

UNIVERSITE DE SAAD DAHLED DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Science des Matériaux

Effet de la température de préchauffage du substrat sur
l'adhérence des revêtements déposés par torche à flamme

Par

DJEGHDJOUGH Mohamed

Devant le jury composé de

Mohamed HADJI	Professeur	U Blida	Président
Nacer-Eddine BACHA	Professeur	U Blida	Rapporteur
Abdelhalim BRAHIMI	Chargé de Cours	U Blida	Examineur
Abdellah El Hadj ABDELLAH	Maître de Conférences	U Médéa	Examineur

Blida, Juin 2010

RESUME

L'utilisation de la projection thermique pour la mise en place de dépôts protecteurs ou pour le rechargement des matériaux endommagés modifie profondément leurs interactions avec le milieu extérieur et allonge leur durée de vie. Lorsqu'un tel revêtement est réalisé sur des pièces, ce dernier est constitué par l'empilement de couches de lamelles. Les premières couches, qui entrent en contact directement avec le substrat sont très importantes, parce que c'est ces couches qui décident de l'adhérence des revêtements avec le substrat.

Les caractéristiques morphologiques de l'interface sont complexes. Des oxydes, des pores et des fissures peuvent se former lors de la projection et influent sur l'adhérence des dépôts à leurs substrats. Généralement, une très bonne adhérence est nécessaire pour que les revêtements assurent les fonctions de service.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adhérence de deux dépôts réalisés avec ou sans sous couche d'accrochage, sur un substrat en acier ordinaire. La démarche expérimentale consiste à faire réaliser ces dépôts à différentes températures de préchauffage du substrat. Pour cela, il faut préchauffer le substrat de l'ambiante jusqu'à 500°C, et étudier l'effet thermique du préchauffage sur la qualité d'adhérence. La méthodologie à suivre, c'est l'application des revêtements, et les tester par essai de traction, et caractérisation de la surface des substrats et l'interface dépôt/substrat, pour voir l'effet du préchauffage.

L'adhérence des revêtements s'améliore avec l'augmentation du préchauffage, mais à une limite de $T=400^{\circ}\text{C}$ ou elle va chuter à cause de la formation des oxydes qui sont nuisible pour l'adhérence. A cause de leur mauvaise adhérence avec le substrat.

ملخص

استخدام الرش الحراري للمعادن لوضع طبقات حماية أو إعادة شحن القطع التالفة. يغير تفاعلها مع البيئة الخارجية ويطيل العمر.

عند القيام بوضع الطبقة, هذه الأخيرة مكونة من رقائق التي تعتبر الحجر الأساس لبنائها. طبقة الرقائق الأولى التي تدخل في اتصال مباشر مع سطح القطعة المراد حمايتها أو شحنها, تعتبر هامة جدا, لأنها هي التي تحدد تماسكها مع سطح القطعة.

الخصائص المورفولوجية للسطح البيئي معقدة جدا. أثناء الرش لتكوين الطبقة يمكن حدوث أكسدة سطح القطعة ظهور مسام و شقوق, هذه العوامل تؤثر على قوة التماسك. غالبا لا بد لقوة تماسك جيدة للعمل الجيد للطبقة.

في هذا العمل قمنا بدراسة قوة التماسك لنوعين من الطبقات تم تطبيقهما على قطع من الفولاذ ذي التركيز المنخفض للكربون.

كل طبقة ترش مع أو بدون استعمال طبقة وسيطة تساعد في التماسك. لكن العنصر الجديد هو درجة الحرارة مدى تأثيرها, حيث نقوم بتسخين القطعة إلى درجات حرارة متفاوتة, من درجة حرارة المحيط حتى 500°م و دراسة على قوة التماسك بين الطبقة و القطعة, أي تأثير التسخين على الالتصاق. وكانت المنهجية المتبعة في تطبيق الطبقة و الفحص باختبار الشد. أيضا القيام بفحص سطح القطعة و السطح البيئي طبقة/قطعة. هذا لمعرفة تأثير التسخين على التماسك.

التماسك يتحسن مع زيادة التسخين. لكن له سقف وهو درجة الحرارة 400°م و التي تتوافق مع نشوء الاكاسيد التي تعتبر مضررة بالتماسك, لان الاكاسيد التصاقها مع القطعة ضعيف.

ABSTRAT

The use of thermal spraying for the development of protective filings or for the recharging of damaged materials alters their interactions with the external environment and lengthens their life. When such a coating is performed on parts, the latter is formed by stacking layers of strips. The first layer, which come into direct contact with the substrate are very important, because it is these layers that determine the adhesion of coatings on the substrate.

The morphological characteristics of the interface are complex. Of oxides, pores and cracks can form during the production and affect the adhesion of deposits to their substrates. Generally, a very good adhesion is required to ensure that the coatings of the service functions.

The objective of this work is to study the adhesion of two deposits made with or without hanging under layer on a carbon steel substrate. The experimental approach is to make these deposits at different substrate temperature, the substrate preheat ambient to 500°C, and the effect of preheating on the strength of adhesion. The methodology followed was the application of coatings, and testing by tensile test, and characterization of the substrate surface and interface deposit / substrate, to see the effect of preheating.

The adhesion of the coatings increases with the increase in preheating, but with a limit of $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ or it will fall because of the formation of oxides which are detrimental to adhesion. Because of their poor adhesion with the substrate.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier infiniment mon ALLAH tout puissant de m'avoir donné le courage pour réaliser et terminer mon travail, et je remercie mes parents pour leurs soutient moral et encouragement.

Je remercie mon promoteur le professeur Nacer-Eddine BACHA, pour m'avoir honorer d'être mon encadreur, ainsi que ses directives et ses conseils pour la réalisation de ce mémoire. Une grande chose que je n'oublie pas, c'est d'avoir profiter de son expérience et compétence dans le domaine de la science des matériaux.

Je n'oublie pas aussi l'ensemble des enseignants, qui eux aussi m'ont encouragé pour la réalisation de mon travail et surtout les enseignants de notre département de mécanique, aussi tous mes amis de graduation et post graduation je les remercie beaucoup de leur soutient moral.

Je remercie toute personne de proche où de loin qui m'a aidé pour la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME

ملخص

ABSTRACT

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION	12
1. LA PROJECTION THERMIQUE	15
1.1. Historique	15
1.2. La projection thermique parmi les traitements de surface	16
1.3. Technique de projection thermique	18
1.3.1. Processus de projection par flamme	18
1.3.1.1. Flamme-poudre	18
1.3.1.2. Flamme-fil	19
1.3.1.3. HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)	20
1.3.1.4. Pistolet de détonation	21
1.3.2. Procédés d'arc électrique.....	22
1.3.2.1. Arc électrique	22
1.3.2.2. Processus de plasma d'arc	23
1.3.3. Processus d'énergie cinétiques	24
1.4. Matériaux pour la projection thermique	25
1.4.1. Matériaux monophasés	25
1.4.1.1. Métaux	25

1.4.1.2.	Céramique	26
1.4.1.3.	Intermétalliques.....	26
1.4.1.4.	Les polymères	26
1.4.2.	Matériaux composés et cermet	26
1.5.	Les applications de la projection thermique	27
1.5.1.	Les revêtements contre l'usure	27
1.5.2.	Protection contre la chaleur	27
1.5.3.	Protection contre la corrosion	28
1.5.4.	Revêtements à propriétés électriques	28
1.5.5.	Revêtements pour la réparation et la mise en forme	28
 2. L'ADHERENCE DES REVETEMENTS PAR PROJECTION THERMIQUEE..		29
2.1.	Introduction	29
2.2.	Adhérence des dépôts	30
2.3.	Mécanismes d'adhérence	30
2.3.1.	Liaisons interatomiques	31
2.3.2.	Diffusion	32
2.3.3.	Ancrage mécanique	33
2.4.	Mouillabilité	34
2.5.	Paramètres influençant le mouillage	35
2.5.1.	Température	35
2.5.2.	Temps	35
2.5.3.	Atmosphère	35
2.5.4.	Etat de surface du substrat	36
2.5.5.	Impuretés du métal	36
2.6.	Construction des dépôts	36
2.7.	Etalement des particules	38
2.8.	Refroidissement et solidification des particules écrasées	41
2.9.	Phénomènes d'oxydation	42
2.9.1.	Oxydation des substrats	44
2.9.2.	Oxydation des particules	45
2.10.	Porosité et défauts de contacts	48

2.11.	Effet de la rugosité sur l'étalement des particules	50
2.12.	Effets de la température de substrat	52
2.12.1.	La température de transition	54
2.12.2.	Effet de la température de substrat sur des propriétés de dépôt	57
2.13.	Contraintes résiduelles	58
2.14.	L'origine des contraintes résiduelles	59
 3. MATERIAUX ET PROCEDES		61
3.1.	Introduction	61
3.2.	Dispositif expérimental	61
3.2.1.	Pistolet flamme-poudre ROTOTEC 80.....	61
3.2.2.	Pyromètre	62
3.3.3.	Microscope	63
3.3.4.	Machine et essai de traction	63
3.3.5.	Détection des oxydes sur substrat	65
3.3.	Matériaux	65
3.3.1.	Substrat	65
3.3.2.	Poudres	66
3.4.	Procédure expérimentale	68
 4. RESULTATS ET DISCUSSION		71
4.1.	Introduction	71
4.2.	Essai de traction	72
4.3.	Obtention de lamelles individuelles.....	73
4.4.	Oxydes sur substrat	78
4.5.	Interprétations générales.....	80
 CONCLUSION		84
ANNEXE		

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Place de la projection thermique dans les traitements de surface	17
Figure 1.2	Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre	19
Figure 1.3	Schéma de principe d'un pistolet flamme-fil	19
Figure 1.4	Schéma de principe d'un pistolet HVOF	20
Figure 1.5	Schéma de principe d'un canon à détonation	21
Figure 1.6	Le principe de la projection à l'arc-fil	22
Figure 1.7	Représentation schématique de la projection plasma	24
Figure 1.8	Schéma du procédé de projection dynamique à froid	25
Figure 2.1	Observation au microscope électronique à balayage de l'interface entre du cuivre déposé par projection plasma et un substrat d'aluminium préalablement poli (a) vue d'ensemble, (b) zoom sur la partie centrale	33
Figure 2.2	L'adhésion mécanique sur un substrat	34
Figure 2.3	Goutte de liquide sur une surface lisse - Définition de l'angle de mouillage	34
Figure 2.4	Représentation schématique d'un dépôt montrant les défauts possibles dans un dépôt par projection thermique	38
Figure 2.5	Étalement d'une particule sur un substrat	39
Figure 2.6	Morphologie de particules d'alumine projetées par plasma en fonction de leurs vitesse et température avant impact	40
Figure 2.7	Effet des techniques de projection sur le contenu des oxydes et porosité	43
Figure 2.8	Lamelles d'alumine sur une couche d'oxyde Fe_2O_3 obtenue par préoxydation d'un substrat XC38 au four sous air avec rupture et délaminage de la couche d'oxyde	44

Figure 2.9	Couche de FeO obtenue sous atmosphère de CO ₂ à 1000°C pendant 45 min	45
Figure 2.10	Nodules d'oxyde riche en chrome au coeur de particules d'acier inoxydables 316L oxydées par convection (a) puis par diffusion: couche d'oxyde superficielle localisée (b)	46
Figure 2.11	Oxyde accroissant sur le splat	47
Figure 2.12	Formation consécutive des lamelles oxydées et non oxydées (processus APS).	47
Figure 2.13	Représentations schématiques de mauvais étalements de lamelles qui génèrent des pores (a) mauvais recouvrement; (b) fragmentation de la lamelle ; (c) et (d) mauvais remplissage des anfractuosités de la surface	48
Figure 2.14	Représentation schématique de la formation de pores par masquage	49
Figure 2.15	Représentation schématique de la porosité d'un dépôt projeté	50
Figure 2.16	Effet de la rugosité sur l'adhésion de l'alumine sur acier	51
Figure 2.17	Morphologies des splats de ZrO ₂ déposés sous différentes températures de substrat (a) 100°C (b) 400°C	53
Figure 2.18	Variation de la force d'adhésion de dépôt avec la température du substrat	55
Figure 2.19	Morphologies des splats d'Al ₂ O ₃ obtenus sur la surface de substrat adsorbée par glycol aux différentes températures de préchauffage : (a) 150°C et (b) 250°C.	56
Figure 2.20	Relation entre la conductivité thermique du substrat et la température de transition	57
Figure 2.21	Représentation schématique de l'état de contraintes en projection thermique	58
Figure 2.22	Représentation schématique des contraintes résiduelles dues à différents procédés de projection thermique de Ni-5Al sur un substrat en acier	59
Figure 3.1	Torche de projection thermique	62
Figure 3.2	Pyromètre Ranger	63
Figure 3.3	Schéma d'assemblage d'une éprouvette de traction	64

Figure 3.4	Poudre FrixTec19850	67
Figure 3.5	Poudre LubroTec 19985	68
Figure 3.6	Poudre Xuper 51000	68
Figure 3.7	Montage de projection thermique	70
Figure 4.1	Effet de la température de préchauffage sur l'adhérence de la couche Frixtec	72
Figure 4.2	Effet de la température de préchauffage sur l'adhérence de la couche lubrotec	73
Figure 4.3	Morphologies des splats de la poudre FrixTec projeté sous différentes températures sur un substrat en acier ordinaire lisse ($Ra \approx 0.096 \mu m$) ; (a) ambiante (b) 100 °C (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 500 °C	74
Figure 4.4	Morphologies des splats de la poudre Frixtec projeté sous différentes températures sur un substrat en acier ordinaire rugueux ($Ra \approx 4.944 \mu m$) ; (a) ambiante (b) 100 °C (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 500 °C	75
Figure 4.5	Morphologies des splats de la poudre LubroTec projeté sous différentes températures sur un substrat en acier ordinaire lisse ($Ra \approx 0.096 \mu m$) ; (a) ambiante (b) 100 °C (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 500 °C	75
Figure 4.6	Morphologies des splats de la poudre LubroTec projeté sous différentes températures sur un substrat en acier ordinaire rugueux ($Ra \approx 4.944 \mu m$); (a) ambiante (b) 100°C (c) 200°C (d) 300 °C (e) 500°C	76
Figure 4.7	Spectre de diffraction RX de substrat chauffé à différentes températures	79
Figure 4.8	Forme disque d'une lamelle de frixtec après température de transition	81
Figure 4.9	Effet du préchauffage sur l'épaisseur de la couche d'oxyde	82
Figure 4.10	Couverture des aspérités par les oxydes	82
Tableau 2.1	Température de transition de certains matériaux déposés sur un substrat en acier inoxydable	54

Tableau 3.1	Composition chimique du substrat (XC10)	65
Tableau 3.2	Mesure de la rugosité de substrat (Ra en μm)	66
Tableau 4.1	paramètres opératoires de projection	71

INTRODUCTION

L'endommagement des matériaux en fonctionnement dans un environnement mécanique complexe, constitue un enjeu industriel majeur. La compréhension théorique de ces phénomènes est fondamentale pour améliorer la tenue en service des matériaux et prédire leur durée de vie. Ainsi, pour tous ces matériaux, les frottements à petits ou grands débattements conduisent à des modifications irréversibles des surfaces qu'il faut maîtriser.

La science des matériaux a connu un important essor au cours des recherches dans le domaine, notamment la science des surfaces. Depuis longtemps de nombreux travaux traitent de l'élaboration de revêtement par différents procédés de dépôt en vue de fonctionnaliser la surface des matériaux afin de leurs procurer des propriétés superficielles particulières. La problématique des traitements de surface relève à la fois de la Science des Matériaux et du Génie des Procédés. Les traitements de surface répondent à des besoins réels d'amélioration des performances des matériaux. Leur fonction étant d'améliorer la tenue du matériau vis-à-vis des sollicitations externes, tout en préservant ses propriétés volumiques.. En général, l'endommagement causé par l'usure ou la corrosion peut être atténué, voire évité, par la substitution de matériaux plus résistants. Cependant, de tels matériaux ont un coût souvent très élevé. Compte tenu de ces impératifs, on est amené à envisager les techniques de traitement et revêtement de surface, lesquelles offrent une autre voie pour combattre l'usure et la corrosion.

La projection thermique permet d'élaborer des dépôts par empilement de particules accélérées à plus ou moins grande vitesse et chauffées à plus ou moins haute température sur un substrat. La réalisation de revêtements projetés de haute qualité passe par une adhérence élevée des revêtements sur leur substrat.

Du fait de leur mode d'élaboration, les microstructures des interfaces dépôt/substrat et particule/particule obtenues par projection thermique sont complexes et les propriétés en dépendant hétérogènes.

Les études menées sur l'adhérence des dépôts projetés sont quasiment toujours empiriques et appliquées à des revêtements sur substrats rugueux. Les études plus approfondies ne considèrent que l'adhérence due qu'à un ancrage mécanique.

Ce travail porte sur l'étude de l'influence la température préchauffage du substrat sur l'adhérence des dépôts. Les matériaux déposés sont deux alliages dont le premier est un alliage cuivre aluminium (frixtec) et le deuxième nickel chrome, les deux sont déposés avec ou sans sous couche d'accrochage qui est un alliage en nickel aluminium.

Le premier chapitre présente d'abord une brève étude bibliographique sur les traitements de surface, les différentes techniques de projection thermique ainsi que les matériaux déposés par projection thermique et leurs applications dans les différents domaines.

Le deuxième chapitre a pour but de préciser la notion d'adhérence, c.a.d les mécanismes fondamentaux d'adhérence. Pour que cette dernière soit de bonne qualité, le mouillage joue un rôle principal sur l'étalement des lamelles de matière déposée, ou la construction du dépôt qui va être coller à son substrat. Pour avoir un bon mouillage il faut bien maîtriser les conditions physico-chimiques du substrat ainsi que les lamelles du dépôt.

Enfin le troisième chapitre est consacré à une étude expérimentale de l'adhérence des dépôts à leurs substrats. Soit l'étalement et le collage des lamelles individuelles qui constituent la brique d'un tel dépôt. Chaque étalement est dépendant à la fois de paramètres liés à la particule en vol (sa taille, sa vitesse, sa température, son état de fusion à l'impact, et ses propriétés thermo-physiques) et de paramètres liés au substrat (ses propriétés, son état de surface,

sa température de préchauffage et la présence éventuelle d'oxydes sur sa surface).

Une conclusion générale close ce mémoire en faisant ressortir les principaux résultats de cette étude avec une recommandation.

CHAPITRE 1

LA PROJECTION THERMIQUE

1.1. Historique

Généralement, n'importe quel matériel qui ne se décompose pas, ne se vaporise pas, ne sublime pas, ou ne dissocie pas pendant le chauffage, peut être thermiquement pulvérisé. En conséquence une grande classe des matériaux métalliques et non métalliques (métaux, alliages, céramique, cermets, et polymères) peut être déposée par la pulvérisation thermique [1]. Un enduit thermiquement pulvérisé est un dépôt produit par un processus dans lequel des particules fondues ou semi fondues en utilisant une source de chaleur, sont appliquées par impact sur un substrat [2].

L'apparition des revêtements par projection thermique date de 1909 quand le Dr. M.U. Schoop de Zurich, Suisse, a eu l'idée de projeter de plomb fondu à l'aide d'un vaporisateur, puis de plomb en poudre à travers une flamme d'un chalumeau oxyacétylénique. Par la suite, il a également inventé le premier matériel de pulvérisation [3]. Les premières applications industrielles sont apparues en 1914 dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), dans celui de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium), ou encore en décoration (dépôts de bronze). Dès 1914, des essais de projection par arc électrique furent réalisés.

C'est après la seconde guerre mondiale que le domaine d'application de la projection thermique s'est élargi à l'industrie mécanique (apport de revêtement d'acier dans le cadre de rénovation de pièces usagées), puis à l'industrie aéronautique [4].

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

La projection thermique est un groupe de processus où un matériau de base est chauffé et propulsé sous forme de particules ou gouttelettes sur une surface. Le pistolet de pulvérisation thermique produit de la chaleur nécessaire en employant des gaz combustibles ou un arc électrique. Durant leur échauffement les matériaux sont chauffés à l'état plastique ou fondu et sont confinés et accélérés par un jet comprimé de gaz vers le substrat. Les particules heurtent le substrat, s'aplatissent, et forment des lamelles minces (splats) qui se conforment et adhèrent aux irrégularités du substrat préparé et/ou interagissent entre elles.

La grande flexibilité de la projection thermique est la variété extrêmement grande de matériaux qui peuvent être employés pour produire des revêtements. Pratiquement, n'importe quel matériel qui fond sans se décomposer peut être employé. Un deuxième avantage principal est la capacité de la plupart des procédés de la projection thermiques d'appliquer des revêtements aux substrats sans entrée significative de la chaleur. Ainsi, des matériaux avec les points de fusion très élevée, tels que le tungstène, peuvent être appliqués aux pièces finement usinées et entièrement soumises à un traitement thermique sans changer les propriétés de la pièce et sans déformation thermique excessive de la pièce. Un troisième avantage est la capacité, dans la plupart des cas, d'enlever et faire revêtir les portés endommagés sans changement des dimensions de la partie [1,4].

1.2. La projection thermique parmi les traitements de surface

Lorsqu'un organe de machine doit faire face à des sollicitations particulières, il est souvent fait appel aux traitements de surface pour permettre la résolution des problèmes de façon économique. Pour choisir la solution optimale, il est nécessaire de considérer les techniques potentiellement utilisables.

Les techniques de traitement de surface se répartissent en quatre familles :

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

Le choix d'un tel procédé est lié à un certain nombre de facteurs où on peut citer :

- les conditions en service de la pièce traitée;
- la forme de la pièce;
- la nature du matériau de base ;
- la nature du matériau d'apport le plus performant.

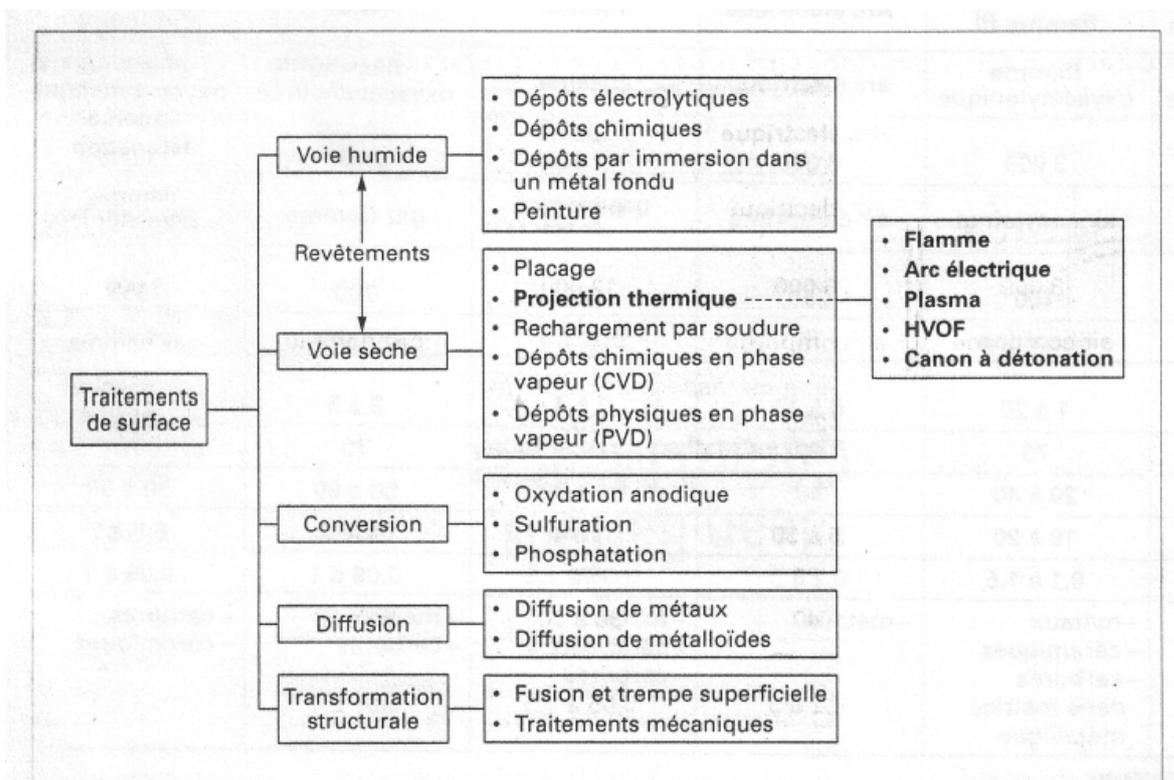


Figure 1.1 : Place de la projection thermique dans les traitements de surface.

1.3. Technique de projection thermique

Les techniques de la projection thermique sont typiquement groupées dans trois catégories principales : projection flammes, projection à arc électrique, et projection d'arc de plasma, avec un certain nombre de sous-ensembles tombant sous chaque catégorie. Le choix de la méthode thermique appropriée de jet est typiquement déterminé par [5] :

- Matériau d'apport désiré.
- Conditions d'exécution de revêtement.
- Economie du procédé

1.3.1. Processus de projection par flamme

La projection par flamme inclut la flamme-poudre à vitesse réduite, flamme-tige, flamme-fil et les processus à haute vitesse tels que HVOF et le processus de pistolet de détonation (D-Pistolet ; le D-Pistolet est une marque déposée de Praxair Surface Technologies Inc.).

1.3.1.1. Flamme-poudre

C'est la technique la plus ancienne, les premiers pistolets de métallisation datent des années 1920. Dans le processus de flamme-poudre, la matière de base en poudre est aspirée dans une flamme oxygène-acétylène à faible pression et est fondue en fines gouttelettes qui seront ensuite projetées sur le substrat à revêtir (fig.1.2). La vitesse des particules est relativement basse (<100 m/s). Ce système est peu énergétique, il en résulte donc des revêtements avec une cohésion moyenne et une porosité élevée pour la plupart des matériaux projetés. Les taux de déposition sont habituellement de l'ordre 0.5 à 9 kg/h pour tous les matériaux sauf ceux qui ont un bas point de fusion, qui se projettent à des taux sensiblement plus élevés. Des revêtements de polymères (PTFE, PA12, ...) peuvent aussi être réalisés par projection flamme [2, 4,5].

