

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**

**Département de Physique**



**Mémoire**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**Master**

**Option : Matière Rayonnement**

Par

**TALEB Ahlem**

**THEME**

---

**Caractérisation Microstructurale Et Mécanique Des  
Revêtements Céramique Et Composites Réalisés Par Projection  
Thermique**

---

Présentée et soutenue le 27/06/2016

devant le jury composé de :

<b>Mohammed El Amine Benamar</b>	<b>Pr</b>	<b>Univ Blida 1</b>	<b>Président</b>
<b>Mohammed Chrif Meziane</b>	<b>MAA</b>	<b>Univ Blida 1</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Mebdoua Lahmar Yamina</b>	<b>MRA</b>	<b>CDTA</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Maadadi Sara</b>	<b>Doctorante en Physique</b>	<b>Univ Blida 1</b>	<b>Membre invité</b>

**Promotion 2015-2016**

# Remerciements

*Tout d'abord, je tiens à remercier notre DIEU le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail.*

*Je tiens tout d'abord à remercier l'Université de Saad Dahleb pour le financement de ce travail.*

*Je remercie vivement, Madame Lahmar Y. Mabdoua, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, l'aide et la confiance qu'il a su m'accorder ont largement contribué à l'avancement de mes travaux.*

*Je remercie Monsieur le professeur M. E. Benamar, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et mis à notre disposition les équipements nécessaires et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de ce mémoire.*

*Je suis très reconnaissante au Monsieur M. C. Meziane d'avoir accepté d'être membre de jury.*

*Je tiens à remercier infiniment Madame S. Maadadi pour ces conseils et son aide, pour son soutien permanent, ses critiques et sa participation au bon déroulement de ce travail et d'être membre invité du jury.*

*Je tiens à exprimer, d'une façon particulière, ma profonde gratitude à mes enseignants pour la conception, le suivi et Leurs compétences scientifiques m'ont été d'un grand apport pour l'aboutissement de ce travail.*

*Mes profonds remerciements à l'équipe du laboratoire de la physique fondamentale et appliquée université Saad Dahleb, Blida, pour la caractérisation des échantillons.*

*Je remercie l'équipe du Centre De Développement Des Technologies Avancées CDTA pour la préparation et la caractérisation des échantillons.*

*Je remercie l'équipe du laboratoire de la base centrale logistique BCL pour la caractérisation mécanique des échantillons.*

*Je voudrais à présent, exprimer mes remerciements les plus respectueux à mes très chers parents, qui m'a toujours soutenu et me poussé vers la Réussite, pour leurs tendresses, leurs encouragements à réaliser mes rêves et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en moi, Je remercie ma famille.*

*Un grand merci à mes proches amis avec qui j'ai passé des meilleures années et des bons souvenirs, pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ces années.*

*J'exprime, ensuite, toute ma sympathie à tous ceux qui ont participé de près ou de loin ce projet aboutisse, je leur réaffirme tout mon respect et ma reconnaissance.*

*« Le savant n'étudie pas la nature parce qu'elle est utile, il l'étudie parce qu'il y prend plaisir et il y prend plaisir parce qu'elle est belle. Si la nature n'était pas belle, elle ne vaudrait pas la peine d'être connue, la vie ne vaudrait pas la peine d'être vécue. »*

*Henri Poincaré, Science et méthode (1908)*

# Dédicaces

*A mon père, a ma mère que dieu les garde, qui ont su me donner le goût du travail et de la persévérance.*

*A mes beaux-parents, que j'estime et respecte beaucoup.*

*A mes intimes, mes deux sœurs (Sara et Imen).*

*A mes meilleurs amis (Dounia, Billel et Youcef).*

*A toutes ma famille.*

*A tous ceux qui me sont chers.....*

*A mon pays ALGERIE.*

*Ahlem*

## ملخص

القذف البلازمي هي واحدة من تقنيات التغطية لتوفير ميزات السطح المطلوب وتستخدم هذه التقنية على نطاق واسع لإيداع السيراميك الذي خصائصه هي عديدة وخاصة في علاج أجزاء توربينات الغاز الأرضي و الطيران.

التغطية المتوسطة بواسطة القذف الحراري تتميز ببنية رقائعية مع إدراج المسام، الشقوق والأكاسيد، هذه الشوائب تؤثر على البنية المجهرية للتغطية ، وبالتالي خصائص هذا الأخير.

وكجزء من هذا الماستر، نقترح إجراء دراسة مجهرية لطلاءات السيراميك و المركبات وكذلك خصائصها الميكانيكية.

ويتم إنتاج الطلاء بواسطة القذف البلازمي الجوي التي تضم إدخال مواد حشو في شكل مسحوق في قذف طاقتي مع درجات حرارة أعلى من 8000

يتم إدخال مسحوق له حجم جسيمات مصغرة داخل البلازما حيث تنصهر هذه الجسيمات وتسقط على السطح المراد علاجه.

العمل المطلوب يتكون أساسا من:

1- دراسة مجهرية لطلاءات السيراميك (المجهر الضوئي، المجهر الإلكتروني الماسح).

2- التوصيفات الميكانيكية: قياسات Vickers.

3- اختبارات التآكل.

الكلمات المفتاحية:

السيراميك، القذف البلازمي، الخواص الميكانيكية.

## **Résumé**

**La projection par plasma est une des techniques de dépôts permettant d'apporter à des surfaces des fonctionnalités souhaitées. Cette technique est largement utilisée pour déposer des céramiques dont les propriétés sont nombreuses notamment dans le traitement des pièces de turbines à gaz terrestres et aéronautiques.**

**Le dépôt réalisé par projection thermique est caractérisé par structure lamellaire avec inclusion de pores, de fissures et d'oxydes, ces inclusions affectent la microstructure du dépôt et par conséquent les propriétés de ce dernier.**

**Dans le cadre de ce Master, nous vous proposons de mener une étude microstructurale des dépôts céramiques et composites ainsi que leurs propriétés mécaniques.**

**Les revêtements sont élaborés par la projection plasma atmosphérique qui consiste à introduire un matériau d'apport, sous forme de poudre, dans un jet énergétique dont la température dépasse les 8000 K. La poudre dont la granulométrie micrométrique, est introduite dans le plasma où les particules sont fondues et accélérées vers la surface à traiter.**

**Le travail demandé consiste essentiellement :**

- 1- Etude microstructurale des dépôts de céramique (MO, MEB)**
- 2- Caractérisation mécanique : la microdureté**
- 3- Teste d'érosion**

**Mots clés : céramique, projection plasma, propriétés mécanique.**

## **Abstract**

**Plasma spraying is one of the deposition techniques to provide for desired surface features, this technique is widely used to deposit ceramic whose properties are particularly numerous in the treatment of parts of land and aeronautical gas turbines.**

**Deposition by thermally spraying is characterized by lamellar structure with pore inclusion, cracks and oxides, these inclusions affect the microstructure of the deposit and therefore the properties of the latter.**

**As part of this Master, We propose to conduct a microstructural study ceramics and composite coatings and their mechanical properties.**

**The coatings are prepared by atmospheric plasma spraying which comprises introducing a filler material, in powder form, in an energy jet with temperatures above 8000 K. The powder of micrometer size is introduced into the plasma or the particles are melted and accelerated towards the surface to be treated.**

**The work is essentially asking:**

- 1- Microstructural study of ceramic deposits (OM, MSO)**
- 2- Mechanical characterization: microhardness**
- 3- Tests erosion**

**Keywords: ceramic, plasma spraying, mechanical properties.**

## Nomenclatures

**MO:** Microscope Optique.

**MEB:** Microscope Électronique a Balayage.

**MSO:** Electronique Scanning Microscope.

**OM:** Optical Microscope.

**EDS:** Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

**HVOF:** High Velocity Oxy Fuel.

**R<sub>a</sub>:** La Rugosité moyenne arithmétique.

**APS:** Atmospheric Plasma Praying.

**CPT :** Centre de projection thermique

**XRF:** X-Ray Fluorescence .

**ZrO<sub>2</sub> :** Dioxyde de zirconium.

**Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :** L'oxyde d'yttrium.

**ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :** Céramique de dioxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium.

**NiCrAlY :** Composite.

**XC10 :** substrat en acier.

Figure III.3: Analyses EDS correspondant à la position 1 marquées dans cette figure .....	34
Figure III.4 : Image par microscope optique d'un dépôt céramique YSZ.....	35
Figure III.5 : Image d'une section d'un dépôt céramique YSZ observé par MEB .....	35
Figure III.6 : Analyse EDS d'un revêtement de SYZ .....	36
Figure III.7 : Effet du l'intensité du courant sur le taux de porosité du dépôt composite .....	37
Figure III.8 : Taux de dépôts en fonction de l'intensité du courant d'arc .....	37
Figure III.9 : Effet du l'intensité du courant d'arc sur le taux de porosité .....	38
Figure III.10 : Microdureté HV0.3 sur le substrat (acier XC10) .....	39
Figure III.11 : Microdureté HV0.3 des dépôts de NiCrAlY en fonction du taux de porosité .....	39
Figure III.12 : Microdureté HV0.3 sur le dépôt YSZ de l'échantillon 41 .....	40
Figure III.13 : Microdureté HV0.3 sur le dépôt de ZrY de l'échantillon 45 .....	40
Figure III.14 : image d'un coup de revêtement de NiCrAlY traité par logiciel Image J.....	42
Figure III.15 : courbe représentant la perte de masse en fonction du temps de l'échantillon 55 .....	43
Figure III.16 : courbe représentant la perte de masse en fonction du temps de l'échantillon 44 .....	44

## Liste des tableaux

Tableau II.1 : composition chimique en pourcentage massique de la zircone yttrée ( $ZrO_2Y_2O_3$ ).....	17
Tableau II.2 : composition chimique en pourcentage massique de l'alliage NiCrAlY .....	18
Tableau II.3 : composition chimique en pourcentage massique du substrat (acier XC10) .....	18
Tableau II.4 : Paramètres de la projection plasma .....	20
Tableau III.1 : Conditions expérimentales des dépôts de NiCrAlY sur un substrat en acier par APS.....	31
Tableau III.2 : Condition expérimentales des dépôts de $ZrO_2Y_2O_3$ sur un substrat en acier par APS.....	31
Tableau III.3 : Valeurs de la rugosité et l'épaisseur du dépôt composite NiCrAlY .....	32
Tableau III.4 : Valeurs de la rugosité et de l'épaisseur du dépôt céramique YSZ .....	32
Tableau III.5 : Valeurs des taux de porosité des différents échantillons calculer avec le logiciel Image J.....	42

# Table des matières

<b>Nomenclatures</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I: Projection thermique.....</b>	<b>3</b>
I.1. Introduction.....	4
I.2. Projection thermique.....	4
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2.Principe générale.....	4
I.3.Les différentes techniques de projection thermique.....	5
I.3.1 Projection flamme.....	5
I.3.1.1. Projection flamme poudre.....	5
I.3.1.2 Projection flamme-fil.....	6
I.3.2. Projection flamme supersonique.....	7
I.3.2.1. Flamme HVOF.....	7
I.3.2.2. Projection au Canon à détonation.....	8
I.3.3.Projection par arc électrique.....	8
I.3.4. Projection plasma.....	9
I.3.4.1.Plasma.....	9
I.3.4.2. Principe de la projection plasma.....	9
I.4. Applications de la projection thermique.....	10
<b>Chapitre II : Matériaux utilisés.....</b>	<b>12</b>
II.1. Introduction.....	13
II.2. Les céramiques.....	13
II.3. Types des céramiques.....	13
II.3.1. Céramiques traditionnelles.....	13
II.3.2. Céramiques techniques.....	14
II.3.2.1. Définition.....	14
II.3.2.2. Les différentes familles de céramiques techniques.....	14
II.3.2.2.1. Les oxydes métalliques.....	14

II.3.2.2.2. Les Carbures .....	15
II.3.2.2.3. Les Nitrures .....	15
II.3.2.2.4. Les borures .....	15
II.3.2.2.5. Les sulfure .....	16
II.4. Matériaux de projection.....	16
II.4.1. La zircone yttrée ( $ZrO_2Y_2O_3$ ) .....	16
II.4.1. 1. Définition .....	16
II.4.1.2. les propriétés de zircone yttrée.....	17
II.4.2. Alliage NiCrAlY .....	17
II.5. Le substrat.....	18
II.5.1. Préparation de la surface du substrat.....	18
II.5.1.1. Le dégraissage .....	18
II.5.1.2. Le sablage.....	18
II.5.1.3. Le Nettoyage .....	19
II.6. Construction des dépôts.....	19
II.7. Techniques de caractérisation.....	21
II.7.1. Mesure d'épaisseur .....	21
II.7.2. Mesure de rugosité.....	21
II.7.3. Découpage par Micro tronçonneuse .....	22
II.7.4. Enrobeuse.....	23
II.7.5. Polisseuse .....	24
II.7.6. Observation microscopique.....	24
II.7.7. Microscopie électronique à balayage.....	25
II.7.8. L'essai de micro dureté .....	26
II.7.9. Test d'érosion.....	27
II.7.10. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) .....	28
II.7.11. Mesure de la porosité .....	29
II.8. Conclusion .....	29
<b>Chapitre III : Résultats et discussion .....</b>	<b>30</b>
III.1. Introduction .....	31
III.2. Conditions expérimentales .....	31

III.3. Caractérisations des dépôts.....	32
III.3.1. Caractérisation Microstructurale .....	32
III.3.1.1. Revêtement de YSZ sur l'acier XC10 .....	35
III.3.2. la microdureté des dépôts .....	38
III.3.2.1. Mesure de la microdureté sur le substrat (acier XC10) .....	38
III.3.2.2. Mesure de la microdureté du dépôt composite .....	39
III.3.2.3. Sur la couche de céramique $ZrO_2Y_2O_3$ .....	40
III.3.3. Calcul de la porosité .....	41
III.3.4. Résistance du dépôt à l'érosion .....	43
II.4. Conclusion .....	44
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>45</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>46</b>

# Introduction générale

Les techniques de revêtement font partie du groupe de procédés de traitement des surfaces, parmi ces multiples procédés la technique de projection thermique, est une technologie bien établie dans le secteur industriel, ses applications sont omniprésentes dans différents secteurs socioéconomiques.

