulzer Metco, Wolhen, Suisse). La torche est de type F4-MB mono cathode (cf. Figure 43) avec un diamètre de tuyère en sortie de 6 mm. Elle est montée sur un système de rails identique au banc de projection APS (cf. Figure 38), tout comme le porte-échantillon, permettant des mouvements de translation et de rotation devant la torche à plasma. La température des échantillons durant la projection est mesurée avec un pyromètre infrarouge monochromatique ( $\lambda = 5 \mu\text{m}$ ) Ircon minIRT. Le système d'injection de la suspension est le même que le banc décrit au paragraphe §I.2 (cf. Figure 44). La Figure 45 expose l'injection d'une suspension dans le jet de plasma.

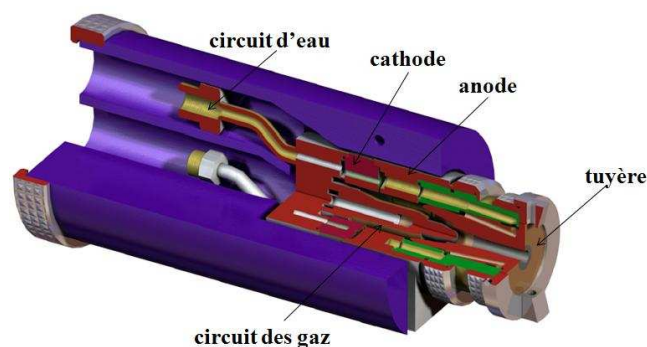
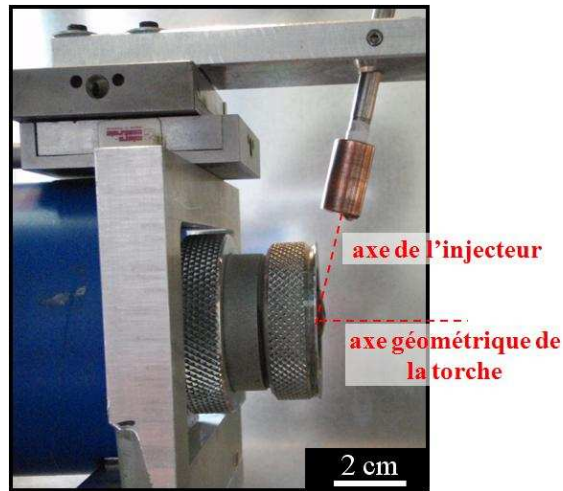
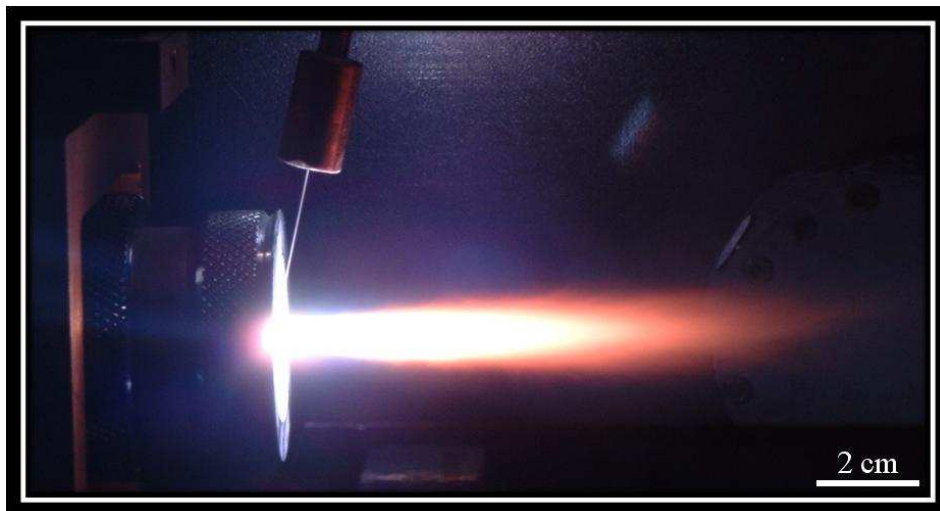


Figure 43 : Schéma constitutif de la torche F4MB

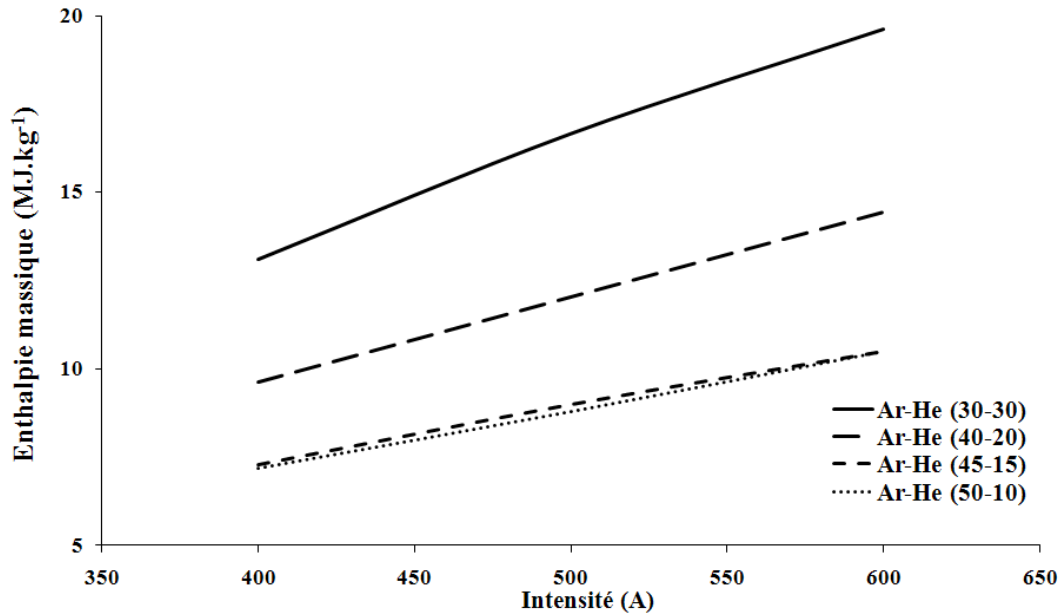


**Figure 44 : Système d'injection de la suspension installée sur la torche à plasma F4MB (Sulzer Metco)**

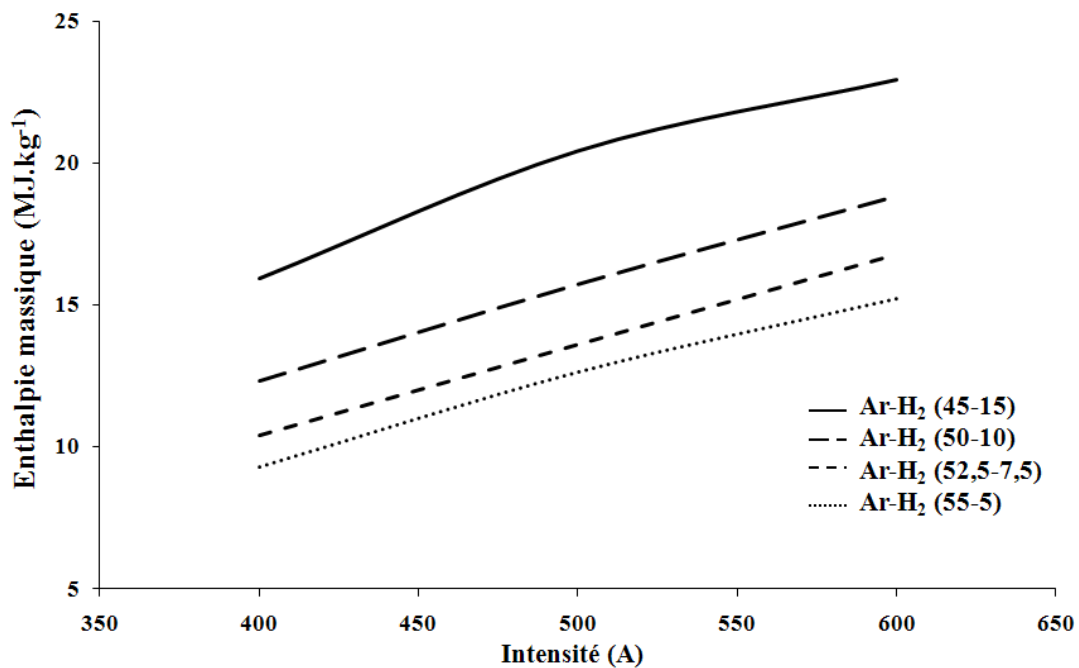


**Figure 45 : Photographie de l'injection de la suspension dans le plasma**

Les conditions de fonctionnement de la torche F4MB ont été étudiées dans le but de définir les différentes plages d'enthalpie massique du plasma en fonction de l'intensité du courant d'arc, de la nature et des proportions des gaz plasmagènes (cf. Figure 46 et Figure 47). Pour un mélange Ar-He, l'augmentation de l'intensité du courant et de la proportion en He (à débit volumique constant) accroît l'enthalpie massique du plasma. La même tendance est observée avec une composition Ar-H<sub>2</sub>. Cependant, les enthalpies massiques atteintes sont supérieures pour une même composition et même intensité : à 500 A, 9 MJ.kg<sup>-1</sup> pour un mélange Ar-He (45-15) contre 20 MJ.kg<sup>-1</sup> pour un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15).



**Figure 46 : Caractéristique enthalpie massique de la torche F4MB en fonction de l'intensité pour différents mélanges de gaz plasmagènes Ar-He**



**Figure 47 : Caractéristique enthalpie massique de la torche F4MB en fonction de l'intensité pour différents mélanges de gaz plasmagènes Ar-H<sub>2</sub>**

L'injection de la suspension dans le jet de plasma est contrôlée par deux caméras CCD disposées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre et permettant de ce fait une visualisation de l'injection suivant deux plans (cf. Figure 48). La position de l'injecteur est ajustée par le biais d'un support monté sur un système de réglage à vis micrométriques.

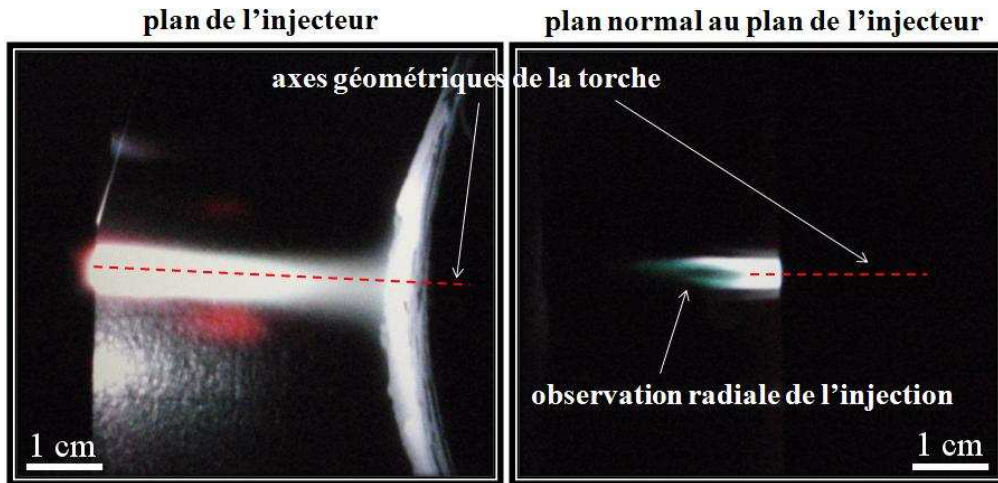


Figure 48 : Observation et contrôle de l'injection de la suspension par 2 caméras CCD

#### I.4. La cinématique de projection

La cinématique de réalisation des dépôts est la même pour les trois montages de projection plasma utilisés dans ce travail. Dans chaque cas, la torche est fixe et le porte-échantillon se déplace en translation et en rotation par rapport à son axe (cf. Figure 49).

Le réglage de la cinématique s'effectue à partir d'une interface de commande suivant plusieurs paramètres relatifs au déplacement :

- de la torche à plasma :
  - ✓ position verticale : centrage par rapport à l'axe du porte-échantillon ;
  - ✓ position horizontale : réglage de la distance de projection.
- du porte-échantillon :
  - ✓ distance de translation : réglage de la longueur de balayage devant la torche ;
  - ✓ vitesse de rotation : réglage de la vitesse de projection ;
  - ✓ vitesse de translation : réglage du pas de balayage. Ce dernier correspond au déplacement du porte-échantillon entre 2 passes successives (cf. Figure 50). Le pas va donc dépendre de la vitesse de rotation. La vitesse de translation est déterminée de la façon suivante :

$$v_{rotation} = \frac{v_{projection}}{p\acute{e}rim\grave{e}tre} = \frac{v_{proj}}{2 \times \pi \times r} \quad (10)$$

$$v_{translation} = v_{rot} \times pas \quad (11)$$

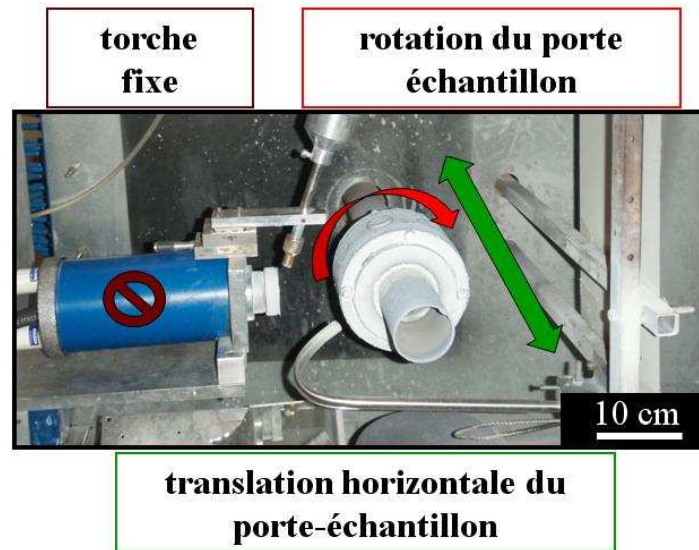


Figure 49 : Cinématique de projection

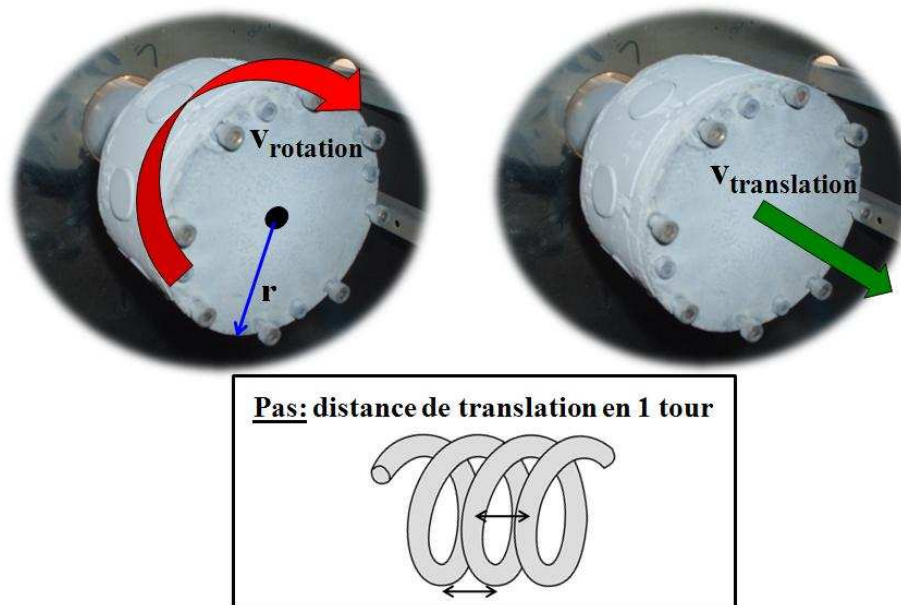


Figure 50 : Définition du pas de balayage

Lors du passage de la torche en vis-à-vis du substrat, un cordon est obtenu. La succession des cordons les uns à côté des autres et leurs superpositions les uns sur les autres forment le dépôt. Le chevauchement de ses cordons va influencer directement la microstructure des dépôts. La position d'un cordon l'un par rapport à l'autre est influencé par la cinématique de projection. Avec les dispositifs considérés, la torche est immobile et c'est le porte-échantillon qui va se déplacer devant elle. En fonction des vitesses de translation et de rotation, les cordons seront plus ou moins épais et rapprochés les uns des autres. La distance

entre deux cordons est appelée pas de recouvrement. Il convient d'obtenir un recouvrement de cordon de 50% afin d'obtenir les meilleures conditions de projection [1,2]. Par exemple, dans le cas des dépôts  $Al_2O_3$  SPS, les travaux de Tingaud [3] ont montré qu'un pas de 5 mm correspondait à une valeur optimale dans le cas d'une poudre de taille de  $1,3 \mu m$  pour une condition de projection donnée. Afin de limiter toutefois la charge thermique appliquée aux échantillons, un pas de 10 mm a été retenu (multiple de 5 mm) : cette démarche est connue sous le terme de l'entrelacement des cordons. Les conditions retenues pour la cinématique de projection sont présentées dans le Tableau 13.

**Tableau 13 : Paramètres cinématiques des bancs utilisés dans cette étude pour la réalisation de dépôts par projection plasma de suspensions**

Vitesse de projection ( $m.s^{-1}$ )	1
Pas de balayage (mm)	10

## **II. La préparation des substrats, des suspensions et des échantillons**

### **II.1. La préparation des substrats**

Les substrats utilisés pour la réalisation des dépôts sont en acier bas carbone de référence C35E (cf. Tableau 14). La composition typique de cet acier est présentée dans le Tableau 15. Deux géométries de substrats sont utilisées selon la caractérisation :

- ✓ pions de  $\varnothing 25*20$  mm pour les observations microscopiques et d'autres analyses ;
- ✓ pastilles de pions de  $\varnothing 50*5$  mm pour les essais tribologiques.

Il est à noter toutefois qu'ils présentent les mêmes capacités calorifiques. En première approximation, leurs histoires thermiques seront voisines.

**Tableau 14 : Appellations du substrat**

ISO	C35E
AFNOR	XC38
AISI	1038
DIN	CK35

**Tableau 15 : Composition typique d'un acier C35E**

C35E	Fe	C	Mn, Si, S, P, Ni, Cr, Mo, Cu, Al, etc.
masse%	98	0,38	traces



Pour l'adhérence des dépôts sur le substrat, deux préparations de surface différentes ont été réalisées selon le dépôt à réaliser. La première méthode consiste à sabler la surface pour créer une rugosité. La seconde est un polissage jusqu'à une finition spéculaire.

L'accrochage mécanique est considéré comme le mécanisme d'adhésion prédominant des dépôts céramiques sur des substrats métalliques. Ce mécanisme requiert une rugosité moyenne du substrat du même ordre de grandeur que l'épaisseur moyenne des lamelles projetées. Lors de leur impact, ces dernières s'étalent en suivant les contours des aspérités et se contractent autour lors du refroidissement. En fonction de la dimension des précurseurs, la technique de préparation de la surface est ajustée : polissage ou sablage. En projection classique APS, la taille moyenne des particules est de l'ordre de 20 à 40  $\mu\text{m}$ . La rugosité du substrat correspondant est de 4 à 5  $\mu\text{m}$  pour un bon accrochage mécanique des particules. Pour des particules plus petites, de diamètre de 1  $\mu\text{m}$  ou 500 nm, la rugosité moyenne doit être donc de 0,1  $\mu\text{m}$  voire inférieure. C'est pourquoi les substrats sont polis.

#### ❖ Le sablage

Le sablage est effectué avec une sableuse à dépression. Les paramètres opératoires sont listés dans le Tableau 16.

**Tableau 16 : Paramètres opératoires du sablage des substrats**

<b>abrasif</b>	corindon
<b>Ø particules</b>	Ø400 $\mu\text{m}$
<b>Ø buse de sablage</b>	8 mm
<b>pression de sortie</b>	0,6 MPa
<b>distance buse / substrat</b>	~ 100 mm

Les substrats sont ensuite nettoyés à l'acétone dans un bain assisté d'ultrasons pour supprimer toute trace de contamination par les graisses. La rugosité moyenne finale obtenue est de l'ordre de 4 à 5  $\mu\text{m}$ .

#### ❖ Le polissage spéculaire

Le polissage des substrats s'effectue avec une polisseuse de type Power Pro 4000 de Buehler (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne). Elle permet d'effectuer un pré-polissage en utilisant des papiers SiC et le polissage en utilisant des suspensions diamantées. Les paramètres opératoires employés sont listés dans le Tableau 17.

**Tableau 17 : Paramètres opératoires de polissage des substrats**

<b>papier SiC</b>	grade : 320→600→1000→2500→4000
<b>pate diamantée</b>	1 $\mu\text{m}$
<b>vitesse de rotation</b>	200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$
<b>lubrifiant</b>	eau (papier SiC)

Les substrats sont ensuite plongés dans un bain d'éthanol assisté par des ultrasons afin de les dégraisser et d'éliminer les particules de polissage. L'état de surface à l'issue de l'étape finale conduit à une rugosité moyenne inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$ .

## **II.2. La préparation des suspensions**

Les suspensions consistent en des dispersions stables d'une ou plusieurs poudres au sein d'une phase liquide, stabilisées par un dispersant. La phase liquide choisie dans le cadre de ce travail est l'éthanol pour sa plus faible énergie de vaporisation en comparaison de celle de l'eau (2257  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  pour l'eau comparée à 841  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  pour l'éthanol). Le dispersant est de nature mixte et de type électrostérique (électrostatique et stérique). Les proportions de chaque élément sont choisies en fonction de travaux antérieurs au laboratoire ayant permis leur optimisation. Ainsi, le pourcentage massique de poudre par rapport à la masse totale de la suspension retenue est de 10%. Cette valeur a été optée à la suite des travaux de Tingaud et al. [4] qui ont montrés l'existence d'un optimum quant à l'homogénéité de la structure des dépôts produits pour cette valeur. Cependant, cet optimum est valable uniquement pour des poudres d'oxydes et les dispositifs expérimentaux de projection décrits au paragraphe I.2. et I.3.

Le pourcentage massique de dispersant par rapport à la masse de poudre a été déterminé par des tests de sédimentation. Plusieurs tubes à essais sont remplis de suspensions réalisées avec différentes concentrations de dispersant (cf. Figure 51). Le pourcentage massique retenu correspond à la suspension ayant la meilleure stabilité dans le temps au bout de 24h. La viscosité des suspensions est de l'ordre de 0,1  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ .

La suspension est élaborée en mélangeant le dispersant et la phase liquide sous agitation magnétique (cf. Figure 52). Après complète dispersion, la poudre est introduite par petites quantités ( $\sim 1 \text{ cm}^3$  à chaque fois), sous l'action de pulsations ultrasoniques pour homogénéiser le mélange, pendant 15 min.



Figure 51 : Photographie de tests de sédimentation



Figure 52 : Préparation des suspensions sous agitation magnétique et ultrasons

### **II.3. La préparation des échantillons pour la caractérisation**

#### **II.3.1. Les observations microscopiques**

Deux types d'observations microscopiques ont été réalisés. La première est une vue en section du dépôt poli qui renseigne l'épaisseur du dépôt et sa microstructure globale. La seconde est une observation du dépôt en fracture pour étudier les faciès caractéristiques.

### **a. Les observations en section**

La préparation des échantillons pour l'observation de sections des dépôts est la suivante. Après tronçonnage, l'échantillon est imprégné sous faible pression ( $0,2 \times 10^5$  Pa) dans de la résine époxy (Epothin Epoxy Resin, Buehler) additionnée d'un durcisseur (Epothin Epoxy Hardener, Buehler). La préparation est polymérisée une dizaine d'heures à température ambiante. L'échantillon est ensuite poli avec des papiers SiC et des suspensions diamantées (cf. Tableau 17). La durée de chaque étape de polissage est de 1 min. Le passage d'une étape à la suivante est validé par contrôle visuel. Avant l'observation, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans de l'éthanol afin d'éliminer les résidus de polissage. Puis ils sont métallisés à l'or palladium pour la conduction des charges électriques en surface et limiter les artefacts dus aux effets de charge.

### **b. Les observations en fracture**

Pour l'observation des fractures des dépôts, chaque revêtement est retiré du substrat par attaque acide (mélange d'acide nitrique (65%) et d'acide chloridrique (36%), dans des proportions volumiques 50/50). Au cours de cette étape, la composition d'acide va réagir avec le substrat et notamment à l'interface dépôt / substrat. Le revêtement décollé est ensuite nettoyé abondamment à l'eau puis séché.

## **II.3.2. La préparation des surfaces pour les tests tribologiques**

La rugosité moyenne de surface des dépôts réalisés est différente selon la taille du précurseur utilisé, les paramètres opératoires et la rugosité initiale du substrat. Le coefficient de frottement étant très dépendant de cette rugosité de surface, pour comparer les comportements tribologiques des dépôts, ces derniers doivent présenter un même état de surface. Chaque dépôt est donc poli avec des papiers SiC. Bien que la démarche soit contre intuitive, elle permet de garantir l'intégrité du revêtement.

## **III. Les techniques de caractérisation**

### **III.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie des poudres et la structure des dépôts micrométriques réalisés ont été observées avec un microscope PHILIPS XL 30 équipé d'un détecteur SDE pour l'analyse chimique. La résolution obtenue, (50 nm à 20 kV) est suffisante pour l'analyse des dépôts conventionnels APS et les mesures d'épaisseurs des dépôts SPS.

### **III.2. La microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB FEG)**

L'observation des poudres sub-micrométriques et des fractures des dépôts réalisés par SPS a été réalisée avec un microscope électronique à balayage à haute résolution JEOL JSM-7400 F. Il permet de travailler à une résolution adéquate (1 nm à 10 kV) discriminant les principaux éléments structuraux (inférieure à 500 nm).

### **III.3. La microscopie électronique à transmission (MET)**

Un microscope électronique à transmission Jeol 2010 (JEOL Ltd., Tokyo, Japon) a été utilisé pour observer la structure des dépôts SPS notamment au niveau de l'interface avec le substrat ainsi que pour réaliser des clichés de diffraction. Des analyses chimiques ont été faites avec la sonde SDE (Spectroscopie Dispersive en Energie). Des clichés de diffraction électronique avec un diaphragme de sélection d'aire (SAED) ont été effectués pour étudier la structure cristalline des dépôts.

### **III.4. La diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X a été réalisée avec un appareil de type Siemens D5000 (Siemens, Munich, Allemagne) équipé d'une anti cathode en cuivre ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Ce diffractomètre est basé sur un montage Bragg Brentano pour lequel la distance échantillon détecteur est constante quel que soit l'angle  $\theta$  entre le faisceau incident et les plans diffractants. Cette analyse permet de déterminer la nature, la structure et les phases d'un composé. La surface du dépôt ou de la poudre éclairée lors de cette analyse est de 1 mm<sup>2</sup>. L'identification des phases a été faite en comparant les diagrammes de diffraction des rayons X avec la base de données internationale (ICDD : International Centre for Diffraction Data) à l'aide du logiciel EVA (Brukers AXS).

Le calcul des proportions de chaque phase est réalisé avec le logiciel MAUD basé sur la méthode d'intégration des pics de type Rietveld. Les proportions en phase, quand cela est possible, ont été calculées à partir d'un diagramme de diffraction des rayons X.

### **III.5. La spectrométrie Raman**

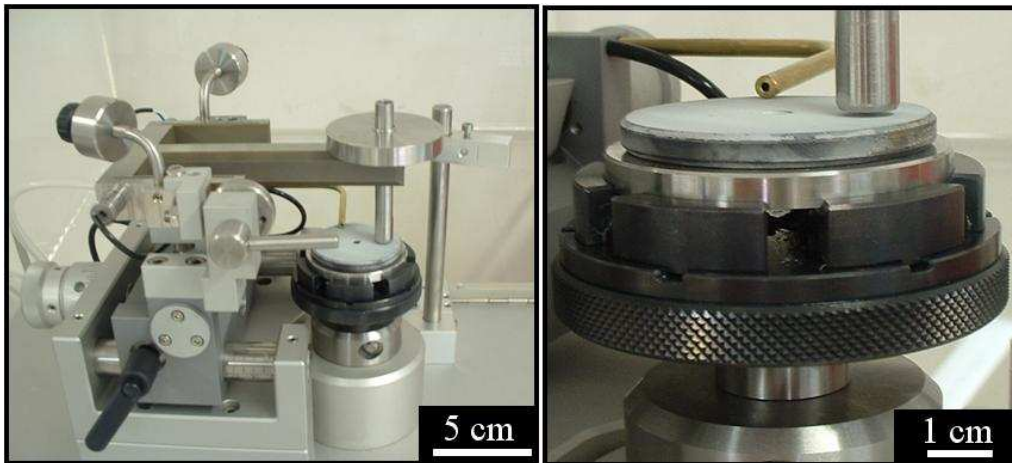
L'appareil utilisé est de type T6400, de Jobin-Yvon (HORIBA Jobin Yvon Inc., Edison, Etats Unis). La source laser a pour longueur d'onde 514 nm (vert) et une puissance en sortie de 300 mW. Le spectre Raman d'un composé indique aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline.

### **III.6. Le rugosimètre**

L'acquisition du profil des surfaces et des sillons d'usure a été réalisée avec un profilomètre Surtronic 25 (Taylor-Hobson, Leicester, Angleterre) équipé d'une pointe de rayon diamant 5  $\mu\text{m}$ . La norme ISO4287 [5] définit les critères de la rugosité d'une surface, selon les paramètres Ra, Rz, RSm, Rsk, Rku, RHTp, Rp et Rv. Ces derniers sont présentés en Annexe III.

### **III.7. Le tribomètre**

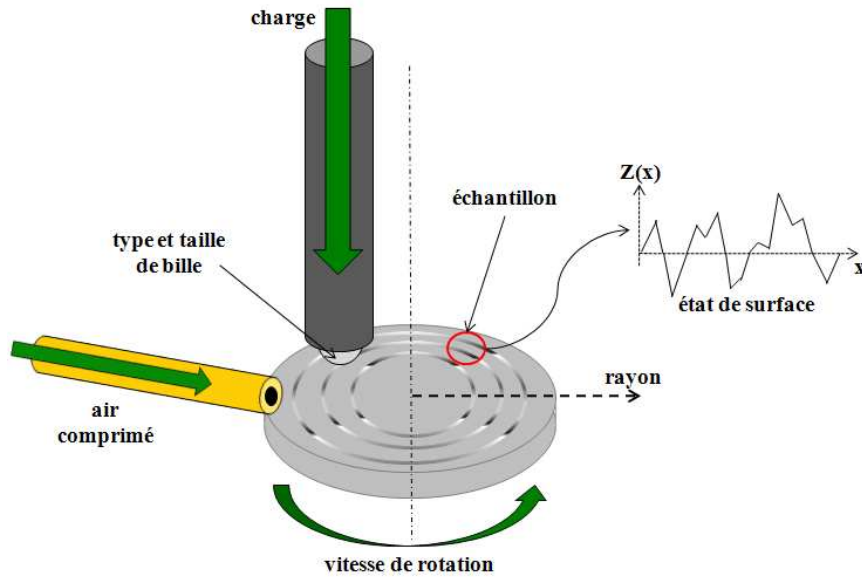
Les essais tribologiques ont été réalisés avec un tribomètre de type bille sur disque de chez CSM Instruments (Peseux, Suisse) (cf. Figure 53).



**Figure 53 : Tribomètre bille sur disque de CSM Instruments**

Le principe consiste à faire frotter une bille calibrée sur un échantillon mis en rotation. Un capteur de déplacement situé dans le bras de levier mesure la déflexion due au frottement de la bille. Le test peut être soumis à plusieurs variables (cf. Figure 54) :

- ✓ la charge appliquée sur l'échantillon ;
- ✓ la vitesse de rotation de l'échantillon, le rayon de la piste de frottement et la longueur du test ou le nombre de cycles ;
- ✓ la nature et le diamètre de la bille antagoniste choisie en fonction de la nature de l'échantillon à tester ;
- ✓ l'état de surface de l'échantillon ;
- ✓ les conditions d'essai : frottement à sec ou lubrifié, avec ou sans évacuation des débris d'usure.



**Figure 54 : Paramètres mis en jeu lors d'un test tribologique bille sur disque**

Les paramètres de test choisis sont présentés dans le Tableau 18. Ils ont été choisis après étude de la littérature bien que certains travaux présentent des conditions très différentes.

**Tableau 18 : Paramètres des tests tribologiques**

Distance parcourue (m)	Charge (N)	Rayon de frottement (mm)	Vitesse linéaire (m.s <sup>-1</sup> )	Conditions	Bille
1500 23873 cycles	2	10	0,1	sec soufflé	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ø6 mm
1500 15915 cycles		15			

➤ La distance de 1500 m est retenue pour que le coefficient de frottement ait le temps de se stabiliser, et avoir une usure plus prononcée. Le nombre de cycles correspondant va dépendre du rayon choisi. Celui-ci sera précisé pour chaque cas.

➤ Une charge de 2 N est choisie car l'utilisation d'une charge de 5 N menait à la destruction des dépôts SPS due à leur épaisseur insuffisante. Le revêtement était utilisé avant la stabilisation du coefficient de frottement.

➤ Le contre matériau choisie est l'alumine car des tests avec une bille en acier 100C6 ont montré une usure de la bille et non des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

➤ Les tests sont effectués à sec (sans lubrification) en soufflant les débris d'usure.

❖ Calcul du taux d'usure des dépôts

Le taux d'usure des dépôts est calculé selon l'équation 12 par la mesure de la surface du sillon en fonction de la charge appliquée et de la distance parcourue. Pour la mesure des profils, 10 mesures aléatoires sont effectuées.

$$\text{taux d'usure} = \frac{2 \times \pi \times A}{L \times l} \quad (12)$$

où A est la surface du sillon (m<sup>2</sup>), L la charge appliquée (N) et l la longueur du test (m).

### **III.8. Le microduromètre**

La dureté des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenus par APS a été mesurée avec un indenteur de type Knoop, avec la grande diagonale de l'empreinte alignée parallèlement au substrat, en exerçant une force de 200 g pendant 15 s. Une série de 12 mesures a été faite en filtrant le maximum et le minimum de chaque série pour déterminer la moyenne. Cette technique [6,7] est adaptée aux matériaux fragiles telles que les céramiques. L'indenteur est pyramidale avec pour angles au sommet des valeurs de 172°30' et 130°. La détermination de la dureté, nommée HK, s'effectue par la mesure des diagonales laissées par l'indenteur dans le dépôt au microscope électronique à balayage selon l'équation 13.

$$HK = 14,229 \times \frac{L}{D^2} \quad (13)$$

où L est la charge appliquée (kgf) et D la longueur de la grande diagonale (mm).

Le module d'Young apparent a été calculé à partir de la relation utilisant les mesures réalisées lors d'un test de dureté Knoop selon le modèle de Marshall [8] :

$$E = 0,45 \times HK \times \frac{D'}{D} \quad (14)$$

où E est le module d'Young (MPa), HK la dureté Knoop (HV), D' et D respectivement petites et grandes diagonales (mm).

### **Références : Les dispositifs expérimentaux**

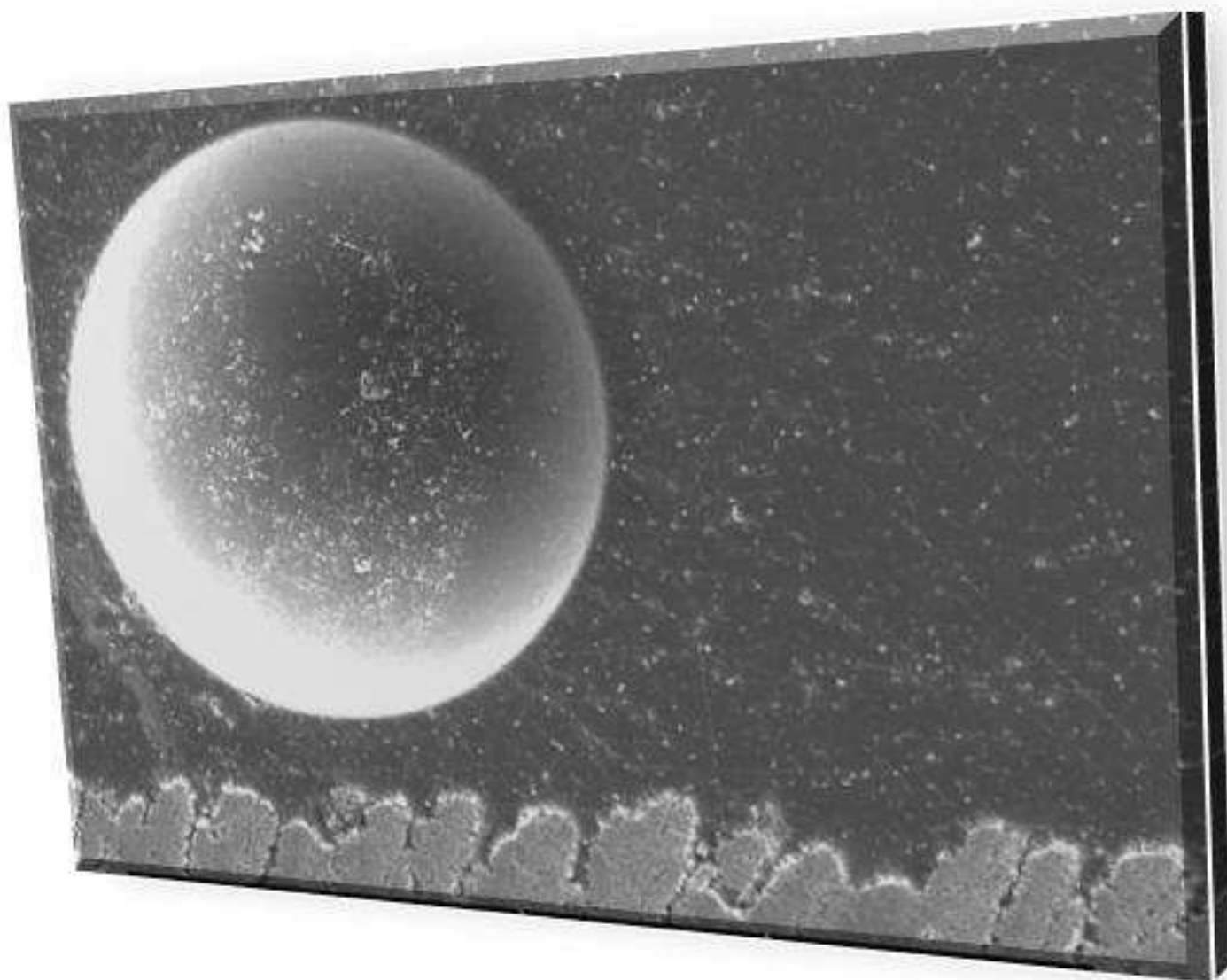
1. L. Bianchi, A. Grimaud, F. Blein, P. Lucchese, P. Fauchais, Comparison of plasma-sprayed alumina coatings by RF and DC plasma spraying, J. Therm. Spray Technol., 4(1) (1995), pp. 59-66



2. M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud, Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 81(2-3) (1996), pp. 275-286
3. O. Tingaud, Elaboration de dépôts à gradient de propriétés par projection plasma de suspensions de particules sub-micrométriques, Thèse de l'Université de Limoges, (2008)
4. O. Tingaud, A. Grimaud, A. Denoirjean, G. Montavon, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, T. Chartier, Suspension plasma-sprayed alumina coating structures: operating parameters versus coating architecture, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(5-6) (2008), pp. 662-670
5. AFNOR, État de surface : Méthode du profil - *Termes, définitions et paramètres d'état de surface*, ISO 4287
6. F. Knoop, C. G. Peters, W. B. Emerson, Sensitive pyramidal diamond tool for indentation measurements, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 23 (7) (1939), pp. 39-61
7. C. G. Peters and F. Knoop, Metals in thin layers - Their microhardness, *Met. Alloys*, 13 (1940), pp. 292
8. D.B. Marshall, T. Noma, A.G. Evans, A simple method for determining elastic modulus to hardness ratios using Knoop indentation measurements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982), pp. 175-176

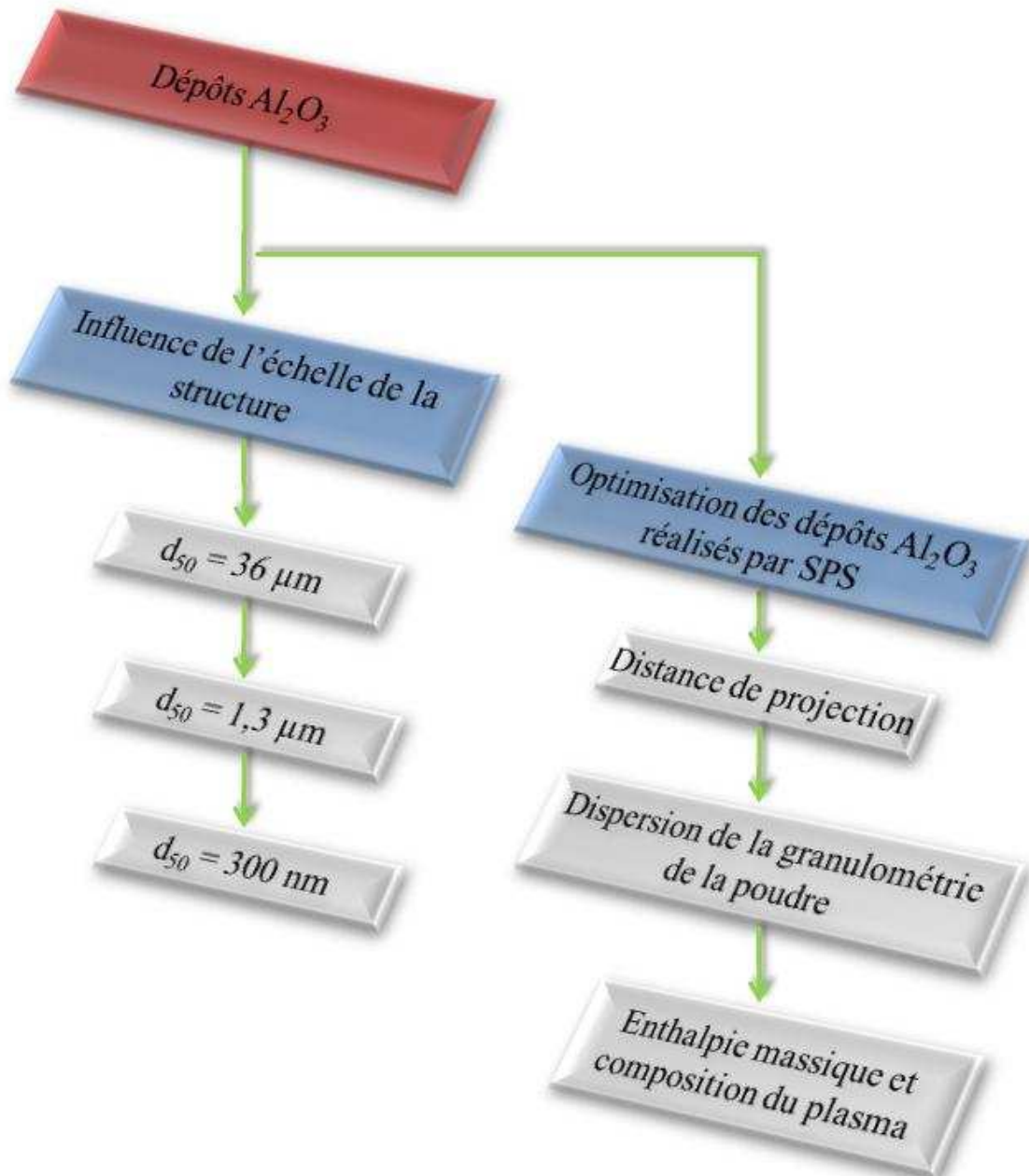


**Partie III : La réalisation de dépôts  
d'alumine à vocation tribologique par  
projection plasma**





# Plan du chapitre





La première partie de cette étude consiste en la réalisation de dépôts d'alumine par projection plasma de suspensions. Différentes granulométries de poudre vont être utilisées afin de réaliser des dépôts caractérisés par des échelles de structure différentes : de l'échelle micrométrique à l'échelle sub-micrométrique.

## **I. L'influence de l'échelle de la structure des dépôts $Al_2O_3$ sur les performances tribologiques**

Ce travail consiste à étudier l'influence de l'échelle de la structure des dépôts élaborés par projection plasma sur leur comportement tribologique (frottement et résistance à l'usure), notamment la diminution de cette l'échelle. Dans ce but, des dépôts d'alumine de différentes architectures ont été élaborés avec des poudres de granulométries différentes. Un dépôt à structure micrométrique, appelé par la suite conventionnel, a été réalisé par le procédé APS et servira de référence pour comparer les autres revêtements.

### **I.1. Le dépôt $Al_2O_3$ de référence à structure micrométrique**

#### **I.1.1. La poudre micrométrique $Al_2O_3$ Medipure -45+25 $\mu m$**

La poudre d'alumine micrométrique, dite conventionnelle, est référencée sous le nom de Medipure (Medicoat, Mägenwil, Suisse). Elle constitue la poudre de référence pour ce travail ; elle est très habituellement utilisée en projection plasma à pression atmosphérique.

L'observation de cette poudre révèle la présence d'une morphologie anguleuse à lignes irrégulières. Les bords sont cassés à angles vifs typiques d'une poudre obtenue par fusion et broyage (cf. Figure 55). L'étude granulométrique indique une taille de particules comprise entre 10 ( $d_{10}$ ) et 90  $\mu m$  ( $d_{90}$ ) pour un  $d_{50}$  de 36  $\mu m$ .

Le diagramme de diffraction des rayons X (cf. Figure 56) indique essentiellement la présence de la phase  $\alpha$  de l'alumine couramment appelée Corindon. Des pics de plus faible intensité sont également présents mais ils n'ont pu être identifiés. Ils pourraient correspondre à une contamination de la poudre consécutivement à l'opération de broyage. La très faible teneur ne permet pas l'identification des éléments, ni par analyse du diffractogramme ni par l'analyse par spectrométrie dispersive en énergie (SDE-MEB).

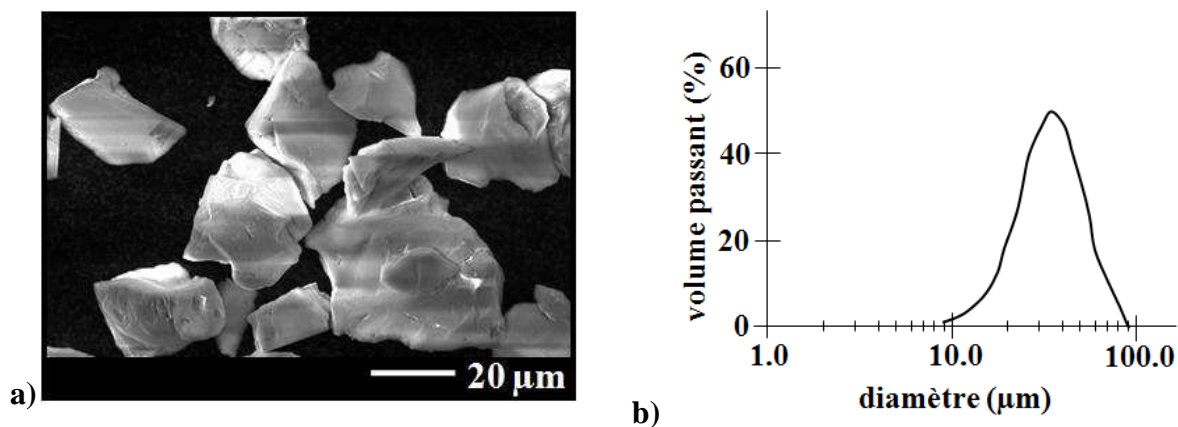


Figure 55 : a) Morphologie et b) distribution granulométrique de la poudre  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 Medipure 36  $\mu\text{m}$  (Medicoat)

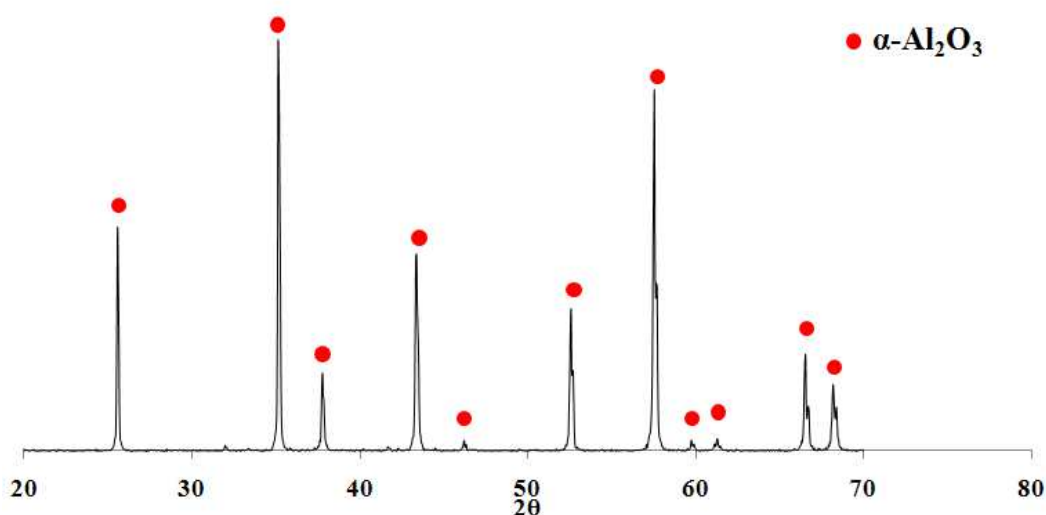


Figure 56 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre Medipure 36  $\mu\text{m}$   
 (Medicoat)

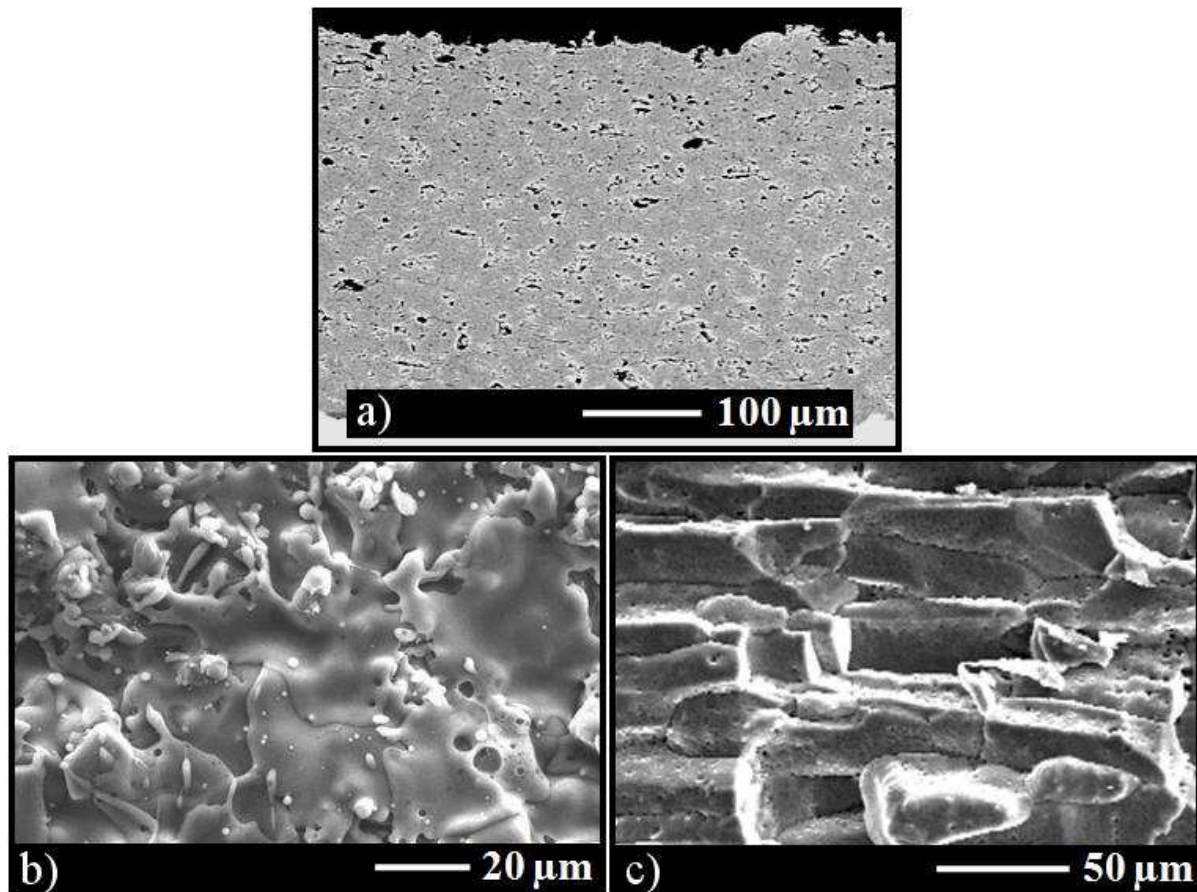
### I.1.2. Les conditions d'élaboration des dépôts

Les dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés avec la poudre micrométrique, dit dépôts conventionnels, ont été réalisés selon les conditions standards de la littérature (cf. Tableau 19). Le gaz plasmagène est un mélange Ar- $\text{H}_2$ . La distance de projection est de 110 mm et l'intensité du courant d'arc de 600 A [1]. Le dépôt présente une épaisseur de l'ordre de 300  $\mu\text{m}$  avec une rugosité de surface de 5  $\mu\text{m}$  et un Rz d'une trentaine de  $\mu\text{m}$  (cf. Tableau 20). L'observation par microscopie électronique à balayage montre une structure lamellaire typique de ces dépôts parsemée de porosités et de microfissures (cf. Figure 57). Dans le cas de la projection d'une poudre micrométrique, le dépôt est formé par un empilement de lamelles les unes sur les autres, comme exposé par Westergaard et al. [2] par exemple.



**Tableau 19 : Paramètres de projection d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conventionnel par APS**

	APS
<b>Substrat</b>	XC38 sablé Ra = 4 $\mu\text{m}$
<b>Distance de projection (mm)</b>	110
<b>Torche / <math>\varnothing_{\text{tuyère}}</math> (mm)</b>	Labo / 7
<b>Gaz plasmagènes (<math>\text{l.min}^{-1}</math>)</b>	Ar (46) H <sub>2</sub> (14)
<b>Débit massique de poudre (<math>\text{g.min}^{-1}</math>)</b>	22
<b>Intensité (A) / Tension (V)</b>	600 / 58,5
<b>Enthalpie massique (<math>\text{MJ.kg}^{-1}</math>)</b>	13,9
<b>Vitesse de balayage (<math>\text{mm.s}^{-1}</math>)</b>	18
<b>Vitesse de projection (<math>\text{m.s}^{-1}</math>)</b>	1
<b>Pas de balayage (mm)</b>	6
<b>Nombre de passes</b>	38
<b>Température de préchauffage du substrat (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	250



**Figure 57 : Micrographies d'un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  conventionnel en a) section, b) surface et c) fracture**

L'analyse du dépôt par diffraction des rayons X montre qu'il est composé de la phase  $\gamma$  de l'alumine pour 97% de sa composition massique et 3% de phase  $\alpha$  (cf. Figure 58). La prédominance de cette phase  $\gamma$  par rapport à la phase  $\alpha$  a été expliquée par les travaux de McPherson [3-6]. La faible énergie de nucléation nécessaire à la phase  $\gamma$  quand les particules fondues sont trempées facilite sa formation. La présence de la faible quantité de la phase  $\alpha$  dans le dépôt est liée à l'existence de nucléides introduits par des particules partiellement fondues [7].

Les caractéristiques mécaniques du dépôt conventionnel sont présentées dans le Tableau 20. La dureté Knoop du dépôt est de 1530 HK<sub>0,2</sub> et son module d'Young de 531 MPa. Les tests tribologiques de type bille sur disque ont été réalisés avec une bille d'alumine sous une charge de 2 N sur un rayon de 15 mm. Le coefficient de frottement mesuré est de l'ordre de 0,8 - 0,9 et le taux d'usure obtenu après frottement est quant à lui de l'ordre de  $300 \times 10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .

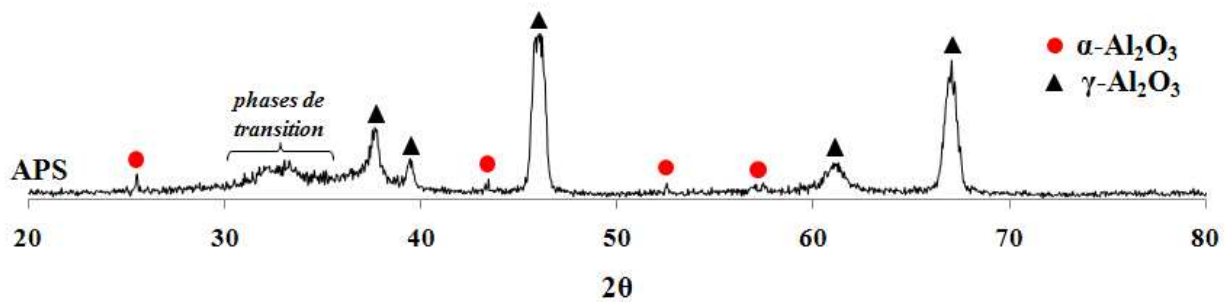


Figure 58 : Diagramme de diffraction des rayons X du dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  conventionnel

Tableau 20 : Caractéristiques et propriétés mécaniques du dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  conventionnel

Caractéristiques	APS
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$334 \pm 16$
Taux de dépôt ( $\mu\text{m} \cdot \text{passe}^{-1}$ )	24
Ra ( $\mu\text{m}$ )	$5,1 \pm 0,2$
Rz ( $\mu\text{m}$ )	$28,5 \pm 2,0$
HK : Dureté Knoop (HK <sub>0,2</sub> )	$1530 \pm 226$
E : Module d'Young (MPa)	$531 \pm 120$
HK/E	$29 \pm 2,7$
Coefficient de frottement (-)	0,8-0,9
Taux d'usure ( $10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	293

## **I.2. L'étude de l'influence de l'échelle de la structure des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ à structure sub-micrométrique**

Deux poudres d'alumine, dont les principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 21, ont été utilisées pour réaliser des dépôts à structure sub-micrométrique. Leurs propriétés seront ensuite comparées à celles du dépôt de référence.

**Tableau 21 : Caractéristiques des poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilisées**

<b>Nom</b>	<b>Phase</b>	<b><math>d_{50}</math></b>
P152SB	$\alpha$	1,3 $\mu\text{m}$
AKP30		300 nm

### **I.2.1. Les poudres sub-micrométriques utilisées**

#### **❖ La poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ P152SB**

La poudre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  P152SB fournie par la société Alcan (Gardanne, France) est constituée de particules de l'ordre du micromètre. Elle a été obtenue par le procédé chimique Bayer [8,9] au cours duquel l'alumine provenant de la bauxite est dissoute par de la soude. L'observation de cette poudre (cf. Figure 59) révèle une morphologie anguleuse avec des arrêtes marquées et des facettes dues au broyage après calcination. Le diamètre moyen des particules est de 1,3  $\mu\text{m}$ . Le diagramme de diffraction des rayons X (cf. Figure 60) présente la seule phase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### **❖ La poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ AKP30**

La poudre AKP30 fournie par la société Sumitomo Chemical Corp. (Tokyo, Japon) est de taille sub-micrométrique. L'observation de cette poudre (cf. Figure 59) révèle une morphologie à tendance sphérique présentant une taille moyenne de particules de 300 nm. Le diagramme de diffraction des rayons X (cf. Figure 60) indique la présence exclusive de la phase  $\alpha$  de l'alumine.

### **I.2.2. La mise en suspension des précurseurs et les paramètres de projection**

Les poudres sub-micrométriques P152SB et AKP30 ont été mises en suspension pour les injecter dans le plasma. La composition des suspensions élaborées est reportée dans le Tableau 22 et les paramètres de projection plasma dans le Tableau 23 après optimisation. L'étude de l'échelle de la structure est présentée avant la partie optimisation des paramètres

opératoires car les résultats sont plus importants. Mais bien entendu, l'optimisation a été faite avant pour comparer pour chaque granulométrie de poudre les dépôts les plus performants (cf. §II de cette partie). Dans le tableau, les paramètres étudiés sont en rouge.

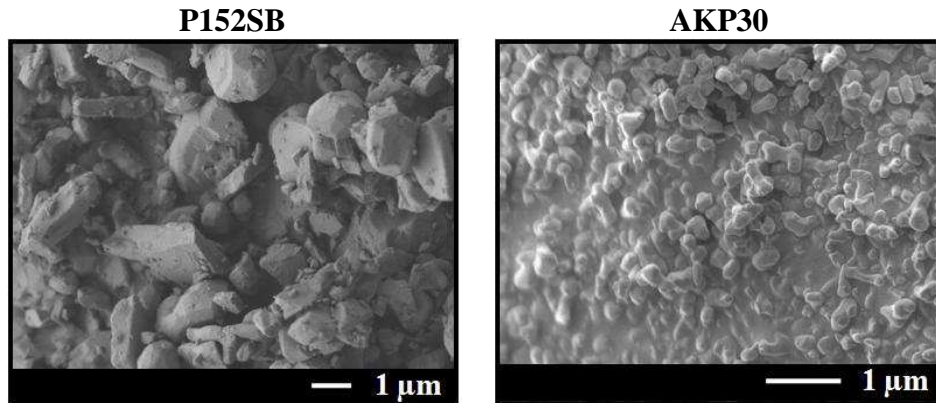


Figure 59 : Morphologie des poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sub-micrométriques

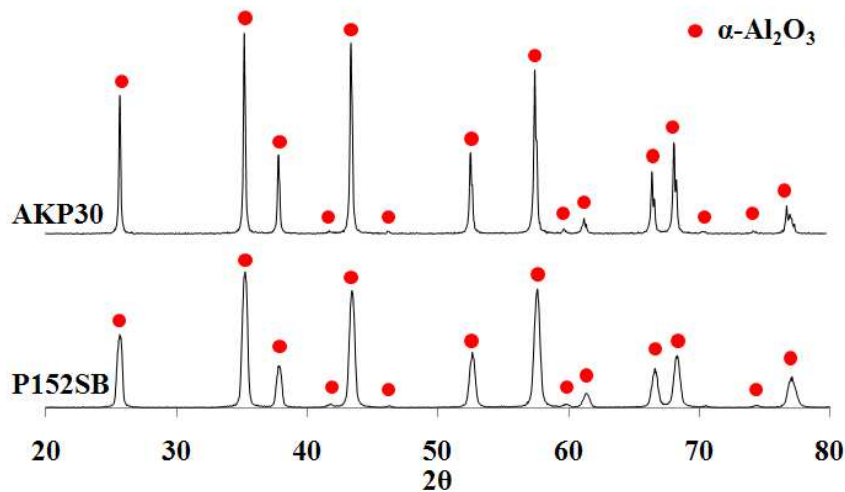


Figure 60 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sub-micrométriques

Tableau 22 : Composition des suspensions avec les poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  P152SB et AKP30

Suspension	SPS152	SPS30
Poudre	P152SB	AKP30
Phase liquide	éthanol	
%massique en poudre / suspension	10	
%massique en dispersant / poudre	1,0	1,5

**Tableau 23 : Paramètres de projection et caractéristiques des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPS**

	SPS152	SPS30
<b>Poudre</b>	<b>P152SB</b>	<b>AKP30</b>
<b>Substrat</b>	XC38 poli Ra = 0.07 µm	
<b>Distance de projection (mm)</b>	30	
<b>Torche / Ø<sub>tuyère</sub> (mm)</b>	Labo / 6	
<b>Gaz plasmagènes (l.min<sup>-1</sup>)</b>	Ar (30) He (30)	
<b>Débit massique de poudre (g.min<sup>-1</sup>)</b>	2,0	
<b>Intensité (A) / Tension (V)</b>	600 / 32	
<b>Enthalpie massique (MJ.kg<sup>-1</sup>)</b>	12	
<b>Nombre de passes</b>	35	
<b>Température de préchauffage du substrat (°C)</b>	200	
<b>Épaisseur (µm)</b>	25,5 ±3,6	28,7 ±2,1
<b>Taux de dépôt (µm.passe<sup>-1</sup>)</b>	0,72	0,81
<b>Ra (µm)</b>	1,98 ±0,13	2,8 ±0,3

La grande différence d'injection des précurseurs via un liquide par rapport à un gaz porteur concerne le débit massique d'injection de poudre dans le jet de plasma beaucoup plus faible avec le procédé de projection de suspension, seulement 2 g.min<sup>-1</sup> contre une vingtaine pour une projection de poudre micrométrique via un gaz porteur, soit 10 fois moins.