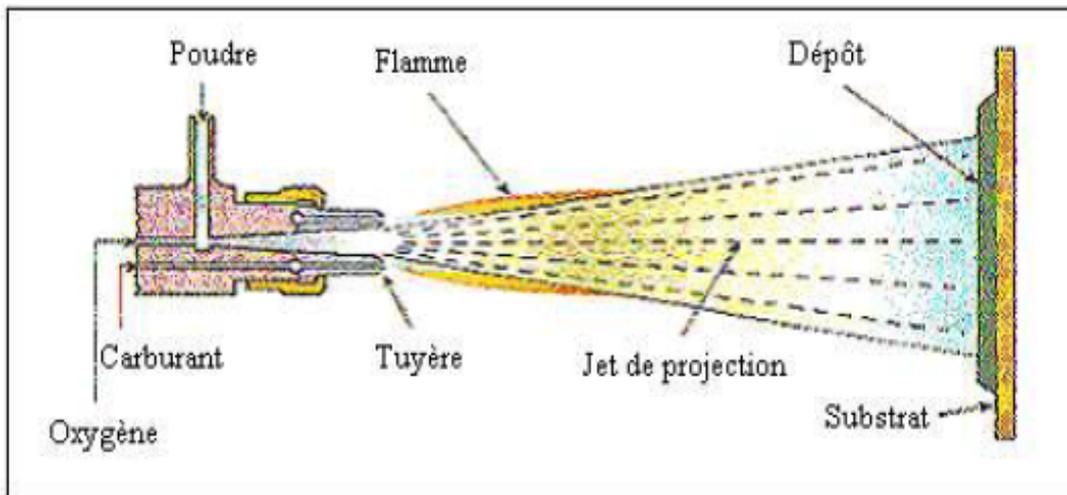


Figure 1.2: Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre.

1.3.1.2. Flamme-fil

La fonction primaire de la flamme est de fondre le matériel sous forme de fil (fig.1.3). Un jet d'air alors pulvérise le matériel fondu et le propulse vers le substrat. Les taux de déposition pour des matériaux tels que l'acier inoxydable sont dans la gamme de 0.5 à 9 kg/h. Ainsi, les matériaux à faible point de fusion tels que le zinc et ses alliages se pulvérisent à des taux beaucoup plus élevés. Les températures de substrat s'étendent souvent de 95°C à 200°C en raison de l'excès d'apport énergétique nécessaire à la flamme de fusion [5.6].

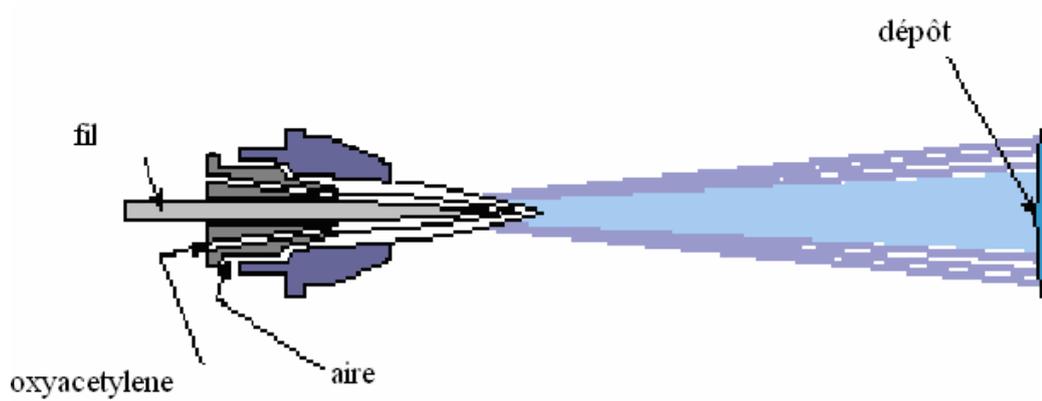


Figure 1.3 : Schéma de principe d'un pistolet flamme-fil

1.3.1.3. HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)

Le processus à haute vitesse de l'oxyfuel (HVOF) a été inventé il y a seulement 20 ans, pourtant il a augmenté les possibilités d'application pour la pulvérisation thermique dans les secteurs qui étaient par le passé inaccessibles. Dans le procédé HVOF, un gaz de carburant (tel que l'hydrogène, le propane, ou le propylène) et l'oxygène sont employés pour créer un milieu au jet de combustion aux températures de 2500°C à 3100°C (fig.1.4) La combustion a lieu intérieurement dans une chambre aux pressions très élevées de chambre, sortant par une tuyère de faible diamètre (en général 8 à 9 mm) En plus de la flamme, le matériau fondu est mis en vitesse à l'aide d'un gaz inerte d'appoint. Ce gaz supplémentaire permet d'obtenir des vitesses supersoniques (plus de 1400 m/s). Un des bénéfices les plus importants de cette technique est d'obtenir des revêtements denses et avec peu d'oxydes, du fait de la haute énergie cinétique des particules fondues. Les dépôts HVOF peuvent donc être plus épais qu'avec les autres techniques (jusqu'à 6 mm avec des carbures) et présenter des contraintes résiduelles en compression plutôt qu'en traction. La poudre ou la matière de base de fil peut être pulvérisée, aux taux typiques de 2.3 à 14 kg/h [1.5].

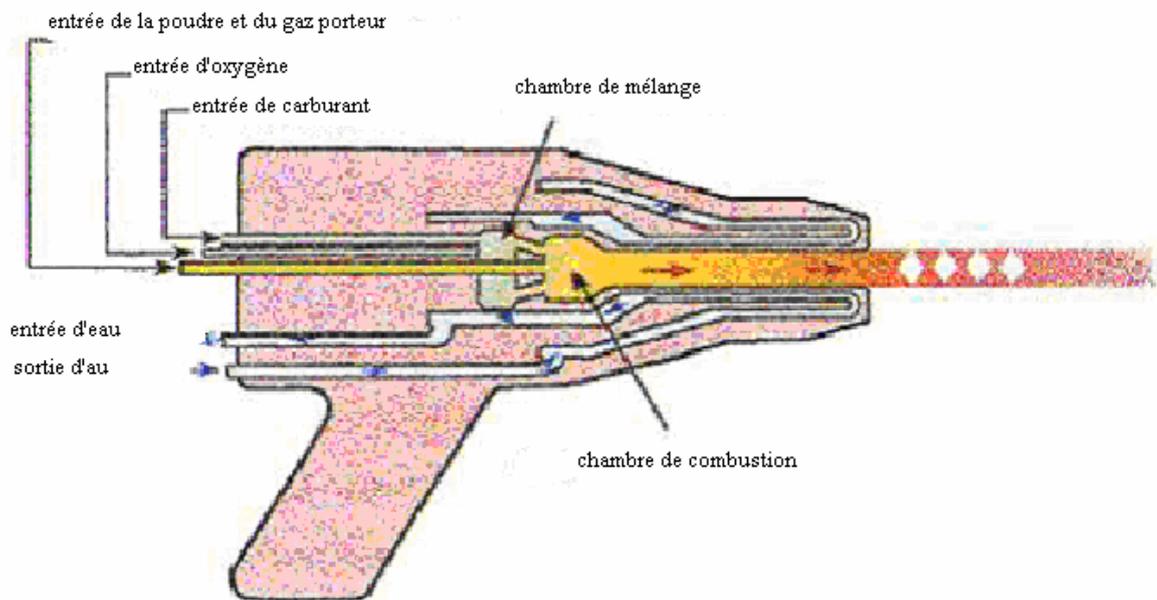


Figure.1.4 : Schéma de principe d'un pistolet HVOF

1.3.1.4. Canon de détonation

Le processus de canon de détonation, a été inventé il y a une quarantaine d'années. Un mélange acétylène-oxygène détonant dans un tube de 1m de long (fig.1.5), des poudres très fines de matière de base sont introduits dans ce tube, une étincelle met à feu le mélange et produit une explosion qui fait chauffer et éjectée la poudre à très grande vitesse (950m/s) et à des températures de l'ordre de 4000°C par l'onde de choc qui se propage dans le tube avec une surpression de l'ordre de 2 MPa [4,6]. Le régime de projection est discontinu. Les particules impactent dans un état plastique donc avec une oxydation très faible (moins de 0,1 % en poids). La densification du dépôt est excellente compte tenu de la vitesse d'impact. Il en résulte des revêtements exceptionnellement homogènes et adhérents, sans toutefois que la température du substrat soit extrêmement élevée. Contrairement à d'autres procédés qui provoquent l'apparition de contraintes résiduelles de traction dans les dépôts, ici l'on note l'apparition par « autogrenailage » de contraintes résiduelles de compression favorables à la résistance à l'usure et aux pressions de contact élevées [6]. On projette ainsi divers mélanges de carbures de chrome, de tungstène, de titane, ou des alliages cobalt-molybdène-chrome intéressants pour lutter contre l'usure [4].

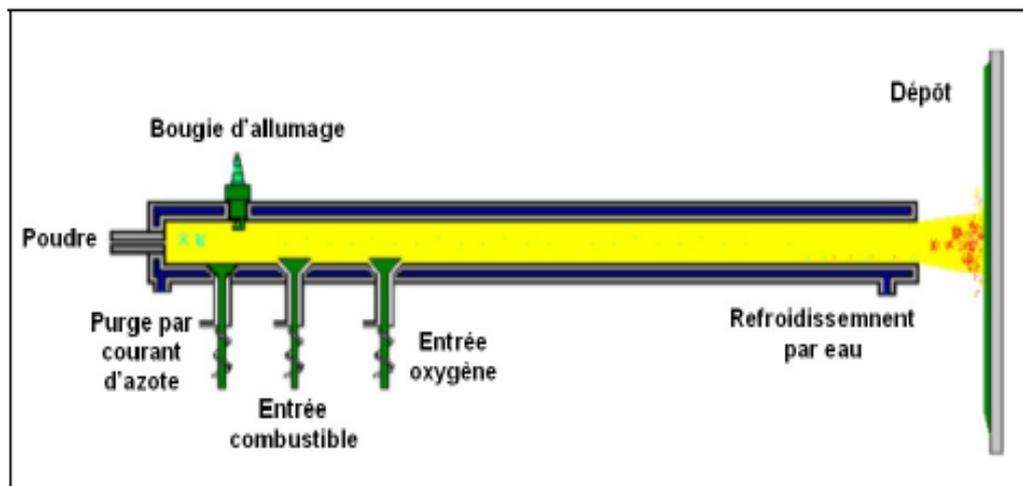


Figure 1.5 : Schéma de principe d'un canon à détonation

1.3.2. Procédés d'arc électrique

1.3.2.1. Arc électrique

Dans le procédé du projection à arc électrique (également connu sous le nom de processus d'arc de fil), qui est limité aux matériaux conducteurs électriques qui sont utilisés sous forme de fils solides (plein) ou « fourrés », deux fils consommables forment des électrodes reliées à une source de l'énergie à courant continu (C.C) à forte intensité (tension 18-40 V, intensité 35-500A), sont introduits dans le pistolet en reliant leurs bouts (fig.1.6). L'application d'un courant électrique sur les fils génère un arc électrique qui permet de les fondre (température d'environ 6000°C) [7]. Le métal fondu est alors pulvérisé et propulsé vers le substrat par un jet d'air. Le processus est de rendement est optimum parce que toute les énergie d'entrée est employée pour fondre le métal. 85% de l'énergie est utilisée pour fondre le fil [4.7].

Les taux de jet sont conduits principalement par le courant de fonctionnement et changent en fonction du point de fusion et de la conductivité. Généralement les matériaux comme alliage à base de cuivre et à base de fer se pulvérisent à un taux e 4.5 kg/h ; zinc à 11 kg/h. Les températures du substrat peut être très basses, parce qu'aucun nettoyage au jet chaud du gaz n'est orienté sur le substrat [5].

Ainsi la projection par arc électrique peut être effectuée en utilisant des gaz inertes ou dans une chambre en atmosphère contrôlée.

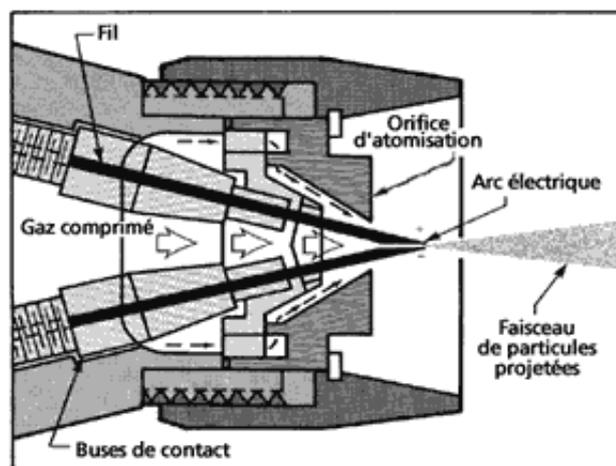


Figure 1.6 : Le principe de la projection à l'arc-fil.

1.3.2.2. Processus de plasma d'arc

Le principe de base de la projection plasma est relativement simple. Une torche plasma (fig.1.7) est constituée de deux électrodes refroidies par un circuit d'eau, appelées anode et cathode portées respectivement aux potentiels positif et négatif et entre lesquelles est injecté un gaz plasmagène. Un arc électrique créé par une décharge haute fréquence entre les deux électrodes permet d'ioniser le gaz plasma (par exemple un mélange argon-hydrogène) et créer le plasma qui est alors entretenu par le courant continu passant de la cathode à l'anode. Les poudres du matériau projeté sont alors introduites via un gaz porteur (argon en général) dans le jet de plasma ainsi constitué où elles sont fondues et accélérées avant d'aller s'écraser sur le substrat. Le jet de plasma est caractérisé par des températures très élevées (jusqu'à 20000 K au cœur du jet) et des coefficients de transfert thermique élevés pour permettre la fusion des particules de poudres [8].

Des dispositions pour refroidissement ou réglage de taux de disposition peut être exigées pour maintenir les températures de substrat dans la gamme de 95 à 205°C. Les pistolets de pulvérisation commerciaux de plasma fonctionnent dans la gamme de 20 à 200 kilowatts. En conséquence, les taux de jet dépendent considérablement de la conception de pistolet, des gaz de plasma, des arrangements d'injection de poudre, et des propriétés de matériaux, en particulier caractéristiques de particules telles que la taille, distribution, point de fusion, morphologie, et densité apparente[5].

La pulvérisation de plasma a été employée principalement pour l'application des matériaux avec les points de fusion élevés. Les dépôts réalisés avec cette technique ont de nombreuses applications : barrières thermiques, protection contre l'oxydation et la corrosion, résistance au frottement et à l'usure, revêtements conducteurs électriques et isolants, implants médicaux. Il existe plusieurs procédés de projection plasma, citons par exemple :

Plasma conventionnel : Le procédé de projection par plasma conventionnel désigné généralement sous le nom de projection par plasma à air atmosphérique (APS). C'est le procédé le plus économique et le répandu dans le tissu industriel.

IL est appliqué essentiellement à la projection des matériaux peu sensible à l'oxydation et à la projection des matériaux céramiques.

Plasma de vide : La technique de projection plasma sous vide (VPS), généralement désigné sous le nom du plasma à basse pression (LPPS, une marque déposée de Sulzer Metco), utilisation aux pressions dans la gamme de 10 à 50 kPa (0.1 à 0.5 atm).. L'absence de l'oxygène et la capacité de fonctionner avec les températures plus élevées de substrat produisent des revêtements plus denses et plus adhérents contenant pur d'oxydes.

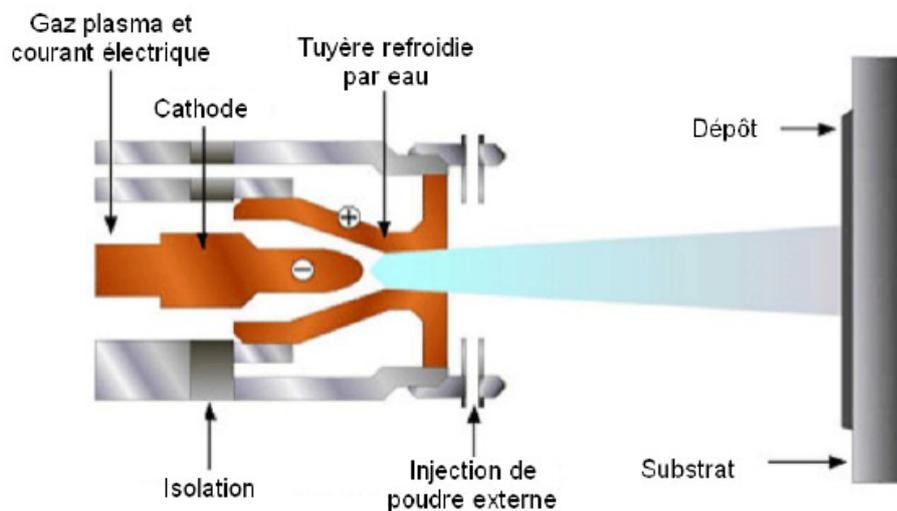


Figure 1.7 : Représentation schématique de la projection plasma.

1.3.3. Processus d'énergie cinétiques

La cinétique a été un facteur important dans la projection thermique. Avec l'introduction du pistolet de détonation, HVOF, et du plasma de grande énergie pulvérisation, le composant énergie cinétique de la projection est devenu bien plus important. Cette pulvérisation est connue en tant que projection à froid ou « cold spray » [5].

La projection à froid est un procédé de déposition dans lequel des dépôts sont appliqués en accélérant les matières de base en poudre des métaux malléables à des vitesses de 300 à 1200m/s en employant un gaz propulseur inerte comme l'azote ou l'hélium (fig.1.8). Les grains de poudre vont alors s'agglomérer sur le substrat. Leur cohésion sera assurée à la fois par accrochage

mécanique et par des points de fusion locaux dus aux chocs consécutifs aux impacts de particules sur la cible [7].

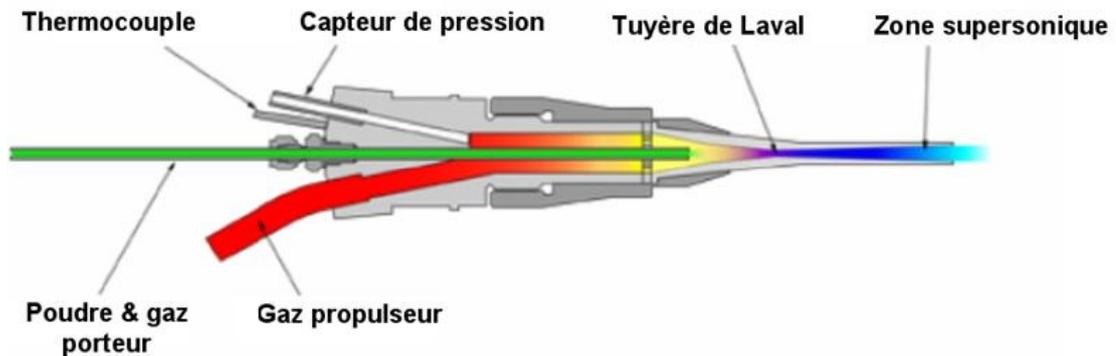


Figure 1.8 : Schéma du procédé de projection dynamique à froid.

1.4. Matériaux pour la projection thermique

On distingue trois types de dépôts qui peuvent être utilisés :

- Matériaux monophasés, tels que des métaux, alliages, intermétalliques, céramique, et polymères.
- Matériaux composites, telles que les cermets ($\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$, $\text{NiCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3$, etc.), métaux renforcés, et polymères renforcés.
- Matériaux multicouches, désignés sous le nom de matériaux à gradient fonctionnel (FGM).

1.4.1. Matériaux monophasés

1.4.1.1. Métaux

La plupart des métaux purs et alliages ont été couramment déposés, y compris le tungstène, molybdène, le niobium, le zinc, l'aluminium, le bronze, les superalliages les aciers inoxydables doux et les alliages de NiCr, les Stellites (base cobalt), et les alliages NiCrBSi. Les alliages déposés ont des avantages en raison de leur ressemblance avec les métaux purs, de leur haute résistance à la corrosion, usure, et/ou résistance à l'oxydation. Leur applications dans les cylindres de moteur diesel; segments de piston ; tiges de valve ; lames, palettes, et chambres de combustion de moteur à turbine ; protection des ponts et de toute autre infrastructure encline de corrosion ; pompes et valves pétrochimiques; et équipement agricole.

1.4.1.2. Céramique

La plupart des formes de céramique peuvent être couramment projeté, y compris les oxydes métalliques tels que l' Al_2O_3 , ZrO_2 stabilisés, TiO_2 , Cr_2O_3 , et MgO ; carbures tels que Cr_3C_2 , TiC , Mo_2C , et SiC (généralement dans une matrice de support plus malléable en métal telle que le cobalt ou le NiCr) ; nitrures telles que l'étain et le Si_3N_4 ; et spinelles telles que les oxydes type supraconducteurs. Des dépôts pulvérisés de ces matériaux sont employés pour fournir la résistance à l'usure (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Cr_3C_2 , TiC , Mo_2C , et étain), la protection thermique (Al_2O_3 , ZrO_2 , et MgO), l'isolation (Al_2O_3 et TiO_2 , et MgO), et à la corrosion électrique. Les céramiques sont en particulier déposées par procédé plasma, car il est le plus approprié dû à ses températures élevées.

1.4.1.3. Intermétalliques

Les intermétalliques tels que TiAl , Ti_3Al , Ni_3Al , NiAl , et MoSi_2 ont tous été pulvérisés. La plupart des intermétalliques sont très réactif aux températures élevées et très sensibles à l'oxydation ; par conséquent, les atmosphères inertes doivent être employées pendant la projection par plasma.

1.4.1.4. Les polymères

Les polymères peuvent également être pulvérisé avec succès, s'ils sont disponibles en forme de poudre. La pulvérisation thermique des polymères a été pratiquée commercialement depuis les années 80, et un nombre de plus en plus important des polymères et des copolymères thermoplastiques et thermodurcissables sont maintenant pulvérisés, y compris des uréthanes, des alcools de vinyle d'éthylène (EVAs), le nylon 11, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le tétrafluoroéthylène d'éthylène (ETFE), le polyméthylmethacrylate (PMMA), le polyimide, le polycarbonate, et des copolymères tels que le polyimide/polyamide, le Surlyn (Dupont), et le fluorure de polyvinylidène (PVDF).

1.4.2. Matériaux composites et de cermets

Des composés de particules ou de fibres renforcés qui ont été produits et utilisés dans diverses applications. On trouve parmi les particules renforcées résistant à l'usure, les revêtements de cermet WC / Co , $\text{Cr}_3\text{C}_2 / \text{NiCr}$ et TiC / NiCr qui sont les plus courants applicables et dans le domaine de la projection

thermique. Les matériaux composites peuvent avoir des renforts de phase allant de 10 à 90% en volume, où la matrice métallique ductile agit comme un liant, en renforçant de la phase fragile.

1.5. Les applications de la projection thermique

1.5.1. Les revêtements contre l'usure

Dans cette classe sont référencés les matériaux ayant :

- Une bonne résistance à l'abrasion (molybdène, chrome, alliages Ni-Cr-B-Si, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$, $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{NiAl}$, Al_2O_3 , WC).
- Une bonne résistance à la fatigue (aciers, Cr_3C_2 , alliages Ni-B-Cr, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$, WC+Co, alliages Co-Cr-W-Si).
- Une bonne résistance à l'érosion (alliage Ni-Cr-B, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$, WC-Co, CaZrO_3 , $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{NiAl}$).
- Employés pour les bagues de frottement (bronze-Al, bronze-P, Sn, WC-Co, Mo, Ni-B-Si-Mo-WC, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$) [10].

1.5.2. Protection contre la chaleur

Ces revêtements ont la propriété de protéger le substrat aux hautes températures. On crée une barrière thermique en appliquant un revêtement à basse conductibilité thermique [11].

Les exigences pour de tels revêtements thermiques sont :

- Résistance à l'oxydation.
- Faible conductibilité thermique.
- Stabilité thermique.
- Coefficient de dilatation identique à celui du substrat.
- Bonnes propriétés mécaniques.

Parmi les métaux ou les alliages appliqués sont :

- Protection contre les atmosphères oxydantes (Al, Ta, alliages Ni-Cr, Cr_2O_3).
- Protection contre les gaz corrosifs (Al, Ta, NiCr, Ni-B-Si-Mo-WC).

- Protection contre l'érosion en dessous de 850°C (Nb, Co-Cr-W, Al₂O₃-ZrO₂, MgZrO₃).
- Pour les barrières thermiques (Al₂O₃-ZrO₂, MgZrO₃, oxyde+NiAl).
- Protection contre les métaux fondus (W, MgZrO₃, ZrSiO₄, TiN, ZrNi, TiB₂, ZrB₂, Nb, Mo).

1.5.3. Protection contre la corrosion

Les exigences pour les revêtements anti-corrosion sont [12] :

- Le mécanisme de protection cathodique.
- La résistance à la corrosion.
- La densité élevée.
- La bonne adhérence sur le substrat.
- Un coefficient de dilatation identique à celui du substrat.

Parmi les métaux ou les alliages appliqués sont :

- Dans les industries chimiques et alimentaires et en immersion dans l'eau (Al, Zn, TaCR, Cr₂O₃, CrB₂, WSi₂).
- Dans les atmosphères industrielles, salines ou polluées (Al, Zn, Cr, Ta, Cr₂O₃).

1.5.4. Revêtements à propriétés électriques

- Blindages radiofréquences (Al, Zn, Cu, Sn).
- Dépôts diélectriques (Al₂O₃).
- Bonne conductivité électrique (Al, Cu).

1.5.5. Revêtements pour la réparation et la mise en forme

- Les métaux non ferreux (Ti et ses alliages, Al et ses alliages Al-Mg, NiAl, Al-Si, Cu et ses alliages bronze Al, Co et ses alliages Co-Cr-W-Si, Ni et ses alliages Ni-B-Si, NiAl, NiCu).
- Les métaux ferreux (acier, acier au Cr, acier austénitique, acier à bas taux de carbone, fontes).

CHAPITRE 2

L'ADHERENCE DES REVETEMENTS

2.1. Introduction

L'utilisation de la technique de projection thermique pour la mise en place de couches protectrices ou pour le rechargement de matériaux endommagés est largement utilisée dans diverses industries. Elle permet, en effet, de réaliser des matériaux à gradients fonctionnels dont les propriétés sont recherchées pour lutter contre certaines formes de dégradation et d'allonger leur durée de vie. En général, une application réussie des dépôts par projection thermique à la technologie d'utilisation dépend fortement de la qualité d'adhérence entre le revêtement et le substrat ou les couches précédemment déposées.

Pendant la projection thermique, la formation de revêtement est normalement considérée comme un empilement des particules fondues sur un substrat. Les premières couches, qui entrent en contact directement avec le substrat sont très importantes, car c'est cette couche qui décide de l'adhérence des revêtements sur le substrat. Beaucoup de recherches actuelles sont consacrées à l'écrasement des particules sur le substrat [13].

Généralement, une très bonne adhérence est nécessaire pour que les revêtements assurent la fonction en service.

Dans la plupart des cas, l'adhésion/cohésion est de type mécanique ; les puits et les cannelures extérieurs d'une surface sont remplis de matériel fondu dû à la propagation de pression d'impact. La solidification subséquente mène à un enclenchement mécanique.