La projection thermique est un terme générique qui regroupe un ensemble de procédés utilisés pour déposer des revêtements de métaux, de composites et des céramiques. Ces revêtements sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels : nucléaire, aéronautique, automobile, industrie papetière, minière, chimique, ... Ils permettent de modifier les propriétés de volume de la pièce et de lui conférer des propriétés spécifiques en surface comme :

- La résistance à la corrosion chimique et à l'oxydation atmosphérique,
- La résistance à l'usure, aux frottements et à l'érosion,
- L'isolation et la protection thermique,
- Propriétés fonctionnelles : magnétiques, électriques, thermoélectrique, biocompatibles...

Ces techniques sont développées en premier temps d'une façon empirique et coûteuse limitant son usage aux domaines aérospatial, nucléaire et militaire. Au cours du temps, les progrès grâce à la recherche fondamentale et appliquée, ont amélioré la qualité et la reproductibilité du dépôt, tout en diminuant le coût de production. Cette technique répond à l'attente écologique des procédés de fabrication, car c'est un procédé par voie sèche, qui n'utilise pas des polluants lors de sa mise en œuvre et ne conduit qu'à très peu de déchets à l'issue. Il est ainsi possible d'obtenir un revêtement de haute qualité, à prix raisonnable, tout en ayant un moindre impact environnemental.

La projection Plasma fait partie de la projection thermique qui regroupe un ensemble de procédés dans lesquels des matériaux sont déposés dans un état fondu ou semi-fondu sur des substrats préalablement préparés. Cette technique est le procédé le plus utilisé pour réaliser des dépôts céramiques, qui sont des matériaux très connus à cause de leurs propriétés d'isolation thermique électrique et pour leur grande stabilité chimique.

Le but de ce mémoire est de caractériser des revêtements composites et céramiques protecteurs. Il s'agit des dépôts céramique de  $ZrO_2Y_2O_3$  et des couches composites NiCrAlY qui peut servir comme couche d'accrochage a couche céramique. Dans ce travail nous avons fait une étude microstructurale de ces dépôts ainsi que leur micro-dureté. Un test de mis en service dans un environnement érosif a été également pris en charge.

Le premier chapitre présente une brève revue des différentes techniques de projection thermique, nous mettons plus la lumière sur le procédé de projection plasma atmosphérique.

Le deuxième chapitre porte sur les céramiques et leurs différentes familles. Une introduction à la zircone stabilisée à l'yttrium et leurs propriétés. Une brève présentation du dispositif expérimental utilisé ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

Le dernier chapitre présente les résultats de caractérisations microstructurale, mécanique et test d'érosion.

# Chapitre I

## Projection thermique

**I.1. Introduction**

Différentes technologies de dépôt permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour lui conférer une fonctionnalité de surface. Les applications de ces dépôts concernent, entre autres, la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts avec des propriétés spécifiques (électrique, magnétique, thermique,...). Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer : l'électro dépôt, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur et la projection thermique.

L'apparition des revêtements par projection thermique date de 1909 avec l'invention de Schoop portant sur la projection de plomb fondu à l'aide d'un vaporisateur, puis de plomb en poudre à travers une flamme. Les premières applications industrielles sont apparues en 1914 dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus),

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.

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

Dans ce chapitre, nous abordons une synthèse bibliographique sur les techniques de projection thermique Brève description de chaque procédé ainsi que leurs applications.

**I.2. Projection thermique****I.2.1. Définition**

La projection thermique fait partie de la famille des procédés de traitements de surface par voie sèche. Cette technique regroupe un ensemble de procédés utilisés pour réaliser des revêtements épais (quelques dizaines de micromètres à quelques centaines généralement) de nature très variées sur des substrats (pièce à revêtir) de différentes natures. [1]

**I.2.2. Principe générale**

Tous les systèmes de projection thermique utilisent une source de chaleur pour fondre et accélérer un matériau d'apport fondu ou porté à l'état plastique, [2] puis le projeter sur la surface à revêtir où il se solidifie. [1, 3]

La matière à disposer, sous forme de poudre, de fil ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma) et un gaz vecteur permet une pulvérisation de la matière et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir (figure I.1). [3, 4, 5]

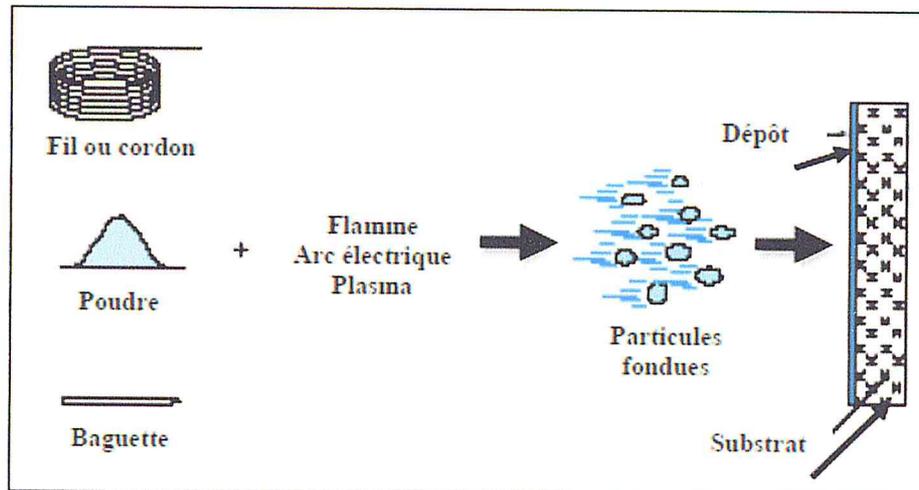


Figure I.1 : Principe général de la projection thermique. [6]

### I.3. Les différentes techniques de projection thermique

Il existe de nombreuses manières de réaliser la projection thermique. Le choix entre les différents procédés se fait selon les caractéristiques de la matière à déposer, sous forme de poudre, de fil, son caractère conducteur, sa température de fusion, sa résistance à la chaleur en particulier, ect.

#### I.3.1 Projection flamme

Il s'agit du procédé le plus ancien du groupe des procédés de projection thermique, la projection par flamme est une technique largement utilisée dans le monde à cause de sa simplicité et de son faible coût de mise en œuvre. [7] Cette technique basée sur l'énergie thermique provenant de la combustion d'un carburant (acétylène,) sous forme gazeuse avec l'oxygène. Ce procédé peut se présenter sous deux types selon la façon avec laquelle le matériau d'apport est introduit : [1, 7]

##### I.3.1.1. Projection flamme poudre

La projection flamme poudre consiste à utiliser un matériau sous forme de poudre dans une flamme produite par un mélange de oxygène-gaz combustible à des températures de l'ordre de 2400°C à 3200°C (figure I.2).

Les particules introduites dans la flamme sont accélérées vers la surface à traiter. Cette technique reste limitée à des matériaux à bas points de fusion. [2, 8] La vitesse des particules projetées est faible (30 m/s), c'est pourquoi les dépôts ainsi réalisés présentent une faible adhérence (de 20 à 40 MPa) et une porosité élevée (de 10 à 20 %). [9] Comme les particules de poudre prennent un long temps pour être fondues, la distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 et 200 mm. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts de quelques dixièmes à quelques centièmes de millimètres d'épaisseur, à des taux horaires de dépôt d'environ 2 à 3kg/h. [7]

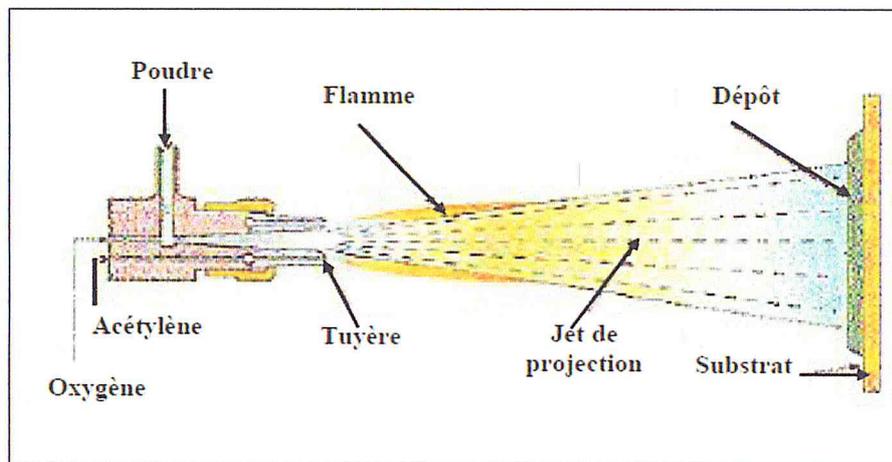


Figure I.2 : Schéma de principe de la projection à la flamme poudre. [1]

### I.3.1.2. Projection flamme-fil

Dans cette technique (figure I.3) le matériau d'apport est introduit sous forme de fil, de cordon, ou de baguette. Ce procédé utilise les mêmes gaz que ceux utilisés dans le procédé de projection flamme poudre et qui sert uniquement à fondre le matériau, ce matériau fondu est projeté sur un substrat par un courant d'air comprimé qui propulse l'extrémité fondue de fil ou de baguette. La vitesse des particules est plus élevée (environ 150m/s), la température du matériau peut atteindre 0,95 fois la température de la flamme ce qui permet de projeter des céramiques ; les taux horaires de dépôt varient de 1 kg/h à plus de 30 kg/h en fonction du matériau. [7, 9]

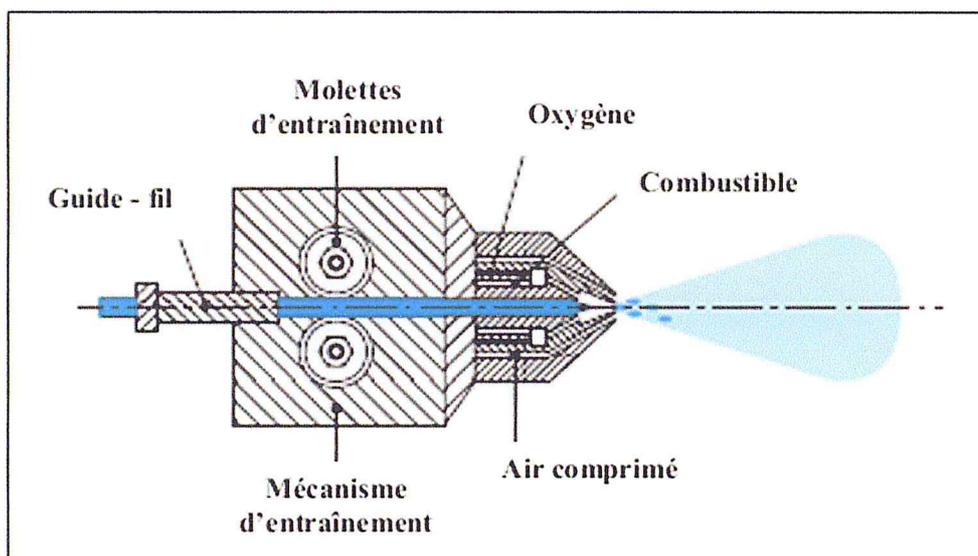


Figure I.3 : Schéma de principe de la projection à la flamme fil. [1]

### I.3.2. Projection flamme supersonique

Cette technique tire son nom de la vitesse très élevée de sortie de gaz dans la chambre de combustion, ce type de projection présente deux types de procédés qui sont :

- La projection supersonique à tir continu : HVOF (High Velocity Oxy Fuel).
- La projection supersonique à tir discontinu : canon à détonation. [3]

#### I.3.2.1. Flamme HVOF

Le principe de la projection à la flamme supersonique est basé sur une réaction de combustion à haute pression  $5.10^5$  à  $7.10^5$  Pa dans une chambre à combustion. [7] Cette technique utilise également une torche à flamme mais la géométrie spéciale de la tuyère et l'ajout d'une chambre de combustion (où règne une pression de 5 à 7 bars), suivie d'une tuyère convergente-divergente, permettant d'atteindre des vitesses de gaz supersoniques de 1800 à 2200 m/s et des températures de 2500 à 2800°C (figure I.4). [1]

Le matériau à projeter généralement sous forme de poudre, est injecté à l'aide d'un gaz neutre, généralement de l'argon en raison de sa masse molaire élevée dans la flamme où il est fondu et accéléré dans la tuyère à une vitesse de 300 – 600 m/s. Les pressions importantes atteintes dans le pistolet n'autorisent pas l'utilisation de l'acétylène comme gaz combustible (risque d'explosion). Ce procédé permet d'obtenir des dépôts denses mais les températures ne peuvent pas dépasser 3000 K. Pendant leur temps de séjour très court (quelques dixièmes de millisecondes) dans la flamme, les particules sont généralement chauffées et déformées. [7, 10, 11]