La Figure 61 montre l'interaction de la projection d'un jet d'éthanol sans et avec des particules Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La couleur rouge / orange correspond aux particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en cours de traitement thermique.

### **I.2.3. La structure des dépôts**

Compte tenu du débit massique de poudres plus faible avec le procédé de projection de suspension, l'épaisseur des dépôts obtenus est beaucoup plus faible (cf. Figure 62), environ 300 µm pour le dépôt conventionnel contre une trentaine de micromètres pour le dépôt obtenu avec la poudre AKP30 (cf. Tableau 23). En rapportant l'épaisseur du dépôt au débit de poudres injectées et au temps de projection, le taux de dépôt est similaire à celui du procédé APS (5 à 6 µm.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

En observant la section, les dépôts obtenus par SPS semblent plus denses que le dépôt obtenu par APS (cf. Figure 63). Ils ne contiennent pas de pores aussi volumineux et de ce fait la quantification est plus difficile. Dans le cas des dépôts dits conventionnels, la technique d'analyse d'image est souvent utilisée [10]. Cependant, elle n'est pas adaptée pour les dépôts

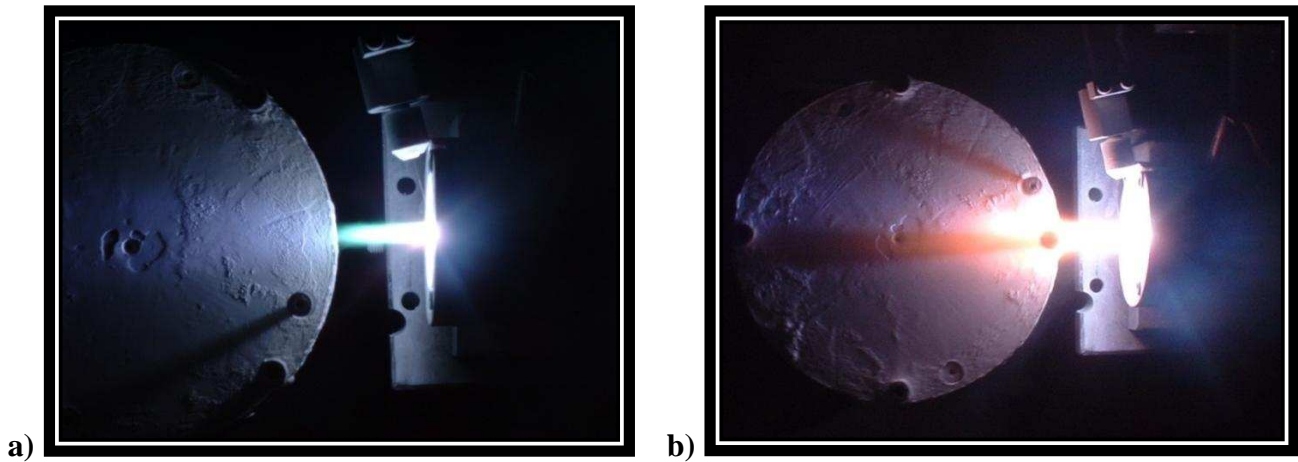


Figure 61 : Photographies de la projection de suspensions avec : a) de l'éthanol seul et b) une suspension  $\text{Al}_2\text{O}_3$

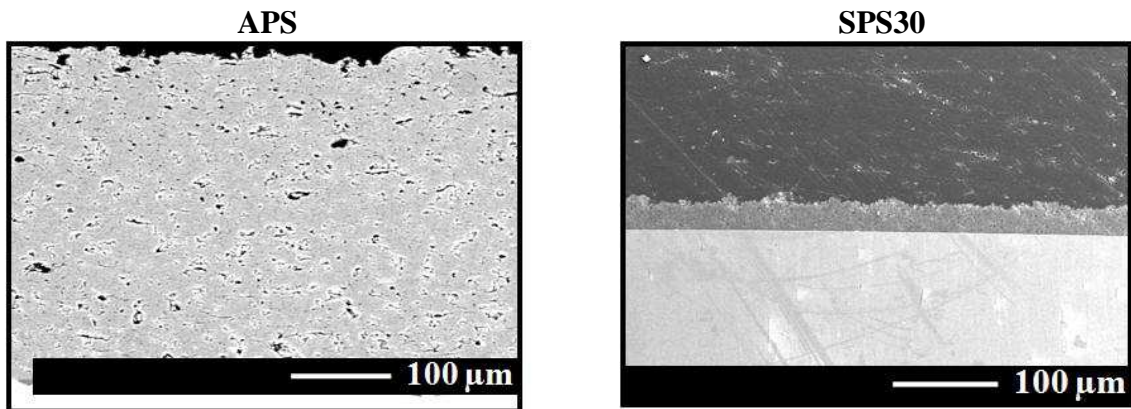


Figure 62 : Sections des dépôts APS et SPS30

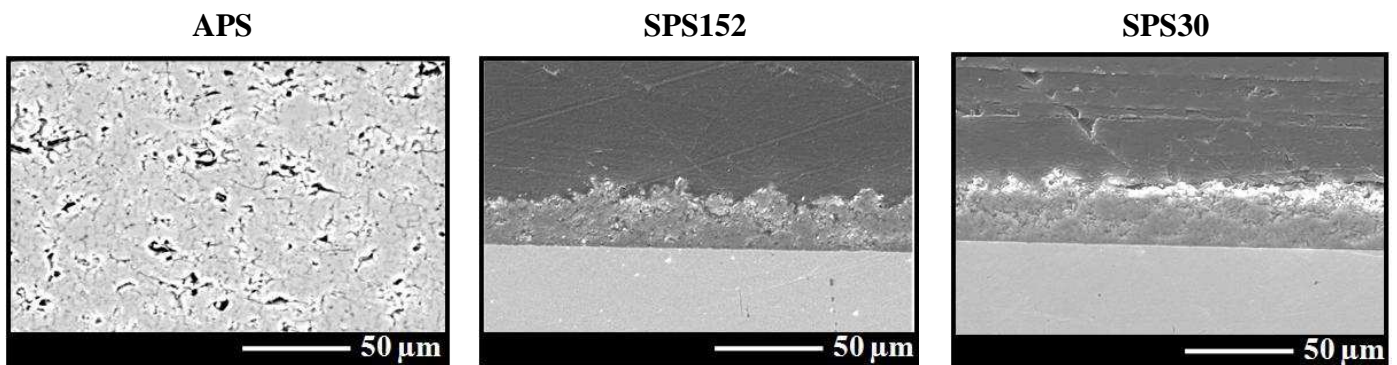
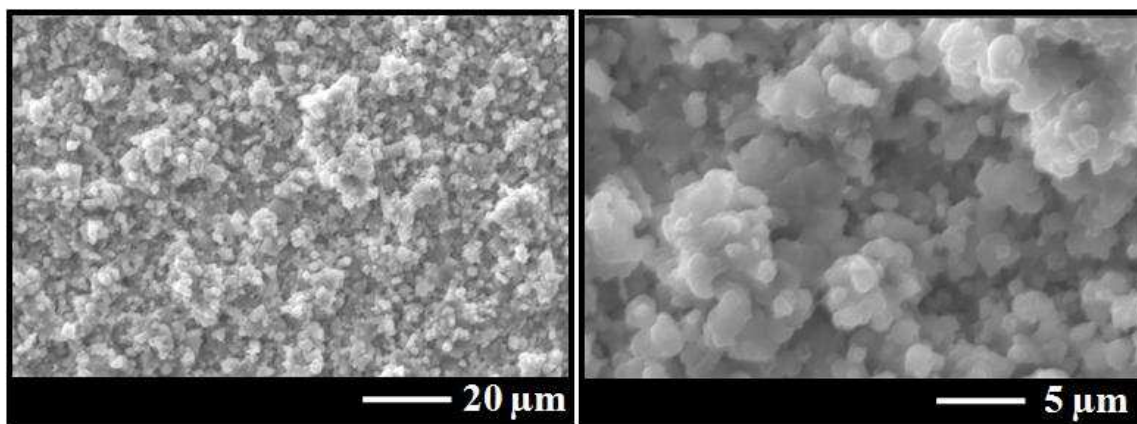


Figure 63 : Sections des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenus par projection plasma APS et SPS

à structure sub-micrométrique [11] du fait de la diminution en taille des défauts du dépôt (résolution insuffisante) en plus de l'existence d'une problématique dans le polissage des revêtements avant l'analyse.

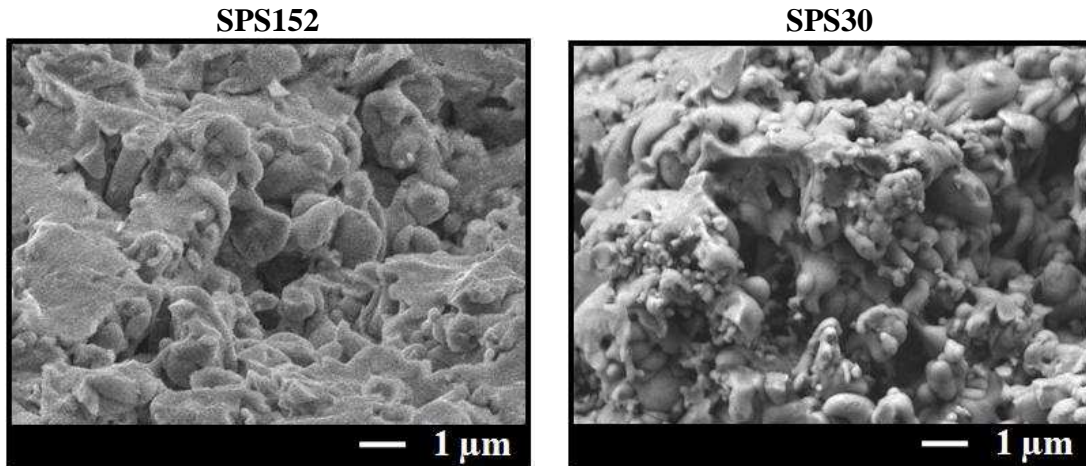
En termes de structure, le dépôt issu de la projection de la poudre micrométrique possède comme il l'a été vu précédemment (cf. Figure 57 b) une surface lamellaire [2]. Dans le cas du dépôt SPS152, la surface apparaît comme un empilement granulaire présentant des formes d'îlots (cf. Figure 64) également observé par Tingaud et al. [12]. Cette structure granulaire est composée de particules sphériques, de particules de forme semblable à la poudre initiale ainsi que de lamelles étalées de diamètre maximum inférieur à 5  $\mu\text{m}$  (contre plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  pour les particules étalées issues de la poudre micrométrique). Ces éléments de taille comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 300 nm sont mis en évidence par l'observation des dépôts en fracture (cf. Figure 65). Le revêtement est parsemé de porosités inter-lamellaires ou inter-granulaires créées lorsque des particules sont mal étalées. La taille de ces porosités (quelques centaines de nanomètre) est inférieure à celle du dépôt de référence (cf. Figure 63) dont les pores globulaires peuvent mesurer 5 à 10  $\mu\text{m}$ . La microstructure du dépôt SPS152 montre qu'en diminuant la taille des particules, la structure lamellaire est encore conservée, dans ces conditions de projection, même si l'aspect granulaire apparaît. Cependant l'épaisseur des lamelles est diminuée, du fait d'une taille plus fine de la poudre de départ.



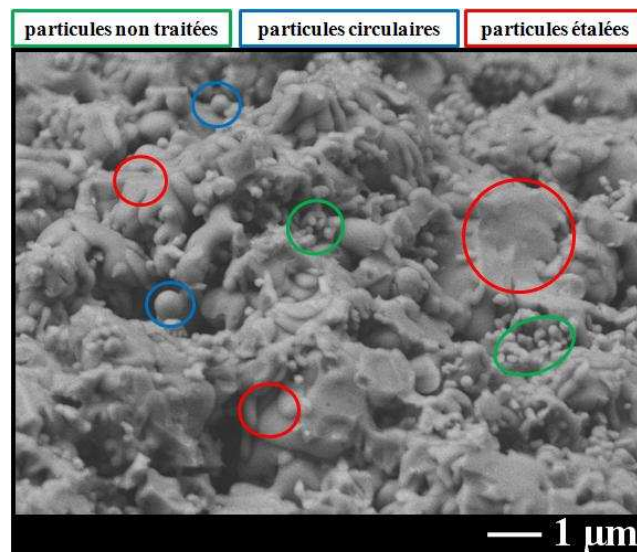
**Figure 64 : Structure de la surface du dépôt SPS152**

Pour le dépôt SPS30, élaboré avec la poudre de 300 nm de diamètre, la structure est également un mélange de particules étalées, de particules sphériques et de particules semblables à la poudre de départ (cf. Figure 66). Les particules sphériques ont sans aucun doute été fondues mais n'ont pas eu la quantité de mouvement suffisante pour s'étaler ou bien elles se sont resolidifiées avant l'impact conservant ainsi leur forme d'après fusion. De plus, il

faut constater que lorsque la taille de départ est plus faible (300 nm), les particules sphériques sont en plus grand nombre et de la taille du précurseur. De ce fait le dépôt SPS30 contient moins de lamelles étalées par rapport au dépôt SPS152. Le taux d'étalement des lamelles dans le cas de la projection APS varie de 3 à 4, alors que pour un dépôt SPS, il est de 1 à 2 [13]. Donc avec la diminution en taille de la poudre, l'apparence lamellaire disparaît petit à petit.



**Figure 65 : Fractures des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS152 et SPS30 obtenus par projection plasma de suspensions**



**Figure 66 : Fracture du dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS30**

Dans les deux procédés APS et SPS, le mécanisme d'adhésion qui prédomine est l'accrochage mécanique. Celui-ci a lieu lorsque la rugosité moyenne du substrat est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la lamelle : quelques micromètres (2 à 4  $\mu\text{m}$ ) pour les dépôts APS contre quelques centaines de nanomètres (200 à 400 nm) pour les dépôts SPS. Un autre mécanisme d'adhésion peut intervenir. Valette et al. [14] ont démontré qu'en projection



plasma conventionnelle, une interphase peut être créée par oxydation résultant de la solidification épitaxiale des lamelles  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur une couche d'oxyde de fer d'un substrat acier.

#### **I.2.4. La composition des dépôts**

Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts (cf. Figure 67) indiquent qu'ils sont formés des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dont les proportions sont reportées dans le Tableau 24.

Du fait de la faible épaisseur des dépôts obtenus par SPS, il apparaît 2 pics appartenant au fer correspondant au substrat en acier. Le programme AbsorbDX permet de connaître la profondeur de pénétration des faisceaux de rayons X dans le dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , connaissant l'angle du pic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de plus forte intensité, la masse volumique du matériau ( $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$  pour l'alumine) et la longueur d'onde du faisceau ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Dans les conditions d'analyse, la profondeur de pénétration de celui-ci, pour générer 90% de l'intensité du plus fort pic mesurée à cet angle précis, est d'une quarantaine de  $\mu\text{m}$  au minimum pour un dépôt dense. En fonction de la porosité du dépôt, cette profondeur peut augmentée. Dans cette étude, l'épaisseur de certains dépôts est inférieure à  $40 \mu\text{m}$ . Le faisceau atteint donc le substrat. Pour engendrer 90% de l'intensité du pic maximum de l'élément fer sur un diagramme de diffraction, il suffit d' $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur de matériau contenant cet élément. Le faisceau atteignant le substrat le pic du fer apparaît sur le diagramme de diffraction avec une forte intensité.

La proportion des phases est différente ce celle des dépôts obtenus par APS avec une quantité supérieure de la phase  $\alpha$  (52% pour le dépôt SPS152 et 68% pour le dépôt SPS30, contre 3% pour le dépôt APS). Il est peu probable que ce soit dû majoritairement à des infondus comme les observations en fracture le démontrent avec une majorité de particules bien traitées (cf. Figure 65). L'explication pourrait se trouver dans les spécificités du procédé SPS et notamment la distance de projection (ici 30 mm).

➤ Une première explication pourrait être que les particules fondues se sont refroidies moins rapidement après leur l'impact par rapport au procédé APS conventionnel (distance de projection de l'ordre de 100 mm) compte tenu du flux thermique plus élevé transféré à l'échantillon (de l'ordre de  $20 \text{ MW.m}^{-2}$  contre  $2 \text{ MW.m}^{-2}$  pour la projection conventionnelle APS). Ainsi, ce fort flux de chaleur apporté conduit à des températures transitoires de surface supérieures à  $1000^\circ\text{C}$  [15] pendant la projection durant un court laps de temps (correspondant au passage de l'échantillon devant le jet de plasma). Ceci retarderait le refroidissement des lamelles, permettant la conservation de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

➤ Une autre explication pourrait être un recuit du dépôt en cours de projection. Chraska et al. [16] et Shaw et al. [17] ont démontré qu'en effectuant un traitement thermique de dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenant une majorité de phase  $\gamma$ , la transformation en phase  $\alpha$  par l'intermédiaire de différentes phases de transition se produit à  $1000^\circ\text{C}$ . Les températures transitoires de la surface du dépôt en cours de construction pourraient conduire à un recuit du dépôt, et donc à la transformation d'une partie de la phase  $\gamma$  en  $\alpha$ .

➤ Oberste-Berghaus et al. [18] qui obtiennent des dépôts principalement composés de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et peu de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en projetant des particules sub-micrométriques, l'expliquent par la porosité du dépôt, isolant le substrat, empêchant le refroidissement rapide des particules impactantes.

➤ Un autre phénomène est avancé dans beaucoup de travaux : "phonon scattering" diffusion des phonons. Dans les céramiques oxydes, la chaleur est principalement conduite par la vibration des structures. La diffusion des phonons en bordures des grains peut restreindre le flux de chaleur. Ainsi, avec la diminution de l'échelle des structures, le nombre de liaisons entre les grains augmente, augmentant la diffusion des phonons et diminuant la conductivité thermique [19].

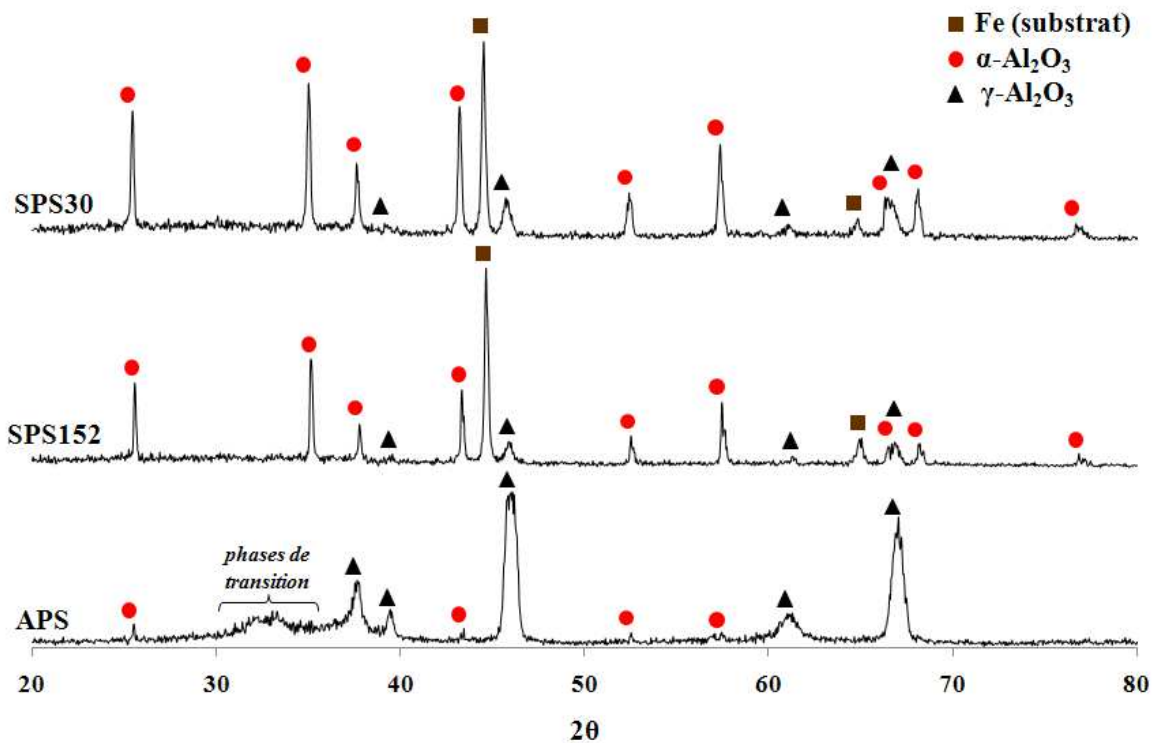


Figure 67 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS152 et SPS30 comparés au dépôt de référence

**Tableau 24 : Proportions massiques des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS152 et SPS30**

	SPS152	SPS30
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	48%	32%
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	52%	68%

### **I.2.5. Les propriétés tribologiques des dépôts**

Parce que les propriétés tribologiques du dépôt dépendent de leur état de surface, il a été reporté dans le Tableau 25 les paramètres de surface des dépôts obtenus par SPS ainsi que ceux du dépôt obtenu par APS (après polissage).

Les courbes de frottement des dépôts (cf. Figure 68) montrent un coefficient de frottement de 0,4 et 0,2 pour les dépôts obtenus en projetant respectivement des poudres de 1,3  $\mu\text{m}$  (SPS152) et 300 nm (AKP30). Les valeurs sont inférieures à celle du dépôt conventionnel (0,9), et ceci même avec un état de surface plus rugueux (cf. Tableau 25). En réduisant la taille de la poudre de 36  $\mu\text{m}$  à 300 nm, le coefficient de frottement des revêtements résultants est donc divisé par 4 en première approximation.

**Tableau 25 : Etats de surface des échantillons APS, SPS152 et SPS30**

	SPS152	SPS30	APS
<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,45 $\pm$ 0,24	2,50 $\pm$ 0,24	0,71 $\pm$ 0,10
<b>Rz (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	9,39 $\pm$ 1,69	13,48 $\pm$ 1,19	5,77 $\pm$ 0,67
<b>Rsk</b>	0,67 $\pm$ 0,19	-0,22 $\pm$ 0,09	-1,46 $\pm$ 0,33
<b>Rku</b>	3,56 $\pm$ 0,77	2,58 $\pm$ 0,11	7,32 $\pm$ 1,64
<b>RSm (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	40,68 $\pm$ 2,28	63,29 $\pm$ 5,40	57,86 $\pm$ 8,13
<b>RHTp (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	2,99 $\pm$ 0,54	5,58 $\pm$ 0,54	1,37 $\pm$ 0,23
<b>Rp (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	5,68 $\pm$ 1,04	5,90 $\pm$ 0,50	1,77 $\pm$ 0,23
<b>Rv (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3,70 $\pm$ 0,67	7,58 $\pm$ 0,58	4,03 $\pm$ 0,61

Dans les dépôts conventionnels APS, l'ensemble des singularités comme les porosités, les fissures, les particules infondues ou resolidifiées conduisent à la diminution de la cohésion entre les lamelles. Lorsqu'une charge de contact est appliquée sur le dépôt, les lamelles sont exfoliées [20] du fait de l'apparition et de la propagation de fissures inter-lamellaires. Cela génère une topographie de surface rugueuse qui conduit à une valeur élevée du coefficient de frottement. C'est ce qui est observé sur la surface de la piste de frottement du dépôt obtenu par APS (cf. Figure 69). Le dépôt a subi une usure sévère par délamination [21].

Pour les dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS (ici SPS152), la surface de la piste de frottement est relativement lisse et uniforme contrairement au dépôt conventionnel APS (cf. Figure 69). Il

n'est pas observé de fissures, d'arrachement ou de débris : le mécanisme d'usure est différent, il n'apparaît pas d'exfoliation de lamelles. La surface est usée petit à petit sans arrachement détectable, indiquant une déformation plastique. Les deux mécanismes d'usure peuvent être schématisés (cf. Figure 70) par l'influence de la taille de la structure. Dans le cas des dépôts céramiques obtenus par projection thermique, la diminution en taille de l'échelle du précurseur permet d'augmenter la résistance à la propagation de fissures [22,23]. Le phénomène de délamination est réduit du fait de lamelles plus fortement liées entre elles, plus cohésives [24], augmentant probablement la ténacité du dépôt. Aussi, Lin et al. [22] ont expliqué que dans les dépôts nanostructurés, la déformation plastique permettait de dissiper l'énergie provenant des contraintes. Lima et al. [23] ont démontré qu'avec des structures plus fines, la quantité de contraintes résiduelles au sein du dépôt était réduite. Ces explications pourraient s'appliquer à ces dépôts obtenus par SPS.

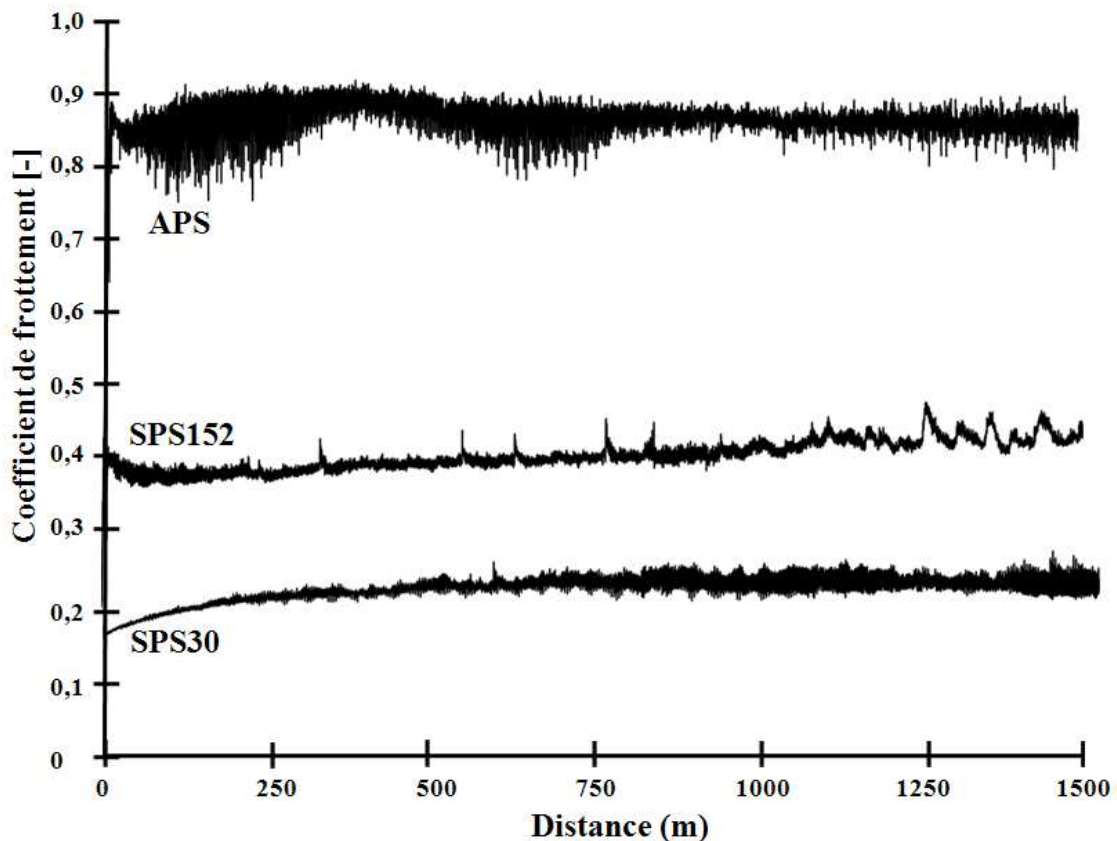


Figure 68 : Coefficient de frottement vs. Distance de frottement des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  APS, SPS152 et SPS30 (15915 cycles)

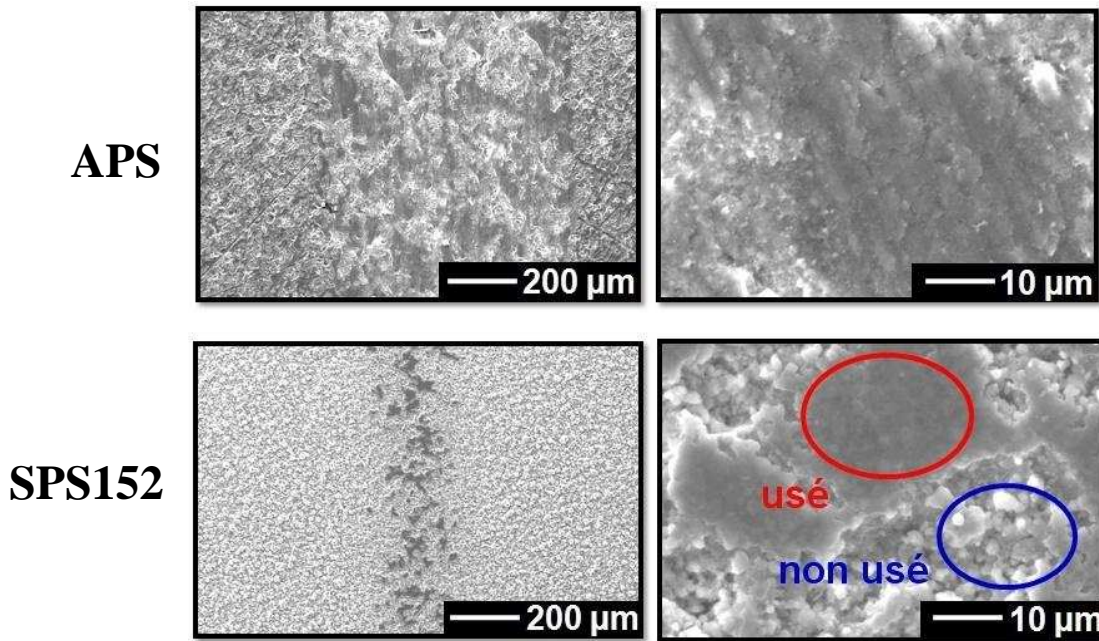


Figure 69 : Pistes de frottement des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  APS et SPS152

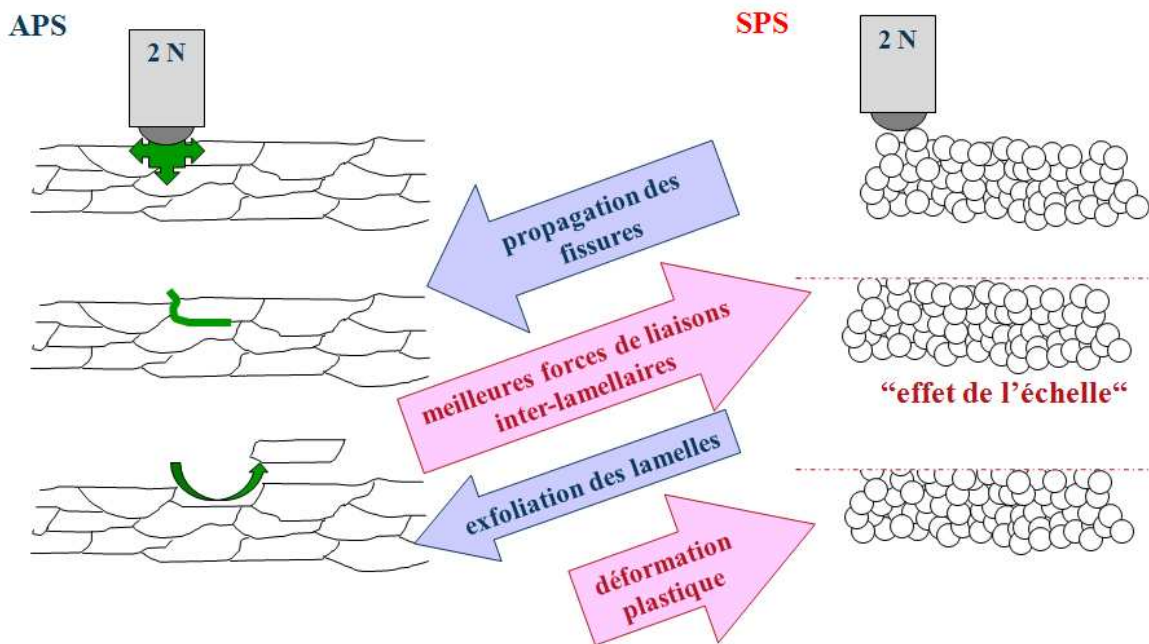
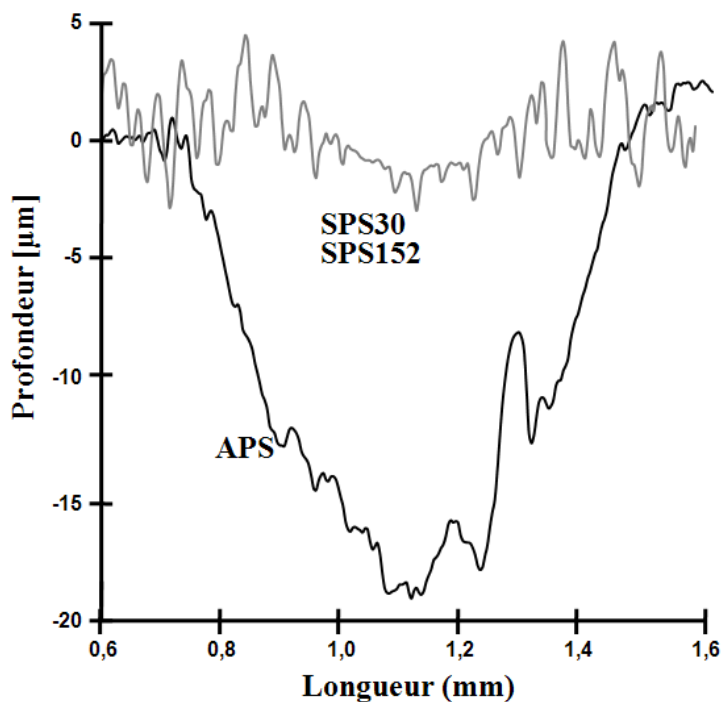


Figure 70 : Schéma représentatif du mode d'usure des revêtements APS et SPS

L'amélioration de la résistance à l'usure est confirmée par la mesure de la profondeur et de la section des sillons des pistes d'usure (cf. Figure 71). Le sillon d'usure du dépôt APS est profond d'une vingtaine de micromètres tandis que ceux deux dépôts SPS sont du même ordre de grandeur que la rugosité de surface. Cela correspond à un taux d'usure 30 fois moins important pour les dépôts nanostructurés obtenus avec des poudres sub-micrométriques, soit de l'ordre  $10 \times 10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , contre  $293 \times 10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  pour le dépôt APS. Le taux

d'usure est considérablement réduit avec la diminution de l'échelle de la structure d'un dépôt corroborant des résultats d'autres travaux [25-27] et notamment ceux de Bolelli et al. [28,29]. Il est difficile de faire des comparaisons avec des résultats de la littérature du fait de conditions opératoires lors des tests assez différentes. Psyllaki et al. [20] ont mesuré un taux d'usure de  $10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  (une charge de 10 N, une bille d'alumine, une vitesse de rotation de  $0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sur un dépôt APS conventionnel d'alumine. Pour sa part, Bolelli et al. [29] ont estimé un taux d'usure de l'ordre de  $3-4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  (une charge de 5 N, une bille d'alumine, une vitesse de rotation de  $0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour un dépôt APS conventionnel contre  $2 \text{ à } 5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  sur des dépôt nanostructurés réalisés par HVFSF avec des particules de 150 nm. Ces résultats sont d'un ordre de grandeur plus élevé que les dépôts SPS réalisés dans ce travail et présentés ci-dessus. Cependant, les paramètres de tests sont différents tout comme probablement les états de surface des dépôts. L'impossibilité d'une comparaison rigoureuse avec d'autres travaux effectués par d'autres équipes de recherche est un manque dans ce travail pour pouvoir situer les performances tribologiques des dépôts SPS.



**Figure 71 : Profils des sillons des pistes de frottement des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  APS, SPS152 et SPS30**

En conclusion, cette première étude a montré l'influence de l'architecture des dépôts sur les propriétés tribologiques des revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il s'avère que la réduction de l'échelle de la structure permet d'une part d'abaisser le coefficient de frottement du revêtement et

d'autre part d'augmenter sa résistance à l'usure. Pour les dépôts APS réalisés avec des particules micrométriques, l'usure se produit par délamination avec l'exfoliation des lamelles, du fait de liaisons inter-lamellaires faibles (présence de porosités et de fissures). Par contre, les dépôts réalisés avec des poudres plus fines ne sont pas soumis aux mêmes phénomènes. D'après les observations, il n'apparaît pas de mécanisme d'exfoliation des lamelles mais plutôt un mécanisme d'abrasion progressif de celles-ci (cf. Figure 70). Cela révèle des liaisons inter-lamellaires fortes empêchant la délamination et la propagation des fissures [22,23]. L'explication se trouve dans le fait qu'en diminuant l'échelle de la structure, le nombre d'atomes aux frontières entre les lamelles ou les grains s'accroît, augmentant ainsi les forces de liaisons. La déformation plastique prédomine dans ce cas.

Dans tous les travaux visant à caractériser les propriétés mécaniques d'un dépôt, plusieurs tests sont effectués : dureté, ténacité, module d'Young, coefficient de frottement, taux d'usure, adhésion, etc. Or ici, seuls le coefficient de frottement et le taux d'usure apparaissent. La première raison est due à l'épaisseur des revêtements. Les dépôts SPS précédents ont été réalisés sur substrat poli afin d'avoir une rugosité de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des lamelles. Cependant, un dépôt cohésif n'a pu être obtenu que sur les vingt premiers micromètres. Toute tentative d'augmenter l'épaisseur par plusieurs méthodes a abouti à une augmentation progressive de la décohésion du dépôt (Annexe VI). Pour de bonnes performances tribologiques, il doit au contraire être dense sur toute l'épaisseur. Le sablage du substrat a été envisagé et effectué sur certains dépôts dans le but de mieux les caractériser. Cependant, les défauts d'empilement au sein du dépôt sont nombreux et ne permettent pas de réaliser des dépôts à meilleures performances.

Du fait des faibles épaisseurs des dépôts cohésifs, les duromètres ne sont pas adaptés du fait d'indentations plus grosses que le dépôt. La technique de nano indentation a été testée mais le problème du polissage des échantillons en section empêche toute conclusion (arrachements créant des porosités). Différents protocoles de polissage ont été testés sans meilleurs résultats. Ainsi, sur les 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseurs, les valeurs de dureté par nano indentation sont très dispersées ce qui rend les résultats inexploitable. Le scratch test a été envisagé (Annexe VII) pour essayer d'apporter une information complémentaire aux tests tribologiques afin de pouvoir tenter d'expliquer les performances des dépôts SPS (poudre sub-micrométrique) par rapport à ceux conventionnels (poudre micrométrique). Un protocole de caractérisation a été mis au point mais les résultats ne sont pas significatifs.

## **II. L'influence des conditions de projection sur les propriétés physico-chimiques et tribologiques des dépôts $Al_2O_3$ à structure sub-micrométrique obtenus par projection plasma de suspensions**

Une partie du travail a consisté à optimiser la structure des revêtements SPS dans le but d'améliorer les performances tribologiques.

### **II.1. L'étude de la distance de projection**

Avec la diminution de la taille des particules, donc de leur masse, la quantité de mouvement de celles-ci en sortie du jet de plasma diminue rapidement. Ainsi, pour qu'elles puissent atteindre et s'étaler sur le substrat, ce dernier doit être rapproché.

L'étude a été faite avec la poudre  $Al_2O_3$  P152SB de granulométrie  $d_{50} = 1,3 \mu m$  en faisant varier la distance de projection de 30 à 50 mm. La composition de la suspension et les paramètres de projection sont ceux présentés dans les Tableau 22 et Tableau 27.

**Tableau 26 : Paramètres de la suspension de la poudre  $Al_2O_3$  P152SB**

<b>Suspension</b>	<b>SPS152</b>
<b>Poudre</b>	P152SB
<b>Phase liquide</b>	éthanol
<b>%massique en poudre / suspension</b>	10
<b>%massique en dispersant / poudre</b>	1,0

**Tableau 27 : Paramètres de projection des dépôts  $Al_2O_3$  par SPS**

	<b>SPS 30</b>	<b>SPS 40</b>	<b>SPS 50</b>
<b>Substrat</b>	XC38 poli Ra = 0,07 $\mu m$		
<b>Distance de projection (mm)</b>	30	40	50
<b>Torche / <math>\varnothing_{tuyère}</math> (mm)</b>	Labo / 5		
<b>Gaz plasmagènes (l.min<sup>-1</sup>)</b>	Ar (30) He (30)		
<b>Intensité (A)</b>	600		
<b>Tension (V)</b>	33,7	32,4	32,9
<b>Enthalpie (MJ.kg<sup>-1</sup>)</b>	10,7	10,3	10,5
<b>Nombre de passes (min)</b>	35		
<b>Température de préchauffage du substrat (°C)</b>	200		

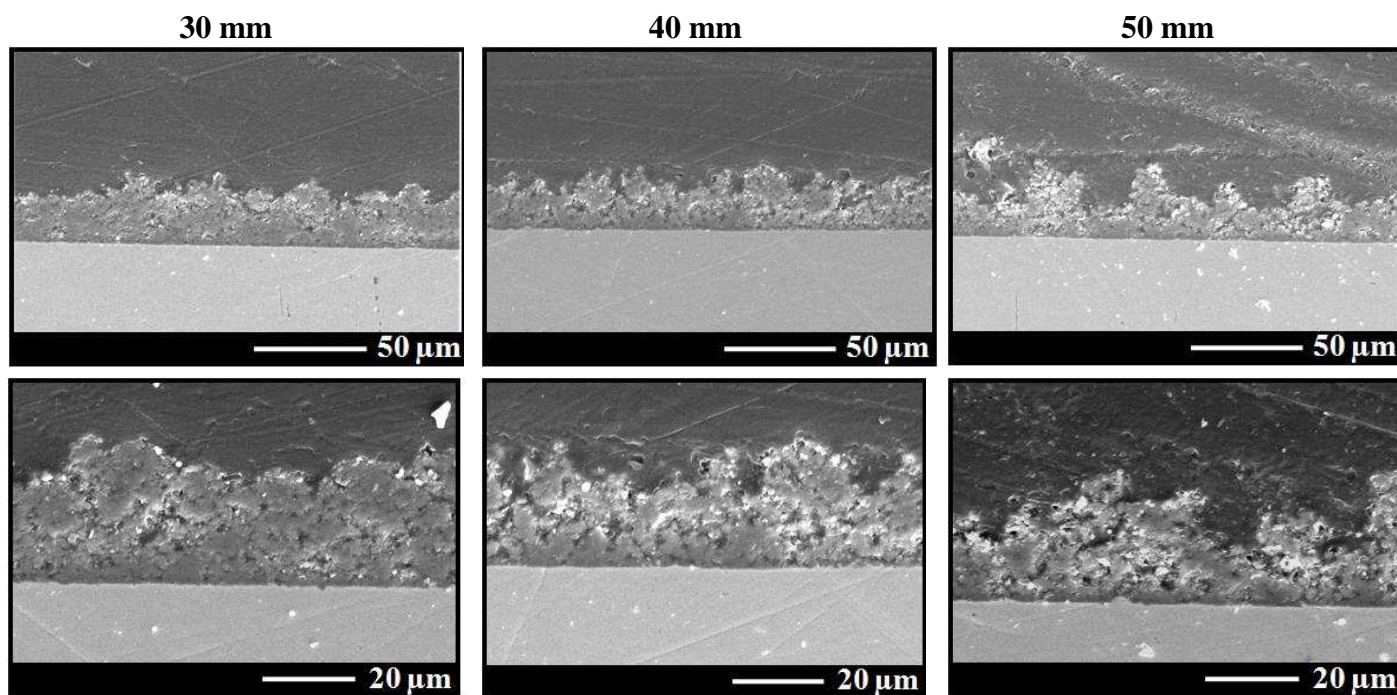


### II.1.1. La structure des dépôts

Les épaisseurs des dépôts obtenus pour les 3 distances de projection sont sensiblement identiques, de l'ordre de grandeur d'une vingtaine de micromètres, avec cependant un taux de dépôt par passe légèrement plus élevé pour une distance de 30 mm (cf. Tableau 28). Par contre une différence de rugosité de surface après projection a été observée : la mesure des profils de surface montre une augmentation de la rugosité (Ra) avec la distance de projection. En s'intéressant à la structure du dépôt sur des sections polies, une augmentation de la porosité est constatée (cf. Figure 72) diminuant la cohésion [30]. En effet, à une faible distance de projection de 30 mm, le jet de plasma impacte directement sur le substrat ou sur la couche déposée auparavant permettant une possible densification du dépôt similaire à un recuit.

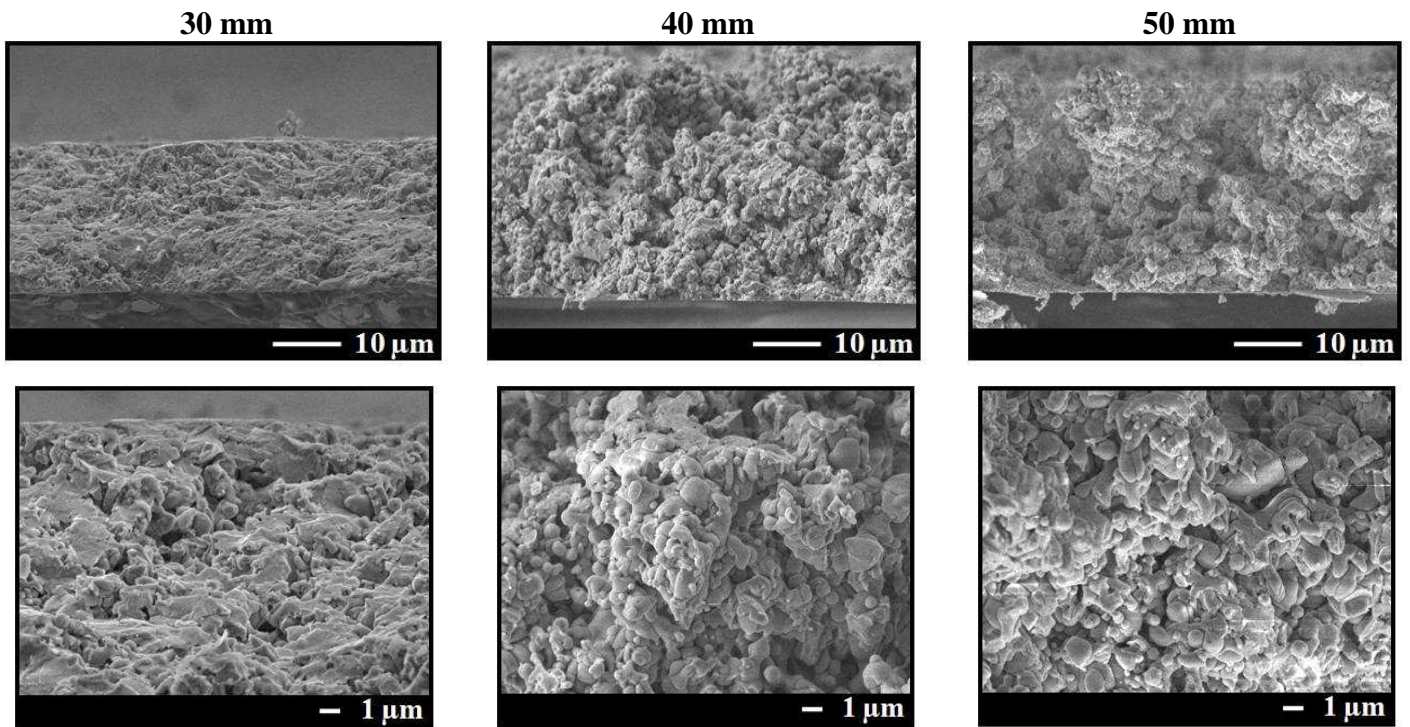
**Tableau 28 : Caractéristiques des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPS réalisés à différentes distances de tir (P152SB)**

	SPS 30	SPS 40	SPS 50
<b>Epaisseur (μm)</b>	25,5 ±3,6	22,9 ±4,7	23,0 ±6,2
<b>Taux de dépôt (μm.passe<sup>-1</sup>)</b>	0,72	0,65	0,65
<b>Ra (μm)</b>	1,98 ±0,13	2,75 ±0,17	2,95 ±0,26



**Figure 72 : Sections des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPS réalisés pour différentes distances de tir (P152SB)**

La Figure 73 présente des fractures des dépôts pour deux grossissements. En observant les dépôts, il apparaît que leur cohésion augmente avec la diminution de la distance de projection. Le dépôt réalisé à 50 mm, présente des porosités plus importantes en nombre et en taille par rapport au dépôt réalisé à 30 mm pour lequel les lamelles sont bien étalées. Avec l'augmentation de la distance de projection, l'étalement des particules a diminué, augmentant leurs épaisseurs. Des travaux sur l'étalement des lamelles avaient observés un comportement similaire [31]. Pour une distance de projection de 50 mm, la morphologie des lamelles évolue vers une forme sphérique dite "granulaire". Le nombre de particules sphériques non étalées s'amplifie aussi. La vitesse des particules de taille voisine du micromètre diminue fortement au fur et à mesure de l'éloignement de la sortie de tuyère [13]. Ainsi, avec l'augmentation de la distance de projection, la quantité de mouvement des particules à l'impact diminue. L'étalement est alors plus faible et les lamelles plus épaisses. Cette diminution de l'étalement engendre des porosités entre les lamelles qui ne se recouvrent pas parfaitement générant des défauts d'empilement observés dans le cas du dépôt réalisé à 50 mm.



**Figure 73 : Fractures des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS élaborés à différentes distances de tir (30, 40 et 50 mm) (P152SB)**

### **II.1.2. La composition des dépôts**

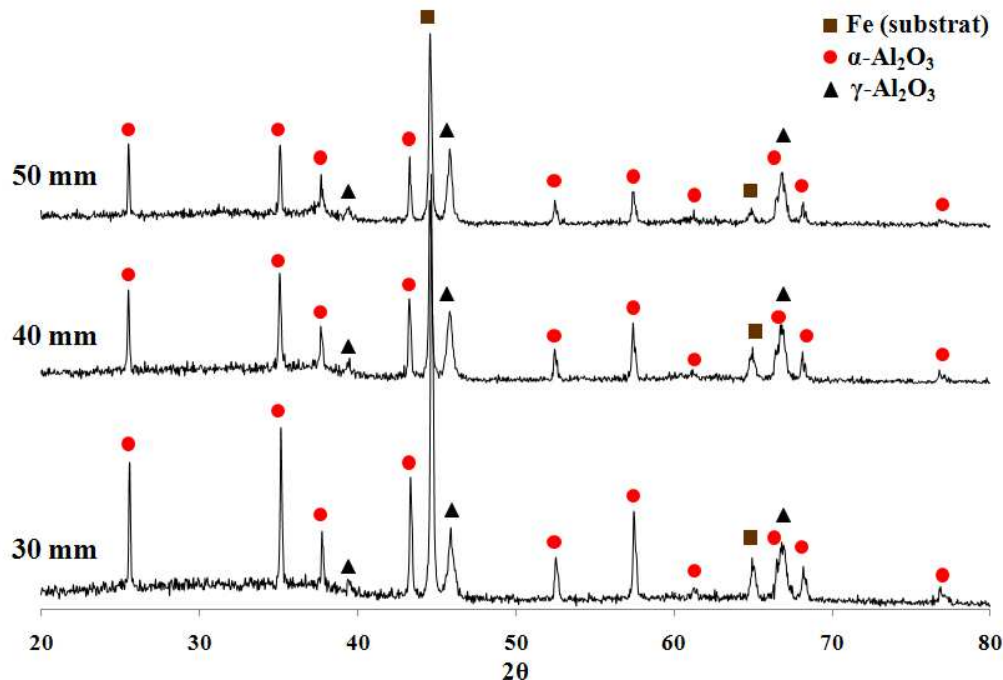
Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés à différentes distances de tir (cf. Figure 74) montrent que les dépôts sont composés des deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (le

fer étant dû au substrat). Si les proportions de chaque phase sont comparées pour les trois différentes distances de projection, il apparaît alors que la part de la phase  $\gamma$  dans le dépôt augmente avec la distance de projection (cf. Tableau 29).

Dans l'étude de l'influence de l'échelle de la structure sur les propriétés tribologiques, deux hypothèses avaient été évoquées. Pour une distance de projection de 30 mm, le flux thermique est très intense se qui avait pour répercussion des températures transitoires supérieures à 1000°C qui pourrait induire :

- ✓ un recuit du dépôt transformant la phase  $\gamma$  en  $\alpha$  ;
- ✓ un retard de refroidissement empêchant la trempe de l'alumine et donc inhibant sa transformation en phase  $\gamma$ .

En éloignant le jet de plasma du substrat, le flux thermique diminue en surface. Ceci induit une diminution des températures auxquelles sont exposés les dépôts à chaque passage devant la torche. Le recuit, s'il existe, est donc plus faible, et la cinétique de refroidissement des particules à l'impact est accélérée. Donc, dans les deux cas, la proportion de phase  $\gamma$  va augmenter avec l'accroissement de la distance de projection. Les deux hypothèses restent possibles.



**Figure 74 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPS réalisés à différentes distances de projection (30, 40 et 50 mm)**

**Tableau 29 : Proportion des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  dans les dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés à différentes distances de projection**

	30 mm	40 mm	50 mm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	48%	62%	65%
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	52%	38%	35%

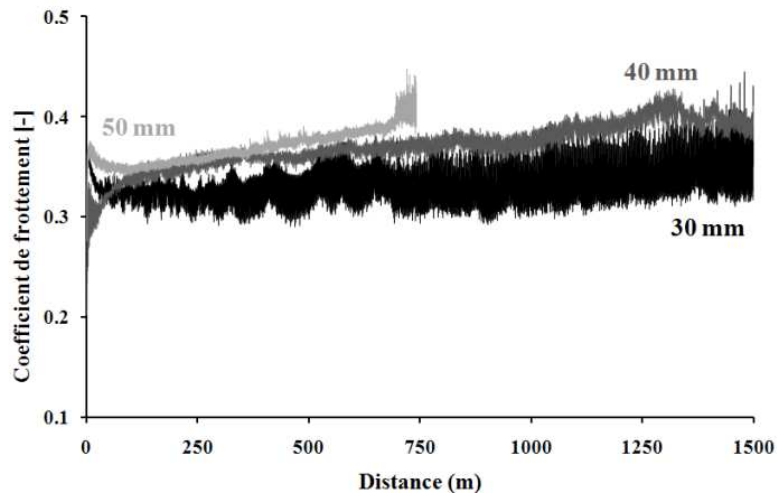
### **II.1.3. Les propriétés tribologiques des dépôts**

Pour comparer le comportement tribologique de ces différents dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les états de surface ont été relevés (cf. Tableau 30). Ils sont différents du fait de la nécessité de conserver un minimum de dépôt pour effectuer les tests correctement. Pour tous les dépôts, les valeurs des coefficients de frottement sont comprises entre 0,3 et 0,4 (cf. Figure 75). La diminution de la distance de projection permet d'obtenir des dépôts avec des coefficients de frottement sensiblement plus faibles. Cependant, le test du dépôt réalisé à une distance de projection de 50 mm n'a pu être mené à son terme car le revêtement a été usé jusqu'au substrat avant 1000 m de test. Cela montre qu'au-delà d'une certaine distance de projection, la structure du dépôt n'est plus assez cohésive pour résister aux forces de frottement, conduisant à la destruction du revêtement.

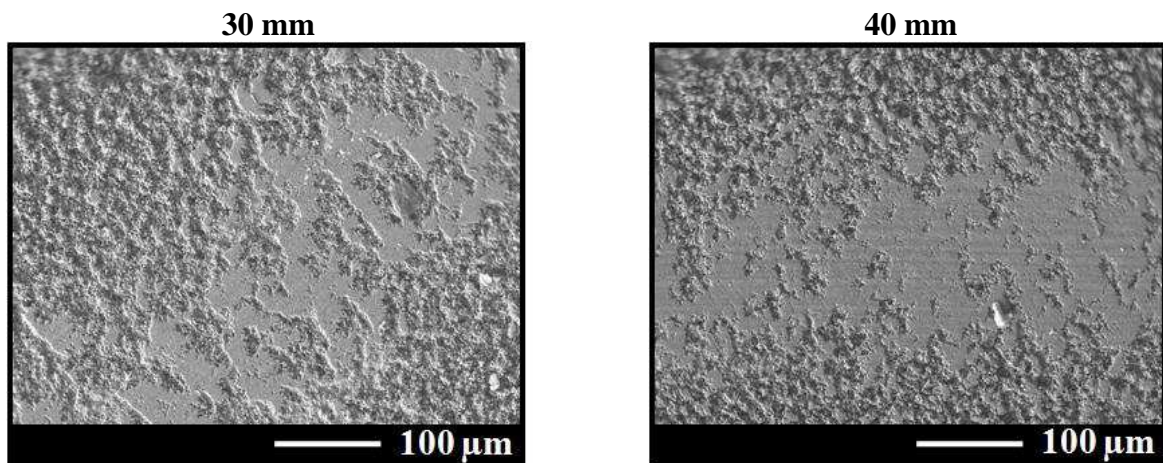
Les pistes de frottement des revêtements réalisés à 30 et 40 mm ont été observées au microscope (cf. Figure 76). Pour le dépôt réalisé à 40 mm, la piste de frottement est davantage marquée. Les zones usées sont plus nombreuses. Cela pourrait être dû à la rugosité de surface de ce dépôt plus grande que celui réalisé à 30 mm bien que le  $R_{sk}$  et le  $R_p$  soient similaires et propres à la rugosité émergente, c'est-à-dire aux pics présents en surface.

**Tableau 30 : Etats de surface des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS réalisés à différentes distances de tir**

Distance de projection (mm)	30	40	50
<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,82 $\pm$ 0,14	2,57 $\pm$ 0,23	3,11 $\pm$ 0,27
<b>Rz (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	11,53 $\pm$ 1,02	15,26 $\pm$ 1,30	17,83 $\pm$ 1,25
<b>Rsk (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,67 $\pm$ 0,21	0,28 $\pm$ 0,16	0,19 $\pm$ 0,20
<b>Rku (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3,36 $\pm$ 0,65	2,77 $\pm$ 0,23	2,64 $\pm$ 0,21
<b>RSm (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	48,90 $\pm$ 3,26	54,06 $\pm$ 4,85	62,61 $\pm$ 7,41
<b>RHTp (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3,86 $\pm$ 0,35	5,46 $\pm$ 0,56	6,64 $\pm$ 0,72
<b>Rp (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	6,93 $\pm$ 0,65	5,04 $\pm$ 0,42	9,19 $\pm$ 0,84
<b>Rv (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	4,58 $\pm$ 0,55	7,21 $\pm$ 1,09	8,64 $\pm$ 0,62

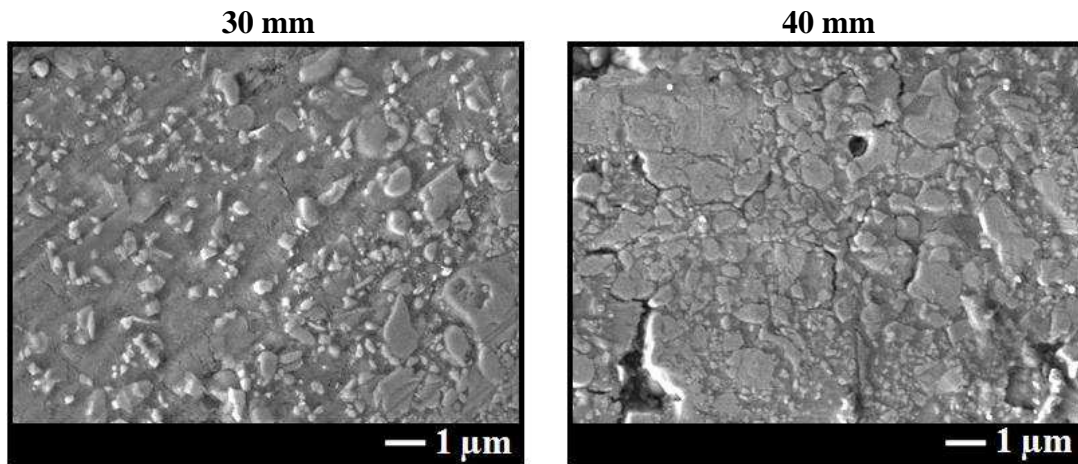


**Figure 75 : Coefficient de frottement vs. Distance des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS pour différentes distances de tir (rayon = 10 mm)**



**Figure 76 : Pistes de frottement des dépôts SPS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés à 30 et 40 mm**

L'observation au microscope des deux pistes de frottement avec un grossissement plus important (cf. Figure 77) montre une structure formée d'une matrice dans laquelle sont enrobées des particules bien distinctes. La Figure 73 montre que ce ne sont pas des particules infondues car la quasi majorité des particules est bien étalée. Le nombre de ces particules s'accroît avec l'augmentation de la distance de projection, et les analyses de diffraction des rayons X ont montré que la phase  $\gamma$  augmentait avec cette même distance. Il s'agirait donc de lamelles moins bien étalées, qui sont arrivées avec une quantité de mouvement insuffisante. Ce nombre de particules mal étalées se répercute sur la cohésion du dépôt et sa tenue mécanique. En effet, le dépôt réalisé à une distance de 40 mm présente des fissures et fractures en surface, ce qui n'est pas le cas pour le dépôt réalisé à 30 mm. Ainsi, la présence de ces particules mal étalées crée des défauts au niveau des liaisons inter-lamellaires. La matrice de particules bien fondues et étalées n'est pas suffisante pour conserver l'intégralité



**Figure 77 : Pistes de frottement des dépôts SPS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réalisés à 30 et 40 mm**

du revêtement. Les particules mal étalées se retrouvent en contact, par des liaisons fragiles entre elles, diminuant la cohésion du dépôt et créant ces fissures.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance de la distance de projection. Elle ne doit pas être trop grande afin d'assurer un bon étalement des particules fondues en vol. A 30 mm, le coefficient de frottement obtenu est le plus bas. Cette distance de projection est la plus appropriée pour le procédé utilisé.