Cependant, il y a probablement diffusion si les réactions chimiques à travers le substrat ou les couches précédemment déposées peuvent se produire

ou si le transfert de la chaleur à partir des particules fondues cause une fusion locale du substrat ou la couche sous-tendante de la particule aplatie.

2.2 Adhérence des dépôts

L'adhérence est la caractéristique essentielle du système constitué de la couche superficielle et du substrat. En effet, une couche peut disposer des meilleures propriétés, si elle n'adhère pas au substrat elle est sans valeur. L'adhérence n'est pas une propriété facile à définir ou mesurer quantitativement. Le développement de l'adhérence de dépôt/substrat se produit d'une manière complexe. La nature de l'adhérence enduisant est régie non seulement par les propriétés de revêtement et du substrat, mais également par la formation de l'interface elle-même. L'adhérence peut être commandée par un certain nombre de facteurs : le type de la liaison ionique, covalente, du Van derWaal ou des effets d'enclenchement électrostatiques et mécaniques, des procédés de diffusion et du degré de solubilité entre revêtement et le substrat.

L'énergie d'adhésion peut être définie comme la différence entre deux états. Celui où deux surfaces sont libres et celui pour lequel dépôt et substrat sont liés. L'énergie d'adhésion est donc la somme de toutes les interactions interatomiques physico-chimiques à l'interface. Elle s'écrit, selon Dupré [14].

$$W_{Adh} = \gamma_D + \gamma_S - \gamma_{DS}$$

avec : γ_D et γ_S : respectivement les énergies de surface du dépôt et du substrat
 γ_{DS} : l'énergie d'interface.

2.3. Mécanismes d'adhérence

Les différents types de liaisons inter atomiques peuvent être établis aux interfaces et conduisent à l'adhérence des revêtements. Toutefois, les forces d'attraction correspondant à ces liaisons ne peuvent s'appliquer que si les deux matériaux sont suffisamment proches (<0,5 nm). Pour assurer ce contact, l'étalement de particules liquides sur un substrat est souvent employé, mettant en

oeuvre des phénomènes de mouillage. Des impacts à grande vitesse, impliquant la déformation plastique, peuvent également être utilisés.

En plus des adhérences chimiques et physiques, qui se rapportent à des échelles atomiques, il existe deux principaux types de mécanismes d'adhérence microscopiques : la diffusion (avec ou sans formation de composés intermédiaires) et l'ancrage mécanique [15].

2.3.1. Liaisons interatomiques

a. Adhérence chimique

Cette adhérence est due grâce à des réactions chimiques, qui résultent en fonction des matériaux mis en oeuvre et du mode de dépôt, ces réactions chimiques vont donner naissance à des composés différents de ceux des matériaux de base lors de la création du revêtement. Ces nouveaux composants peuvent jouer un rôle positif ou négatif sur la tenue de l'interface.

Les liaisons métalliques sont formées d'électrons délocalisés pour former un nuage électronique autour des ions métalliques positifs. La liaison covalente, qui correspond à une adhésion de type chimique, est due à une redistribution des électrons périphériques, qui se déplacent sur des orbitales communes. Elle concerne des atomes particuliers et forment des liens directionnels. La liaison ionique résulte de l'association d'ions positifs et négatifs. C'est une interaction non orientée car le champ d'attraction des ions a une symétrie sphérique. De nombreuses liaisons, notamment celle des oxydes, sont intermédiaires entre les liens ioniques et covalents. Ils sont dits iono-covalents. Pour les céramiques, ces liaisons mixtes sont décrites par des taux d'ionicité. L'alumine Al_2O_3 est ainsi considérée comme ionique à 63 %, ce type de liaison correspond à une énergie de 600 à 1000 kJ.mole^{-1} [14].

b. Adhérence physique

Des groupements d'atomes, reliés par des liaisons covalentes ou iono-covalentes, peuvent être associés entre eux par des liaisons de faible énergie, mais de longue portée, dites de Van der Waals. Elles se produisent entre des distorsions de charges, dans les liaisons entre atomes composant des oxydes, par exemple.

c. Liaisons métal/oxyde

Les liaisons entre métaux et oxydes ne sont pas encore bien comprises. Il est en effet difficile de comprendre comment des liaisons peuvent s'établir entre un corps à liaisons métalliques et un autre de type ionique ou covalent. Des liaisons peuvent néanmoins être formées par diffusion [16].

2.3.2 Diffusion:

Certains matériaux ont la propriété de diffuser plus ou moins facilement dans d'autres matériaux. On peut alors observer une interface qui ne pourra plus être définie précisément avec une transition des propriétés mécaniques et métallurgiques. Cette couche de diffusion permet de diminuer la discontinuité de l'interface et de favoriser sa tenue. Elle peut être observée avec certains couples de métaux.

Le phénomène de diffusion entraîne la formation d'une zone de transition dans laquelle un changement constant de la structure cristalline et de la composition est observé. Ce phénomène de diffusion nécessite une solubilité et un apport d'énergie suffisant, notamment sous forme de chaleur. Une interdiffusion peut aller jusqu'à la disparition complète de l'interface, déplacée ou remplacée par une zone de transition. Des phases intermédiaires, dont la composition est constante, peuvent également être formées suivant les propriétés du couple métallurgique en présence. L'interdiffusion est généralement considérée comme bénéfique pour l'adhérence. La formation de phases intermédiaires fragiles aux interfaces peut conduire à une mauvaise adhérence des revêtements ou au contraire l'améliorer.

L'étalement de la particule de cuivre liquide projetée par APS conduit à la fusion du substrat sur une épaisseur de 4 μm environ (Figure.2.1). Celle-ci engendre de la diffusion à l'état liquide du Cu dans l'Al sur une distance de 2 μm environ. A la suite de cette diffusion, la composition varie continûment du Cu pur vers de l'Al pur. Ce n'est que lors de la solidification que les phases intermédiaires sont créées. Elle constitue donc une étape essentielle pour les propriétés métallurgiques de l'interface [17].

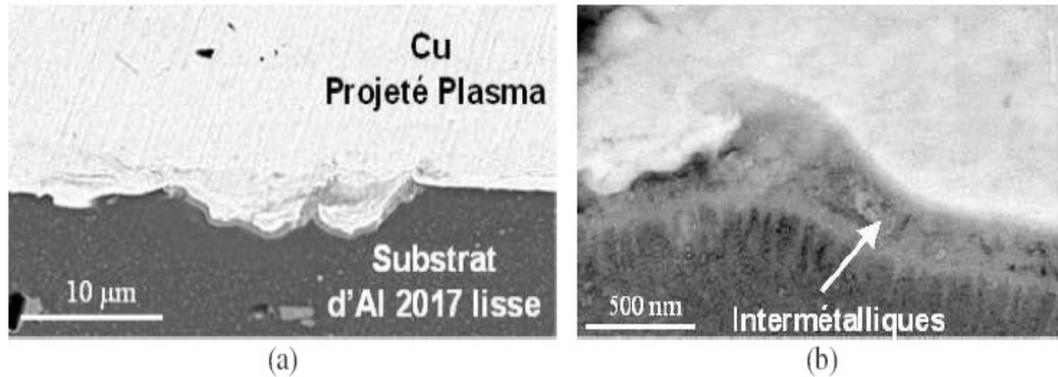


Figure 2.1 : Observation au microscope électronique à balayage de l'interface entre du cuivre déposé par projection plasma et un substrat d'aluminium préalablement poli (a) vue d'ensemble, (b) zoom sur la partie centrale.

2.3.3 Ancrage mécanique

La rugosité du substrat est considérée comme un paramètre déterminant pour l'adhérence des revêtements. D'une part, son accentuation permet une pénétration du dépôt dans les aspérités du substrat et un emboîtement des deux matériaux. Ce phénomène, qui est souvent désigné par le terme vague d'"ancrage mécanique", conduit à une augmentation de l'adhérence des revêtements. L'adhérence par ancrage mécanique peut résulter plus précisément de l'accroissement de l'énergie mécanique dû à la déviation de la rupture sur les irrégularités de l'interface au cours de l'essai d'adhérence. Dans le cas de revêtements obtenus par projection, l'ancrage mécanique peut également résulter de la contraction des particules lors de leur refroidissement (Figure 2.2.). La contraction se trouve, en effet, contrariée par la rugosité du substrat, conduisant ainsi à un accrochage des particules. La meilleure adhérence des dépôts réalisés sur des substrats rugueux peut également être issue d'une augmentation de l'aire de contact qui permet de multiplier le nombre de sites favorables à la formation de liaisons [10].

La pénétration par capillarité de particules liquide dans les pores et entre les aspérités des surfaces en contact et la solidification ultérieure de ces particules crée un ancrage mécanique. L'augmentation de la surface réelle de contact et l'accroissement concomitant du nombre de liaisons interfaciales permettent d'expliquer la forte adhésion constatée et l'accroissement de la résistance au

cisaillement du dépôt dans le plan de l'interface.

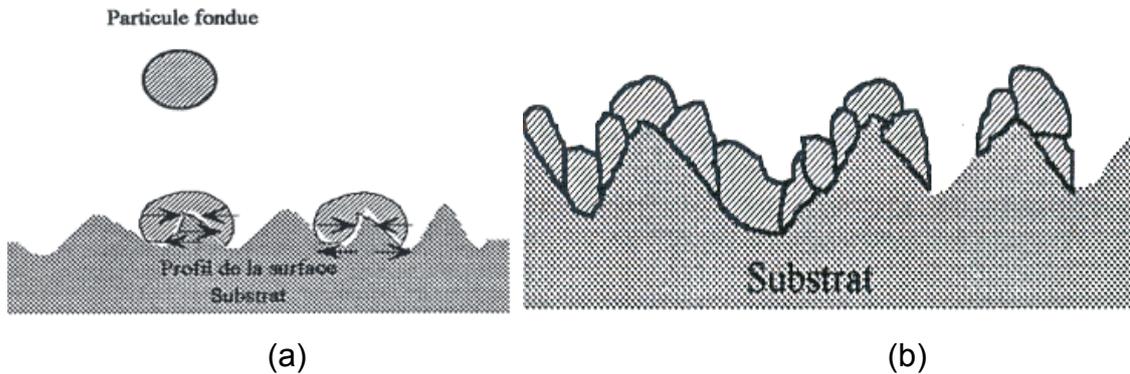


Figure 2.2 : L'adhésion mécanique sur un substrat.

2.4. Mouillabilité

Une bonne adhésion suppose tout d'abord une bonne mouillabilité du substrat par le revêtement à l'état liquide. Autrement dit, il faut que les particules fondues du revêtement puissent s'étaler correctement et s'écouler dans toutes les irrégularités et les creux du substrat. La mouillabilité d'un solide par un liquide donné est caractérisée par l'angle de contact que fait la goutte de liquide déposée sur le solide.

Tout matériau a une tendance naturelle à se présenter sous forme de sphère pour offrir la plus petite surface pour un volume donné. Cette caractéristique est définie par la tension (ou énergie) de surface. Pour avoir un bon mouillage, il est nécessaire que la tension de surface du substrat soit plus grande que celle de dépôt [18].



Figure 2.3 : Goutte de liquide sur une surface lisse - Définition de l'angle de mouillage.

La mouillabilité regroupe tous les phénomènes qui interviennent lorsqu'un liquide est mis en contact avec un solide, ce qui intervient lors de l'élaboration des

interfaces par projection thermique. Une goutte de liquide sur une surface solide parfaitement lisse prend la forme d'une calotte ayant un angle de mouillage θ (figure.2.3) avec la surface du substrat. L'énergie d'adhérence W_{Adh} dépend du mouillage, via la relation :

$$W_{Adh} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

Avec γ_L : l'énergie libre de surface du liquide.

Le mouillage total, réalisé pour $\theta=0$, correspond donc au maximum du travail d'étalement. D'autre part, le mouillage peut être accompagné de transferts de masse à l'interface. L'étalement du liquide peut, en effet, être contrôlé par de la diffusion superficielle.

2.5. Paramètres influençant le mouillage

2.5.1. Température

La température influence la mouillabilité en modifiant les paramètres physiques du substrat (masse volumique ou paramètres de maille du substrat) et du liquide. De manière générale, la tension de surface du liquide diminue et le mouillage s'améliore lorsque la température augmente [19].

2.5.2. Temps

A l'équilibre, le système liquide-solide présente un angle de contact et une tension de surface qui ne doit pas évoluer. Pour atteindre cet état d'équilibre, un délai entre quelques dizaines de secondes à quelques minutes peut être envisagé dans le cas d'un système non réactif. Dans les cas où les processus chimiques sont mis en jeu, on peut envisager un délai de plusieurs minutes ou même de dizaines de minutes. Dans ce dernier cas, des phénomènes de pulsion (θ variant périodiquement avec le temps) ou d'hystérésis peuvent être observés.

2.5.3. Atmosphère

Les mesures sous vide peuvent être accompagnées de perturbations de la goutte à cause du dégazage provenant soit du substrat, soit des gaz

éventuellement inclus dans le plot de métal solide, qui généralement s'éliminent après la fusion. Ces mesures sont donc effectuées sous un gaz neutre. Selon sa pression partielle, son adsorption et sa solubilité dans le liquide, un composant tensioactif de l'atmosphère peut, en fonction de la température, s'adsorber et se dissoudre dans le liquide puis éventuellement réagir avec le solide. Ces processus peuvent provoquer des modifications des tensions superficielles et interfaciales, donc de l'angle de contact. La présence de l'oxygène dans l'atmosphère, par exemple, peut conduire à la formation d'une couche d'oxyde qui confine les métaux liquides ou il se forme un oxyde et avoir les effets d'une impureté, modifiant la nature des interactions entre le liquide et le solide.

2.5.4. Etat de surface du substrat

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence apportée par la rugosité de surface des substrats sur le mouillage des métaux liquides. D'après ces études, la rugosité du substrat est l'une des raisons principales de la disparité des valeurs d'angle de mouillage relevées dans la littérature.

Les surfaces réelles n'étant pas idéalement lisses, elles comportent des défauts topographiques et chimiques qui peuvent constituer des obstacles au libre étalement de la goutte. De manière générale, on constate que pour un liquide non mouillant, une surface polie tend à diminuer l'angle de contact.

2.5.5. Impuretés du métal

Dans la plupart des cas, les impuretés ont des propriétés tensioactives vis-à-vis de la phase liquide, en modifiant les tensions interfaciales du système solide-liquide. Il a été montré que l'oxygène et le soufre modifient ainsi considérablement la tension de surface du fer. De la même façon, la quantité d'oxygène absorbée dans le cuivre peut modifier sa tension de surface. On notera que la décroissance de la tension de surface ne modifie pas nécessairement l'angle de mouillage. [20].

2.6. Construction des dépôts

Dans le procédé de projection thermique, selon les températures de fusion des particules, relativement à la température de flamme, la particule peut être fondue, semi-fondue ou solide quand elle atteint un substrat ou une surface

préenduite. La température de fusion de particules, la distance de pulvérisation et la vitesse jouent un rôle très important pour assurer que toutes les particules affectent le substrat sont dans un état fondu. D'autre part si les particules sont petites ou si elles conduisent la chaleur facilement, alors il est plus facile de réaliser cet objectif [21].

Au commencement, la particule est fondue et propulsée en dehors du pistolet sous forme de sphère ; alors, à son premier contact avec le substrat, l'impact crée une onde de choc à l'intérieur de la particule et dans le substrat.

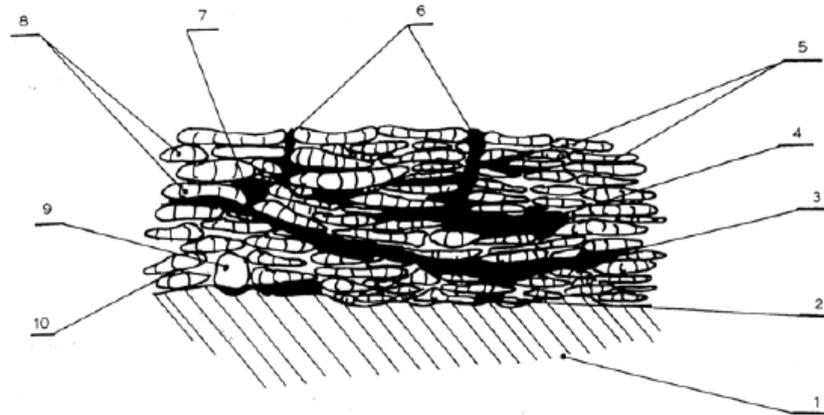
Après impact, la forme de la particule change en lamelle. Les particules arrivent à grande vitesse et s'écrasent sur la surface de substrat à recouvrir, la forme lamellaire est due au transfert de l'énergie cinétique de la particule en énergie d'écoulement visqueux puis en énergie de surface [22].

Après la déformation de la particule, le processus de la solidification commence à l'interface entre la particule et le substrat (ou revêtement précédemment déposé). Cette interface forme le radiateur (perte de la chaleur à travers le substrat). En s'aplatissant et se solidifiant, une particule se lie, plus ou moins, aux aspérités du substrat. La formation des lamelles peut s'accompagner d'un phénomène d'éclaboussure à l'impact et /ou à la fin de la phase d'étalement [21].

Le revêtement présente une structure lamellaire hétérogène (une particule est déjà solidifiée lorsque la suivante arrive au même point) constituée par un empilement de particules individuelles plus ou moins fondues; comportant éventuellement des oxydes, des microporosités, des fissurations inter et intra lamellaires, des zones de contact entre lamelles et avec le substrat plus ou moins parfaites. La structure lamellaire des dépôts est responsable de l'anisotropie des propriétés mécaniques. La qualité des dépôts projetés dépend essentiellement de l'étalement des lamelles et de la nature du contact entre elles (figure 2.4.) [7].

Une lamelle représente la brique principale dans la construction d'un dépôt par projection thermique. La forme et la structure de la lamelle fournissent

beaucoup d'informations sur certains propriétés de dépôt, Une bonne compréhension des mécanismes gouvernant l'écrasement et l'étalement des particules est donc indispensable.



1 : substrat ; 2 : défauts d'adhérence ; 3 : décohésion du dépôt due aux passes de la torche ; 4 : décohésion du dépôt due à la relaxation des contraintes résiduelles ; 5 : fissures au sein de lamelles ; 6 : fissures verticales résultant des contraintes résiduelles et porosité ouvert ; 7 : porosité fermée ; 8 : particules complètement fondues ; 9 : particules infondues ; 10 : mauvais contacts entre lamelles.

Figure.2.4 : Représentation schématique d'un dépôt montrant les défauts possibles dans un dépôt par projection thermique.

2.7. Etalement des particules

De nombreuses études ont montré que le comportement des gouttes à l'impact pouvait être caractérisé par le facteur de Sommerfield K dont la formule est donnée par :

$$K = \sqrt{W_e} \sqrt{R_e}$$

avec : $R_e = \frac{\rho_p \cdot d_p \cdot v}{\mu}$ et $W_e = \frac{\rho_p \cdot d_p \cdot v^2}{\sigma_p}$

R_e : le nombre Reynolds adressedes issues de vitesse et des instabilités dynamiques liquides relatives.

W_e : le nombre de Weber qui fournit un rapport entre la vitesse de gouttelette et la tension superficielle.

Où :

- ρ_p : masse volumique de particule (kg.m⁻³)
- d_p : diamètre de particule (m)

- v : vitesse de particule (m/s)
- μ : viscosité de particule (Pa.s)
- σ_p : tension de surface de particule ($J.m^{-2}$)

A l'impact, les particules liquides peuvent rebondir, s'étaler sans éclaboussures au début de l'impact ou produire des éjections de matière. Ces différents modes dépendent du nombre de Sommerfeld. Pour une gouttelette d'eau ou d'éthanol par exemple; $K < 3$ correspond au rebond, $3 < K < 58$ résultats dans le dépôt, et $K > 58$ induit l'éclaboussement [23].

En projection thermique, lorsqu'une particule vient impacter sur un substrat, elle s'étale grâce à sa pression interne pour former une lamelle ou « splat » sous différentes formes (figure 2.5). Pour un substrat lisse de rugosité $< 0,05\mu m$, la forme de la lamelle peut être un disque ou sous forme complètement déchiquetée.

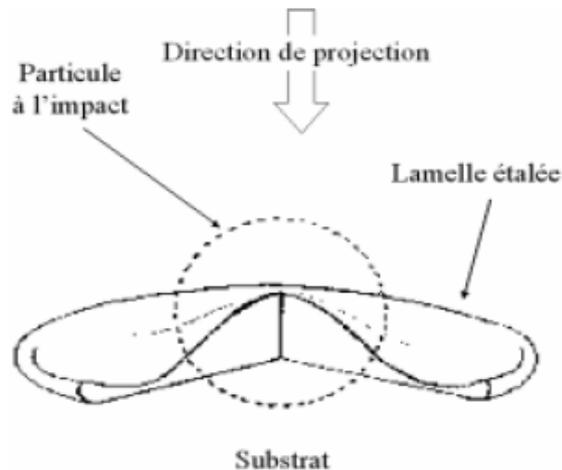


Figure 2.5 : Etalement d'une particule sur un substrat.

L'étalement est contrôlé par des phénomènes mécaniques et thermiques. La solidification des lamelles dépend de l'épaisseur du splat, de la diffusivité thermique à la fois du matériau projeté et de la sous couche du substrat et enfin de la qualité du contact. Ces lamelles subissent alors une trempe (pouvant atteindre 10^8 K/s). Suivant la qualité du contact substrat/lamelle (caractérisé par une résistance thermique de contact R_{th} , où les lamelles vont transférer leur

chaleur vers le substrat, donc les vitesses de solidification et de refroidissement, peuvent beaucoup varier et déterminent la microstructure finale de la lamelle [6].

Après écrasement, la morphologie des lamelles dépend d'une part des propriétés des particules à l'impact : température T_p , vitesse V_p et diamètre d_p . Elle dépend aussi des caractéristiques du substrat : type de matériau, rugosité, température, couche d'oxyde en surface, couche d'adsorbats ou de condensas [24].

V. V. KUDINOV *et al.* ont présenté un classement qualitatif de 30 morphologies différentes de particules d'alumine étalée en fonction de leur vitesse et température au moment de l'impact (Figure.2.6). Une particule fondue s'étalerait correctement avec une vitesse faible (ex: cas 1) mais éclaterait au moment de l'impact sous l'action des forces de surface avec une vitesse élevée (ex : cas 6). Une particule avec une température faible ne serait fondue que partiellement (cas 30). Le noyau solide resterait piégé au centre de la lamelle ou éjecté conduisant à une lamelle de forme annulaire (cas 17), (dans tous ces cas la nature du substrat n'est pas prise en compte) [25].

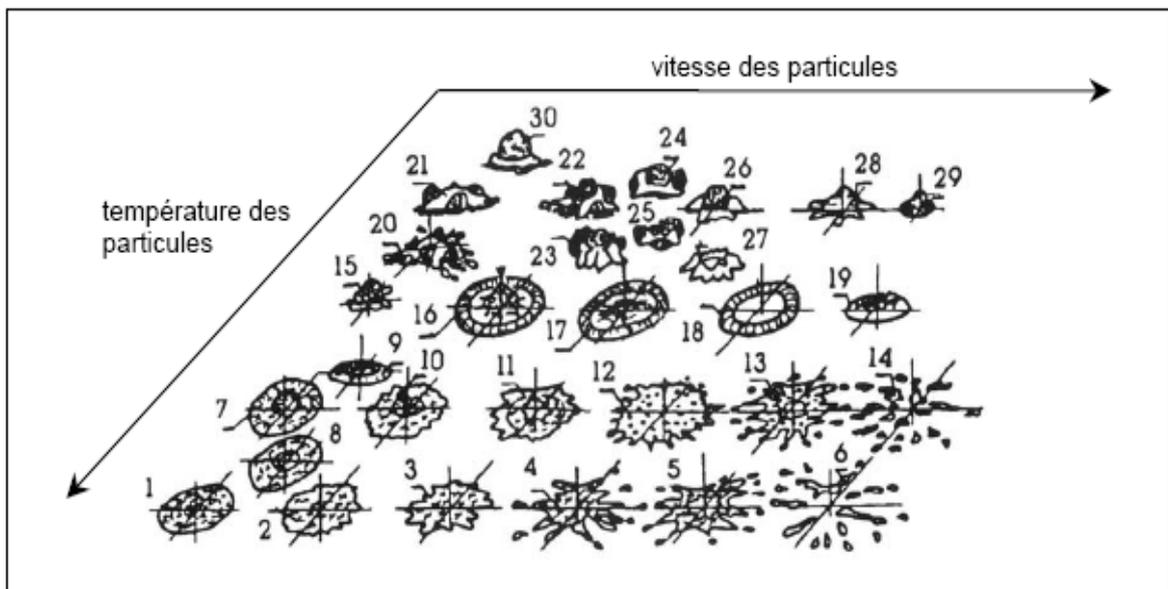


Figure 2.6 : Morphologie de particules d'alumine projetées par plasma en fonction de leurs vitesse et température avant impact [25].

L. BIANCHI a pris en considération les paramètres du substrat, une interface de mauvaise qualité (occlusions gazeuses, rugosité, oxydation superficielle du substrat) réduirait la surface de contact lamelle/substrat, augmenterait le temps de refroidissement et donc favoriserait l'éclatement. La qualité de l'étalement dépend du taux de refroidissement qui est relié directement à la nature de contact. Les zones de contact lamelle/substrat sont hétérogènes. Celles de bons contacts permettraient un refroidissement rapide à partir du point de fusion, entraînant la formation de germes à l'interface et la solidification sous la forme de grains fins et colonnaires, et celles de mauvais contacts thermiques ne permettraient pas une évacuation rapide de la chaleur : les grains seraient alors plus grossiers et orientés vers la zone centrale de bon contact formant des motifs cristallin en « pétales » [26].

2.8. Refroidissement et solidification des particules écrasées

Le refroidissement du splat sur la surface de substrat détermine l'ampleur du refroidissement de dessous, du régime de refroidissement, de l'accroissement en cristal et de la formation des phases métastables ou amorphes.

Après écrasement d'une particule sur une surface lisse de substrat, il se forme un film de liquide dont l'épaisseur est voisine du micromètre. Dans ces conditions, et par l'échange de chaleur entre la lamelle et le substrat le processus de refroidissement se déclenche. Ce refroidissement est principalement à la conduction thermique du substrat ou les couches précédemment déposées, la vitesse de refroidissement dépend de la qualité de contact entre la lamelle et le substrat (ou couches déposées) augmente considérablement par dissipation de la chaleur emmagasinée par la particule à travers le substrat et peut atteindre des valeurs supérieures à 10^8 - 10^9 K/s au début du refroidissement [27].

Un modèle très simple donne la vitesse de refroidissement selon la relation suivante :

$$V_s = \frac{h \cdot T_p}{(L_p \cdot \rho)} \quad [23].$$

Où :

- L_p : chaleur latente de solidification

- T_p : température de la particule
- ρ : densité de matériel (particule)
- h : coefficient de transfert thermique à l'interface.