Cette technique se distingue par un meilleur accrochage (70-100MPa) de particules sur le substrat, une faible porosité des dépôts (<2%) et une faible rugosité de surface. [12]

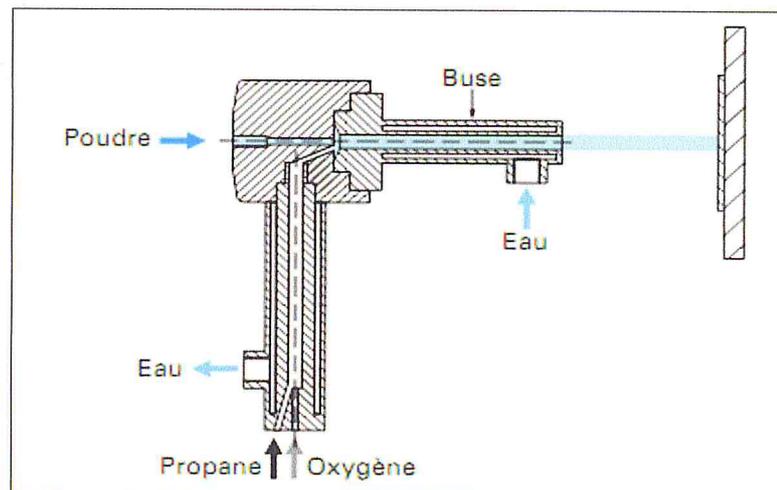


Figure I.4 : Schéma de principe de la projection HVOF. [10]

### I.3.2.2. Projection au Canon à détonation

Dans la projection supersonique au canon à détonation, le matériau d'apport sous forme de poudre et le gaz de combustion (oxygène et acétylène) sont introduits pratiquement en même temps dans un tube fermé à une extrémité appelée canon à détonation (figure I.5).

Grâce à une étincelle (fréquence de 4 à 10 allumages par seconde) le mélange de gaz explose créant une onde de choc. La poudre est ainsi chauffée et éjectée à très grande vitesse (950 m/s) par l'onde de choc qui se propage dans le tube avec une surpression de l'ordre de 2 MPa.

Le régime de projection est donc discontinu et entre chaque tir, un balayage avec un gaz neutre est pratiqué. Les revêtements réalisés avec une épaisseur inférieure à 0.2 mm possèdent, un faible taux de porosité (inférieure à 1%), une très bonne adhérence (supérieure à 80 MPa) et de faible rugosité ( $R_a = \pm 3 \mu\text{m}$ ), à des taux horaires de dépôts de l'ordre de 3 à 5 kg/h. [9, 10]

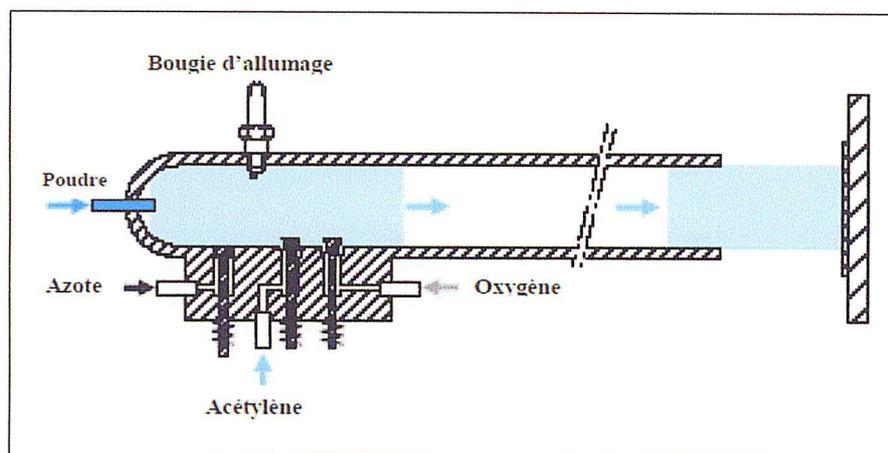


Figure I.5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un canon à détonation. [3]

### I.3.3. Projection par arc électrique

La projection arc-fil (figure I.6) est une technique de revêtement de surface relativement économique utilisée pour de nombreuses applications industrielles. C'est le premier procédé ayant utilisé l'énergie d'une décharge électrique. Le principe de ce procédé de projection thermique consiste à faire éclater un arc électrique entre deux fils ductiles consommables tout en atomisant le matériau fondu aux deux extrémités par un jet de gaz comprimé (air/azote) qui projette la matière liquide sur un substrat. Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu avec des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des intensités de courant allant de 100 à 500 A. Ce procédé de projection est simple et économique mais limité aux matériaux conducteurs (aluminium, cuivre, zinc, molybdène), des aciers mais aussi des alliages (NiCrAl, NiMoAl). La variété des matériaux métalliques déposés n'est limitée que par la fabrication des fils. [7, 13]

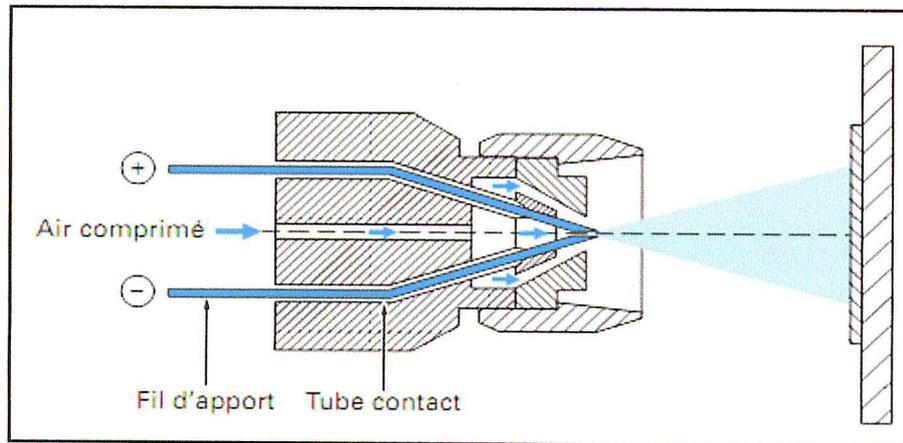


Figure I.6 : Schéma de principe de la projection à l'arc. [10]

### I.3.4. Projection plasma

#### I.3.4.1. Plasma

Le plasma est considéré comme le 4<sup>ème</sup> état de la matière. C'est un gaz partiellement ou totalement ionisé macroscopiquement neutre et donc conducteur d'électricité. Il est composé par des électrons, d'ions, des molécules, des atomes neutres et des photons.

Le plasma est créé à partir d'un gaz neutre par apport d'énergie (champ électrique, chauffage, faisceau de particules), Il se caractérise par des phénomènes d'interactions entre particules chargées en présence de champs électromagnétiques. [14]

#### I.3.4.2. Principe de la projection plasma

Le procédé de projection par plasma utilise comme source thermique un arc électrique de forte intensité éclatant entre une tuyère anode et d'une pointe cathode, fonctionne dans l'air à la pression atmosphérique. Ce procédé est appelé APS (Atmospheric Plasma Praying). [15, 16]

Un mélange gazeux (Les gaz plasmas les plus utilisés sont des mélanges de gaz lourds : argon ou azote avec des gaz légers améliorant le transfert thermique, hélium ou hydrogène) est injecté dans la torche au niveau de la cathode à travers l'arc et chauffé par effet Joule, et est partiellement ionisé pour former le plasma. Le jet de plasma est éjecté de la tuyère à grande vitesse (500 à 2000 m/s), qui est présente selon les conditions expérimentales, des températures supérieures à 10000K, une densité faible et des vitesses subsoniques pouvant dépasser 2000 m/s en sortie de tuyère. Les matériaux utilisés dans ce jet sous forme de poudres véhiculée par un gaz porteur, généralement de l'argon. Les particules sont fondues, accélérées, vers la surface traitée (figure I.7). [15, 17, 18, 19]

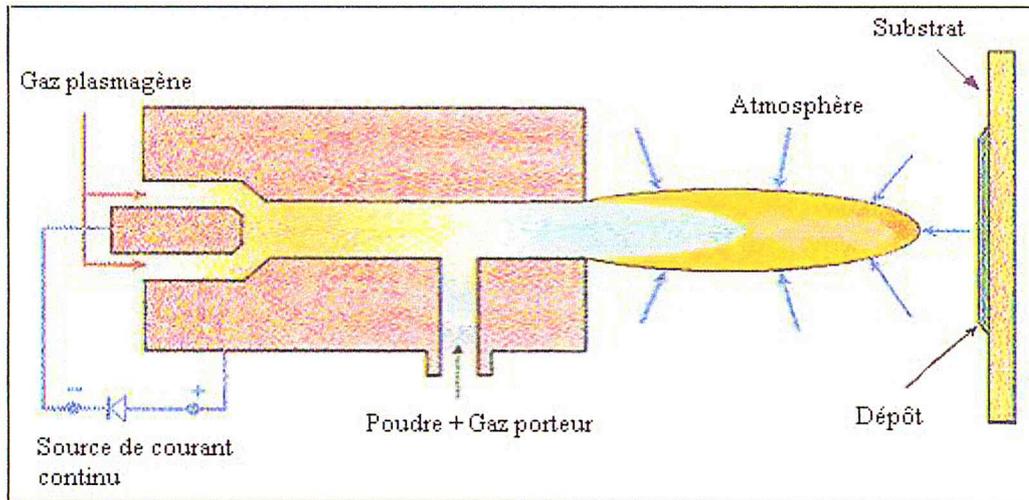


Figure I.7 : Schéma de principe de la projection à l'arc. [7]

#### I.4. Applications de la projection thermique

Les applications possibles des techniques de projection thermique sont presque illimitées et concernent tous les secteurs industriels. Les dépôts obtenus par projection thermique sont souvent utilisés pour les applications suivantes (figure I.8) : [6]

- Isolation électrique, conductibilité électrique,
- Remise aux dimensions (rechargement),
- Protection contre les chocs,
- Frottement (glissement et antiglissement),
- Barrière thermique,
- Anti-abrasion, anti-usure, dureté,
- Anti-corrosion,
- Anti-adhérence.

Différents secteurs socioéconomiques sont concernés par les applications de la projection thermique : le transport, la marine ; production électrique, l'électronique, la verrerie, l'armement, l'énergie, la papeterie, le biomédical, la chimie, le textile...

L'automobile présente des applications multiples parmi lesquelles on peut citer à titre d'exemples : soupapes, segments de piston, anneaux de synchro, disques d'embrayage, sondes lambda, cylindres, pompes, platines d'alternateurs, plaquettes de freins... [3, 6, 20]

Nombre croissant d'applications

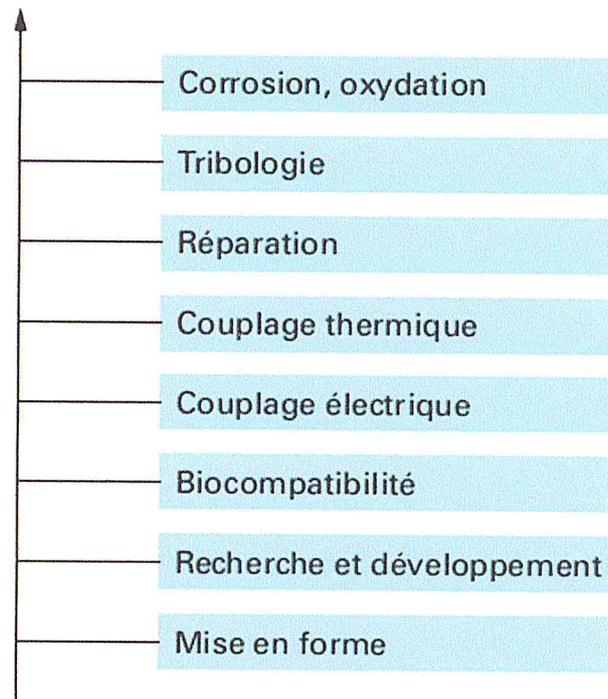


Figure 1.8 : Secteurs d'activités qui sont concernés par la projection thermique. [3]

# Chapitre II

## Matériaux Utilisés

**II.1. Introduction**

Dans tous les domaines de l'ingénieur, les matériaux occupent une place importante et centrale pour leurs caractéristiques et leurs différentes applications dans plusieurs secteurs (mécanique, électronique, aéronautique, médical...).

Les matériaux sont regroupés en quatre classes qui sont respectivement les matériaux métalliques, organiques, composites et minéraux ou céramiques.

Ces derniers sont des métaux inorganique (non polymérique et non métallique), ont connu depuis une vingtaine d'années, et ont été longtemps utilisés dans plusieurs domaines techniques pour leurs excellentes propriétés mécaniques, diélectriques, optiques, et leurs résistance à l'usure et leurs caractères réfractaires. [21]

Les premières céramiques employées étaient les silicates, utilisées pour la réalisation des poteries émaillées, [21] et après elles ont eu une nouvelle forme appelée les céramiques techniques, qui ont fait leur apparition avec les applications industrielles qui se sont développées après la seconde guerre mondiale, par exemple dans l'électronique, le biomédical et dans l'optique. [22]

Le développement de ces matériaux céramiques est en parti lié à leurs bonnes propriétés mécaniques à haute température.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode d'élaboration d'un revêtement céramique de dioxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium ( $8\% \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ), nous présentons également les différentes techniques de caractérisation de ces dépôts.