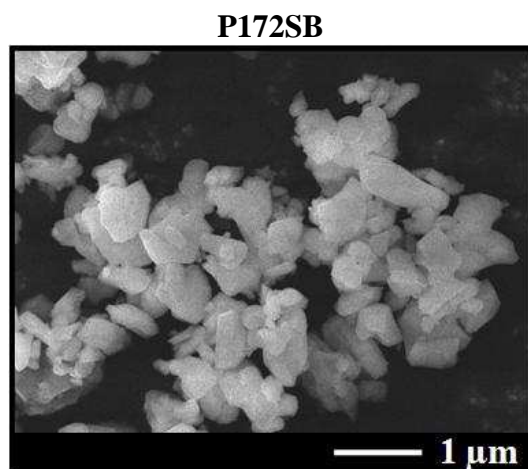
## **II.2. L'étude de l'influence de la distribution granulométrique de la poudre et de la composition / enthalpie massique du plasma sur les propriétés tribologiques des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Deux poudres d'alumine possédant une granulométrie voisine de 300 à 400 nm ont été utilisées pour faire cette étude. Pour l'une, la P172SB, des particules de taille voisine du micromètre sont présentes induisant une distribution granulométrique plus large. La seconde poudre est l'AKP30 présentée auparavant de distribution granulométrique plus étroite. Le traitement thermique et cinétique des deux poudres dans le jet de plasma sera différent. Le mélange de gaz plasmagène est également étudié pour observer les influences sur la structure des revêtements et donc sur les propriétés tribologiques des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Deux mélanges Ar-He et Ar-H<sub>2</sub>, ainsi que deux enthalpies sont sélectionnés pour la démonstration.

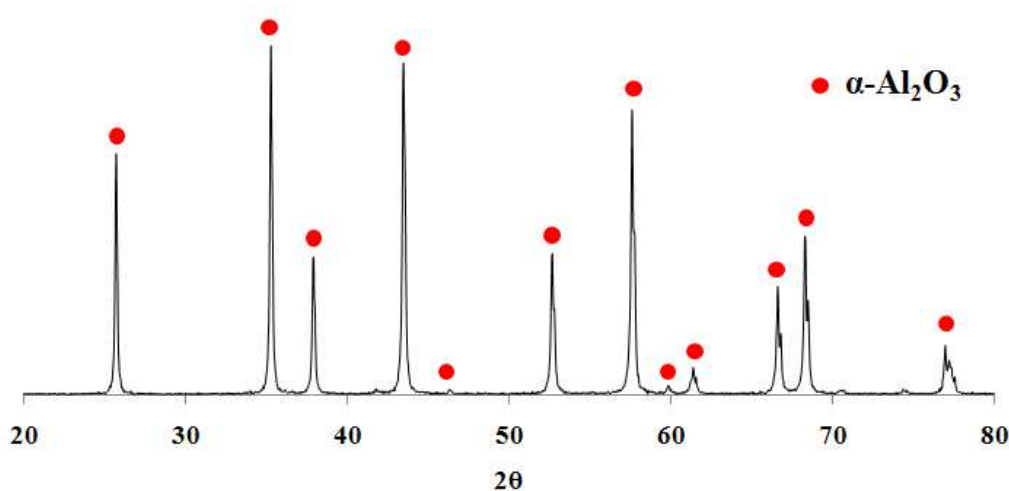
### **❖ La poudre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P172SB**

La poudre P172SB de Alcan (Gardanne, France) est de dimension sub-micrométrique. Elle a également été obtenue par le procédé chimique Bayer. L'observation de cette poudre (cf. Figure 78) révèle une morphologie anguleuse avec une taille moyenne de particules

inférieure au micromètre. Cependant, des particules de l'ordre du micromètre sont présentes. Le diagramme de diffraction des rayons X (cf. Figure 79) indique la présence exclusive de la phase  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure 78 : Morphologie de la poudre P172SB**



**Figure 79 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre P172SB**

Pour correctement polir les dépôts et obtenir ainsi des états de surface similaires, des revêtements plus épais ( $> 40 \mu\text{m}$ ) sont réalisés en sablant le substrat et en augmentant le temps de projection. Cependant, les dépôts ne seront pas aussi denses et cohésifs que ceux réalisés sur substrat poli mais dont l'épaisseur est limitée à une vingtaine de micromètres.

Les poudres P172SB et AKP30 sont mises en suspension dans de l'éthanol avec une charge massique de 10%. Le pourcentage de dispersant est de 1,5% par rapport à la masse de poudre. La distance de projection est de 30 mm. La poudre utilisée pour réaliser l'étude du plasma est l'AKP30. Les dépôts sont réalisés pour différents mélanges plasmagènes et enthalpies répertoriés dans le Tableau 31.

**Tableau 31 : Paramètres opératoires de la projection des suspensions Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Poudre	P172SB		AKP30		
Substrat	XC38 sablé Ra = 2,8 µm				
Distance de projection (mm)	30				
Torche / Ø <sub>tuyère</sub> (mm)	Labo / 6				
Gaz plasmagènes (l.min <sup>-1</sup> )	Ar (30) He (30)	Ar (54) H <sub>2</sub> (6)	Ar (45) H <sub>2</sub> (15)	Ar (40) He (20)	
Intensité (A)	600	450	500	600	
Tension (V)	32	44	54	31	
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	11,5	8	12	9	
Nombre de passes	79	97	106	72	80
Température de préchauffage du substrat (°C)	200				
Epaisseur (µm)	55,3 ±4,8	75,6 ±5,1	73,1 ±6,1	50,3 ±8,6	56,6 ±4,5
Taux de dépôt (µm.passe <sup>-1</sup> )	0,70	0,78	0,69	0,70	0,71
Ra (µm)	6,49 ±0,52	6,18 ±0,45	7,75 ±0,51	6,15 ±0,24	4,81 ±0,45

### II.2.1. La structure des dépôts

#### ❖ L'étude de la poudre

Le dépôt réalisé avec la poudre AKP30, soit celle qui a la granulométrie la plus étroite, contient davantage de particules bien fondues et mieux étalées (cf. Figure 80). Dans le dépôt réalisé avec la poudre P172SB à large distribution granulométrique, des particules sphériques et non fondues sont présentes. La différence de traitement thermique par le plasma des particules d'une poudre à large distribution granulométrique est mise en évidence. La poudre doit avoir une distribution granulométrique la plus étroite possible pour que toutes les particules soient traitées identiquement. Le taux de dépôt (cf. Tableau 31) en témoigne avec un taux plus élevé avec la poudre AKP30.

#### ❖ L'étude du plasma

L'observation des dépôts en section montre que pour un mélange Ar-He, la diminution de l'enthalpie massique, par la diminution du débit d'hélium et l'augmentation de celui de l'argon, entraîne une augmentation de la cohésion du dépôt (cf. Figure 81). La même tendance est observée pour un mélange Ar-H<sub>2</sub>. Cette augmentation de la décohésion des dépôts est due aux fluctuations de tension. De plus, avec un mélange Ar-H<sub>2</sub>, le taux de dépôt par passe est inférieur à un mélange Ar-He (cf. Tableau 31). Le rôle des fluctuations est vérifié à plus forte enthalpie massique (11,5 et 12 MJ.kg<sup>-1</sup>) pour lesquelles elles sont plus importantes et entraîne



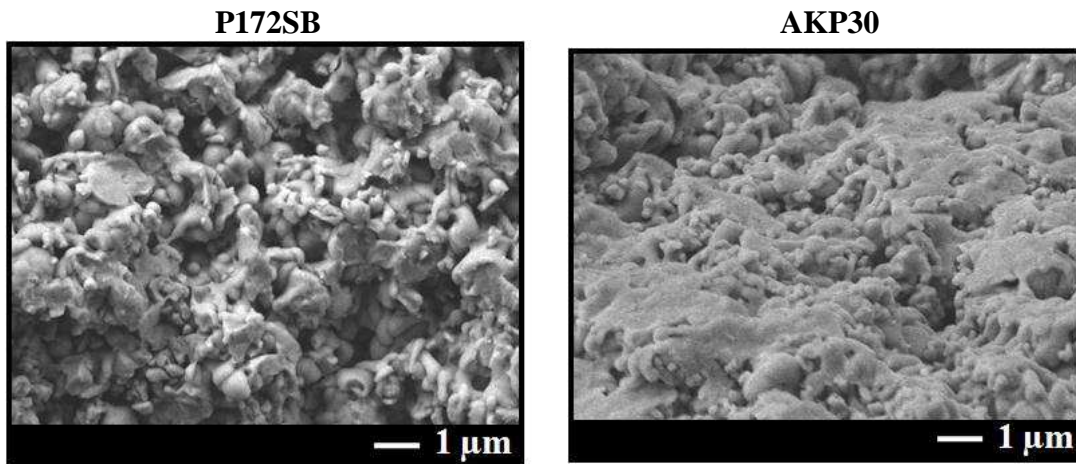


Figure 80 : Fractures des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPS pour deux poudres différentes

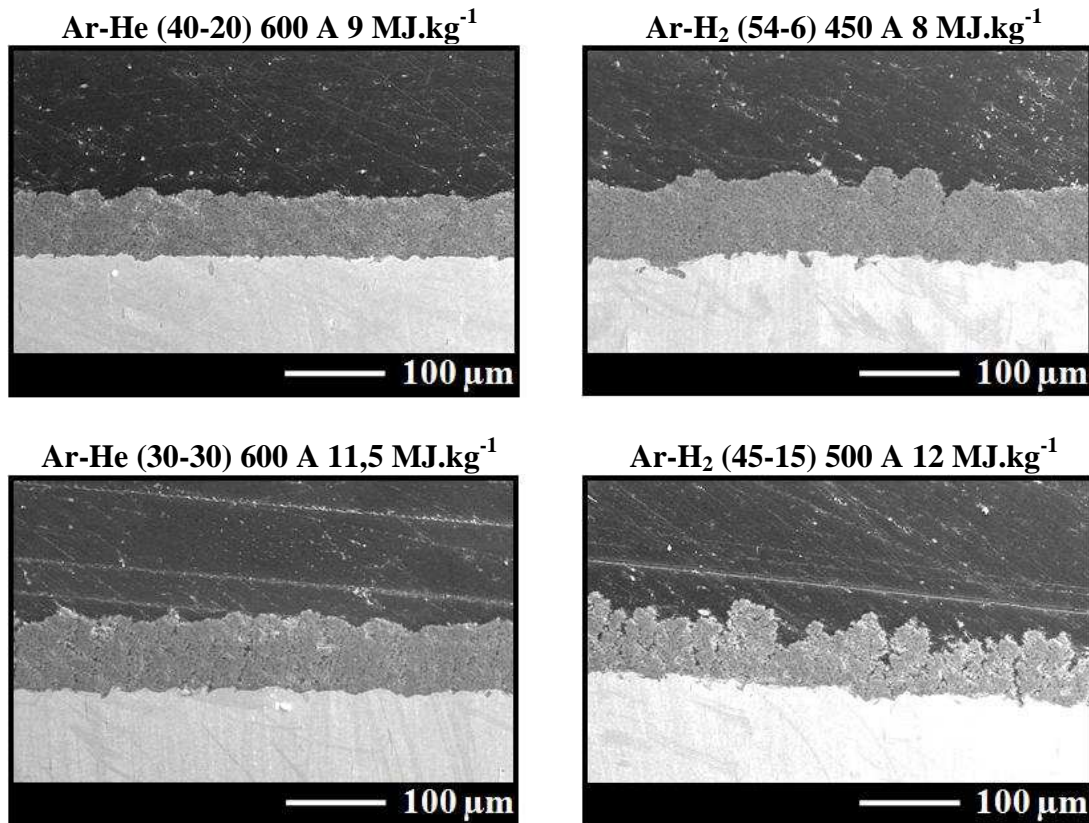


Figure 81 : Sections des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPS réalisés avec différentes enthalpie massiques et compositions de gaz

une construction du dépôt en forme de cheminée. Avec un mélange Ar-He, la torche à plasma fonctionne dans le mode takeover caractérisé par des amplitudes de fluctuation de tension plus faibles. Ainsi, davantage de particules sont traitées (fondues) par le plasma, conduisant à un meilleur rendement de dépôt.

En observant cette fois-ci la structure des dépôts par l'intermédiaire des fractures, il apparaît que pour une même composition plasmagène, l'augmentation de l'enthalpie massique du plasma améliore le traitement des particules qui sont mieux étalées (cf. Figure 82). Pour une enthalpie massique de 11,5 à 12 MJ.kg<sup>-1</sup>, les dépôts contiennent moins de particules infondues et plus de particules bien étalées. A 8-9 MJ.kg<sup>-1</sup>, l'enthalpie massique est inférieure à la valeur minimale pour traiter correctement les particules Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est donc nécessaire de travailler à une enthalpie massique suffisamment grande pour que la quantité de chaleur apportée par le plasma permette de les fondre. En confrontant les mélanges Ar-He et Ar-H<sub>2</sub> d'enthalpies massiques respectives de 11,5 et 12 MJ.kg<sup>-1</sup>, les particules sont bien étalées et de faibles épaisseurs même s'il y a davantage de particules sphériques pour une mélange Ar-H<sub>2</sub>. Cela provient vraisemblablement des fluctuations de tensions qui induisent sur la cinétique des particules qui alors vont plus ou moins bien s'étalées selon la valeur de la tension d'arc. Cependant, les propriétés thermiques accrues fournies par l'hydrogène permettent d'accélérer la fusion des particules remédiant en partie les désavantages de la fluctuation dans ce cas là.

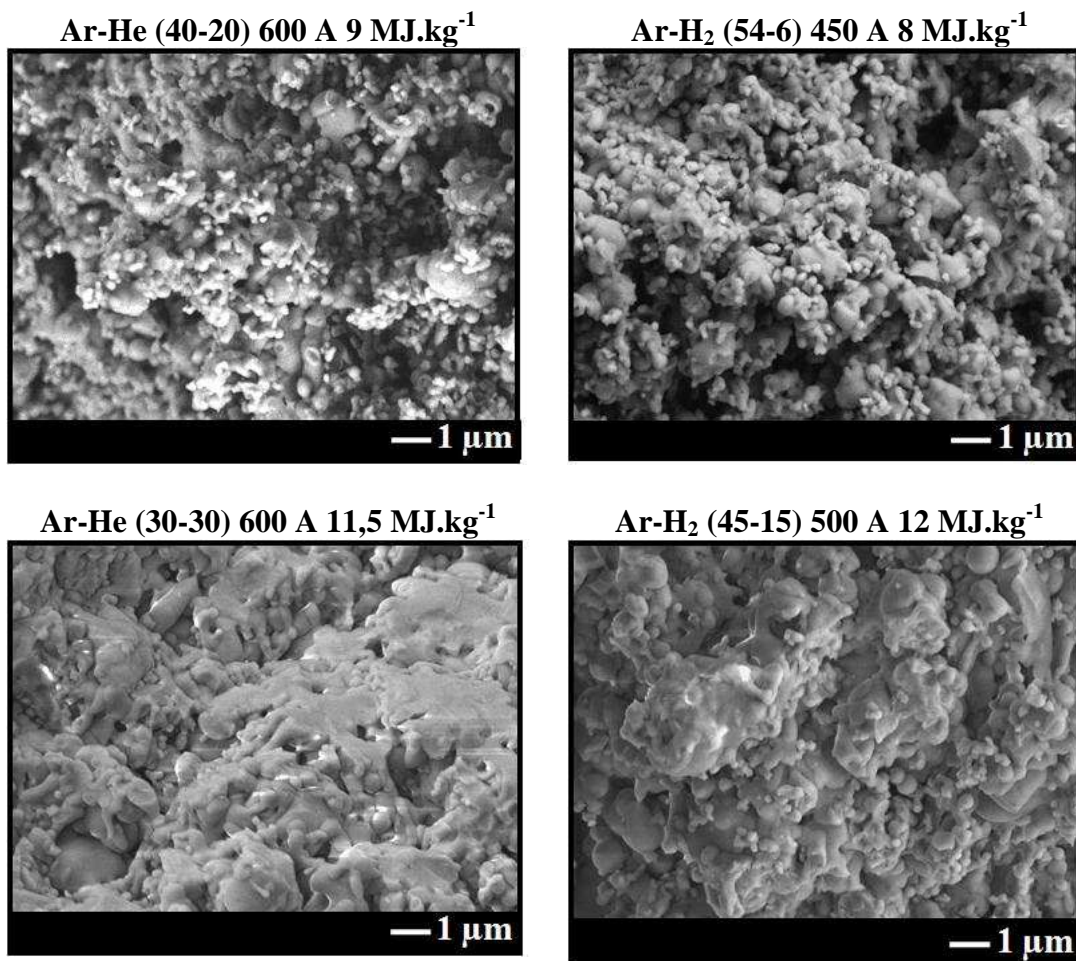


Figure 82 : Fractures des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AKP30 SPS réalisés avec différentes enthalpies massiques et compositions de gaz

## II.2.2. La composition des dépôts

### ❖ *L'étude de la poudre*

L'analyse des phases présentes dans les dépôts montre une plus faible quantité de phase  $\alpha$  au sein du revêtement réalisé avec la poudre AKP30 (cf. Figure 83). Cette observation est confirmée par l'analyse de type Rietveld présentée dans le Tableau 32 : 50% de phase  $\alpha$  contre 60% avec la poudre P172SB à large distribution granulométrique. La différence de composition en phase  $\alpha$  et  $\gamma$  s'explique en terme de traitement des particules. En effet, les observations en fracture (cf. Figure 80) ont montré une meilleure fusion de la poudre AKP30 observable par la proportion plus élevée de particules étalées. Ainsi, dans le cas de la poudre P172SB, le fait d'observer davantage de particules non traitées conduit à une composition avec une quantité supérieure de phase  $\alpha$ .

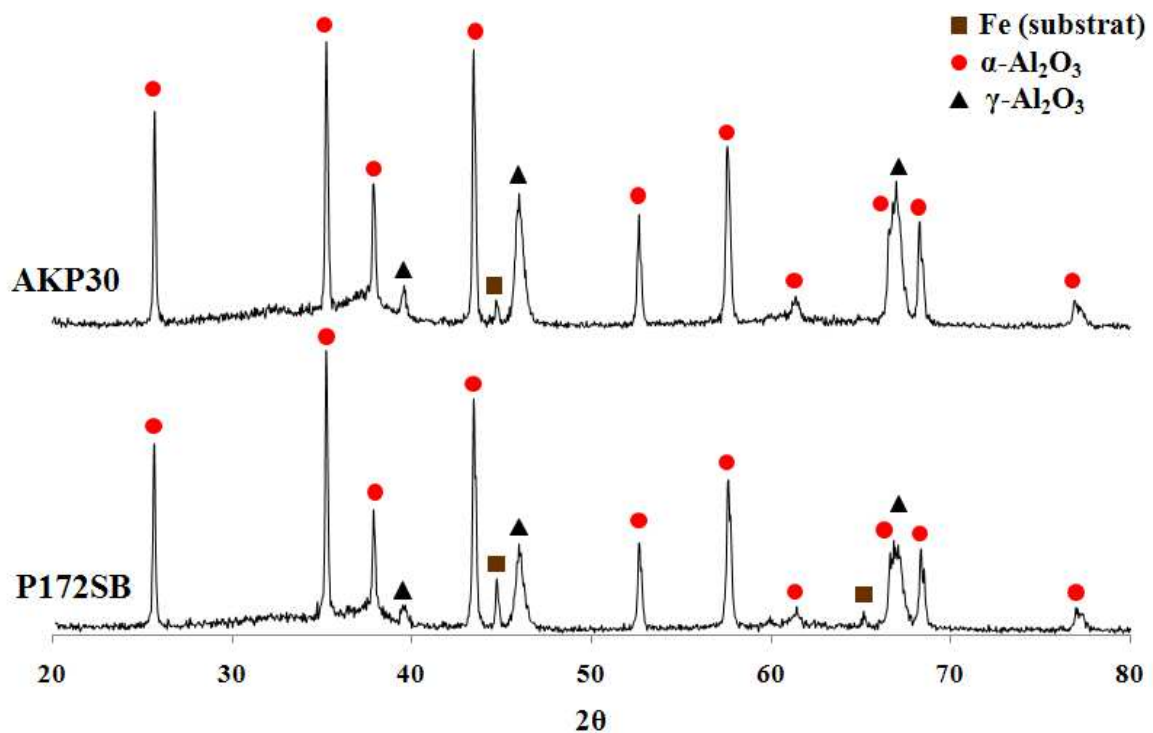


Figure 83 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts SPS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés avec un mélange Ar-He (30-30)  $11,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$

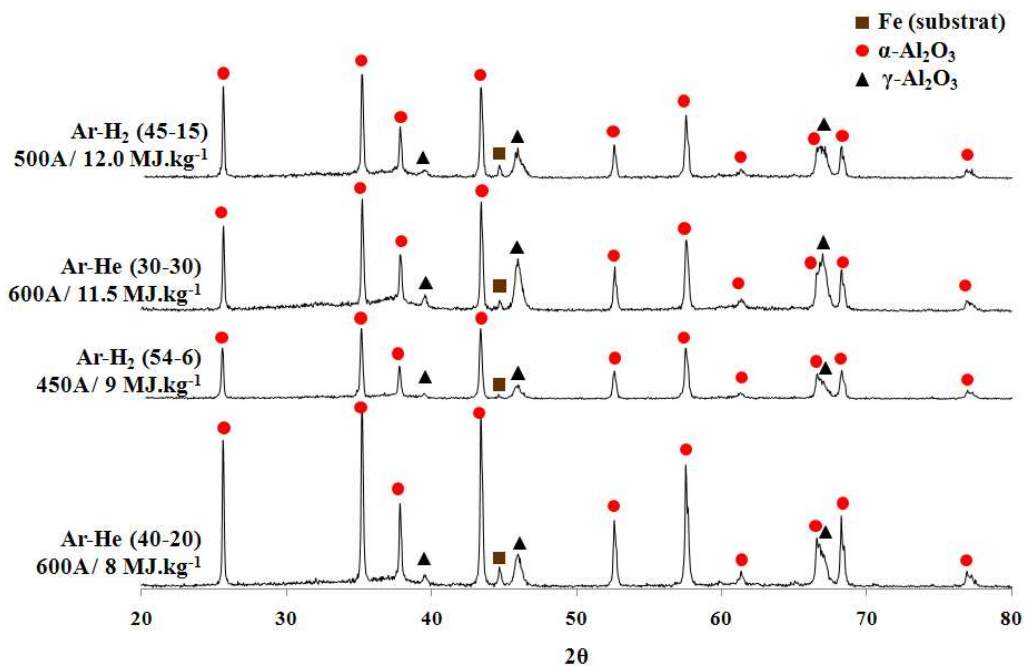
Tableau 32 : Proportions massiques des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  selon la poudre utilisée

	P172SB	AKP30
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	40%	50%
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	60%	50%

❖ *L'étude du plasma*

Les diagrammes de diffractions des rayons X des différents dépôts sont présentés sur la Figure 84. Pour un même mélange plasmagène, Ar-H<sub>2</sub> ou Ar-He, une augmentation de l'enthalpie massique entraîne un accroissement de la phase  $\gamma$  de l'alumine au sein des dépôts (cf. Tableau 33). Les particules sont davantage chauffées et subissent une trempe plus importante à leur impact sur le substrat. Cependant, la fraction importante de phase  $\alpha$  aux fortes enthalpies massiques (50% et 59%) ne peut être expliquée en tant qu'infondu, les particules étant bien étalées. Pour une faible enthalpie massique, l'observation a montré que la quantité de particules non traitée était plus importante correspondant à une quantité de phase  $\alpha$  des dépôts supérieure (71%).

Pour une enthalpie massique voisine de 12 MJ.kg<sup>-1</sup> si les deux mélanges plasmagènes sont comparés, il s'avère que le dépôt résultant du mélange Ar-He contient davantage de phase  $\gamma$  que celui fait avec un mélange Ar-H<sub>2</sub>. Cela peut être dû aux fluctuations de tension caractéristiques de ce mélange qui induisent dans le dépôt davantage de particules infondues ou partiellement fondues. Il s'ensuit une diminution des particules bien traitées et étalées, d'où une diminution de la phase  $\gamma$ . Mais encore, l'utilisation de l'hydrogène conduit à une augmentation du flux de chaleur au niveau du substrat par rapport à l'hélium, réduisant davantage le refroidissement des particules à l'impact. Ainsi, la phase  $\alpha$  est favorisée. Les deux explications sont plausibles.



**Figure 84 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPS faits de différents mélanges plasmagènes et enthalpie massiques**

**Tableau 33 : Proportions massiques des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  selon le mélange de gaz et l'enthalpie massique**

	Ar-He (40-20) 9 MJ.kg <sup>-1</sup>	Ar-H <sub>2</sub> (54-6) 8 MJ.kg <sup>-1</sup>	Ar-He (30-30) 11,5 MJ.kg <sup>-1</sup>	Ar-H <sub>2</sub> (45-15) 12 MJ.kg <sup>-1</sup>
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	29%	29%	50%	41%
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	71%	71%	50%	59%

### **II.2.3. Les propriétés tribologiques des dépôts**

Les échantillons sont polis avant les essais tribologiques dans le but de diminuer la rugosité post projection et d'obtenir une valeur similaire pour chacun (cf. Tableau 34). Les tests de frottement sont réalisés. Pour l'ensemble des dépôts, le coefficient de frottement est légèrement supérieur à une valeur de 0,2. La meilleure valeur (0,21) est obtenue avec les enthalpies massiques les plus élevées quelle que soit la composition. Le meilleur étalement des particules et donc leur meilleure liaison entre elles limite les arrachements lors du passage de la charge. L'état de surface de la piste de frottement est donc moins accidenté abaissant sensiblement le coefficient de frottement. La présence de particules non traitées aux faibles enthalpies (8 et 9 MJ.kg<sup>-1</sup>) se répercute donc que très faiblement sur le coefficient de frottement des dépôts.

La dispersion de la granulométrie des poudres de départ n'influe pas sur le coefficient de frottement des dépôts (0,21). En effet, pour un même diamètre moyen de poudre, l'échelle de la structure est similaire. Le coefficient de frottement reste donc inchangé.

#### *❖ L'influence de la poudre sur le taux d'usure des dépôts*

Le dépôt réalisé avec la poudre P172SB à large dispersion granulométrique a un taux d'usure supérieur ( $155 \times 10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) à son homologue AKP30 ( $55 \times 10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ), comme représenté Figure 85. La distribution granulométrique influe sur le traitement homogène des particules dans le plasma et donc de leur état, fondu ou infondu dans le dépôt. Cela se répercute directement sur la cohésion de celui-ci par l'intermédiaire des forces de liaison entre les lamelles ou particules, donc sur l'usure du dépôt. La présence d'infondus, créant des liaisons fragiles avec les lamelles ou particules environnantes, va fragiliser le dépôt soumis à des contraintes favorisant son usure.

**Tableau 34 : Etats de surface et coefficients de frottement des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

	P172SB		AKP30		
Gaz plasmagène (l.min <sup>-1</sup> )	Ar (30) He (30)	Ar (54) H <sub>2</sub> (6)	Ar (45) H <sub>2</sub> (15)	Ar (40) He (20)	
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	11,5		8	12	9
<b>Ra (µm)</b>	1,51 ±0,08	1,50 ±0,09	1,56 ±0,19	1,09 ±0,07	0,86 ±0,07
<b>Rz (µm)</b>	9,96 ±0,62	10,61 ±0,98	10,27 ±1,31	7,92 ±0,46	6,17 ±0,60
<b>RSk</b>	-1,66 ±0,24	-2,75 ±1,96	-1,60 ±0,15	-1,89 ±0,28	-1,23 ±0,25
<b>RKu</b>	7,14 ±1,27	18,85 ±25,64	6,99 ±1,03	8,53 ±2,28	5,88 ±1,57
<b>RSm (µm)</b>	59,64 ±3,38	65,03 ±3,39	65,54 ±8,64	54,34 ±3,14	45,95 ±3,27
<b>RHTp (µm)</b>	2,89 ±0,10	2,70 ±0,20	3,03 ±0,40	2,04 ±0,13	1,72 ±0,14
<b>Rp (µm)</b>	2,68 ±0,11	2,69 ±0,23	2,89 ±0,35	1,94 ±0,12	1,95 ±0,12
<b>Rv (µm)</b>	7,28 ±0,58	7,91 ±0,80	7,39 ±1,00	5,98 ±0,38	4,22 ±0,51
<b>Coefficient de frottement (-)</b>	0,21	0,21	0,25	0,21	0,22

❖ *L'influence de l'enthalpie massique et de la composition du plasma sur le taux d'usure des dépôts*

En matière d'enthalpie massique du plasma, son augmentation induit la diminution de l'usure des dépôts. En comparant les dépôts réalisés avec deux enthalpies massiques différentes pour un mélange Ar-He, il résulte qu'une augmentation de 8,5 à 11,5 MJ.kg<sup>-1</sup> diminue le taux d'usure par 3 (cf. Figure 85). A faible enthalpie massique (8,5 MJ.kg<sup>-1</sup>), le traitement des particules n'a pas été suffisant, du fait d'une quantité de chaleur disponible plus faible, provoquant un manque de cohésion au sein du dépôt par la présence de particules infondues ou mal traitées. Pour un mélange de gaz Ar-H<sub>2</sub>, le taux d'usure diminue également avec l'augmentation de l'enthalpie massique du plasma lors de l'élaboration du dépôt.

En matière de composition, à faible enthalpie massique, l'usure est du même ordre de grandeur quelle que soit la composition du plasma :  $164 \times 10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  pour un mélange Ar-He et  $174 \times 10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  pour un mélange Ar-H<sub>2</sub>. Pour les deux enthalpies les plus élevées (11,5 et 12 MJ.kg<sup>-1</sup>), l'utilisation d'un mélange Ar-H<sub>2</sub> permet d'obtenir la plus faible valeur d'usure à  $12 \times 10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  contre  $64 \times 10^3 \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  pour un mélange Ar-He. Une explication se trouverait au niveau des phases en présence. En effet, la structure est similaire si ce n'est l'étalement des lamelles inférieur dans le cas de l'hydrogène. Par contre, en termes de phase, le dépôt Ar-H<sub>2</sub> contient davantage de phase  $\alpha$ . Or les propriétés mécaniques de la phase  $\alpha$  par rapport à  $\gamma$  sont supérieures [32]. Ceci expliquerait le meilleur comportement de résistance à l'usure du dépôt.

Pour résumer, le choix d'une poudre à distribution granulométrique étroite doit être privilégié afin de réaliser des dépôts à meilleure résistance à l'usure. Un mélange Ar-He se révèle bénéfique en matière d'homogénéisation du traitement des particules par l'absence de fortes fluctuations de tension. De plus, il est nécessaire de travailler avec une enthalpie massique suffisante pour assurer le traitement thermique des particules et leur bon étalement. L'augmentation de l'enthalpie massique permet d'améliorer la résistance à l'usure des dépôts. Mais à quel point ? La torche de laboratoire a atteint ses limites de fonctionnement. Pour accroître davantage l'enthalpie massique du plasma et voir si les performances de résistance à l'usure peuvent encore être améliorées, un banc de projection industriel Multicoat équipé d'une torche F4MB est utilisé.

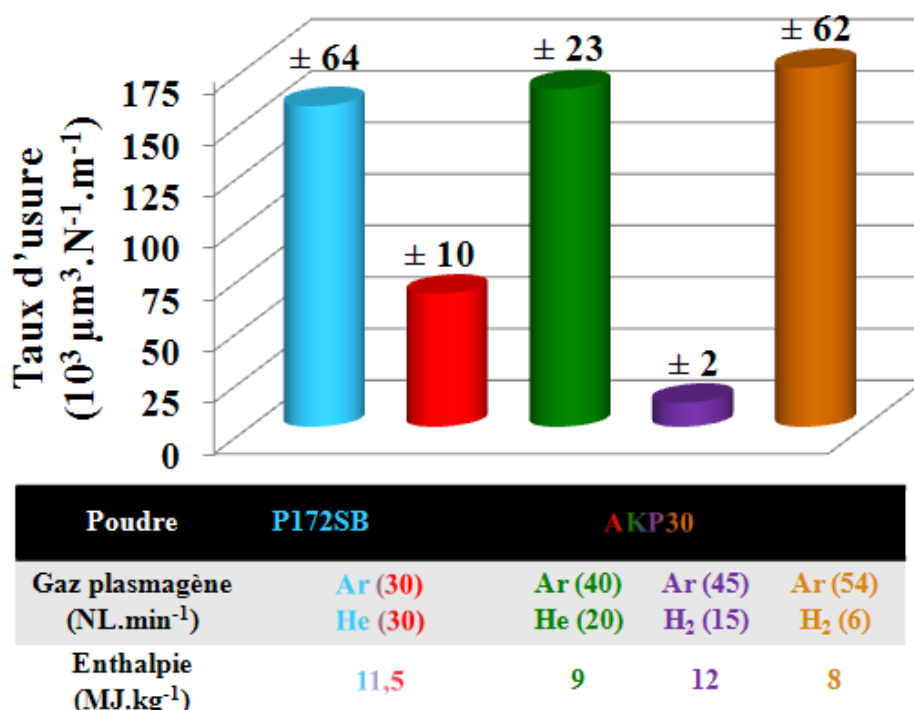


Figure 85 : Taux d'usure des dépôts SPS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour deux mélanges plasmagènes et enthalpie massiques différentes

### II.3. Etude de l'augmentation de l'enthalpie massique du plasma sur les propriétés tribologiques des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'enthalpie massique est faite variée de 12 à 18 MJ.kg<sup>-1</sup> en modifiant les mélanges plasmagènes et l'intensité du courant d'arc (cf. Tableau 35). Le substrat est poli dans le but d'éviter les défauts d'empilement créés par la rugosité des substrats sablés comme il a pu l'être observé précédemment.

**Tableau 35 : Paramètres opératoires des dépôts réalisés avec le banc Multicoat**

Substrat	XC38 poli Ra = 0,07 $\mu\text{m}$			
Distance de projection (mm)	30			
Torche / $\varnothing_{\text{tuyère}}$ (mm)	F4MB / 6			
Gaz plasmagènes ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Ar(40) He(20)	Ar(30) He(30)	Ar(40) He(20) H <sub>2</sub> (5)	
Intensité (A)	500	600	500	
Tension (V)	44,7	44,3	46,5	64,3
Enthalpie massique ( $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	12,2	14,6	16,6	18,0
Temps de projection (min)	2			
Température de préchauffage du substrat ( $^{\circ}\text{C}$ )	200			
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	28,5 $\pm$ 2,2	20,6 $\pm$ 2,2	25,0 $\pm$ 2,4	20,2 $\pm$ 2,5
Taux de dépôt ( $\mu\text{m}\cdot\text{passe}^{-1}$ )	0,86	0,62	0,75	0,61
Ra ( $\mu\text{m}$ )	2,41 $\pm$ 0,22	2,42 $\pm$ 0,27	2,60 $\pm$ 0,34	2,44 $\pm$ 0,26

### II.3.1. La structure des dépôts réalisés avec le banc Multicoat

Les dépôts réalisés avec les trois plus fortes enthalpies massiques (14,6/16,6/18,0) sont plus cohésifs que le celui élaboré à 12,2  $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  qui contient plus de porosités (cf. Figure 86). En comparant les deux dépôts réalisés avec une mélange Ar-He (40-20) mais d'intensité de courant différente (500 et 600 A), il s'avère qu'une augmentation de l'enthalpie massique par l'accroissement de l'intensité de courant tend à améliorer la cohésion du dépôt se traduisant par des particules davantage étalées (cf. Figure 87). En augmentant le débit de gaz secondaire, d'un mélange Ar-He(40-20) à un mélange Ar-He(30-30) à débit total et intensité de courant constants, la quantité de particules bien étalées s'accroît également, du fait d'une enthalpie massique supérieure. Les particules sont mieux fondues de par l'augmentation de la température du plasma.

L'accroissement de l'enthalpie massique avec un mélange ternaire en ajoutant de l'hydrogène dans le mélange améliore également la cohésion du dépôt par rapport au dépôt obtenu à 12,2  $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Cependant, le dépôt est composé de moins de particules étalées. Les fluctuations de tension engendrées par l'ajout d'un gaz diatomique sont sans aucun doute à l'origine de ce phénomène.



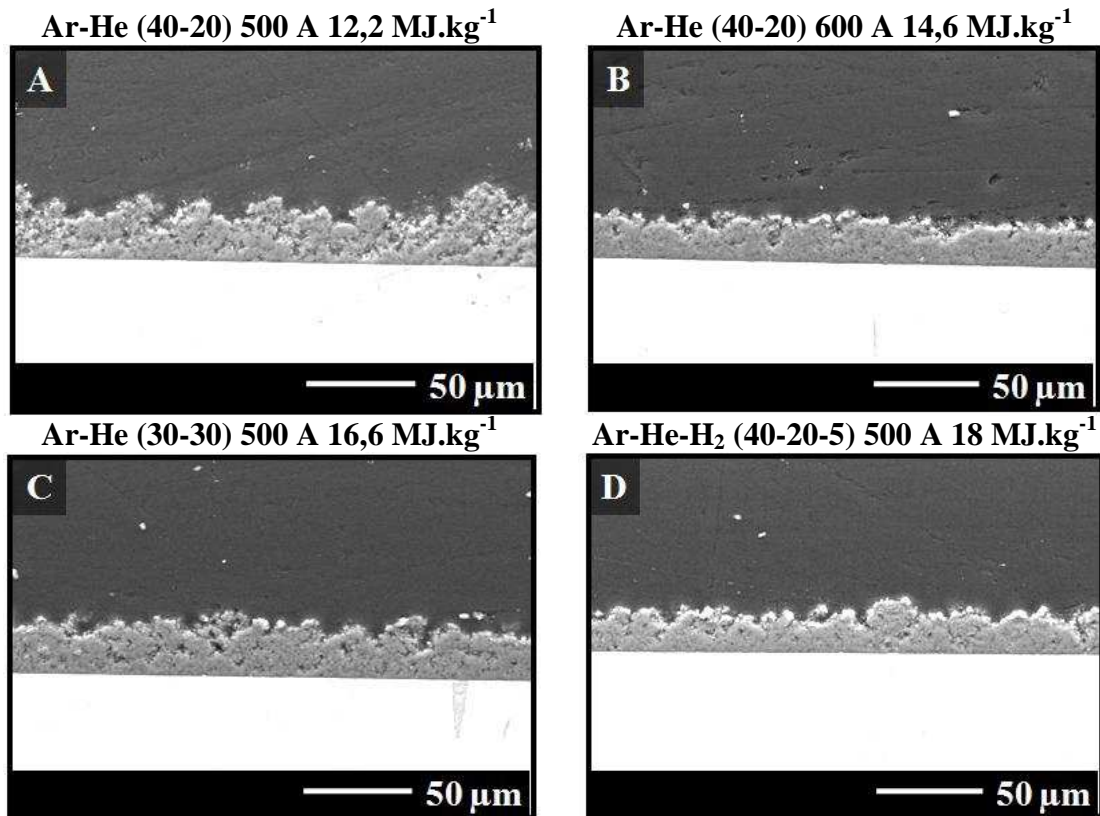


Figure 86 : Sections des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réalisés avec le banc Multicoat

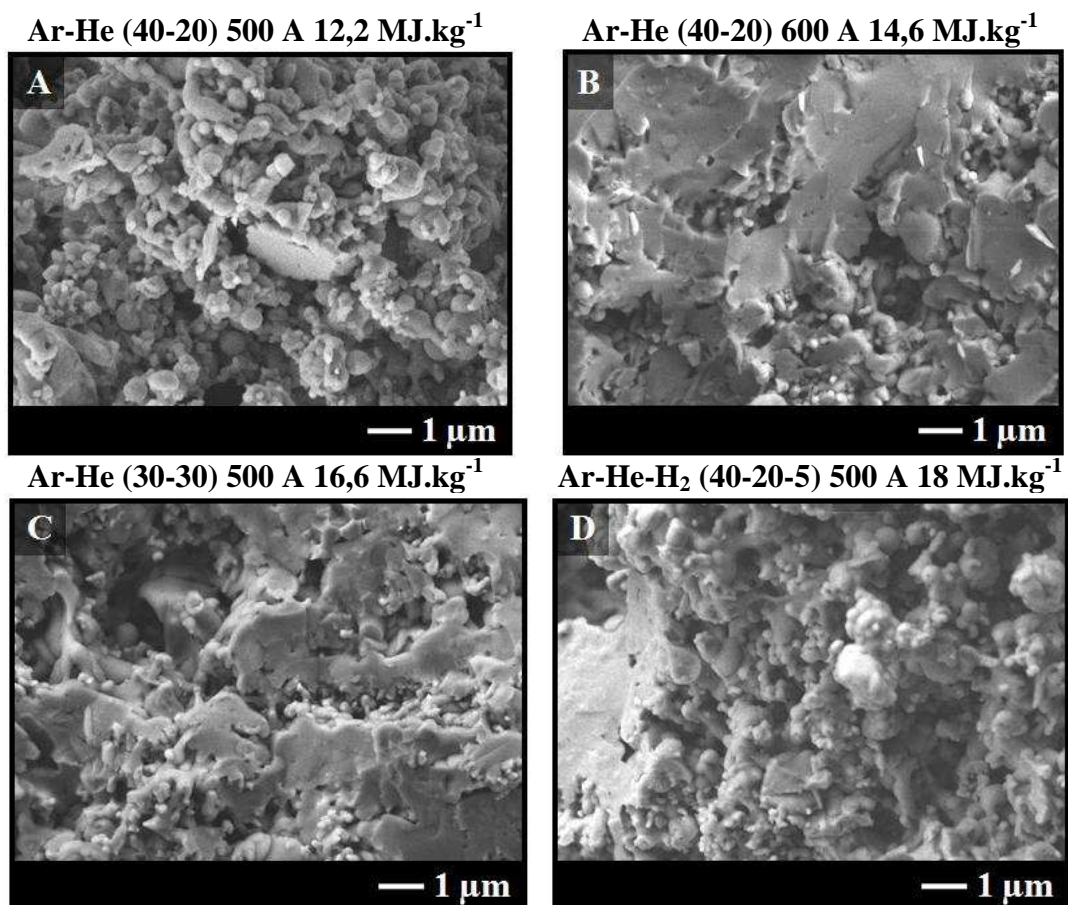


Figure 87 : Fractures des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réalisés avec le banc Multicoat

### II.3.2. La composition des dépôts

Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts sont présentés sur la Figure 88. Les proportions de chaque phase d'alumine sont reportées dans le Tableau 36. D'une façon générale, l'augmentation de l'enthalpie massique entraîne un accroissement de la teneur du dépôt en phase  $\gamma$ , et particulièrement à  $18 \text{ MJ.kg}^{-1}$ . L'apport de l'hydrogène en tant que gaz ternaire est sans équivoque par rapport à l'augmentation du courant et du débit de gaz secondaire. Pourtant au vue des figures précédentes, le dépôt réalisé avec le mélange ternaire n'est pas celui qui contient le plus de particules bien étalées. La transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  serait davantage liée à l'énergie du plasma et aux forts flux de chaleur au niveau du substrat, plutôt qu'à la résistance thermique de contact des particules plus ou moins bien étalées.

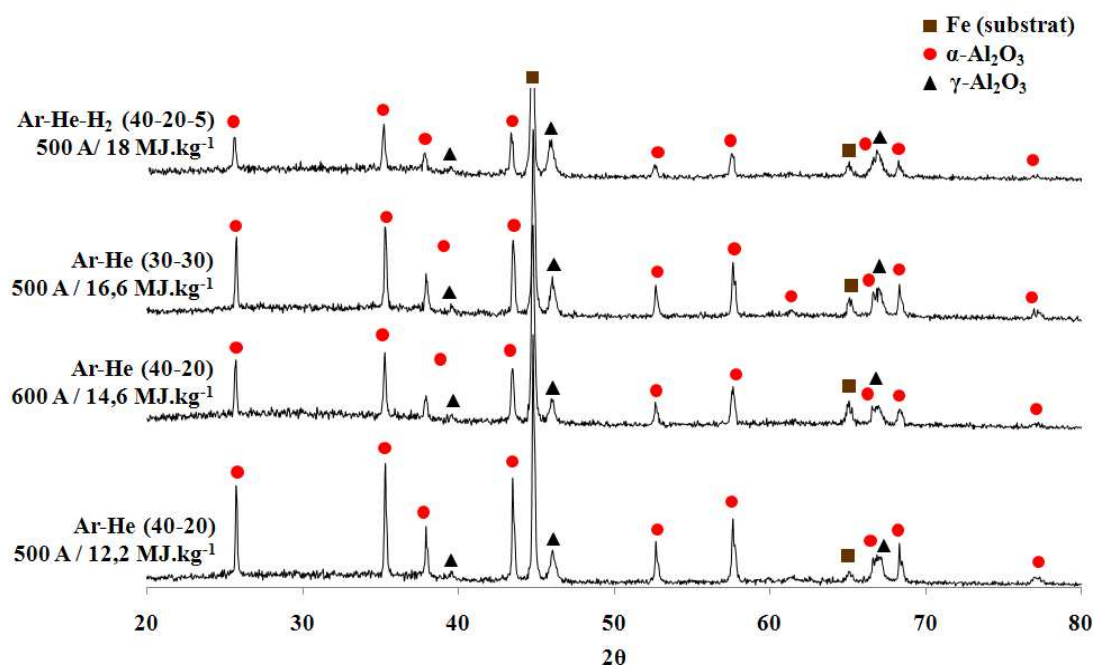


Figure 88 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés avec le banc Multicoat

Tableau 36 : Proportions massiques des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  des dépôts en fonction des propriétés du plasma

	Ar-He (40-20) $12,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$	Ar-He (40-20) $14,6 \text{ MJ.kg}^{-1}$	Ar-He (30-30) $16,6 \text{ MJ.kg}^{-1}$	Ar-He-H <sub>2</sub> (40-20-5) $18 \text{ MJ.kg}^{-1}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	35%	38%	39%	58%
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	65%	62%	61%	42%

### II.3.3. Les propriétés tribologiques des dépôts

Pour étudier les caractéristiques tribologiques des dépôts, leurs surfaces ont été polies avant les tests (cf. Tableau 37). Les dépôts possèdent un même coefficient de frottement de 0,27 sauf pour le dépôt réalisé à plus faible enthalpie massique qui a été utilisé avant toute stabilisation. Il était constitué principalement de particules mal traitées. Cela induit une faible cohésion entre les particules qui sont exfoliées, conduisant à l'usure du dépôt. En augmentant l'enthalpie massique, aucune amélioration du frottement n'est constatée. Si le dépôt est réalisé dans des conditions minimales d'enthalpie telle que sa cohésion est suffisante, il n'est pas nécessaire d'utiliser des paramètres plus énergétiques. Le coefficient de frottement est gouverné par la taille des particules qui influence l'échelle de la structure.

**Tableau 37 : Etat de surface et coefficients de frottement des échantillons Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réalisés avec le banc Multicoat**

	Ar-He (40-20) 12,2 MJ.kg <sup>-1</sup>	Ar-He (40-20) 14,6 MJ.kg <sup>-1</sup>	Ar-He (30-30) 16,6 MJ.kg <sup>-1</sup>	Ar-He-H <sub>2</sub> (40-20-5) 18 MJ.kg <sup>-1</sup>
<b>Ra (µm)</b>	0,78 ±0,19	0,59 ±0,04	0,70 ±0,08	0,75 ±0,15
<b>Rz (µm)</b>	5,19 ±0,93	4,27 ±0,27	4,88 ±0,61	5,53 ±0,64
<b>RSk</b>	-0,47 ±0,68	-0,79 ±0,87	-0,94 ±0,27	1,01 ±1,63
<b>RKu</b>	6,37 ±2,37	5,28 ±1,01	5,38 ±1,01	13,02 ±9,23
<b>RSm (µm)</b>	59,14 ±16,35	41,84 ±3,12	47,05 5,39±	59,21 ±16,91
<b>RHTp (µm)</b>	1,54 ±0,39	1,17 ±0,07	1,38 ±0,15	1,33 ±0,22
<b>Rp (µm)</b>	2,00 ±0,56	1,34 ±0,16	1,65 ±0,30	2,49 ±0,60
<b>Rv (µm)</b>	3,19 ±0,54	2,93 ±0,24	3,23 ±0,38	3,04 ±0,36
<b>Coefficient de frottement (-)</b>	∅	0,27		

La Figure 89 présente le profil des sillons d'usure des dépôts réalisés aux différentes enthalpies massiques. Le dépôt réalisé à 12,2 MJ.kg<sup>-1</sup> a été utilisé jusqu'au substrat. Pour les trois autres enthalpies massiques, les paramètres du test ne permettent pas de différencier lequel des dépôts résiste le plus à l'usure. Une charge supérieure (5 N) entraîne une usure totale du revêtement sans atteindre la stabilisation du coefficient de frottement.

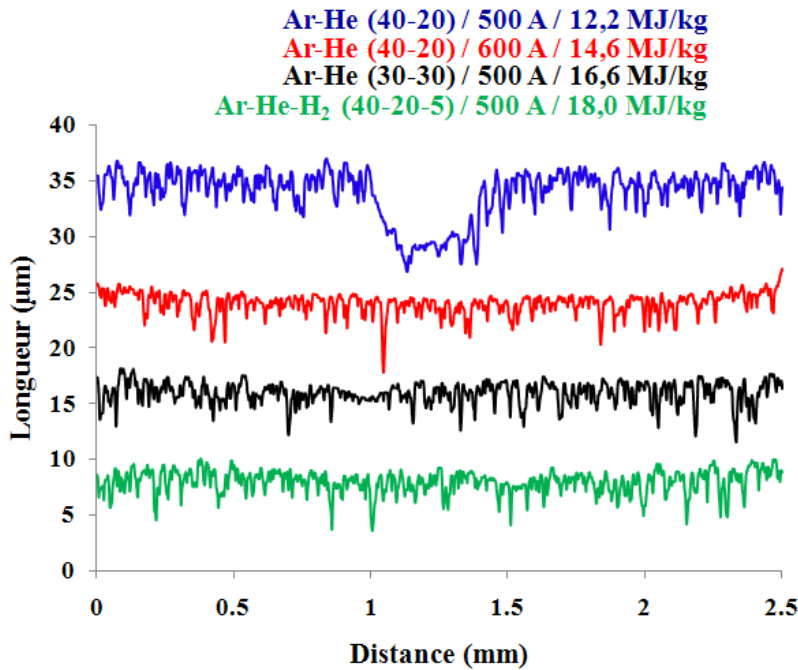


Figure 89 : Sillons d'usure des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés avec le banc Multicoat

### III. Conclusions

La première étape de ce travail a consisté à étudier l'influence de l'échelle de la structure d'un revêtement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  élaboré par projection plasma de suspensions sur ses propriétés tribologiques. Des dépôts SPS réalisés avec deux poudres de dimension différentes,  $1,3\ \mu\text{m}$  et  $300\ \text{nm}$ , ont été comparés à un dépôt conventionnel APS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  élaboré avec une poudre micrométrique de  $36\ \mu\text{m}$ . La microstructure lamellaire du dépôt APS a laissé place à une microstructure plus granulaire composée de lamelles plus ou moins bien étalées, de particules infondues et resolidifiées dans le cas de dépôts obtenus par SPS. En tribologie, la diminution de cette échelle permet d'abaisser le coefficient de frottement des dépôts ainsi que le taux d'usure. Pour le dépôt APS, il est de 0,8. Il passe à 0,4 puis 0,2 pour les dépôts SPS élaborés respectivement avec des poudres de  $1,3\ \mu\text{m}$  et  $300\ \text{nm}$ . Il a été remarqué que ce phénomène pouvait être lié au mode d'usure : pour un dépôt APS, l'usure s'effectue par exfoliation des lamelles les unes après les autres. Tandis que pour les dépôts SPS, l'usure est une déformation plastique sans arrachement mais limage progressif des dépôts. La diminution de la microstructure a permis de diminuer les dimensions des défauts au sein des dépôts. De plus, en diminuant la structure, la force des liaisons entre lamelles est améliorée de part l'augmentation du nombre d'atomes aux interfaces. La cohésion est alors augmentée expliquant l'usure plutôt plastique des dépôts SPS. La mesure de propriétés mécaniques

complémentaires des dépôts (ténacité, dureté, module d'Young, etc.) permettrait d'apporter davantage d'explications et d'éléments pour confirmer les hypothèses avancées sur le meilleur comportement tribologique des revêtements réalisés par SPS. C'est une des perspectives inévitables de ce travail de pouvoir caractériser complètement ces dépôts.

Une continuité de cette étude a été initiée en utilisant une poudre de distribution granulométrique plus fine encore de diamètre moyen de 10 nm (Annexe V). Ces particules sont immergées dans une phase liquide aqueuse d'une solution industrielle référencée VP Disp. W 640 X. Cependant le travail d'optimisation des dépôts ainsi que les caractérisations tribologiques sont des étapes encore à mener.

Par ailleurs une autre modification a été observée en termes de composition des dépôts. Les revêtements SPS contenaient davantage de phase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qu'un dépôt APS. Alors que cette phase est synonyme de particules infondues au sein d'un revêtement conventionnel, cette phase, présente en quantité non négligeable en SPS, pourrait être due à :

- ✓ un recuit pendant la projection du fait des faibles distances de projection ;
- ✓ une diminution de la trempe des lamelles du fait des flux de chaleur au niveau des substrats ;
- ✓ une diminution du taux de refroidissement des lamelles du fait de cet aspect granulaire.

Les études postérieures présentées en Annexe V ont permis de montrer que le recuit n'entraîne pas en jeu (projection d'une poudre  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les deux autres hypothèses semblent plus pertinentes.

La deuxième partie de ce travail a consisté à étudier l'influence de différents paramètres opératoires sur la structure des dépôts et l'effet sur les propriétés tribologiques. Ces paramètres sont :

➤ la distance de projection. Plus elle est grande, plus les dépôts sont décohésifs avec la diminution de l'étalement des lamelles du fait de l'impact des particules avec une vitesse plus faible. Ceci se traduit par la formation d'une porosité plus élevée au sein du dépôt. En conséquence, l'usure et le frottement vont être accentués. En termes de composition, l'augmentation de la distance de projection est favorable à la formation de la phase  $\gamma$ . Or les lamelles sont de moins en moins bien étalées, augmentant la résistance

thermique de contact à l'interface et diminuant ainsi le taux de refroidissement. Ceci n'est donc pas favorable à la formation de la phase  $\gamma$ . Ainsi, le flux de chaleur serait plus responsable de la présence de la phase  $\alpha$ , en diminuant la cinétique de solidification.

➤ la poudre. Si deux poudres de taille voisine de 400 nm mais de dispersions granulométriques différentes (étroite et large) sont comparées, il se confirme que le traitement des particules est bien plus homogène dans le cas d'une distribution étroite. Le dépôt contient davantage de particules bien traitées diminuant le nombre de défauts dans le dépôt, à enthalpie massique suffisante bien entendu. En termes de frottement, aucune différence n'est observée sûrement du fait que le frottement est principalement piloté par l'échelle de la structure. Or avec une taille de poudre similaire, l'échelle n'est pas modifiée. La dispersion granulométrique va agir seulement sur les particules présentes dans le dépôt et sur la cohésion de celui-ci, et donc sur l'usure. En effet, le taux d'usure est plus élevé dans le cas d'un dépôt issu d'une distribution granulométrique de poudre large.

➤ les gaz plasmagènes. Deux natures de mélange plasmagènes ont été utilisées : un mélange Ar-He induisant le mode "takeover", et un mélange Ar-H<sub>2</sub> induisant le mode "restrike". Au niveau des structures, l'utilisation de l'hydrogène entraîne une augmentation des particules mal étalées au sein du dépôt du fait des fluctuations de tension. Mais cela est compensé par les propriétés thermiques de l'hydrogène. En matière de frottement, il n'y a pas de différence au niveau des dépôts. Par contre, le dépôt résultant de l'utilisation de l'hydrogène possède une meilleure résistance à l'usure. La microstructure étant assez similaire, l'explication proviendrait des phases en présence. En effet, avec un mélange Ar-H<sub>2</sub>, la proportion de phase  $\alpha$  est supérieure par rapport à un mélange Ar-He, à même enthalpie massique, de part de flux de chaleur supérieurs ralentissant le refroidissement des lamelles propice à la phase  $\alpha$ . Or cette dernière a intrinsèquement de meilleures propriétés mécaniques que la phase  $\gamma$ . Ainsi, la présence d'une quantité supérieure de la phase  $\alpha$  permettrait une meilleure résistance à l'usure.

➤ l'enthalpie massique. Elle doit être suffisante pour traiter les particules Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sinon la présence d'infondus va générer une usure du dépôt du fait de sa mauvaise cohésion. Cependant, augmenter l'enthalpie massique au-delà d'un certain seuil ne permet pas d'améliorer le comportement tribologique car cet accroissement induit une augmentation de la proportion de phase  $\gamma$  dans le dépôt, phase offrant des propriétés tribologiques dégradés.