Souvent au lieu de h on utilise R_{th} (résistance thermique qui est égale à $1/h$). Cette résistance thermique permet la mesure de la qualité de contact entre la lamelle et le substrat (couches déposées). Pour une valeur de $R_{th} \sim 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$ on a un contact parfait et pour $R_{th} \sim 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ le contact est faible.

La solidification commence généralement à la fin du processus d'aplatissement. En outre, le taux de refroidissement est lié à l'épaisseur de la lamelle. Il diminue rigoureusement quand l'épaisseur de la lamelle augmente. La zone où la pression de contact est grande et l'épaisseur de la lamelle est faible, peut être considérée comme zone de bon contact lamelle/substrat. C'est cette zone qui permet un refroidissement rapide à partir du point de fusion, entraînant l'accroissement des cristaux et/ou la formation des phases métastables ou amorphes [28].

2.9. Phénomènes d'oxydation

L'étude de la teneur d'oxyde est importante dans les dépôts métalliques réalisés par projection thermique puisqu'ils contrôlent habituellement les propriétés de fonctionnement des matériaux. En général, il y a des traces d'oxydes au sein du dépôt et à l'interface dépôt/substrat.

L'inclusion d'oxydes (qui sont fragiles) dans les dépôts tend généralement à dégrader leurs propriétés, ils présentent des lamelles moins fortement liées, une composition chimique hétérogène et des contraintes internes résultant de la différence de coefficient de dilatation thermique entre oxydes et métaux. La force d'adhérence avec le substrat et la ductilité (fissures dans la couche) est réduite en présence d'oxydes. D'autre part, l'oxydation des couches n'est pas toujours nuisible. Par exemple quand l'oxydation des couches WC-Co17 déposées par HVOF est bien douce, la dureté du dépôt augmente 60 à 75 % (de 850 à 1500

Hv), comparé au matériau WC-Co17 aggloméré. Les contraintes résiduelles sont un problème difficile à cerner dans les couches oxydées, parce que la force de rupture et la ductilité des couches sont diminuées [29].

Le contenu d'oxyde dans le dépôt dépend de la technique de pulvérisation, des paramètres de pulvérisation et des compositions en produit de départ, ESPIE et ses collaborateurs ont rapporté que le contenu d'oxygène dans les particules en acier à faible teneur en carbone, pulvérisé par plasma, a augmenté avec la distance de jet. Fukushima et Kuroda ont présenté l'effet semblable pour le revêtement de Ni-20Cr pulvérisé par plasma, mais ils ont également signalé que le contenu d'oxygène dans le revêtement en acier inoxydable pulvérisé par HVOF a été diminué. Suivant les indications du graphique (voir figure 2.7), la projection d'arc fil et l'APS ont produit des couches d'oxydation et de porosité significatives tandis que le HVOF manifestait une valeur rigoureusement plus basse [30].

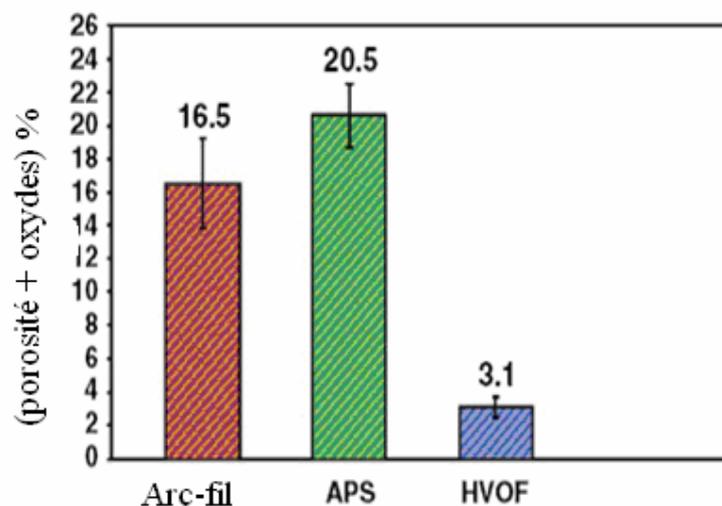


Figure 2.7 : Effet des techniques de projection sur le contenu des oxydes et porosité.

La présence de ces oxydes dans le dépôt provient de différentes sources. A l'interface dépôt/substrat, la source c'est l'oxydation de la surface du substrat (en métal) et au sein du dépôt. Il y a deux mécanismes d'oxydation qui ont contribué à l'inclusion d'oxyde dans le dépôt. Un mécanisme est l'oxydation en vol. L'autre mécanisme est le processus supplémentaire d'oxydation après que les particules projetées impactent le substrat suivi de phénomène l'aplatissement et du refroidissement rapide [31].

2.9.1. Oxydation des substrats

Dans la projection thermique, l'état physico-chimique de la surface du substrat joue un rôle très important sur la structure des lamelles, la formation du dépôt et, par conséquent, son adhérence. Les études montrent que le préchauffage des substrats améliore l'étalement des particules et il peut influencer sur les propriétés des dépôts, essentiellement l'adhésion sur les substrats [32].

Le préchauffage des substrats métalliques sous atmosphère ambiante peut provoquer l'oxydation de leur surface. La présence d'oxydes peut modifier les propriétés thermiques, la structure cristalline et la rugosité de sa surface. Les caractéristiques de la couche d'oxyde sont liées à la nature du substrat, à son environnement, ainsi qu'à la vitesse, à la température et au temps de préchauffage [26].

Pour des substrats lisses ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) l'oxydation directe dans l'air à 900°C d'un acier XC38 conduit à la formation de l'oxyde Fe_2O_3 . Dans ce cas, l'adhésion des lamelles, et donc du dépôt, est affaiblit par le délaminage de la couche d'oxyde (figure 2.8).

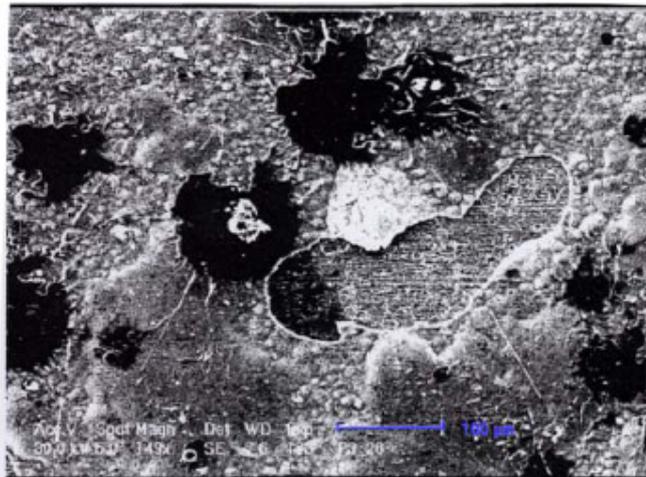


Figure 2.8 : Lamelles d'alumine sur une couche d'oxyde Fe_2O_3 obtenue par préoxydation d'un substrat XC38 au four sous air avec rupture et délaminage de la couche d'oxyde.

Sous pression réduite, à 900°C, se forme l'oxyde Fe_3O_4 adhérent avec de l'alumine projetée (28 ± 7 MPa), mais à 900°C et sous pression atmosphérique il se forme de l'oxyde Fe_{1-x}O qui conduit à de bons résultats (adhésion de l'alumine projetée de 44 ± 6 MPa). On peut expliquer ceci par la rugosité accrue du substrat en raison de la formation superficielle de gros cristaux de Fe_{1-x}O (figure 2.9). Par ailleurs assez adhérents au substrat (croissance épitaxiale), et peut-être aussi par une légère réaction interfaciales entre l'alumine et Fe_{1-x}O [33].

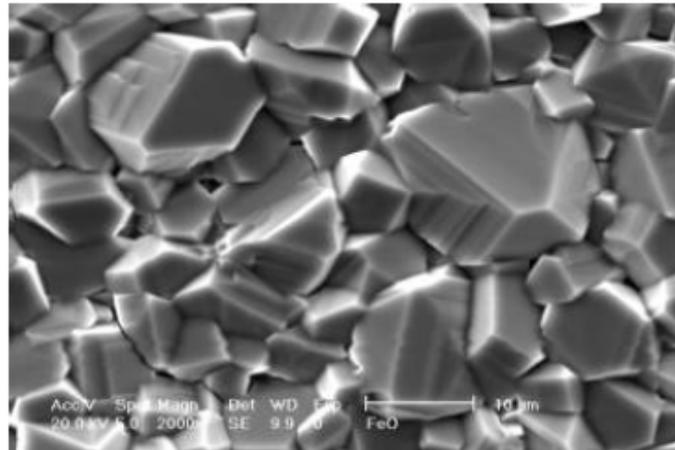


Figure 2.9 : Couche de FeO obtenue sous atmosphère de CO_2 à 1000 °C pendant 45 min.

2.9.2. Oxydation des particules

Les dépôts déposés par projection thermique dans une atmosphère ambiante, en particulier peuvent être exposés directement à une atmosphère oxydante. En conséquence, l'oxydation se produit dans les matériaux qui sont sensibles à l'oxydation, telle que les métaux ou les carbures. Cette oxydation influence de manière significative la composition, la microstructure, les propriétés des revêtements pulvérisés [34].

L'oxydation de particules peut être classifiée comme ayant lieu en vol, à la surface de lamelle ou entre les passages de pulvérisation. La contribution des différents mécanismes d'oxydation à la teneur en oxydation de la couche dépend non seulement des paramètres de pulvérisation mais également de la nature de la poudre déposée [35].

L'oxydation de particules se produit en vol et après l'aplatissement pendant le refroidissement de la lamelle. Sobolev et Guilemany ont étudié l'effet de l'oxydation sur des comportements d'aplatissement des lamelles. Ils suggèrent que la présence d'oxyde dans les particules contribue à l'augmentation de la viscosité effective de la particule liquide, à la réduction de la pression dans les particules à l'impact ainsi qu'à la diminution de la vitesse de refroidissement des lamelles [36].

Durant le vol de la particule dans la flamme, l'oxydation peut se produire par réaction chimique entre l'oxygène et la partie liquide de la particule fondue, ou bien par la diffusion de l'oxygène dans la partie liquide. L'oxydation d'une particule en vol procède à partir de sa surface vers l'intérieur (figure 2.10). Le contenu d'oxygène dans les particules augmente avec la diminution de la dimension des particules et augmente avec l'augmentation de la distance de projection. [37].

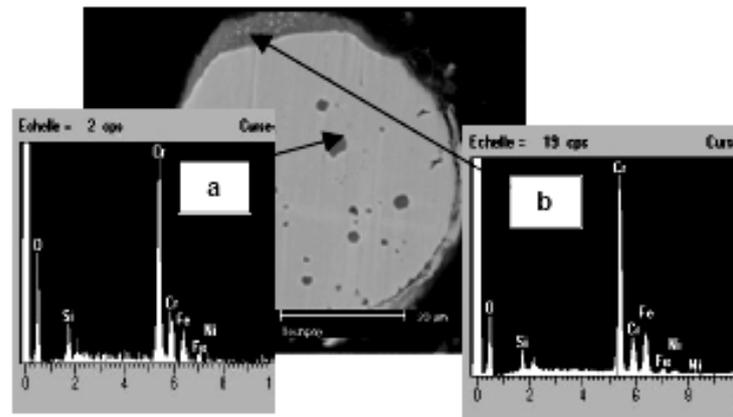


Figure 2.10 : Nodules d'oxyde riche en chrome au coeur de particules d'acier inoxydable 316L oxydées par convection (a) puis par diffusion: couche d'oxyde superficielle localisée (b).

L'oxydation entre deux passes successives (ou passes) de dépôt à l'air ambiant, est due à un effet diffusif lorsque la surface du matériau déposé et re-solidifié est soumise aux gaz chauds en périphérie du panache du jet. Les lamelles, lors de leur solidification, sont exposées aux gaz chauds contenant d'air, puisqu'il peut s'écouler quelques secondes à quelques heures entre deux passes successives suivant la taille de la pièce et la vitesse pistolet-substrat. Le temps de

solidification des lamelles (l'ordre de quelques microsecondes) est supérieur à celui nécessaire à leur étalement (l'ordre de la microseconde). Dans ce cas, la réaction d'oxydation des lamelles est essentiellement de type gaz-solide. D'après C.Robert et ses collaborateurs dans la projection des particules métalliques par plasma il y a formation d'une couche d'oxyde. Cette couche d'oxyde varie entre 100 et 300nm en fonction de l'épaisseur de la lamelle. Pratiquement l'oxydation de dépôt se poursuit jusqu'au passage suivant devant la torche [38].

L'oxyde dans le dépôt provient de l'interaction de sa surface avec l'atmosphère ambiante ou avec les espèces oxydantes du jet plasma avant l'étalement des autres lamelles sur la surface. L'oxydation introduite dans le dépôt au cours de cette étape est plus importante que celui lors de l'étalement des lamelles car le temps qui sépare deux passages consécutifs de la torche au même endroit et qui dépend principalement de la taille et la géométrie du substrat est nettement plus élevé [39].

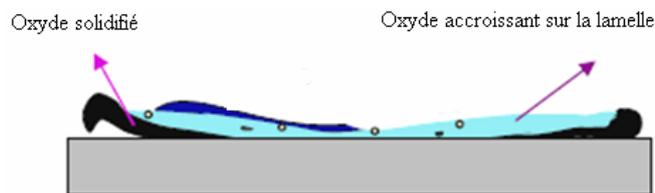


Figure 2.11 : Accroissement d'oxyde sur une lamelle.

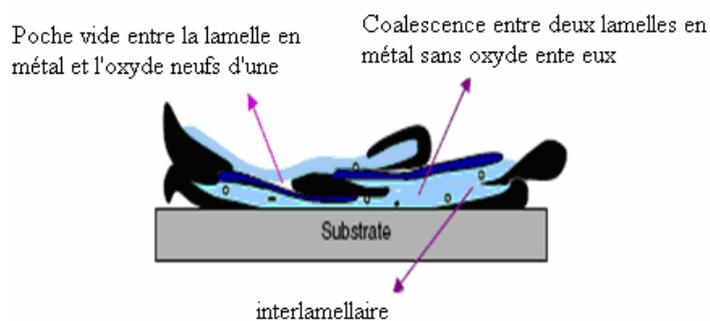


Figure 2.12 : Formation consecutive des lamelles oxydées et non oxydées (processus APS).

2.10. Porosité et défauts de contacts

Parmi les défauts des revêtements obtenus par projection thermique, la présence de porosité due à des empilements imparfaits de particules. La porosité est comprise entre 3 à 20% et est principalement due à l'état de fusion de la particule lors de l'impact et au caractéristique de mouillabilité du substrat.[40] En effet, lorsque la température d'une particule au moment de l'impact est trop faible, celle-ci s'étale mal. Un empilement de telles particules génère un dépôt à forte rugosité. Ces particules trop visqueuses ne peuvent remplir toutes les irrégularités de la surface (Figure.2.13). Il se produit alors des défauts d'empilement [41].

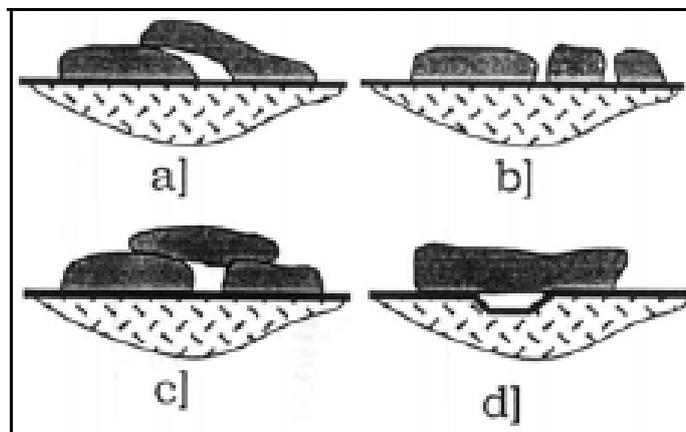


Figure 2.13 : Représentations schématiques de mauvais étalements de lamelles qui génèrent des pores (a) mauvais recouvrement ; b) fragmentation de la lamelle ; c) et d) mauvais remplissage des anfractuosités de la surface).

Ces défauts d'empilement peuvent prendre une forme globulaire ou surfacique lorsqu'il s'agit des contacts imparfaits entre les lamelles. Des accidents de surface (ex : une grosse particule infondue, une particule de tungstène,...) ou des inclinaisons du substrat (formant un angle inférieur à 60° avec le jet de matière (Figure.2.14) peuvent créer des effets de « masquage » où des lamelles s'étalant sur l'accident, empêchent les suivantes d'atteindre le substrat : il se forme alors un pore à l'endroit de l'accident [42, 43].

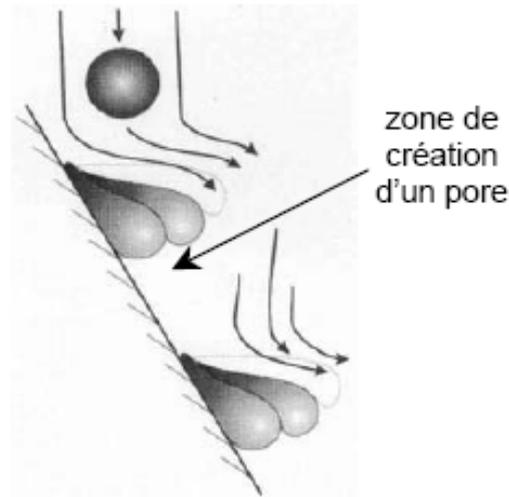


Figure.2.14 : Représentation schématique de la formation de pores par masquage.

Un autre facteur, la dimension des particules projetées ; L. PAWLOWSKI a mesuré des taux de porosité allant de 5,5 % à 8,5 % en volume par le procédé APS, lorsque la granulométrie de la poudre projetée augmente.

On peut distinguer trois types de porosités (voir figure.2.15) :

Fermée : ce qui correspond à des pores dans les lamelles ou entre elles mais sans connections ni avec le substrat, ni avec la surface ;

Ouverte : le pore, dans ce cas, part de la surface jusqu'à l'intérieur du dépôt sans atteindre la surface du substrat ;

Interconnectée (ou débouchant) : elle découle de la porosité ouverte mais dans ce cas, elle se propage à travers tout le dépôt mettant le substrat en contact avec l'extérieur.

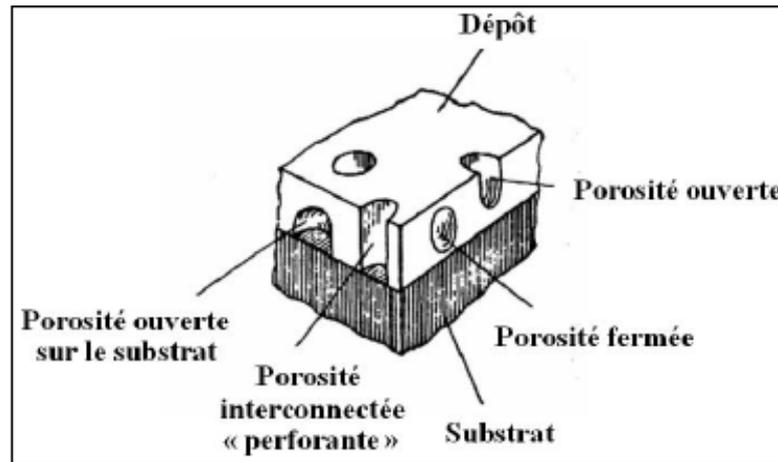


Figure 2.15 : Représentation schématique de la porosité d'un dépôt projeté.

La présence de la porosité peut être critique pour certains types d'application mais favorable pour d'autres. Dans le cas de revêtements destinés à la protection contre la corrosion, la porosité interconnectée va être totalement rédhibitoire, elle induit une mise en contact du substrat avec l'environnement extérieur. En revanche la porosité est nécessaire dans le cas d'utilisation comme barrière thermique (TBC). Le paramètre le plus important dans ce cas est la conductivité thermique. La présence de pores dans les dépôts va faire décroître très rapidement la conductivité thermique en créant de nombreuses résistances thermiques de contact entre chaque lamelle.

On trouve aussi les pores inter lamellaires qui sont généralement plats et parallèles à la surface du substrat (ils se forment en général aux endroits de mauvais contacts), et à travers les lamelles, les micro fissures créées lors du refroidissement de ces dernières qui sont généralement perpendiculaires à la lamelle. Les macrofissurations peuvent également être considérées comme de la porosité [44].

2.11. Effet de la rugosité sur l'étalement des particules

La préparation du substrat joue un rôle très important dans la projection thermique. Ce travail est nécessaire pour assurer une adhérence adéquate au substrat et pour permettre aux particules projetées d'être exemptes d'impuretés résiduelles. Ceci est réalisé par l'intermédiaire de l'activation extérieure qui comporte la propreté de substrat exige qu'il soit exempt de la rouille, des croûtes

d'oxyde, de la graisse, du pétrole ou de l'humidité et une rugosité (obtenue par procédé mécanique ou par soufflage d'abrasif) [45, 46].

Les pionniers de la projection thermique ont découvert que les surfaces rugueuses étaient importantes dans l'accomplissement de la bonne adhérence ou les lamelles suivent les irrégularités de la surface. Avec la création d'une rugosité la surface réelle de contact augmente (10 à 100 fois la surface apparente). Il est probable que les aspérités produites rendant la surface rude accomplissent un certain nombre de fonctions. Sur l'impact avec une aspérité, le film d'oxyde de la particule sera rompu, permettant le contact entre la particule et le substrat. Entouré par le métal fondu, une aspérité chauffera rapidement et l'occasion pour l'inter diffusion de particules/substrat augmentera tandis que l'aspérité ancre la particule en position et résiste à des efforts de solidification et de contraction, ce qui donne une liaison mécanique entre le dépôt et le substrat [47].

Mellali et ses collaborateurs ont montré que l'adhésion de l'alumine projetée sur un substrat en acier augmente linéairement avec la rugosité Ra (voir figure.2.16), mais cette évolution linéaire n'est valable que pour des températures inférieures à 100 °C. Cela est lié à la dimension des particules, la rugosité doit être adaptée à la taille des particules [48].

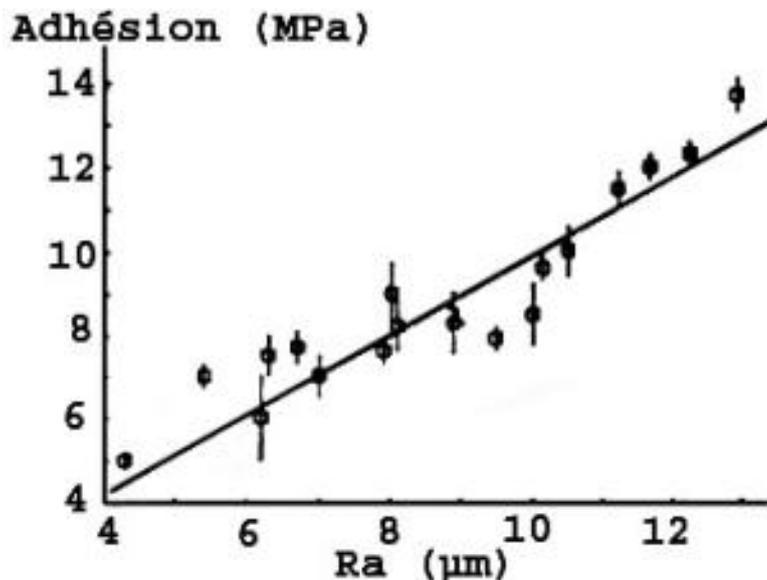


Figure 2.16 : Effet de la rugosité sur l'adhésion de l'alumine sur acier.

Fukanuma prouve que la rugosité favorise l'éclaboussement à l'impact pendant l'aplatissement. Cet éclaboussement se produira quand l'écoulement du liquide rencontre des aspérités extérieures ou la pression d'impact. Les lamelles sont intensivement tordues et ils sont plus épais (jusqu'à trois fois) ceux obtenus sur les substrats lisses et leur taux de refroidissement est diminué [49].

Range et Feuillebois ont étudié l'effet de la rugosité sur l'impact et ont prouvé que le nombre de doigts formés dépend de la rugosité, et diminue avec l'augmentation de la rugosité extérieure [50].

2.12. Effets de la température de substrat

Ces dernières années on a observé que la température de la surface de substrat pendant le dépôt par projection thermique a un effet profond sur la morphologie de la gouttelette effectuée (lamelle) et par conséquent sur la microstructure et les propriétés des couches. Les effets de la température de substrat ont été étudiés d'une façon intégrée associant la formation initiale de lamelle au développement de microstructure et éventuellement aux propriétés du dépôt [51].

Bianchi et ses collaborateurs ont montré, par exemple que la zirconia pulvérisé sur un substrat froid environ 100°C forme fortement une lamelle réduite en fragments et visqueuse, alors que, pour un substrat chaud, au-dessus de 300°C, la lamelle est un disque bien formé (voir figure 2.17). Fukumoto et autres ont examiné des morphologies de lamelle pour plusieurs particules métalliques déposées sur des substrats aux diverses températures. Ils ont observé les changements distincts de la morphologie de splat en fonction de la température de substrat, confirmant les résultats de Bianchi et ses collaborateurs.

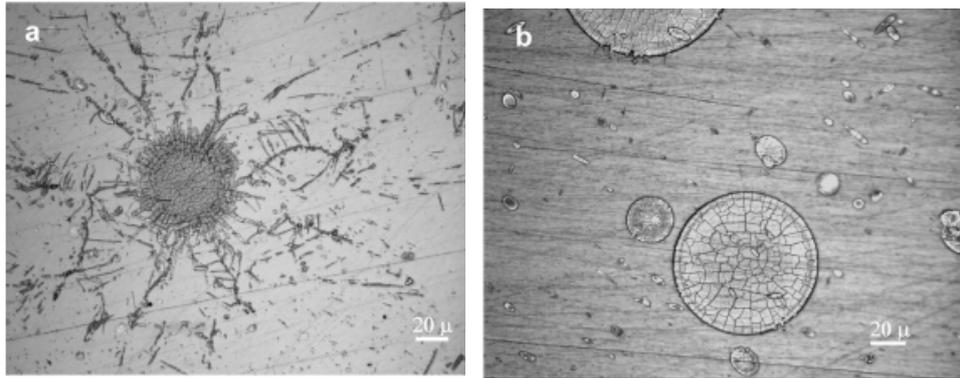


Figure 2.17 : Morphologies des splats de ZrO_2 déposés sous différentes températures de substrat (a) $100^\circ C$ (b) $400^\circ C$.

Comme nous l'avons mentionné auparavant la forme des lamelles dépend du nombre de Sommerfield ($K = \sqrt{W_e} \sqrt{R_e}$), ou l'éclaboussement se produira pour certaines valeurs de K .