**II.2. Les céramiques**

La céramique (du grec keramikos, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières principalement minérales.

Une céramique est un matériau solide qui nécessite des traitements thermiques pour son élaboration : on façonne une pâte que l'on cuit dans un four à des températures entre 0 et 100 C°, la qualité des céramiques dépend de la composition de la matière utilisée et du procédé d'élaboration. [21, 23, 24] De manière générale, les céramiques jouent un rôle important dans la protection des différentes surfaces des matériaux pour leurs caractères durs et réfractaires. [25]

**II.3. Types des céramiques**

Il existe deux types de céramiques :

**II.3.1. Céramiques traditionnelles**

Ces céramiques sont obtenues à partir de matières premières naturelles (argile, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (la faïence, briques), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs), un exemple est présenté sur la figure II.1. [21]



Figure II.1 : Vase en porcelaine. [24]

## II.3.2. Céramiques techniques

### II.3.2.1. Définition

Les céramiques techniques sont de nouveaux matériaux développés qui sont très fiables, très performants et nécessitent l'utilisation de nouvelles technologies pour leurs propriétés physiques et chimiques. Elles sont obtenues le plus souvent, par frittage. [25] Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température dans des fours spéciaux, mais au-dessous de la température de fusion, il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains. Le but de ce traitement thermique est de finaliser la formation de la phase cristalline et la densification de la céramique. [26]

### II.3.2.2. Les différentes familles de céramiques techniques

Les céramiques techniques peuvent être classées en plusieurs familles plus importantes comme les oxydes, les carbures, les nitrures, et d'autres composés.

#### II.3.2.2.1. Les oxydes métalliques

Un oxyde métallique en général, est une structure constituée d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ( $M_{1x}M_{2y}O_z$ ), où M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles. [27]

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium :  $Al_2O_3$ , alumine.
- Oxyde de Zinc :  $ZnO$ .
- Oxydes de Cuivre :  $CuO$ .
- Oxydes de Fer :  $Fe_2O_3$ .
- Oxyde d'étain :  $SnO_2$ , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum :  $BaTiO_3$ . [27]

### II.3.2.2.2. Les carbures

Les carbures ont un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité thermiques et électrique, mais ils sont très fragiles. De plus, de nombreux carbures réfractaires sont disposés à subir l'attaque de l'atmosphère.

Les carbures métalliques, surtout WC, VC, TaC, et TiC sont souvent employés en tant qu'outils de coupe et pour la fabrication des composants à haute température dans les domaines aéronautique et nucléaire. La haute section efficace de capture des neutrons de B<sub>4</sub>C a permis son emploi dans les écrans des réacteurs nucléaires. [26]

Exemples :

- Carbone C.
- Carbure de bore B<sub>4</sub>C.
- Carbure de silicium SiC.
- Carbure de zirconium ZrC.
- Graphite C. [25]

### II.3.2.2.3. Les nitrures

Les nitrures sont des métaux de transition en particulier, présentent une large variété des propriétés physico-chimiques exceptionnelles allant des matériaux à haute température de fusion de 3000°C, jusqu'aux métaux les plus durs après le diamant (TiN, ZrN, TaN).

Les nitrures sont aussi connus par leurs applications comme des céramiques réfractaires. Leurs propriétés physico-chimiques, qui sont dues à leurs structures électroniques qui varient avec la composition et la structure géométrique, rendent les nitrures des métaux importants dans des applications technologiques variées dans différents domaines comme l'électronique, la mécanique et le nucléaire. [32]

Exemples :

- Nitrure d'aluminium AlN.
- Nitrure de béryllium Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.
- Nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
- Nitrure de titane TiN.
- Nitrure d'uranium UN. [28]

### II.3.2.2.4. Les borures

Les borures ont un point de fusion très élevé, compris entre 1900 et 3000°C. De plus, ils ont une faible résistivité électrique, une haute stabilité et une dureté élevée. Mais ils sont très peu résistants à l'oxydation à des températures supérieures à 1200°C. L'application des borures la plus répandue est la fabrication de creusets pour les métallisations sous vide. [21]

Exemple :

- Borure de barium BaB<sub>6</sub>.
- Borure de calcium CaB<sub>6</sub>.
- Borure de thorium ThB<sub>6</sub>.
- Borure de titane TiB<sub>2</sub>.
- Borure de zirconium ZrB<sub>2</sub>. [25]

### II.3.2.2.5. Les sulfures

Les sulfures métalliques appartiennent surtout aux groupes 3B, 4B, 5B, et 2A. Ils sont thermodynamiquement stables à haute température et possèdent un point de fusion élevé. [21]

Exemples:

- Sulfure de magnésium  $MgS$ ,  $ThS$ ,  $ThS_2$ ,  $Th_2S_3$ .
- Sulfure de thorium  $Th_4S_7$ .
- Sulfure de titane  $Ti$ .
- Sulfure d'uranium  $US$ ,  $US_2$ ,  $U_2S_3$ . [25]

### II.4. Matériaux de projection

Dans notre étude, nous avons réalisé une couche de céramique de type de  $ZrO_2Y_2O_3$  sur un substrat en acier XC10 avec une sous couche d'accrochage de  $NiCrAlY$  par projection plasma atmosphérique.

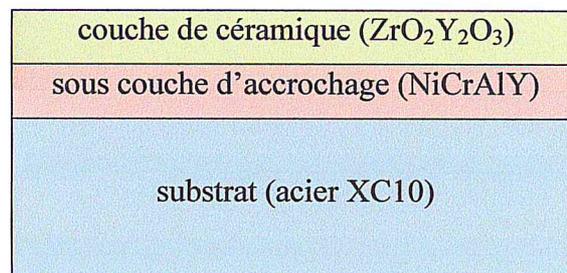


Figure II.2 : Notre matériau réalisé.

#### II.4.1. La zircone yttriée ( $ZrO_2Y_2O_3$ )

##### II.4.1.1. Définition

La zircone est une céramique de type silicate de zirconium ( $ZrSiO_4$ ) est un oxyde réfractaire possédant des propriétés intéressantes tant du point de vue chimique de par son inertie, que du point de vue mécanique de par sa dureté et sa ténacité. Il est bien établi dans le système  $ZrO_2-SiO_2$ , il n'existe qu'un seul composé de formule  $ZrSiO_4$ . Ce dernier se dissocie vers une température de  $1750^\circ C$ . En réalité, la dissociation commence à une température plus basse ( $1538^\circ C$ ) parce que la présence d'impuretés diminue la température de dissociation. La zircone pure présente trois formes cristallographiques : monoclinique depuis les basses températures jusqu'aux environs de  $1170^\circ C$ , quadratique entre  $1170^\circ C$  et  $2300^\circ C$  et enfin cubique jusqu'au point de fusion vers  $2710^\circ C$ . Au refroidissement, vers  $950^\circ C$ , la transformation de la phase quadratique en phase monoclinique s'accompagne d'une dilatation volumique d'environ 4 à 5%. Cet allongement, supérieur à la déformation maximale à la rupture du matériau, initie des contraintes résiduelles et l'apparition de fissures au sein de la céramique lors des cyclages thermiques, ce qui rend donc impossible l'emploi de la zircone pure seule pour l'application barrière thermique. Pour cette raison, de nombreux oxydes, jouant le rôle de dopants, tels que la chaux  $CaO$ , la magnésie  $MgO$ , la cérine  $CeO_2$ , ou encore l'yttrine  $Y_2O_3$  sont ajoutés à la zircone afin de stabiliser totalement ou partiellement les structures cubiques ou quadratiques aux basses températures.

De tous ces dopants, l'yttrium est le mieux adapté à l'application barrière thermique puisque la zircone yttrée (YSZ) présente une faible conductivité thermique et des propriétés mécaniques supérieures à celles de zircone stabilisée avec les autres dopants cités. [29, 30, 31]

La zircone stabilisée à l'yttrium (6 à 8mol%YO) font référence en la matière. En effet, outre la faible conductivité thermique ( $2 \text{ à } 3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) de cette céramique, elle présente aussi l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation thermique ( $10.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ) proche de celui des superalliages utilisés ( $14.10^{-6}\text{K}^{-1}$  à  $16.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ). Son inertie chimique est également intéressante en présence de fuels aéronautiques. Enfin une structure tweed, apparaissant en fonctionnement à haute température, lui confère des performances thermomécaniques très élevées. [32, 33, 31]

La zircone yttrée ( $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) utilisée dans ce travail est une poudre fabriquée par la société de Oerlikon Metco's HOSP™ ayant pour composition chimique en %:

éléments	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pourcentage	Base	0.8	0.7	0.2	0.2	0.2

**Tableau II.1** : composition chimique en pourcentage massique de la zircone yttrée ( $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

#### II.4.1.2. les propriétés de zircone yttrée

La zircone yttrée est également sélectionnée pour ses nombreuses propriétés thermomécaniques et chimiques particulièrement intéressantes comme :

- Un coefficient de dilatation thermique (C.D.T.) élevé.
- Une bonne accommodation des contraintes sans délamination de la couche barrière.
- Une ténacité élevée permettant d'éviter la propagation de fissures dues aux contraintes thermomécaniques.
- Une stabilité structurale à haute température (la température des gaz de combustion peut atteindre  $1600^\circ\text{C}$  et la température en surface de la couche peut atteindre  $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ ).
- Une stabilité chimique vis-à-vis de l'environnement oxydant des gaz de combustion.
- Une bonne compatibilité chimique avec la couche d'alumine sous-jacente.
- Au niveau thermique, le gradient de température dans la couche céramique peut être de  $1^\circ\text{C}/\mu\text{m}$  dans les systèmes actuellement utilisés. [31, 34, 35]

#### II.4.2. Alliage NiCrAlY

Les alliages de NiCrAlY sont parmi les familles des matériaux recouvrant de projection thermique. Ils sont connus pour leur excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion aux températures jusqu'à  $980^\circ\text{C}$  ( $1800^\circ\text{F}$ ) en cas d'utilisation du procédé (APS), ou à  $1050^\circ\text{C}$  ( $1920^\circ\text{F}$ ) si la projection utilisée est HVOF.

L'alliage utilisé a pour composition chimique en %:

éléments	Ni	Cr	Al	Y
Pourcentage	Base	21 - 23	09 - 11	08 - 12

**Tableau II.2** : composition chimique en pourcentage massique de l'alliage NiCrAlY.

Le chrome et l'aluminium dans cet alliage permettent la protection par la formation d'une couche d'oxyde. L'addition de l'yttrium est pour améliorer l'adhérence de cette couche d'oxyde. Cette couche dense et bien-adhérente est critique pour prolonger la durée de vie des systèmes. L'alumine agit pour faire barrière à l'oxydation.

### II.5. Le substrat

Nous avons réalisé les dépôts des substrats d'acier XC10 (tableau II.3), couramment employé dans l'industrie. Les substrats ont été réalisés à partir d'une tôle de 4mm d'épaisseur.

Composition chimique en % :

éléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
Pourcentage	0.064	0.050	0.27	0.015	0.018	0.020	0.063	0.001	0.017	base

**Tableau II.3** : composition chimique en pourcentage massique du substrat (acier XC10).

#### II.5.1. Préparation de la surface du substrat

Pour obtenir une bonne adhérence, les substrats utilisés en projection plasma sont préalablement préparés. [36, 37]

La préparation de la surface passe par plusieurs étapes :

##### II.5.1.1. Le dégraissage

Le dégraissage est la première étape de préparation des pièces destinées à être revêtues. L'objectif de cette opération est d'éliminer les matières grasses et également les poussières et autres agents formant une couche intermédiaire généralement responsables de la mauvaise tenue des revêtements. [8, 12, 39]

##### II.5.1.2. Le sablage

La création de rugosité en surface de la pièce traitée afin de permettre aux particules de s'ancrer dans les irrégularités de surface ainsi créées et d'assurer un bon accrochage mécanique (figure II.3). C'est un facteur prépondérant dans la bonne tenue des dépôts.

Cette création de rugosité peut être effectuée :

- Par sablage (au corindon ou à la grenaille métallique) permettant un nettoyage complémentaire de la pièce (enlèvement de peintures, d'oxydes...) et l'obtention d'une rugosité de surface comprise entre 4 à 10  $\mu\text{m}$  environ. [17, 40, 41]

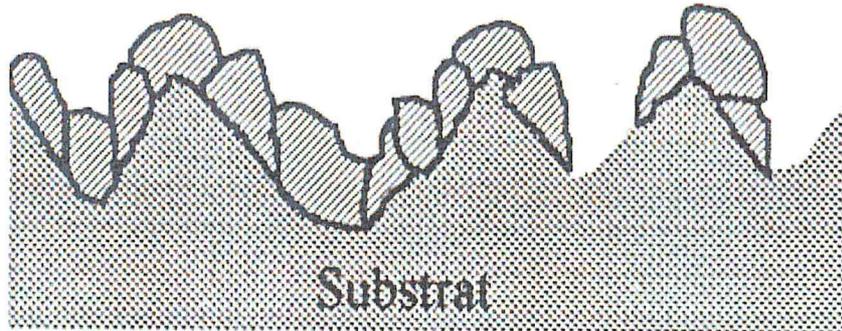


Figure II.3 : Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface. [39]

### II.5.1.3. Le Nettoyage

C'est une opération nécessaire après le sablage, et avant la déposition de couches minces, pour éliminer toute matière contaminant la surface (graisse, poussières, inclusions superficielles,...) est généralement par ultrasons ou par solvant. Les nettoyants peuvent être des solvants ou des lessives. [1, 42]

### II.6. Construction des dépôts

Les échantillons fournis par le centre de CDTA sont constituées d'un substrat en acier de 5 mm d'épaisseur, revêtu d'une couche de zircone. Des revêtements NiCrAlY obtenus par projection plasma ont été utilisés comme sous-couche (La totalité des essais de projection a été effectuée sur l'installation de projection du CPT-Barcelone- figure II.4). Ce revêtement a été déposé par projection thermique assistée par plasma atmosphérique de la poudre commerciale AMDRY 962. Les paramètres de projection sont illustrés dans le tableau II.4.