**Références : La réalisation de dépôts d'alumine à vocation tribologique par projection plasma**

1. A. S. Ansar, *Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc*. Thèse de l'Université de Limoges, (2004), 237 p.
2. R. Westergaard, L. C. Erickson, N. Axen, H. M. Hawthorn, S. Hogmark, The erosion and abrasion characteristics of alumina coatings plasma sprayed under different spraying conditions, *Tribol. Int.*, 31(5) (1998), pp. 271-279
3. R. McPherson, Formation of metastable phases in flame and plasma prepared alumina, *J. Mater. Sci.*, 8 (1973), pp. 851-858
4. R. McPherson, On the formation of thermally sprayed alumina coatings, *J. Mater. Sci.*, 15 (1980), pp. 3141-3149
5. R. McPherson, A review of microstructure and. properties of plasma sprayed ceramic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 39-40 (1989), pp. 173-181
6. R. McPherson, The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films*, 83 (1981), pp. 297-310
7. C. C. Stahr, S. Saaro, L. M. Berger, J. Dubsy, K. Neufuss, M. Hermann, Dependence of the stabilization of alpha-alumina on the spray process, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(5-6) (2007), pp. 822-830
8. C. D. Ellis, Process for producing low soda alumina, Brevet US 5.163.173, 17/11/1992
9. A. R. Hind, S. K. Bhargava, S. C. Grocott, The surface chemistry of Bayer process solids: a review, *Colloids Surf. A*, 146(1-3) (1999), pp. 359-374
10. G. Antou, G. Montavon, F.Hlawka, A. Cornet, C. Coddet, Characterizations of the pore-crack network architecture of thermal-sprayed coatings, *Mater. Charact.*, 53(5) (2004), pp. 361-372
11. A. Bacciochini, G. Montavon, J. Ilavsky, A. Denoirjean, P. Fauchais, Porous architecture of SPS thick YSZ coatings structured at the nanometer scale (50 nm), *J. Therm. Spray Technol.*, 19(1-2) (2010), pp. 198-206
12. O. Tingaud, A. Grimaud, A. Denoirjean, G. Montavon, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, Effects of operating parameters on SPS alumina coatings structures to manufacture functionally-graded layers, 3<sup>ème</sup> Rencontres internationales sur la projection thermique (Lille, France), (2007)
13. C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena

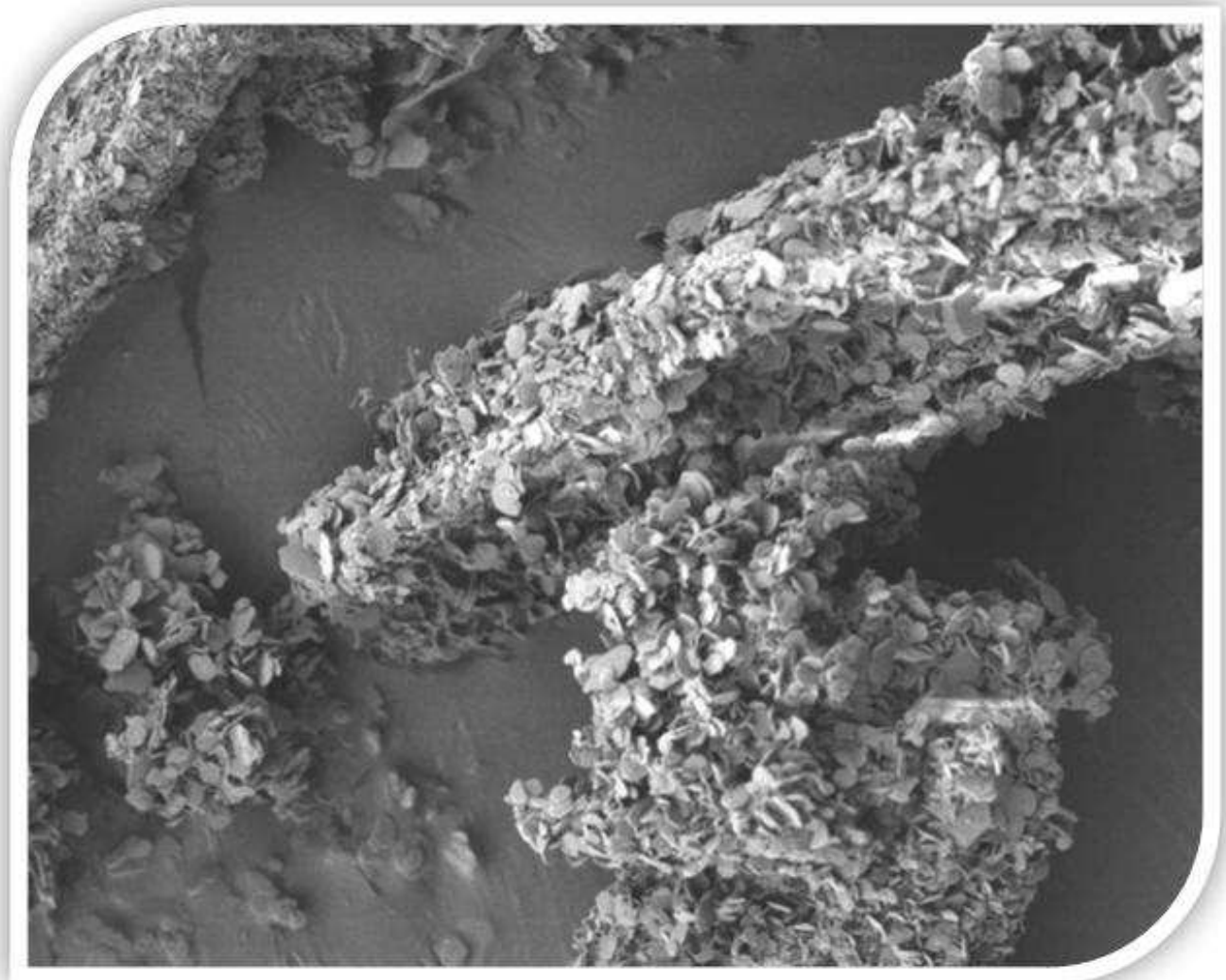
- involved in suspension plasma spraying part 2: zirconia particle treatment and coating formation, *Plasma Chem. Plasma P.*, 26(4) (2006), pp. 393-414
14. S. Valette, G. Trolliard, A. Denoirjean, P. Lefort, Iron/wustite/magnetite/alumina relationships in plasma coated steel: A TEM study, *Solid State Ionics*, 178(5-6) (2007), pp 429-437
  15. R. Etchart-Salas, *Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts*, Thèse de l'Université de Limoges, (2007), 229 p.
  16. P. Chraska, J. Dubsky, K. Neufuss, J. Pisacka, Alumina-base plasma-sprayed materials part 1: Phase stability of alumina and alumina-chromia, *J. Therm. Spray Technol.*, 6(3) (1997), pp. 320-326
  17. L. L. Shaw, D. Goberman, R. Ren, M. Gell, S. Jiang, Y. Wang, T. D. Xiao, P. R. Strutt, The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions, *Surf. Coat. Technol.*, 130(1) (2000), pp. 1-8
  18. J. Oberste Berghaus, S. Bouaricha, J. G. Legoux, C. Moreau, Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nanoceramics, *Thermal Spray: Explore its potential*, Ed. E. Lugscheider, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, Allemagne, (2005), pp. 512-518
  19. R. Vassen, D. Stover, Conventional and new materials for thermal barrier coatings, *Functional gradient materials and surface layers prepared by fine particles technology*, Pub. Springer, (2001), pp. 199-216
  20. P. P. Psyllaki, M. Jeandin, D. I. Pantelis, Microstructure and wear mechanisms of thermal-sprayed alumina coatings, *Mater. Lett.*, 47(1-2) (2001), pp. 77-82
  21. D. I. Pantelis, P. Psyllaki, N. Alexopoulos, Tribological behaviour of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings under severe wear conditions, *Wear*, 237(2) (2000), pp. 197-204
  22. X. Lin, Y. Zeng, S. W. Lee, C. Ding, Characterization of alumina-3 wt.% titania coating prepared by plasma spraying of nanostructured powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24(4) (2004), pp. 627-634
  23. R. S. Lima, B. R. Marple, From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: a study on the enhancement of the mechanical properties, *Surf. Coat. Technol.*, 200(11) (2006), pp. 3428-3437
  24. H. Hahn, P. Mondal, K. Padmanabhan, Plastic deformation of nanocrystalline materials, *Nanostruc. Mat.*, 9(1-8) (1997), pp. 603-606
  25. Y. Wang, S. Jiang, W. Wang, T. D. Xiao, P. R. Strutt, Abrasive wear characteristics of



- plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings, *Wear*, 237(2) (2000), pp. 176-185
26. X. Lin, Y. Zeng, D. Ding, P. Zheng, Tribological behaviour of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3 wt% TiO<sub>2</sub> coating against steel in dry sliding, *Tribol. Lett.*, 17(1) (2004), pp. 19-26
27. J. Zhang, J. He, Y. Dong, X. Li, D. Yan, Microstructure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> coatings sprayed using nanostructured powders, *Rare Metals*, 26(4) (2007), pp. 391-397
28. G. Bolelli, B. Bonferroni, V. Cannillo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvarghi, J. Rauch, N. Stiegler, Wear behaviour of high velocity suspension flame sprayed (HVSFS) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings produced using micron- and nano-sized powder suspensions, *Surf. Coat. Technol.*, 204(16-17) (2010), pp. 2657-2668
29. G. Bolelli, J. Rauch, V. Cannillo, A. Killinger, L. Lusvarghi, R. Gadow, Microstructural and tribological investigation of High-Velocity Suspension Flame Sprayed (HVSFS) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 18(1) (2009), pp. 35-49
30. O. Tingaud, Elaboration de dépôts à gradients de propriétés par projection plasma de suspensions de particules sub-micrométriques, Thèse de l'Université de Limoges, (2008), 199 p.
31. C. Delbos, J. Fazilleau, J. F. Coudert, P. Fauchais, L. Bianchi, K. Wittmann-Teneze, Plasma spray elaboration of finely structured YSZ thin coating by liquid suspension injection, *Thermal Spray: Advancing the Science and Applying the Technology*, Ed. B. R. Marple, C. Moreau, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, (2003), pp 661–669
32. P. Ctibor, P. Boháč, M. Stranyánek, R. Čtvrtlík, Structure and mechanical properties of plasma sprayed coatings of titania and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26(16) (2006), pp. 3509-3514
33. F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, C. Moreau, Phase formation and transformation in alumina/YSZ nano-composite coating deposited by Suspension Plasma Spray process, *J. Therm. Spray Technol.*, 19(4) (2010), pp. 787-795
34. E. Pfender, Heat and momentum transfer to particles in thermal plasma flows, *Pure Appl. Chem.*, 57(9) (1985), pp. 1179-1195
35. X. Chen, E. Pfender, Effect of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 3(1) (1983), pp. 97-113

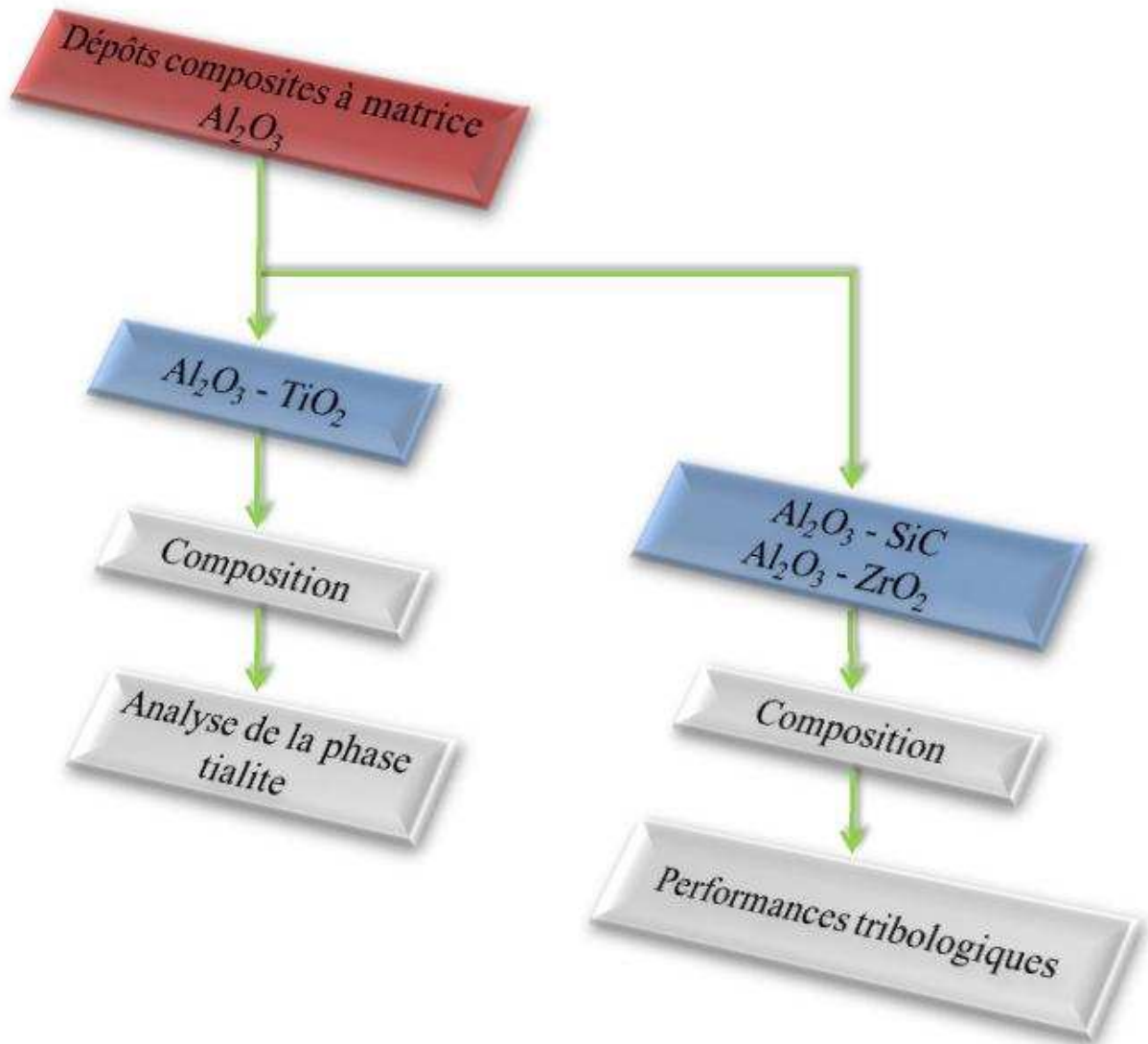


**Partie IV : Dépôts céramiques**  
**composites par projection plasma de**  
**suspensions**





# Plan du chapitre





La combinaison de l'alumine avec d'autres matériaux dans des dépôts APS permet d'améliorer les performances dans différents domaines. Dans cette partie, des suspensions composites sont considérées dans le but d'incorporer plusieurs phases secondaires (renforts) dans la matrice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les performances tribologiques des revêtements dont par la suite étudiées. Les principales propriétés des différents matériaux mis en jeu dans cette partie sont rappelées dans le Tableau 38.

**Tableau 38 : Propriétés physiques, thermiques et mécaniques des matériaux étudiés**

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	SiC	$\text{TiO}_2$	h-BN
<b>Masse volumique</b> ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	3900	5900	3200	4050	1900-2200
<b>T° fusion</b> (°C)	2100	2700	2700	1850	2700
<b>Conductivité thermique à 20°C</b> ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	46	2,5	120	2,5-5	20
<b>Chaleur spécifique à 25°C</b> ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	850-900	400-500	750	711	800
<b>Dureté Vickers</b> (HV ou $\text{kgf.mm}^2$ )	1500-1650	1200	2500	980	
<b>Résistance à la compression</b> (MPa)	2200-2600	2000	3900	800-1000	30-120
<b>Module d'Young (GPa)</b>	300-400	200	410	230	20-35
<b>Ténacité (<math>\text{MPa.m}^{1/2}</math>)</b>	2-3	7-13	4-6	3	

## **I. Les dépôts composites $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ par projection plasma de suspensions**

### **I.1. La poudre rutilé Kronos 2300**

La poudre de dioxyde de titane sélectionnée est référencée K2300 (Kronos, Leverkusen, Allemagne). Sa distribution en taille présente un diamètre moyen ( $d_{50}$ ) de 300 nm. Les particules composant la poudre ont une morphologie sphérique avec une bonne homogénéité en taille (cf. Figure 90). L'analyse par diffraction des rayons X met en évidence

la phase rutile (cf. Figure 91).

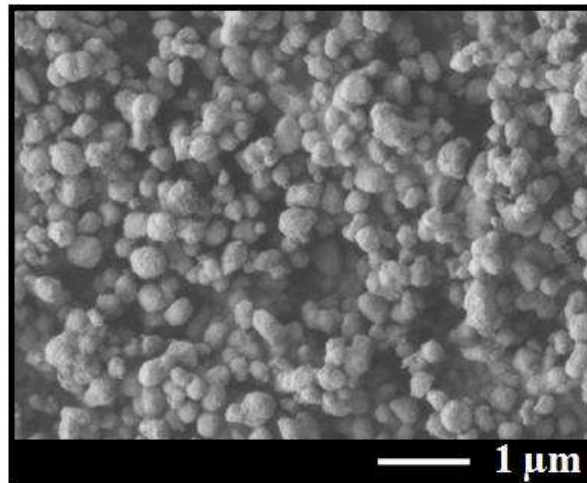


Figure 90 : Morphologie de la poudre  $\text{TiO}_2$  K2300 (MEB FEG)

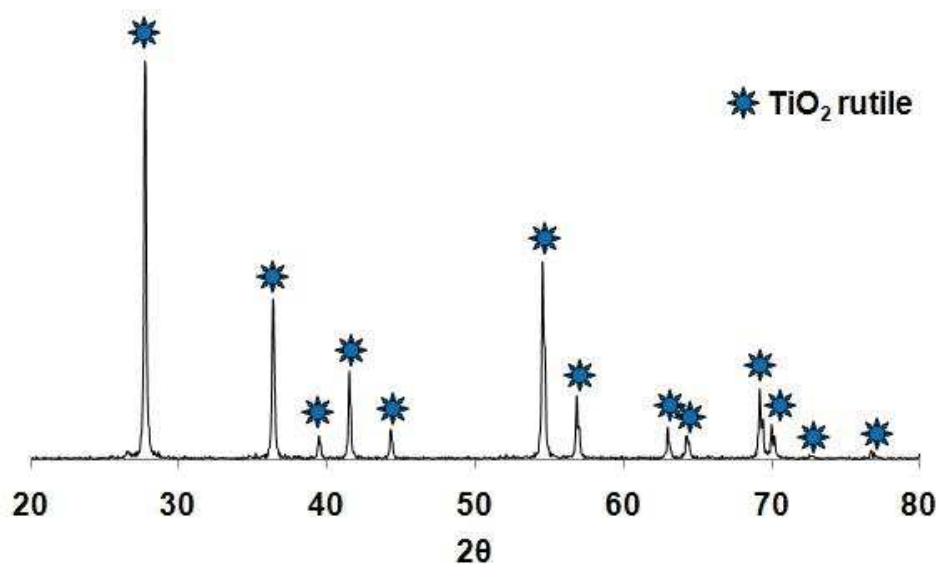


Figure 91 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre  $\text{TiO}_2$  Kronos K2300

## I.2. Les dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ réalisés par SPS

Différents dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  sont réalisés avec différentes compositions en  $\text{TiO}_2$  de 0% à 100% (cf. Tableau 39). Le système de notation choisi pour identifier les dépôts en fonction des compositions est  $\text{AlTi}_x$  où "x" est le pourcentage massique de  $\text{TiO}_2$  dans la suspension. Les revêtements sont réalisés avec une torche F4MB avec une tuyère de diamètre 6 mm, un mélange Ar-He comme gaz plasmagène, une intensité de courant d'arc de 600 A et une distance de projection de 30 mm (cf. Tableau 40).



Tableau 39 : Composition des suspensions Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

Poudre	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	
	AKP30	KRONOS 2300
Phase liquide	Ethanol	
%massique en poudre	10	
%massique de chaque poudre	100/0 87/13 75/25 60/40 40/60 25/75 0/100	
%massique en dispersant / poudre	1,5	

Tableau 40 : Paramètres de projection plasma et caractéristiques des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

	AlTi0	AlTi13	AlTi25	AlTi40	AlTi60	AlTi75	AlTi100
Substrat	XC38 poli						
Distance de projection (mm)	30						
Torche / Ø <sub>tuyère</sub> (mm)	F4MB / 6						
Gaz plasmagènes (l.min <sup>-1</sup> )	Ar (40) He (20)						
Intensité (A)	600						
Tension (V)	41,7	44,1	42,5	43,5	42,2	43,4	42,5
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	13,7	14,7	14,2	14,6	14,2	14,9	14,0
Nombre de passes	34						
Température de préchauffage du substrat (°C)	200						
Épaisseur (µm)	21,1 ±0,8	16,3 ±9,3	16,6 ±4,9	15,9 ±1,8	11,3 ±2,4	10,2 ±1,6	10,7 ±0,9
Taux de dépôt (µm.passe <sup>-1</sup> )	0,63	0,49	0,5	0,48	0,34	0,31	0,32
Ra (µm)	3,84 ±0,46	4,35 ±0,56	3,12 ±0,34	2,90 ±0,29	3,03 ±0,18	3,18 ±0,33	2,31 ±0,15

### 1.2.1. La structure des dépôts

L'épaisseur des dépôts réalisés varie avec la composition des suspensions. Elle diminue avec l'augmentation de la proportion massique en TiO<sub>2</sub> (cf. Figure 92). L'épaisseur est divisée par 2 en passant d'une composition 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à une composition 100% TiO<sub>2</sub>. Elle diminue dès l'ajout de 13% de TiO<sub>2</sub> dans la matrice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 21 µm à 16 µm.

Il a été également observé que les revêtements semblent aussi de plus en plus denses

lorsque la teneur en  $\text{TiO}_2$  augmente (cf. Figure 93). La température de fusion et la chaleur spécifique de l'alumine sont supérieures à celles de  $\text{TiO}_2$  (cf. Tableau 38). Ainsi, les particules de  $\text{TiO}_2$  sont mieux traitées au sein du plasma par rapport à celles d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  du fait d'une énergie requise inférieure pour les fondre. Elles sont alors mieux étalées et la porosité interlamellaire ou granulaire est réduite, diminuant l'épaisseur du dépôt et augmentant sa cohésion apparente. Valider cette hypothèse demande toutefois d'être à même de pouvoir quantifier la porosité de tels revêtements. L'observation des dépôts en fracture peut apporter des éléments concrets sur l'architecture des couches et les éléments en présence. Cependant, la technique de préparation des fractures par attaque acide du substrat et de l'interface avec le dépôt s'est révélée inadaptée. Les dépôts ne se décollent pas du substrat dès l'ajout de  $\text{TiO}_2$  dans la composition. Ils sont attaqués par la solution. D'autres méthodes de préparation ont été testées (trouçonnage de précision) mais sans résultats.

Pour analyser la répartition des matériaux au sein d'un dépôt (contraste de composition), le mode rétrodiffusé (BSE) du microscope électronique à balayage est utilisé. Les éléments Al et Ti apparaîtront avec un contraste différent selon leur masse atomique ; plus celle-ci est grande et plus l'élément sera clair sur l'image (Ti apparaît donc plus clair que Al). La Figure 94 présente les sections des dépôts composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  observées en mode rétrodiffusé avec le spectre EDS correspondant. Ce dernier a été effectué en sélectionnant une portion rectangulaire de dépôt de  $200 \mu\text{m}^2$  environ. Pour AlTi13, soit une suspension comprenant 87% en masse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 13% en masse de  $\text{TiO}_2$ , le spectre EDS présente une prépondérance de l'élément Al par rapport à Ti. L'augmentation progressive de la proportion

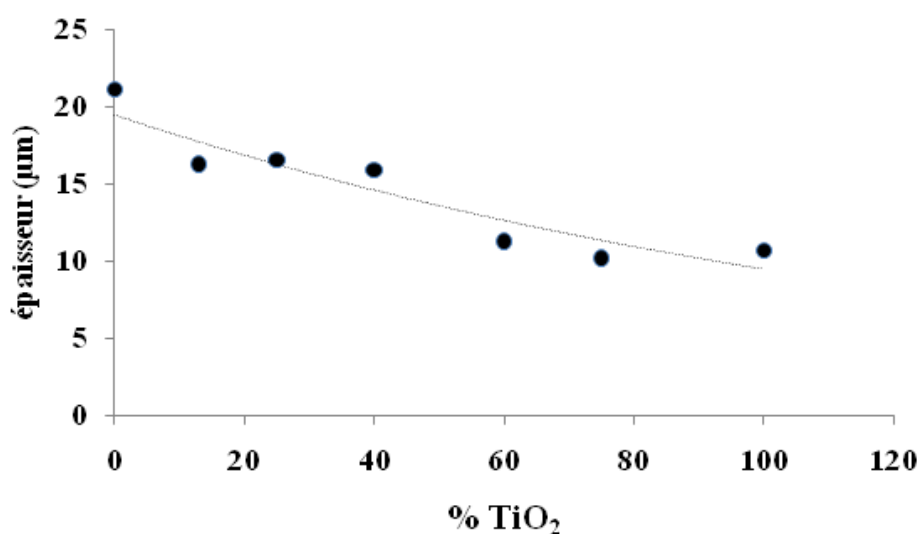
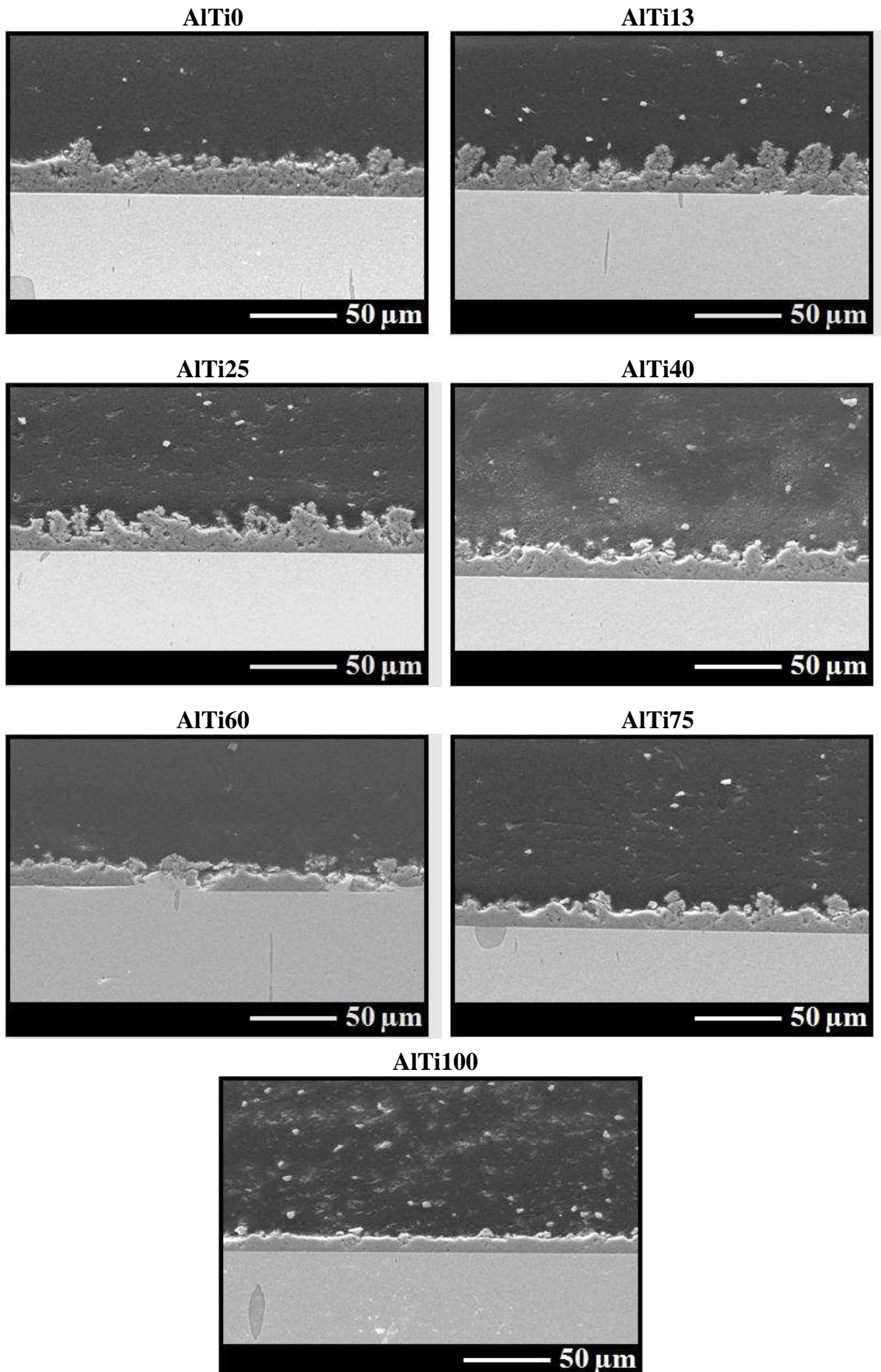


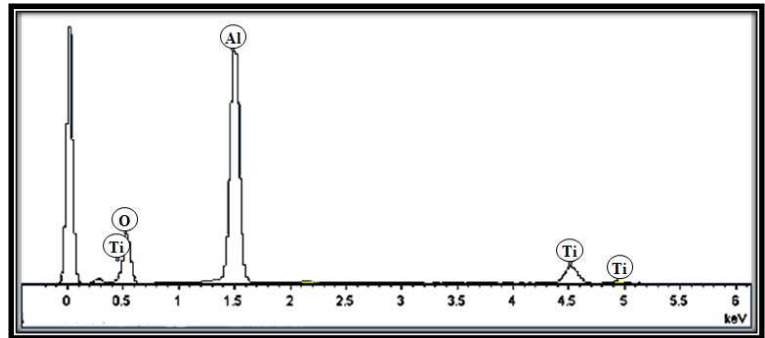
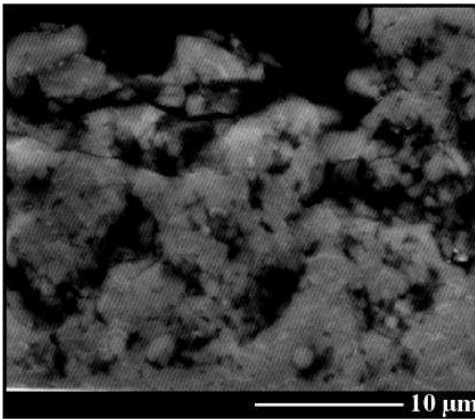
Figure 92 : Evolution de l'épaisseur des dépôts en fonction de la teneur en  $\text{TiO}_2$



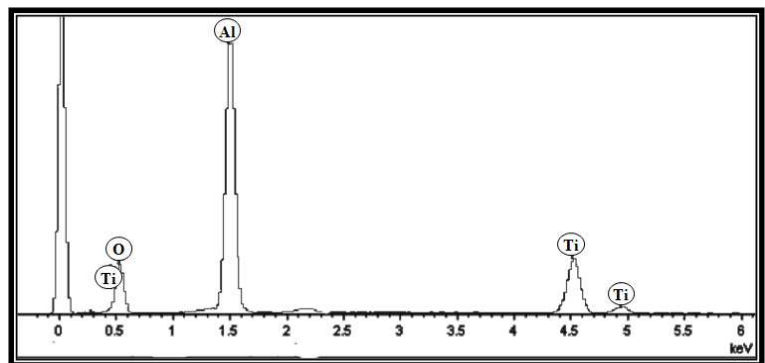
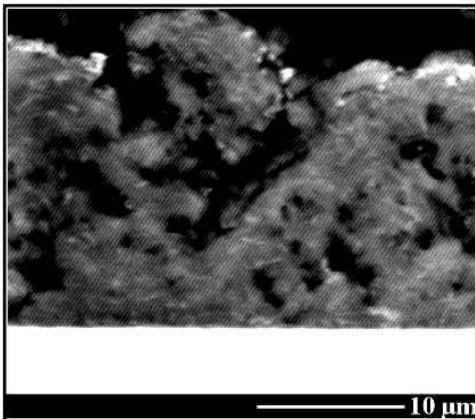
**Figure 93 : Sections des dépôts d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> pour différentes compositions (MEB)**

de TiO<sub>2</sub> dans la suspension se répercute dans la composition du dépôt. En effet, au niveau des spectres EDS, la hauteur des pics de l'élément Ti augmente au fur et à mesure au détriment de ceux de l'élément Al. Les zones claires sont de plus en plus nombreuses. En observant les sections des dépôts en mode rétrodiffusé, il est constaté que la structure lamellaire est présente et surtout que les éléments Al et Ti sont uniformément répartis au sein des revêtements, comme le met en évidence la Figure 95. L'incorporation de TiO<sub>2</sub> dans le dépôt composite s'observe directement par la teinte bleutée du revêtement photographié sur la Figure 96. L'augmentation progressive de la proportion de TiO<sub>2</sub> ne modifie pas la couleur du dépôt.

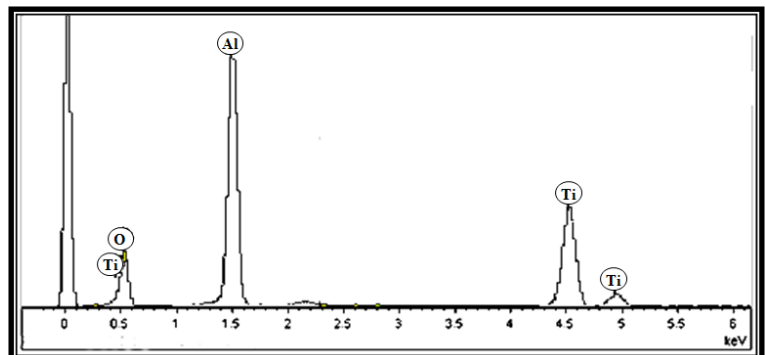
**AlTi13**

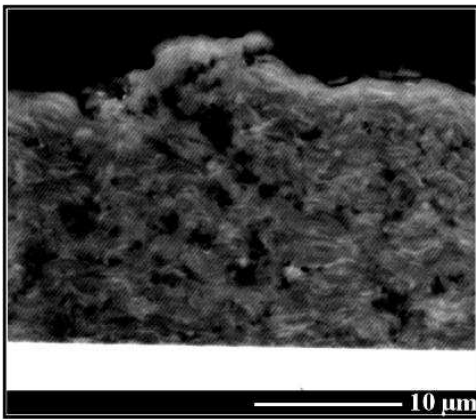


**AlTi25**

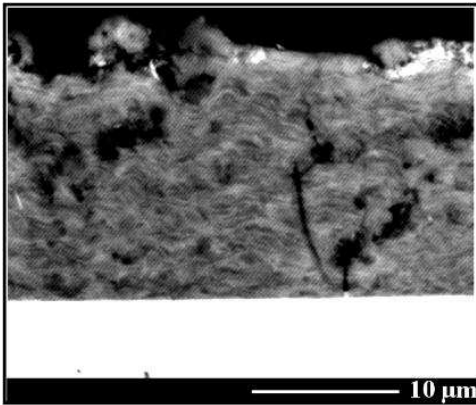


**AlTi40**





AlTi60



AlTi75

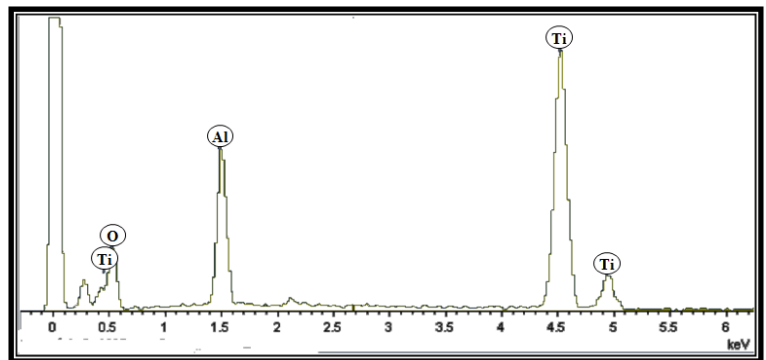
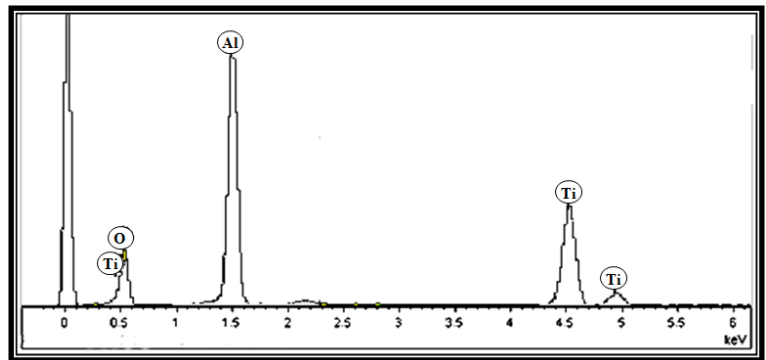


Figure 94 : Sections en mode rétrodiffusé des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  et spectres énergétiques des éléments en présence (MEB)

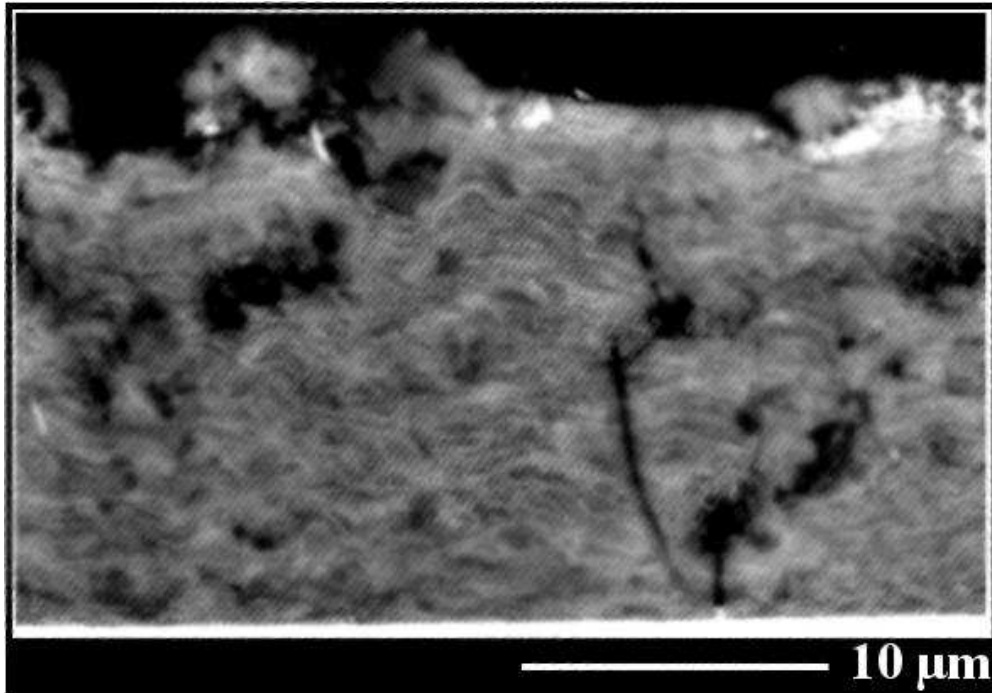


Figure 95 : Structure lamellaire du dépôt AlTi60

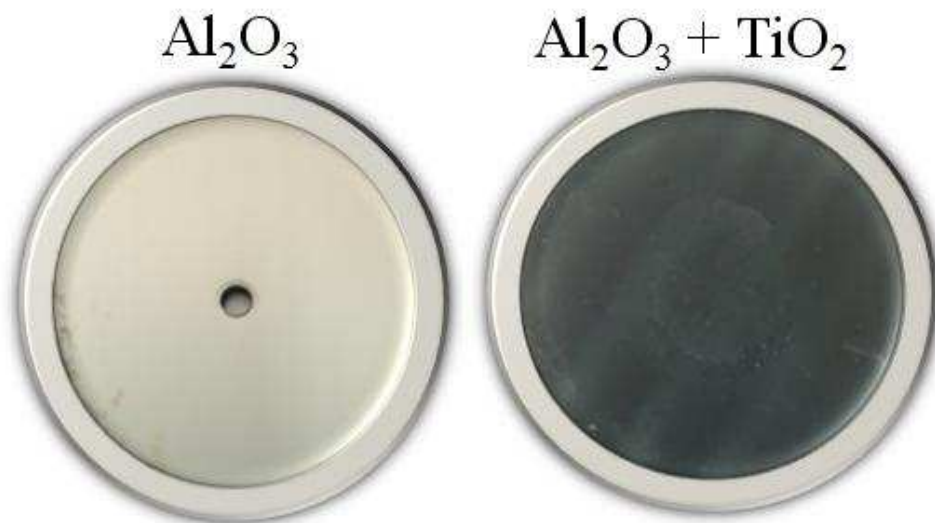


Figure 96 : Photographie d'un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (pastilles de 50 mm)

### **I.2.2. La composition des dépôts**

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés sur la Figure 97. Le dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pure est composé de 55% de la phase  $\alpha$  et 45% de la phase  $\gamma$ . Avec l'augmentation de la teneur en  $\text{TiO}_2$  dans les suspensions, la hauteur des pics  $\alpha$  et  $\gamma$  de l'alumine diminue et ceux de rutile apparaissent progressivement.

A partir de 25% de  $\text{TiO}_2$  et jusqu'à 75%, une phase complexe est formée et s'intensifie

avec la teneur en rutile. Cette phase existe qu'en présence de l'alumine (phase absente pour un dépôt 100% rutile) et lorsque l'élément rutile est en quantité suffisante ; les pics les plus importants étant pour les compositions AlTi60 et AlTi75.

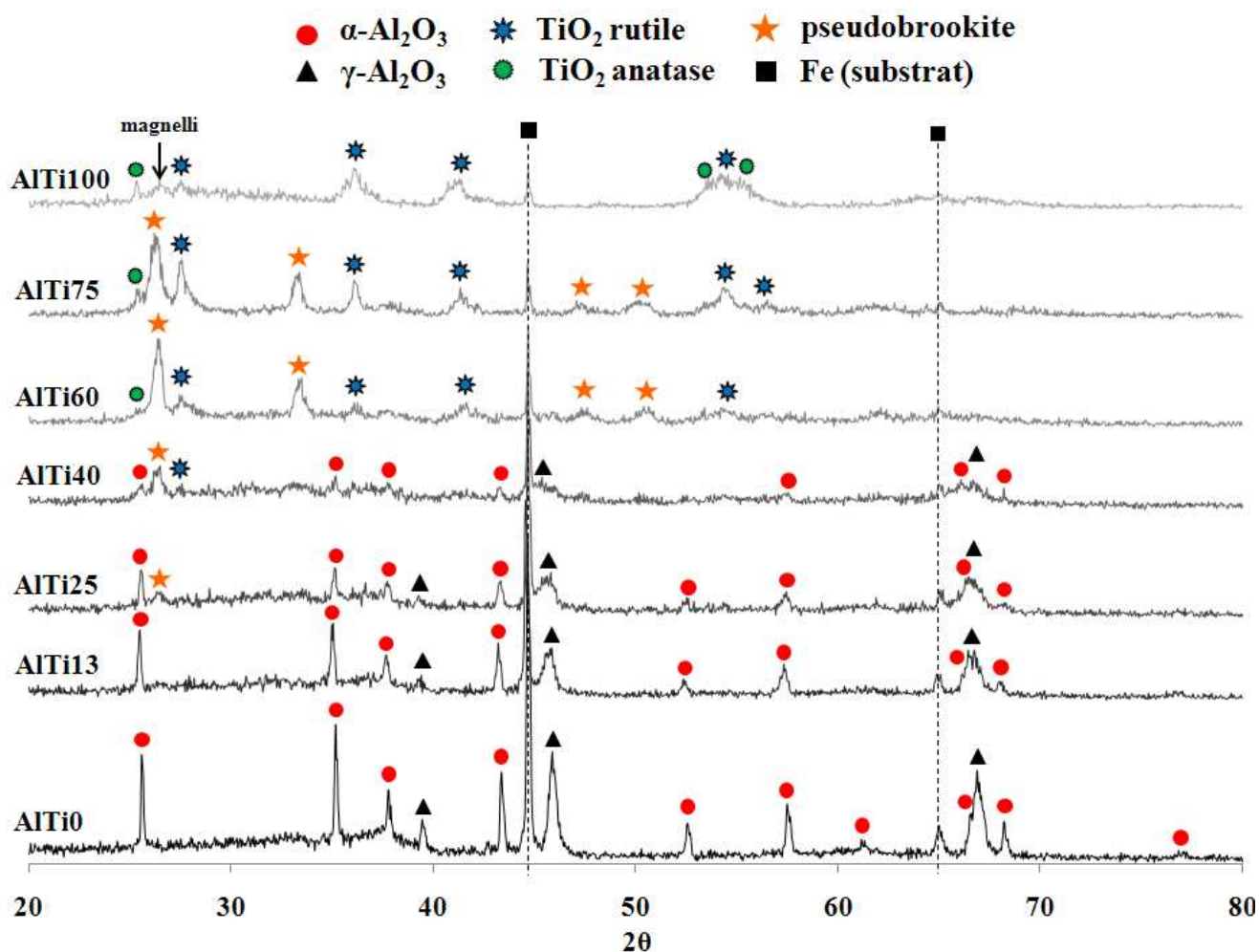


Figure 97 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  par SPS

### I.2.3. L'étude de la phase de type pseudobrookite du dépôt $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 60% $\text{TiO}_2$ en masse (AlTi60)

La phase complexe détectée par diffraction des rayons X est analysée. Pour cela, un dépôt contenant cette phase est sélectionné : AlTi60. La Figure 98 met en évidence les éléments Al et Ti. Par contre, aucun pic significatif des phases  $\alpha$  et  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'apparaît sur le diagramme de diffraction. La phase complexe doit contenir l'élément Al. La phase supposée pourrait être celle caractéristique rencontrée en projection APS conventionnelle ou projection flamme, à savoir  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (de type pseudobrookite). Mais les pics identifiants sont décalés par

rapport au diagramme de diffraction des rayons X (cf. Figure 99). La phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  se forme par réaction entre  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à haute température [1]. Sa présence dépend de la solubilité de  $\text{TiO}_2$  dans la structure d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de la température du système. La structure cristalline du titanate d'aluminium est de type pseudobrookite appelée tialite.

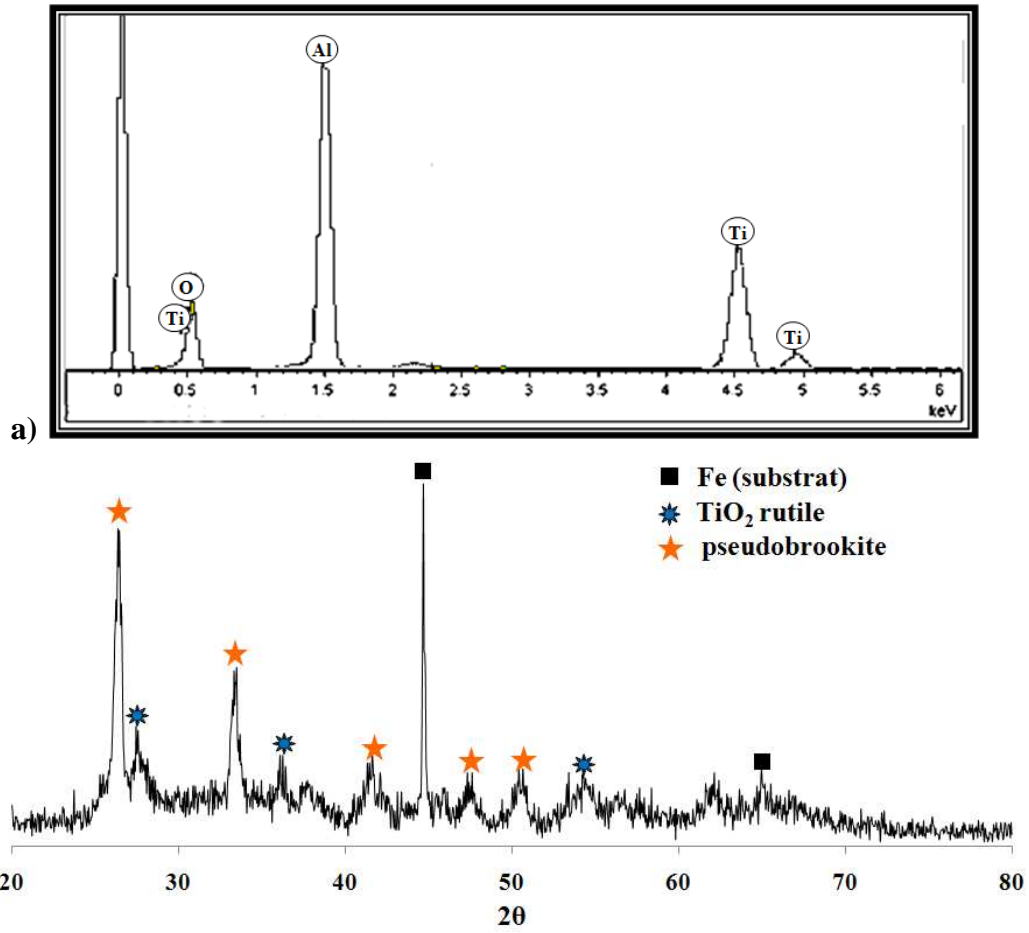
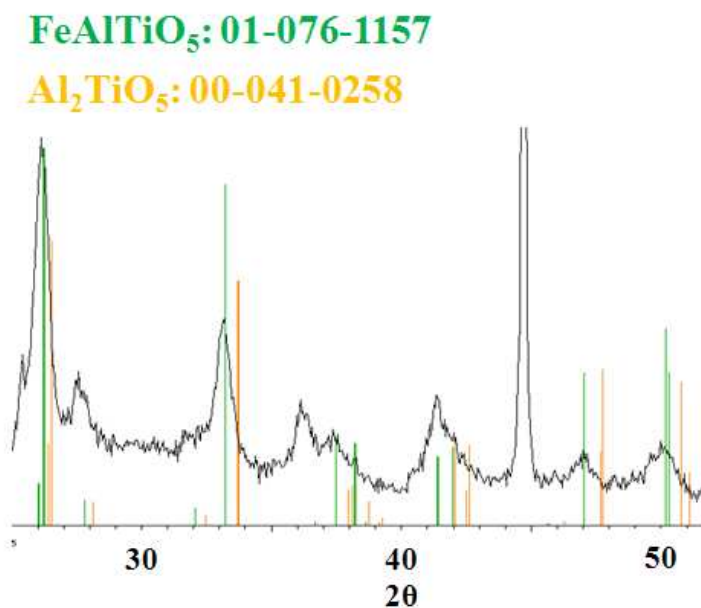


Figure 98 : a) Diagramme énergétique des éléments en présence et b) diagramme de diffraction des rayons X du dépôt AlTi60





**Figure 99 : Diagramme de diffraction des rayons X indexé du dépôt AlTi60**

L'analyse du diagramme de diffraction identifie une autre phase de type pseudobrookite de formule  $\text{FeAlTiO}_5$  (cf. Figure 99). Sa présence implique une réaction chimique entre le dépôt et la surface du substrat. Cependant, cette phase est majoritaire dans le dépôt au vue de l'intensité des pics de diffraction. Il est peu probable que cela soit la phase  $\text{FeAlTiO}_5$ . S'il y avait une réaction, elle aurait uniquement lieu sur quelques dizaines ou centaines de nanomètres mais pas sur toute l'épaisseur du dépôt. L'hypothèse d'un tialite dérivé d' $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  de formulation générique  $\text{Al}_x\text{TiO}_y$  est plus pertinente. Une analyse au microscope électronique à transmission répondra à ces questions.

❖ L'étude par spectroscopie Raman

L'analyse Raman des poudres et des dépôts AlTi0 et AlTi100 est reportée dans l'Annexe IV. La Figure 100 présente le spectre du dépôt AlTi60. Les pics correspondent à la phase rutile de la poudre K2300. Les pics  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne ressortent pas assez par rapport à  $\text{TiO}_2$ . Ils sont moins cristallisés. Aucun autre pic n'est visible pouvant caractériser la présence d'une autre phase. L'analyse du dépôt AlTi60 à différentes profondeurs montre également la présence des pics de rutile avec une forte réponse au milieu du dépôt (cf. Figure 101). La méthode Raman ne permet pas donc d'apporter d'informations supplémentaires.

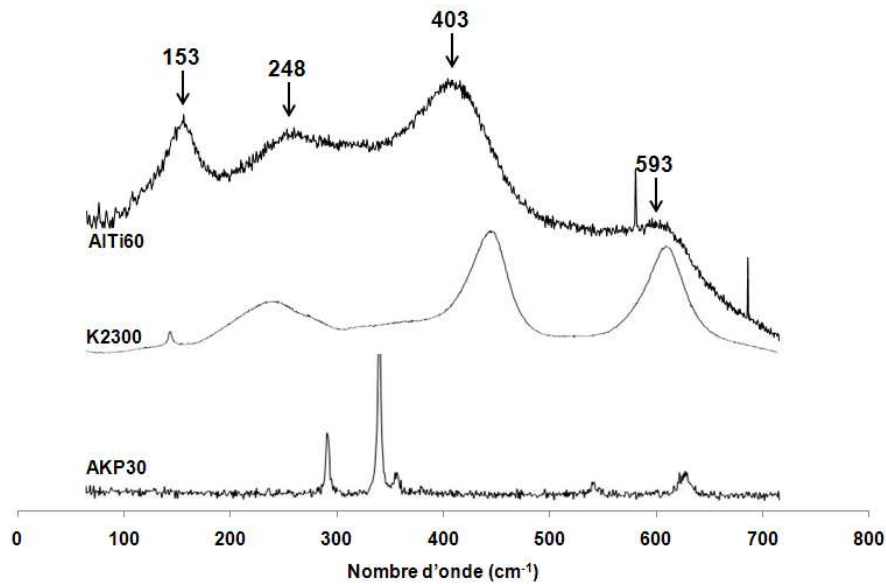


Figure 100 : Spectre Raman du dépôt AlTi60 et des poudres initiales

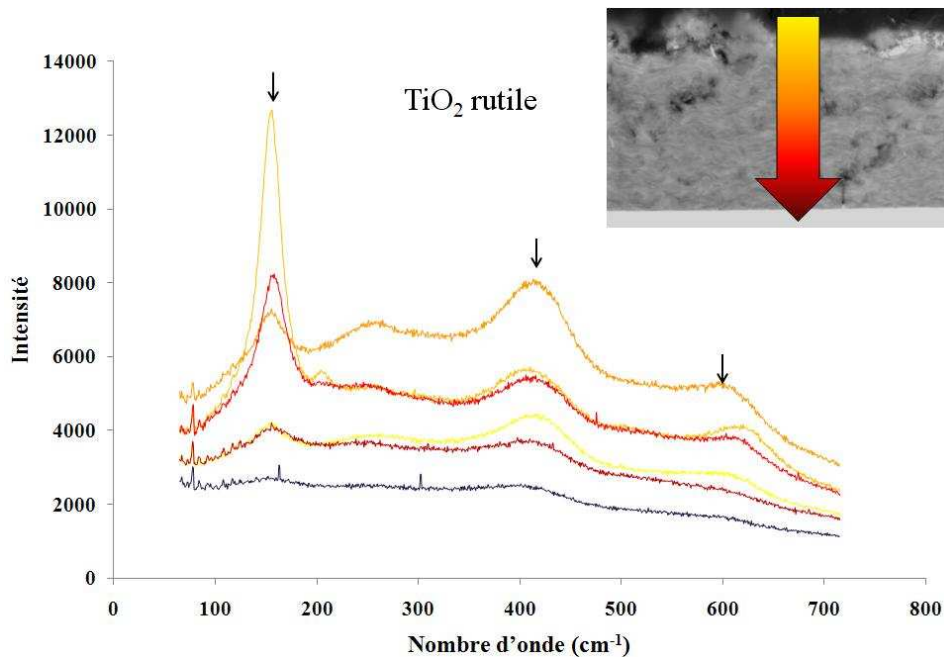


Figure 101 : Spectres Raman du dépôt AlTi60 à différentes profondeurs

❖ L'étude au microscope électronique à transmission du dépôt AlTi60

Le dépôt AlTi60 est observé au microscope électronique à transmission au niveau de l'interface dépôt / substrat (cf. Figure 102). Un empilement lamellaire apparaît sur les premiers micromètres du dépôt. L'épaisseur des lamelles varient de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. L'interface ne présente pas de zone interfaciale où substrat et lamelles auraient pu réagir. La démarcation est bien nette. Donc la phase  $Al_xTiO_y$  avancée précédemment est confirmée. Il est possible également de percevoir sur cette photographie

une liaison inter-lamellaire peu cohésive avec un réseau de nano porosités (ligne claire) ainsi que des pores plus volumineux de 50 à 100 nm (cf. Figure 103).

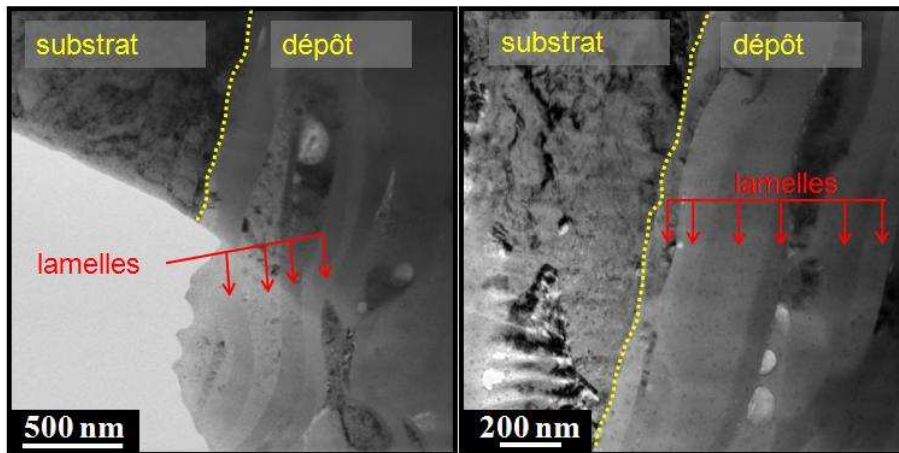


Figure 102 : Images du dépôt AlTi60 (MET)

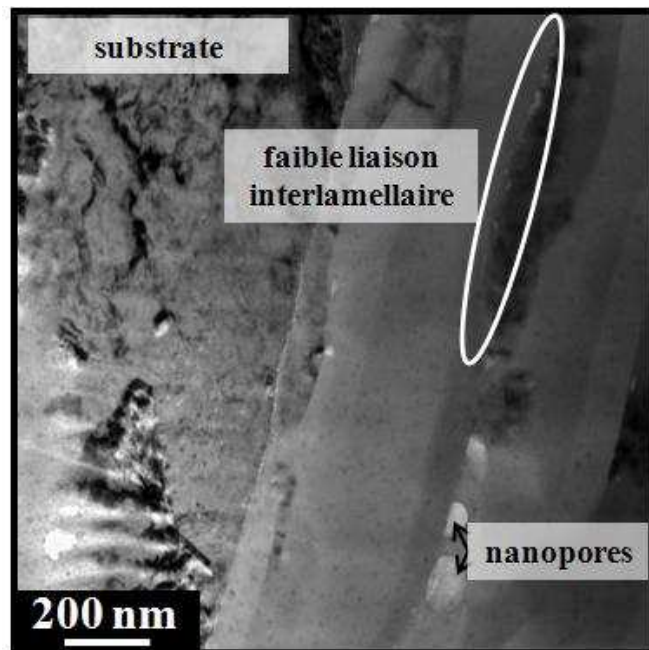


Figure 103 : Image d'éléments proches de l'interface substrat / dépôt AlTi60 (MET)

L'observation de la Figure 103 montre des lamelles de différents contrastes de teintes plus ou moins claires. L'analyse par transmission fait ressortir les matériaux en fonction de leur masse atomique, à savoir les plus lourds apparaîtront sombres et les plus légers clairs. A l'échelle d'observation et d'analyse ( $1 \mu\text{m}^2$ ), la différence d'épaisseur de l'échantillon sur toute la zone observable est quasi nulle. Donc le contraste lié à l'épaisseur n'entre pas en jeu pour une zone de  $1 \mu\text{m}^2$ .

Les Figure 104 et Figure 105 exposent les différents spectres EDS réalisés sur

plusieurs zones et notamment des lamelles à proximité ou éloignées du substrat. Il apparaît que chaque contraste observé correspond à des matériaux différents. Sur la Figure 104, la zone la plus sombre (B) correspond au substrat avec l'élément Fer seulement. Ensuite, le spectre C réalisé sur une zone légèrement plus claire fait apparaître les éléments Ti et O. Les pics de Fe et Cu présents sont liés à la colonne du microscope et doivent être négligés. Ainsi, la lamelle analysée est de type brookite  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{TiO}_x$ . Ensuite, un pointé sur une zone plus claire (spectre A) montre la présence des éléments Al, Ti et O correspondant à la phase tialite de type pseudobrookite détectée par diffraction des rayons X. Des analyses réalisées sur une zone éloignée de l'interface conduisent aux mêmes résultats (cf. Figure 105). La photo n'est pas représentative de l'intégralité du dépôt mais permet de montrer trois différents types de lamelles : alumine, dioxyde de titane / brookite / magnelli, et tialite. La lamelle la plus sombre (C) contient les éléments Ti et O. Une autre plus claire (A), est constituée des éléments Al, Ti et O. Enfin, une lamelle ayant le contraste le plus faible (B) présente les éléments Al et O, correspondant à l'alumine (le léger pic de Ti provenant de l'incorporation d'une partie d'une lamelle adjacente par le diaphragme de sélection d'aire lors de l'analyse). Ainsi, les contrastes observés correspondent à différentes compositions de lamelles avec les éléments Al, Ti et O.

De plus, sur la photographie de la Figure 103, il apparaît plus de 3 contrastes ce qui correspond probablement à des mélanges de ces trois éléments avec différentes proportions de chacun selon les lamelles. L'observation de différentes zones du dépôt a montré une très faible quantité de lamelles claires (représentant l'alumine) ce qui corrobore les diagrammes de diffraction des rayons X où les pics  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'apparaissent pas. Elle a réagi en quasi-totalité avec le  $\text{TiO}_2$  pour former la tialite.

Ces photographies montrent également la bonne cohésion des lamelles entre elles. Les liaisons sont très faiblement marquées c'est-à-dire que les fissures inter ou intra-lamellaires sont rares malgré les forts flux thermiques mis en jeu et les contraintes résiduelles dues au procédé SPS.

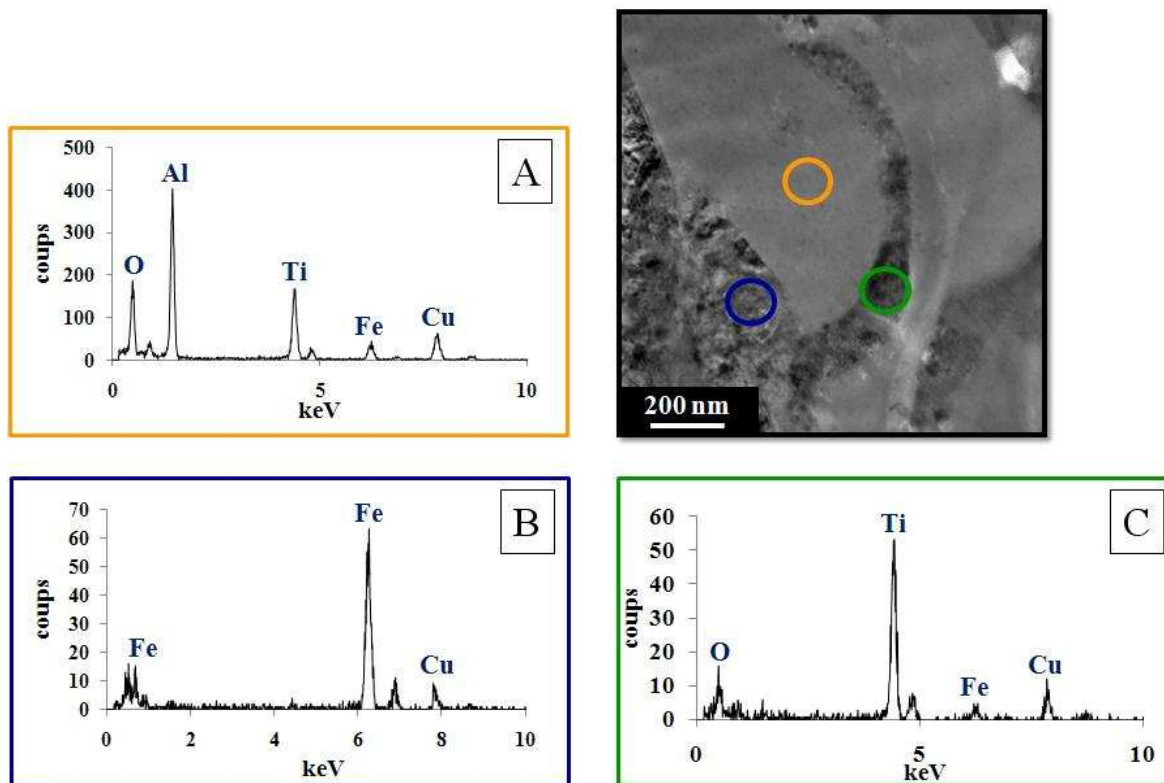


Figure 104 : Spectres EDS sur des zones proches de l'interface substrat / dépôt AlTi60 (MET)

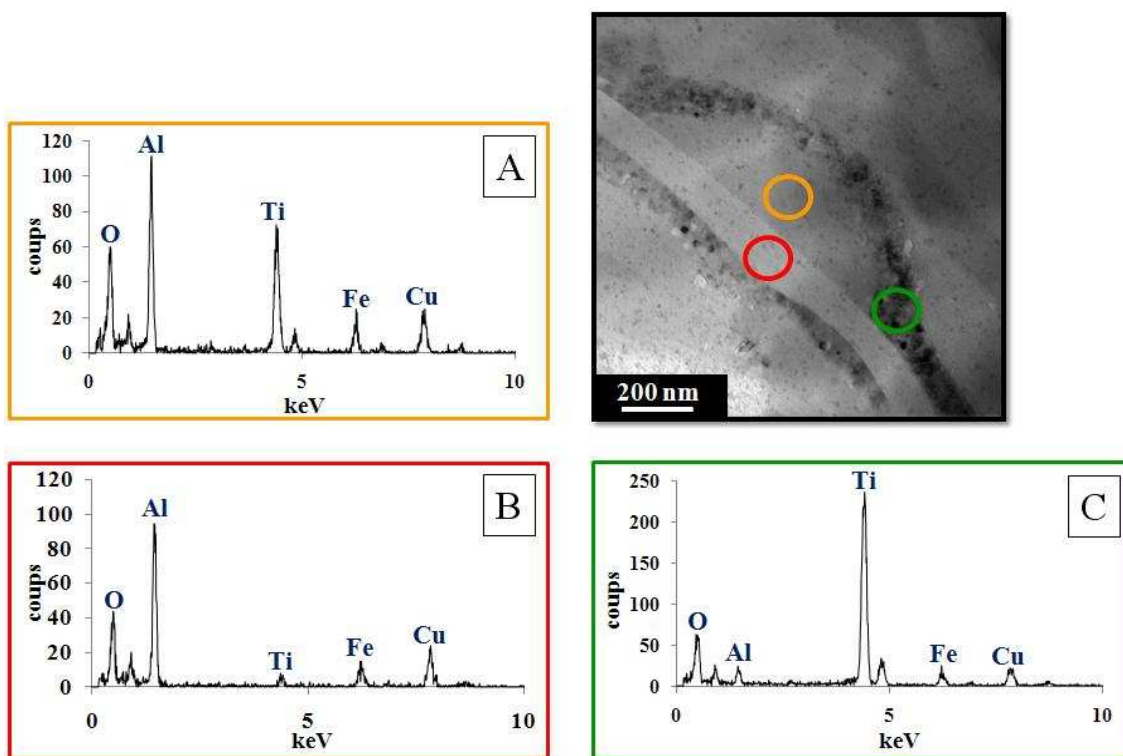


Figure 105 : Spectres EDS sur des zones éloignées de l'interface substrat / dépôt AlTi60 (MET)

Une autre interprétation du diagramme de diffraction des rayons X peut être mise en avant. Il pourrait s'agir de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Le décalage des pics du diagramme de diffraction de la phase de type pseudobrookite, par rapport aux pics d'indexation de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (JCPDS : 00-0410258), proviendrait dans ce cas des contraintes résiduelles dans le dépôt. Effectivement, le déplacement des positions angulaires des pics de diffraction peut résulter d'une modification de la structure cristalline par le biais des distances interréticulaires [2]. Les contraintes résiduelles au sein du dépôt impliquent un changement de la position des pics sur le diagramme de diffraction des rayons X [3,4]. Lors de la réalisation du dépôt, les contraintes thermiques sont très importantes du fait de la faible distance de projection de 30 mm impliquant un flux de chaleur de l'ordre de  $20 \text{ MW.m}^{-2}$ . Ainsi les contraintes thermiques sont réelles avec des périodes d'accroissement très rapide de la température lors du passage devant la torche et de refroidissement. La température du dépôt en fin de projection peut être de 400 à 500°C ce qui va développer des contraintes additionnelles lors du refroidissement à température ambiante à l'air libre. Pourtant, il faut noter que le décalage angulaire ne concerne que cette phase. En effet, les autres pics du spectre coïncident à l'indexation. L'explication pourrait être l'apparition de ces contraintes lors de la formation du titanate d'aluminium par réaction entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  lors du mélange et de la diffusion des espèces.

Des clichés de diffraction sont réalisés sur les différentes lamelles analysées précédemment (cf. Figure 106). Il apparaît que les lamelles d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de brookite ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{TiO}_x$ ) (A) et (C) sont cristallisées au contraire des lamelles de tialite (B) qui sont amorphes. Si un cliché de diffraction est effectué sur une zone plus grande regroupant une multitude de lamelles (cf. Figure 107), il apparaît des zones amorphes et d'autres cristallisées. Pour identifier sur la photographie les différentes zones en question, et donc quelles lamelles sont amorphes ou cristallisées, un diaphragme de sélection d'aire est utilisé (symbolisé sur la Figure 108). Celui-ci est positionné pour isoler la partie cristallisée du cliché de diffraction. Il va pouvoir être possible de travailler en mode champ sombre et champ clair afin de savoir quel ou quel élément est cristallisé.