L'éclaboussement peut être supprimé par le préchauffage de substrat à une certaine température.

Plusieurs chercheurs ont prouvé pour des substrats lisses ($Ra < 0,05 \mu m$), l'existence d'une température de transition T_t pour le préchauffage du substrat, température fortement dépendante de la nature du substrat mais aussi de la particule fondue. Pour une température de substrat inférieure à la température de transition, la lamelle résultante de l'écrasement de la goutte est fortement déchiquetée, et sa surface réelle de contact est relativement faible (<30% de la surface de la lamelle). Au-dessus de T_t , elle a une forme de disque presque parfait, avec une surface de contact supérieure à 60 – 70%.

Vardelle et ses collaborateurs ont argué du fait qu'à température élevée de substrat, la température d'interface est maintenue au-dessus de la température de solidification pendant une période courte. Cette température d'interface permet à la lamelle près de l'interface de demeurer fondu et la nucléation et la solidification sont retardées jusqu'à ce que la propagation soit accomplie par la dissipation d'énergie cinétique [26, 52].

Le premier qui a rapporté l'évidence de ce phénomène était Turner et Budgen en 1926. Ils ont prouvé que, en augmentant la température de substrat environ de 50 à 300°C, la morphologie de splat du fer changeait fortement de réduit en fragments en une forme contiguë avec l'éclaboussement limité. Hasui et autres dans les années 1970 ont constaté que des lamelles en forme de disque non réduits en fragments d'alumine ont été créés sur les substrats chauds, alors que des lamelles (éclaboussés) forme étoile étaient créés sur les substrats de basse température. Ceci a été vérifié récemment par Smith et autres en utilisant plusieurs gouttelettes en métal sur les substrats en métal et en verre. Leurs résultats ont montré une dépendance forte de la température et la morphologie de la lamelle.

Fukumoto et ses collaborateurs ont conduit un examen détaillé de cette température de transition "pointue" pour des gouttelettes de Ni, de Cr, de Cu, de Mo, de Ti et d'Al sur les substrats d'acier inoxydable 304L. Ils ont prouvé que pour le Ni, Cr, Cu et Mo la température de transition était entre 380 et 610K sur des substrats d'acier inoxydable (voir table). Les gouttelettes d'Al et de Ti n'ont montré aucun éclaboussement même à la température ambiante [53, 54, 55].

Tableau 2.1 : Température de transition de certains matériaux déposés sur un substrat en acier inoxydable.

Matériau de particule	Al	Ti	Cr	Cu	Mo
Température de transition (K)	-	-	387	394	474

2.12.1. La température de transition

La température transition T_t pour laquelle la forme de la lamelle change a été définie et présenté par Fukumoto et ses collaborateurs. Dans ce cas le modèle de lamelle qui change avec la température de substrat a été reconnu par beaucoup de chercheurs comme, par exemple, Houben. Cependant, cette température de transition n'a pas été bien comprise jusqu'aux années récentes où le changement du modèle de la lamelle près de la température de transition est devenue un grand souci. Beaucoup d'auteurs ont montré cela, quand les lamelles en forme de disque ont été obtenus sur un substrat lisse ($Ra \sim 0.05\mu\text{m}$) préchauffé

à la température T_s (de substrat) plus haute que la température T_t , l'adhérence de transition des dépôts avec substrat rugueux même matériau ; préchauffé de à $T_s > T_t$ était 2-5 fois plus haut que celle d'un substrat préchauffé à $T_s < T_t$. La figure.2.18 montre l'effet de la température de substrat sur l'adhérence de dépôt. Les forces d'adhérence change progressivement avec la température de substrat. Sa dépendance à l'égard la température de substrat correspond tout à fait bien à celle de la forme de la lamelle sur un substrat lisse [56].

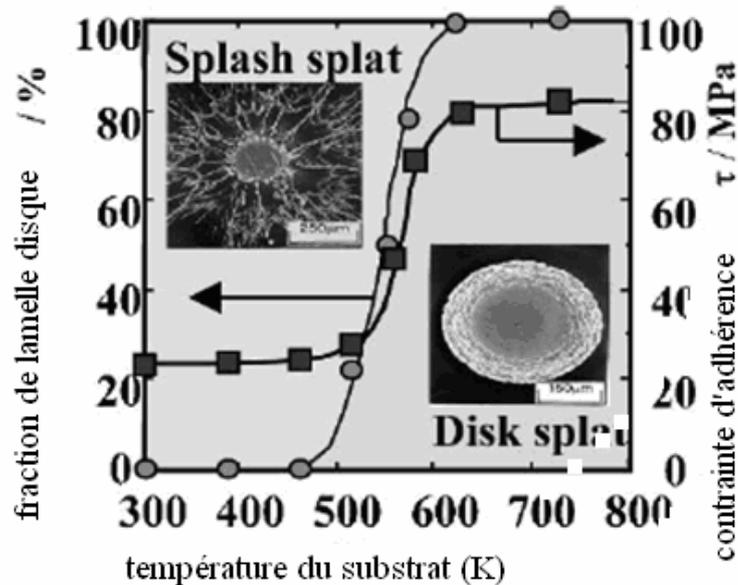


Figure 2.18 : variation de la force d'adhésion de dépôt avec la température du substrat.

En ce qui concerne le préchauffage de la surface de substrat, l'état et les propriétés extérieurs possibles qui seront influencés par le préchauffage sont l'état extérieur d'oxydation de substrat métallique, le mouillage de la gouttelette sur la surface de substrat, l'activation de la surface de substrat, l'adsorption extérieure et les propriétés thermiques et ainsi de suite. Tous ces facteurs affecteraient le comportement d'aplatissement d'une gouttelette de pulvérisateur sur une surface plate et par la suite la morphologie de la lamelle.

Une des explications la plus probable de l'existence de cette température de transition (T_t) réside dans la présence en surface du substrat d'adsorbats et de condensats qui se vaporisent au moment du préchauffage. L'expérience de

Chang-Jiu Li et ses collaborateurs consistent à réaliser un splat d' Al_2O_3 sur un substrat adsorbée par le glycol, avec un préchauffage à 150°C et 250°C . La figure.2.19 montre le changement de la forme de splat d' Al_2O_3 , d'une forme éclaboussée en une forme de disque [57].

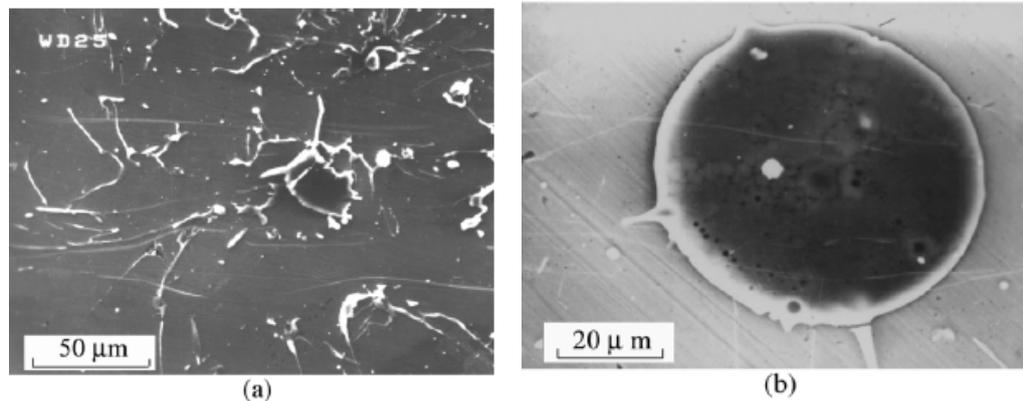


Figure 2.19 : Morphologies des splats d' Al_2O_3 obtenus sur la surface de substrat adsorbée par glycol aux différentes températures de préchauffage : (a) 150°C et (b) 250°C .

On peut conclure que les adsorbants évaporables sur la surface de substrat influencent de manière significative la morphologie des splats constitués par les gouttelettes fondues. La surface étant adsorbée par la substance évaporable (pour le glycol $\sim 200^\circ\text{C}$), il peut considérer que l'évaporation de la substance adsorbée sur la surface de substrat provoquée par le chauffage de la gouttelette fondue pendant l'aplatissement la gouttelette est responsable du cas de l'éclaboussement et par la suite de la formation des splats de la morphologie irrégulière [58].

La deuxième explication est relative à la mouillabilité: la nature et l'épaisseur des oxydes formés en surface influent sur la mouillabilité de la particule fondue sur le substrat. La phase de préchauffage initiale favorise la formation d'oxyde sur le substrat et améliore la mouillabilité jusqu'à une certaine limite. En effet la mouillabilité, suivant les oxydes formés, leur épaisseur et leur rugosité peuvent augmenter ou diminuer. Par exemple, sur un acier inoxydable préchauffé à 500°C pendant 300s, l'adhérence d'un dépôt de zircone dépasse 65 MPa alors que le même préchauffage pendant 600s voit l'adhésion chuter à 40 MPa. Pour de l'alumine sur du fer, si l'oxyde formé est Fe_2O_3 l'adhésion est très faible, si c'est FeO elle devient excellente. Le comportement d'aplatissement des particules de

Ni projetées (granulométrie de 10-44 μm) a été étudié sur le substrat de l'acier AISI304 couvert de films de divers métaux pour évaluer l'effet du mouillage à l'interface de particule/substrat. La température de transition des métaux, tels que l'Or et Ni, pas très sensible à l'oxydation est basse, comparé à celle des métaux plus actifs comme l'aluminium (Al) et le titane (Ti). Il peut être aigü hors de cela que le mouillage d'un métal liquide relativement à un oxyde dépend de la thermodynamique du matériel oxydé ; c'est-à-dire, plus l'oxyde thermodynamiquement instable, plus facile est le mouillage.

Notons qu'il y a une tendance pour la température de transition à être plus haute quand la conductivité thermique du substrat augmente (fig.2.20). Des résultats semblables ont été expérimentalement obtenus par Montavon et al, et calculé par Vardelle et al en utilisant des substrats avec différentes conductivités thermiques [59, 60].

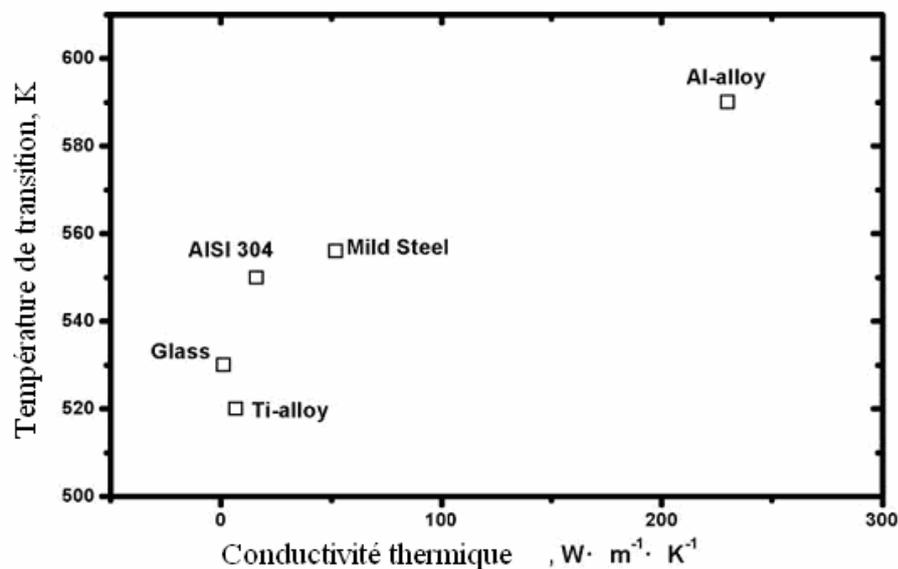


Figure 2.20 : Relation entre la conductivité thermique du substrat et la température de transition.

2.12.2. Effet de la température de substrat sur des propriétés de dépôt

La formation de la lamelle est une opération critique dans le développement et changements de la microstructure. Le phénomène d'éclaboussement peut mener aux inhomogénéités significatives dans la microstructure menant à une fiabilité réduite de rendement. La température de substrat fournit un outil puissant

pour la manipulation de la microstructure et des propriétés et, en conséquence, la fonctionnalité et les caractéristiques de fonctionnement désirées de la couche [61].

A températures élevées, le contact lamelle/substrat et lamelle/ lamelle est amélioré. L'absence de l'éclaboussement mène à une réduction associée de porosité. Bien que ceci mène aux propriétés mécaniques améliorées, il peut augmenter l'adhérence et la conductivité thermique. La structure de fissure est également affectée par la température de substrat. Avec l'augmentation de la température de substrat, de la densité des fissures diminue, en raison d'une meilleure cohésion des particules et de refroidissement long pendant la trempe de particules.

2.13. Contraintes résiduelles

Les différentes étapes de la projection thermique (préparation, réalisation du dépôt et refroidissement du substrat revêtu) sont à l'origine du développement de contraintes internes au substrat revêtu nommées contraintes résiduelles. Elles peuvent être dommageables aux propriétés du dépôt, voire même à son intégrité et sont considérées comme la somme algébrique de contraintes de différentes contributions (voir la figure 2.21) [62].

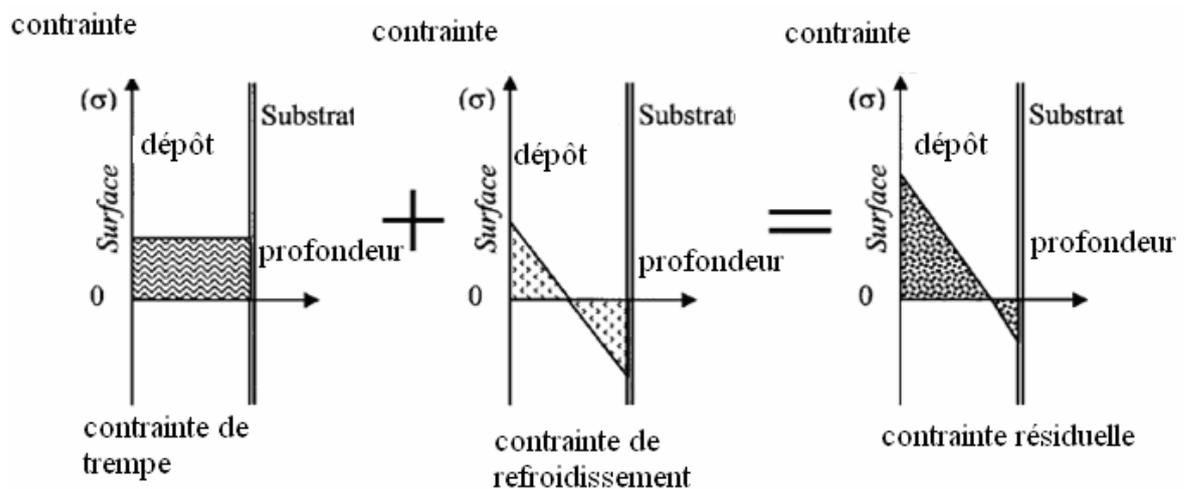


Figure 2.21 : Représentation schématique de l'état de contraintes en projection thermique.

Les contraintes résiduelles sont l'un des problèmes principaux dans la projection thermique, particulièrement dans le développement des couches épaisses. Or, d'importantes contraintes résiduelles, inhérentes au mode de revêtement, peuvent subsister dans les dépôts. Selon le procédé de projection, la distribution, l'intensité et le signe des contraintes résiduelles peuvent être très différentes (voir figure 2.22). La contraction engendrée entre les divers matériaux, du fait de la différence des propriétés physiques et mécaniques et du gradient thermique généré par le processus, conditionne les contraintes dans le revêtement et à l'interface revêtement/substrat.

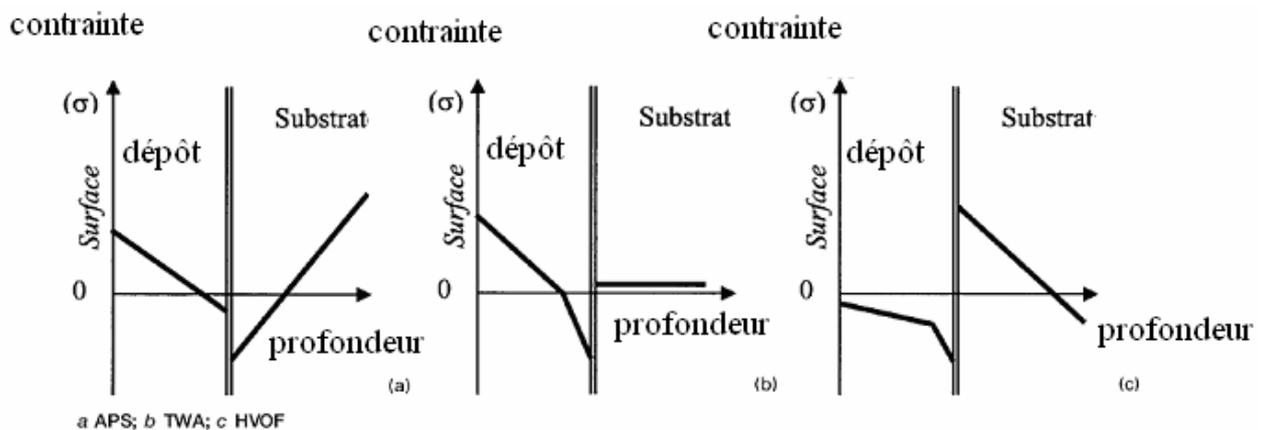


Figure 2.22 : Représentation schématique des contraintes résiduelles dues à différents procédés de projection thermique de Ni-5Al sur un substrat en acier

Ces dernières influencent ainsi le comportement mécanique et thermomécanique des pièces revêtues. En effet, elles peuvent affecter l'adhésion/cohésion des dépôts et leur module d'Young d'une façon catastrophique par écaillage et par fissuration. C'est le cas par exemple lorsque les contraintes résiduelles provoquent une transformation martensitique (quadratique monoclinique) au sein d'un dépôt de zircone, ce qui induit à une augmentation de volume et la propagation des fissures [63].

2.14. L'origine des contraintes résiduelles

Les principaux mécanismes de production des contraintes résiduelles lors de l'élaboration des dépôts sont les suivants :

- les contraintes de lamelles individuelles au refroidissement jusqu' à la température du substrat ou de couches déjà déposées, donnant lieu à des contraintes de trempe. Elles sont toujours de tension et se sont relaxées par microfissuration pour les céramiques et fluage, glissement etc., pour les métaux et alliages ;
- les paramètres de projection (par exemple vitesse lente de translation de la torche ou débit de poudre élevé) induisent des gradients thermiques dans le dépôt en cours d'élaboration. Ces gradients génèrent des contraintes de tension dans le dépôt et le substrat ;
- les contraintes liées au changement de volume associé à toute transformation de phase. C'est notamment le cas avec la transformation de la phase γ de l'alumine obtenue lors de la projection, en phase α qui induit des contraintes de tension lorsque la température de service du dépôt excède 1100 °C;
- Le refroidissement du système dépôt-substrat jusqu'à la température ambiante induit des contraintes essentiellement dues à la différence de coefficient de dilatation thermique des matériaux du substrat et du revêtement. Elles peuvent être en tension ou en compression [64].

CHAPITRE 3

MATERIAUX ET PROCEDES

3.1. Introduction

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la température de préchauffage d'un substrat en acier XC10 sur la microstructure et l'adhérence de dépôts de deux poudres qui sont fournis par CASTOLIN EUTECTIC (la FrixTec et la LubroTec avec ou sans application de la sous couche d'accrochage xuper 51000) déposés sur le substrat ayant subi diverses températures de préchauffage.

L'application des revêtements est réalisée par un chalumeau à flamme nommé ROTOTEC 80 toujours fourni par CASTOLIN EUTECTIC.

La dépositions des deux dépôts sera faite avec ou sans sous couche d'accrochage xuper 51000 mais toujours avec la variation de la température entre l'ambiante à 500°C.

3.2. Dispositif expérimental

3.2.1. Pistolet flamme-poudre ROTOTEC 80

Le pistolet flamme-poudre utilisé pour notre étude est un ROTOTEC 80 d'origine CASTOLIN (figure 3.1), conçue pour une utilisation robotisée ou manuelle.



Figure 3.1 : Torche de projection thermique.

Description

Torche de projection thermique pour le revêtement et la reconstruction d'une grande variété de composants mécaniques. Pour la projection thermique "à froid" des poudres RotoTec et ProXon, sans déformation ou modification structurelle de la pièce. Pour la projection thermique "à chaud" des poudres Eutalloy RW pour des dépôts denses et sans pores. La gamme des alliages offre d'excellentes résistances à l'usure par frottement métal contre métal, à la corrosion, abrasion et érosion.

Données techniques

- Taux de dépôt: 3 - 6 kg/h
- Débit d'oxygène: 800 l/h
- Pression d'oxygène: 4,0 bar
- Pression d'acétylène: 0,7 bar

3.2.2. Pyromètre

Le pyromètre portable sans contact Ranger est utilisé pour capter la valeur de la température du substrat, pendant le préchauffage, il affiche la température en temps réel.



Figure 3.2 : Pyromètre Ranger.

3.2.3. Microscope

Un microscope métallographique de type ZEISS AXIOVER T40.MAT permet l'observation des échantillons, avec un grandissement qui varie de 100 à 1000. Ce microscope s'accompagne d'une caméra SONY. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée. L'observation microscopique nécessite un polissage fin de la surface ou de la coupe du dépôt à observer.

3.2.4. Machine et essai de traction

Les essais d'adhérence ont été effectués selon le test *ASTM-C633-79* [65] avec une machine de traction. Des éprouvettes de traction cylindriques (diamètre 25mm, longueur 25mm) sont utilisées pour l'essai. Un cylindre revêtu d'une épaisseur de 0,38mm (0,015po) est relié à un autre cylindre par une colle à forte résistance mécanique à la traction (supérieure à 50 MPa) de type *ARALDITE* qui a été utilisée pour le collage des échantillons (voir figure 3.3).

Un montage spécifique permettant un bon alignement des éprouvettes a été développé pour la procédure de collage afin de limiter les effets de cisaillement et de flexion lors de l'essai de traction.

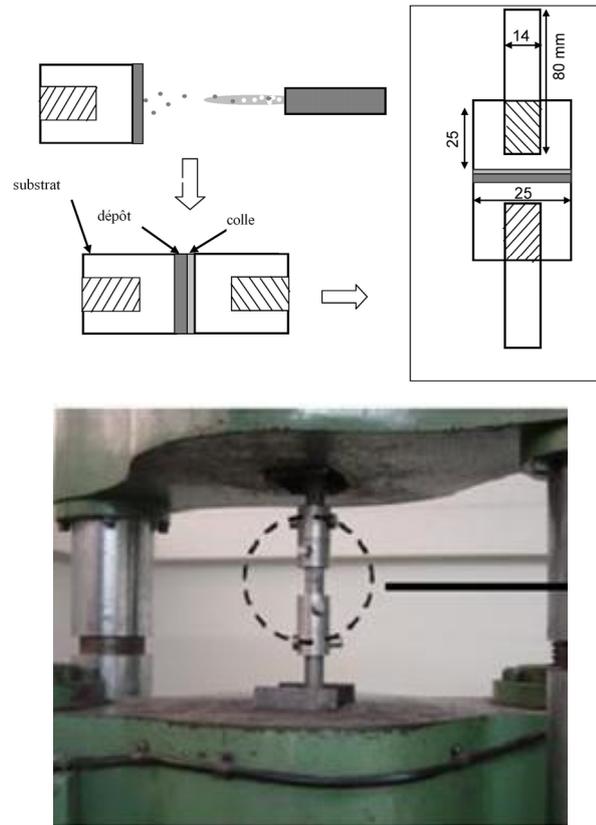


Figure 3.3 : Schéma d'assemblage d'une éprouvette de traction.

Cette méthode destructive de traction consiste à soumettre les différents dépôts réalisés, à une force de traction supposée uniforme sur toute l'interface du dépôt et du substrat. Cette force de traction appliquée à vitesse constante, permet d'atteindre la contrainte de rupture d'adhérence du dépôt par rapport au substrat. La vitesse de mise en charge appliquée ne peut pas excéder 1000 ± 100 N/sec.

L'adhérence entre le substrat et le revêtement, s'exprime comme la force nécessaire pour rompre l'interface dépôt/substrat et arracher le dépôt.

La valeur de la contrainte d'adhérence σ_a est ainsi le rapport de la force maximale (F_m) de rupture du dépôt de la surface (S). En posant par hypothèse que les contraintes appliquées au niveau de l'interface et du substrat sont uniformes en tout point :

$$\sigma_a = \frac{F_m}{S}$$

3.2.5. Détection des oxydes sur substrat

Pour l'étude de la préoxydation du substrat qui est en aciers bas carbone, et le contrôle de la formation des oxydes. Les substrats de forme carrée sont chauffés à des différentes températures (100°C, 200°C, 300°C, 400°C et 500°C). Et chaque substrat a été examiné par un diffractomètre pour la détection des oxydes sur la surface des substrat après préparation (un polissage fin poli miroir ($R_a < 0,05\mu\text{m}$)).

Les analyses par diffraction X ont été réalisées au moyen d'un diffractomètre « X'PERT PRO MPD » équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre de longueur d'onde 1,54056 Å. Le détecteur interfacé est de type à gaz xénon. Les analyses ont été effectuées avec rotation pour permettre une grande probabilité de diffraction à l'ensemble des plans susceptibles d'émettre des raies. Par ailleurs, l'usage du logiciel HighScore Plus nous a permis de traiter les spectres d'analyses par diffraction X alors que, les différentes phases contenues dans les surface des plaques ont été identifiées par une banque de données Pdf2 Release 2004

3.3. Matériaux

3.3.1. Substrat

L'acier XC10 à 0,06% de carbone, non allié est considéré comme extra doux. Il est utilisé en générale dans la quincaillerie, pour la fabrication de tôles d'emboutissage, feuillards, pièces de forge. Il est utilisé comme substrat pour la réalisation des dépôts et l'étude des splats.

Pour les échantillons de test on a deux, le premier en forme de tôles de 3mm d'épaisseur et de 30mm de coté pour la caractérisation des surfaces et des dépôts, et en forme cylindrique de diamètre de 25mm et hauteur aussi 25mm pour le test d'adhérence.

Tableau 3.1 : Composition chimique du substrat (XC10).

Elts	C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Pb
%	0.06	0.18	0.35	0.00552	0.066	0.011	0.02	0.03	0.017	0.004	0.032	0.0017

La préparation des échantillons avant la projection est effectuée à l'aide d'une polisseuse pour faire dépôts sur substrat lisse (état miroir ($Ra \approx 0.096 \mu\text{m}$)) et d'une tronçonneuse pour dépôts sur substrat rugueux. Après préparation les valeurs de la rugosité sont montrées dans le tableau 3.2.