Paramètre	NiCrAlY	8YSZ
Débit d'argon (l/min)	42 - 54	35
Débit d'hydrogène (l/min)	9	0 - 12
Débit de poudre (g/min)	40	40
Débit de gaz porteur (l/min)	2.3	2.6
Distance de projection (mm)	90 - 150	90- 150
Courant d'arc (A)	450 - 550 - 650	500 - 575 - 650
Tension (V)	69	67

**Tableau II.4 : Paramètres de la projection plasma.**



**Figure II.4 : Système A3000S de Sulzer Metco**  
(Centre de projection thermique CPT).

## II.7. Techniques de caractérisation

### II.7.1. Mesure d'épaisseur

Après projection thermique par plasma, les mesures d'épaisseur ont été prises à l'aide de l'appareil à ultrasons le Positest DFT (figure II.5).

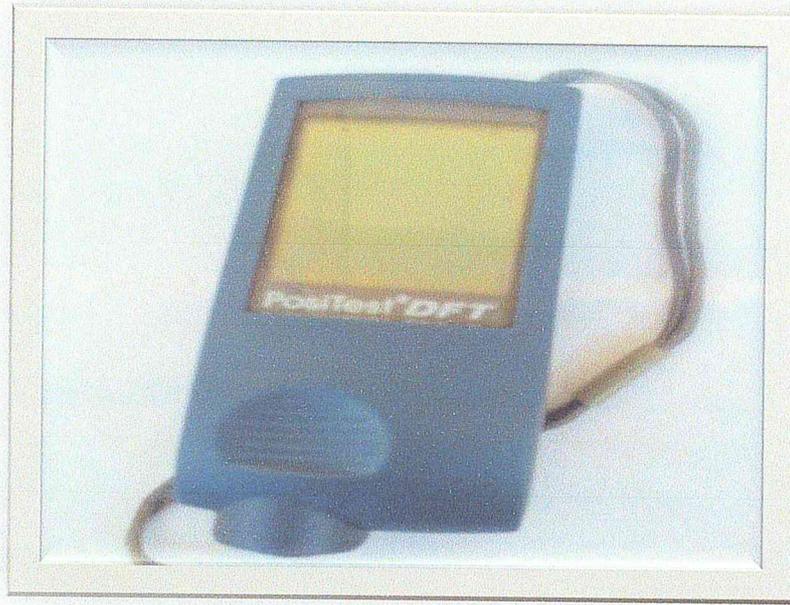


Figure II.5 : appareil de mesure des épaisseurs des couches de revêtements.

### II.7.2. Mesure de rugosité

La rugosité est une caractéristique de l'état de surface d'un matériau solide qui permettant de caractériser l'état micro de surface. Avec un rugosimètre, nous avons mesuré la rugosité  $R_a$ . (Figure II.6).

La Rugosité moyenne arithmétique  $R_a$  représente la moyenne arithmétique des écarts (en valeur absolue) par rapport à  $ox$  :

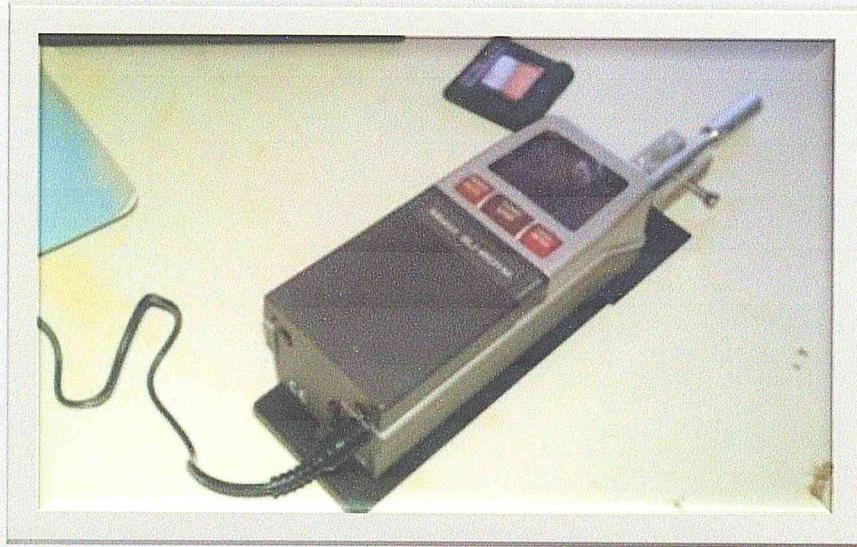
$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx$$

Où :

$R_a$  : La rugosité moyenne arithmétique.

$l$  : La longueur de palpement.

$y$  : L'écart par rapport à ox.



**Figure II.6 : Rugosimètre.**

### II.7.3. Découpage par Micro tronçonneuse

Afin de préparer les échantillons, nous avons utilisé une micro tronçonneuse de marque Isomet 1000 (voir figure II.7).



Figure II.7 : Micro tronçonneuse.

#### II.7.4. Enrobeuse

La figure II.8 montre une photo de l'enrobeuse de marque STRUERS utilisée. Elle permet d'enrober les échantillons avec l'utilisation d'une résine thermdurcissable afin de mieux les manipuler durant l'opération de polissage.



Figure II.8 : Enrobeuse.

### II.7.5. Polisseuse

Pour obtenir une surface effective et bien polis avant toute observation métallographique, nous avons utilisé une polisseuse de marque MECAPOL P 230 comme la montre la figure II.9 au niveau du centre de Développement de Technologie Avancée.

Le polissage est une technique qui consiste à rendre une surface lisse et brillante par des mouvements relatifs et par une pression entre la pièce et l'outil avec des papiers abrasifs de différents grains.

Dans notre travail, nous avons commencé le polissage par des papiers abrasifs en Carbure de Silicium (SiC) de granulométrie (N° 120) jusqu'à (N° 1200). La durée de chaque étape est 10 min. Pour avoir une surface poli miroir, nous utilisons un papier feutre avec une pate diamantée de 6 et 4  $\mu\text{m}$ .

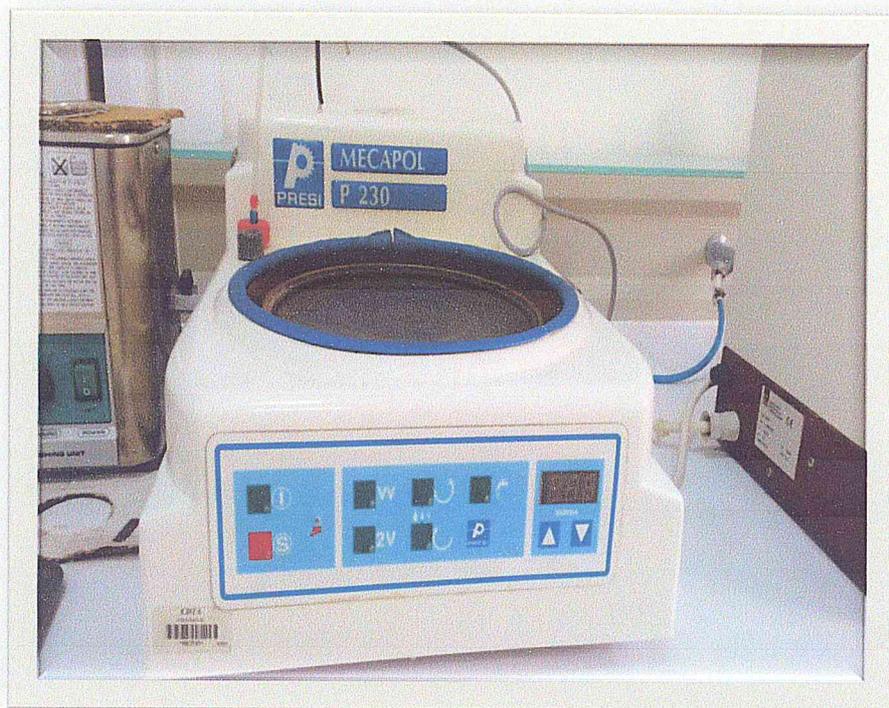
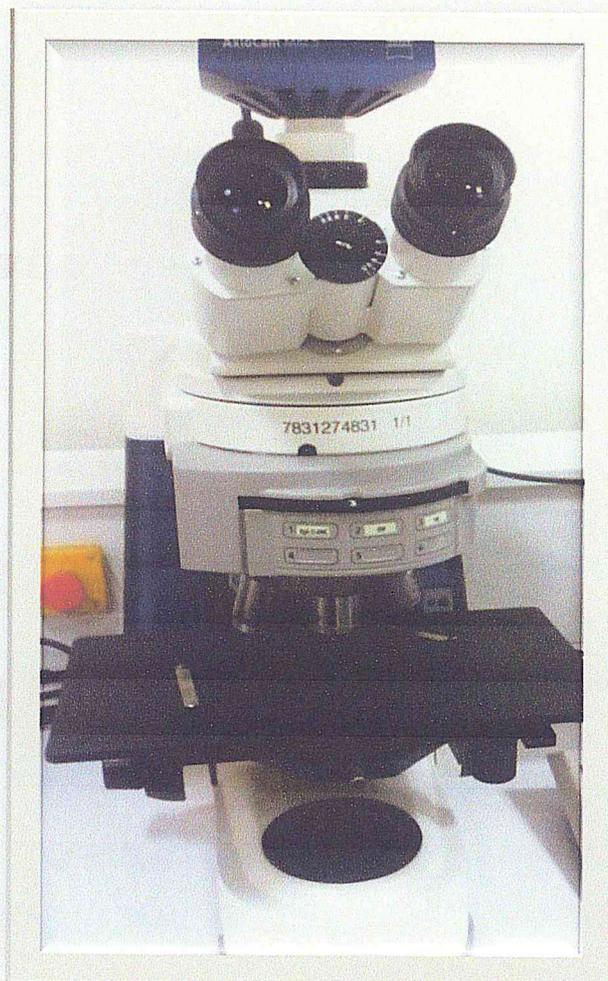


Figure II.9 : Polisseuse.

### II.7.6. Observation microscopique

Le microscope qui se trouve au niveau du centre de Développement de Technologie Avancée est équipé de quatre objectifs d'agrandissement de 5X jusqu'à 100X, un oculaire de 10X. La figure II.10 montre le microscope optique de marque Axio CamMRc 5.



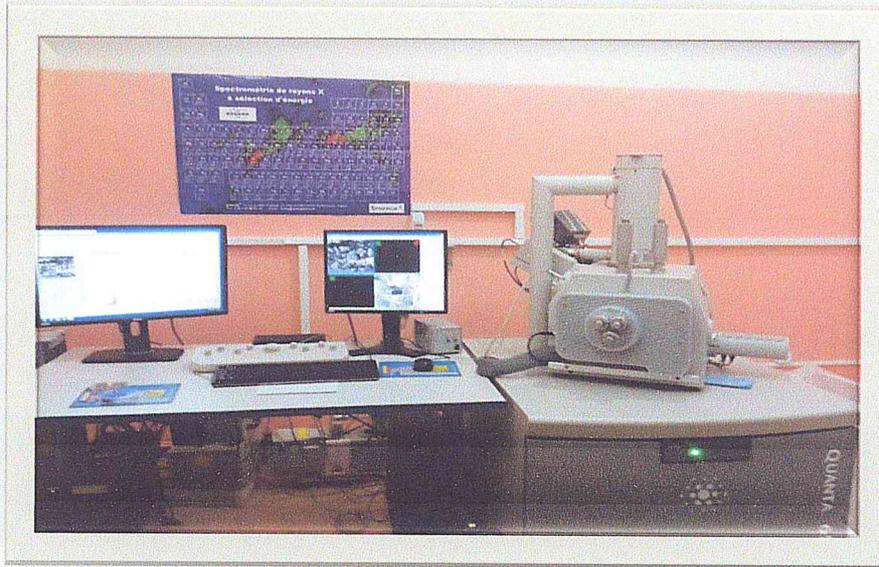
**Figure II.10 :** Microscope optique.

### **II.7.7. Microscopie électronique à balayage**

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des morphologies de surface de et une analyse qualitative des phases ainsi que la composition chimique du matériau analysé.

Cette étude est réalisée par un microscope électronique à balayage de type (FEI QUANTA 650) qui se trouve au niveau de notre laboratoire de la physique fondamentale et appliquée (voir figure II.11).