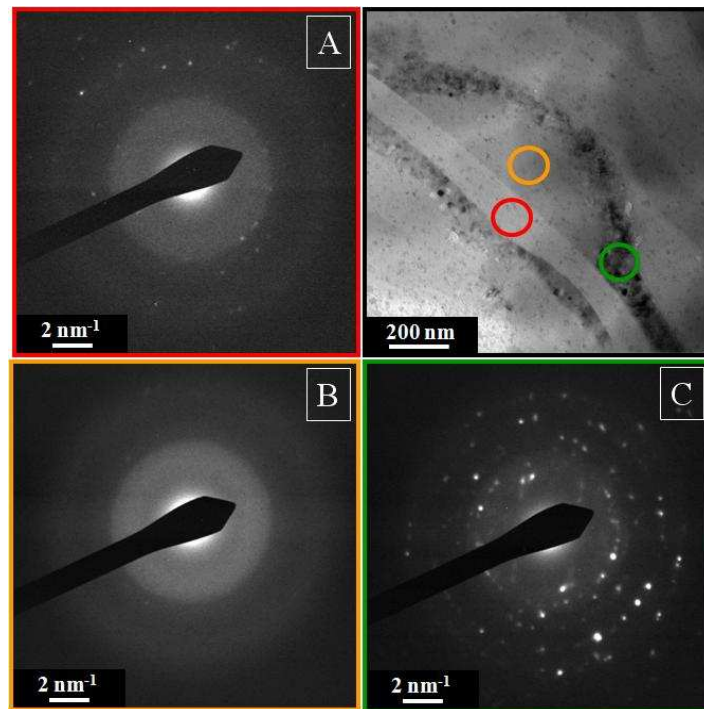


Figure 106 : Clichés de diffraction du dépôt AlTi60 sur 3 lamelles différentes (MET)

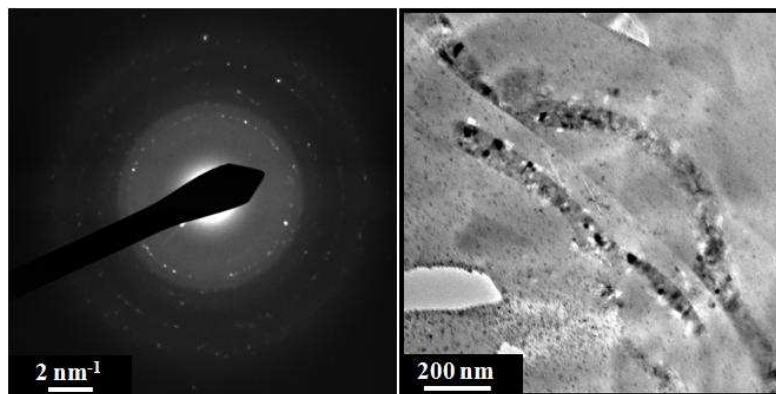


Figure 107 : Cliché de diffraction global du dépôt AlTi60 (MET)

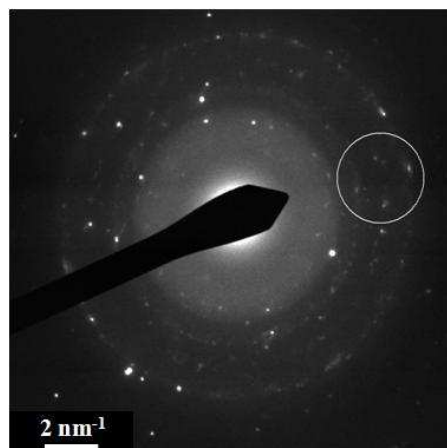


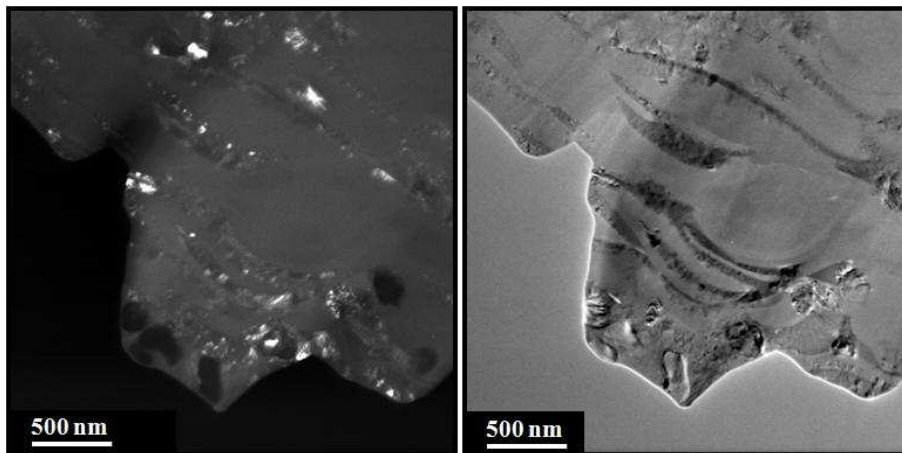
Figure 108 : Sélection d'une zone cristallisée sur le cliché de diffraction (MET)

La Figure 109 expose des photographies de deux zones différentes du dépôt en mode champ sombre et champ clair. Le mode champ clair permet d'observer les contrastes chimiques et donc les lamelles composées de différents matériaux à savoir Ti et O, ainsi que Ti, Al et O principalement (les lamelles Al et O étant présentes en infimes quantités). Le mode champ sombre révèle les zones cristallisées. En identifiant les deux modes pour les deux photographies, les zones cristallisées correspondent aux lamelles sombres contenant les éléments Ti et O, donc  $\text{TiO}_2$  / brookite / magnelli. Par contre, la phase tialite est non cristallisée ce qui corrobore les résultats des clichés de diffraction précédents. Elle pourrait se former :

- ✓ en vol lors de la fusion des différentes particules ;
- ✓ à l'impact des particules les unes sur les autres avec mélange ou solubilité des espèces en présence avant le refroidissement du fait des forts flux thermiques mis en jeu ;
- ✓ par recuit du dépôt en formation favorisant la création de la tialite.

#### **I.2.4. Les propriétés tribologiques des dépôts**

Les dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ont été soumis aux tests de frottement. Les performances sont inférieures au dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en matière de frottement et de résistance à l'usure. Du fait probablement de la présence de la phase tialite, la résistance à l'usure est très faible.





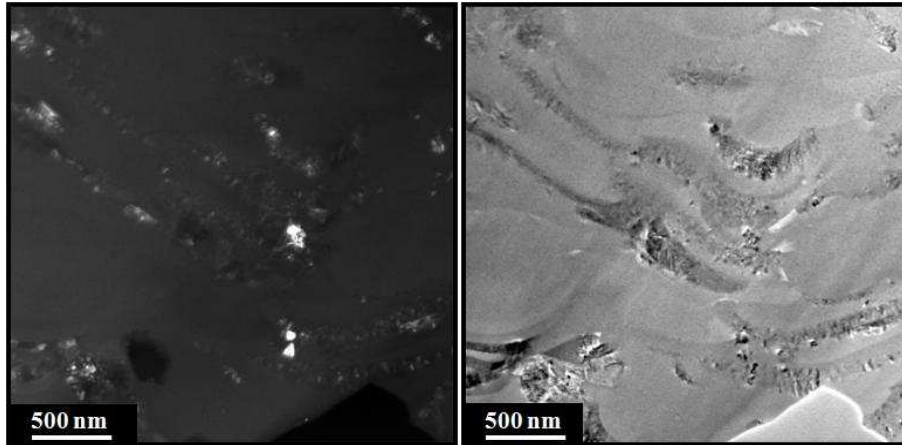


Figure 109 : Photographies de deux zones du dépôt AlTi60 en mode champ sombre et champ clair (MET)

## II. Les dépôts composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ réalisés par projection plasma de suspensions

### II.1. Les poudres et suspensions utilisées

#### II.1.1. La poudre $\text{ZrO}_2$ yttriée (13% en masse) FYT13.0-001H

La poudre de zirconium partiellement yttrée (YSZ : Ytria-Stabilized Zirconia) utilisée de granulométrie sub-micrométrique référencée FYT13.0-001H batch 3 (Unitec Ceramics, UMC Group, Stafford, Angleterre) a été obtenue par un procédé d'électrofusion. Le diamètre moyen des particules ( $d_{50}$  en volume) est de 470 nm. Cette poudre possède une morphologie anguleuse (cf. Figure 110). Le diagramme de diffraction des rayons X (cf. Figure 111) révèle la présence de la phase de  $\text{ZrO}_2$  yttrée.

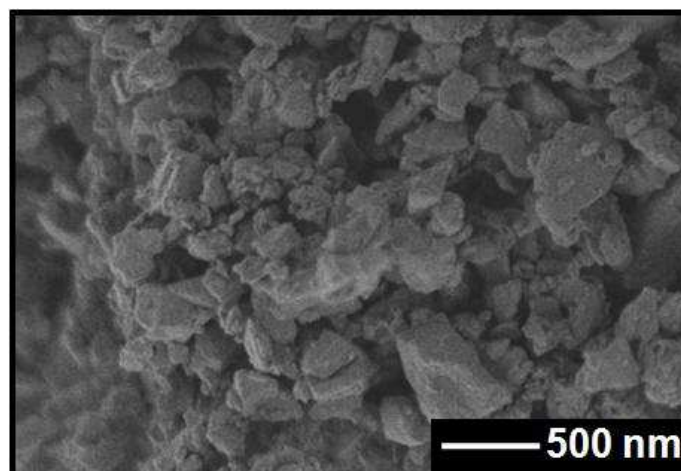
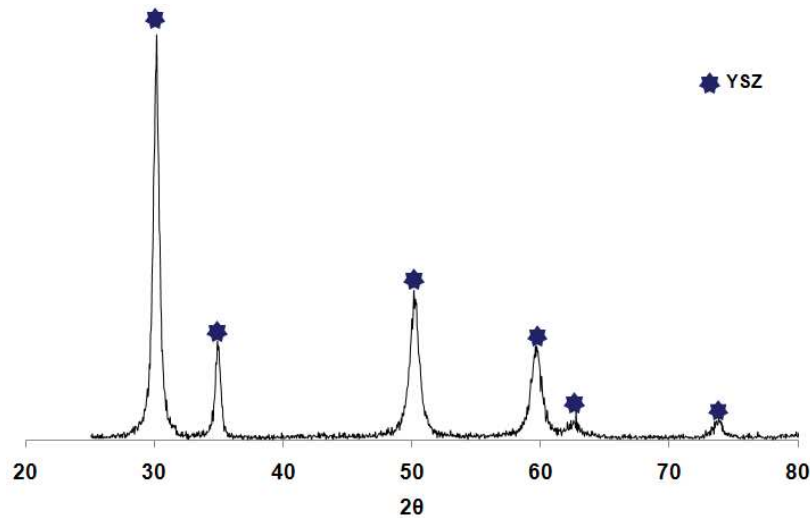


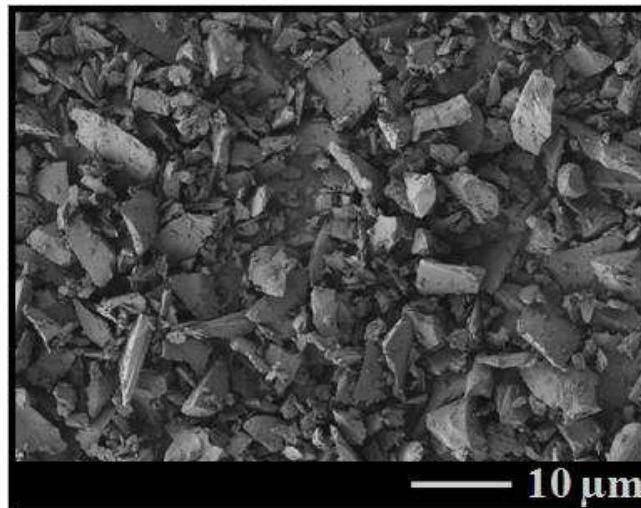
Figure 110 : Morphologie de la poudre de  $\text{ZrO}_2$  yttrée FYT13.0-001H (MEB FEG)



**Figure 111 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de  $ZrO_2$  yttriée FYT13.0-001H**

### **II.1.2. La poudre SiC M3**

La poudre de carbure de silicium (SiC) référencée M3 fournie par l'entreprise Mecachrome (Tours, France) a une granulométrie moyenne de  $3 \mu m$  ( $d_{50}$  en volume). Elle présente toutefois une distribution en taille assez large avec des particules, de formes anguleuses, de diamètre de  $10 \mu m$  (cf. Figure 112). L'analyse par diffraction des rayons X confirme la composition en SiC (cf. Figure 113).



**Figure 112 : Morphologie de la poudre de SiC M3 (MEB FEG)**

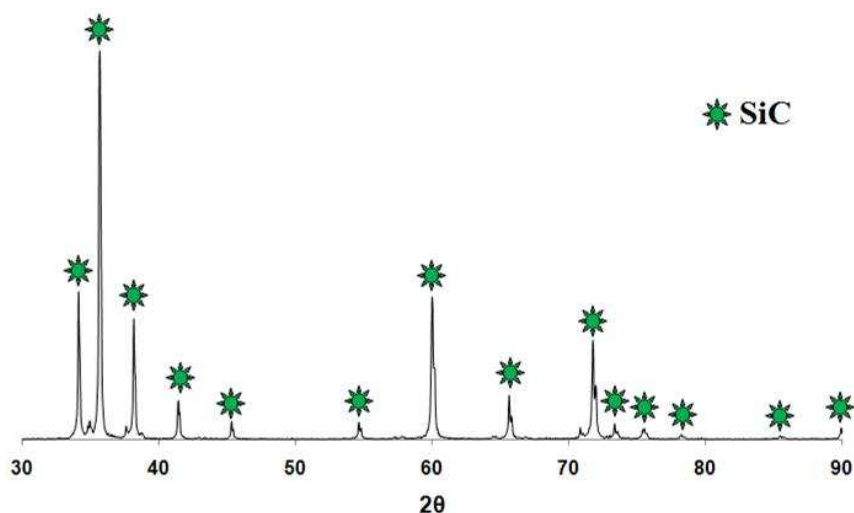


Figure 113 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre SiC M3

## II.2. Les dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ réalisés par SPS

Les dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  sont réalisés à partir des poudres présentées précédemment et avec la poudre d'alumine AKP30. Deux suspensions à base d'alumine différentes sont élaborées (cf. Tableau 41). La première est composée de 40% en masse de  $\text{ZrO}_2$  tandis que la seconde contient 25% en masse de SiC.

Des dépôts sont réalisés à partir des suspensions précédentes. Le système de notation utilisé est **AlZr** pour le dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40% ZrO}_2$  et **AlSi** pour le dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25% SiC}$ . Les propriétés de ces dépôts sont comparées à celles d'un revêtement composé d'alumine en totalité, **AlO**.

Pour cette étude, la torche à plasma de laboratoire équipée d'une tuyère de diamètre de 6 mm est utilisée (cf. Tableau 42). Les dépôts sont réalisés sur un substrat sablé dans le but de réaliser des épaisseurs assez grandes, supérieures à la vingtaine de micromètres des substrats polis (épaisseur limite pour réaliser une couche cohésive sur ce type de substrat). En effet, la granulométrie des particules de SiC est de 3  $\mu\text{m}$ . Pour une bonne incorporation de celles-ci, l'épaisseur des dépôts doit être plus grande que le diamètre des particules, et dans ce cas supérieure à 30  $\mu\text{m}$ . C'est pourquoi le substrat a été sablé.

Tableau 41 : Composition des suspensions  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40% ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25% SiC}$

Suspension	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40% ZrO}_2$		$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25% SiC}$	
Matériau	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	SiC
Poudre	AKP30	AKP30	Unitec Ceramic	AKP30	M3

Phase liquide	Ethanol				
%massique en poudre	10				
%massique élément / poudre	100	60	40	75	25
%massique en dispersant / poudre	1,5				

**Tableau 42 : Paramètres de projection plasma et caractéristiques des dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40% ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25% SiC SPS**

	AIO	AlZr	AlSi
<b>Substrat</b>	XC38 sablé		
<b>Distance de projection (mm)</b>	30		
<b>Torche / Ø<sub>tuyère</sub> (mm)</b>	Labo / 6		
<b>Gaz plasmagènes (l.min<sup>-1</sup>)</b>	Ar (30) He (30)		
<b>Intensité (A)</b>	600		
<b>Tension (V)</b>	32		
<b>Enthalpie massique (MJ.kg<sup>-1</sup>)</b>	11,5		
<b>Nombre de passes</b>	97	80	80
<b>Température de préchauffage du substrat (°C)</b>	200		
<b>Epaisseur (µm)</b>	75,6 ±5,1	46,1 ±7,1	42,1 ±6,0
<b>Taux de dépôt (µm.passe<sup>-1</sup>)</b>	0,78	0,58	0,53
<b>Ra (µm)</b>	6,18 ±0,45	6,85 ±0,28	4,90 ±0,27

### II.2.1. La structure des dépôts

Les dépôts observés en section sont assez poreux (cf. Figure 114). Des arrachements générés lors du tronçonnage et du polissage ne sont pas à exclure. Des défauts d'empilement se développent aussi à partir des rugosités du substrat. Le taux de dépôt (cf. Tableau 42) du revêtement composite AlSi est plus faible (0,53) que celui du dépôt AIO (0,78). En première approximation, cette différence peut provenir de la vaporisation en vol de particules de SiC, ce matériau ne présentant pas de fusion congruente. Le taux de dépôt du revêtement AlZr est quant à lui légèrement supérieur (0,58) à celui d'AlSi.

La Figure 115 présente les photographies de la surface des 3 dépôts. L'incorporation de particules de SiC dans le dépôt AlSi est visible par la teinte marron claire du revêtement. Par contre, le dépôt AlZr est semblable à AIO.

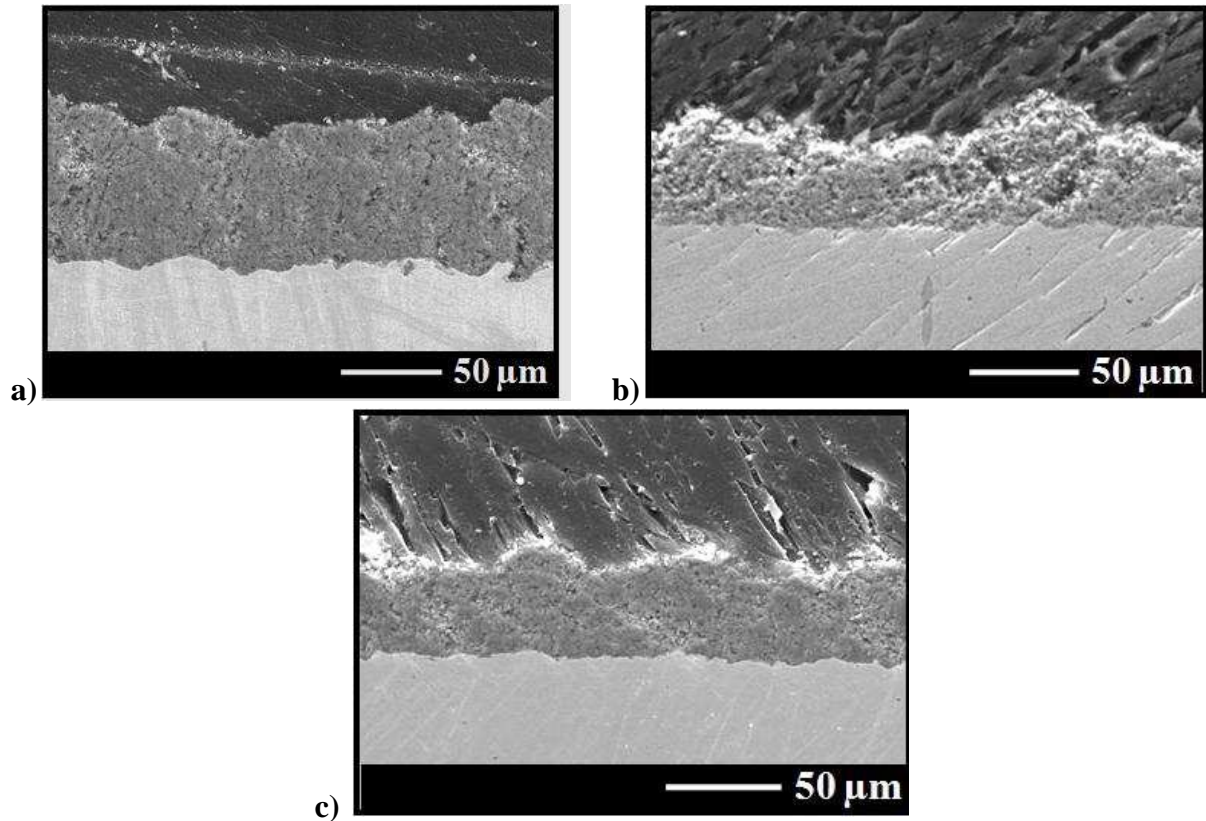


Figure 114 : Sections des dépôts a) AlO, b) AlZr et c) AlSi SPS (MEB)



Figure 115 : Photographies des dépôts AlO, AlZr et AlSi

### II.2.1. La composition des dépôts

Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts sont présentés sur la Figure 116 et les proportions des phases présentes dans le Tableau 43. Le revêtement AlO est composé des phases  $\alpha$  et  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  en proportions identiques. Le dépôt AlZr, provenant de la

suspension  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40%  $\text{ZrO}_2$ , est composé des phases  $\alpha$  et  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de la zircone yttrée. Après projection, la proportion massique de zircone calculée à partir du diagramme de diffraction est de 48%. La composition est bien conservée. En ce qui concerne  $\text{AlSi}$ , le dépôt est composé des phases  $\alpha$  et  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , du  $\text{SiC}$  et du  $\text{SiO}_2$ . La quantité de  $\text{SiO}_2$  est infime, mais preuve d'une légère oxydation du  $\text{SiC}$ , très certainement en périphérie des particules pendant leur trajet dans le plasma ainsi que lors du passage successif de la torche devant le dépôt en cours de construction. Le phénomène d'oxydation est minime du fait de la faible intensité du pic de  $\text{SiO}_2$  par rapport à l'intensité des pics de  $\text{SiC}$ .

L'oxydation du  $\text{SiC}$  est décrite par la réaction suivante [5] :



La proportion massique de  $\text{SiC}$  passe cependant 25% à 10% après projection. Une partie significative a donc été vaporisée, confirmant l'hypothèse du rendement de dépôt inférieur à  $\text{AlO}$ . Le  $\text{SiC}$  se décompose à des températures supérieures à  $2545^\circ\text{C}$ . Habituellement, l'incorporation de  $\text{SiC}$  par projection thermique se réalise en mixant les particules avec les éléments de la matrice du dépôt [6]. Mais il y a une restriction due à la réactivité du  $\text{SiC}$  qui induit, à l'issue de la projection, des silicides, très fragiles, au sein des revêtements [7]. Dans le cas présent, la poudre est injectée sans préparation initiale. Le  $\text{SiC}$  se retrouve soumis directement au traitement thermique du plasma après évaporation du solvant

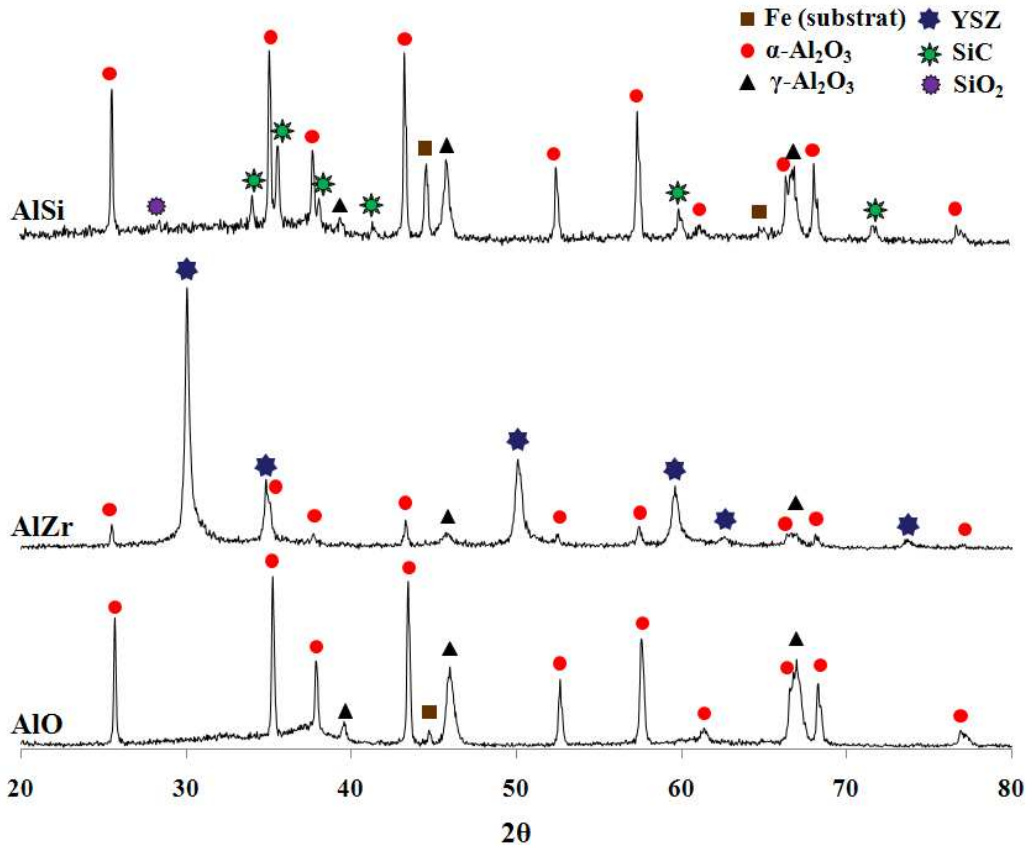


Figure 116 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40%  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% SiC SPS

Tableau 43 : Proportions massiques des phases contenues dans les dépôts

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -40% $\text{ZrO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% SiC
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50%	26%	40%
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	50%	26%	50%
$\text{ZrO}_2$	∅	48%	∅
SiC	∅	∅	10%

de la suspension. Ainsi, sa réactivité devrait être importante. Pourtant l'analyse de diffraction aux rayons X l'infirmes. Deux mécanismes peuvent expliquer ce phénomène :

➤ Avec le procédé SPS, la distance de projection est courte (30 mm) ce qui implique une diminution de l'entraînement de l'air environnant, donc la présence d'oxygène dans le jet de plasma, limitant donc la réaction. Pfender [8] fut l'un des premiers à mesurer la concentration en oxygène dans le flux plasmagène du fait de l'entraînement de l'air environnant dans le plasma pour différentes distances par rapport à la sortie de tuyère. Pour les faibles distances, l'entraînement est limité du fait de la forte viscosité et de la forte quantité de mouvement du cœur potentiel du plasma.

➤ La taille des particules de SiC est petite et elles peuvent donc être soumises à l'effet de raréfaction [9]. Chen et al. [10] ont démontré qu'à pression atmosphérique, les effets de non continuité (effet Knudsen) deviennent non négligeables pour des particules de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$  immergées dans le plasma. En effet, quand le libre parcours moyen cesse d'être négligeable devant la taille de la particule, le nombre de Nusselt (décrivant le gradient thermique en surface des particules sur le régime de transfert thermique par convection) diminue fortement. Le flux de chaleur transféré n'est plus proportionnel à la surface d'échange, et diminue donc avec la taille des particules.

Ces deux phénomènes peuvent se produire dans ces conditions de projection : faible distance (30 mm) et petites particules (3  $\mu\text{m}$ ), limitant l'exposition à l'oxygène et réduisant la température des particules de SiC.

### **II.2.2. Les propriétés tribologiques des dépôts**

Les propriétés tribologiques des dépôts AlO, AlZr et AlSi sont étudiées. Les états de surface des échantillons après polissage sont présentés dans le Tableau 44.

**Tableau 44 : Etats de surface des échantillons AlO, AlZr et AlSi**

	<b>AlO</b>	<b>AlZr</b>	<b>AlSi</b>
<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,50 $\pm$ 0,09	1,37 $\pm$ 0,17	0,94 $\pm$ 0,10
<b>Rz (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	10,61 $\pm$ 0,98	9,71 $\pm$ 1,06	7,60 $\pm$ 0,91
<b>RSk</b>	-2,75 $\pm$ 1,96	-2,42 $\pm$ 1,34	-2,90 $\pm$ 1,93
<b>RKu</b>	18,85 $\pm$ 25,64	13,21 $\pm$ 13,15	23,11 $\pm$ 22,79
<b>RSm (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	65,03 $\pm$ 3,39	65,61 $\pm$ 3,94	55,33 $\pm$ 4,82
<b>RHTp (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	2,70 $\pm$ 0,20	2,41 $\pm$ 0,31	1,65 $\pm$ 0,17
<b>Rp (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	2,69 $\pm$ 0,23	2,41 $\pm$ 0,44	2,18 $\pm$ 0,41
<b>Rv (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	7,91 $\pm$ 0,80	7,29 $\pm$ 0,71	5,42 $\pm$ 0,58

Les courbes de frottement des dépôts sont présentées sur la Figure 117. Les dépôts composites AlZr et AlSi possèdent un coefficient de frottement similaire de 0,25. Cette valeur est plus élevée que le coefficient de frottement du dépôt AlO (0,2). Le SiC est un matériau utilisé comme abrasif et notamment pour polir. Il n'est pas fait pour frotter d'où un plus mauvais comportement en matière de frottement. Par ailleurs, la taille des particules de SiC (3  $\mu\text{m}$ ) induit une augmentation de l'échelle de la structure du dépôt ce qui peut induire un accroissement du coefficient de frottement par rapport à celui du dépôt AlO d'échelle de structure plus petite.



La résistance à l'usure des dépôts est présentée sur la Figure 118. L'incorporation de  $ZrO_2$  dans la matrice d'alumine permet de réduire d'un facteur 4 le taux d'usure. L'inclusion de SiC, diminue d'un facteur 10 ce même taux à  $9,9 \times 10^3 \mu m^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$ . Les effets souhaités par ces renforts sont retrouvés en matière de résistance à l'usure grâce aux particules de SiC, de plus grande dureté que l'alumine, et aux particules de  $ZrO_2$ , permettant une meilleure résistance aux contraintes. Des caractérisations mécaniques auraient apporté des informations importantes dans l'explication de ce comportement et dans l'appui des résultats tribologiques.

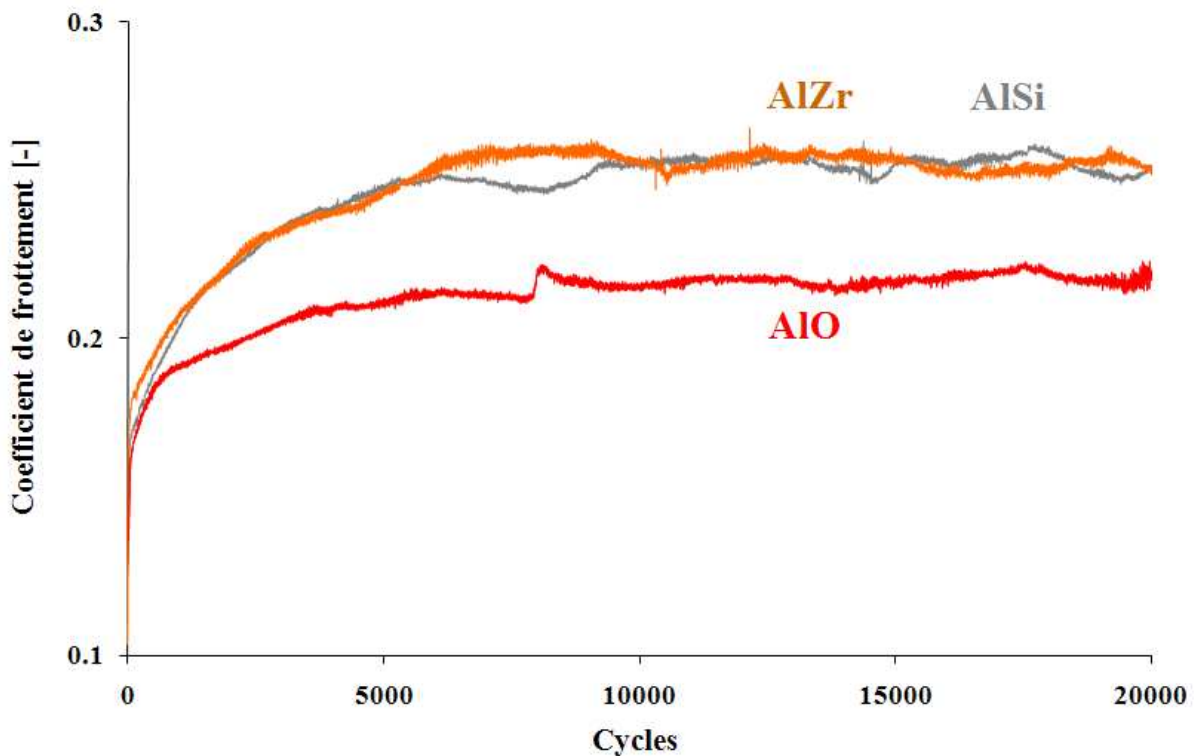


Figure 117 : Coefficient de frottement vs. Distance de frottement des dépôts AIO, AlZr et AlSi

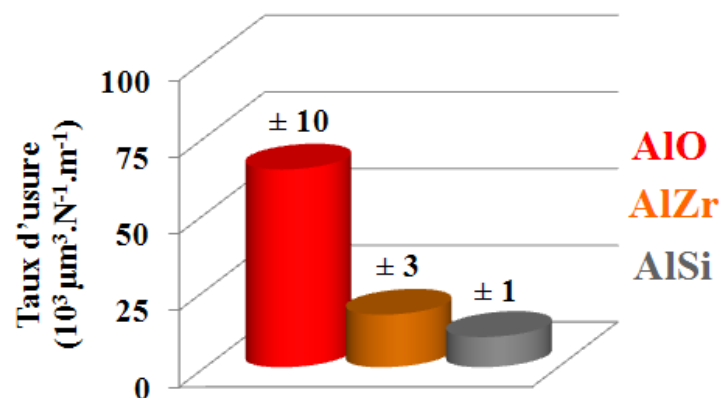


Figure 118 : Taux d'usure des dépôts AIO, AlZr et AlSi

### **III. Conclusions sur l'élaboration et les performances des dépôts composites**

Cette partie a consisté en l'ajout de renforts dans la matrice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afin d'améliorer ses performances tribologiques. Dans un premier temps, du  $\text{TiO}_2$  a été incorporé. Une étude complète a été effectuée en faisant varier les proportions d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . D'un point de vue de la structure, de part les propriétés du  $\text{TiO}_2$ , l'augmentation progressive de sa teneur conduit à la densification des dépôts. L'analyse des phases a révélé la présence d'une phase complexe pour des pourcentages de  $\text{TiO}_2$  allant de 25% en masse à 75%. Cependant, il ne s'agirait pas du titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , l'indexation ne correspondant pas. Il s'agirait d'une phase de type pseudobrookite plus complexe du type tialite  $\text{Al}_x\text{TiO}_y$ . Des analyses MET ont montré que cette phase est amorphe contrairement au  $\text{TiO}_2$  présent dans les dépôts. Avec l'augmentation du  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disparaît pour former avec  $\text{TiO}_2$  la phase de type pseudobrookite. Cependant en matière de tribologie, aucune amélioration n'a été constatée dans les conditions opératoires utilisées. Dans un deuxième temps, des particules de  $\text{ZrO}_2$  (40% masse) ont été ajoutées. Il est apparu une augmentation sensible de la résistance à l'usure. Dans un troisième temps, des particules de SiC de 3  $\mu\text{m}$  ont été incorporées dans la matrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A l'issue de la projection, le SiC a été conservé en partie seulement en passant de 25% en masse à 10%. Par contre, la partie restante est très peu décomposée. D'un point de vue tribologique, le dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% SiC (en masse) possède une meilleure résistance à l'usure que le dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La plus grande dureté des particules de SiC apporte bien l'effet escompté, à savoir une meilleure résistance à l'usure abrasive.

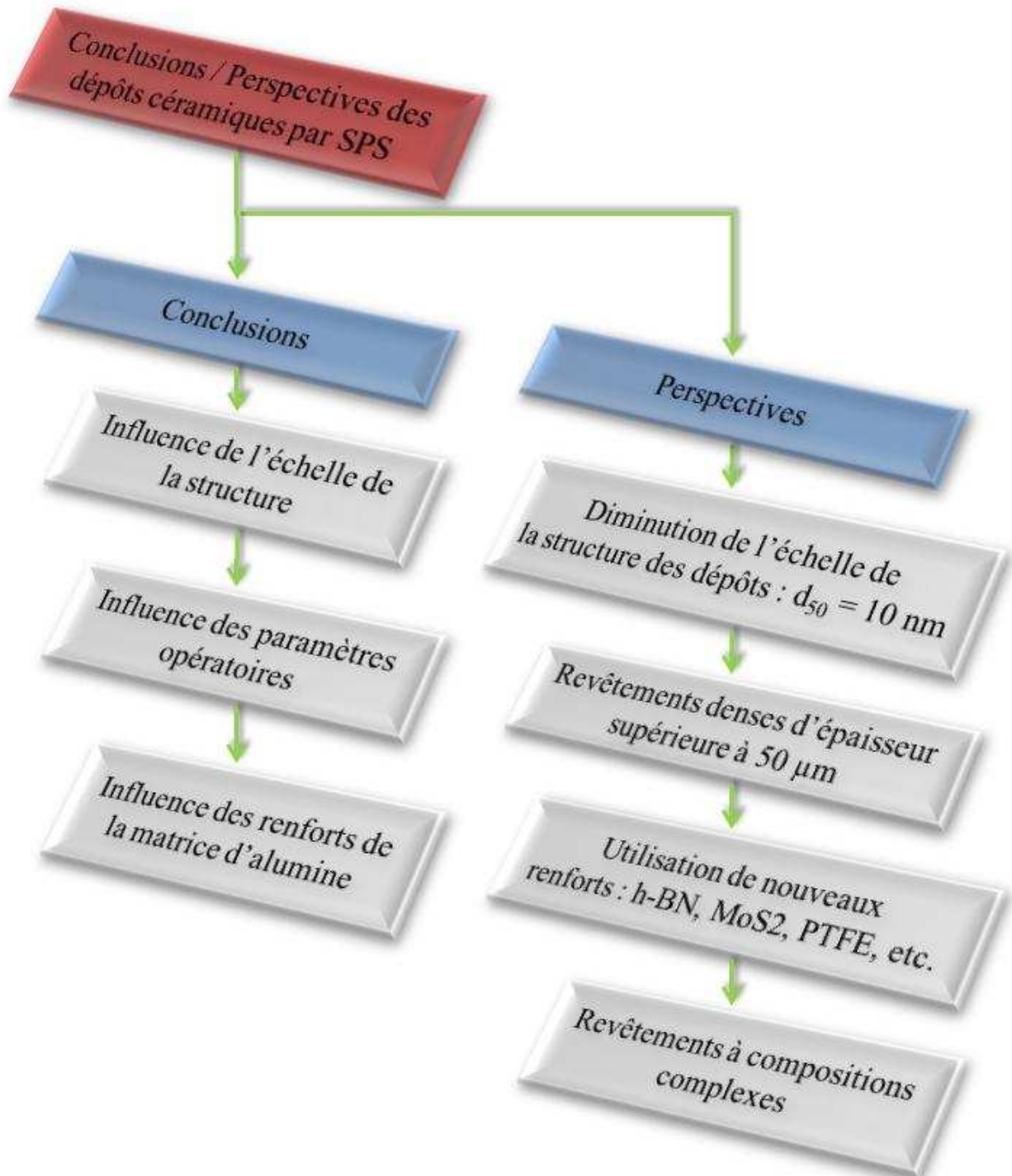
### **Références : Dépôts céramiques composites par projection plasma de suspensions**

1. H.J. Seifert, A. Kussmaul, F Aldinger, Phase equilibria and diffusion paths in the Ti–Al–O–N system, *J. Alloys Comp.*, 317-318 (2001), pp. 19-25
2. O. Kesler, T. Matejicek, S. Sampath, S. Suresh, T. Gnaeupel-Herold, P. C. Brand, H. J. Prask, Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings, *Mater. Sci. Eng. A*, 257 (1998), pp. 215–224
3. L. Xianbing, Z. Bi, Effects of grinding process on residual stresses in nanostructured ceramic coatings, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002), pp. 3229 – 3239

4. J. H. You, T. Höschen, S. Lindig, Determination of elastic modulus and residual stress of plasma-sprayed tungsten coating on steel substrate, *J. Nucl. Mater.*, 348(1-2) (2006), pp. 94-101
5. A. Hahnel, E. Pippel, R. Schneider, J. Woltersdorf, D. Suttor, Formation and structure of reaction layers in SiC/glass and SiC/SiC composites, *Composites Part A*, 27(9) (1996), pp. 685-690
6. M. Gui, S. Bong Kang, Aluminum hybrid composite coatings containing SiC and graphite particles by plasma spraying, *Mater. Lett.*, 51 (5) (2001), pp. 396-401
7. G. E. Totten, K. Funatani, L. Xie, Handbook of metallurgical process design, *Materials Engineering*, Pub. CRC Press, (2004), 996 p.
8. E. Pfender, Fundamental Studies Associated with the Plasma Spray Process, *Surf. Coat. Technol.*, 34 (1988), pp. 1-14
9. X. Chen, Heat and momentum transfer between a thermal plasma and suspended particles for different Knudsen numbers, *Thin Solid Films*, 345 (1, 7) (1999), pp. 140-145
10. X. Chen, E. Pfender, Effect of the Knudsen Number on Heat Transfer to a Particle Immersed into a Thermal Plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 3(1) (1983), pp. 97-114

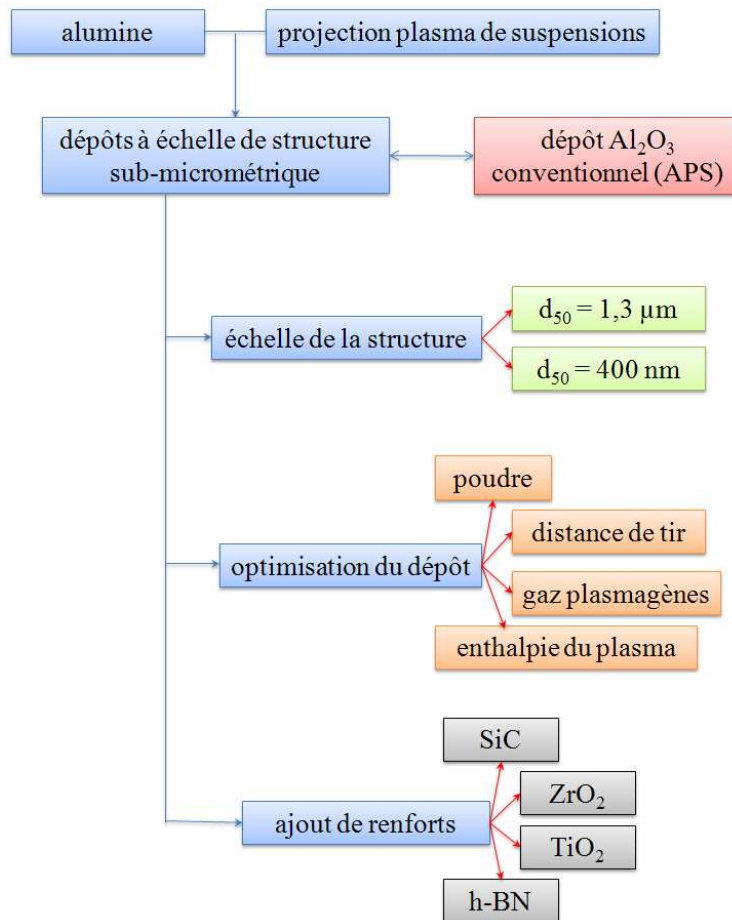


# Partie V : Conclusions et perspectives





Au cours de cette étude, des dépôts céramiques ont été élaborés par projection plasma de suspensions. Ce procédé a permis de réaliser des revêtements caractérisés par différentes échelles de microstructure et différentes compositions. L'objectif premier de cette étude était d'élaborer des dépôts à performances tribologiques améliorées en caractérisant notamment le coefficient de frottement et le taux d'usure du dépôt. La démarche conduite est résumée sur la Figure 119.



**Figure 119 : Démarche adoptée durant le travail de thèse**

















Le Tableau 45 ambitionne quant à lui de résumer schématiquement les principaux résultats obtenus. Il a été démontré qu'en diminuant l'échelle de la structure, les propriétés tribologiques des dépôts céramiques réalisés par projection plasma de suspensions sont améliorées. En passant d'une échelle micrométrique à une échelle sub-micrométrique, à la fois le coefficient de frottement et le taux d'usure sont diminués.




En matière d'optimisation du procédé de projection plasma de suspensions, il apparaît que les performances tribologiques sont accrues en réalisant des revêtements à faible distance

de projection (30 mm) : coefficient de frottement légèrement plus faible et usure moins prononcée. Ensuite, il faut choisir une poudre dont la distribution granulométrique est suffisamment petite autour du  $d_{50}$  afin d'avoir un dépôt plus cohésif et donc une résistance à l'usure optimale. L'enthalpie massique du plasma doit être suffisante pour traiter l'ensemble des particules afin d'obtenir un dépôt tribologique performant.

Enfin, la réalisation de dépôts composites avec l'incorporation d'un matériau secondaire dans la matrice céramique a permis d'améliorer les performances. L'ajout de SiC et de  $ZrO_2$  permet d'augmenter la résistance à l'usure d'un facteur 10 et 4 respectivement.

**Tableau 45 : Résumé schématique des principaux résultats obtenus**

	coefficient de frottement	taux d'usure
 échelle de la structure		
 distance de projection		
 dispersion granulométrique de la poudre		
 enthalpie		
+ $TiO_2$		
+ $SiC, ZrO_2$		

 sans changement     diminution     augmentation

Ce travail ouvre plusieurs perspectives.

❖ Diminution de l'échelle de la structure des dépôts

Une première perspective est la diminution de l'échelle de la matrice d'alumine. En réduisant la taille des particules de 36  $\mu m$  à 300 nm, les performances tribologiques sont améliorées. Est-ce que la tendance se poursuit en diminuant encore l'échelle de la structure ?



C'est pourquoi un travail, présenté en Annexe V, a été initié dans ce sens avec la conception de dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir d'une suspension industrielle aqueuse composée de particules de taille nanométrique d'une dizaine de nanomètres. La réalisation de dépôt cohésif a été abordée en étudiant la structure de ces dépôts pour quelques conditions de projection. En comparant cette nouvelle structure de dépôt issu de particules nanométriques avec celles des dépôts précédents  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés avec des poudres de  $36\ \mu\text{m}$ , puis  $1,3\ \mu\text{m}$ , puis  $300\ \text{nm}$ , il s'avère qu'elle est totalement différente. Il n'y a plus de lamelles mais des zones cohésives sans démarcations distinctes. La perspective d'étude tribologique est très intéressante mais cela suppose une optimisation complète des conditions opératoires. Cela n'a pu être conduit ici. En matière de composition, les phases initiales  $\gamma$  et  $\delta$  de la poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  se retrouvent à l'issue de la projection. Par contre, aucune trace de phase  $\alpha$  n'a été identifiée, infirmant l'hypothèse du recuit en cours de projection.

❖ Réalisation de revêtements cohésifs épais

Des travaux exploratoires détaillés dans l'Annexe VI ont été conduits afin de pouvoir élaborer des revêtements cohésifs plus épais (de l'ordre de la cinquantaine de micromètres). Il a été montré que des dépôts épais d'alumine cohésifs sans défauts d'empilement peuvent difficilement être conçus. En effet, habituellement, lors de l'étude tribologique d'échantillons, plusieurs tests mécaniques sont effectués afin de les caractériser : mesure du coefficient de frottement, du taux d'usure, de la dureté, de la ténacité, etc. Or ici, seuls le coefficient de frottement et le taux d'usure ont pu être adressés. La principale raison est l'épaisseur des revêtements. La plupart des dépôts ont été réalisés sur substrat poli afin d'avoir une rugosité de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des lamelles. Cependant, un dépôt cohésif n'a pu être obtenu que sur les 20 premiers micromètres. Toute tentative d'augmenter l'épaisseur par plusieurs méthodes a abouti à une augmentation progressive de la décohésion du dépôt. Pour de bonnes performances tribologiques, le revêtement doit au contraire être dense sur toute son épaisseur. Le sablage du substrat a été envisagé et effectué sur certains dépôts dans le but de mieux les caractériser. Cependant, les défauts d'empilement au sein du revêtement sont nombreux et ne permettent pas de réaliser des dépôts à meilleures performances. Cela a tout de même permis d'observer des tendances et des confirmations quant au comportement tribologique des dépôts composites ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ). Mais ces dépôts peuvent encore être améliorés.

Du fait des faibles épaisseurs des dépôts cohésifs, les duromètres sont donc exclus du fait d'empreintes plus grosses que le dépôt. La technique de nano indentation a été testée mais

un autre problème a survenu : celui du polissage des échantillons en section. En effet, comme il a été possible de le voir tout au long de cette étude, les vues en coupe ont montré des arrachements par endroits des dépôts qui créant des porosités. Ainsi, sur les 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseurs, les valeurs de dureté par nano indentation sont très dispersées ce qui rend les résultats inexploitable. Afin d'apporter une information complémentaire sur les propriétés mécaniques des revêtements, le scratch test a été utilisé. Il a fallu mettre au point un système de caractérisation pour pouvoir caractériser les revêtements. Cependant, là encore les résultats n'ont pas été assez probants pour être présentés.

Cette faible épaisseur a également été un inconvénient pour les tests tribologiques. Tout d'abord, les dépôts doivent être polis avant les tests afin d'obtenir des états de surfaces identiques. En effet, la projection thermique est un procédé qui développe une rugosité de l'ordre du micromètre dans le cas du procédé SPS. Ce polissage s'est révélé assez délicat car il ne faut pas polir tout le revêtement au cours de l'opération et laisser une épaisseur minimale permettant le bon déroulement du test. C'est pourquoi parfois la rugosité de surface des dépôts est assez élevée pour pouvoir caractériser les échantillons. Ensuite, en matière de test tribologique, du fait de cette faible épaisseur de revêtement, il ne faut pas utiliser une charge trop forte (2 N) afin de caractériser correctement le revêtement. Pour des charges supérieures (5 N), dans de multiples cas une usure rapide des dépôts est survenue avant même la stabilisation du coefficient de frottement après sa phase d'accommodation. Des collaborations avec d'autres laboratoires sont en cours afin d'apporter davantage d'informations sur les caractéristiques mécaniques des revêtements par l'intermédiaire d'autres techniques de caractérisation.

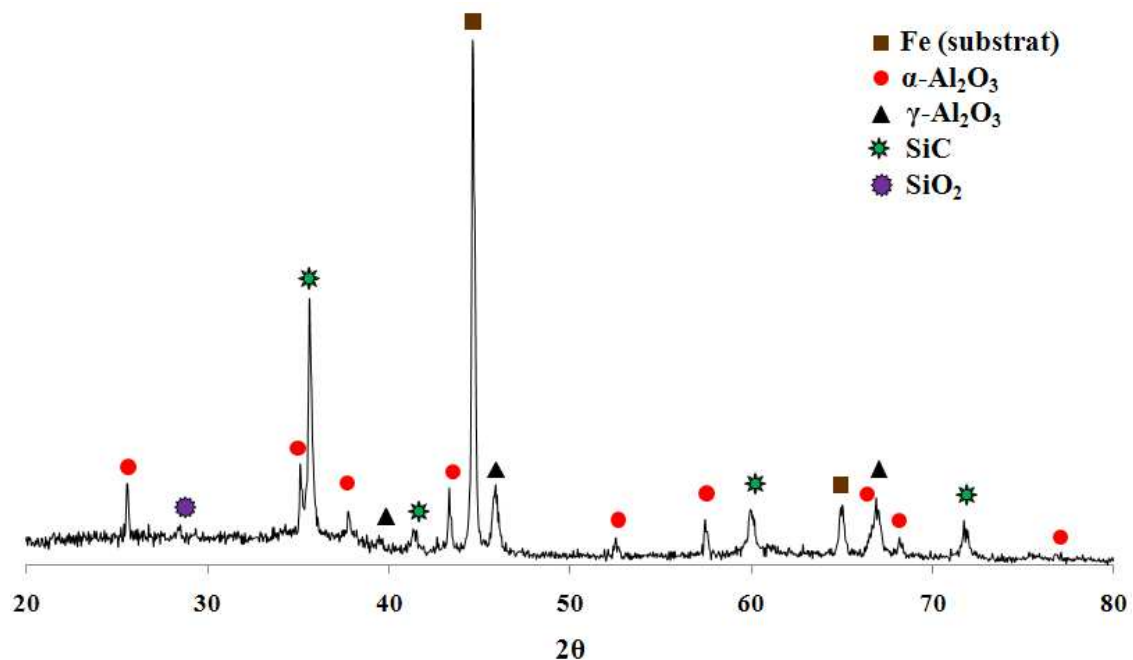
Les travaux doivent être poursuivis, notamment au niveau du choix et de la préparation du substrat. Celui employé dans ce travail est un acier bas carbone qui s'oxyde lors du préchauffage. Cela conduit à la mauvaise adhésion du dépôt. Ainsi, il faudrait changer la nature du substrat comme de l'acier inoxydable afin de limiter l'oxydation et pouvoir agir plus aisément sur le préchauffage et les températures en cours de dépôt. Il serait alors possible d'augmenter les durées de projection, notamment sur substrat poli où la limite est de 2 min avec le substrat actuel. Des dépôts cohésifs de plus grandes épaisseurs sur substrats polis seraient alors envisagés sans avoir à les réaliser en plusieurs fois.

#### ❖ Conception de revêtements composites avec d'autres compositions

Cette étude a montré également la possibilité de réaliser des dépôts composites par projection plasma de suspensions contenant un matériau non conventionnel à savoir le carbure

de silicium. En effet, le SiC se retrouve dans le dépôt sous une forme non oxydé. L'incorporation du SiC de taille de 3  $\mu\text{m}$  a permis d'améliorer la résistance à l'usure de la matrice d'alumine. Cette possibilité ouvre deux voies intéressantes à savoir la diminution en taille de l'échelle du SiC et, force au constat de la possibilité d'incorporer un matériau secondaire n'offrant pas de fusion congruente au sein des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  élaborés par projection SPS, l'incorporation d'autres matériaux inutilisés jusqu'à présent en projection plasma du fait de leur décomposition.

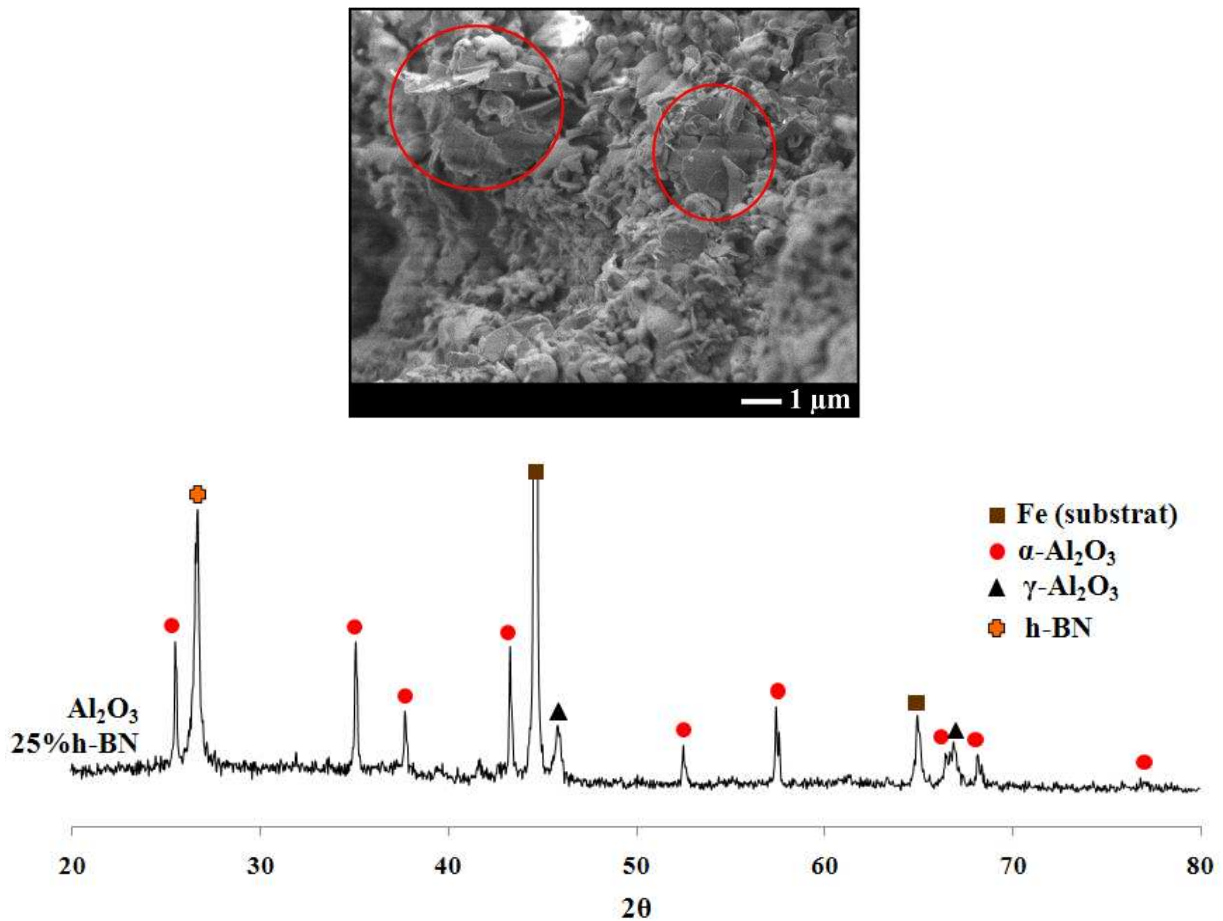
➤ En matière de la diminution en taille des particules de SiC, des dépôts composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC ont été initiés avec une granulométrie de 450 nm. Comme attendu, les dépôts contiennent de l'alumine sous la forme alpha et gamma, des particules de SiC ainsi qu'une faible quantité de  $\text{SiO}_2$  (cf. Figure 120). Un travail d'optimisation des dépôts est encore à effectuer.



**Figure 120 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% SiC (en masse) avec des particules de SiC de 450 nm**

➤ En matière de matériau non conventionnel, un lubrifiant solide, le nitrure de bore hexagonal, est utilisé cette fois ci afin de diminuer le coefficient de frottement des revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Des premiers essais ont été effectués. La Figure 121 montre bien l'incorporation des particules de h-BN au sein d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 25% h-BN (en masse) ainsi que sa présence chimique. Les dépôts doivent encore optimisés afin d'avoir un potentiel tribologique. En matière de frottement, il serait intéressant d'incorporer d'autres lubrifiants

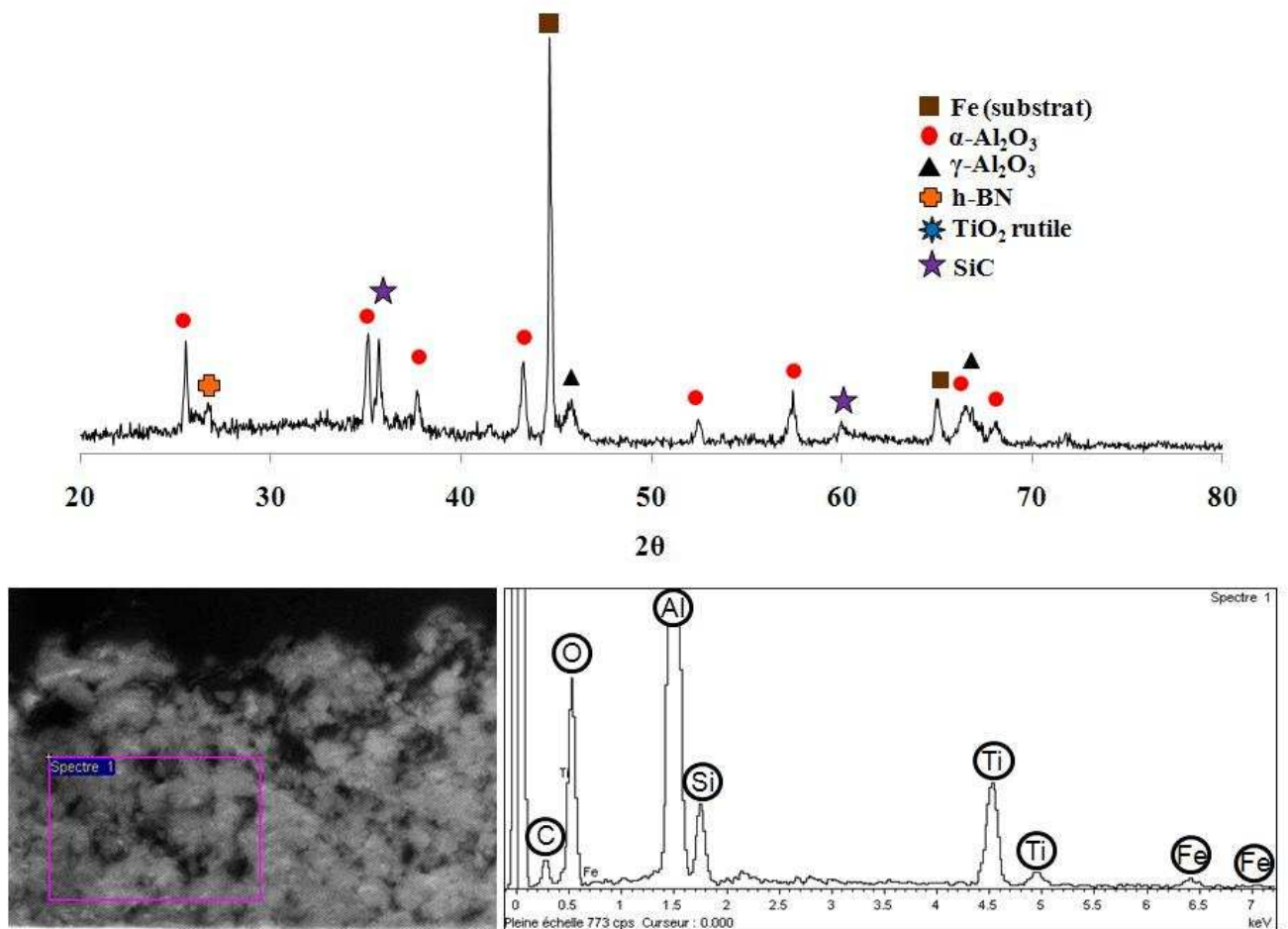
solides tels que  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , du graphite ou même du PTFE. Egalement, d'autres matériaux à performances tribologiques peuvent être envisagés. Avec ce procédé de suspensions, du fait de la conservation du SiC, pourquoi ne pas ouvrir une voie vers des matériaux métalliques ou d'autres céramiques telle que WC-Co.