La mesure de rugosité a été effectuée par un rugosimètre de type SJ-201P. L'appareil est équipé d'un palpeur pour le contrôle des états de surface et faire des mesures, il est doté d'une interface RS-232 et d'une sortie DIGIMATIC.

Les mesures de la rugosité sont effectuées sur une distance de 10 mm pour chaque type de surface (lisse ou rugueuse), et pour chaque échantillon on a pris 5 mesures, la valeur finale pour chaque échantillon était la moyenne des 5 mesures.

Tableau 3.2 : mesure de la rugosité de substrat (Ra en μm).

Poli miroir	0.13	0.07	0.09	0.05	0.14
Rugueux	5.62	5.91	4.28	4.65	4.26

3.3.2. Poudres

Dans ces travaux, nous avons utilisé trois types de poudres: lubrotec, frixtec et xuper 51000. Ces trois poudres sont fournies par castolin eutectique.

FrixTec19850

Alliage en poudre, base cuivre, il est constitué de 10% Al et le reste du cuivre. Sa granulométrie est de 38-125 μm avec une densité 7.5 g/cm³. Il est utilisé pour revêtements anti-usure sur tous les métaux, sauf cuivre et magnésium purs. Applications typiques: coussinets, sièges de pistons, guides de convoyeur. A appliquer avec sous-couche d'accrochage RotoTec 51000.

Caractéristiques techniques

Dureté: ~120 HV10, Température de service (max.): ~350°C

Propriétés et avantages

- Pas de déformation ni de changement de la structure du support
- Dépôt compact et facile à usiner
- Très faible coefficient de frottement
- Excellente résistance à la corrosion, y compris corrosion marine
- Convient pour les fortes épaisseurs jusqu'à 10 mm
- Pour projection "à froid" avec RotoTec 80 ou CastoDyn DS 8000

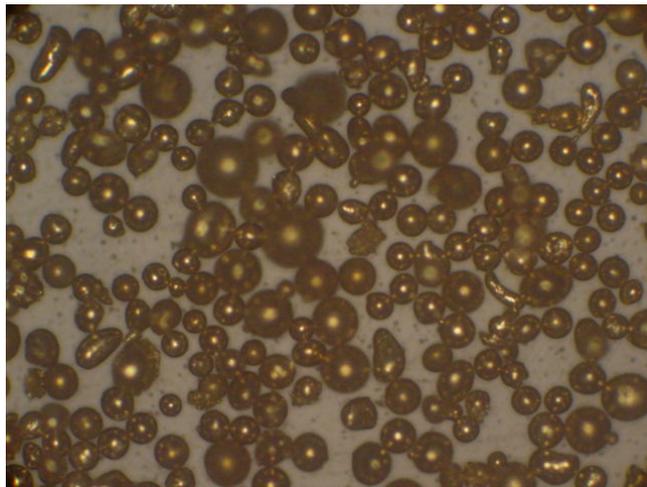


Figure 3.4 : Poudre FrixTec19850.

LubroTec 19985

Alliage en poudre base de nickel pour revêtements anti-usure ou les constituants principales sont 15% Cr – 7% Fe – le reste est Ni. Sa granulométrie est de 38-125 μ m avec une densité 8.1 g/cm³. Il est utilisé pour revêtements anti-usure sur tous les métaux, sauf cuivre et magnésium purs. Applications typiques: portées de roulement, portées de presse-étoupe, arbres de poulies, de treuils et de moteurs électriques.

A appliquer avec sous-couche d'accrochage RotoTec 51000.

Caractéristiques techniques

Dureté: 170-210 HV10 Température de service (max.): ~550°C

Propriétés et avantages

- Pas de déformation ni de changement de la structure du support
- Excellente aptitude au frottement sous pression

- Bonne résistance à la corrosion
- Facilement usinable à l'outil de coupe
- Pour projection "à froid" avec RotoTec 80 ou CastoDyn DS 8000

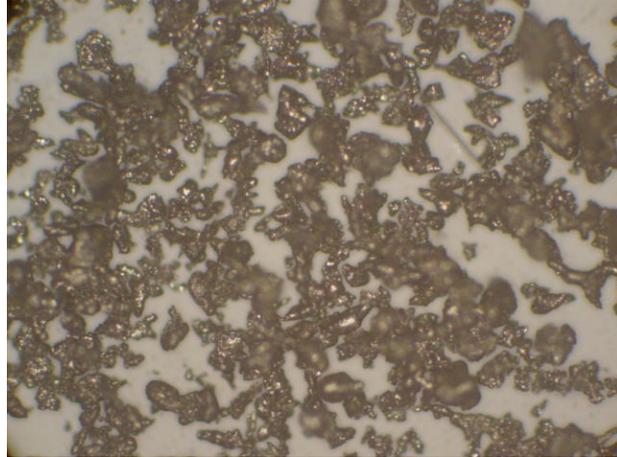


Figure 3.5 : Poudre LubroTec 19985.

Xuper 51000

C'est un alliage constitué de deux matières le nickel et l'aluminium. Il est utilisé comme une sous couche d'accrochage.

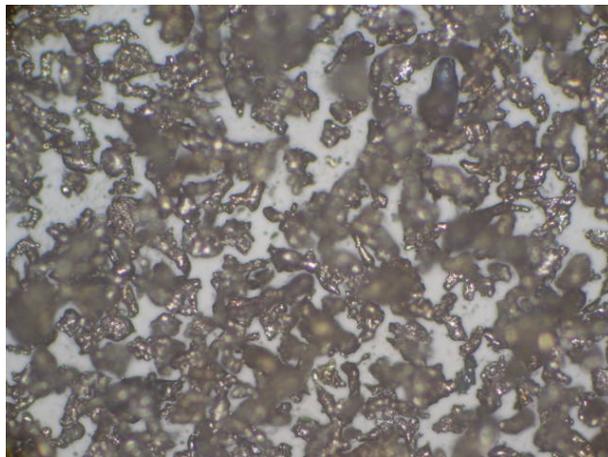


Figure 3.6 : Poudre Xuper 51000.

3.4. Procédure expérimentale

Les revêtements ou les lamelles individuelles sont réalisés, après le préchauffage du substrat (forme cylindrique ou carrée) comme il est illustré dans la figure. Le préchauffage est effectué par le même chalumeau de projection et le

contrôle de la température est effectué par le pyromètre infrarouge Raytek qui est dirigé vers la surface de substrat. La distance de projection entre chalumeau et substrat est de l'ordre de 200mm.

La projection est réalisée là où on atteint la température désirée. Pour les échantillons de forme carrée on a deux genres de projection, une projection très rapide pour l'obtention des lamelles individuelles, la pulvérisation des gouttelettes fondues a été réalisée pendant un unique et un seul passage « test de chiffon » afin d'obtenir des lamelles isolées, et une projection épaisse pour avoir le revêtement. Pour les échantillons de forme cylindrique on réalise le revêtement désiré suivant la norme ASTM-C633-79 pour faire l'essai d'adhérence.

Pour l'état de surface du substrat, on a fait la projection sur des substrat polis miroir ($Ra \approx 0.096 \mu\text{m}$) a et des substrats rugueux ($Ra \approx 4.944 \mu\text{m}$) et pour Les températures de préchauffage sont les suivantes à la température ambiante ; 100, 200, 400, 300 et 500°C.

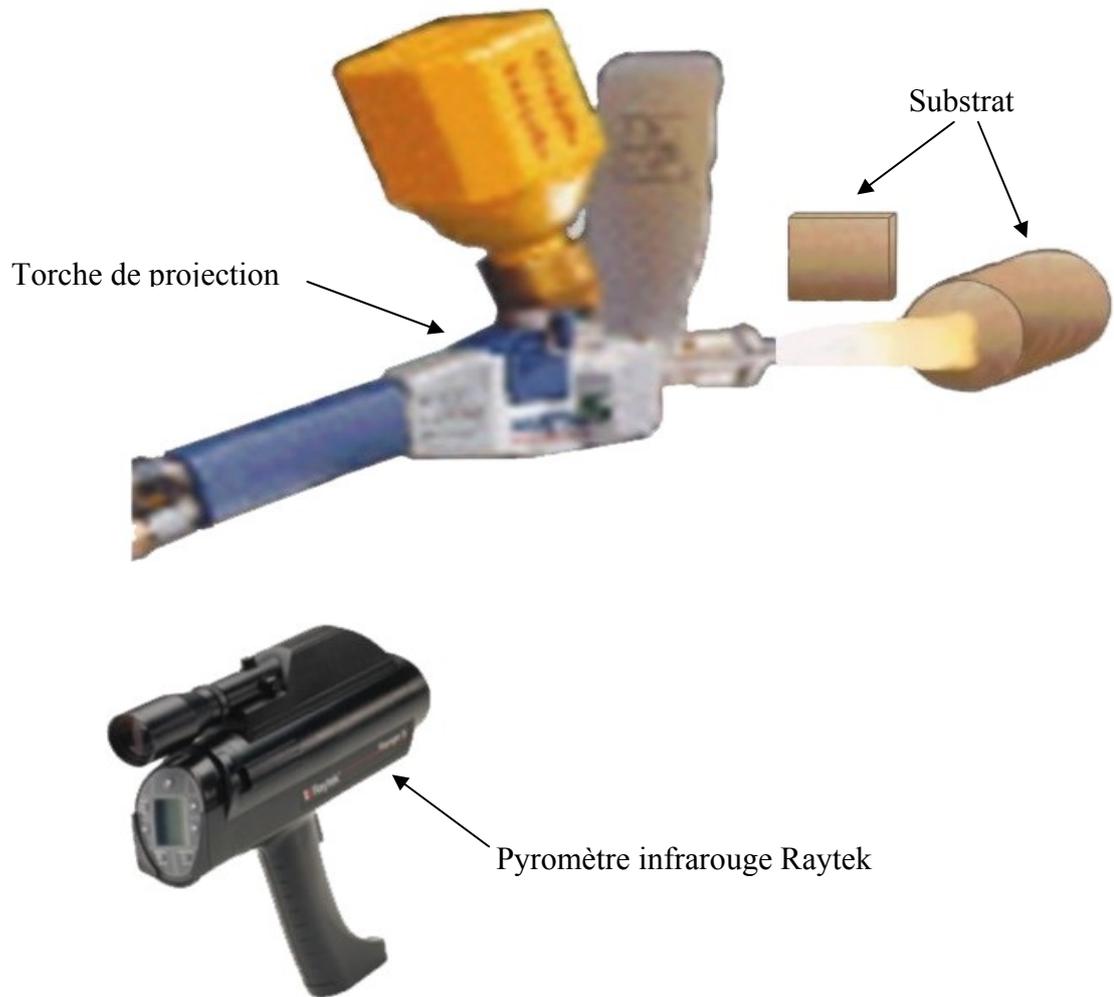


Figure 3.7 : Montage de projection thermique.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUTION

4.1. Introduction

Une des qualités essentielles d'un revêtement est son adhérence au substrat. L'adhérence dépend de plusieurs paramètres : nature de la poudre, nature du substrat et préparation de la surface du substrat

Dans un but d'étudier l'effet macroscopique de l'adhérence des revêtements sur le substrat, des revêtements sont déposés sur des supports en acier (XC10) à différentes températures de préchauffage. Pour rappel, les paramètres opératoires utilisés sont regroupés au tableau 4.1 :

Tableau 4.1 : paramètres opératoires de projection.

Torche de projection	Poudre projetée	Substrat	Distance de projection	Rugosité
Rototec80 avec pressions de gaz oxygène: 4,0bar acétylène:0,7bar	Lubrotec Frixtec Xuper 51000	acier XC10 sous forme cylindrique Ø =25mm et H=25mm	d=200 mm	R=4.26 µm

Afin de mettre une évidence, un des paramètres opératoires gouvernant l'adhérence des revêtements, des essais d'arrachement ont été réalisées sur des éprouvettes portant des revêtements déposés sur des substrats préchauffés à différentes températures. Ensuite, afin de suivre minutieusement l'effet de la température de préchauffage du substrat sur l'étalement des particules de poudre, une étude a été réalisée sur l'impact des lamelles individuelles et leur étalement.

4.2. Essai de traction

Les figures ci-dessous (4.1 et 4.2) représentent la contrainte d'adhérence des dépôts frixtec et lubrotec déposées sur le substrat en fonction de la température de préchauffage, avec ou sans utilisation de la sous couche d'accrochage Xuper 51000. D'après ces deux courbes, on voit clairement que la contrainte d'adhérence augmente avec l'augmentation de la température de préchauffage jusqu'à l'obtention d'un seuil (adhérence maximale) puis il y a une chute de cette contrainte d'adhérence. Pour le cas de Frixtec, elle augmente jusqu'à 2.9 MPa pour la température de 400°C, puis elle diminue à 1.9 MPa pour la température de 500°C. Au delà de la température de 500°C, l'augmentation de la couche d'oxyde ainsi que les contraintes résiduelles deviennent tellement importantes qu'elles font parfois décoller le revêtement de son substrat.

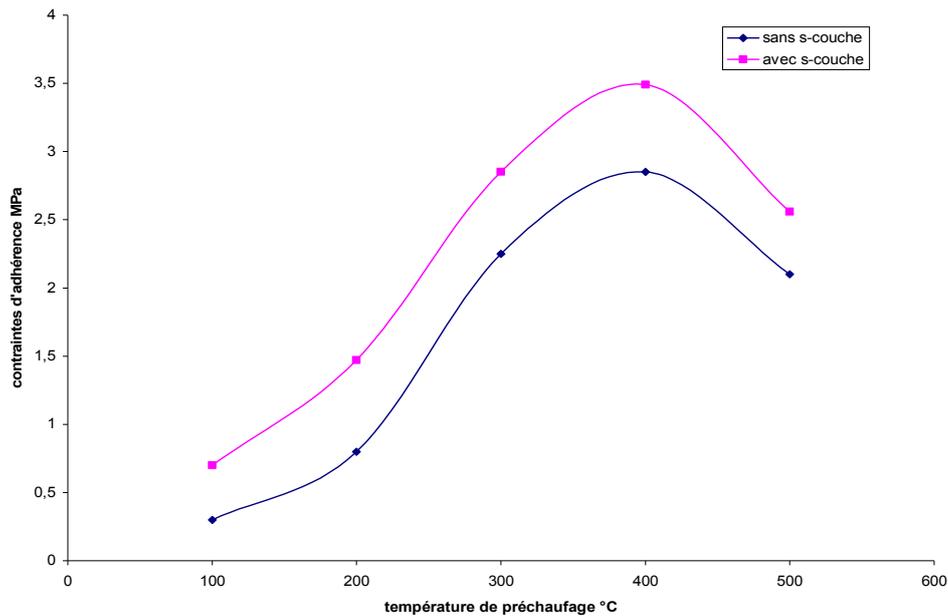


Figure 4.1 : Effet de la température de préchauffage sur l'adhérence de la couche Frixtec

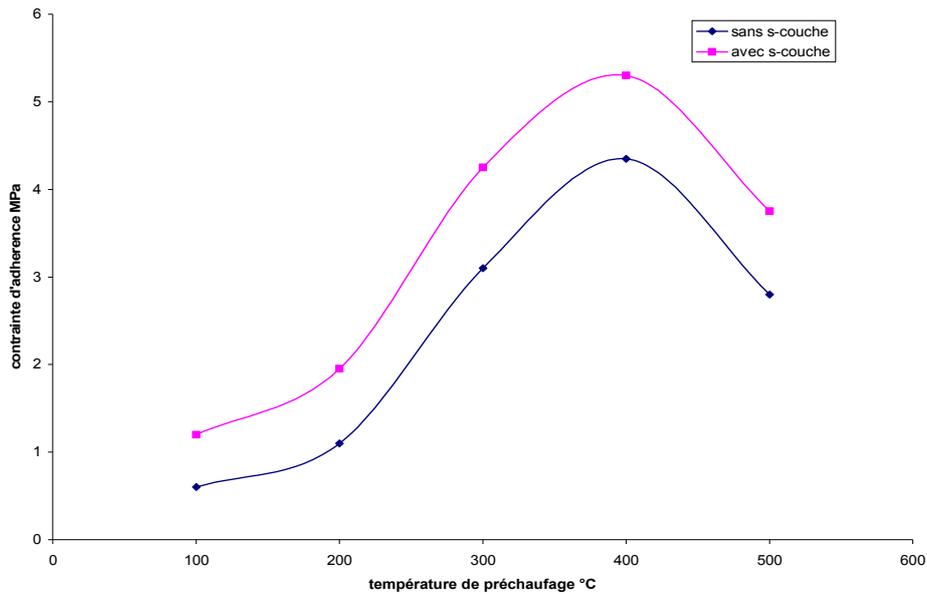


Figure 4.2 : Effet de la température de préchauffage sur l'adhérence de la couche Lubrotec

Pour le cas de la Lubrotec, sa contrainte d'arrachement peut atteindre une valeur maximale de 4.3 MPa pour 400°C, puis elle chute au-delà de 500°C.

Pour une même température, la contrainte d'adhérence est meilleure dans le cas de l'emploi de la sous couche d'accrochage. On remarque un écart entre la valeur de la contrainte d'adhérence, des revêtements déposés avec ou sans sous couche d'accrochage. L'écart est à peu près de 0.5MPa pour le cas de Frixtec et de 0.7MPa pour le cas de la Lubrotec.

Puisque le dépôt est formé de couches successives de lamelles, la première couche déposée est celle qui rentre premier en contact avec le substrat. Alors comment ces lamelles sont étalées sur le substrat en fonction de la température de préchauffage? Les aspects de cette question sont traités dans la section suivante.

4.3. Obtention de lamelles individuelles

Lorsque on veut étudier plus précisément les lamelles, il est indispensable de pouvoir les observer individuellement. La nature et la rugosité du substrat influencent de manière notable l'étalement des gouttelettes. Afin d'évaluer correctement la qualité de cet étalement en fonction de divers paramètres, ces lamelles ont été projetées sur des substrats préparés de deux manières : plans,

polis jusqu'à l'état miroir et un autre ayant une surface rugueuse préparé à l'aide d'une tronçonneuse.

Notre objectif est d'étudier les propriétés des premières lamelles qui atteignent un substrat, car ces dernières jouent un rôle essentiel sur l'adhérence de dépôt à son substrat et surtout l'effet de la température de préchauffage sur l'étalement des lamelles. La méthode appliquée pour l'obtention de ces lamelles individuelles, s'appelle test du chiffon. Après le préchauffage des substrats se formé carrée, la pulvérisation des gouttelettes fondues a été réalisée pendant un passage unique et rapide à une distance de 150mm afin d'obtenir des lamelles isolées (voir les figures 4.3, 4.4, 4.5 et 4.6).

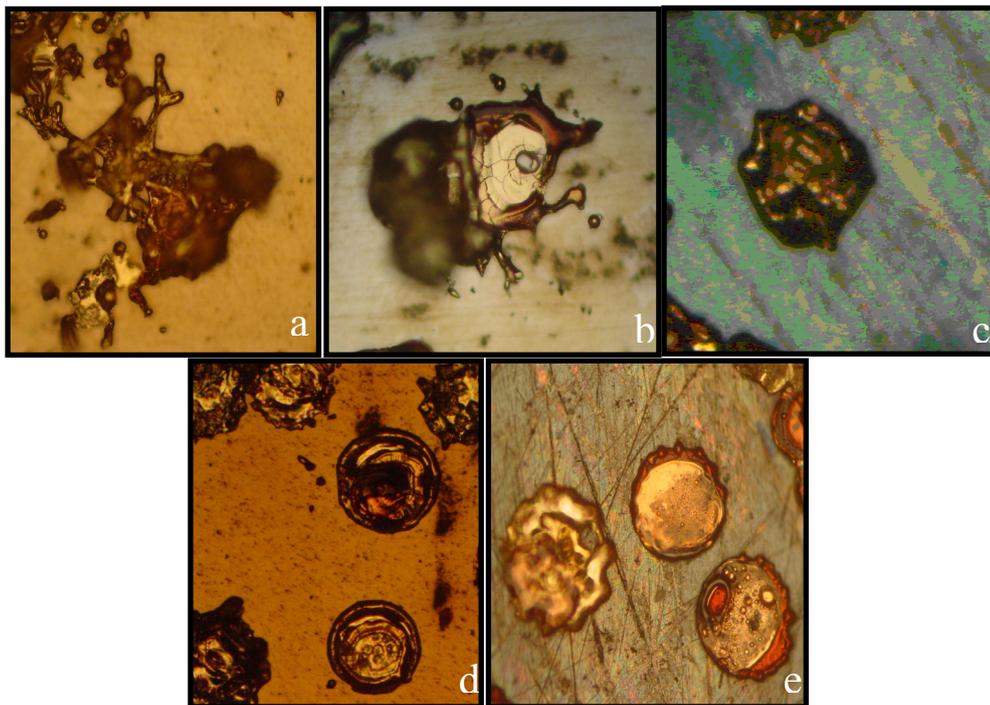


Figure 4.3 : Morphologies des lamelles de la poudre Frixtec projetées sous différentes températures de préchauffage sur un substrat en acier XC10 lisse ($Ra \approx 0.096 \mu\text{m}$) ; (a) ambiante (b) 100 °C (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 500 °C.

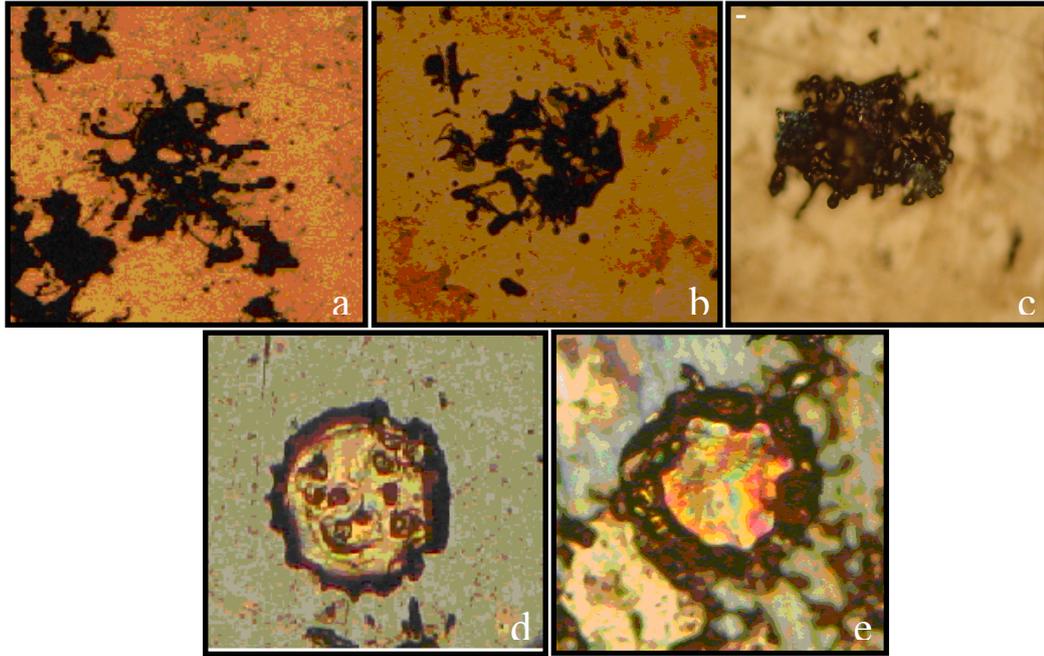


Figure 4.4 : Morphologies des lamelles de la poudre Lubrotec projetées sous différentes températures de préchauffage sur un substrat en acier XC10 lisse ($Ra \approx 0.096 \mu\text{m}$) ; (a) ambiante (b) 100 °C (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 500 °C

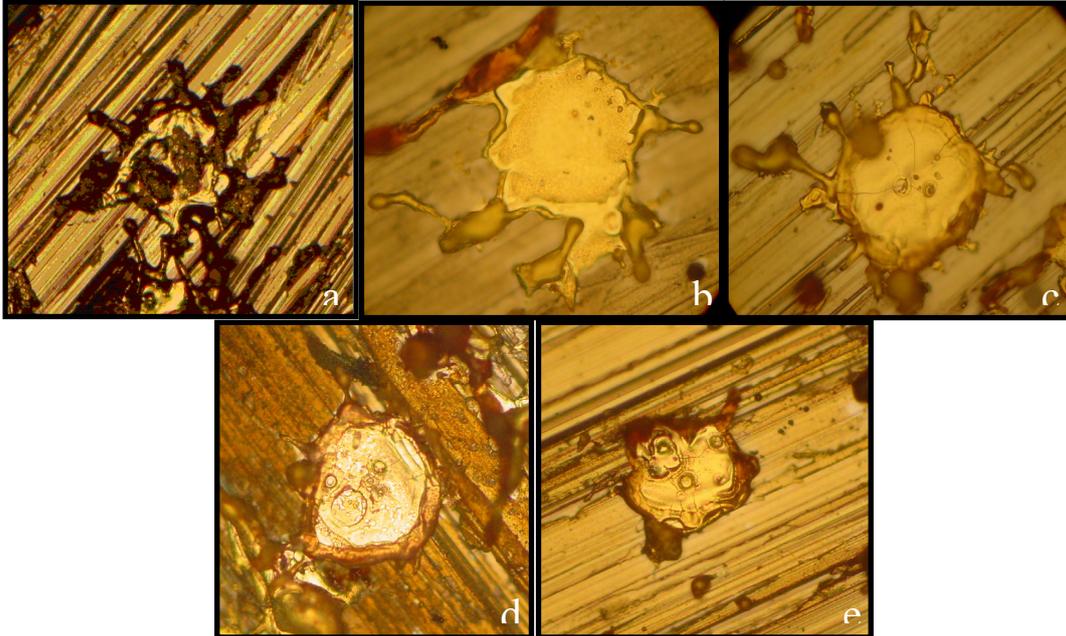


Figure 4.5 : Morphologies des lamelles de la poudre Frixtec projetées sous différentes températures de préchauffage sur un substrat en acier XC10 rugueux ($Ra \approx 4.944 \mu\text{m}$) ; (a) ambiante (b) 100 °C (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 500 °C.