Les grossissements variés jusqu'à 200 000 X, la haute tension est de 200 V à 30 kV et la détection est de 3 nm.



**Figure II.11 :** Microscope Electronique à Balayage.

#### **II.7.8. L'essai de micro dureté**

Les mesures ont été effectuées au niveau de la base centrale logistique BCL-BLIDA Beni Mered. Cet essai consiste à mesurer l'empreinte faite dans une partie du dépôt avec un indenteur de type Vickers. Des charges de 3 Newton ont été appliquées pendant 15 secondes.

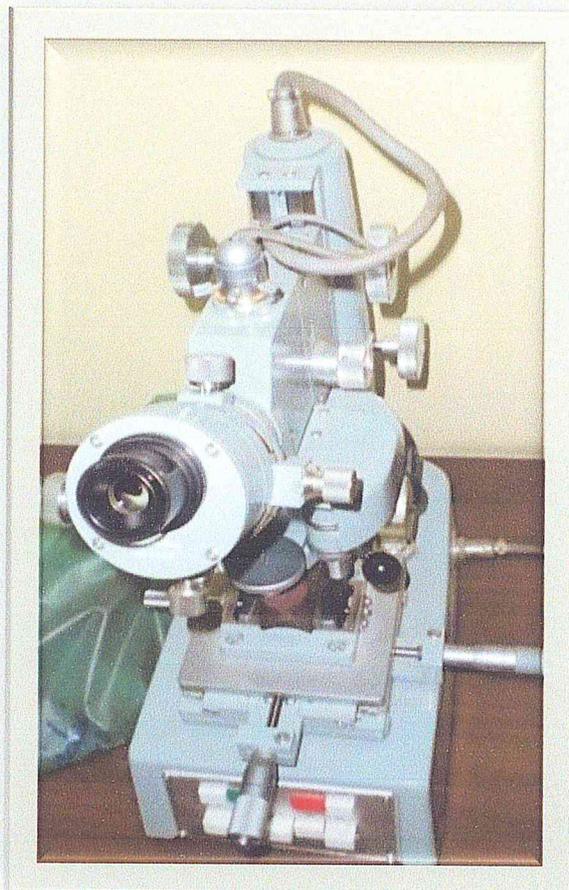
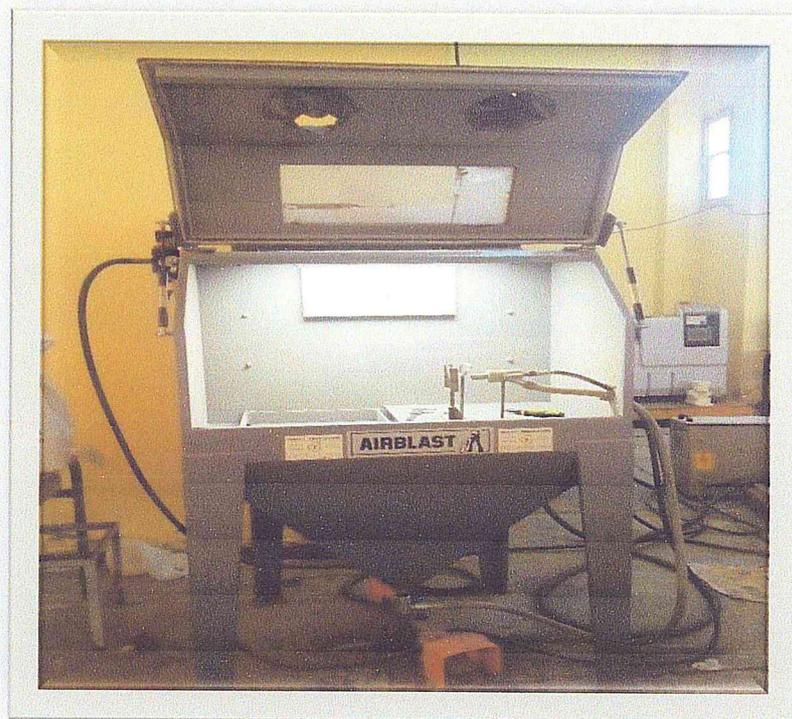


Figure II.12 : Microduromètre.

### II.7.9. Test d'érosion

Dans notre travail, on a exposé les échantillons sous des angles d'impact de  $90^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $30^\circ$  par un sable d'alumine ( $Al_2O_3$ ) des grains de tailles micrométriques à grande vitesse à l'aide d'air comprimé sous une grande pression pendant 2 minutes.

Ce dispositif (figure II.13) est essentiellement composé d'un ventilateur qui permet de créer un courant d'air, d'une trémie de sable munie d'un régulateur de débit, d'un tube canaliseur de flux et d'un porte-échantillon orientable entre  $0$  et  $90^\circ$ .



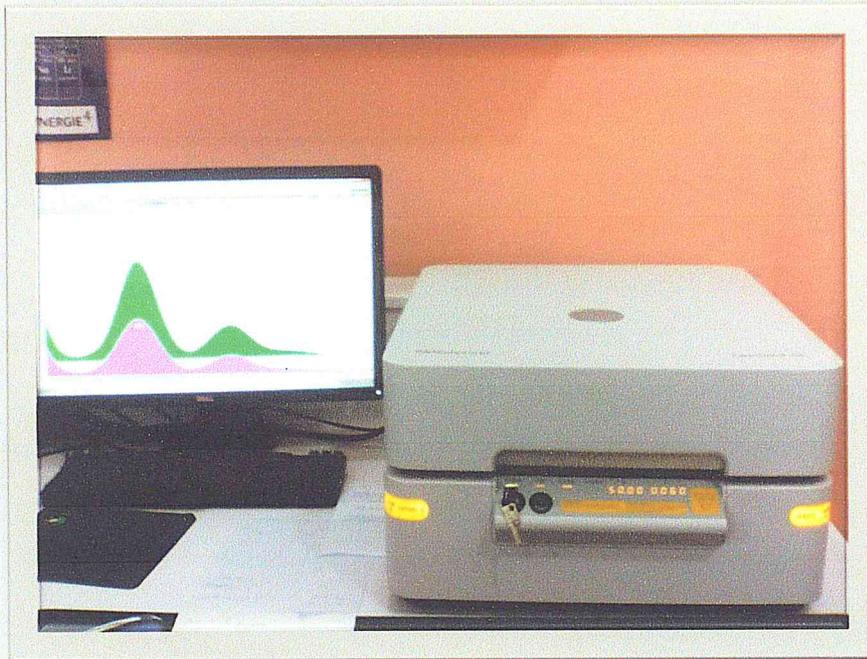
**Figure II.13 : Sableuse.**

#### **II.7.10. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)**

Dans le but d'obtenir des informations sur la nature, la quantité et la composition des éléments constituant de l'échantillon analysé sous forme de poudre ou massif nous avons recourus à la technique d'analyse XRF.

La XRF utilisée est de type (Epsilon 3-XL) qui se trouve au niveau de notre laboratoire de la physique fondamentale et appliquée, Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous forme de rayons X. C'est la fluorescence X (figure II.14).

La XRF est une méthode simple, présente une bonne précision pour tous les éléments et non destructive pour les échantillons en poudre.



**Figure II.14 :** La fluorescence des Rayons X.

### II.7.11. Mesure de la porosité

La porosité représente le volume des pores occupé sur une surface, elle est exprimée en pourcentage de volume totale et elle nous permette de caractérisé des surfaces ou des dépôts.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la porosité, des méthodes directe comme : la tomographie, la radiographie, et la micrographie sur coupe de pièces. Des méthodes indirects comme : Mesure de densité sur pièce entière, Pesée de pièce, Mesure des fuites. Dans notre étude, nous avons utilisés la mesure analyse d'images utilisant le logiciel Image J.

Image J est un logiciel gratuit, il est téléchargeable sur internet. Ce logiciel permet de traité, d'analyser des images et de mesurer plusieurs grandeurs comme la porosité.

### II.8. Conclusion

Ce chapitre est une revue bibliographique des céramiques et plus particulièrement la zircone yttrée ( $8Y_2O_3 - ZrO_2$ ) utilisé dans ce mémoire.

Nous nous intéressons dans ce travail, à une caractérisation de la structure des dépôts étudiés et à sa capacité de résister à un environnement érosif.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions obtenus dans le cadre de ce mémoire master, il présente une analyse des dépôts réalisés par projection thermique en vue de protéger des surfaces traitées contre les agressions environnementales à haute température. Il s’agit donc des observations microstructurales ainsi que des tests d’érosion de ces dépôts. Ce chapitre consiste principalement, en des observations par microscopie optique et électronique, en une évaluation du taux de porosité, des mesures de la micro dureté et du test de l’érosion des dépôts étudiés.

III.2. Conditions expérimentales

Nous analysons dans ce travail des dépôts réalisés par projection plasma de composite NiCrAlY et de céramique (zircone stabilisée à l’yttrium désignée par la communauté comme YSZ) utilisant le dispositif de projection plasma. Les dépôts sont réalisés selon les conditions expérimentales suivantes présentées dans les tableaux III.1 et III.2.

Le dépôt de composite sert comme couche d’accrochage dont l’épaisseur à la couche de barrière thermique YSZ, la couche de composite peut aussi jouer le rôle d’une couche protectrice contre un environnement agressif en dehors des barrières thermiques.

	échantillon	Angle de projection (°)	Distance de projection (mm)	Courant d’arc (A)	Débit d’argon (1/min)	Débit d’hydrogène (1/min)
NiCrAlY	01	90	90	650	42	09
	07	90	90	550	42	09
	28	90	90	550	54	09
	30	90	150	550	54	09

Tableau III.1 : Conditions expérimentales des dépôts de NiCrAlY sur un substrat en acier par APS.

	échantillon	Angle de projection (°)	Distance de projection (mm)	Courant d’arc (A)	Débit d’argon (1/min)	Débit d’hydrogène (1/min)
ZrO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	90	90	650	35	12
	45	90	90	650	35	0
	44	90	150	500	35	12
	55	90	90	575	35	12

Tableau III.2 : Condition expérimentales des dépôts de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur un substrat en acier par APS.

### III.3. Caractérisations des dépôts

Après découpage enrobage et polissage des échantillons revêtus, les échantillons ont subi une analyse microstructurales.

#### III.3.1. Caractérisation Microstructurale

Avant de procéder à l'observation optique, nous avons mesuré la rugosité et de l'épaisseur des dépôts céramiques et composite. Le premier est un alliage de NiCrAlY et le deuxième est une couche de céramique de type  $ZrO_2Y_2O_3$  (YSZ) déposés séparément. Ces mesures sont illustrées dans les tableaux (III.3 et III.4).

<b>Epaisseur du revêtement (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>267</b>	<b>271.42</b>	<b>278</b>	<b>283</b>	<b>287</b>
<b>Rugosité Ra(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>6.73</b>	<b>6.01</b>	<b>6.73</b>	<b>4.03</b>	<b>4.21</b>

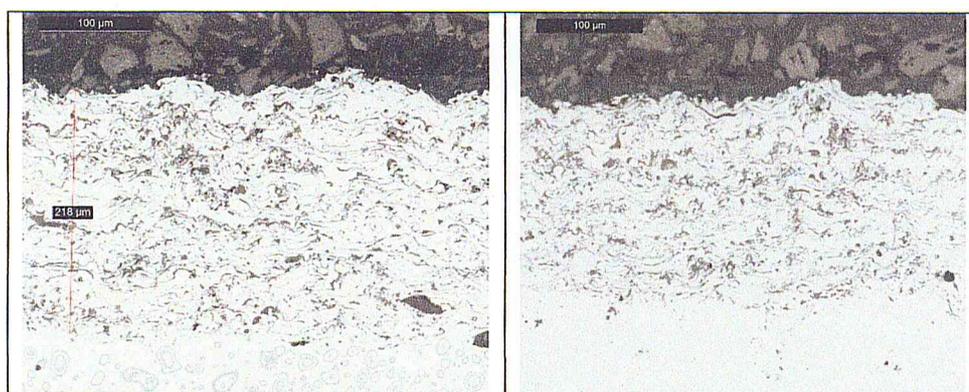
**Tableau III.3 :** Valeurs de la rugosité et l'épaisseur du dépôt composite NiCrAlY.

<b>Epaisseur du revêtement (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>27</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>33</b>	<b>44</b>
<b>Rugosité Ra(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>4.12</b>	<b>6.71</b>	<b>4.37</b>	<b>4.13</b>	<b>4.73</b>

**Tableau III.4 :** Valeurs de la rugosité et de l'épaisseur du dépôt céramique YSZ.

Les dépôts réalisés par projection thermique sont formés par empilement successif des lamelles, une lamelle est issue de l'étalement de la particule fondue ou semi fondue sur la surface traitée. La lamelle est donc l'élément de base de ce dépôt. La présence des défauts et la différence des tailles de particules déposées, rendent ces dépôt inhomogènes en termes d'épaisseur et de structure avec la présence des aspérités à la surface des dépôts d'où l'explication de cette différence des valeurs de rugosité et d'épaisseur.

Les revêtements réalisés sur des substrats d'acier XC10 ont été observés par la microscopie optique, un exemple d'une coupe transversale d'un revêtement composite NiCrAlY est présenté sur la figure (III.1).