**Figure 121 : Fracture et diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 25\%$  h-BN (en masse)**

➤ Une des perspectives et des particularités des plus intéressantes de la projection plasma de suspensions est donc la possibilité de réaliser des dépôts composés d'une large variété de matériaux, dont ceux dont la fusion n'est pas congruente, mais surtout de pouvoir en ajuster la composition finale dans l'optique de propriétés visées bien précises. En effet, il est possible de concevoir une suspension rapidement avec la composition voulue et la complexité désirée. Un exemple est présenté ici avec un dépôt composé de 2 matériaux standards ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) et 2 non conventionnels (SiC et h-BN) dans les proportions suivantes :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 12,5% $\text{TiO}_2$ - 10%SiC- 7,5%h-BN. Les éléments SiC et h-BN se retrouvent dans la composition du dépôt (cf. Figure 122) sans être décomposés. Par contre le  $\text{TiO}_2$

n'apparaît pas. Son intensité n'est pas suffisamment détectée. Cependant, une analyse EDS montre bien la présence de l'élément Ti au sein du dépôt probablement lié à  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 122 : Diagramme de diffraction des rayons X et spectre EDS du dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiC-hBN}$**



La scienza non consiste solo nel sapere quello che si deve o si può fare, ma anche nel sapere quello che si potrebbe fare e che magari non si deve fare

“La science ne consiste pas seulement à savoir ce qu’on doit ou peut faire, mais aussi à savoir ce qu’on pourrait faire quand bien même on ne doit pas le faire“

**Umberto Eco, Il Nome Della Rosa (Le Nom de la Rose)**





# **Table des Annexes**

**Annexe I : La projection plasma**

**Annexe II : Compléments sur la projection plasma de suspensions**

**Annexe III : Les paramètres d'état surface**

**Annexe IV : Analyse Raman correspondant à l'étude des dépôts composites  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SPS**

**Annexe V : Dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à structure sub-micrométrique réalisés par SPS à  
partir d'une suspension industrielle de particules nanométriques**

**Annexe VI : Réalisation de dépôts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> épais supérieurs à 50 µm par SPS**

**Annexe VII : Caractérisations mécaniques par Scratch Test des  
revêtements réalisés par SPS**

**Annexe VIII : Additional documents in English**

**Annexe IX : Publications et communications scientifiques**





Science des Procédés Céramiques  
et de Traitements de Surface



# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

N° 75-2010

## THESE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue publiquement par

**Geoffrey DARUT**

Le 7 décembre 2010

Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions

Directeurs de Thèse : Ghislain MONTAVON & Hélène AGEORGES

*Annexes*



# **Annexe I : La projection plasma**

## **I. Le plasma**

Le plasma, parfois considéré comme le 4<sup>ème</sup> état de la matière, est un gaz ionisé comprenant un mélange de molécules, d'ions, d'électrons et de photons. Statistiquement un plasma est électriquement neutre, propriété appelée la quasi-neutralité. Par contraste avec un gaz ordinaire, un plasma contient des charges électriques libres, généralement produites par le gaz lui-même via différents processus d'ionisation. Dans un état stable, le degré d'ionisation dans un plasma est équilibré par les taux de recombinaisons. Le processus d'ionisation est dû, soit à la dissipation d'une très forte énergie de rayonnement (UV, rayons X, etc.), soit à des processus collisionnels dans une décharge électrique, soit aux processus collisionnels dans des gaz très fortement chauffés. Les plasmas thermiques, appelés parfois "chauds", sont caractérisés par des enthalpies spécifiques élevées, des températures de lourds (molécules et atomes) égales à celles des électrons ; contrairement aux plasmas froids (plasmas hors équilibre) qui sont caractérisés par de fortes déviations de l'équilibre cinétique avec une température des lourds voisine de la température ambiante. Les plasmas thermiques sont généralement utilisés soit comme source d'énergie pour la fusion ou la refusion, la métallurgie extractive, la purification des métaux, le découpage, la soudure, etc., soit comme sources d'espèces chimiques actives avec la synthèse de certains gaz, de poudres micrométriques ou nanométriques, etc.

### **I.1. La génération d'un plasma**

Un plasma est créé en appliquant une énergie à un gaz dans le but de réorganiser la structure électronique des espèces (atomes, molécules) et de produire des ions et espèces excitées. Cette énergie peut être thermique, ou bien apportée par des radiations électromagnétiques ou un courant électrique. Pour ce dernier cas, le champ électrique transmet l'énergie au gaz d'électrons (espèces chargées les plus mobiles). Cette énergie électronique est ensuite transmise aux espèces neutres par collisions. Ces dernières suivent les lois de probabilité et peuvent être divisées en collisions élastiques qui ne changent pas l'énergie interne des espèces neutres mais augmente légèrement leur énergie cinétique, et en collisions inélastiques lorsque l'énergie est suffisante pour que la structure électronique des

neutres soit modifiée créant ainsi des ions. La plupart des espèces excitées ont une très faible durée de vie et se dés excitent en émettant un photon. En projection plasma conventionnel, les plasmas sont en général générés par le passage d'un courant électrique à travers un gaz. Les plasmas thermiques les plus couramment utilisés sont les arcs à haute intensité, les plasmas inductifs et les plasmas micro-ondes. Un plasma à arc haute intensité de courant, appelés aussi DC plasma (Direct Current), est défini comme étant des décharges qui opèrent à des courants supérieurs à 50 A.

## **I.2. La génération d'un arc électrique**

Considérons un gaz traversé par un courant de particules chargées. Ce gaz est le siège d'une décharge. Si une tension est appliquée aux bornes des électrodes, rien ne se passe. Par un procédé thermique ou par un rayonnement UV ou laser, il faut provoquer une émission thermoélectronique ou photo électronique à la cathode. Les électrons sont alors émis de cette cathode et forment une charge d'espace près de la surface. Cette charge constitue une cathode virtuelle. En augmentant la tension, la collection d'électrons est accrue jusqu'à une limite de tension, c'est-à-dire au moment où ils sont tous collectés jusqu'à saturation. Une décharge non auto-entretenu est obtenue car le courant cesse dès que la production d'électron est arrêtée.

La valeur du courant de saturation est fortement liée aux conditions expérimentales. Si la tension est augmentée, un phénomène nouveau apparaît. Les électrons accélérés dans le champ acquièrent une énergie cinétique suffisante pour ioniser les atomes. Ils créent de nouveaux électrons qui à leur tour sont accélérés et peuvent aussi ioniser d'autres atomes conduisant à un phénomène d'avalanche. La combinaison de trois effets intervient :

- l'ion créé est accéléré dans le champ jusqu'à la cathode où il donne naissance à un électron secondaire. Chacun d'eux donnent à leur tour naissance à des ions qui tombent sur la cathode extrayant de nouveau des électrons secondaires ;
- les photons émis dans les gaz peuvent contribuer à extraire des électrons ;
- les atomes neutres excités peuvent se dés exciter à la surface de la cathode et entraîner l'émission d'électrons.

Donc chaque électron initial (primaire) est progressivement remplacé par un électron secondaire. Ainsi, le courant peut se maintenir et n'est plus conditionné par un agent extérieur. La décharge non auto-entretenu laisse place à un régime autonome : c'est un arc.

L'amorçage de l'arc peut s'effectuer par surtension, par contact. Le passage du courant électrique entre la colonne de plasma et la cathode s'effectue par de multiples points. Trois zones sont distinguées :

- celle très proche de la cathode est appelée gaine. Dans celle-ci, il y a la présence de deux flux antagonistes d'ions et d'électrons. Son épaisseur est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen d'un électron. Les champs électriques y sont intenses ;
- la deuxième est appelée zone de charge d'espace, là où les électrons s'accumulent. Le champ électrique est élevé et responsable de la chute cathodique. Elle a une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  ;
- la troisième zone est la plus proche de la cathode avec des valeurs de champ électrique et de densités d'ions et d'électrons plus faibles que la zone de charge et d'espace.

Au niveau de la cathode, une émission thermo électronique se produit et va extraire les électrons de la surface. La densité du courant va dépendre de la surface de l'électrode, de la température, de la valeur du champ électrique et des paramètres internes du matériau. Les électrons ne sont pas émis de façon continue mais à partir de sites émissifs situés dans une zone appelée tâche cathodique. L'évolution de cette dernière va influencer les différentes grandeurs. Le facteur temps est très important. Il est impératif d'effectuer le déplacement de l'arc soit à l'aide d'un champ magnétique ou soit à l'aide d'un jet de gaz. Dans tous les cas, le déplacement est très aléatoire entraînant des variations de courant et potentiel. L'origine peut être soit anodique soit cathodique. Le pied anodique se déplace par bond en restant accroché pendant un temps de stagnation sur un site. Le pied cathodique a un mouvement continu sur l'électrode. Compte tenu des densités très élevées, une érosion du matériau se manifeste à cause de l'arc électrique limitant de la durée de vie des électrodes.

### **I.3. L'équilibre thermodynamique**

Dans la classification des plasmas, il faut faire la distinction entre les plasmas à équilibre thermodynamique local (LTE) et ceux qui ne le sont pas (non-LTE). La notion d'équilibre thermodynamique local est très importante pour une étude spectroscopique du plasma car la détermination des paramètres plasma est basée sur des relations qui diffèrent selon la présence d'un équilibre ou non. Un plasma LTE nécessite que les transitions et réactions chimiques soient gouvernées par les collisions et non par les radiations. De plus, le

phénomène de collision doit être réversible c'est-à-dire que chaque type de collision doit être compensé par son inverse : excitation / désexcitation, ionisation / recombinaison. Mais encore, l'équilibre thermodynamique local requière que les gradients des propriétés plasma (température, conductivité, densité) doivent être suffisamment faibles pour permettre à une particule du plasma d'atteindre l'équilibre.

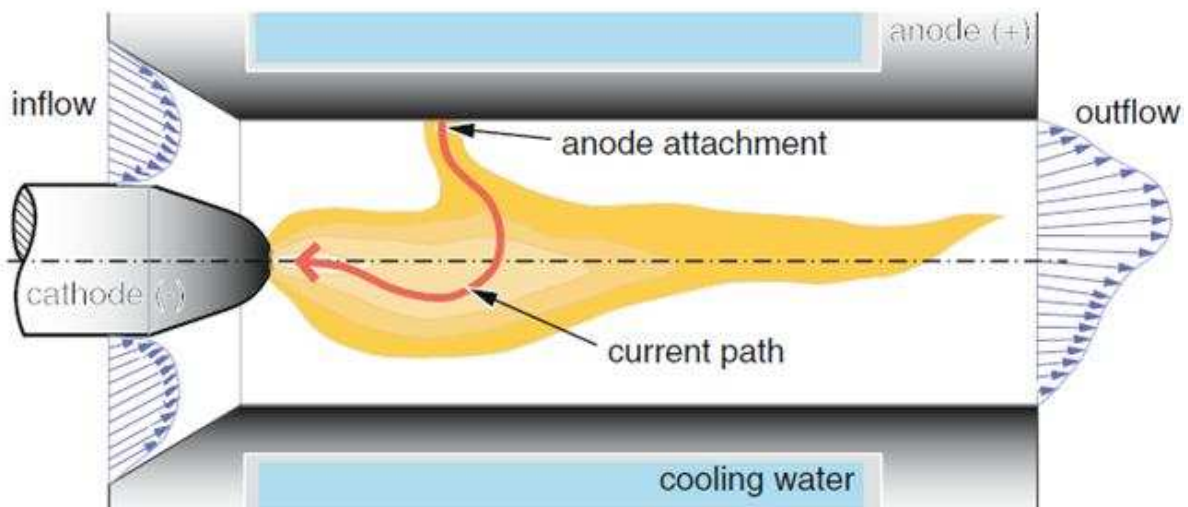
La température des particules lourdes est similaire à celle des électrons. Dans un plasma non-LTE, la température des électrons est supérieure à celle des lourds. Les plasmas à faible pression sont non-LTE. Quand la pression augmente, les collisions s'intensifient entraînant la montée en température des lourds par collisions élastiques. La différence de température entre lourds et électrons est réduite et le plasma se rapproche d'un équilibre LTE.

Les torches plasma à arc électrique sont alimentées par un générateur de puissance à courant continu. Elles sont constituées d'une cathode où les électrons sont émis, d'un système d'injection des gaz plasmagènes et d'une tuyère (anode) confinant le plasma [1]. Les plasmas thermiques sont décrits comme des plasmas à équilibre thermodynamique local où les équilibres chimiques et thermiques sont atteints. Dans les plasmas thermiques générés par arc électrique à pression atmosphérique, ces conditions sont satisfaites sauf pour les régions proches des électrodes, et le plasma est considéré comme un gaz parfait où l'enthalpie spécifique peut être évaluée. Le jet de plasma est divisé en deux zones : une zone centrale où le plasma est en équilibre LTE et une zone périphérique en non équilibre LTE. C'est pourquoi l'équilibre thermodynamique locale est une notion importante car elle implique la température du plasma. L'augmentation de l'enthalpie du plasma avec la température est due aux procédés d'ionisation et dissociation [2].

## **II. Les torches à plasma à courant continu**

Une torche de projection plasma à courant continu est utilisée comme une source d'énergie et de quantité de mouvement pour fondre et projeter des poudres sur un substrat. Un arc à fort courant électrique (de 300 à 600 A) est créé dans une tuyère cylindrique servant d'anode, produisant un plasma thermique à forte valeur d'enthalpie (cf. Figure 1).



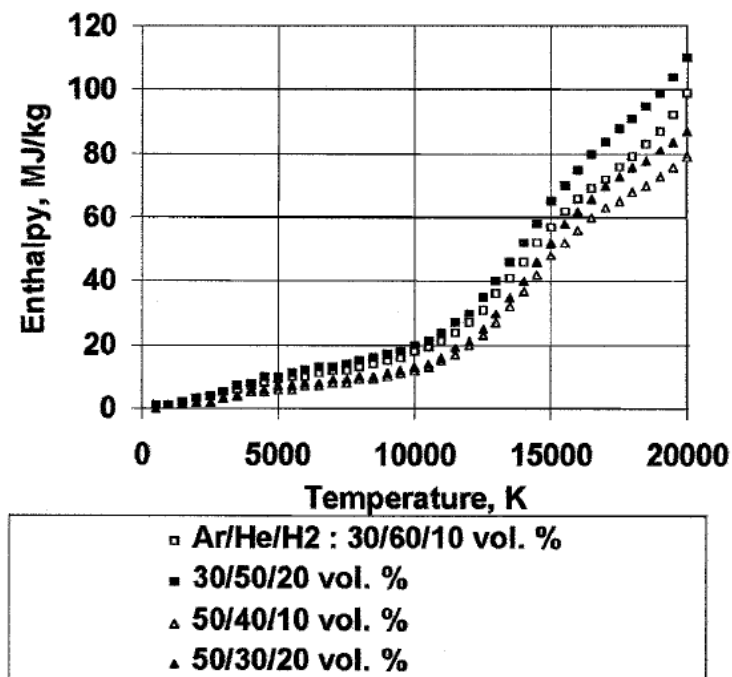


**Figure 1 : Représentation du flux dans une torche plasma à arc non transféré à courant continu [3]**

## **II.1. Les facteurs influençant le plasma et son mouvement**

### **II.1.1. La composition du plasma**

La quantité de mouvement du plasma dépend des débits massiques de chacun des gaz plasmagènes le composant. Le diamètre de la colonne plasma augmente avec l'intensité du courant d'arc et diminue avec la fraction d'hélium et d'hydrogène dans les gaz plasmagènes [4]. Les variations d'enthalpie sont principalement dues à la chaleur libérée par la dissociation de l'hydrogène et l'ionisation des différents gaz Ar, He et H<sub>2</sub>. Pour un débit de gaz constant, une augmentation en H<sub>2</sub> ou He conduit à un accroissement de l'enthalpie massique du mélange, des taux de dépôt et de la densité des revêtements. En effet, ces deux derniers sont liés à l'enthalpie du plasma et aux transferts de chaleur aux particules qui sont supérieurs pour des taux plus importants d'hydrogène couplés à des intensités de courant plus faibles [5]. L'augmentation de la proportion de He accroît également la conductivité mais à un degré moindre. La conductivité thermique est principalement contrôlée par le pourcentage de H<sub>2</sub> à partir de 5 000 K (cf. Figure 2).

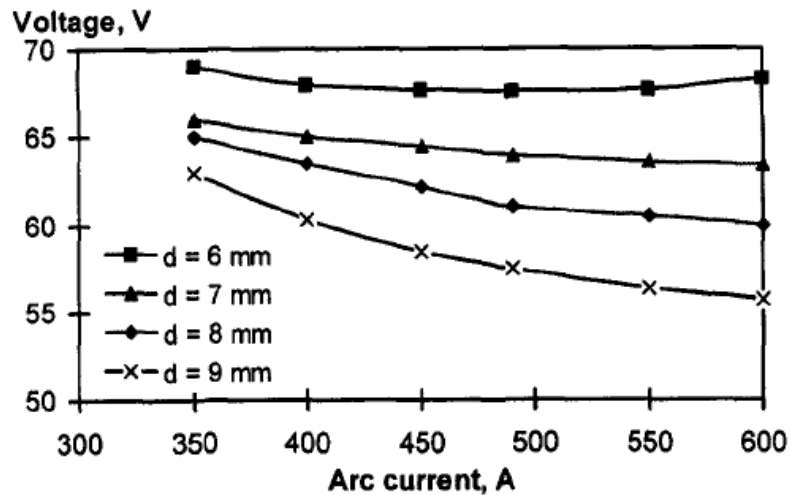


**Figure 2 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la température du plasma pour différentes proportions d'un mélange ternaire Ar-He-H<sub>2</sub> [6]**

### **II.1.2. Le courant et la tension d'arc**

Pour un type de torche, des gaz plasmagènes et un diamètre de tuyère donnés, la gamme de variation de l'intensité du courant et du débit des gaz est limitée. L'augmentation du courant d'arc ne change pas beaucoup la température du plasma, légèrement la longueur du jet et son diamètre mais cela accroît la vitesse du jet. Les tuyères de type Laval peuvent générer des jets plasma avec un cœur chaud plus étendu par rapport aux tuyères cylindriques avec des valeurs de températures et de vitesse supérieures en son axe [7].

La tension d'arc est contrôlée par le débit massique de gaz et sa composition, ainsi que le diamètre de tuyère (cf. Figure 3). Elle diminue aussi avec l'augmentation du diamètre de la tuyère car le champ électrique dans la colonne diminue plus vite que la longueur de l'arc. De son côté, la vitesse du gaz est influencée par ce même diamètre ainsi que l'intensité du courant d'arc [6]. Pour comprendre le comportement des particules injectées dans un plasma, il est nécessaire de connaître les conditions dans lesquelles elles sont traitées. En plus des températures, enthalpies, vitesses et composition du plasma, les propriétés de transport du plasma, dépendant également de ces conditions, peuvent affecter les transferts de chaleur et de quantité de mouvement imposés aux particules [8].



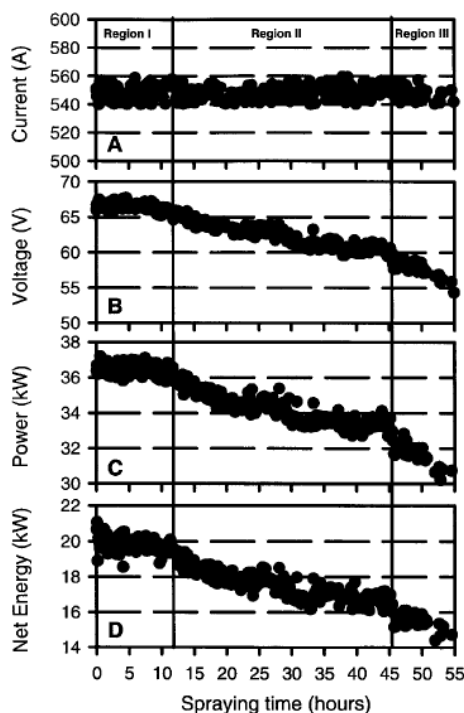
**Figure 3 : Evolution de la tension en fonction du courant d'arc pour différents diamètres de tuyère [9].**

Un point important est l'érosion des électrodes qui affecte les transferts de chaleur et de quantité de mouvement aux particules. L'érosion de la cathode est due à la diffusion et à l'évaporation du théorié. Son arrondissement induit en une vitesse de flux plus faible. L'érosion se déroule principalement durant les premières heures de travail. La Figure 4 montre que la chute de tension se produit après une dizaine d'heures de fonctionnement et se caractérise par l'éjection de particules de cuivre. Durant la projection, si la tension diminue par exemple de plus de 10 V, cela correspond à une variation de puissance de plus de 6 kW. Dans la Figure 4, au niveau de la région I soit pendant 12 h de projection, les paramètres restent stables. Puis ils diminuent de manière homogène. Durant 55 h de fonctionnement, les températures et vitesses des particules projetées diminuent respectivement de plus de 200°C et 30 m.s<sup>-1</sup>. L'ajustement de l'intensité de courant est un bon moyen pour conserver la même énergie dans le plasma et contrôler les pertes énergétiques dues à l'usure des électrodes [10].

## **II.2. De la particule au dépôt**

### **II.2.1. L'injection des particules**

Dans la plupart des cas en projection thermique, les particules sont introduites dans le plasma avec un injecteur et transportées via un gaz porteur. Le débit de ce gaz porteur a une grande influence sur la position, la vitesse et la température des particules dans le plasma [11]. Il est choisi de telle façon qu'un maximum de particules pénètre dans le plasma (cf. Figure 5).

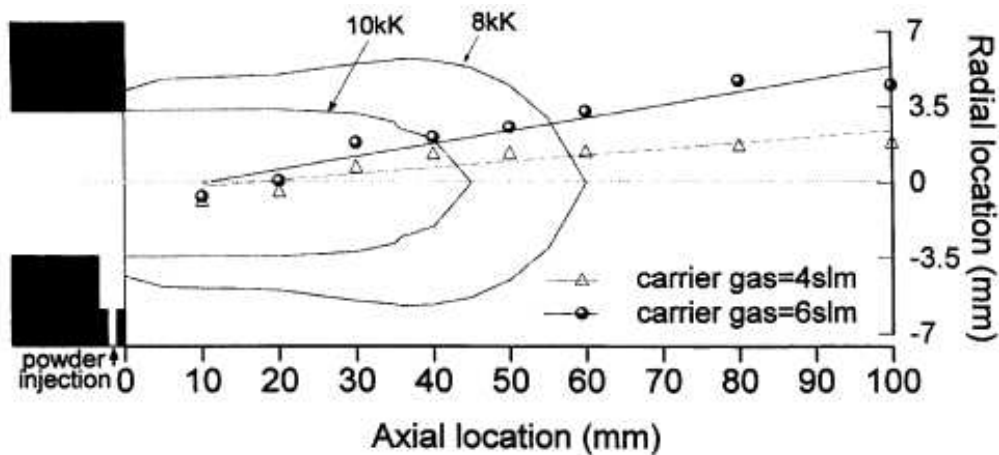


**Figure 4 : Evolution des paramètres du plasma pendant une durée de projection de 55h à intensité de courant d'arc constante [10]**

Son débit massique optimum dépend de son diamètre et de sa position, de la quantité de mouvement et de la densité du plasma, de la distribution en taille des particules et du débit massique de la poudre. La situation la plus favorable lors de l'injection est obtenue quand toutes les particules injectées atteignent le substrat avec une température supérieure à leur point de fusion et qu'elles soient uniformément chauffées avec des vitesses les plus grandes possibles compatibles avec leur état de fonte. Seulement cet idéal est impossible.

#### ❖ L'injecteur

La viscosité du plasma ne joue pas un rôle majeur dans la pénétration des particules dans le jet de plasma, là où la quantité de mouvement est prépondérante. Le gaz porteur fournit aux particules la quantité de mouvement suffisante pour pénétrer dans le plasma et y être entraînées. Pour cela le gaz doit être de haute densité et l'argon est préféré dans la plupart des cas. La géométrie de l'injecteur (diamètre, forme, inclinaison) et son positionnement contrôlent la distribution des trajectoires de la poudre dans le jet de plasma, et donc la vitesse et le chauffage des particules. L'injection de la poudre peut se situer soit à l'intérieur de la tuyère (injection interne) ou soit à une distance très courte en sortie de torche (injection externe). L'injection interne a pour avantage une injection précise et un meilleur traitement



**Figure 5 : Influence du débit de gaz porteur sur la trajectoire des particules dans le plasma [4]**

thermique des particules quelle que soit leur dimension. Cependant, le gaz porteur perturbe significativement le jet de plasma significativement alors que pour une injection externe elle est négligeable. L'utilisation d'une injection interne axiale améliore le traitement des particules et induit des dépôts de meilleure qualité [12]. Cependant, l'injection en sortie de tuyère est la méthode la plus utilisée. En effet, le design de torche est alors plus simple et la trajectoire des particules peut être observée plus facilement et ajustée directement. La plupart du temps il est placé perpendiculairement à l'axe de la torche. Les injecteurs peuvent être soit rectiligne soit avec un coude à 90°. Leurs diamètres internes sont de l'ordre de 1,5 à 2 mm.

A l'extrémité de l'injecteur, les particules présentent des vecteurs vitesses qui ne sont pas tous parallèles à l'axe de sortie. En effet leur quantité de mouvement dépend de leurs collisions avec les parois de l'injecteur et les autres particules, de leur distribution en taille et du débit du gaz porteur. De plus, les turbulences du flux gazeux augmentent les phénomènes de collision déviant les trajectoires [13]. Alors certaines particules (souvent  $< 20 \mu\text{m}$ ) évitent le jet de plasma et sont entraînées avec des vitesses plus faibles et sont soumises à des températures plus basses, créant des défauts au sein du dépôt.

#### ❖ La poudre

Les particules injectées ont une distribution granulométrique plutôt large, souvent entre 22 et 45  $\mu\text{m}$  de diamètre. La différence de diamètre est de 2 mais cela équivaut à une différence de masse de 8, aboutissant à un traitement thermique différent selon la particule. Il est bien entendu plus facile de fondre les petites particules mais le choix de la taille est limité car leur quantité de mouvement doit être suffisante pour pénétrer le plasma. En effet, quand la

taille des particules diminue, la vitesse du gaz porteur doit être augmentée fortement (la vitesse des particules étant proportionnelle à l'inverse de leur diamètre au cube). Seulement, une augmentation trop conséquente de la vitesse du gaz porteur va perturber le plasma.

Les poudres peuvent avoir une même composition chimique et distribution granulométrique, mais elles peuvent aussi avoir une morphologie très différente selon les fournisseurs à cause de méthodes de fabrication. Cette morphologie joue un rôle très important sur la pénétration dans le jet de plasma car elle va contrôler leur flottabilité. Leur densité va affecter leur accélération et leur chauffage.

### **II.2.2. Les températures et vitesses des particules dans le plasma**

Quand les particules pénètrent dans le jet de plasma, elles sont premièrement chauffées puis accélérées. Ensuite au niveau de la plume du plasma elles décèlent et se refroidissent progressivement. Les particules traitées par les torches plasma à courant continu ont un temps de résidence de l'ordre des millisecondes et reçoivent un flux de chaleur élevé.

La quantité de chaleur et de mouvement transférée à une particule dépendent de son temps de résidence dans le plasma et de la nature des gaz (les plus utilisés les mélanges Ar-H<sub>2</sub> et Ar-He. Les mélanges ternaires tels que Ar-He-H<sub>2</sub> sont préférés pour améliorer le transfert de chaleur et la longueur du jet. Les gaz à haut transfert de chaleur, comme H<sub>2</sub>, augmentent la propagation de chaleur. Les équations de Pfender [14] décrivent l'accélération et le chauffage des particules individuelles projetées dans un plasma :

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{3 * \pi}{4 * \rho_p * D} * \rho_g * (v_g - v_p)^2 \quad (16)$$

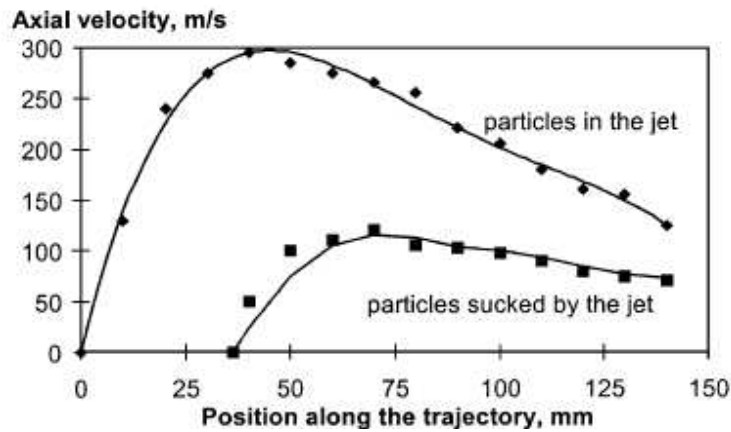
$$q^n = h * A_p * (T_g - T_p) \quad (17)$$

$$h = \frac{k}{D} * (2 + Re^{0,5} * Pr^{0,33}) \quad (18)$$

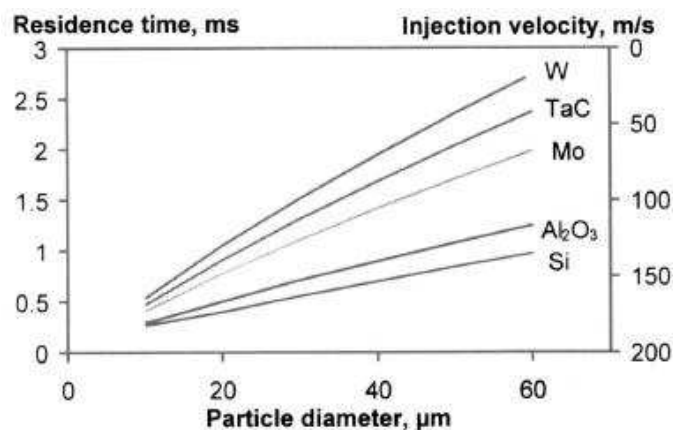
où  $v$  est la vitesse (m.s<sup>-1</sup>),  $\rho$  la masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>),  $D$  le diamètre des particules (m),  $q^n$  le flux thermique surfacique (W.m<sup>-2</sup>),  $h$  le coefficient de transfert de chaleur (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>),  $A_p$  la section des particules (m<sup>2</sup>),  $T$  la température (K),  $k$  la conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),  $Re$  le nombre de Reynolds et  $Pr$  le nombre de Prandtl.

### ❖ Les trajectoires des particules

Du fait des forts gradients présents dans le plasma, les particules suivent différentes trajectoires [9], correspondant à des vitesses (cf. Figure 6) et températures différentes. Les plus grosses voyagent dans la partie basse du jet avec une plus grande vitesse et une plus faible température du fait d'un temps de résidence plus court (elles sont plus résistantes aux forces horizontales de traînée). Les plus petites quant à elles voyagent dans la partie supérieure à de plus faibles vitesses mais à des températures plus grandes [15]. La modélisation et les mesures expérimentales montrent que les vitesses et températures sont les plus grandes quand la trajectoire des particules est au dessus de l'axe du jet, ce qui correspond aux particules de plus faible diamètre [16]. Selon le matériau et la dimension des particules, vitesse et temps de résidence dans le plasma ne seront pas les mêmes (cf. Figure 7).



**Figure 6 : Vitesses des particules selon leurs trajectoires dans ou hors du plasma [17]**

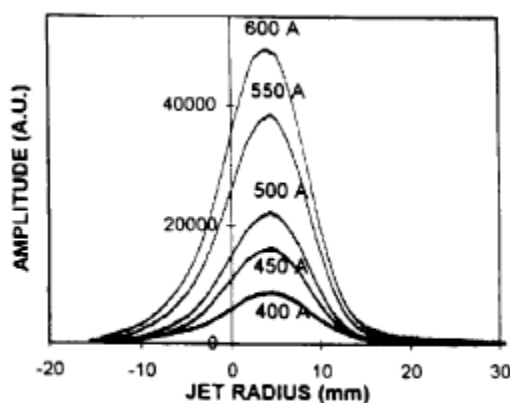


**Figure 7 : Temps de résidence et vitesse d'injection des particules selon leur taille et leur nature [9]**

### ❖ Le traitement thermique

La température de la plume du plasma peut atteindre les 13 000 K, température bien supérieure à celle du point de fusion de tous les matériaux connus. Les particules atteignent donc des températures très élevées [18] qui dépendent de celle du plasma et de leur temps de résidence dans celui-ci. De grandes vitesses entraînent un temps de résidence court et donc une température faible. Cependant à cause du temps de résidence très court durant lequel les particules sont chauffées dans le plasma, des difficultés existent pour la fonte de certains matériaux tels que les céramiques et certains alliages.

Les différences en matière de traitement thermocinétique entre grosses et petites particules sont réduites par augmentation de la tension d'arc [19]. Un accroissement du courant d'arc augmente à la fois la température et la vitesse des particules, ainsi que du nombre traité (cf. Figure 8). Une puissance d'entrée supérieure accroît la température et l'expansion du plasma, augmentant la vitesse des gaz et réduisant le temps de résidence et donc la température de la particule [20]. Les particules ont alors des grandes vitesses lors de l'impact sur le substrat [21]. Une augmentation du débit d'hydrogène induit un accroissement de la vitesse et température des particules [20]. Cependant, les grandes fluctuations du jet contribuent à augmenter significativement la dispersion de ces vitesses et températures [22].



**Figure 8 : Effet de l'intensité de courant sur la distribution radiale des poudres d'alumine [4]**

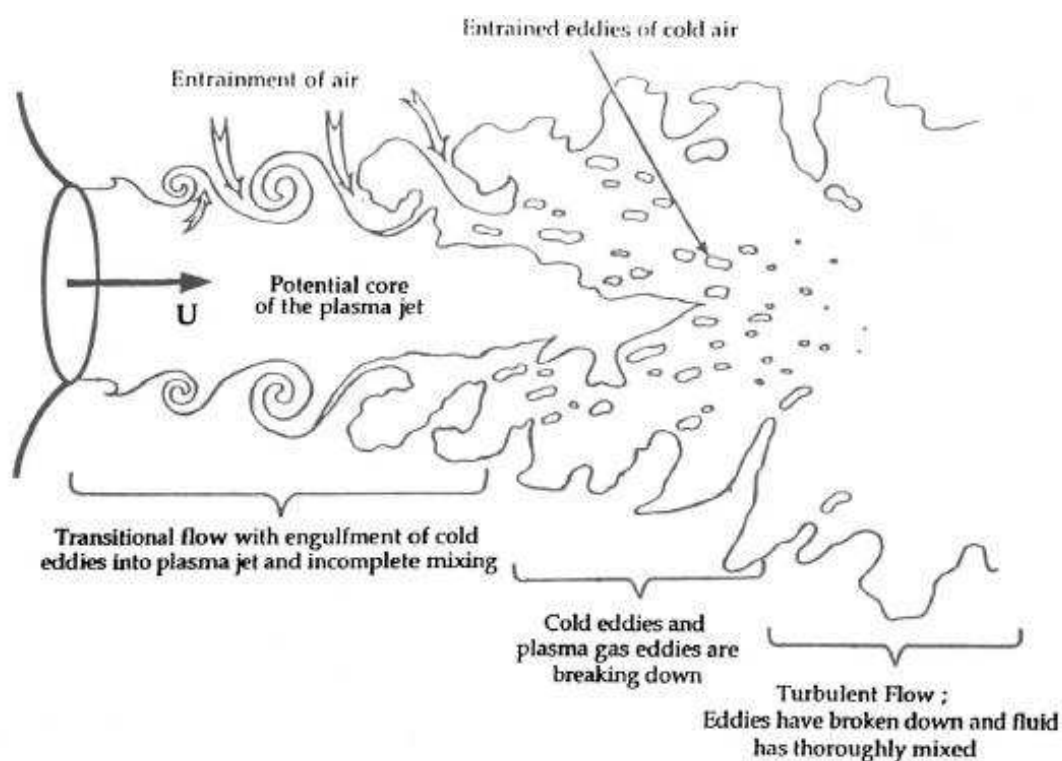
Le phénomène de vaporisation peut se produire notamment avec les torches à courant continu et l'utilisation de matériaux à température de fusion basse ou pour des matériaux réfractaires avec des faibles conductivités thermiques induisant une augmentation drastique de la température en surface. Le phénomène de vaporisation est lié à la taille des particules.



Il est commun de sécher les poudres avant projection pour améliorer les propriétés en vol. Au delà d'une certaine valeur, l'humidité affecte le flux de particules en vol [23].

❖ Les phénomènes d'oxydation en vol

Lors de la projection, l'environnement du plasma est entraîné par le flux du jet et il peut réagir avec les particules fondues. La grande différence de vitesse entre le jet de plasma et le gaz froid l'entourant cause des tourbillons ainsi que les prémices d'un flux turbulent. Il en résulte un entraînement de cette atmosphère environnante (cf. Figure 9), dont la quantité s'accroît avec l'augmentation de la vitesse du plasma mais diminue avec l'accroissement de la mixture plasmagène.



**Figure 9 : Schéma représentatif du plasma et de l'entraînement de l'air ambiant [24]**

Les particules chaudes et plus particulièrement celles fondues réagissent en vol avec les gaz chauds et l'air entraîné. Ceci peut entraîner la décomposition de produits ou tout simplement l'oxydation des particules métalliques ou d'alliages. Cela crée une croûte solide autour de la particule ou des inclusions solides dans les particules fondues. Pour la projection sous air ambiant, l'oxydation des particules se produit en vol, à la surface des lamelles ainsi qu'entre les différentes passes. Une augmentation du courant accroît l'oxydation convective. En augmentant la teneur en  $H_2$ , la quantité d'oxyde augmente aussi [25]. Une diminution de la

taille des particules conduit à une augmentation de leurs oxydations en vol et de l'épaisseur oxydée du dépôt. Pour diminuer cette oxydation en vol, la distribution en taille de la poudre doit être la plus étroite possible [26].

### **II.2.3. La formation des lamelles**

Un dépôt étant constitué de lamelles, sa performance peut être déterminée par sa structure lamellaire et celle de chaque lamelle. La formation de ces particules étalées est une des étapes la plus importante dans le procédé de projection thermique. La morphologie des lamelles gouverne la qualité de la cohésion du dépôt en construction, la taille et la distribution des pores, les contraintes de trempe et la microstructure. Cette dernière est principalement contrôlée par le taux d'extraction de chaleur, la direction du flux de chaleur et l'épaisseur de la lamelle. La forme des particules étalées est le résultat de l'interaction entre ses paramètres à l'impact et les conditions du substrat. Quand le jet de particules heurte la surface, trois possibilités se présentent : soit elles rebondissent, soit elles s'étalent avec ou sans éclaboussures. Dans la formation du dépôt, la première n'entre pas en jeu. A l'impact sur un substrat, les particules fondues ou semi fondues s'étalent, se solidifient et forment des lamelles, dont la disposition en couche forme le dépôt. Les lamelles ont une structure colonnaire ou équiaxe. Cependant, cette fine structure est altérée par la taille de grain, le grand volume des interfaces dans le dépôt, les porosités et les fissures [27].

Quand une particule vient heurter le substrat, la soudaine décélération entraîne une forte pression à l'interface avec la surface qui provoque l'écoulement latéral du matériau fondu ou sa déformation s'il est encore solide. Le liquide s'étale au-delà du point d'impact et forme une lamelle. L'étalement résulte de la conversion de l'énergie cinétique en déformation visqueuse et énergie de surface. Les cinétiques d'étalement des gouttes impactant gouvernent la forme et l'épaisseur des lamelles, la capacité du matériau à remplir les vides existants et la qualité du contact entre les lamelles et le dépôt en construction. Le processus de formation des lamelles dépend de la vitesse, de la taille, de l'état fondu, de la chimie et de l'angle d'impact des gouttes sur la surface. Il dépend aussi de la topographie de la surface du substrat, de sa température et réactivité.

La formation des lamelles est gouvernée par plusieurs échelles de temps. En ce qui concerne la projection plasma à courant continu, l'étalement des particules dure 1 à 2  $\mu\text{s}$ , leur solidification 2 à 10  $\mu\text{s}$ , le prochain impact de particules 12 à 80  $\mu\text{s}$  après [17]. La particule

subit un refroidissement très rapide, suivi de réchauffages impulsifs (dus aux passes successives). La solidification débute à la fin de l'étape de l'étalement de la lamelle.

Les paramètres d'impact sont souvent décrits par des nombres sans dimension dépendant de la vitesse d'impact normale de la particule et de sa température. Les principaux nombres sans dimension utilisés sont le nombre de Reynolds (Re), de Weber (We) et celui d'Ohnesorge (Oh) :

$$Re = \frac{\rho \times v \times d}{\eta} = \frac{\text{inertie}}{\text{viscosité}} \quad (19)$$

$$We = \frac{\rho \times v \times d}{\sigma} = \frac{\text{inertie}}{\text{tensions de surface}} \quad (20)$$

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{(\rho \times \sigma \times d)}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\text{viscosité}}{\sqrt{\text{inertie} \times \text{tensions de surface}}} \quad (21)$$

où  $\rho$ ,  $d$ ,  $v$ ,  $\eta$  et  $\sigma$  sont la densité, le diamètre, la vitesse, la viscosité et la tension de surface des gouttes.

#### ❖ L'influence de l'état des particules incidentes

L'étalement des lamelles est contrôlé par les caractéristiques en vol des gouttes à savoir vitesse et température. Le degré d'étalement défini comme le rapport du diamètre de la lamelle et de la goutte avant impact (équation 22), est corrélé au diamètre et à l'épaisseur de cette lamelle.

$$\xi = \frac{D}{d} \quad (22)$$

où  $D$  est le diamètre de la lamelle ( $\mu\text{m}$ ), supposé circulaire, et  $d$  le diamètre de la goutte ( $\mu\text{m}$ ).

La microstructure dépend donc du degré d'étalement et il est important de comprendre les propriétés des gouttelettes telles que la vitesse, la température et la taille, qui vont influencer sur ce degré d'étalement. Ainsi, l'épaisseur de la lamelle diminue si la vitesse de la particule augmente et / ou si sa température augmente. Madejski [28] a montré que le degré d'étalement est lié au nombre de Reynolds (Re). Cependant, les relations entre les deux termes pour les particules métalliques ne sont pas les mêmes que pour les céramiques [26].

Les premiers modèles analytiques ont trouvé une relation entre le degré d'étalement  $\xi$  et le nombre de Reynolds de la particule [17,26] :

$$\xi = K \times Re^a \quad (23)$$

$$K = We^{0,5} \times Re^{0,25} \quad (24)$$

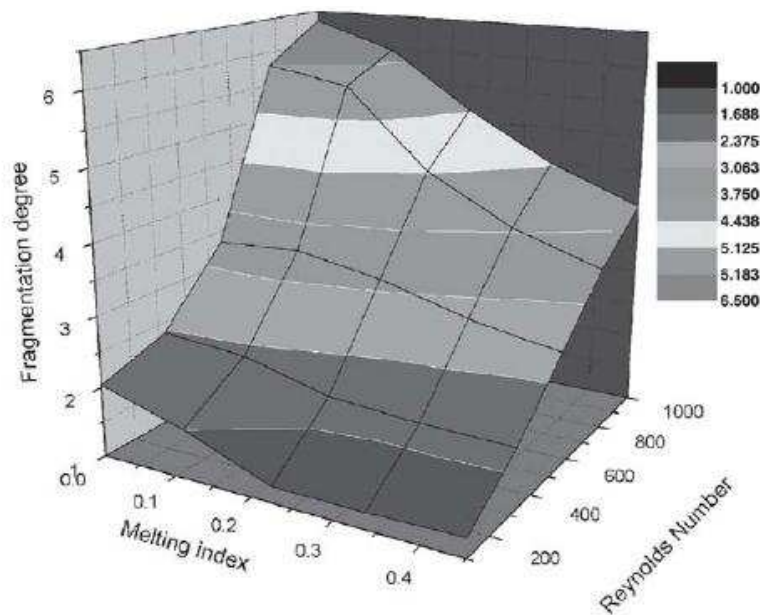
où  $a$  et  $K$  sont des coefficients qui diffèrent selon les hypothèses et les articles publiés avec :  $K$  (0,8 à 1,294) et  $a$  (0,125 à 0,2).

Lors de la collision d'une goutte liquide sur un substrat, le paramètre d'éclaboussure  $K$  (nombre de Sommerfeld) doit être considéré pour pouvoir évaluer le comportement de l'étalement (cf. Figure 10). Cependant, ce paramètre ne prend pas en compte l'augmentation de la température du substrat [29] mais principalement le nombre de Reynolds. Le phénomène d'éclaboussure s'accroît avec l'augmentation du diamètre de la particule impactant et avec la diminution de l'angle de projection [30]. Pour des angles d'impact différents, les lamelles sont circulaires pour une valeur de  $90^\circ$ , elliptique entre  $90^\circ$  et  $60^\circ$ , en étoile pour les plus faibles angles.

#### ❖ L'influence de la rugosité du substrat

Sur un substrat rugueux, la dynamique d'étalement d'une goutte est altérée par la rugosité elle-même [31]. Le refroidissement va dépendre de la façon dont la lamelle recouvre la surface. Le sablage est utilisé pour modeler la surface afin d'améliorer l'adhésion par accroche mécanique des lamelles. Les paramètres contrôlant le sablage du substrat sont la taille des grains de corindons, la distance, l'angle, la pression et la durée du sablage. Cette opération induit des contraintes de compression fortes sous la surface sablée du fait de la déformation plastique du matériau [32].

L'approche numérique montre que le procédé d'étalement n'est pas seulement gouverné par les forces visqueuses et inertielles mais aussi par les forces de frottement créées par les aspérités sur la surface du substrat [33]. L'augmentation de la rugosité du substrat entraîne l'accroissement des frottements à l'interface. L'étalement du liquide est diminué et la formation de la lamelle est limitée [34] : diminution de l'aplatissement [35], lamelle plus épaisse [13]. Egalement, le taux, la vitesse et le temps d'étalement diminuent tout comme l'angle de contact à l'interface [33]. La mouillabilité des gouttelettes augmente avec l'accroissement du paramètre de rugosité Skewness de la surface du substrat [36].

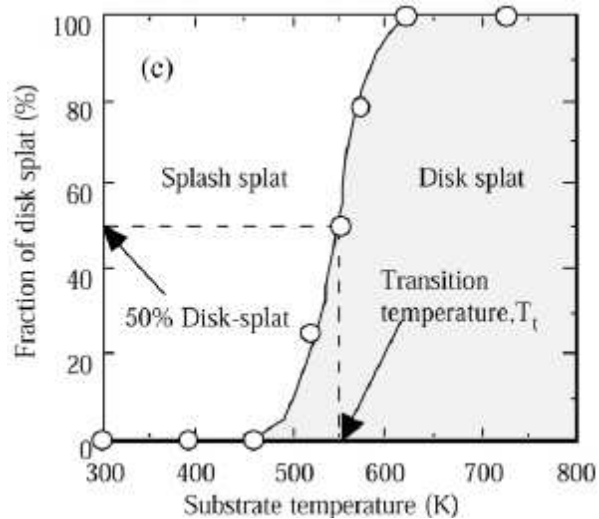


**Figure 10 : Corrélation entre le degré de fragmentation des lamelles et les paramètres de celles-ci [37]**

❖ L'influence de la température du substrat

Quand une lamelle s'étale sur un substrat à température ambiante, elle a une forme irrégulière [38]. Lorsque que ce même substrat est préalablement préchauffé au-delà d'une certaine température, la lamelle prend une forme beaucoup plus régulière similaire à un disque. Il existe donc une température de préchauffage critique [35] du substrat appelée température de transition, terme introduit par Fukumoto [39], au dessus de laquelle la lamelle à une forme quasi circulaire, et en dessous de laquelle elle est morcelée en forme d'étoile (cf. Figure 11). Cette température est liée à la nature du matériau projeté et à la conductivité thermique du substrat [34].

Ce phénomène a été attribué à un retard dans la nucléation quand la température de l'interface lamelle / substrat est maintenue à une certaine valeur assurant le maintien de la phase liquide pendant la formation de la lamelle. Il est supposé également qu'à des températures de surfaces plus faibles, une partie du liquide se scinde car son étalement est entravé par les zones solidifiées des lamelles. L'explication la plus probable est qu'au-delà de cette température, les absorbats et condensats sont éliminés de la surface du substrat [13,40]. A froid, les molécules d'air absorbées à la surface du substrat entraînent des turbulences lors de l'étalement des gouttes fondues. Cela produit des pores inter-faciaux et inter-lamellaires, inconvénient pour un bon contact thermique et physique et donc pour une bonne adhésion. En préchauffant le substrat, les molécules d'air sont chassées améliorant les contacts ainsi que



**Figure 11 : Définition de la température de transition [29]**

l'adhésion [41]. La diminution d'oxydes en surface et la non présence d'absorbés et condensés permettent de diminuer l'éclaboussure des lamelles, privilégiant les formes circulaires [34].

La taille finale d'une lamelle va donc dépendre de trois mécanismes : la dissipation des tensions de surface, celles des forces visqueuses et l'arrêt de l'étalement du liquide par la solidification.

#### **II.2.4. Le refroidissement des lamelles**

Le refroidissement est principalement dû au flux de chaleur s'échappant de la partie inférieure de la lamelle adjacente au substrat. Ce flux dépend des températures mises en jeu, des propriétés thermo-physiques du substrat et de la lamelle, de l'historique de la particule en vol et de la résistance thermique de contact à l'interface. Ce flux prédomine à celui-ci échangé avec l'atmosphère environnant la lamelle [42]. La solidification est généralement terminée avant que la prochaine particule arrive sur la précédente.

La solidification des gouttes est le mécanisme majeur dans le changement de forme de la lamelle [26,43]. Le rapport gradient de température sur vitesse de solidification détermine le type de microstructure. Plus la solidification est rapide et plus la microstructure est fine. Le refroidissement dépend :

- des propriétés thermiques du substrat et de la particule ;
- de l'épaisseur de la lamelle [44] ;

- de la résistance thermique de contact à l'interface lamelle / substrat [35,45]. Elle ralentit le transfert de chaleur de la lamelle au substrat et donc la vitesse de refroidissement. Elle dépend de la pression d'impact, des gaz piégés dans le creux des aspérités ainsi que de l'évaporation des condensats et des adsorbats. Elle augmente avec l'accroissement de la rugosité et la diminution de la température du substrat, diminuant la quantité de chaleur évacuée par la lamelle [46].

Quand le substrat est froid, la solidification débute au niveau de quelques points de contact inégaux tandis qu'au-delà de la température de transition, elle s'effectue après le processus d'étalement. La température du substrat et son état d'oxydation ont une grande influence sur le refroidissement des lamelles comme le montre la Figure 12. Le préchauffage peut conduire à une oxydation des substrats métalliques et cela peut affecter la transition de la morphologie des lamelles. La couche d'oxyde formée sur des substrats métalliques lors du préchauffage, crée une rugosité diminuant le transfert de chaleur et la solidification des particules fondues.

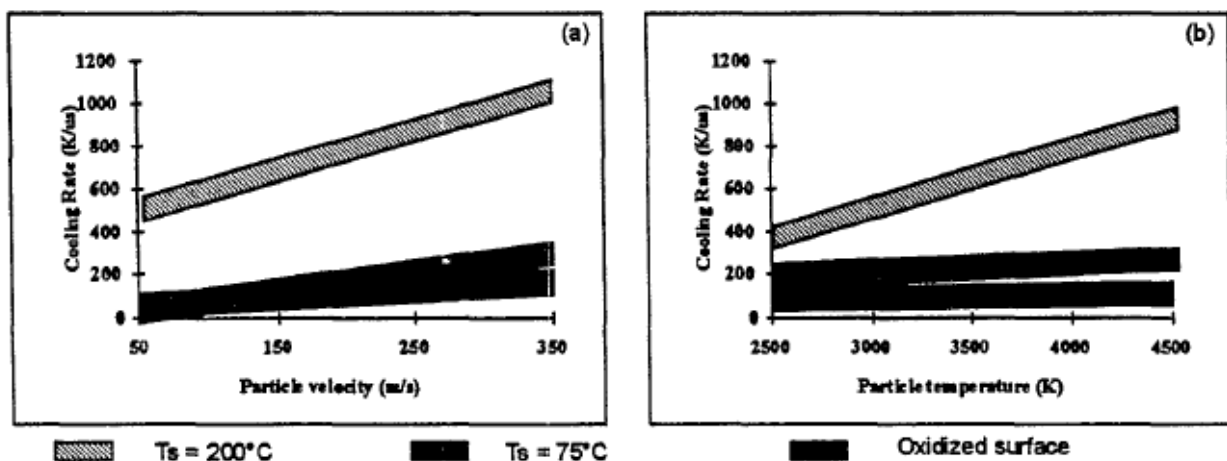


Figure 12 : Taux de refroidissement des lamelles comme une fonction de a) la vitesse des particules et de b) la température à l'impact [47]

### II.2.5. L'accrochage des lamelles

Il y a deux mécanismes majeurs d'adhésion du dépôt au substrat. Une adhésion mécanique par contraction des lamelles autour d'une aspérité lors du refroidissement. Celle-ci doit avoir une taille adaptée à la taille des lamelles, d'où le rôle important de l'état de surface du substrat (rugosité, propreté, couche d'oxyde). La rugosité du substrat joue un rôle important dans l'ancrage mécanique des dépôts. L'autre mécanisme est chimique avec la

création de liaisons interatomiques entre les premières lamelles et le substrat, avec la présence de réactions chimiques ou même d'inter-diffusion.

❖ L'influence de la rugosité de surface du substrat

La rugosité augmente significativement la surface de contact lamelle / substrat. Le profil de surface du substrat consiste en une succession de pics et vallées créés par le sablage. Ra et Rz sont les paramètres les plus communs utilisés pour caractériser une surface [48]. A la fin du sablage, le substrat doit être nettoyé pour évacuer les résidus d'abrasif qui auraient pu rester incrustés en surface. L'adhésion des dépôts est améliorée si les gouttelettes pénètrent en profondeur dans les cavités de la surface rugueuse du substrat avant leur solidification. Les propriétés d'adhésion des dépôts sont donc très dépendantes de l'étalement des lamelles et des transferts de chaleur à l'impact qui sont affectés par la préparation du substrat à savoir sa rugosité.

❖ L'influence du préchauffage

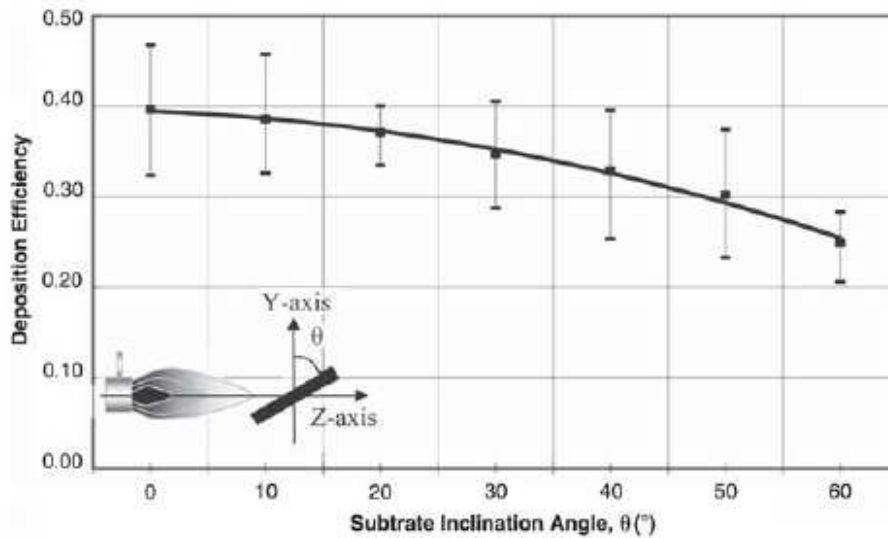
L'adhésion des lamelles est bien supérieure dans le cas d'un substrat préchauffé [47]. Une couche d'oxyde peut se former lors du préchauffage, réduisant le taux de solidification et favorisant la diffusion à l'interface lamelle / substrat, améliorant l'adhésion. Cependant, l'épaisseur de la couche d'oxyde doit être limitée (préchauffage de courte durée). Le préchauffage permet aussi d'éliminer les impuretés du substrat améliorant l'adhésion [49].

### **II.3. La construction des dépôts**

Le dépôt généré lamelle par lamelle présente une structure lamellaire anisotropique. Du fait que les particules ont des distributions de taille et de vitesse différentes, chacune d'entre elles possède sa trajectoire et son traitement thermique propre. De telles distributions vont influencer la structure et les propriétés thermomécaniques du dépôt en agissant sur les porosités, les oxydes présents, les contraintes résiduelles, les fissures intra et inter-lamellaires, etc. La formation du dépôt est étroitement liée à l'histoire thermique des particules durant leurs étalements et refroidissement.

Comme la distribution des particules dans un jet de plasma a une forme gaussienne, le mouvement relatif torche / substrat induit la formation d'un cordon d'allure gaussienne également. L'angle d'inclinaison du substrat par rapport à l'axe de la torche influe sur le taux de dépôt (cf. Figure 13).





**Figure 13 : Diminution du taux de dépôt avec l'augmentation de l'inclinaison du substrat [50]**

❖ L'histoire thermique du dépôt

Une lamelle s'étale en 1 à 2  $\mu\text{s}$  et se solidifie en 2 à 10  $\mu\text{s}$ . Entre deux impacts successifs, il se passe 10 à 100  $\mu\text{s}$  alors que la formation d'un cordon se fait en 0,1 à 10 ms. Ces différents historiques influent sur la composition en phase, la taille de grain, le contact entre deux lamelles successives ainsi que sur l'évolution des contraintes dans le dépôt. Pour limiter au maximum les gradients de températures dans le dépôt et le substrat et assurer une température supérieure à celle de transition pendant la projection, les températures doivent être contrôlées. Les passages successifs de la torche induisent des chocs thermiques répétés, pouvant conduire à la destruction ou la détérioration du dépôt. Par ailleurs, des contraintes résiduelles peuvent se développer jouant un rôle clef dans certaines propriétés des dépôts et notamment la résistance à l'exfoliation des lamelles. Les principales contraintes sont dues au sablage du substrat, au refroidissement des lamelles et à la différence des coefficients de dilatation du substrat et du matériau projeté, ainsi que la différence entre la température ambiante et celle de projection [13].

❖ L'instabilité du plasma

Les instabilités du plasma survenant de l'usure de l'anode ou des gaz plasmagènes sont parmi les facteurs qui contribuent à la dégradation du dépôt. Elles entraînent la variation de la microstructure et du rendement. De plus, l'usure de l'anode est connue pour dériver le courant dans le plasma, impliquant des variations de chaleur et de transfert d'énergie

cinétiques aux particules. Il est cependant possible de fixer des valeurs propres au plasma qui sont corrélées à la vitesse et à la température du jet de particules. Par exemple en ajustant le courant ou le débit de gaz secondaire, les dérivations de courant peuvent être contrecarrées.

Dans une opération de projection plasma, 5 sous systèmes contrôlés par l'opérateur peuvent être définis :

- ✓ la formation du jet de plasma ou de la flamme selon le design de la torche, les débits et composition des gaz utilisés, la puissance dissipée, etc. ;
- ✓ la poudre (composition chimique, distribution granulométrique et morphologie) et l'injection (diamètre interne de l'injecteur, sa forme, longueur et position) ;
- ✓ l'atmosphère environnante : sous vide, sous pression contrôlée ou à air ambiant ;
- ✓ la nature du substrat et son mode de préparation (rugosité, nettoyage, oxydation, préchauffage et température avant et après projection) ;
- ✓ la cinématique torche / substrat agissant sur le taux de dépôt et le flux de chaleur soumis.

## **II.4. Les risques majeurs pour des travailleurs en projection plasma**

Différents catégories d'éléments à risque pour la santé ou l'intégrité physique des travailleurs peuvent être définies [51] :

### ❖ Les gaz et vapeurs

Dans la cabine de projection il demeure les gaz provenant de la dissociation de l'air ambiant et de la recombinaison d'espèces dans le plasma ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ) en plus des gaz plasmagènes utilisés (Ar, He,  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$ ). A cela il faut rajouter les vapeurs des particules qui ont été vaporisées en vol.

Les gaz et vapeurs peuvent être inhalés. Leur absorption dans l'organisme par l'appareil respiratoire est dirigée par plusieurs facteurs : leurs solubilités dans le sang et les tissus, le débit sanguin, le gradient de pression entre les alvéoles et le sang, et la ventilation pulmonaire.

❖ Les particules en suspension dans l'air

Les particules non étalées qui rebondissent, se fragmentent ou qui sont vaporisées restent en suspension dans l'air. Elles peuvent être inhalées et atteindre le pharynx, la trachée et les bronches, et même les alvéoles et bronchioles [52].

❖ Le bruit

L'expansion brutale du jet de plasma en sortie de tuyère génère un niveau acoustique d'environ 110 dB supérieur à celui maximal permis de 85 dB [53].

❖ Les radiations

Les jets à haute température génèrent des radiations dans une gamme de longueur d'onde allant de l'ultraviolet au visible et infra rouge. Ces radiations peuvent causer des désagréments oculaires ou au niveau de l'épiderme.

❖ Les risques thermiques

Les plasmas sont des jets directionnels dont les effets thermiques peuvent être détectés à 1 m en sortie de tuyère. Des transferts de chaleur envers les composants proches du plasma sont présents pouvant provoquer des brûlures.

❖ Les risques électriques

Les torches plasma à courant continu travaillent avec des fortes intensités de plusieurs centaines d'ampère. Des isolations sont indispensables pour assurer la sécurité.