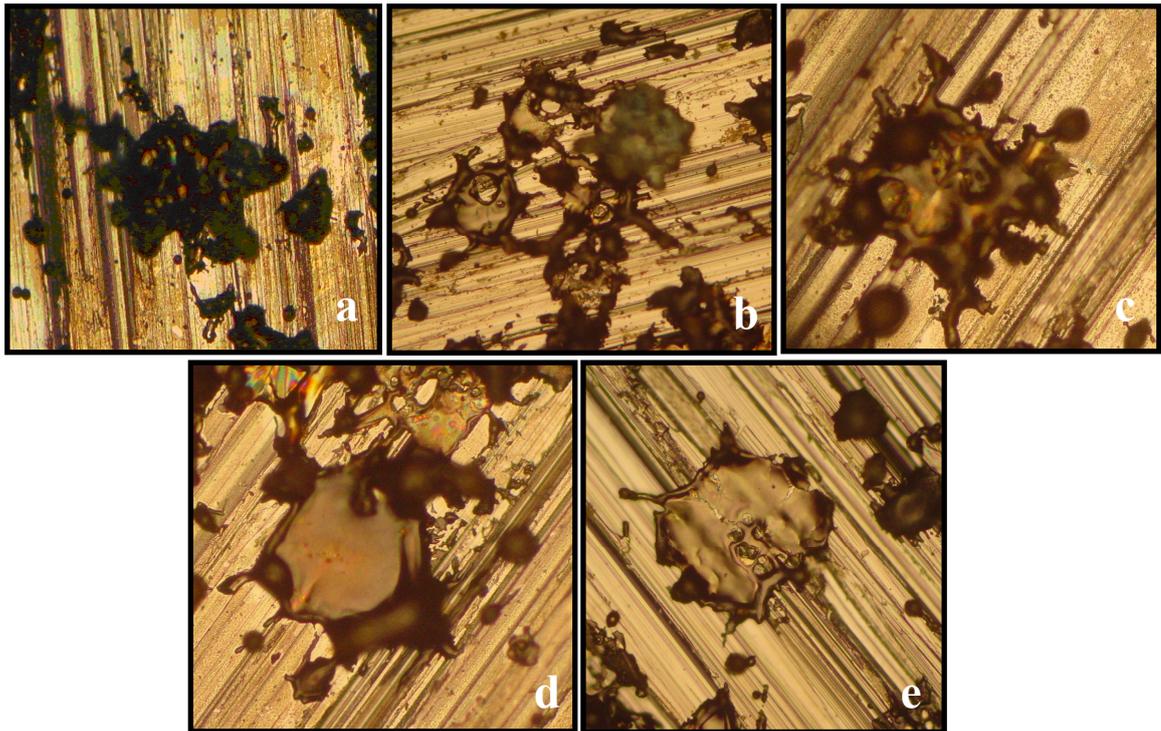


Figure 4.6 : Morphologies des lamelles de la poudre Lubrotec projetées sous différentes températures de préchauffage sur un substrat en acier XC10 rugueux ($Ra \approx 4.944 \mu\text{m}$); (a) ambiante (b) 100 °C (c) 200 °C (d) 300 °C (e) 500 °C

La morphologie des lamelles a été examinée en employant la microscopie optique, pour voir l'effet du préchauffage substrat sur l'étalement des particules. Les figures précédentes (4.3, 4.4, 4.5 et 4.6) montrent ces changements morphologiques.

Après projection et examen par microscope optique les résultats sont les suivant :

On remarque bien qu'il existe deux formes morphologiques différentes de lamelle. Une forme éclatée ou éclaboussée avec des doigts découlant de la lamelle. L'autre forme est assimilée à un disque, phénomène fréquemment observé sur surfaces lisses.

La caractéristique la plus intéressante est qu'il y a un changement morphologique qui ne se produit pas graduellement mais transitoirement à une certaine température de substrat. La morphologie de la lamelle change transitoirement de la forme d'éclaboussure ou réduite en une forme de disque.

Dans notre cas d'étude pour le couple Frixtec/substrat la température de passage est d'environ 250°C. Pour le couple Lubrotec/substrat, celle-ci se situe à environ 300°C et pour le couple Xuper/substrat, la température de transition est d'environ 100°C. La température de changement de forme de lamelle s'appelle « température de transition » [58].

D'autres part, on note également d'après les figures : 4.3, 4.4, 4.5 et 4.6 une différence dans la morphologie des lamelles résultant dans des différentes températures de préchauffage du substrat.

En effet, le cas où la température de préchauffage est inférieure de la température de transition, la morphologie de lamelles est complètement réduite ou éclaboussée, avec des éjections de matière (des doigts) s'écoulant vers la périphérie. Cet éclaboussement est remarqué surtout dans le cas des substrats lisses. L'éclaboussement est dû au mauvais étalement des particules sur la surface du substrat. Alors, l'écoulement de la matière déposée est freiné (forme réduite), qui est le résultat d'un refroidissement rapide (trempe) de chaque particule lors de son impact au substrat. Aussi on remarque des fissures sur les lamelles, ces fissures sont générées grâce au gradient thermique existant entre les particules et le substrat, surtout pour des températures près de l'ambiante. La forme réduite ou l'éclaboussement est remarqué bien sur les substrats lisses que celui rugueux, car la rugosité du substrat limite l'éclaboussement et aussi l'écoulement de la matière. Les protrusions de la surface rugueuse freinent l'avancement de la matière liquide ou pâteuse.

Dans les cas où le substrat est chauffé à des températures supérieures à la température de transition, on observe une forme de la lamelle proche de la forme d'un disque. Cela est remarqué sur les substrats lisses. Cette température de préchauffage a comme effet le retardement de refroidissement de chaque particule. Dans ce cas, il favorise l'écoulement de la matière de particule fondue, ce qui donne un temps suffisant pour le bon étalement de la lamelle sur le substrat. Dans le cas d'un substrat rugueux, les aspérités ont un temps suffisant pour être remplis par la matière du dépôt.

4.4. Oxydes sur substrat

Le préchauffage de la surface du substrat provoque une oxydation superficielle, puisque cette surface est exposée à l'air atmosphérique, alors il y a formation des oxydes.

Une analyse des surfaces est pratiquée pour déterminer la nature de ces oxydes. L'analyse est faite par un diffractomètre aux rayons X. La figure (4.7) montre les oxydes existants à la surface de substrat pour chaque température de préchauffage (de 100 à 500°C).

Nos travaux ont montré que la préoxydation du substrat en acier XC10 s'accompagne d'une modification la surface et formation des oxydes de fer. Il est à rappeler que l'oxydation est en fonction du temps et de la température. Pour une température donnée la variable est le temps. Dans notre cas la formation des oxydes dépend du temps de préchauffage.

D'après la figure 4.7, l'oxydation est prépondérante juste après une température plus de 300°C. Ces oxydes sont observés pour les températures de 400°C et 500°C de notre étude. Il y a formation de Fe_3O_4 qui est la magnétite de structure cubique.

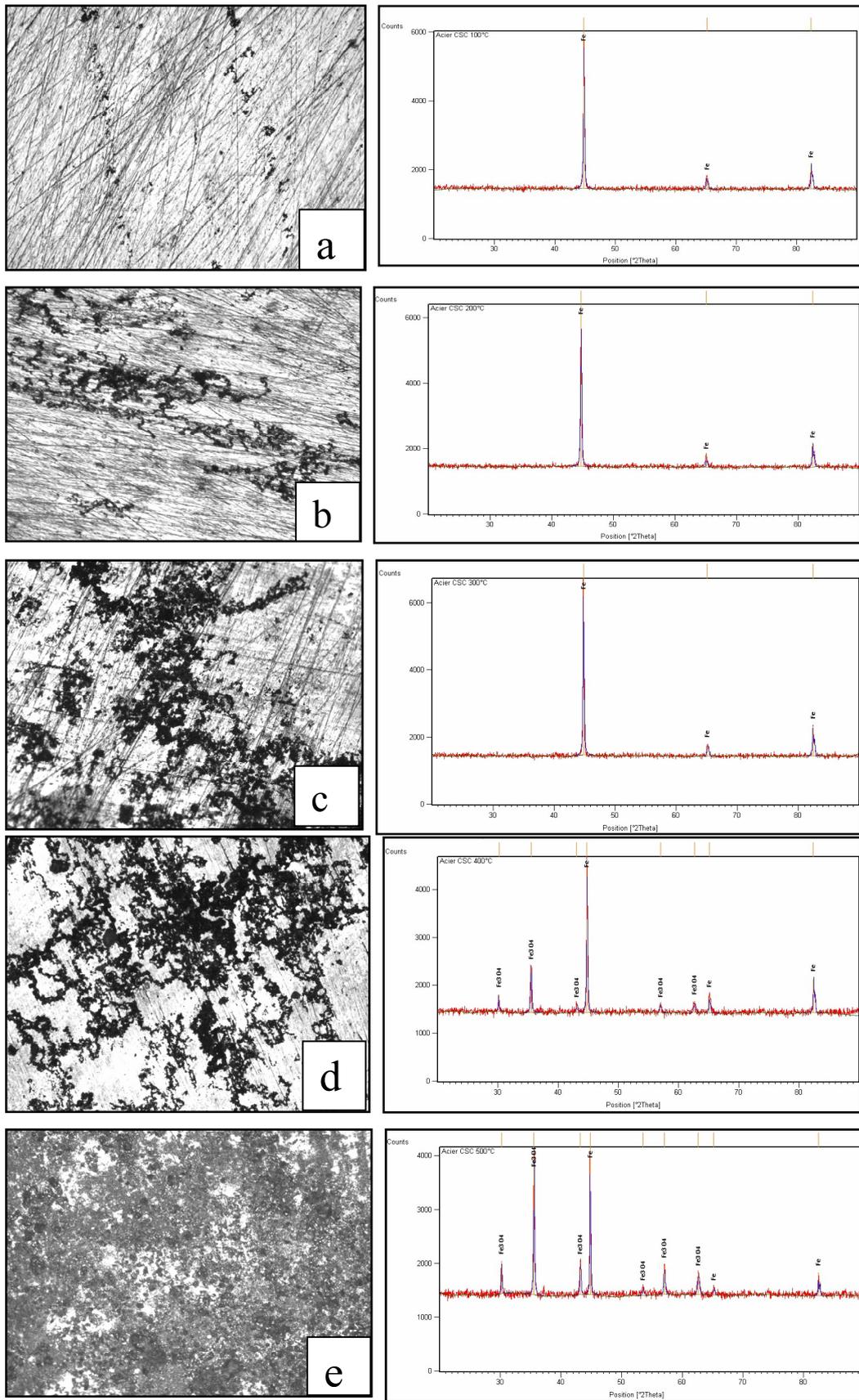


Figure 4.7 : Spectre de diffraction aux RX de substrat chauffé à différentes températures (a : 100°C, b : 200°C, c : 300°C, d : 400°C, c : 500°C),

4.5. Interprétations générales

D'après notre étude de l'effet de la température de préchauffage sur l'adhérence des deux poudres (Frixtec et Lubrotec) déposées par chalumeau à flamme, nous avons remarqué que la force d'adhérence augmente avec l'augmentation de la température du préchauffage, pour atteindre un maximum, puis il y a une chute de la valeur de la contrainte d'arrachement.

Dans notre cas, l'adhérence est maximale entre 300°C et 400°C. Ce résultat correspond à la forme de lamelle qui change de la forme déchiquetée avec éclaboussures ou éclatée à une forme de disque régulier. L'adhérence du dépôt évolue avec la température du substrat de façon similaire à l'évolution de la forme des lamelles projetées sur un substrat lisse.

Le changement de cette forme est transitoire, il correspond à une température qui est appelée température de transition [59]. Cette température dépend du couple dépôt/substrat.

Le dépôt est bâti par la juxtaposition des lamelles à l'air ambiant. L'écrasement de chaque lamelle s'effectue sur le substrat ou une autre lamelle déjà déposée. Dans ce cas le refroidissement de chaque lamelle s'effectue par conduction avec le substrat ou une couche précédemment déposée. Le taux d'évacuation de la chaleur dépend de la qualité de contact à l'interface, et de l'épaisseur de lamelle et des propriétés thermophysique du couple des matériaux lamelle/ substrat et ou lamelle/ lamelle.

Si ces lamelles, dans un état liquide et après écrasement sur le substrat préchauffé, vont avoir un bon étalement alors ce préchauffage retarde le refroidissement de chaque lamelle. Il donne un temps pour l'écoulement de la matière de la goutte, pour remplir les aspérités de la surface rugueuse du substrat. Le bon écoulement de cette matière donne un bon étalement, ou les lamelles occupent une grande surface de contact avec la surface du substrat et contractent bien les aspérités. On remarque cela par la formation des lamelles disque après la température de transition comme le montre la figure (4.8). Dans

ce cas l'adhérence est meilleure pour un substrat chauffé que celle d'un autre non chauffé.

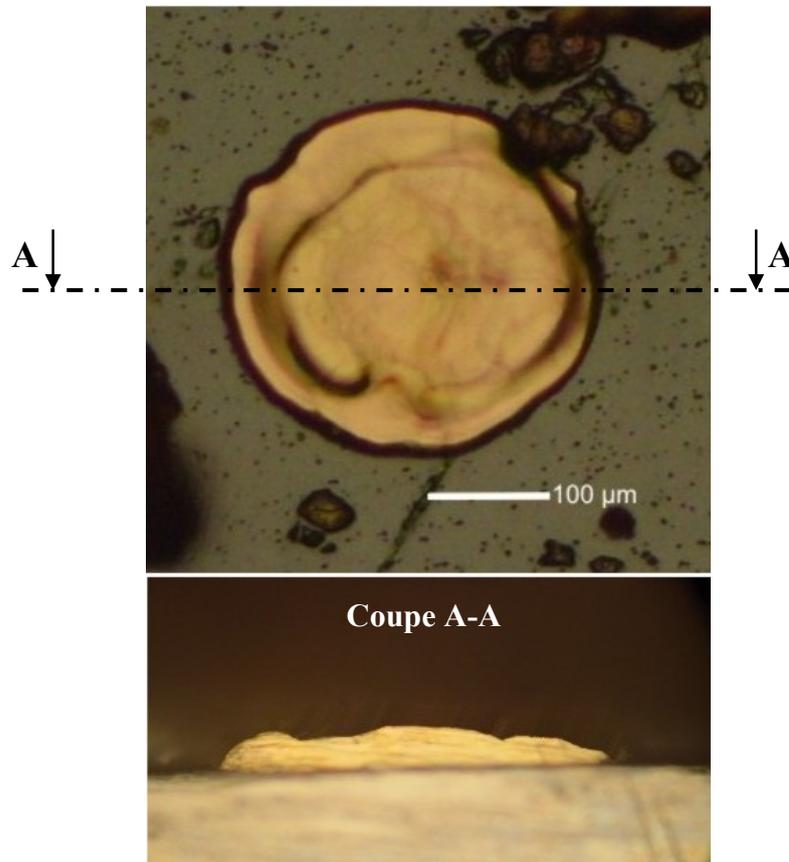


Figure 4.8 : Forme disque d'une lamelle de Frixtec après température de transition

Mais par contre comme le préchauffage favorise le retardement de refroidissement, il est la cause de la formation des oxydes à la surface du substrat. Les oxydes sont très fragiles, et ont une mauvaise adhérence à leurs substrats (surtout si la couche est épaisse). Chaque dépôt pulvérisé tombe sur la couche d'oxyde, et comme cette dernière a une mauvaise adhérence avec le substrat et forme une barrière entre le dépôt et le substrat, elle ne favorise pas un contact direct. Alors ce phénomène provoque ce qu'on appelle un délaminage du dépôt, ou toute la couche pulvériser se détache sans aucun effort de la surface du substrat, ceci se produit dans notre étude pour des température du substrat supérieur à 500°C. Nous avons remarqué aussi que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec l'augmentation de la température du préchauffage, surtout

au-delà de la température de transition, comme il est montré sur la figure 4.9 pour les substrats chauffés à 200°C et 500°C

L'épaisseur du film d'oxyde observé est de l'ordre de quelques micromètres pour un substrat chauffé à 200°C. Cette épaisseur augmente à plus de 10µm pour un substrat chauffé à 500°C. L'adhérence des dépôts par projection thermique en général est de nature mécanique, ou chaque lamelle se contracte sur les aspérités. Avec l'augmentation de la couche d'oxydes, ces aspérités vont être recouvertes par la couche d'oxyde formée au cours du préchauffage voir figure 4.10. Les lamelles vont s'étalées forcément sur les oxydes et contactent ces derniers. Enfin l'oxydation est nuisible pour l'adhérence des deux dépôts

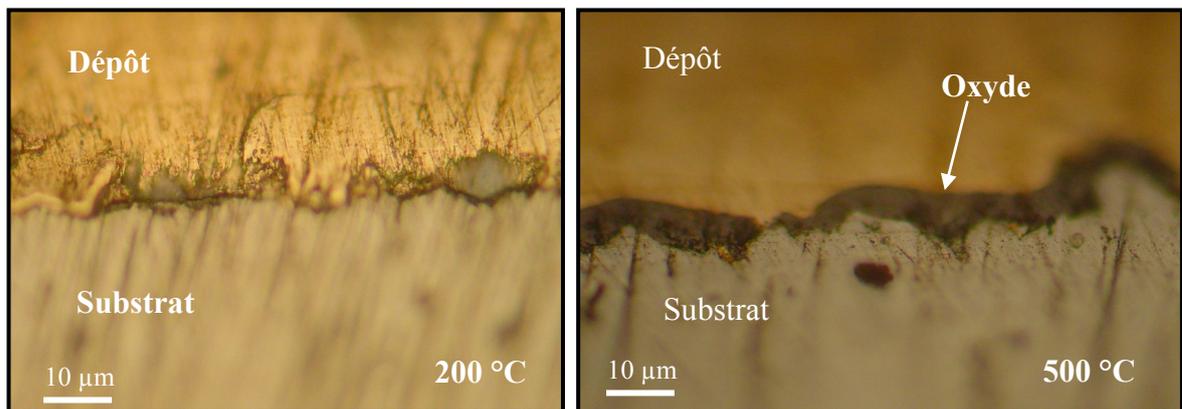


Figure 4.9 : Effet du préchauffage sur l'épaisseur de la couche d'oxyde

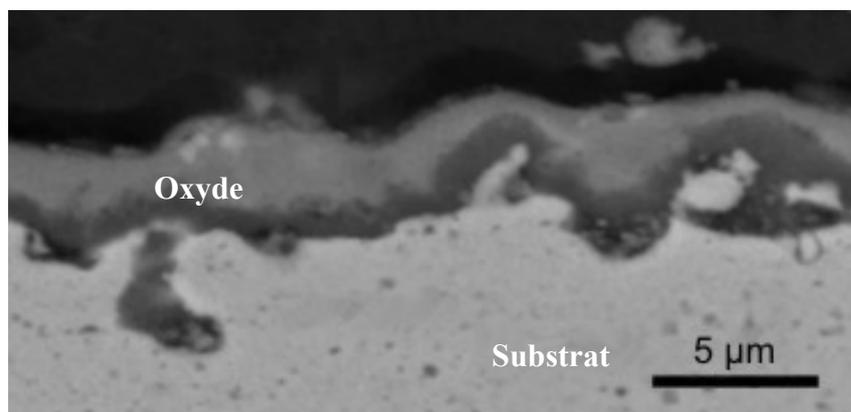


Figure 4.10 : Couverture des aspérités par les oxydes

Dans le cas d'application de la sous couche d'accrochage, cette dernière a un effet bénéfique sur l'adhérence. Pour notre étude, cette couche sous couche est un alliage nickel-aluminium, elle possède une température de transition dans les environs de 100°C. Lorsqu'une particule de poudre N.Al est projetée sur le substrat à l'état liquide, ou à l'état pâteux et frappe avec une vitesse sa surface. La haute température de la particule fusionnée, en conjonction avec l'énergie cinétique qu'elle possède, provoque un chauffage important à l'interface particule/substrat. Ce phénomène est accompagné par un dégagement de chaleur exothermique [10] qui favorise le lieu métallurgique entre la lamelle et le substrat. Ceci explique pourquoi, dans la majorité des cas, la sous couche d'accrochage de N.Al possède une bonne adhérence est clairement mise en évidence à travers les résultats des essais d'arrachement ou, en général les revêtements possèdent une meilleur adhésion avec une sous couche d'accrochage que sans celle-ci.

CONCLUSION

Comme dans toute technique de revêtement visant à préserver le substrat, le point clé réside, en premier lieu, dans l'adhérence du dépôt sur la surface. Celle-ci dépend de la nature et de la structure des interfaces. La caractérisation des interfaces se révèle être d'un intérêt majeur pour la compréhension des mécanismes d'adhérence. Le présent travail a eu pour but d'étudier de la température de préchauffage du substrat sur l'adhérence des revêtements. Pour cela, deux poudres ont été utilisées : un alliage à base de cuivre Frixtec et un alliage base de nickel Lubrotec, avec ou sans utilisation d'une sous couche d'accrochage. Les dépôts sont projetés sur un substrat en acier fer-carbone XC10, à l'aide d'une torche à flamme oxy-acétylique.

L'étude expérimentale des dépôts a permis de dégager un certain nombre de conclusions :

Après notre expérimental, on est arrivé aux résultats suivants :

- Le préchauffage contrôlé du substrat est un moyen d'améliorer l'adhérence des revêtements.
- L'existence d'une température, qui s'appelle température de transition T_t , là où la forme des lamelles change de l'éclaboussement pour des températures inférieures à T_t en un disque pour des températures supérieures à T_t .
- Dans notre cas, pour la Frixtec la température est d'environ 250°C et pour la Lubrotec, elle est de 300°C.
- L'étalement des particules est considérablement amélioré avec l'augmentation de la température de préchauffage. En effet, nous le remarquons pour des températures supérieures à la température de transition T_t . Ceci est remarqué, lorsque les lamelles remplissent bien les aspérités de la surface, ou leur refroidissement est ralenti.

- Le préchauffage du substrat provoque l'oxydation de surface, et la couche d'oxyde augmente avec l'augmentation de la température de préchauffage. Cette couche influence directement l'adhérence des dépôts. Lorsque l'épaisseur de couche est importante, elle peut carrément se décoller et fait baisser drastiquement l'adhérence des revêtements au substrat. Dans notre cas, cette valeur se situe à une température de préchauffage du substrat de 500°C.
- Enfin, l'utilisation d'une sous couche d'accrochage améliore bien l'adhérence. Cependant, le phénomène d'oxyde annihile son effet bénéfique si les températures de préchauffage du substrat sont élevées à cause de la formation de la couche d'oxyde très peu adhérente.

Recommandation

D'après notre étude, on a bien remarqué que le préchauffage du substrat favorise bien l'étalement des particules projetées. Mais, lorsque les revêtements sont déposés à l'air ambiant, il y a formation d'oxydes à la surface du substrat. Ces derniers ont une faible adhérence avec le substrat, notamment leur épaisseur devient critique. Alors, pour remédier à ce problème d'oxydation nous recommandons une application de dépôts soit juste après la température de transition, pour éviter l'augmentation de la couche d'oxydes soit l'application sous atmosphère contrôlée.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

W_{Adh}	: énergie d'adhésion (J)
ρ_p	: masse volumique de particule (kg.m ⁻³)
d_p	: diamètre de particule (m)
v	: vitesse de particule (m/s)
μ	: viscosité de particule (Pa.s)
γ_s	: énergies de surface du substrat (J)
γ_{DS}	: énergie d'interface (dépôt/substrat) (J)
γ_D	: énergie de surface du dépôt (J)
σ_p	: tension de surface de particule (J.m ⁻²)
θ	: angle de contact de mouillage
V_s	: vitesse de refroidissement (°K/s)
K	: facteur de Sommerfield
L_p	: chaleur latente de solidification (J)
T_p	: température de la particule
ρ	: densité de matériel (particule)
h	: coefficient d'échange thermique à l'interface (W/m ² .K)
Re	: nombre de Reynolds
We	: nombre de Weber
R_{th}	: résistance thermique (K m ² /W)
T_t	: température de transition (°K)
T_s	: température de substrat (°K)
σ_a	: contrainte d'adhérence (MPa)
F_a	: force d'adhérence (N)
S	: surface (m ²)
Ra	: rugosité (μm)

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Stokes; « The Theory and Application of the HVOF Thermal Spray Process» The Theory and Application of the SULZER METCO Diamond Jet HVOF Thermal Spray Process.
2. J. R. Davis, «Handbook of Thermal Spray Technology» (2004) (ed.) (pub.) ASM Int. Materials Park OH, USA.
3. CETIM, « guide d'emploi de la projection thermique (1^{er} édition 1989) ».
4. S. Audisio, M. CAILLET, A. GALERIE et H. MAZILLE, « Revêtements et Traitements de Surface », (éd.) Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1998.
5. A. Proner « Revêtement par projection thermique », technique d'ingénieur, 1999, M1645.
6. S. Beauvais, « Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma », Thèse de Doctorat (8 juillet 2003), Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
7. S. Nourouzi, « Contribution a l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants a l'usure abrasive » Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'ordre 49-2004.
8. 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 Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'ordre 56-2003.
9. Hans-Jörg Mathieu, Erich Bergmann, René Gras, « Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie» presse polytechniques et universitaire romande 2003.
 10. L. Pawlowski «Dépôts physiques: techniques, microstructures et propriétés» presse polytechniques et universitaire romandes, 2003.
 11. C. Janot, J. Dubois «Les quasicristaux: Matière à paradoxes» EDP science 1998.
 12. B. Normand, N. Pébère, B. Balland, M. Wery, Caroline Richard, Collectif, «Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique»_ presse polytechniques et universitaire romande 2004.
 13. H. Liao., G.Jandin, Y.Zhu, J. Lu, C. Coddet, «Mécanisme d'adhérence de revêtement de projection thermique - Application dans l'outillage rapide». LERMPS-Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. 90010 Belfort.
 14. S. Barradas, « Etude, a l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre / aluminium et cuivre / cuivre obtenues par projection thermique » Thèse de Doctorat (7 décembre 2004), Ecole des Mines de Paris.
 15. W. Andreas Momber Privatdozent «Hydroblasting and Coating of Steel Structures » Department of Mining, Metallurgy and Earth Sciences, RWTH Aachen Germany 2002.
 16. E. Darque-Ceretti, E. Felder, «Adhésion et adhérence, Sciences et Techniques de l'Ingénieur», CNRS Edition, 2003.

17. C. Bolis, « Etude numérique et expérimentale de la séparation par chocs brefs d'interface de revêtements multicouches. Application au test d'adhérence par chocs laser » Docteur de l'Université de POITIERS (13 Décembre 2004).
18. A. S. H. Moita and A. L. N. Moreira (2002), «The dynamic behaviour of single droplets impacting onto flat surfaces», Instituto Superior Técnico – Dep. Mech. Eng, Lisbon, Portugal.
19. L. Li, X.Y. Wang, G. Wei, A. Vaidya, H. Zhang et S. Sampath «Substrate melting during thermal spray splat quenching Thin Solid Films 468 (2004) 113– 119.
20. S. Ansar, « Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc » Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'ordre 3-2004.
21. L. Pawlowski, «The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings» (Pub.) Wiley, N.Y., USA, p. 414, 1995.
22. Y. Mebdoua. «Etude Numérique des Phénomènes Thermiques Contrôlant la Solidification d'une Lamelle en Projection Thermique : Application à la Formation du Dépôt» Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2008.
23. P. Fauchais «Knowledge Concerning Splat Formation: An Invited Review» Journal of Thermal Spray Technology. Volume 13(3) September 2004—337.
24. M. Gaona, R.S. Lima, B.R. Marple «Influence of particle temperature and velocity on the microstructure and mechanical behaviour of high velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed nanostructured titania coatings» Journal of Materials processing technology 198 (2008) 426–435.
25. A. Vardelle, M. Vardelle, P. Fauchais «Diagnostics for particulate vaporization and interactions with surfaces» Laboratoire Ceramiques Nouvelles URA

CNRS 320 University of Limoges, 123 Rue A.Thomas, Limoges, 87000 France.