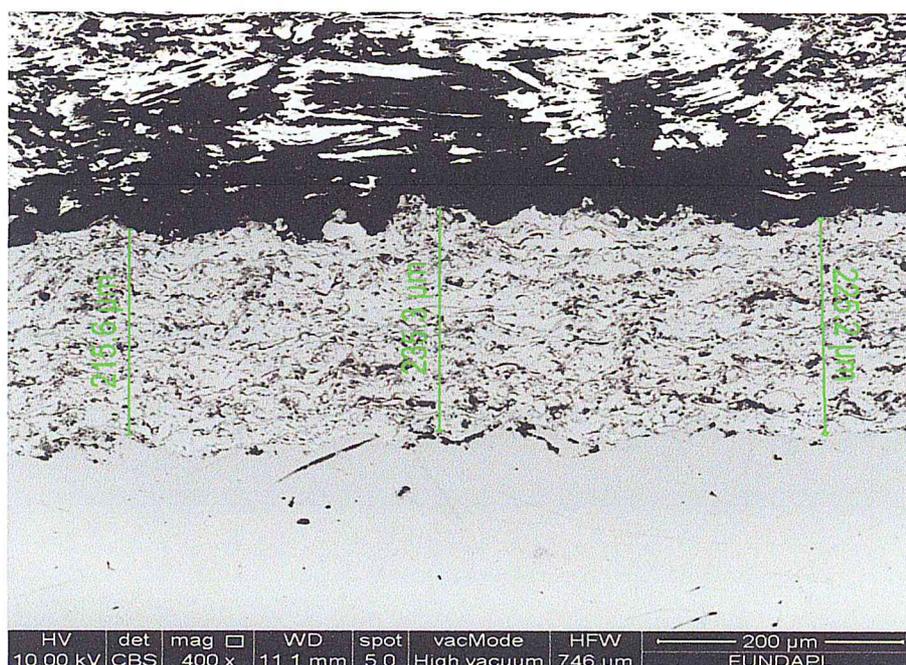


**Figure III.1 :** Observation métallographique d'une coupe transversale d'un dépôt de NiCrAlY réalisés sur acier ordinaire.

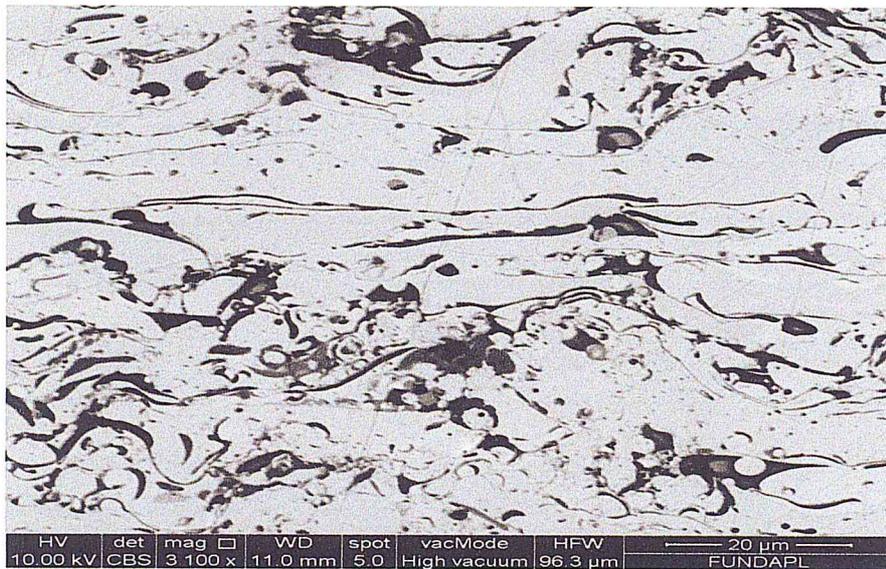
L'observation métallographique dans la figure III.1 du dépôt permet de mettre en exergue la structure lamellaire des dépôts liée à la nature du procédé d'élaboration, nous observons également la présence de différentes phases, des pores, des oxydes inter-lamellaires. Le dépôt semble bien adhérent à la surface du substrat ayant subi un sablage avant le dépôt permettant un accrochage mécanique du revêtement au substrat.

La figure III.2 représente une observation générale de la morphologie d'une coupe du revêtement de l'alliage NiCrAlY par Microscope électronique à balayage.

Dans cette figure, l'épaisseur de ce revêtement est de l'ordre de 240µm (figure III.2) la présence des pores et des oxydes est claire.



(a)



(b)

Figure III.2 : Image par MEB d’une section transversale du revêtement de l’alliage NiCrAlY.

Sur la deuxième figure III.2.b, nous observons clairement les pores, le contraste de phases, les particules non fondues, les fissures et surtout la structure lamellaire de ce dépôt.

La figure III.3 présente une microanalyse par EDS du dépôt composite où nous retrouvons les différents éléments du composite en un point de dépôt tel que mentionné sur l’image III.3.

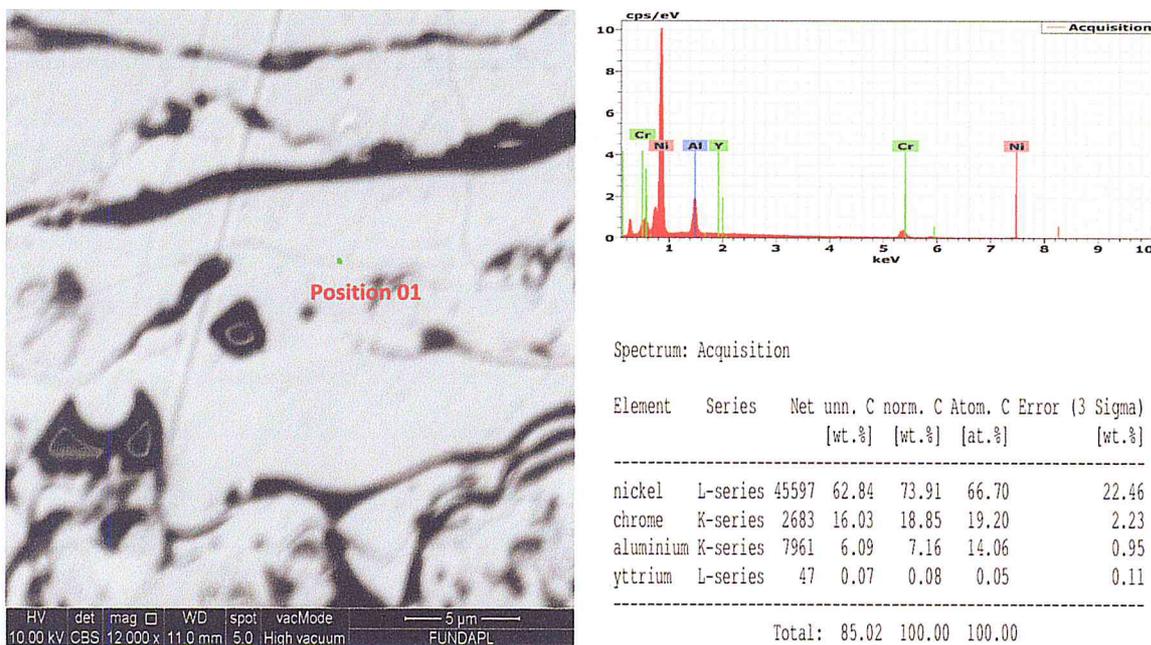
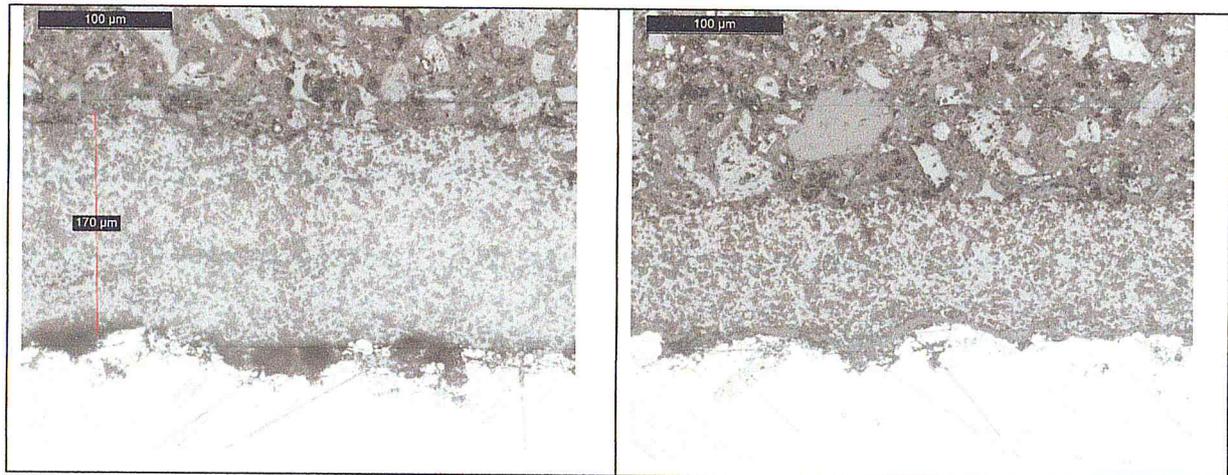


Figure III.3: Analyses EDS correspondant à la position 1 marquées dans cette figure.

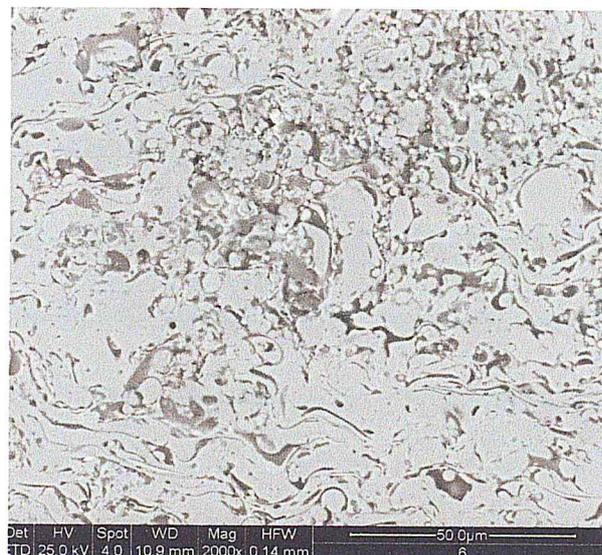
### III.3.1.1. Revêtement de YSZ sur l'acier XC10

L'observation au microscope optique du dépôt céramique est présentée sur la figure III.4, La morphologie d'une section transversale du revêtement de céramique d'YSZ. L'épaisseur variée entre  $12.03\mu\text{m}$  et  $17.30\mu\text{m}$ .



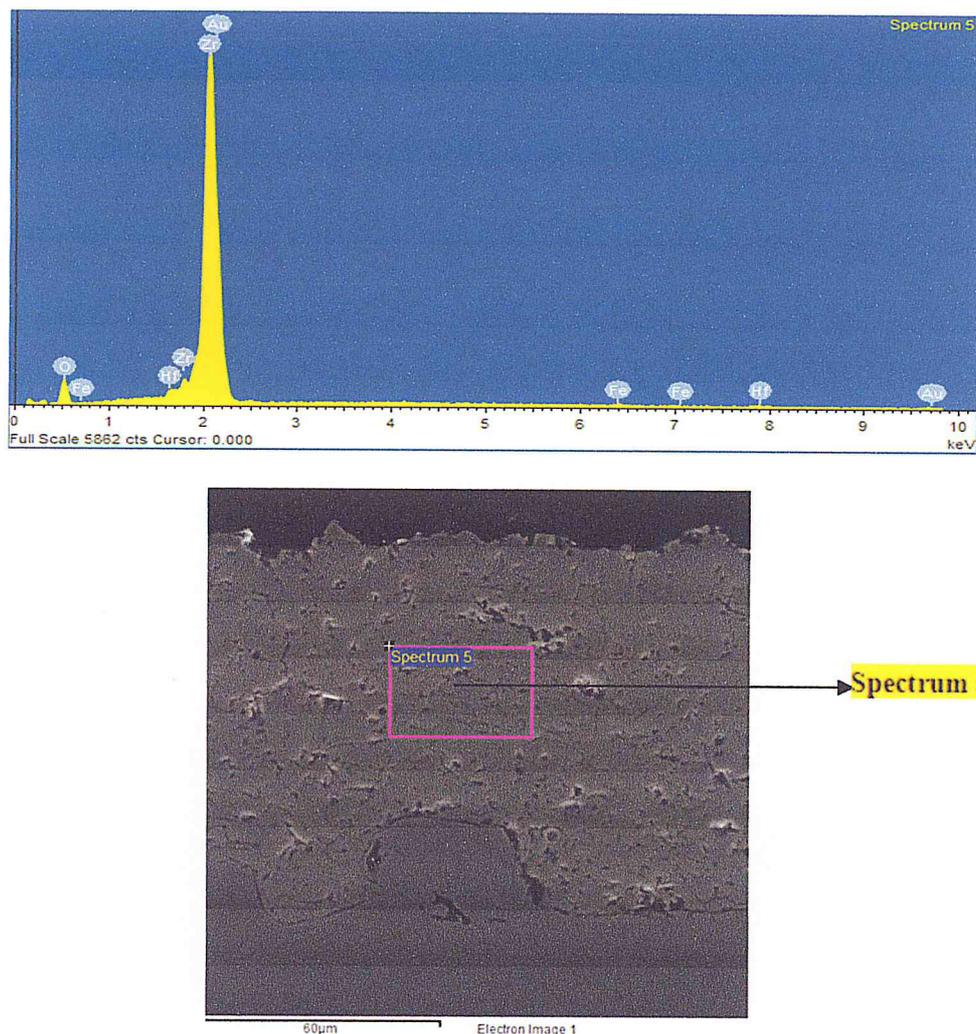
**Figure III.4 :** Image par microscope optique d'un dépôt céramique YSZ.