---

### **Références : La projection plasma**

1. C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochim. Acta B*, 61(1) (2006), pp. 2-30
2. V. Rat, J. F. Coudert, A simplified analytical model for dc plasma spray torch: influence of gas properties and experimental conditions, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39 (2006), pp. 4799-4807
3. J. P. Trelles, E. Pfender, J. Heberlein, Multiscale finite element modeling of arc dynamics in a DC plasma torch, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 26(6) (2006), pp. 557-575

4. M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K. I. Li, B. Dussoubs, N. J. Themelis, Controlling particle injection in plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 10(2) (2001), pp. 267-284
5. J. F. Bisson, C. Moreau, M. Dorfman, C. Dambra, J. Mallon, Influence of hydrogen on the microstructure of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 14(1) (2005), pp. 85-90
6. S. Janisson, A. Vardelle, J. F. Coudert, B. Pateyron, P. Fauchais, Plasma spraying using Ar-He-H<sub>2</sub> gas mixtures, *J. Therm. Spray Technol.*, 8(4) (1999), pp. 545-552
7. M. Rahmane, G. Soucy, M. L. Boulos, R. Henne, Fluid Dynamic Study of Direct Current Plasma Jets for Plasma Spraying Applications, *J. Therm. Spray Technol.*, 7(3) (1998), pp. 349-356
8. E. Pfender, Heat and momentum transfer to particles in thermal plasma flows, *Pure Appl. Chem.*, 57(9) (1985), pp. 1179-1195
9. A. Vardelle, P. Fauchais, B. Dussoubs, N. J. Themelis, Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 18(4) (1998), pp. 551-574
10. L. Leblanc, C. Moreau, The long-term stability of plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 13(3) (2002), pp. 380-386
11. K. Remesh, S. C. M. Yu, H. W. NG, C. C. Berndt, Computational study and experimental comparison of the in-flight particle behavior for an external injection plasma spray process, *J. Therm. Spray Technol.*, 12(4) (2003), pp. 508-522
12. L. An, Y. Gao, T. Zhang, Effect of powder injection location on ceramic coatings properties when using plasma spray, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(5-6) (2007), pp. 967-973
13. P. Fauchais, A. Vardelle, Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying, *Int. J. Therm. Sci.*, 39(9-11) (2000), pp. 852-870
14. S. P. Mates, D. Basak, F. S. Biancaniello, S. D. Ridder, J. Geist, Calibration of a two-color imaging pyrometer and its use for particle measurements in controlled air plasma spray experiments, *J. Therm. Spray Technol.*, 11(2) (2002), pp. 195-205
15. Y. J. Su, T. F. Berneckl, K. T. Faber, In situ characterization of small-particle plasma sprayed powders, *J. Therm. Spray Technol.*, 11(1) (2002), pp. 52-61
16. M. P. Planche, R. Bolot, C. Coddet, In-flight characteristics of plasma sprayed alumina particles: measurements, modeling, and comparison, *J. Therm. Spray Technol.*, 12(1) (2003), pp. 101-111

17. P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, Quo Vadis Thermal Spraying ?, *J. Therm. Spray Technol*, 10(1) (2001), pp. 44-66
18. B. M. Cetegen, W. Yu, In-situ particle temperature, velocity, and size measurements in dc arc plasma thermal sprays, *J. Therm. Spray Technol.*, 8(1) (1999), pp. 57-67
19. E. Meillot, G. Balmigere, Plasma spraying modeling: particle injection in a time-fluctuating plasma jet, *Surf. Coat. Technol.*, 202(18) (2008), pp. 4465-4469
20. M. Friis, P. Nylen, C. Persson, P. Nylen, J. Wigren, Investigation of particle in-flight characteristics during atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>: Part 1. experimental, *J. Therm. Spray Technol.*, 10(2) (2001), pp. 301-310
21. P. Saravanan, V. Selvarajan, M. P. Srivastava, Experimental study of particle deposition characteristics of alumina using plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 10(1) (2001), pp. 138-141
22. J. F. Bisson, B. Gauthier, C. Moreau, Effect of plasma fluctuations on in-flight particle parameters, *J. Therm. Spray Technol.*, 12(1) (2003), pp. 38-43
23. M. K. Stanford, C. Dellacorte, Effects of humidity on the flow characteristics of a composite plasma spray powder, *J. Therm. Spray Technol.*, 15(1) (2006), pp. 33-36
24. E. Pfender, Thermal Plasma Technology: Where do we stand and where are we going?, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 19(1) (1999), pp. 4
25. A. A. Syed, A. Denoirjean, P. Fauchais, J. C. Labbe, On the oxidation of stainless steel particles in the plasma jet, *Surf. Coat. Technol.*, 200(14-15) (2006), pp. 4368-4382
26. C. J. Li, H. L. Liao, P. Gougeon, G. Montavon, C. Coddet, Experimental determination of the relationship between flattening degree and Reynolds number for spray molten droplets, *Surf. Coat. Technol.*, 191(2-3) (2005), pp. 375-383
27. P. Fauchais, Understanding plasma spraying, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37 (2004), pp. 86-108
28. J. Madejski, Solidification of droplets on a cold surface, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 19 (1976), pp. 1009-1013
29. M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Nishiyama, New criterion for splashing in flattening of thermal sprayed particles onto flat substrate surface, *Surf. Coat. Technol.*, 161(2-3) (2002), pp. 103-110
30. G. Montavon, S. Sampath, C. C. Berndt, H. Herman, Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 91(1) (1997), pp. 07-115

31. K. Shinoda, A. Yamada, M. Kambara, Y. Kojima, T. Yoshida, Deformation of alumina droplets on micro-patterned substrates under plasma spraying conditions, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(2) (2007), pp. 300-305
32. M. Mellali, A. Grimaud, A. C. Leger, P. Fauchais, J. Lu, Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation, *J. Therm. Spray Technol.*, 6(2) (1997), pp. 217-227
33. Z. G. Feng, M. Domaszewski, G. Montavon, C. Coddet, Finite element analysis of effect of substrate surface roughness on liquid droplet impact and flattening process, *J. Therm. Spray Technol.*, 11(1) (2002), pp. 62-68
34. H. Li, S. Costil, H. L. Liao, C. J. Li, M. P. Planche, C. Coddet, Effects of surface conditions on the flattening behavior of plasma sprayed Cu splats, *Surf. Coat. Technol.*, 200(18-19) (2006), pp. 5435-5446
35. P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi, Plasma spray: Study of the coating generation, *Ceram. Int.*, 22(4) (1996), pp. 295-303
36. 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. Technol.*, 201(3-4) (2006), pp. 1373-1382
37. L. Li, A. Vaidya, S. Sampath, H. Xiong, L. Zheng, Particle characterization and splat formation of plasma sprayed zirconia, *J. Therm. Spray Technol.*, 15(1) (2006), pp. 102
38. A. A. Syed, A. Denoirjean, B. Hannyer, P. Fauchais, P. Denoirjean, A. A. Khan, J. C. Labbe, Influence of substrate surface conditions on the plasma sprayed ceramic and metallic particles flattening, *Surf. Coat. Technol.*, 200(7) (2005), pp. 2317-2331
39. M. Fukumoto, H. Hayashi, T. Yokoyama, *Relationship between particle's splat pattern and coating adhesive strength of HVOF sprayed Cu-alloy*, *J. Jpn. Therm. Spray. Soc.*, 32 (1995), pp. 149-156
40. X. Jiang, Y. Wan, H. Herman, S. Sampath, Role of condensates and adsorbates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray, *Thin Solid Films*, 385(1-2) (2001), pp. 132-141
41. T. Chraska, A. H. King, Effect of different substrate conditions upon interface with plasma sprayed zirconia - a TEM study, *Surf. Coat. Technol.*, 157(2-3) (2002), pp. 238-246
42. V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, A. J. Martin, Analysis of splat formation during flattening of thermally sprayed droplets, *Mater. Lett.*, 29 (1996), pp. 185-190

43. M. Raessi, J. Mostaghimi, M. Bussmann, Effect of surface roughness on splat shapes in the plasma spray coating process, *Thin Solid Films*, 506-507 (2006), pp. 133-135
44. V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, Flattening of droplets and formation of splats in thermal spraying: a review of recent work—Part 1, *J. Therm. Spray Technol.*, 8(1) (1999), pp. 87-101
45. H. B. Parizi, L. Rosenzweig, J. Mostaghimi, S. Chandra, T. Coyle, H. Salimi, L. Pershin, A. McDonald, C. Moreau, Numerical simulation of droplet impact on patterned surfaces, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(5-6) (2007), pp. 713-721
46. V. V. Sobolev, Formation of splat morphology during thermal spraying, *Mater. Lett.*, 36 (1998), pp. 123-127
47. L. Bianchi, A. C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia, *Thin Solid Films*, 305(1-2) (1997), pp. 35-47
48. M. F. Bahbou, P. Nylén, J. Wigren, Effect of grit blasting and spraying angle on the adhesion strength of a plasma-sprayed coating, *J. Therm. Spray Technol.*, 13(4) (2004), pp. 508-514
49. V. Pershin, M. Lufhita, S. Chandra, J. Mostaghimi, Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 12(3) (2003), pp. 370-376
50. C. W. Kang, H. W. Ng, S. C. M. Yu, Imaging diagnostics study on obliquely impacting plasma-sprayed particles near to the substrate, *J. Therm. Spray Technol.*, 15(1) (2006), pp. 125
51. H. Heriaud-Kraemer, G. Montavon, C. Coddet, S. Hertert, H. Robin, Harmful risks for workers in thermal spraying: a review completed by a survey in a french company, *J. Therm. Spray Technol.*, 12(4) (2003), pp. 542-554
52. N. Petsas, G. Kouzilos, G. Papanos, Worker exposure monitoring of suspended particles in a thermal spray industry, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(2) (2007), pp. 214-219
53. K. A. Gross, Noise emissions in thermal spray operations, *J. Therm. Spray Technol.*, 11(3) (2002), pp. 350-358



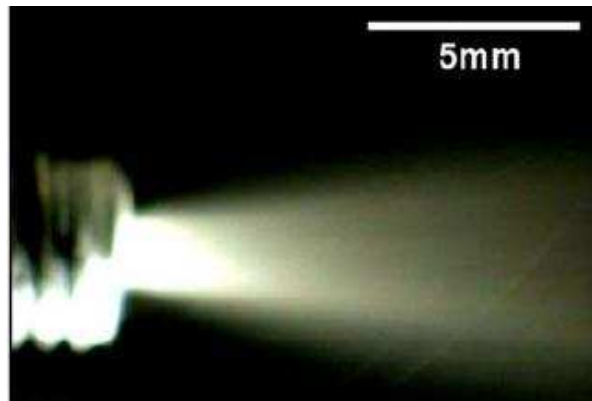


## **Annexe II : Compléments sur la projection plasma** **de suspensions**

### **I. L'injection par atomisation**

Le procédé d'injection de suspension par atomisation, exposé sur la Figure 14, se caractérise par un jet de gouttelettes de différentes tailles injecté dans le plasma. La suspension subit deux atomisations successives : la première au niveau de l'injecteur et la seconde à la rencontre du jet de plasma. Dans le cas d'une double atomisation, le gaz transfère sa quantité de mouvement à la surface du jet liquide, créant des perturbations jusqu'à sa rupture. Cette dernière dépend de la vitesse relative du gaz et du liquide ainsi que des caractéristiques de ce dernier. En effet, les tensions de surface agissent de telle façon que le liquide résiste à la rupture (sa viscosité empêchant les instabilités de se reprendre au sein de celui-ci). Les nombres de Weber et Reynolds décrivent ce phénomène. Le nombre de Weber tient compte des caractéristiques du gaz et la tension de surface du liquide pour décrire sa tendance à se fragmenter. Le nombre de Reynolds inclut les caractéristiques du liquide et évalue les effets de sa viscosité qui s'oppose à l'atomisation. Ainsi, la seconde atomisation dépend étroitement des propriétés de la suspension et de la vitesse des gaz.

Rampon et al. [1], ont montré que la nature du solvant a une grande influence sur la première atomisation : distribution en taille monomodale pour une solution aqueuse et plus large avec une de type alcoolique. Cela signifie que la suspension aqueuse est plus difficile à atomiser. L'utilisation d'une suspension aqueuse donne une vitesse de particules plus grande mais une température plus faible après passage dans le plasma. Pour une suspension alcoolique, l'augmentation de la viscosité permet de réaliser des dépôts à plus faible porosité du fait d'une meilleure pénétration des gouttelettes dans le plasma mais de façon moins efficace qu'en agissant sur la tension de surface [2].



**Figure 14 : Technique d'injection par atomisation [3]**

## **II. La fragmentation de la suspension**

A la rencontre du jet de plasma, la suspension est déviée tout en étant fragmentée. L'angle de déviation (cf. Figure 15) représente le degré de pénétration de la suspension dans le cœur du plasma. Il est proportionnel à la différence de quantité de mouvement entre le plasma et le liquide. L'angle de dispersion est représentatif de l'homogénéité du traitement des particules. Quand l'angle de dispersion est large, le pourcentage de particules voyageant en périphérie du plasma est grand et leur traitement thermique est faible. C'est pourquoi il faut qu'il soit le plus petit possible. Plusieurs paramètres contrôlent celui-ci :

- les fluctuations de tension. Avec un mélange Ar-H<sub>2</sub>, le cône de dispersion augmente mais diminue avec un mélange moins fluctuant Ar-He. De plus, la pénétration du jet dans le plasma se fait plus en profondeur et la fonte et accélération des particules est meilleure. Pour un instant où la tension d'arc est faible, la dispersion est plus grande que pour l'instant où elle est grande [4] ;
- l'augmentation de la vitesse d'injection entraîne une diminution du cône de dispersion pour un mélange Ar-H<sub>2</sub> fluctuant avec une basse tension d'arc mais n'a pas d'effet sur celui-ci pour une haute tension d'arc [4]. Pour un mélange moins fluctuant Ar-He, la vitesse n'influe pas sur le cône de dispersion et l'angle de déviation [4] ;
- l'augmentation de la charge en poudre dans la suspension diminue le cône de dispersion mais en revanche il faudra d'avantage d'énergie au sein du plasma pour traiter les particules [5] ;

- l'angle de dispersion varie fortement avec la nature du mélange plasmagène. Il est supérieur dans le cas d'un mélange Ar-H<sub>2</sub> par rapport à un mélange Ar-He [6].

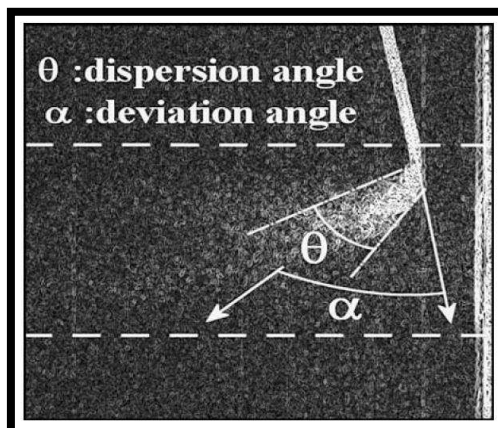


Figure 15 : Définitions des angles de dispersion et de déviation [7]

Les mécanismes de fragmentation des gouttes sont conventionnellement classés selon le nombre de Weber. Liu et Reitz proposent trois catégories comme le montre la Figure 16 :

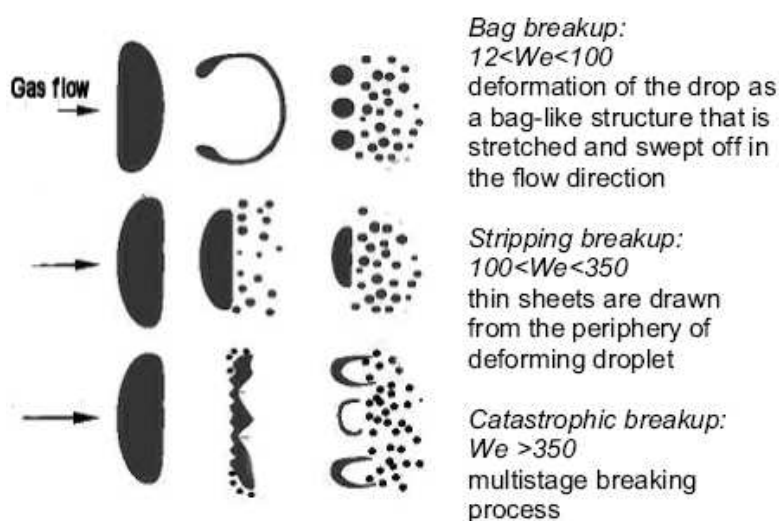


Figure 16 : Les trois types de fragmentation des gouttes selon leur nombre de Weber [8]

### III. La vaporisation du solvant

La vaporisation du solvant dépend de ses propriétés thermiques : chaleurs latente et spécifique, température de vaporisation. Ainsi en première approximation, l'eau nécessite d'avantage d'énergie que l'éthanol pour être fragmenté et vaporisé. Cependant, l'éthanol contient du carbone qui pourrait polluer le dépôt bien que aucune preuve n'a jusqu'alors était présentée [6]. La vaporisation du solvant refroidit rapidement le plasma et la distance de tir

doit être réduite de l'ordre de 30-50 mm au lieu des 100-120 mm pour l'APS [7,6]. Les gouttelettes de solvant sont rapidement vaporisées en quelques dizaines de  $\mu$ s.

### **Références : Compléments sur la projection plasma de suspensions**

1. R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand, Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 202(18) (2008), pp. 4337-4342
2. A. D. Jadhav, N. P. Padture, Mechanical properties of solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 202(20) (2008), pp. 4976-4979
3. R. Rampon, C. Filiatre, G. Bertrand, Suspension plasma spraying of YPSZ coatings: suspension atomization and injection, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(1) (2008), pp. 105-114
4. R. Etchart-Salas, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, N. Caron, K. Wittmann Teneze, S. Alexandre, Influence of plasma instabilities in ceramic suspension plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(5-6) (2007), pp. 857-865
5. R. Etchart-Salas, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, Parameters controlling properties of coatings sprayed by suspension plasma spraying, *Thermal Spray: Crossing Borders*, Ed. E. Lugscheider, DVS-Verlag GmbH, Dusseldorf, Allemagne, (2008), pp. 518-523
6. P. Fauchais, V. Rat, J. F. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 202(18) (2008), pp. 4309-4317
7. P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J. F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Teneze, Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols, or suspensions, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(1) (2008), pp. 31-59
8. C. Marchand, C. Chazelas, G. Mariaux, A. Vardelle, Liquid precursor plasma spraying: observation of liquid feedstock break-up, *Thermal Spray: Crossing Borders*, Ed. E. Lugscheider, DVS-Verlag GmbH, Dusseldorf, Allemagne, (2008), pp 512-516.

## Annexe III : Les paramètres d'état surface

Considérons la coupe normale d'une surface rugueuse (cf. Figure 17). Le profil  $Z(x)$  est obtenu où  $z$  est la hauteur de chaque point de coordonnées  $x$ .  $z=0$  correspond à la hauteur moyenne du profil et  $l$  la longueur de base, mesure caractéristique.

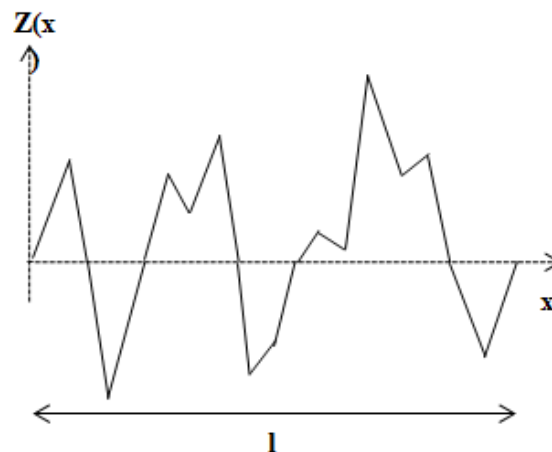


Figure 17 : Schéma d'un profil de surface  $Z(x)$

- Le  $R_a$  (amplitude du profil moyen) est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des ordonnées  $Z(x)$  à l'intérieur d'une longueur de base. Ce paramètre permet de définir si la surface est rugueuse ou lisse (cf. Figure 18).

$$P_a, R_a, W_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (25)$$

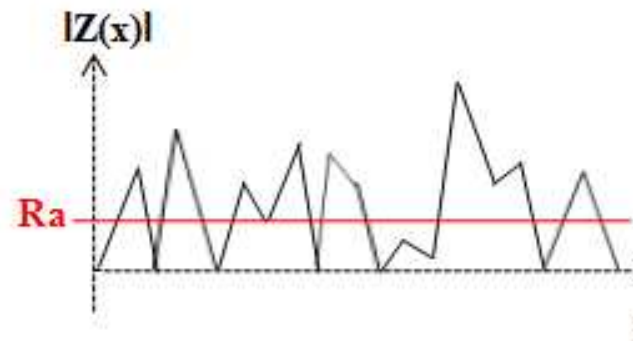


Figure 18 : Définition du  $R_a$

- Le  $R_p$  est la hauteur maximale des pics du profil, à l'intérieur d'une longueur de base (cf. Figure 19).

- Le  $R_v$  est la profondeur maximale des creux du profil, à l'intérieur d'une longueur de base (cf. Figure 19).
- Le  $R_z$  est la somme de la plus grande des hauteurs et de la plus grande des profondeurs du profil à l'intérieur d'une longueur de base (cf. Figure 19).

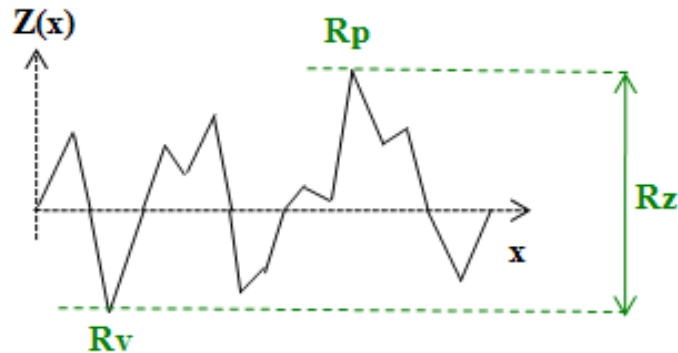


Figure 19 : Définition du  $R_p$ ,  $R_v$  et  $R_z$

- Le  $R_{sk}$ , appelé Skewness, est le quotient de la moyenne des cubes des valeurs des ordonnées  $Z(x)$  par le cube du paramètre  $R_q$  (écart moyen quadratique) à l'intérieur d'une longueur de base. La valeur du Skewness permet de savoir si la surface contient plus de creux ( $R_{sk} < 0$ ) ou plus de pics ( $R_{sk} > 0$ ) (cf. Figure 20).

$$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} \left[ \frac{1}{l} \int_0^l Z^3(x) dx \right] \quad (26)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad (27)$$

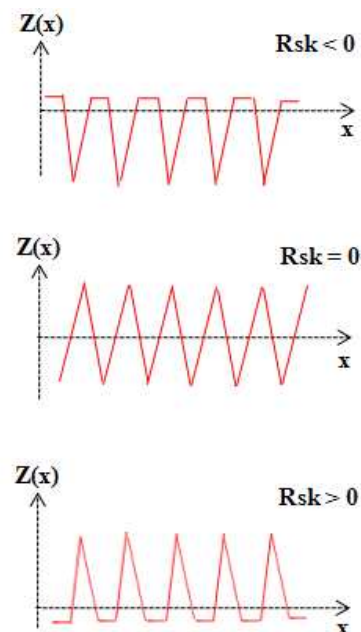
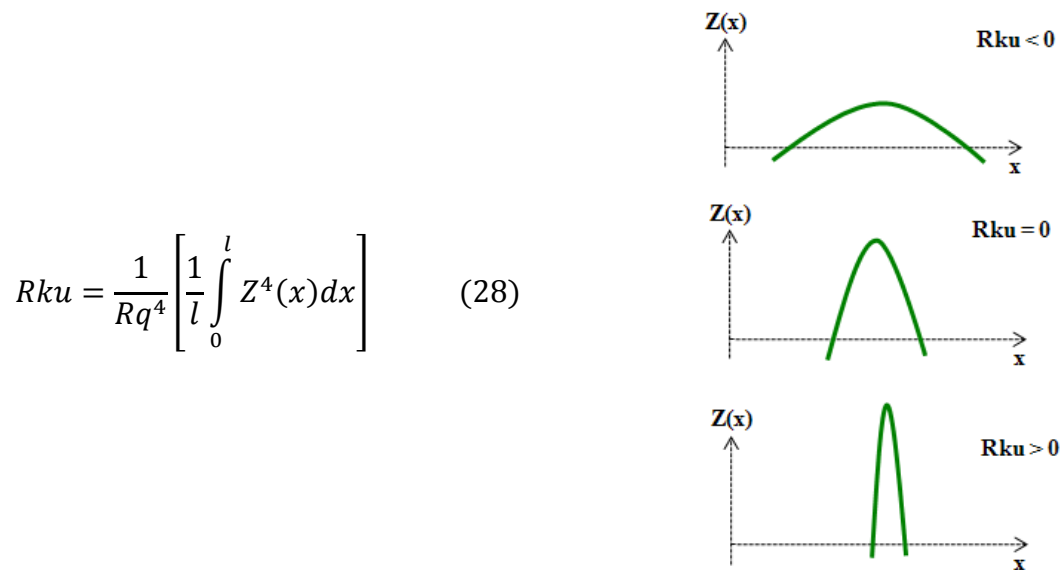


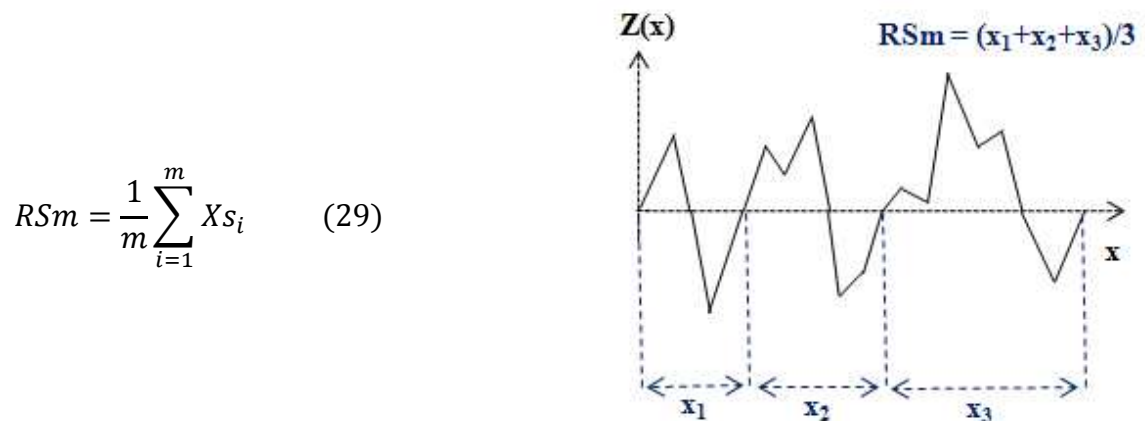
Figure 20 : Définition du Skewness

- Le  $Rku$ , appelé Kurtosis, est le quotient de la moyenne des valeurs de puissance 4 des ordonnées  $Z(x)$  par la valeur à la puissance 4 du paramètre  $Rq$  à l'intérieur d'une longueur de base. La valeur du Kurtosis permet de connaître la courbure des pics et des creux, c'est-à-dire s'ils sont vifs ou aplatis (cf. Figure 21).



**Figure 21 : Définition du Kurtosis**

- Le  $RSm$  est la valeur moyenne des largeurs des éléments du profil,  $Xs$ , à l'intérieur d'une longueur de base (cf. Figure 22).



**Figure 22 : Définition du RSm**

- Le RHTp représente le taux de portance de profil. Il s'agit du pourcentage de matière à une profondeur donnée. Les surfaces industrielles sont fabriquées suivant un cahier des charges qui précise la fonction de portance, d'étanchéité et la retenue par capillarité du lubrifiant. La portance d'une surface est définie comme le rapport de l'aire totale de contact, en tronquant les altitudes de rugosité, avec un plan parallèle au plan moyen de la surface. La surface totale de portance est obtenue par la somme des aires élémentaires à un certain niveau de troncature. La représentation du taux de portance en fonction de chaque niveau de coupe est appelée la courbe de portance. Le calcul d'un taux de portance est donné par l'expression :

$$\Phi(Z)\% = \int_Z^{Z \max} \varphi(x, y) dz \quad (30)$$

où  $\varphi(x, y)$  la densité de probabilité qu'un point soit entre deux niveaux  $Z$  et  $Z+dz$ .  $\Phi$  permet de quantifier l'aire de contact à chaque niveau de coupe.

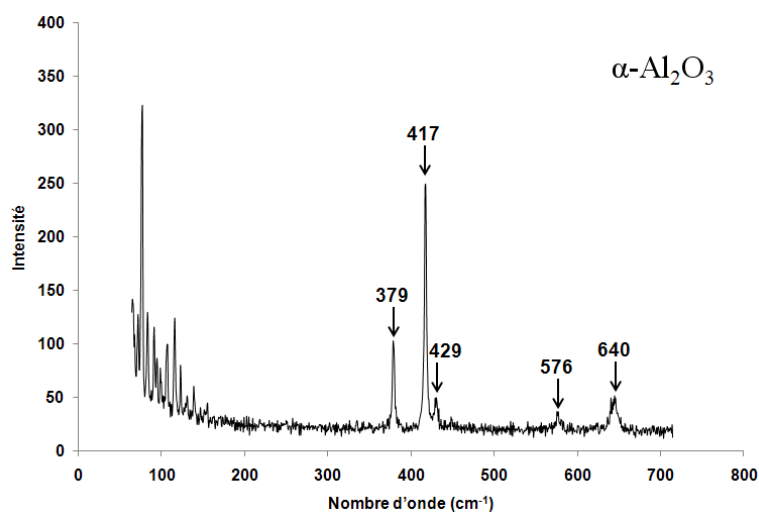


## **Annexe IV : Analyse Raman correspondant à l'étude des dépôts composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ SPS**

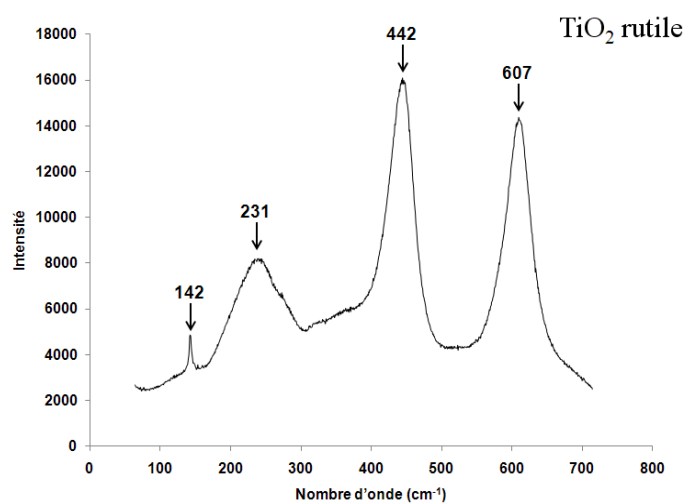
Les poudres et dépôts analysés par spectroscopie Raman sont les suivants :

- ✓ poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  AKP30 et  $\text{TiO}_2$  rutile ;
- ✓ dépôts AlTi0, AlTi60 et AlTi100.

La Figure 23 présente le spectre Raman de la poudre d'alumine AKP30. Les pics observés sont caractéristiques de la phase  $\alpha$  de l'alumine [1,2]. La Figure 24 expose le spectre Raman de la poudre de  $\text{TiO}_2$  K2300. Son analyse caractérise bien la phase rutile [3-6].



**Figure 23 : Spectre Raman de la poudre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  AKP30**



**Figure 24 : Spectre Raman de la poudre de  $\text{TiO}_2$  K2300**

La Figure 25 présente le spectre Raman du dépôt AlTi0 réalisé avec la poudre AKP30 uniquement. Il apparaît bien les pics appartenant à la phase  $\alpha$  de l'alumine plus un pic non identifié. L'analyse par diffraction des rayons X avait montré la présence de la phase  $\gamma$  également. Cependant il ne peut s'agir ici du pic de la phase  $\gamma$ . Il est en effet impossible de l'observer car elle est inactive en spectrométrie Raman du fait de sa structure cubique. La Figure 26 présente le spectre Raman du dépôt AlTi100 composé uniquement de  $\text{TiO}_2$ . Il est semblable à celui de la poudre K2300 correspondant à la phase rutile.

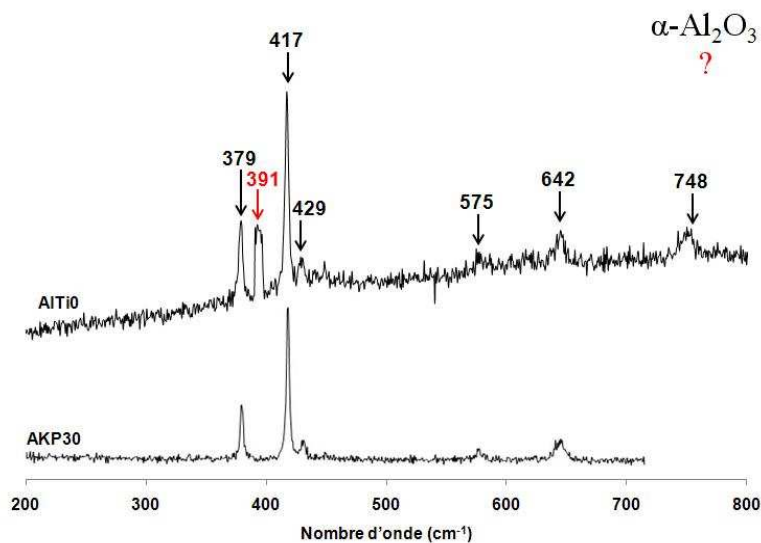


Figure 25 : Spectre Raman du dépôt AlTi0

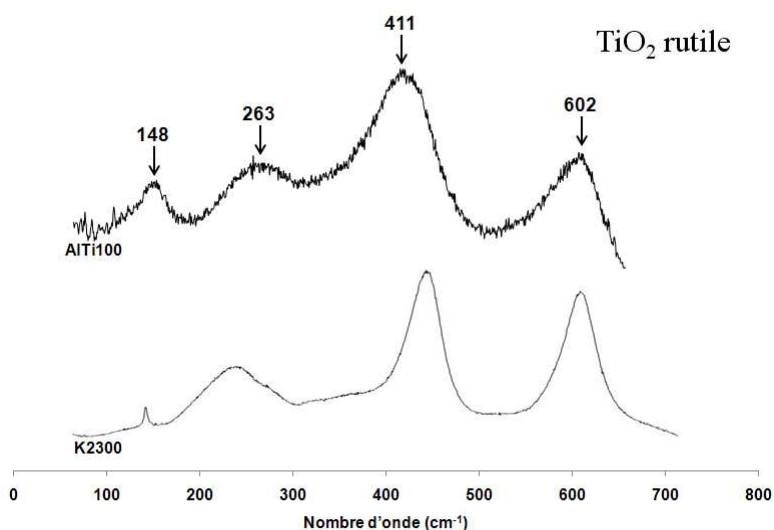


Figure 26 : Spectre Raman du dépôt AlTi100

**Références : Analyse Raman correspondant à l'étude des dépôts composites  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  SPS**

1. R. Krishnan, S. Dash, R. Kesavamoorthy, C. Babu Rao, A. K. Tyagi, B. Raj, Raman spectroscopic and photoluminescence investigations on laser surface modified  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  coatings, *Scr. Mater.*, 48 (8) (2003), pp. 1099-1104
2. R. Tomaszek, L. Pawlowski, J. Zdanowski, J. Grimblot, J. Laureyns, Microstructural transformations of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+13\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3+40\text{TiO}_2$  at plasma spraying and laser engraving, *Surf. Coat. Technol.*, 185 (2-3), (2004) pp. 137-149
3. M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, A. Sekulic, A. Turkovic, K. Furic, Raman investigation of nanosized  $\text{TiO}_2$ , *J. Raman Spectrosc.*, 28 (7) (1997), pp. 555-558
4. J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, UV raman spectroscopic study on  $\text{TiO}_2$ . I. Phase transformation at the surface and in the bulk, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2) (2006), pp. 927-935
5. H. Podlesak, L. Pawlowski, J. Laureyns, R. Jaworski, T. Lampke, Advanced microstructural study of suspension plasma sprayed titanium oxide coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008), pp. 3723-3731
6. O. Kesler, T. Matejicek, S. Sampath, S. Suresh, T. Gnaeupel-Herold, P. C. Brand, H. J. Prask, Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings, *Mater. Sci. Eng. A*, 257 (1998), pp. 215-224



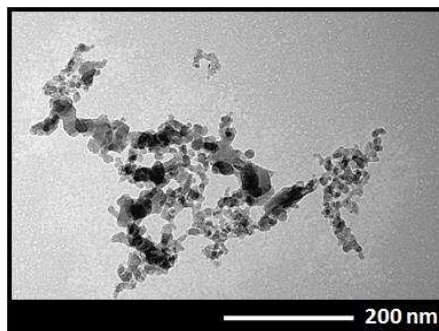
# **Annexe V : Dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ à structure sub-micrométrique réalisés par SPS à partir d'une suspension industrielle de particules nanométriques**

## **I. Les dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ réalisés à partir de la suspension $\text{Al}_2\text{O}_3$ VP Disp. W 630 X**

La diminution de l'échelle de la structure a mis en évidence les performances accrues des dépôts en matière de tribologie. Une poudre de granulométrie de 300 nm a été utilisée. Il serait intéressant d'observer les propriétés d'un dépôt réalisé avec une taille de particules encore plus fine de dimension nanométrique.

### **I.1. La poudre de la suspension $\text{Al}_2\text{O}_3$ VP Disp. W 630 X**

La suspension industrielle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  VP Disp. W 630 X est commercialisée par Evonik Degussa Corporation (Hanau, Germany). Elle est de type aqueux et possède une charge massique en poudre en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 30%. L'observation de la poudre contenue dans la suspension (cf. Figure 27) met en évidence des grains de poudre d'une dizaine de nanomètres assemblés sous forme de chapelets d'une centaine de nanomètres. L'analyse de la poudre par diffraction des rayons X (cf. Figure 28) présente les phases  $\gamma$  et  $\delta$  de l'alumine ainsi que la phase résiduelle de la gibbsite.



**Figure 27 : Morphologie de la poudre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenue dans la suspension industrielle VP Disp. W 630 X**

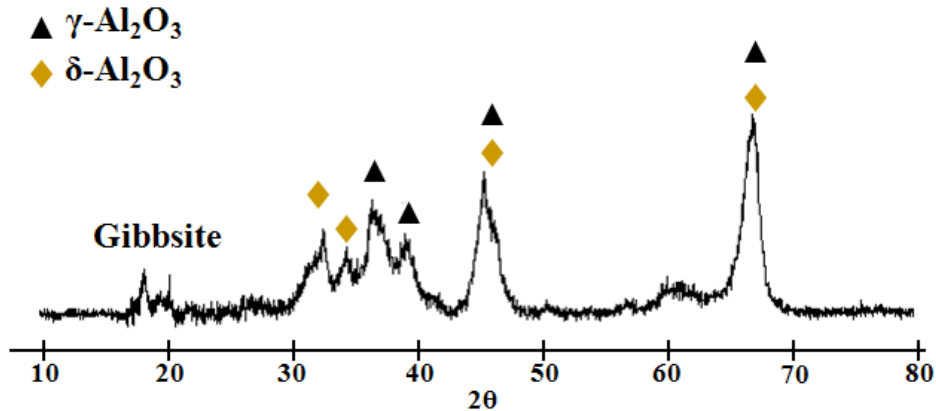


Figure 28 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## I.2. Les paramètres de projection

La suspension industrielle est utilisée de deux façons. La charge massique en poudre est de 30%, valeur différente des suspensions utilisées précédemment (10%). Ainsi, pour comparer les résultats, la suspension industrielle va être utilisée de façon diluée à 10% (cf. Tableau 1) avec l'eau déminéralisée.

Le banc de projection utilisé est le Multicoat équipé d'une torche à plasma de type F4MB (cf. Tableau 2). Plusieurs paramètres opératoires vont être étudiés : la charge massique en poudre de la suspension (10% et 30%), la distance de projection (30 et 40 mm) et les proportions des gaz du mélange plasmagène Ar-He (40-20 et 30-30 pour augmenter l'enthalpie du plasma).

Tableau 1 : Composition des suspensions  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPS

	Al30%	Al10%
Poudre	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
Phase liquide	eau	
%massique en poudre	30	10
%massique de chaque poudre	100	

**Tableau 2 : Paramètres opératoires de la projection de la suspension  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et caractéristiques des dépôts**

	Al30%_30	Al10%_30	Al10%_40	Al10%_30b
<b>Substrat</b>	XC38 poli			
<b>Distance de projection (mm)</b>	30	30	40	30
<b>Torche / <math>\varnothing_{\text{tuyère}}</math> (mm)</b>	F4MB / 6			
<b>Gaz plasmagènes (NL.min<sup>-1</sup>)</b>	Ar (40) He (20)			Ar (30) He (30)
<b>Intensité (A)</b>	600			
<b>Tension (V)</b>	44.8	45.4	45.1	48,7
<b>Enthalpie massique (MJ.kg<sup>-1</sup>)</b>	14.4	14.5	14.5	17,2
<b>Vitesse de balayage (mm.s<sup>-1</sup>)</b>	25			12
<b>Vitesse de projection (m.s<sup>-1</sup>)</b>	1			
<b>Pas de balayage (mm)</b>	10			5
<b>Temps de projection (min)</b>	2			3
<b>Température de préchauffage (°C)</b>	200			
<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	53,0±3,7	8,1±0,6	11±1	19,1 ±1,8
<b>Taux de dépôt (<math>\mu\text{m.passe}^{-1}</math>)</b>	2,12	0,32	0,44	0,4

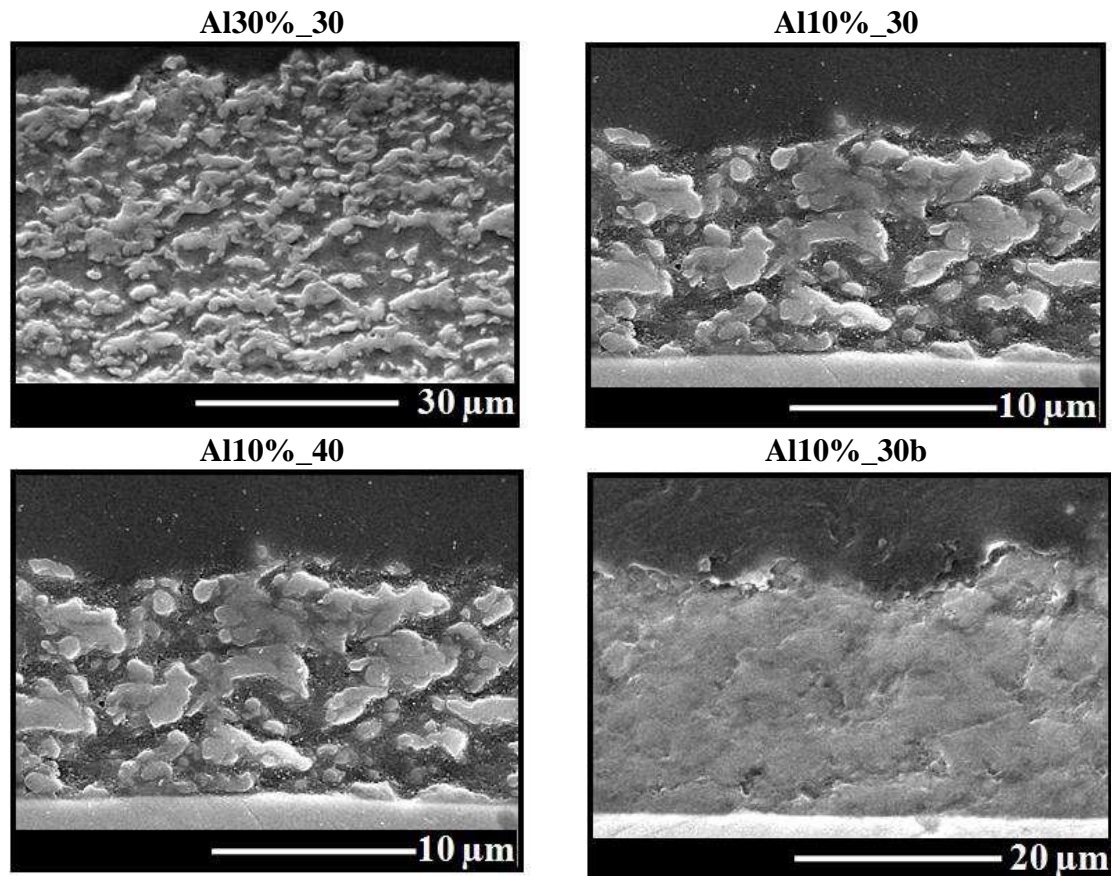
### **I.3. La structure des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$**

#### *❖ L'étude de la charge en poudre*

En comparant les deux dépôts fabriqués avec les mêmes paramètres mais deux charges massiques différentes (Al30%\_30 et Al10%\_30), il apparaît que plus la charge en poudre est grande, et moins le dépôt est cohésif (cf. Figure 29 et Figure 30). Les observations en section exposent cela par la présence d'arrachements dans les dépôts lors du polissage (zones gris foncé sur la Figure 29) ; les parties cohésives étant quant à elles polies. L'observation en fracture confirme ce phénomène. Pour une charge de 30%, le dépôt est composé en majorité de particules de même taille et aspect que la poudre initiale. Elles semblent être arrangées en grappes. Cette structure est non cohésive, et elle est donc arrachée lors du polissage conduisant à ce type d'observation en section. L'épaisseur du dépôt réalisé avec la plus forte charge est supérieure avec un taux de dépôt 6 à 7 fois supérieur, pour une charge en poudre multipliée par 3.

L'influence de la charge en poudre de la suspension sur l'architecture des dépôts peut être expliquée en termes d'énergie disponible dans le plasma. Avec une charge plus grande, cette énergie est insuffisante pour assurer le bon traitement de toutes les particules.

De plus, la phase liquide de la suspension est de l'eau. Cette dernière requière trois fois plus d'énergie qu'une phase liquide alcoolique pour être vaporisé :  $2257 \text{ kJ.kg}^{-1}$  pour l'eau contre  $841 \text{ kJ.kg}^{-1}$  pour l'éthanol.



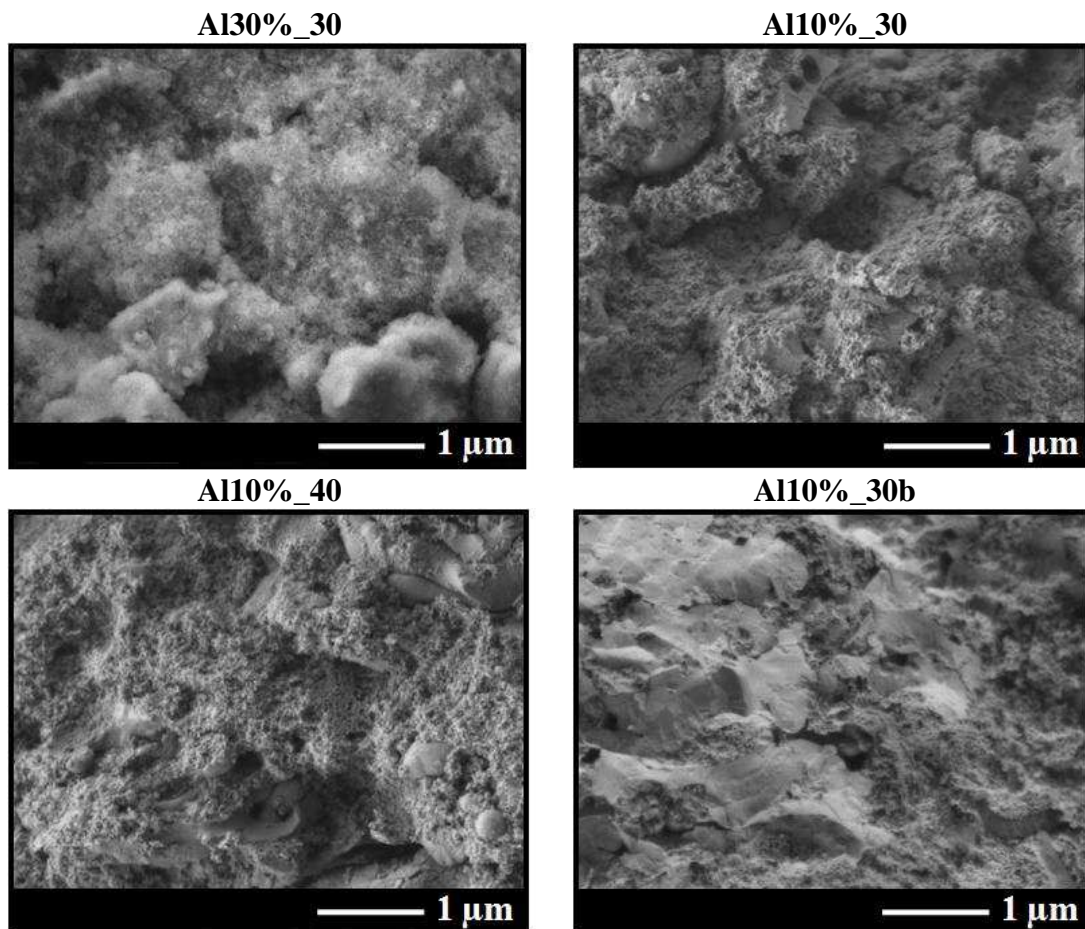
**Figure 29 : Sections des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  issus de la suspension industrielle**

❖ L'étude de la distance de projection

Pour une suspension identique de charge en poudre de 10% projetée avec les mêmes paramètres plasma mais avec deux distances de tir différentes (30 et 40 mm), les zones non cohésives (observées en section) augmentent avec l'accroissement de la distance de projection. Pour 30 mm (Al10%\_30), le dépôt contient davantage de particules fondues et étalées. Cependant l'enthalpie massique est insuffisante pour les traiter complètement. Pour 40 mm (Al10%\_40), le dépôt est moins cohésif du fait de la faible inertie des particules à l'impact de part une distance parcourue plus grande. En effet, il a déjà été présenté que la



vitesse moyenne des particules chute assez rapidement en sortie de jet avec la diminution en taille de celles-ci.



**Figure 30 : Fractures des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  issus de la suspension industrielle**

❖ *L'influence de l'enthalpie*

Pour une même charge en poudre, une même distance de projection, mais pour une enthalpie massique supérieure, le changement de structure est davantage marqué. Pour une enthalpie massique plus forte (Al10%\_30b), les zones décohésives ont presque disparu en totalité du dépôt (absence d'arrachements sur les vues en section). La différence est d'autant plus nette sur les fractures. Les particules traitées, fondues et étalées composent le dépôt, sans défauts d'empilement. Pour traiter l'alumine, il faut une forte énergie disponible du fait de sa grande chaleur spécifique ( $900 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et température de fusion ( $2\,320 \text{ K}$ ). C'est pourquoi l'accroissement de l'enthalpie massique permet de mieux traiter les particules  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tout en évaporant efficacement le solvant aqueux de la suspension pour obtenir une structure de particules traitées.

❖ La comparaison de la microstructure des dépôts avec celles des revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$  précédents réalisés avec une poudre AKP30 de 300 nm : effet de la taille de la poudre

Si la microstructure du dépôt A110%\_30b, réalisé avec la plus forte enthalpie massique, est comparée avec celle d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisé avec une poudre AKP30 de 300 nm (cf. manuscrit), la différence est marquée. Pour ce dernier, les éléments en présence sont des lamelles, des particules circulaires (resolidifiées ou mal étalées) et des particules non traitées. Par contre, pour le dépôt réalisé avec une taille de particules plus petite (10 nm), la microstructure est plus compacte, lissée sans présence de lamelles ou de structures granulaires distinctes. Les limites et bordures des différents éléments sont difficilement discernables. L'explication est la taille des particules initiales. En diminuant les dimensions de la poudre, la structure du dépôt résultant est plus fine et plus dense, avec des tailles de défauts encore plus petites.

#### **I.4. La composition des dépôts**

Les analyses de phase révèlent des diagrammes de diffraction des rayons X similaires pour chaque dépôt (cf. Figure 31) avec la présence des phases  $\delta$  et  $\gamma$  de l'alumine. De plus, ces diagrammes sont très similaires à celui de la poudre de départ (cf. Figure 28).

Comme dans les cas précédents, la phase habituellement rencontrée en projection conventionnelle est  $\gamma$ . Ici, quels que soient les paramètres et la charge, les diagrammes sont comparables. La présence des phases  $\delta$  et  $\gamma$  est compréhensible dans le cas d'une charge massique élevée car le dépôt est composé de particules non traitées qui ont conservées leur phase initiale. A l'opposée, le dépôt réalisé avec une charge plus faible et l'enthalpie massique la plus grande, c'est-à-dire celui qui est composé d'une structure compacte et lisse de particules bien traitées, possède la même composition. Le traitement thermique des particules est supérieur mais au final le spectre de diffraction est similaire. Donc les phases en présence ne peuvent pas être expliquées en termes d'infondus car ce n'est pas du tout le cas. L'explication pourrait être la même qu'en projection conventionnelle APS avec la trempe de l'alumine et donc la solidification sous forme  $\gamma$ . Mais pour les dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés avec la poudre AKP30 de 300 nm (cf. manuscrit), la phase  $\alpha$  prédomine. Si les informations des différentes analyses de composition des dépôts des études menées jusqu'à présent sont regroupées, il apparaît à chaque fois que la phase de la poudre initiale se retrouve en plus ou moins grande partie dans le dépôt. Plus la taille des particules diminue et plus la composition en phase semble conservée : aucune trace de phase  $\alpha$  avec la poudre nanométrique.

Dans le cas des dépôts à base de poudre  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , une hypothèse introduite était le recuit des dépôts du fait du fort flux de chaleur, qui induirait une transformation des phases de l'alumine en  $\alpha$ . Mais comme il vient de l'être constaté, à partir d'une poudre  $\gamma$  /  $\delta$ , la composition du dépôt ne souligne aucune trace de la phase  $\alpha$ , donc cette hypothèse peut être abandonnée.

Une autre hypothèse serait l'absence de trempe à l'impact du fait du fort flux de chaleur tout au long du parcours thermique des particules jusqu'au substrat empêchant les transformations de phase. Plus le taux de refroidissement des particules à l'impact est grand, et plus la quantité de phase  $\gamma$  est élevée. Le taux de refroidissement dépend de la surface d'échange à l'interface entre une lamelle et le substrat ou la lamelle déposée précédemment, ainsi que de la résistance thermique de contact à l'interface. Cette dernière est associée au refroidissement des lamelles. Plus la lamelle va être étalée, plus la surface de contact à l'interface sera grande, moins la résistance de contact sera importante, et donc au final le taux de refroidissement des lamelles sera favorisé. Précédemment, la structure des dépôts réalisés avec deux tailles de particules différentes a été comparée. Il est apparu que pour une taille de particules de 300 nm, la structure était lamellaire, voire granulaire. Ainsi, pour la structure granulaire, les résistances thermiques de contact sont plus grandes et le taux de refroidissement plus faible. La phase  $\gamma$  n'est donc pas favorisée, et la phase  $\alpha$  initiale est conservée, comme le montre Tarasi et al. [1]. Avec des particules de dimensions de 10 nm, la structure est complètement différente. Elle est plus cohésive sans lamelles discernables, propice à une vitesse de refroidissement plus élevée, et donc favorable à la phase  $\gamma$ . Cependant, il a été auparavant vu que la résistance thermique de contact ne semblait pas prépondérante dans l'influence sur les changements de phase.

Une autre hypothèse déjà abordée précédemment ne peut être écartée. C'est l'effet de raréfaction due à la petite taille des particules. Quand la taille des particules devient très petite, l'effet Knudsen intervient [2] et le transfert thermique du plasma vers la particule est limité [3]. Quand la dimension des particules immergées dans le plasma devient du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des espèces de celui-ci, les collisions entre les espèces présentes sont moins nombreuses que celles avec la surface. De ce fait, des discontinuités en température sont développées à la surface des particules. Ainsi la phase  $\alpha$  ou  $\gamma$  est conservée dans le cas des dépôts issus des poudres de 300 nm et 10 nm.

Tous ces différents procédés doivent entrer en jeu avec une contribution de chacun qui est encore inconnue.

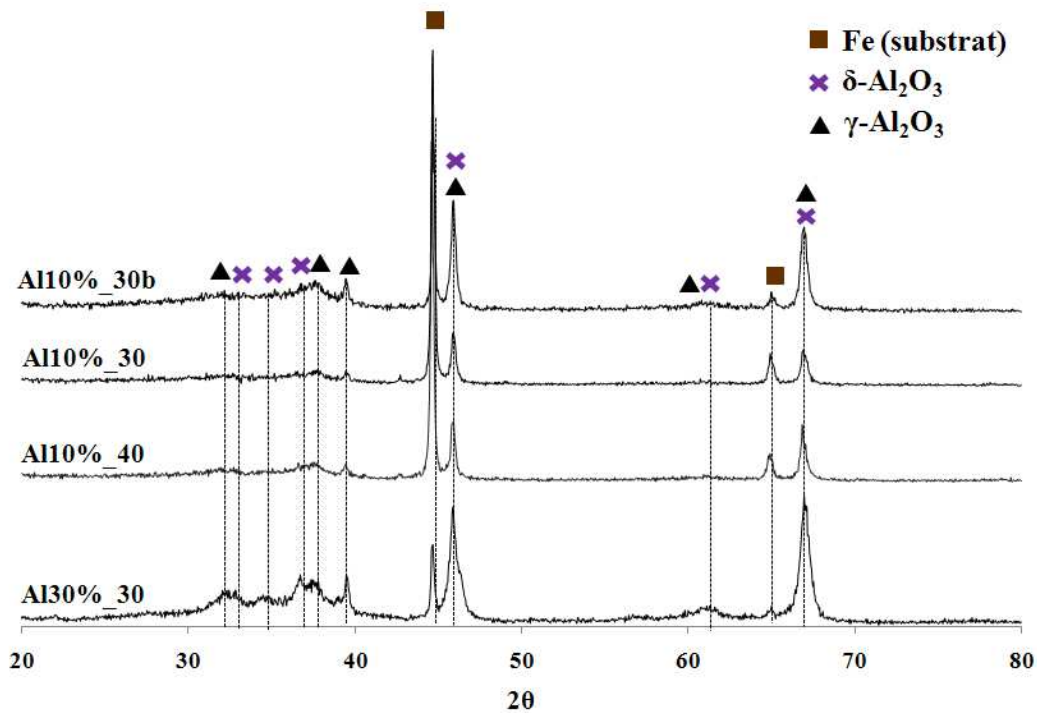


Figure 31 : Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés avec la suspension industrielle

**Références : Dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à structure sub-micrométrique réalisés par SPS à partir d'une suspension industrielle de particules nanométriques**

1. F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, C. Moreau, Phase formation and transformation in alumina/YSZ nano-composite coating deposited by Suspension Plasma Spray process, *J. Therm. Spray Technol.*, 19(4) (2010), pp. 787-795
2. E. Pfender, Heat and momentum transfer to particles in thermal plasma flows, *Pure Appl. Chem.*, 57(9) (1985), pp. 1179-1195
3. X. Chen, E. Pfender, Effect of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 3(1) (1983), pp. 97-113

## **Annexe VI : Réalisation de dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3$ épais supérieurs à 50 $\mu\text{m}$ par SPS**

Dans les parties précédentes, pour l'étude tribologique des couches, une difficulté est apparue en matière de quantification de l'usure des couches. Les tests ont été effectués avec une charge de 2 N. Pour les meilleurs revêtements, il est apparu que cette charge était plutôt insuffisante pour différencier rigoureusement deux dépôts résistants à l'usure. En effet, le taux d'usure était proche de l'ordre de grandeur de l'écart type. Des tests furent alors faits avec une charge plus élevée mais les revêtements furent usés avant que le coefficient de frottement ne s'établisse. Donc le seul moyen de remédier à cette problématique est d'augmenter l'épaisseur des revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Sur un substrat XC38 poli, au bout de 2 min de projection, du fait des forts flux thermiques imposés, le tir doit être stoppé afin de ne pas développer des contraintes trop importantes qui lors du refroidissement, feraient "exploser" le dépôt, notamment du fait du développement d'une couche d'oxyde sur la surface du substrat lors du préchauffage. Pour éviter ce désagrément, deux options se dégagent :

- ✓ apporter une certaine rugosité au substrat afin d'augmenter l'accroche mécanique du revêtement, permettant de réaliser des dépôts en un seul tir supérieur à 2 min ;
- ✓ réaliser une succession de tirs de 2 min avec refroidissement entre chaque étape.

Les deux options vont être étudiées. Des dépôts vont être réalisés sur substrats rugueux et polis, et pour cas un tir continu et une succession de tirs seront testés.

### **I. La comparaison substrat sablé / substrat poli**

Les deux torches de laboratoire et industrielle ont été utilisées pour la réalisation de revêtements épais. L'enthalpie massique choisie est de  $12 \text{ MJ.kg}^{-1}$ . Le Tableau 3 présente les autres paramètres de projection plasma. Pour les essais de succession de tirs, le dépôt de l'étape précédente est préchauffé à  $200^\circ\text{C}$  avant de réaliser la couche suivante.

**Tableau 3 : Paramètres opératoires des projections**

Substrat	XC38 sablé Ra = 2,8 $\mu\text{m}$		XC38 poli Ra = 0,07 $\mu\text{m}$	
Distance de projection (mm)	30			
Torche / $\varnothing_{\text{tuyère}}$ (mm)	Labo / 6		F4MB / 6	
Gaz plasmagènes ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Ar (30) He (30)		Ar (40) He (20)	
Intensité (A)	600		500	
Tension (V)	32	32	44,7	44,7
Enthalpie massique ( $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	11,5	11,5	12,2	12,4
Préchauffage ( $^{\circ}\text{C}$ )	200 $^{\circ}\text{C}$			
Temps	4 min 30 s	3*2 min 30 s	2 min	4*2 min
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	55,3 $\pm$ 4,8	104,8 $\pm$ 16,0	28,5 $\pm$ 2,2	114,6 $\pm$ 9,0
Ra ( $\mu\text{m}$ )	6,49 $\pm$ 0,52	9,45 $\pm$ 0,50	2,41 $\pm$ 0,22	7,85 $\pm$ 0,44

Avec un substrat sablé, le dépôt présente une structure hétérogène avec de nombreux défauts d'empilement telles que des cheminées (cf. Figure 32). Le dépôt réalisé en plusieurs étapes se construit sur les défauts se créant au fur et à mesure de sa réalisation et qui s'amplifient de plus en plus. Dans le cas d'un substrat poli, le dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisé par la succession de tirs de 2 min est dendritique avec une porosité ouverte prépondérante. Sur les premiers micromètres, le dépôt est relativement dense comme son homologue réalisé en seulement 2 min. Mais au-delà, le développement des imperfections se produit.

Ces essais ont montré la difficulté de réaliser un revêtement épais et dense en plusieurs étapes avec un temps de latence entre chaque tir pour le refroidissement, et cela quel que soit l'état de surface du substrat. Pour le revêtement réalisé en 3 étapes sur substrat poli des cheminées se créent assez rapidement. Arrêter le tir et le reprendre après avoir attendu le refroidissement favorise leur développement. La structure est similaire à celle obtenue par Oberste-Berghaus et al. [1] (cf. Figure 33). Dans le cas d'un substrat sablé, la structure du dépôt est conservée tout au long du tir avec les défauts d'empilement.

Pour éviter les contraintes résiduelles lors du refroidissement, il est nécessaire de stopper le tir pour éviter la destruction du dépôt sur substrat poli. Pour une bonne adhésion des dépôts, la rugosité du substrat doit être adaptée afin d'avoir une certaine rugosité, la plus petite possible, pour laquelle il est possible de réaliser un revêtement épais ( $> 50 \mu\text{m}$ ) sans avoir à arrêter le tir et à le reprendre. La rugosité ne doit pas être trop forte afin d'éviter les défauts d'empilements dès le départ comme il l'a été observé.

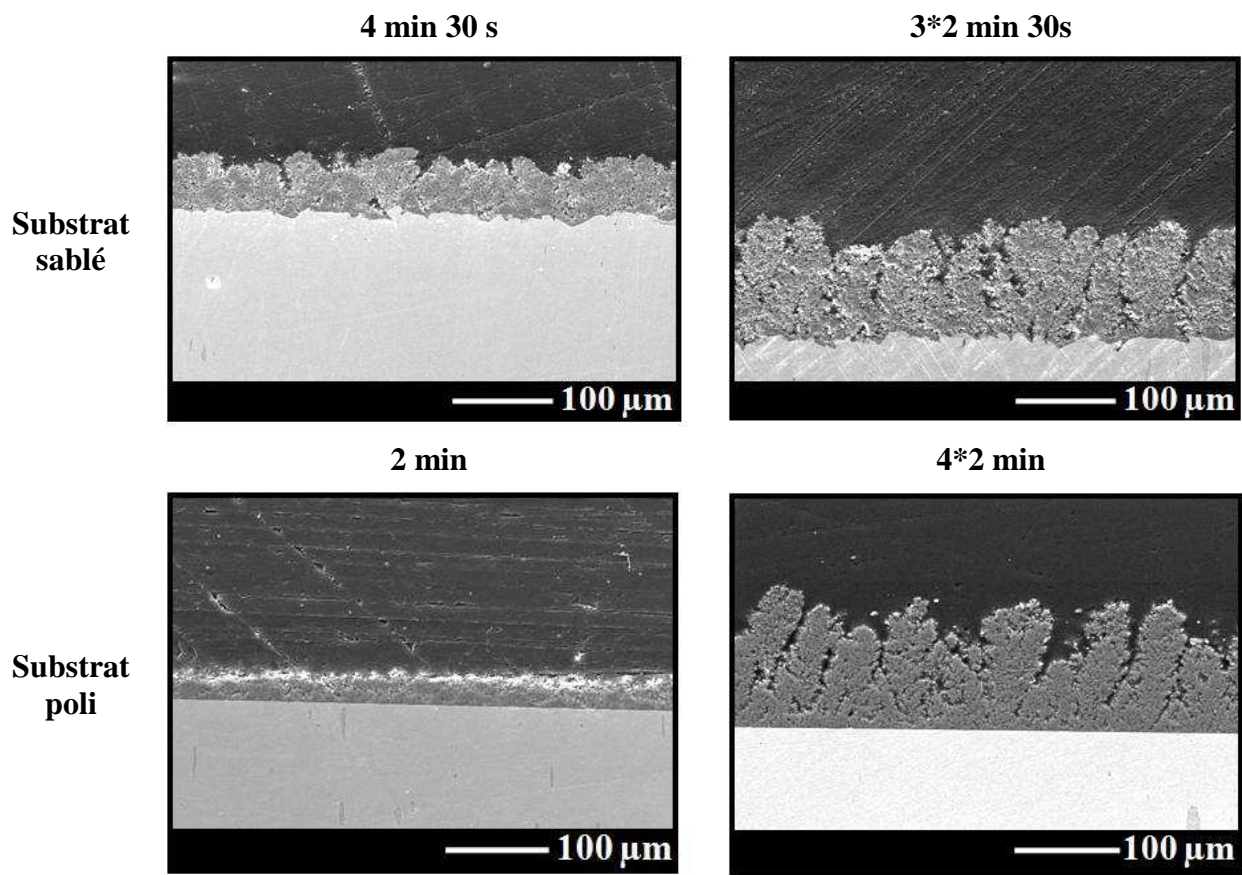


Figure 32 : Section des dépôts épais  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisés avec différents états de surface du substrat

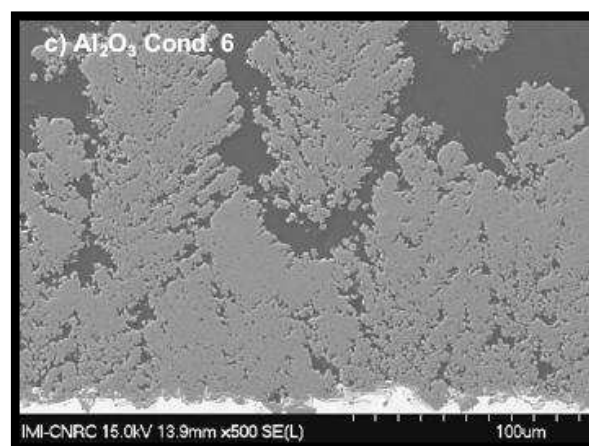


Figure 33 : Dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par projection de suspension d'Oberste-Berghaus et al. [1]

## **I.1. L'étude de la rugosité du substrat et de son influence sur la structure des dépôts $Al_2O_3$ SPS**

Cette étude consiste à déterminer à partir de quel ordre de grandeur la rugosité devient trop forte et crée des défauts d'empilement. Des substrats ont été préparés avec différents états de surface, soit par polissage, soit par sablage, les deux créant une rugosité à une échelle différente. Les conditions d'élaboration des dépôts sont présentées dans le Tableau 4.