26. L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, « Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia»; *Thin Solid Films* 305 (1997) pp 35-47.
27. P. Fauchais, A. Vardelle, et B. Dussoubs «Quo Vadis Thermal Spraying? » *Journal of Thermal Spray Technology* 44—Volume 10(1) March 2001.
28. A. Harir, « Contribution à la faisabilité de dépôts composites métal-lubrifiant solide élaborés par plasma d'arc : Comportement tribologique » Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° 02/2002.
29. R.A. Neiser, M.F. Smith, and R.C. Dykhuizen «Oxidation in Wire HVOF-Sprayed Steel» *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 7(4) December 1998.
30. S. Deshpande, T. S. Sampath, H. Zhang, « Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings—Case study for Ni–Al», *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) pp 5395-5406.
31. K. Dobler, H. Kreye, and R. Schwetzke, «Oxidation of Stainless Steel in the High Velocity Oxy-Fuel Process» *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 9 (3) September 2000.
32. J.G. Legoux, E. Irissou, and C. Moreau «Effect of Substrate Temperature on the Formation Mechanism of Cold-Sprayed Aluminum, Zinc and Tin Coatings» *Journal of Thermal Spray Technology* 2007.
33. S. Valette «Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique» Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° 50-2004.

34. R.A. Neiser, M.F. Smith, and R.C. Dykhuizen «Oxidation in Wire HVOF-Sprayed Steel» *Journal of Thermal Spray Technology* 1998.
35. V.V. Sobolev and J.M. Guilemany «Effect of Oxidation on Droplet Flattening and Splat-Substrate Interaction in Thermal Spraying» *Journal of Thermal Spray Technology* 1999).
36. R. Molins, «Caractérisation de l'oxydation interlamellaire de revêtement d'alliages 718 Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris Centre des Matériaux, CNRS-UMR 6733.
37. T.C. Hanson and G.S. Settles, «Particle temperature and velocity effects on the porosity and oxidation of an HVOF corrosion-control coating» *Journal of Thermal Spray Technology* 2002.
38. O. Lagnoux; P. Fauchais «Projection de poudres métalliques par plasma d'arc soufflé à l'air libre» Université de Limoges, Limoges, France 1999.
39. M.P. Planche, H. Liao, C. Coddet «Oxidation control in atmospheric plasma spraying coating» *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 69–76.
40. J. F. Li, C. X. Ding, «Statistical analysis of porosity variations in plasma sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings » *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* 18 (1999) 1591 – 1593.
41. P. Fauchais, M. Vardelle, J.F. Coudert « Le procédé de dépôt par plasma thermique» Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) UMR-CNRS 6638 Université de Limoges.
42. Z. Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, H. Herman «Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings» *Acta Materialia* 51 (2003) 5319–5334.

43. T.C. Hanson and G.S. Settles, «Particle Temperature and Velocity Effects on the Porosity and Oxidation of an HVOF Corrosion-Control Coating» *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 12(3) September 2003.
44. Z. Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, H. Herman. «Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings» *Acta Materialia* 51 (2003) 5319–5334.
45. R.S.C. Paredes, S.C. Amico, A.S.C.M. d'Oliveira «The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying» *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3049 – 3055.
46. M. Ivosevic, V. Gupta, J.A. Baldoni, R.A. Cairncross, T.E. Twardowski, and R. Knight, «Effect of Substrate Roughness on Splating Behavior of HVOF Sprayed Polymer Particles: Modeling and Experiments» *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 15(4) December 2006.
47. D.H. James «A REVIEW OF EXPERIMENTAL FINDINGS IN SURFACE PREPARATION FOR THERMAL SPRAYING» *Journal of Mechanical Working Technology*, 10 (1984) 221-232.
48. M. Mellali, A. Grimaud, A.C. Leger, P. Fauchais, and J. Lu «Alumina Grit Blasting Parameters for Surface Preparation in the Plasma Spraying Operation» *Journal of Thermal Spray Technology* 1997.
49. H. Fukanuma, «Mathematical Modeling of Flattening Process on Rough Surfaces in Thermal Spray, *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems, Proc.*». Ninth National Thermal Spray Conf. (Cincinnati, OH), C.C. Berndt, Ed., ASM International, 1996, p 647-656.
50. K. Range, F. Feuillebois «Eclatement d'une goutte sur une surface rugueuse» *Journée d'étude sur les "Phénomènes de transport à l'impact de gouttelettes sur un substrat"*, GUT - Société Française des Thermiciens, (1998).

51. S. Sampath, X. Jiang; «Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects», *Materials Science and Engineering A* 304–306 (2001) pp 144-150.
52. H. Li, S. Costil, H-L. Liao, C.J. Li b, M. Planche a, C. Coddet «Effects of surface conditions on the flattening behavior of plasma sprayed Cu splats» *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5435 – 5446.
53. V. Pershin, M. Lufitha, S. Chandra, and J. Mostaghimi «Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings» *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 12(3) September 2003.
54. M. Fukumoto, H. Nagai, and T. Yasui «Influence of surface character change of substrate due to heating on flattening behavior of thermal sprayed particles» *Journal of Thermal Spray Technology* 2006.
55. A.T.T. Tran, M.M. Hyland, T. Qiu, B. Withy and B.J. James «Effects of surface chemistry on splat formation during plasma spraying» *Journal of Thermal Spray Technology* 2008.
56. M. Fukumoto, T. Yamaguchi, M. Yamada, T. Yasui « Splash splat to disk splat transition behavior in plasma-sprayed metallic materials » *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007.
57. L. Chang-Jiu, L. Jing-Long; « Evaporated-gas-induced splashing model for splat formation during plasma spraying » *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 13–23.
58. J. Xiang yang, W. Yuepeng, H. Herbert, S. Sanjay; «Role of condensates and adsorbates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray » *Thin Solid Films* ; 2001.132_141.

59. M. Fukumoto and Y. Huang, «Flattening mechanism in thermal sprayed nickel particle impinging on flat substrate surface» *Journal of Thermal Spray Technology* 1999.
60. J. Cedelle, M. Vardelle, P. Fauchais «Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation» *Surface & Coatings Technology* (2006).
61. M. Fukumoto, H. Wada, K. Tanabe, M. Yamada, E. Yamaguchi, A. Niwa, M. Sugimoto, and M. Izawa «Effect of Substrate Temperature on Deposition Behavior of Copper Particles on Substrate Surfaces in the Cold Spray Process» *Journal of Thermal Spray Technology* 2007.
62. T.W. Clyne and S.C. Gill «Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work» *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 5(4) December 1996.
63. P. Araujo, D. Chicot, M. Staia and J. Lesage «Residual stresses and adhesion of thermal spray coatings» *Surface Engineering* 2005 VOL 21 N°1.
64. M. Laribi, N. Mesrati, A.B. Vannes, D. Treheux, « Adhesion and residual stresses determination of thermally sprayed molybdenum on steel» *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) pp 206–212.
65. J. Patru «Modélisation du Développement des Contraintes Résiduelles au Sein de Dépôts Plasma de Zircône et d'Acier» Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N°64-2005.
66. ASTM-C633-79 Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings.

ANNEXE

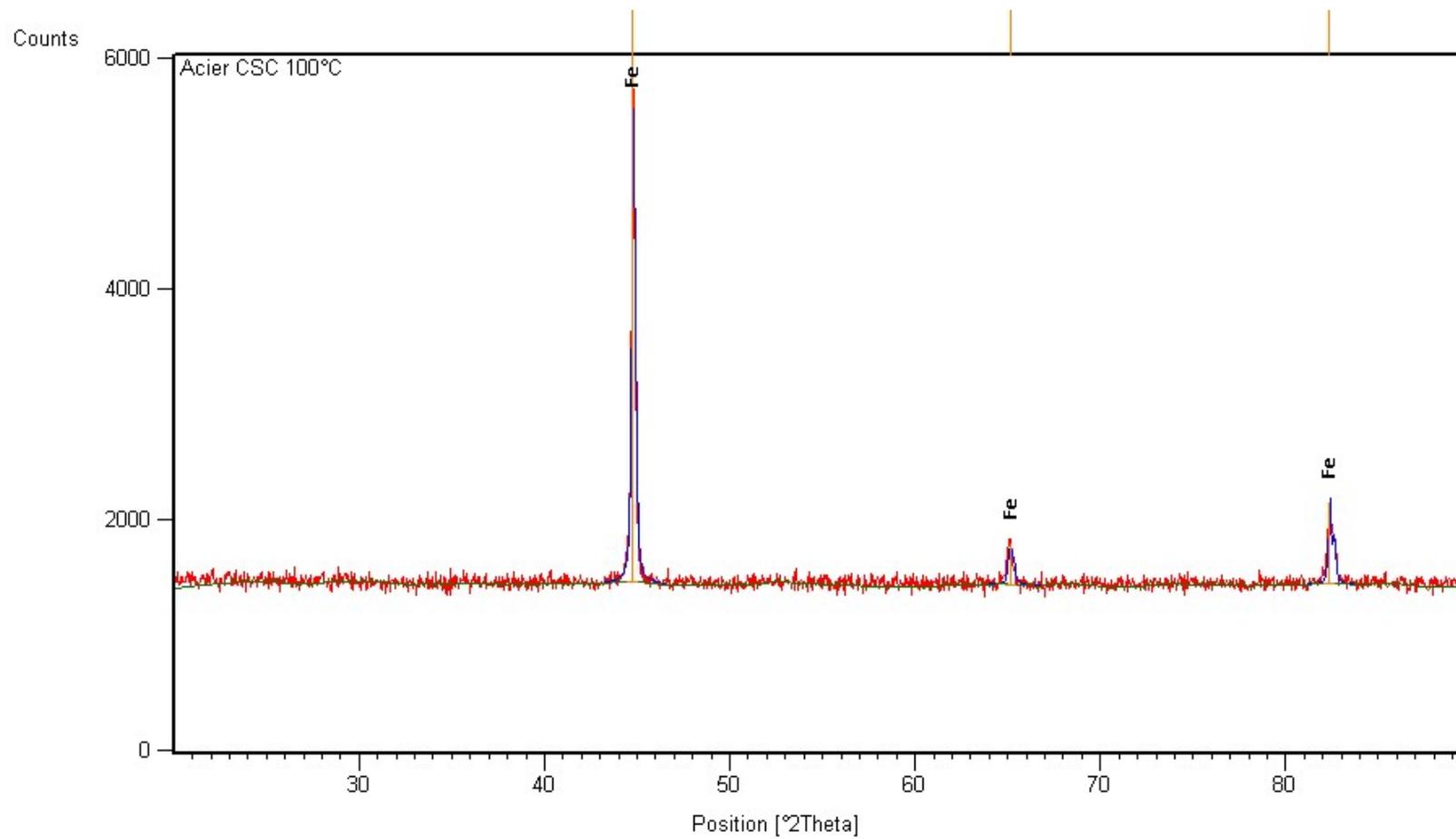


Figure 4.7.a : Spectre de diffraction aux RX de substrat chauffé à la température de 100 °C

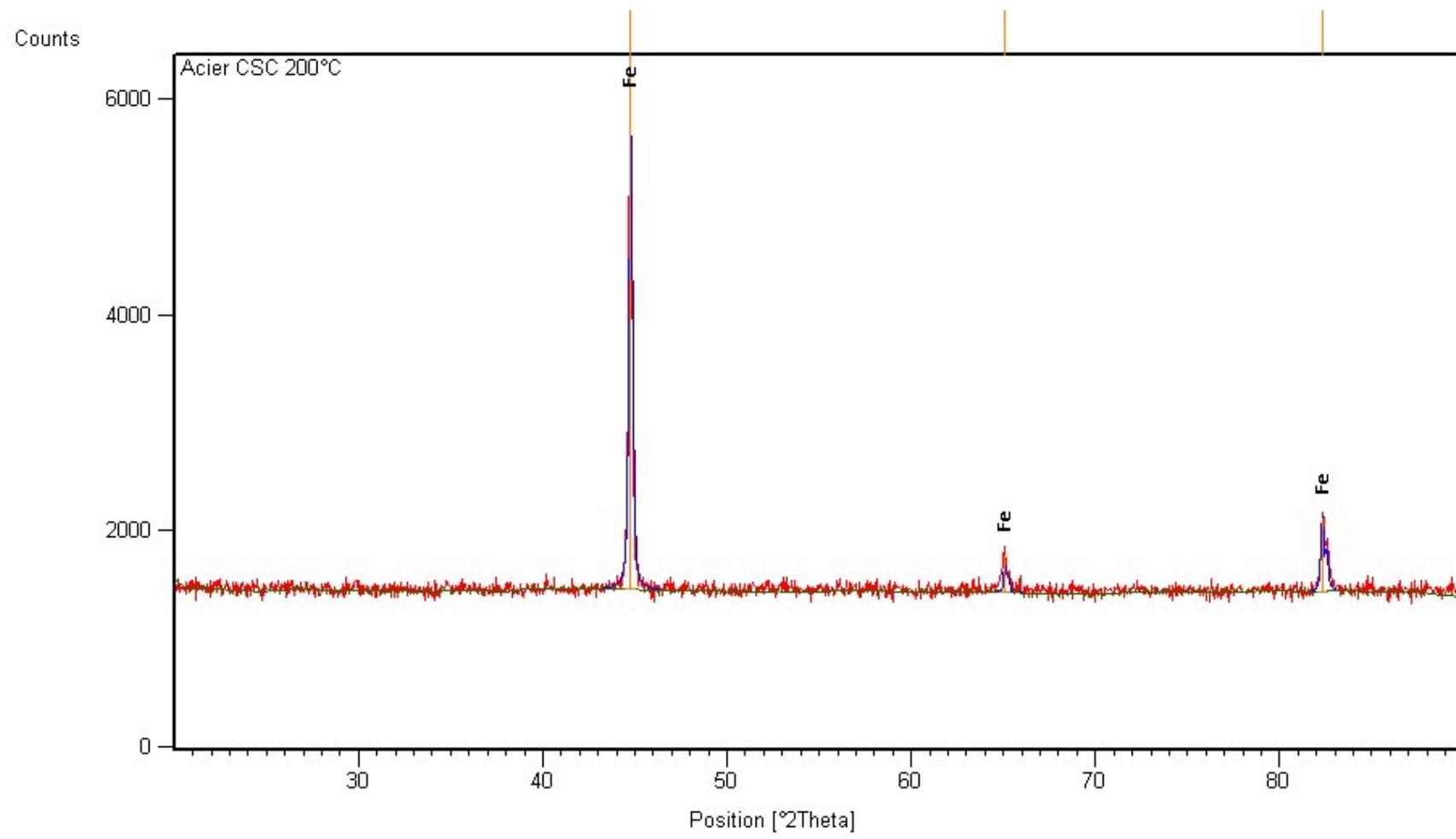


Figure 4.7.b : Spectre de diffraction aux RX de substrat chauffé à la température de 200 °C

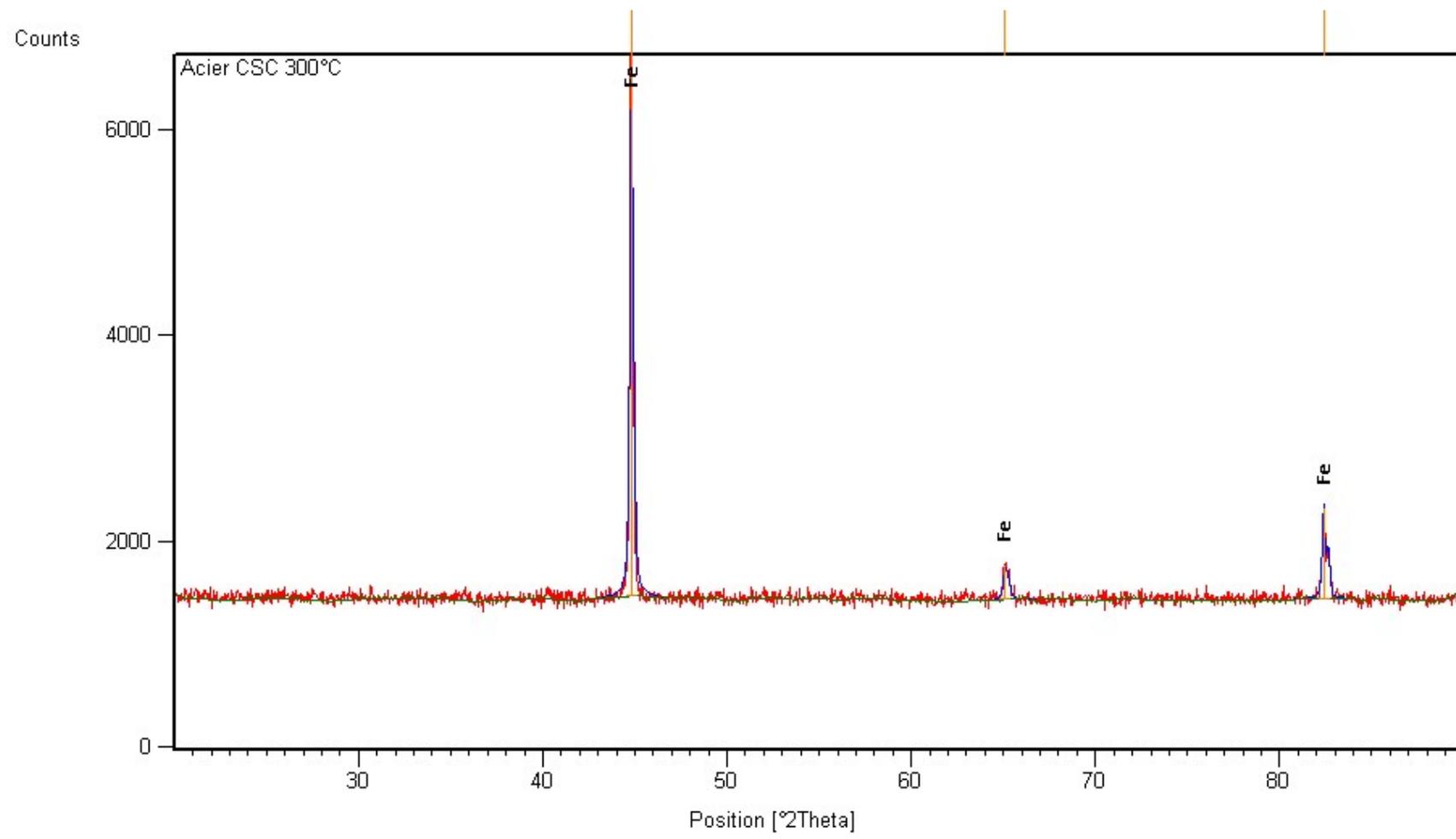


Figure 4.7.c : Spectre de diffraction aux RX de substrat chauffé à la température de 300 °C

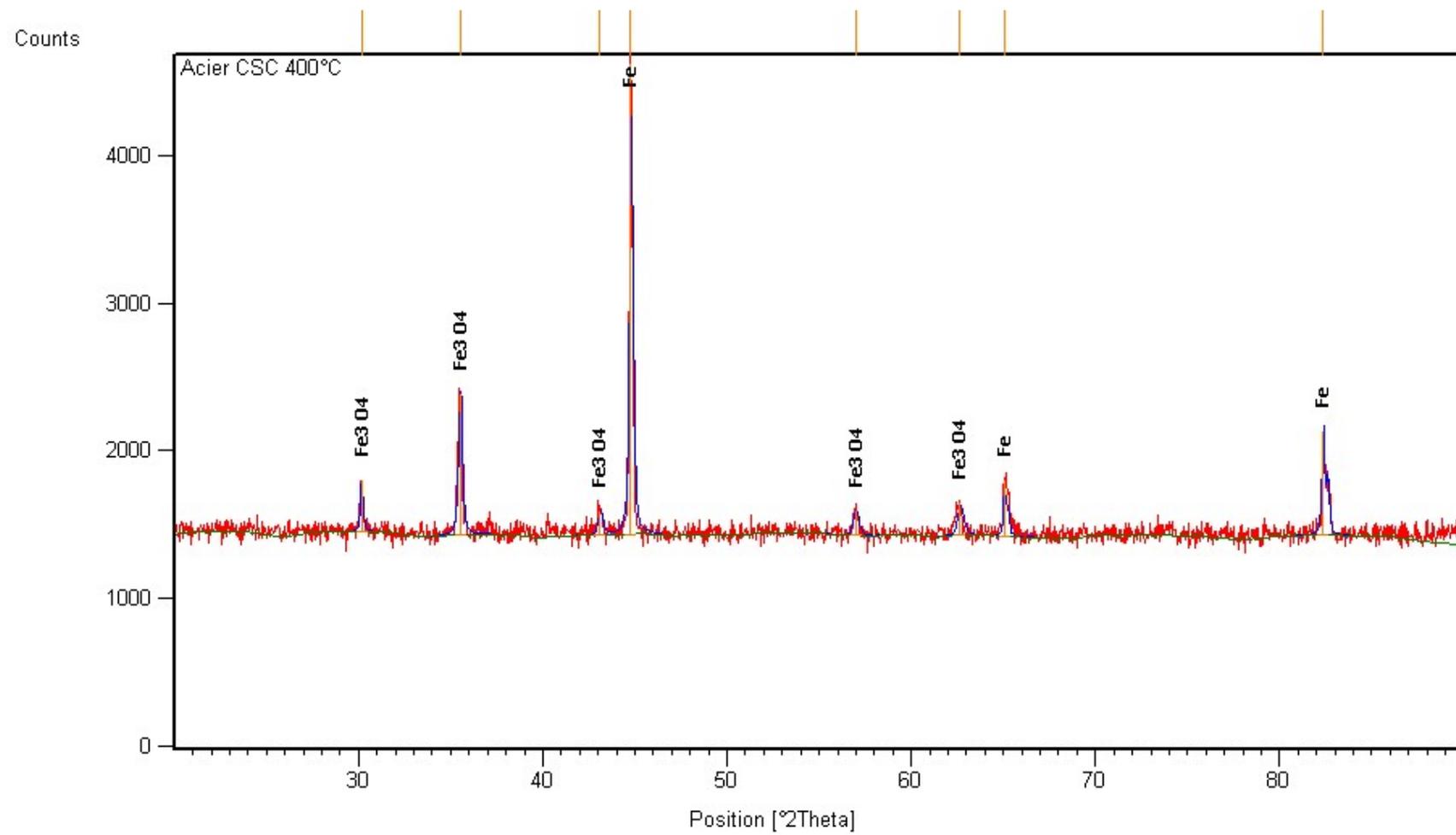


Figure 4.7.d : Spectre de diffraction aux RX de substrat chauffé à la température de 400 °C

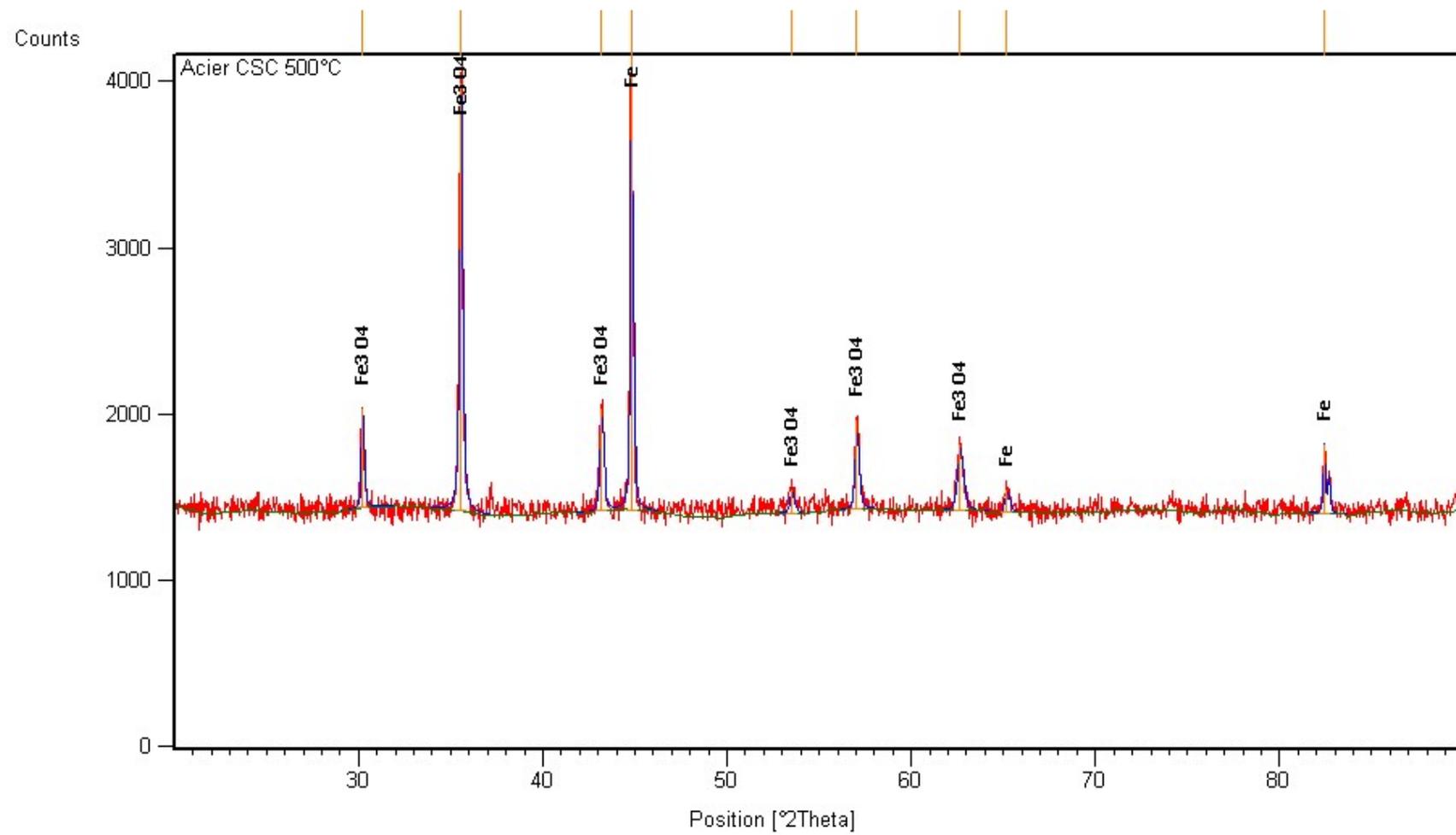


Figure 4.7.e : Spectre de diffraction aux RX de substrat chauffé à la température de 500 °C