Dans un premier temps, une gamme de rugosité est sélectionnée d'un état poli miroir de  $Ra = 0,1 \mu m$  à une surface faiblement sablée de  $Ra = 1,9 \mu m$  afin d'observer les premières tendances. Les dépôts sont présentés sur la Figure 34 et sont réalisés dans la condition de projection 1 (tir de 4 min et enthalpie massique du plasma de  $11,9 MJ.kg^{-1}$ ).

**Tableau 4 : Paramètres opératoires de la projection de suspension**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Substrat</b>	XC38		
<b>Distance de projection (mm)</b>	30		
<b>Torche / <math>\varnothing_{tuyère}</math> (mm)</b>	F4MB / 6		
<b>Gaz plasmagènes (NL.min<sup>-1</sup>)</b>	Ar(40) He(20)	Ar(30) He(30)	Ar(40) He(20)
<b>Intensité (A)</b>	500	600	600
<b>Tension (V)</b>	44,2	42	46,3
<b>Enthalpie massique (MJ.kg<sup>-1</sup>)</b>	11,9	16,8	15,7
<b>Temps de projection (min)</b>	4	8	10
<b>Température de préchauffage (°C)</b>	200		

A partir d'une rugosité de  $1,0 \mu m$ , les couches présentent une allure de cheminées. Cependant, les dépôts contiennent tous des porosités et un état de surface assez accidenté.

Six nouveaux dépôts sont donc réalisés à plus forte enthalpie massique (cf. Tableau 4, condition 2 et 3) sur des substrats de rugosité allant de  $0,2$  à  $3,1 \mu m$  (cf. Tableau 5). Pour les rugosités de  $0,2$  à  $0,5 \mu m$  (condition 2), il s'avère qu'à l'issue de la projection, les dépôts n'ont pas résisté au relâchement des contraintes résiduelles liées au refroidissement. L'analyse d'une fracture d'un des dépôts (cf. Figure 35) montre que des cheminées se sont développées. Les premiers micromètres du dépôt sont denses sans aspect granulaire. Après  $3 \mu m$  d'épaisseur, les lamelles se distinguent.



Tableau 5 : Rugosités des différents substrats avant dépôt

	A	B	C	D	E	F
Ra substrat ( $\mu\text{m}$ )	0,2	0,3	0,5	0,8	2,2	3,1

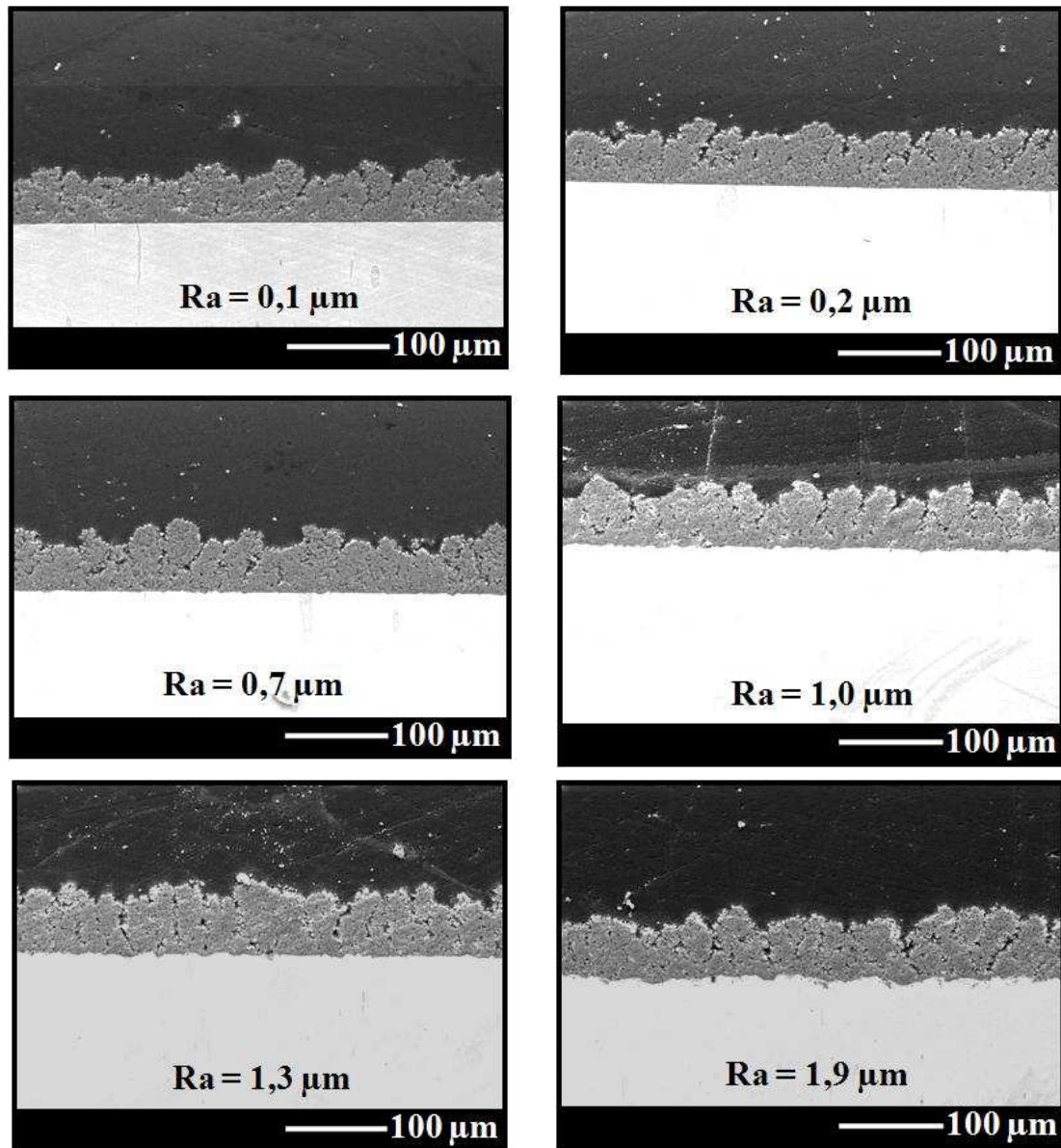
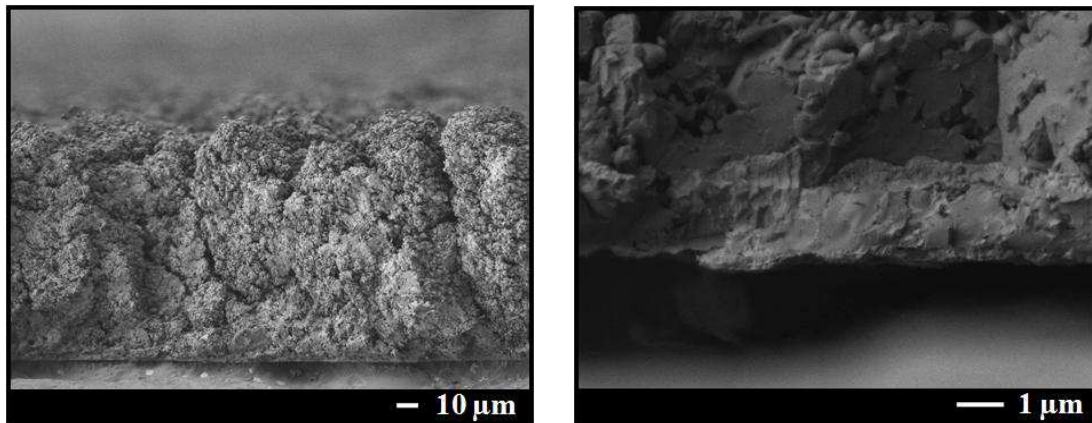
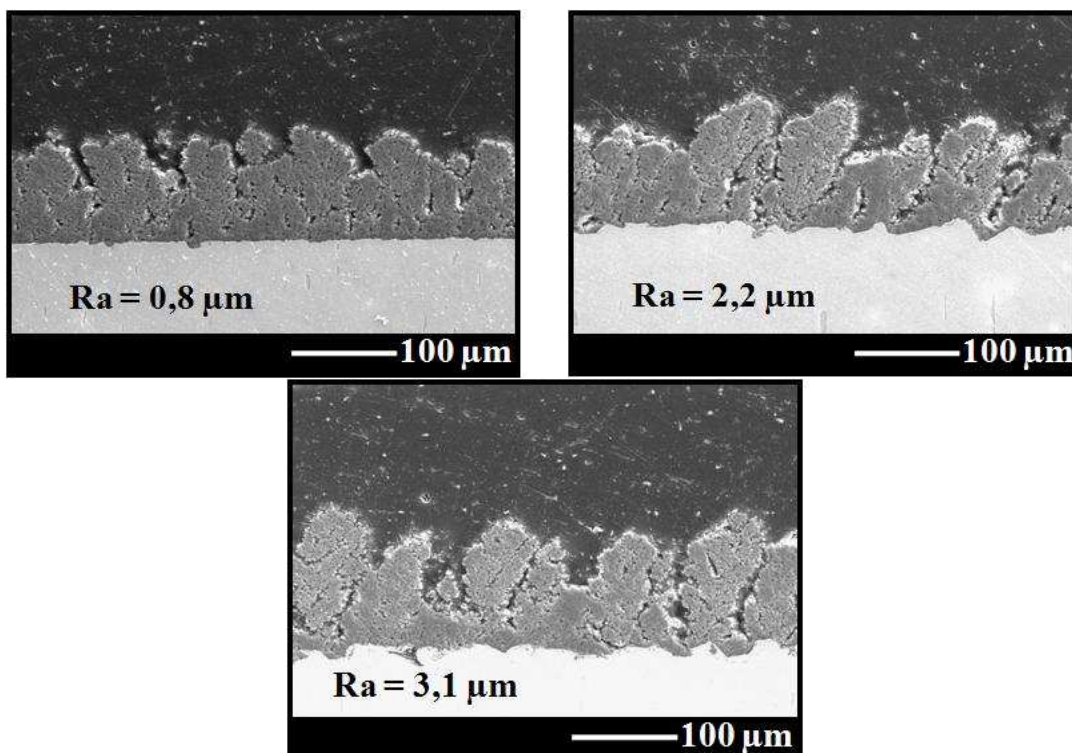


Figure 34 : Sections des dépôts réalisés sur des substrats de rugosité croissante (condition 1)



**Figure 35 : Fractures du dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (condition 2)**

A partir d'une rugosité de  $0,8 \mu\text{m}$  (condition 3), les différents dépôts ont tous adhéré. La rugosité était suffisante. Par contre, la structure des dépôts est décohésive avec des porosités et des défauts d'empilement (cf. Figure 36). C'est surtout le cas pour les rugosités de substrat supérieures à  $2 \mu\text{m}$  pour lesquelles les défauts commencent à la surface du substrat ce qui montre que dans ces conditions de tir, le substrat sablé n'est pas compatible à la conception d'un dépôt dense. Sur le substrat le plus lisse ( $0,8 \mu\text{m}$ ), les défauts apparaissent en cours de projection.



**Figure 36 : Sections des dépôts réalisés sur des substrats de rugosité croissante (condition 3)**

**Références : Réalisation de dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  épais supérieurs à 50  $\mu\text{m}$  par SPS**

1.J. Oberste Berghaus, S. Bouaricha, J. G. Legoux, C. Moreau, Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nanoceramics, Thermal Spray: Explore its potential, Ed. E. Lugscheider, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, Allemagne, (2005), pp. 512-518



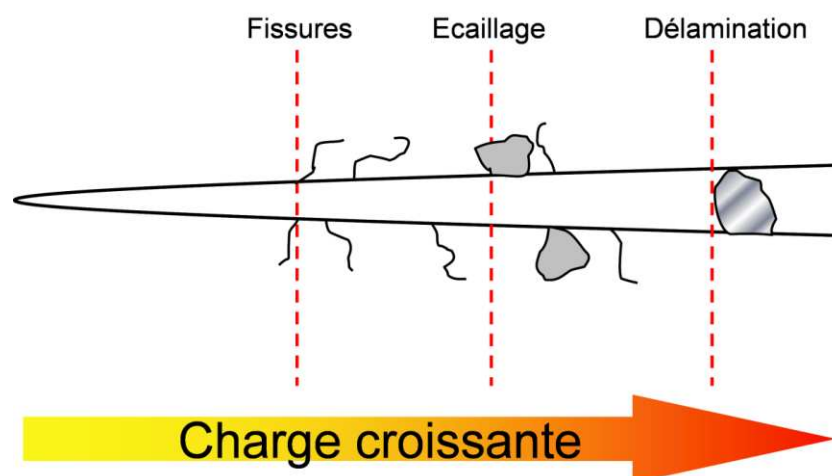
## **Annexe VII : Caractérisations mécaniques par Scratch Test des revêtements réalisés par SPS**

### **I. Le principe**

Le dispositif permet de caractériser les propriétés mécaniques de surface des films et dépôts fins : adhésion, fracture, délamination et déformation. Il peut être utilisé pour les revêtements industriels : semi-conducteurs, optique, automobile. La capacité de l'appareil à caractériser le couple substrat / dépôt et à quantifier les paramètres tels que les forces de frottement et d'adhésion, en utilisant une variété de méthodes complémentaires.

Le principe est la génération d'une force contrôlant la rayure formée par une pointe en diamant sur un échantillon. La pointe, de type Rockwell C en diamant, vient rayer la surface sous une charge constante ou progressive. A une certaine charge critique, le dépôt commence à s'effeuiller. Ces charges critiques sont détectées précisément par le biais d'un capteur acoustique attaché au bras de la charge et d'un microscope vidéo. La charge critique est utilisée pour quantifier les propriétés adhésives.

Tout au long de la rayure, le dépôt va réagir en plusieurs étapes au fil de la montée en charge (cf. Figure 37). La première charge critique va correspondre à l'apparition de dommages le long des côtés de la trace de la rayure. Ensuite, les premières fissures apparaissent, puis l'écaillage du dépôt. Au final, si la force max est suffisante, le dépôt est délaminé complètement.



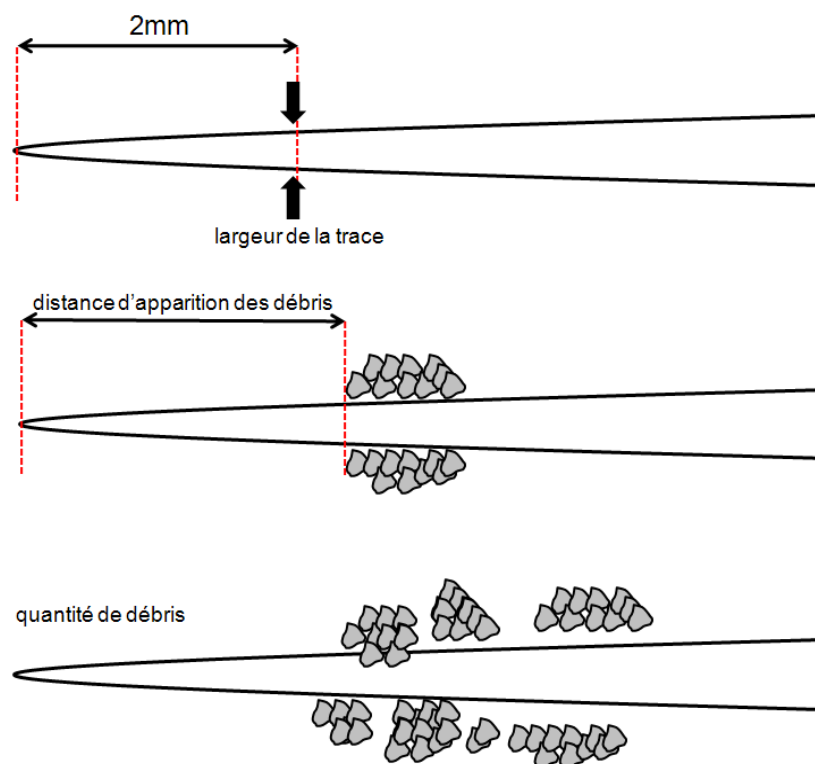
**Figure 37 : Evolution des dégradations du dépôt avec la montée en charge**

Afin de caractériser mécaniquement les revêtements et notamment la ténacité, des rayures sont effectuées sur les différents dépôts. L'état de surface de ceux-ci ont été polis pour qu'ils possèdent tous le même. Sur une distance de 1cm, une charge croissante de 1 à 50 N est appliquée avec un pas de  $5 \text{ N.mm}^{-1}$ .

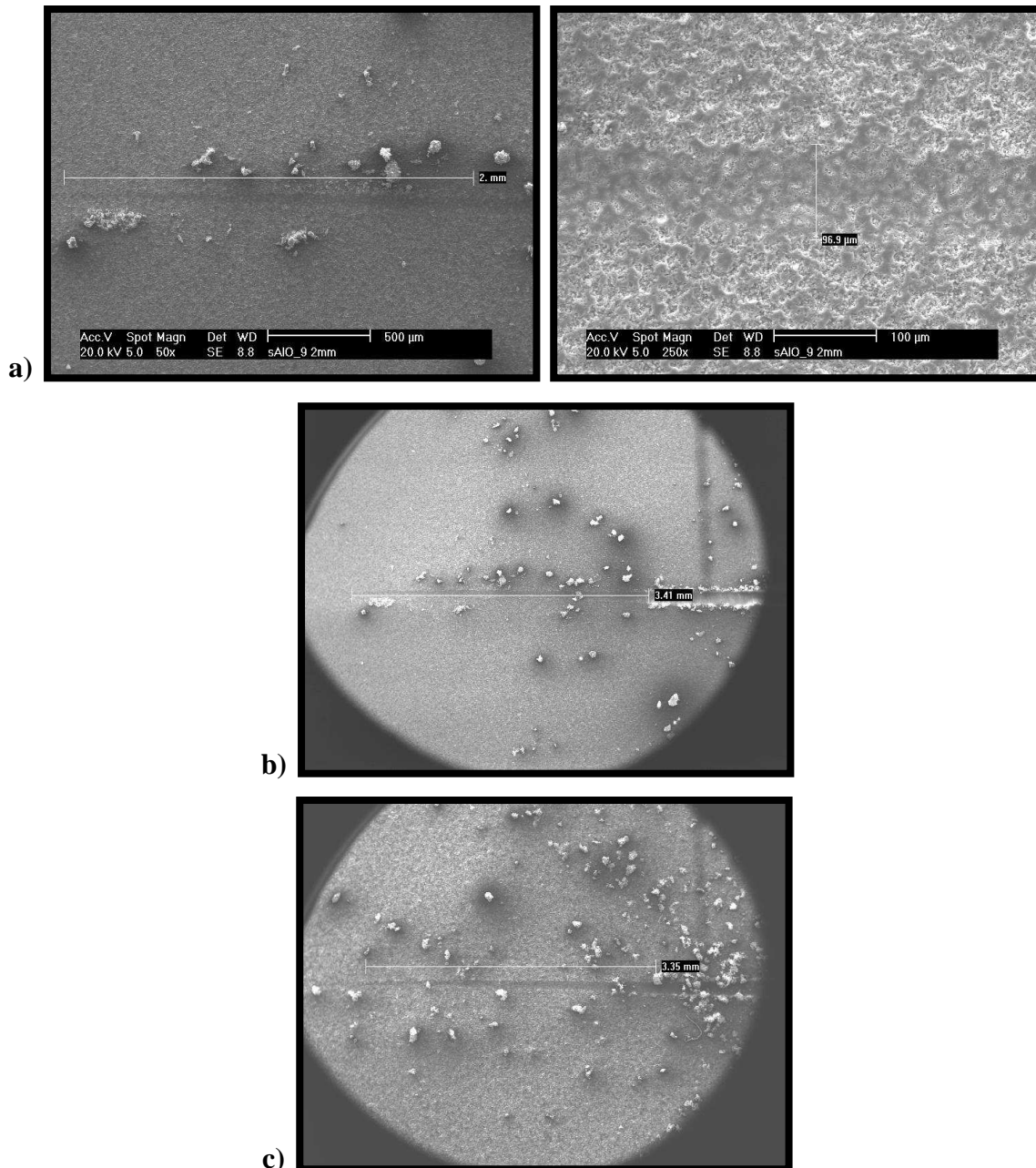
Pour pouvoir comparer les différents résultats, il faut trouver un critère. Compte tenu des différentes épaisseurs, le critère de perforation du dépôt ne peut être retenu. Aussi, du fait de la nature des matériaux céramiques, le critère d'apparition des premières fissures ne peut être pris en compte. C'est pourquoi, je me suis intéressé aux critères suivants, représentés schématiquement sur la Figure 38 :

- ✓ apparition des premiers débris en périphérie de la trace ;
- ✓ observation de la quantité de débris autour de la rayure ;
- ✓ largeur de la rayure au bout d'une certaine distance.

L'ensemble de ces analyses est effectué ensuite par observation et mesure avec un microscope électronique à balayage. La Figure 39 présente des exemples d'observations et de mesures effectuées.



**Figure 38 : Schémas des critères qualitatifs de l'essai scratch test**



**Figure 39 : Critères des essais scratch test a) largeur de la trace à 2mm, b) distance des premiers débris et c) observation de la quantité de débris (MEB)**

## **II. Les résultats**

Avant d'effectuer les tests, l'ensemble des échantillons ont été polis afin d'avoir une rugosité de surface similaire et proche de  $0,5 \mu\text{m}$ . Le mieux serait d'obtenir un état poli miroir pour observer l'apparition de fissures notamment mais ce ne fut pas possible du fait des différences de cohésion des dépôts (certains s'usent plus ou moins vite) et des différentes épaisseurs (il faut qu'il reste suffisamment de dépôt pour le test).

L'ensemble de ces critères apportent ne corroborent pas de façon pertinente et significative les résultats des tests tribologiques. Les états de surface des dépôts sont une difficulté majeure. Un état poli miroir permettrait une meilleure précision des mesures. En effet, il est difficile de repérer le début de la rayure qui sert de repère pour les mesures. Une charge initiale plus forte serait une bonne idée mais il ne faut pas que les dépôts soient rapidement percés. La montée en épaisseur des revêtements résoudrait tous ces problèmes : polissage, charge appliquée, etc.



## **Annexe VIII : Additional documents in English**

### **I. Preamble**

Green house gases (GHGs) emissions related to the human activity are partly responsible of climate global warming (CGW) [1]. For example, in 2004, Worldwide GHG emissions due to transportation were 23% of the total, whose 3/4 due to combustion engine vehicles [2]. Figure 40 shows the continual increase in these emissions during last years. They come mainly from fossil fuels use. The impact of the increase amount of these gases on the atmosphere is named CGW, due to the rise in the mean temperature on Earth surface. According to Figure 41, since a hundred years, different conclusive elements fit with global warming, as the snow thickness decrease or the sea level increase, among other examples. So, it is absolutely required to limit the GHG emissions in the atmosphere. Until the development on a large scale of sustainable production systems by 2030 [3], such as for example solid oxide fuel cells (SOFCs), fossil fuels will remain the major source of energy. It is the case of transportation sector where the main fossil resource, oil, provides 95% of the energy used. The automotive consumption takes a great part in GHG emissions. To reduce them, an engine efficiency increase is required. In this way, a significant value can be advanced: 10 to 30% of the energy produced in the world is wasted by friction. To remedy this problem, the study of tribological systems is relevant.

The term “tribology“ was introduced first in 1966 by H. Peter Jost to describe a group of linked research fields (lubrication, physic, metallurgy, chemistry, etc) for which no terminology did exist at that time [5]. Tribology considers mainly friction, wear and lubrication sciences. Friction is nevertheless the main cause of energy loss in mechanical systems. A better control of friction would permit energy saving since, once again, it is estimated that a third of energy is wasted to overcome friction in the world. For example, in automotive combustion engines, friction is responsible of about 50% of the total energy losses. Reducing friction is hence a major issue. Moreover, most of the time, friction is linked to wear which is one of the major causes of performance losses, even equipment destruction. Any reduction in wear leads to high savings in materials, but also contributes to environment saving by limiting the particle emissions which can be harmful on the one hand, and to limit the equipment repair on the other hand. Lastly, the wear decrease has a direct impact on

mechanisms reliability and longevity. A better operation safety, a decrease in wasted energy and an increase in renewal times of worn systems could be possible. Actually, one of the most effective ways known to reduce friction and control wear is the modification of the characteristics of friction surfaces. The study of these various concepts is commonly named **surface engineering**. Contact surfaces of systems are modified either by conversion treatments of surfaces (carburizing, etc), either by covering treatments with coatings.

In the case of automotive combustion engines, the development about twenty years ago of the Nikasil type coatings [6], nickel matrix composite coatings produced by electrolysis containing micrometer-sized SiC particles, was the first significant action to raise this technological challenge. Nowadays, new orientations appear in tribological coatings:

➤ coating structural scale decrease, from the micrometer-sized scale to sub-micrometer-sized and nanometer-sized scale, and composite coatings development [7,8]. Nanomaterials are an incontrovertible research topic in this field. Their technical potential is not any more to prove even if their large scale implementation, besides the society agreement and their potential harmfulness, induces some technological issues to be solved. By decreasing the structural scale, materials properties such as toughness, thermal diffusivity, etc are improved [9]. Many surface treatment processes [10] can be employed to manufacture nanostructured coatings such as thermal spraying, electrodeposition, PVD, Sol-Gel, etc. An example related to tribology is the embedding of nanometer-sized hard particles into a matrix [11,12] which generally leads to the improvement in wear resistance. One explanation is the increase in atoms concentration along grain boundaries which increases toughness [13];

➤ the substitution of the metallic matrix by ceramic one in order to increase on the one hand system operating temperatures, and on the other hand the limitation in the dissemination of heavy metal scraps resulting from coatings wear [14]. The metallic particles emitted by combustion engine exhaust come from the combustion (fuel, lubricant) or the wear of surfaces themselves [15];

➤ the decrease in tribological contact lubrication by a fluid since the synthetic oils, the most used in modern engines, are synthesized from fossil fuels. For example, according to the French Professional Center of Lubricants (CPL) data, the lubricant overall consumption on the French domestic market in 2007 was 770.841 tons [16]. In addition to the synthesis of these oils, their disposal (in the best case) or their dump (in the worst case) impact durably the environment. Decreasing the oil consumption would obviously reduce the environmental impact.

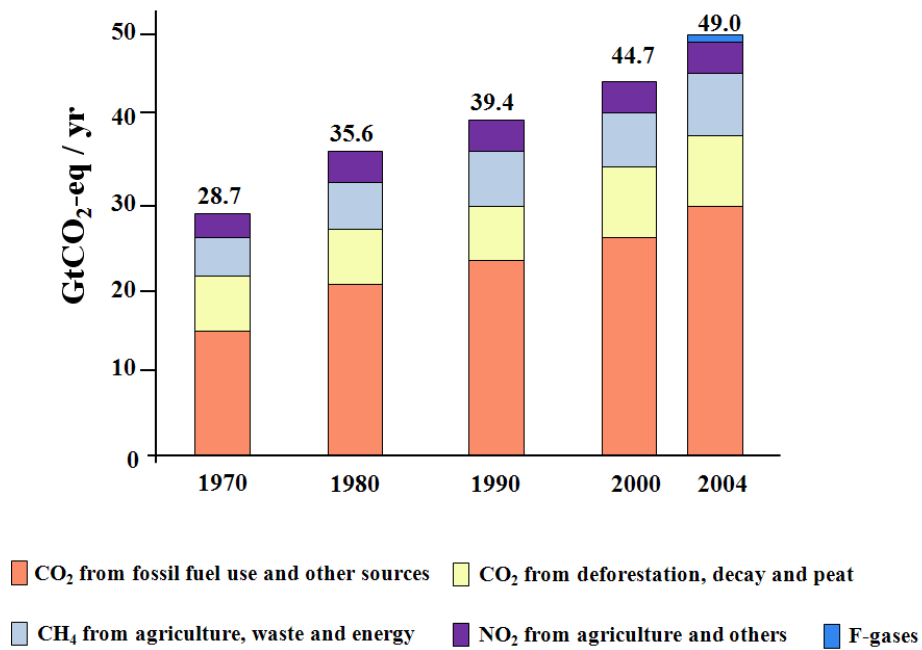


Figure 40: Annual GHG emissions from 1970 to 2004 [4]

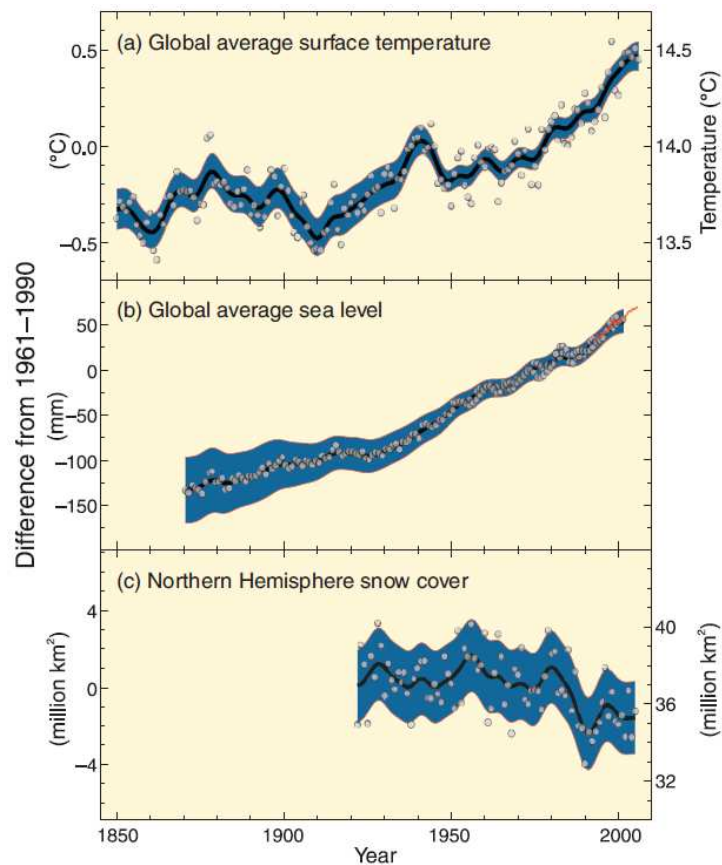


Figure 41: Modifications observed according to (a) mean temperature, (b) sea mean level and (c) snow cover of North Hemisphere from march to april, 1850 to today [4]

Thermal spraying is today a process adapted to this general context. Indeed, it permits to manufacture coatings with a large range of compositions (ceramic, polymers, etc), architectures (composite) and sizes (micrometer-sized or nanometer-sized). In particular, suspension plasma spraying (SPS) is a process allowing to manufacture finely-structured coatings [17,18]. The principle is the injection of a stabilized suspension (composed of a liquid, solid particles which will constitute the coating and a dispersant) in a thermal plasma jet. The liquid is quickly vaporized, and the particles are heated and simultaneously accelerated towards a substrate where they impact, spread and solidify to form lamellae, the stacking of which forms a coating [19]. It is this process which was considered and studied in this work.

Among ceramics, alumina is one of the most abundant ones on Earth and the most used. It was widely studied and is manufactured on a large scale. So this is an inexpensive material. This is why alumina was selected as the demonstrative material in this work. Alumina is usually employed for various tribological applications because of its good abrasive wear resistance. But alumina is not adapted to coatings requiring a good behavior towards friction, because of its high friction coefficient against all other materials.

This work is registered in a research program aiming at improving the tribological behavior of coatings applied on car engine parts. The objectives are:

- ✓ to discriminate the effect of the structural scale of alumina coatings on their tribological behavior;
- ✓ to optimize the operating parameters to manufacture  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings by suspension plasma spraying from the tribological application point of view;
- ✓ to improve the tribological performances of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings by the incorporation of one or more secondary phases in the alumina matrix (composite coatings);
- ✓ to study the various physical and chemical processes encountered in suspension plasma spraying relating to coating structure and composition.

This Ph.D. typescript is thus organized in 4 parts.

➤ The first part is related to the presentation of the context of the study, namely the impact of tribology nowadays, the existing surface treatment processes, the tribologically

performant materials used in industry and the current research orientations. The implemented suspension plasma spraying process will be also exposed as well as the materials considered.

➤ The second part describes the plasma spraying equipments used, the analysis and measurement devices as well as the different experimental set-ups.

➤ The third part relates at first the effect of the structural scale of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings manufactured by plasma spraying on their tribological properties (dry mode), in particular the friction coefficient and the wear rate. Two processes of plasma spraying were considered: conventional atmospheric plasma spraying (APS) to manufacture micrometer-sized structure coatings (used as reference in this study), and suspension plasma spraying (SPS) for sub-micrometer-sized structure coatings. In addition, this section is also devoted to the optimization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings to maximize their performances by studying effects of operating parameters such as the spraying distance, the plasma mass enthalpy, the plasma forming gases, etc.

➤ The fourth part presents different composite coatings manufactured from an optimized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix by the incorporation of other ceramics as secondary phases in order to improve the tribological performances.

The conclusions of this work as well as the perspectives are addressed in the final conclusion.

## **II. Conclusions and perspectives**

During this work, ceramic coatings were manufactured by suspension plasma spraying (SPS). This process allowed manufacturing layers characterized by different microstructure scales and compositions. The first objective of this study was to manufacture tribological coatings and characterize their friction coefficients and wear rates. The approach that was implemented is summarized in Figure 42.

Table 1 intends to schematically summarize the main results obtained. It was demonstrated that by decreasing the structural scale from the micrometer scale down to the sub-micrometer one, the tribological properties of coatings manufactured by suspension plasma spraying were improved.

Regarding the optimization of the suspension plasma spraying process, it appeared that the performances are increased by manufacturing coatings at short spray distance (30 mm).

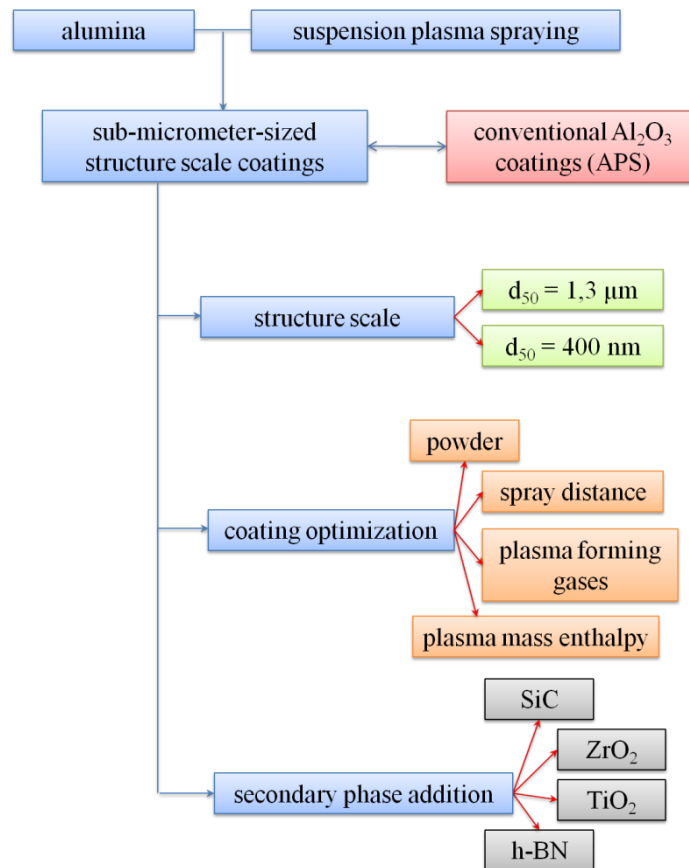


Figure 42: Approach conducted during the work

Table 1 : Summary of main results obtained

	friction coefficient	wear rate
↘ structure scale	➔	➔
↘ spraying distance	➔	➔
↘ powder size distribution	⊘	➔
↘ mass enthalpy	➔	➔
+ TiO <sub>2</sub>	➔	➔
+ SiC, ZrO <sub>2</sub>	➔	➔

⊘ no change    ➔ decrease    ➔ increase

Then, it is necessary to select a powder with a narrow particle size distribution in order to have a more cohesive coating and thus a better wear resistance. Moreover, plasma mass enthalpy must be sufficient to treat all injected particles.

Lastly, the manufacturing of composite coatings with the incorporation of a secondary phase in the ceramic matrix has led to improved performances. The addition of SiC and ZrO<sub>2</sub> increases the wear resistance by a ratio of 10 and 4, respectively.

This work initiates several perspectives.

❖ Coating structural scale decrease

A first one is the decrease in the alumina matrix scale. By reducing particle size from 36 μm down to 300 nm, the tribological performances are improved. Does the tendency still continue by decreasing the structure scale? This is the reason why a work, presented in Appendix V, was initiated to manufacture an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings with an aqueous industrial suspension made of particles of ten nanometers, average diameter. The manufacturing of cohesive coatings was completed by studying the effects of operating parameters on their structure. It turns out that the structure of these coatings is very different than those of the ones previously manufactured with micrometer or sub-micrometer-sized particles. There are no more lamellae but cohesive areas without clear boundaries. The perspective of tribological study is very interesting but this supposes a complete optimization of the operating parameters. Concerning the coating composition, the γ and δ initial phases of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> feedstock are maintained in the coating. However, no α phase was identified, invalidating the assumption of annealing phenomenon during spraying process.

❖ Thick cohesive coatings manufacture

An exploratory work, detailed in the Appendix VI, has been also conducted in order to be able to manufacture thicker cohesive coatings (about fifty micrometers). It was shown that thick cohesive alumina coatings without stacking defects can be hardly elaborated. In fact, usually, for samples tribological study, several mechanical tests are carried out to characterize them: measurements of friction coefficient, wear rate, hardness, toughness, etc. But in this work, only the friction coefficient and the wear rate have been determined. The main reason is the coating thickness. The majority of coatings were manufactured on polished substrates in order to obtain a roughness of about the lamellae thickness. However, cohesive structures have been obtained only on the first 20 μm. Any attempt to raise the thickness by several

methods led to a progressive increase in a no cohesive structure. For enhanced tribological performances, the coating has to be dense all along its thickness. Substrate grit-blasting was considered to allow increasing coating thickness. However, stacking defect density within the coating is too high to allow obtaining measurable tribological properties. Nevertheless, those works permitted to identify tendencies and confirmations about the tribological behavior of the composite coatings ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ).

Because of the low thickness of cohesive layers, microhardness measurements did not provide relevant values. Nanohardness was considered and tested but another problem occurred: the polishing of coating cross sections. In fact, as it was possible to observe all along this manuscript, the cross-sections views exhibit wrenching in coatings and so, porosities. Thus, on the 20  $\mu\text{m}$  thickness, the hardness and Young modulus values by nano indentation test are very dispersed leading to inconclusive results. In order to provide additional information about the mechanical properties of the coatings, the scratch test method was used. It was necessary to develop a protocol in order to be able to characterize the coatings. However, the results were not enough relevant to be presented here.

This low thickness was also a drawback for the tribological tests. First, as regards to polishing protocols before tests and in order to obtain similar surface parameters, coatings have to be polished. In fact, SPS is a spray process which leads to coating average roughness values in the order of 1  $\mu\text{m}$ . The polishing step appeared rather difficult because it requires great care: in some cases, the coating was delaminated from the substrate during polishing. This is why sometimes the surface roughness of the coatings is quite high (1  $\mu\text{m}$  to 2  $\mu\text{m}$ ) in order to make possible the characterization of the samples. Secondly, regarding the tribological test and still because of this low thickness, a "high" load (5 N or higher) cannot be used to characterize the samples. Collaborations with other laboratories are in progress to bring more information about the mechanical characteristics of the coatings via other equipments and devices.

Works must be pursued, in particular to better understand the effects of the substrate characteristics (composition, surface state, etc.) on coating characteristics (adhesion value, structure, etc.). Indeed, low carbon steel substrates were used in this work: they were oxidized obviously during pre-heating to 200°C before spraying. This leads to the relatively poor adhesion of the coating (meanwhile this property has not been measured). Thus, it would be necessary to change the substrate nature to stainless steel in order to limit oxidation and likely increase preheating stage and temperatures during spraying process. It would be also very

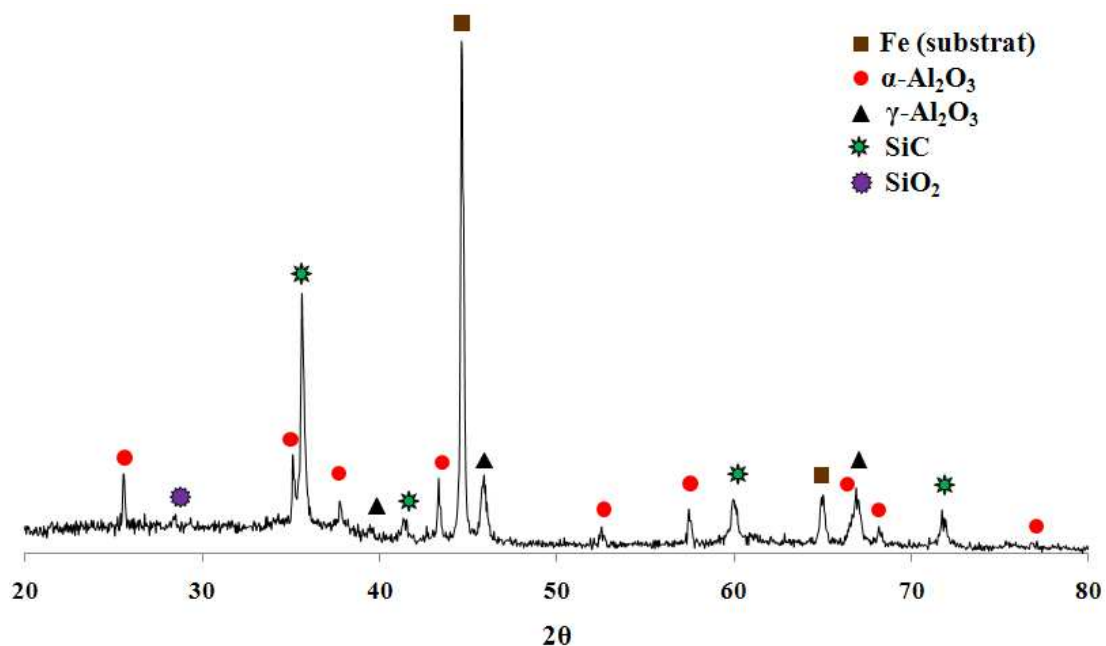


likely possible to increase the spraying time. Thicker coatings could be hence manufactured on polished substrate times (required to limit stacking defects).

#### ❖ Composite coatings manufacturing with other compositions

This work has also demonstrated the capability to manufacture composite coatings by suspension plasma spraying with a material exhibiting a non-congruent melting behavior: silicon carbide (SiC). The incorporation of SiC particles of 3  $\mu\text{m}$ , average dimension, permits to improve the wear resistance of the alumina matrix. This possibility opens two interesting roots: the decrease in SiC particle size, and the possibility of the incorporation of a secondary phase having non-congruent melting within the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating by SPS.

➤ Regarding the decrease in SiC particle size of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC composite coatings, this root was tested with 450 nm size SiC particles. As expected, the layer contains alpha and gamma alumina, SiC particles and a small amount of  $\text{SiO}_2$  (Figure 41). An optimization work of the coating spray operating parameters, together with further analyses, have to be carried out.

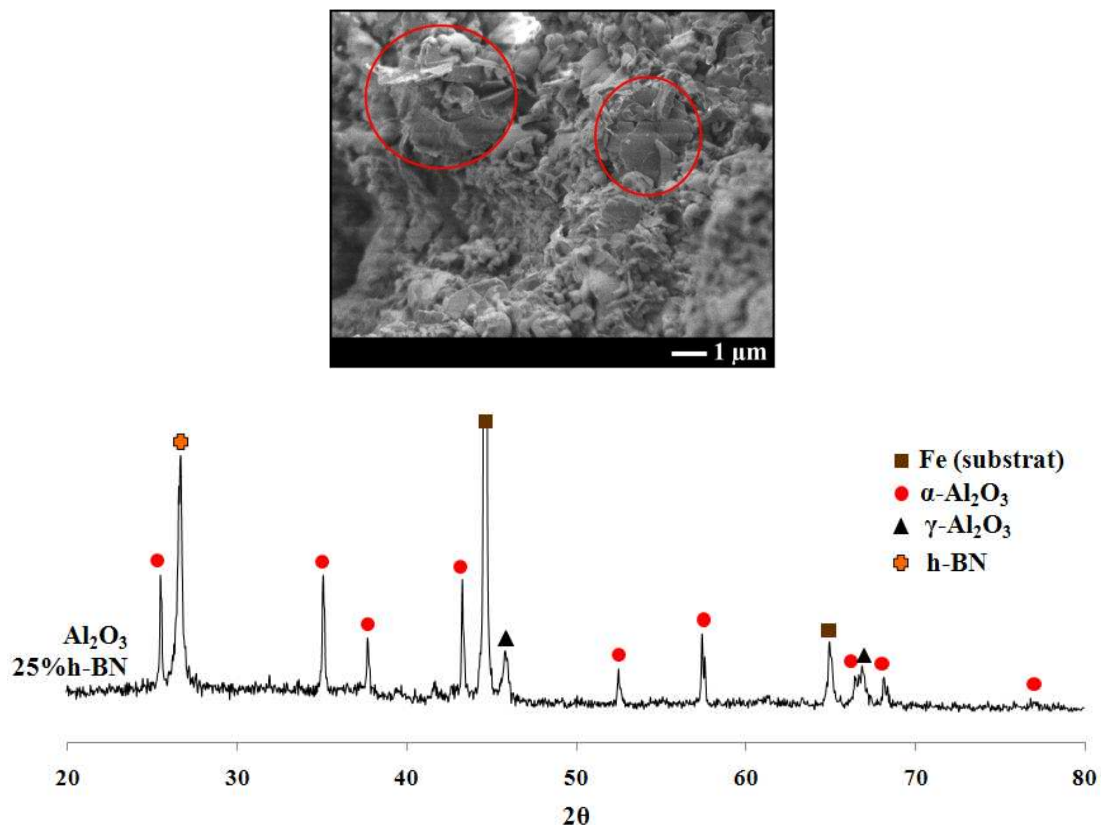


**Figure 43: X-rays diffraction patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% wt. SiC coating with SiC particles of 450 nm**

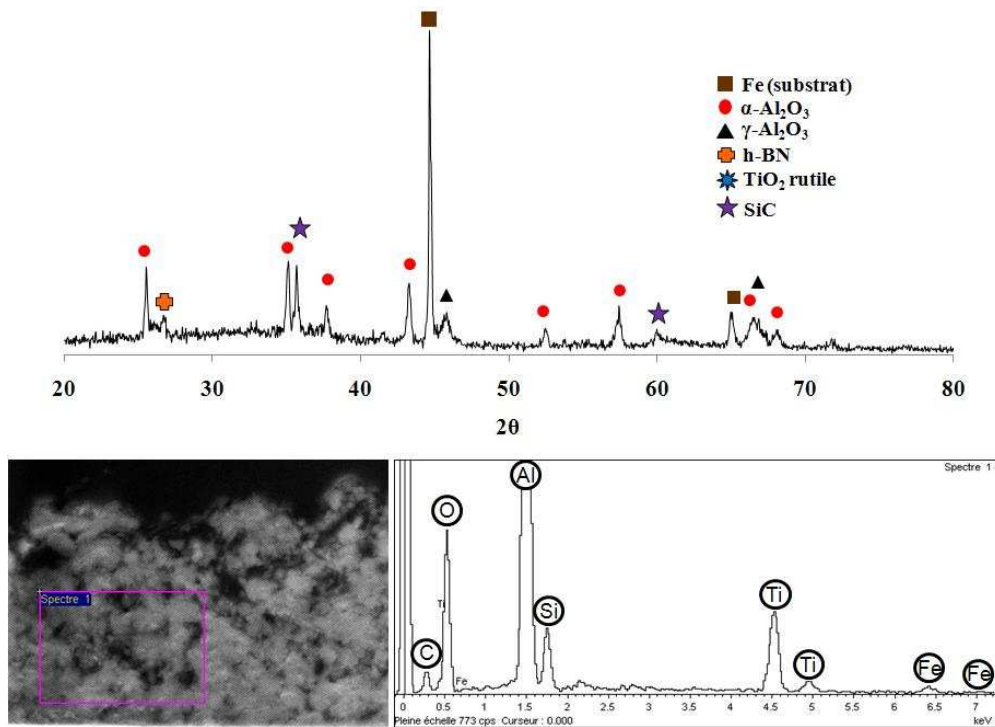
➤ Regarding the use of nonconventional materials (at least for thermal spraying), a solid lubricant, hexagonal boron nitride (h-BN), was considered to decrease the friction coefficient of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings. First tests have been performed. Figure 42 shows the good

incorporation of h-BN particles within the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 25% wt. h-BN coating. The coatings still have to be optimized in order to be considered as potential tribological layers. Considering friction, it would be interesting to incorporate other solid lubricants such as  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , graphite or even PTFE.

➤ One of the perspectives and the most interesting characteristics of suspension plasma spraying is the potential to manufacture coatings composed of a broad variety of materials, even with non congruent melting behavior, and the capability to adjust the final composition to get specific properties. In fact, it is possible to quickly manufacture a suspension with the required composition (compared, for example, to spray-dried feedstock). An example is presented here with a coating composed of 2 standard materials ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ ) and 2 nonconventional (SiC and h-BN) in the proportions:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 12,5% $\text{TiO}_2$ - 10%SiC- 7,5%h-BN in mass. The SiC and h-BN elements are found in the composition (Figure 43) without decomposition. On the other hand,  $\text{TiO}_2$  does not appear. Its intensity is not high enough to be detected by XRD technique. However, an EDS analysis proves its presence within the coating (Ti probably related to  $\text{TiO}_2$ ).



**Figure 44: Fracture and diagrams of diffraction of x-rays of the deposits  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 25% mass h-BN**



**Figure 45: X-rays diffraction and EDS pattern of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -SiC-hBN coating**

### Références :

1. Kyoto protocol to the united nations framework convention on climate change, Nations Unies, (1998)
2. Transport and its infrastructure, Climate Change 2007, Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Eds. B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer, Pub. Cambridge University Press, (2007)
3. Y. Fukushima, M. Shimada, S. Kraines, M. Hirao, M. Koyama, Scenarios of solid oxide fuel cell introduction into Japanese society, J. Power Sources, 131 (2004), pp. 327-339
4. Climate change 2007: Synthesis report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Eds. R. K. Pachauri, A. Reisinger, (2007)
5. H. P. Jost, Tribology: How a word was coined 40 years ago, Tribology and lubrication technology, (2006), pp. 24-28
6. E. Broszeit, Mechanical, thermal and tribological properties of electro- and chemo-deposited composite coatings, Thin Solid Films, 2 (1982), pp. 133-142

7. Q. Feng, T. Li, H. Yue, K. Qi, F. Bai, J. Jin, Preparation and characterization of nickel nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings by sediment co-deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 254(8) (2008), pp. 2262-2268
8. R.S. Lima, B.R. Marple, Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(1) (2007), pp. 40-63
9. S.C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline Materials and Coatings, *Mater. Sci. Eng.*, 45(1-2) (2004), pp. 1-88
10. G.-M. Chow, I. A. Ovid'ko, T. Tsakalakos (Eds.), Nanostructured films and coatings, Pub. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas, 2000, 379 p.
11. I. Garcia, J. Fransaer, J.P. Celis, Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles, *Surf. Coat. Technol.*, 148(2-3) (2001), pp 171-178
12. T. Chraska, K. Neufuss, J. Dubsky, P. Ctibor, P. Rohan, Fabrication of bulk nanocrystalline alumina zirconia materials, *Ceram. Int.*, 34(5) (2008), pp 1229-1236
13. R.S. Lima, A. Kucuk, C.C. Berndt, Evaluation of microhardness of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 135(2-3) (2001), pp 166-172
14. J.H. Ouyang, S. Sasaki, Effects of different additives on microstructure and high-temperature tribological properties of plasma-sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ceramic coatings, *Wear* 249 (2001), pp. 56-67
15. S. Barbusse, G. Plassat, Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination, ADEME Editions, (2005), 128 p.
16. ADEME, La filière huiles usagées-*Bilan de l'année 2007*
17. P. Fauchais, V. Rat, C. Delbos, J.-F. Coudert, T. Chartier, L. Bianchi, Understanding of suspension DC plasma spraying of finely structured coatings for SOFC, *IEEE Trans. On Plasma Sci.*, 33(2) (2005), pp. 920-930
18. H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stoeber, Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 17(1) (2008), pp. 115-123
19. C. Delbos, *Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite, ...) ou métaux (Ni, ...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs*, Thèse de l'Université de Limoges, (2004)

## **Annexe IX : Publications et communications**

### **scientifiques**

#### **Articles dans des journaux internationaux à comité de lecture référencés dans des bases de données internationales**

20. **G. Darut, H. Ageorges, A. Denoirjean, G. Montavon and P. Fauchais**, Effect of the Structural Scale of Plasma Sprayed Alumina Coatings on their Friction Coefficients, *J. Therm. Spray Technol.*, 17 (5-6), 2008, pp. 788-795
21. **G. Darut, F. Ben-Ettouil, A. Denoirjean, G. Montavon, H. Ageorges, P. Fauchais**, Dry sliding behavior of sub-micrometer-sized suspension plasma sprayed ceramic oxide coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (1-2), 2010, pp. 275-285

#### **Articles dans des revues ou ouvrages avec comité de lecture**

##### **(Proceedings de congrès)**

22. **G. Darut, H. Ageorges, A. Denoirjean, G. Montavon, P. Fauchais**, Effect of the structural scale of plasma-sprayed alumina coatings on their friction coefficients, *Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2008 : Crossing Borders*, E. Lugscheider Ed., DVS Verlag GmbH, CD-Rom, ISBN 978-3-87155-979-2, pp. 119-124, Maastricht, Pays-Bas, 2-4 juin 2008
23. **G. Darut, F. Ben-Ettouil, A. Denoirjean, G. Montavon, H. Ageorges, P. Fauchais**, Dry sliding behavior of sub-micrometer sized suspension plasma sprayed ceramic oxide coatings, *Proceedings of the 2009 International Thermal Spray Conference, International Thermal Spray Conference & Exposition 2009 (ITSC 2009) : Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications*, B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, Eds., ASM International, Materials Park, Ohio (USA), CD-Rom, 2009, pp. 213-218, Las Vegas, Etats-Unis, 4-7 mai 2009
24. **H. Ageorges, R. Vert, G. Darut, F. Zishuan**, Comparison of nanometric and micrometric alumina coatings on wear resistance, *Proceedings of the 2009 International Thermal Spray Conference, International Thermal Spray Conference & Exposition 2009 (ITSC 2009) : Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications*, B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, Eds., ASM International, Materials Park, Ohio (USA), CD-Rom, 2009, pp. 1195-1200, Las Vegas, Etats-Unis, 4-7 mai 2009

25. **G. Darut, E. Klyatskina, S. Valette, G. Montavon, H. Ageorges, A. Denoirjean, P. Fauchais, F. Segovia, M.D. Salvador**, Comparison of  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3-TiO_2$  coatings manufactured by aqueous and alcoholic Suspension Plasma Spraying, Proceedings of the 2010 International Thermal Spray Conference, International Thermal Spray Conference & Exposition 2010 (ITSC 2010) : Thermal Spray: Global Solutions for Future Applications, Basil R. Marple, Arvind Agarwal, Margaret M. Hyland, Yuk-Chiu Lau, Chang-Jiu Li, Rogerio S. Lima, Ghislain Montavon, Eds., ASM International, Materials Park, Ohio (USA), CD-Rom, 2010, pp.197-202, Singapour, Singapour, 3-5 mai, 2010

**Conférences données à l'invitation du comité d'organisation dans un congrès national ou international**

26. **P. Fauchais, G. Montavon, A. Denoirjean, V. Rat, J.F. Coudert, H. Ageorges, A. Bacciochini, E. Brousse, G. Darut, N. Caron, K. Wittmann-Teneze**, Present knowledge in suspension plasma spraying, 35th IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS 2008), Karlsruhe, Allemagne, 15-19 juin 2008

**Communications orales sans actes dans un congrès international ou national**

27. **P. Fauchais, G. Montavon, A. Denoirjean, V. Rat, J.F. Coudert, H. Ageorges, A. Bacciochini, E. Brousse, G. Darut**, Present knowledge in suspension plasma spraying, 2<sup>nd</sup> International Workshop on Suspension and Solution Thermal Spraying, Tours, France, 5-7 juin 2008
28. **E. Brousse, G. Darut, H. Ageorges, A. Denoirjean, A. Grimaud, G. Montavon, P. Fauchais, K. Wittmann-Teneze and N. Caron**, Application to Energy Production and Saving of DC Plasma Spray Thick Finely-Structured Ceramic Coatings, 2<sup>nd</sup> International Workshop on Suspension and Solution Thermal Spraying, Tours, France, 5-7 juin 2008
29. **G. Darut, H. Ageorges, A. Denoirjean, G. Montavon, P. Fauchais**, Effect of the structural scale of plasma-sprayed alumina coatings on their friction coefficients, ITSC 2008, Maastricht, Pays-Bas, 2-4 juin 2008
30. **G. Darut, F. Ben-Ettouil, A. Denoirjean, G. Montavon, H. Ageorges, P. Fauchais**, Dry sliding behavior of sub-micrometer sized suspension plasma sprayed ceramic oxide coatings, ITSC 2009, Las Vegas, Etats-Unis, 4-7 mai 2009
31. **G. Darut, E. Klyatskina, S. Valette, P. Carles, A. Denoirjean, G. Montavon, H. Ageorges, F. Segovia, M. Salvador**, Architecture and Phases Composition of Suspension Plasma Sprayed Alumina-Titania Coatings, 3<sup>rd</sup> International Workshop on Suspension and Solution Plasma Spraying and 4<sup>th</sup> Rencontre Internationale de Projection Thermique, Lille, France, 2-4 décembre 2009
32. **G. Darut, E. Klyatskina, S. Valette, G. Montavon, H. Ageorges, A. Denoirjean, P. Fauchais**,

- F. Segovia, M.D. Salvador**, Comparison of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  coatings manufactured by aqueous and alcoholic Suspension Plasma Spraying, ITSC 2010, Singapour, Singapour, 3-5 mai, 2010
33. **G. Darut, H. Ageorges, A. Denoirjean, G. Montavon, P. Fauchais**, Tribological behavior of nanostructured composite coatings of ceramics manufactured by Suspension Plasma Spraying, 12<sup>th</sup> International Conference on Modern Materials and Technologies, Montecatini Terme, Italie 6-11 juin 2010
34. **E. Klyatskina, G. Darut, G. Montavon, M. D. Salvador, F. Segovia, A. Denoirjean, H. Ageorges**, Microestructura y propiedades de recubrimientos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  obtenidos por proyeccion termica de suspensiones (SPS), XI Congreso nacional de materiales, Saragosse, Espagne, 23-25 juin 2010
35. **G. Darut, S. Valette, A. Denoirjean, G. Montavon, H. Ageorges, P. Fauchais**, Phase composition / phase formation in suspension plasma-sprayed (SPS) sub-micrometer-structured alumina-titania coatings, 4<sup>th</sup> International Workshop on Suspension and Solution Thermal Spraying, Tours, France, 7-8 octobre 2010

**Communications par affiche sans actes dans un congrès international ou national**

36. **G. Darut, H. Ageorges, A. Denoirjean, G. Montavon and P. Fauchais**, Friction and Wear of Sub-Micrometer Structured Alumina Coatings, 3<sup>rd</sup> International Workshop on Advanced Ceramics, Limoges, France, 6-8 novembre 2008







# Résumé / Abstract

Les "nanomatériaux" sont devenus une thématique incontournable de recherche même si leur implémentation à grande échelle, outre leur acceptation par la société et leur nocivité potentielle, pose encore dans un certain nombre de cas des difficultés technologiques à résoudre. En diminuant l'échelle de la structure des revêtements, les propriétés des matériaux telles que la ténacité, la résistance à l'usure ou la diffusivité thermique sont améliorées. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont eu pour objectif l'amélioration des propriétés tribologiques des revêtements d'alumine élaborés par projection plasma de suspensions en diminuant l'échelle de la structure et en incorporant des phases secondaires en tant que renfort au sein de la matrice. Une matrice d'alumine a tout d'abord été élaborée et étudiée à partir de différentes granulométries de poudre (micrométriques à sub-micrométriques). Puis des renforts ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , SiC) ont été ajoutés à l'alumine afin d'élaborer des dépôts composites dans le but d'optimiser les performances tribologiques.

**Mots-clés :** Projection plasma de suspensions (SPS), tribologie, frottement, usure, microstructure, échelle sub-micrométrique et nanométrique, alumine, zircone, dioxyde de titane, carbure de silicium, diffraction des rayons X, phases

---

The "nanomaterials" became an incontrovertible thematic of research even if their implementation on a large scale, in addition to their acceptance by the society and their potential harmfulness, still induces in a certain number of case some technological difficulties to be solved. By decreasing the structural scale of coatings, the materials properties such as tenacity, wear resistance or thermal diffusivity are improved. The work presented in this manuscript aimed at the improvement of the tribological properties of the alumina coatings manufactured by suspension plasma spraying by decreasing the structural scale and by incorporating secondary phases as reinforcements within the matrix. Alumina matrix were first elaborated and studied with different powder granulometry (micrometer and sub-micrometer-sized). Then reinforcements ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , SiC) were added to alumina in order to manufacture composite deposits in order to optimize the tribological performances.

**Keywords :** Suspension Plasma Spraying (SPS), tribology, friction, wear, microstructure, sub-micrometer and nanometer scale, alumina, zirconia, titania, silicon carbide, X-ray diffraction, phases