La figure ci-dessus (Figure III.5) présente une image métallographique d'un revêtement céramique sur acier ordinaire, les deux dépôts ont été réalisés dans de conditions différentes d'où la différence de l'épaisseur et de la morphologie des dépôts, le dépôt est hétérogène avec la présence des pores, des oxydes.



**Figure III.5 :** Image d'une section d'un dépôt céramique YSZ observé par MEB.

L'observation par MEB de la couche céramique présente une structure lamellaire avec la présence des oxydes entre les lamelles, et autres défauts tels que les pores les particules non fondues.



**Figure III.6** : Analyse EDS d'un revêtement de SYZ.

La microanalyse du revêtement céramique fait apparaître l'élément principal le Zr, mais il est difficile de voir l'yttrium quand le Zr est simultanément présent, les deux raies sont très proches. L'oxygène parvient des oxydes de zirconium et d'yttrium, les autres éléments sont des impuretés présentes dans le dépôt et dans le substrat (figure III.6).

Dans l'analyse microstructurale de ces dépôts, nous nous sommes intéressés à l'effet des paramètres opératoires sur les propriétés de ces dépôts :

- Effet de l'intensité de courant
  - Cas de dépôt de l'alliage NiCrAlY

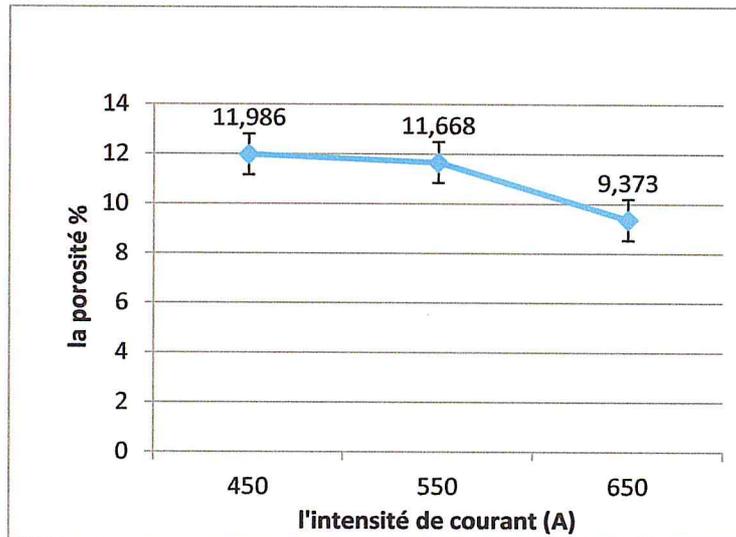


Figure III.7 : Effet de l'intensité du courant sur le taux de porosité du dépôt composite.

Les taux de porosité ne sont pas différents, mais ces valeurs diminuent lorsque le courant d'arc augmente, ceci peut s'expliquer par une augmentation de la puissance et donc les particules étant bien fondues elle s'étalent correctement sur le substrat ceci diminue les défauts inter-lamellaires et rend le dépôt plus dense. En augmentant la puissance de l'arc, le taux de dépôt augmente et le rendement s'élève, la température du plasma augmente et le transfert de chaleur aux particules devient efficace contribuant ainsi à la projection d'un grand nombre de particules fondues.

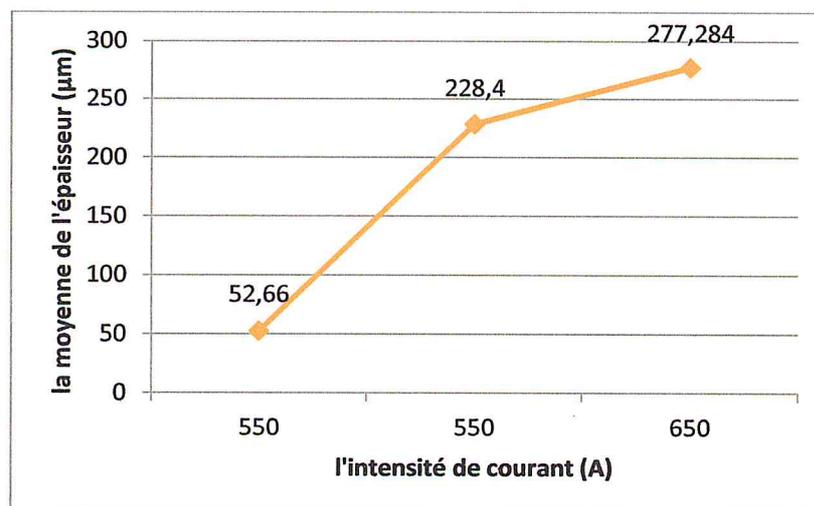


Figure III.8 : Taux de dépôts en fonction de l'intensité du courant d'arc.

➤ Cas de dépôt céramique YSZ

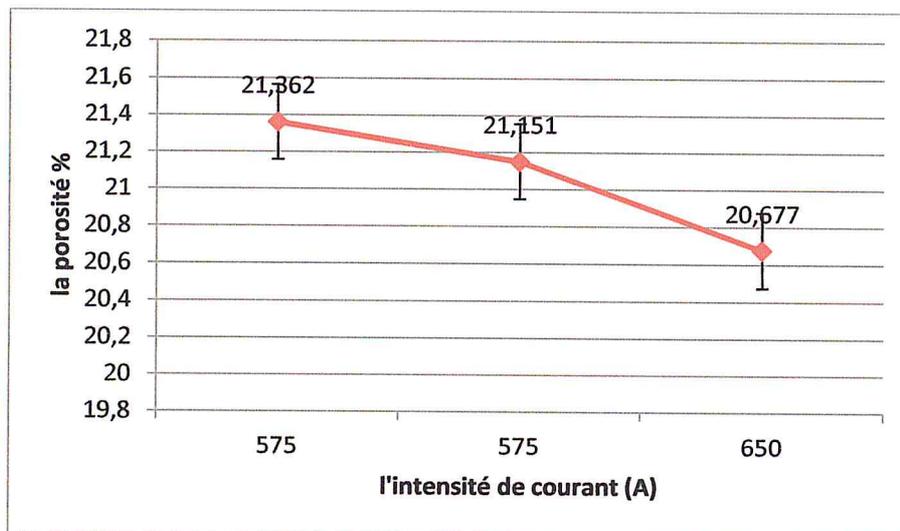


Figure III.9 : Effet de l'intensité du courant d'arc sur le taux de porosité.

Même chose pour les dépôts céramiques, la porosité diminue lorsque l'intensité du courant d'arc augmente (Figure III.9). Pour obtenir un dépôt relativement moins dense, il faudrait jouer sur l'intensité de courant.

### III.3.2. La microdureté des dépôts

Les mesures de la microdureté Vickers sont prises sur une section transversale sous une charge de 30 gfr pendant 15 minutes avec une série de 10 mesures pour chaque dépôt.

#### III.3.2.1. Mesure de la microdureté sur le substrat (acier XC10)

Les résultats de la microdureté sur notre substrat sont représentés dans la figure III.10.

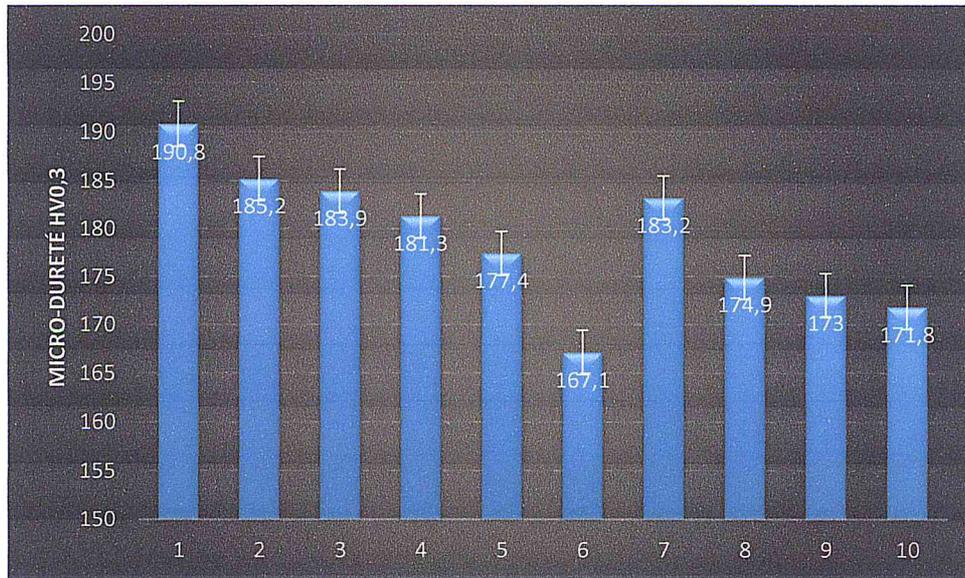


Figure III.10 : Microdureté HV0.3 sur le substrat (acier XC10).

### III.3.2.2. Mesure de la microdureté du dépôt composite

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la microdureté du dépôt avec le taux de porosité. La figure III.11 présente cette évolution et indique que la micro-dureté est affectée par la présence des pores, ce qui est prévisible.

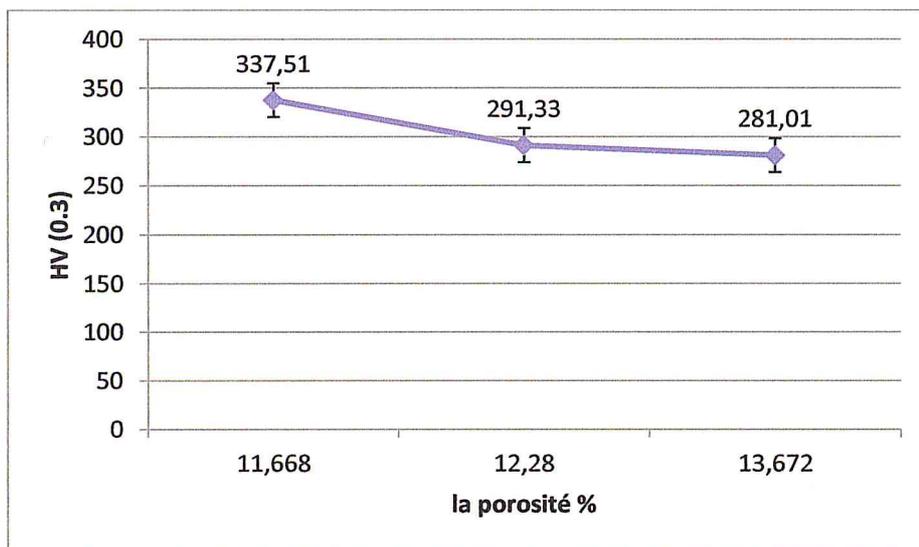


Figure III.11 : Microdureté HV0.3 des dépôts de NiCrAlY en fonction du taux de porosité.

III.3.2.3. Sur la couche de céramique  $ZrO_2Y_2O_3$

Avec la même charge, nous avons aussi fait une série de 10 mesures de la microdureté Vickers sur le dépôt couche de céramique  $ZrO_2Y_2O_3$  pour les deux échantillons (41 et 45).

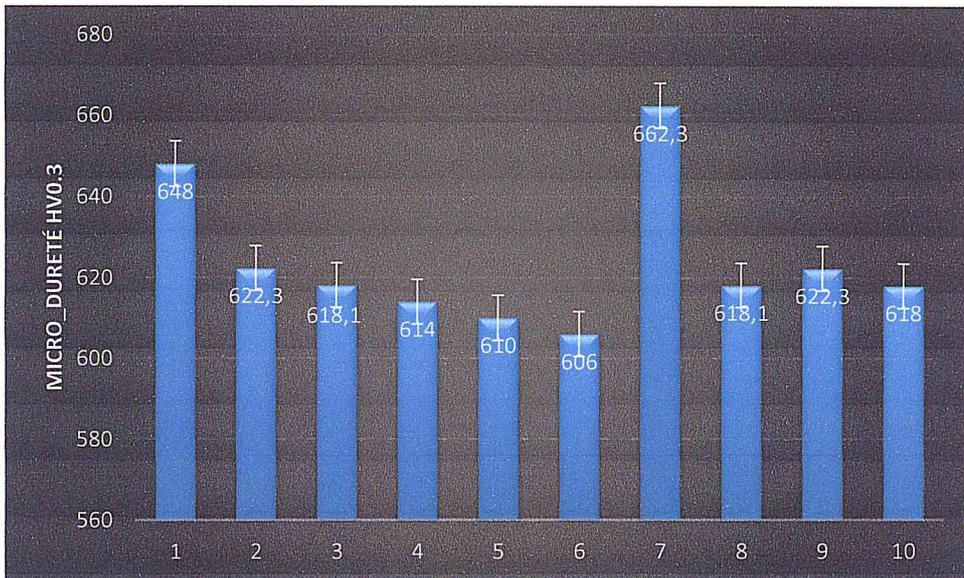


Figure III.12 : Microdureté HV0.3 sur le dépôt YSZ de l'échantillon 41.

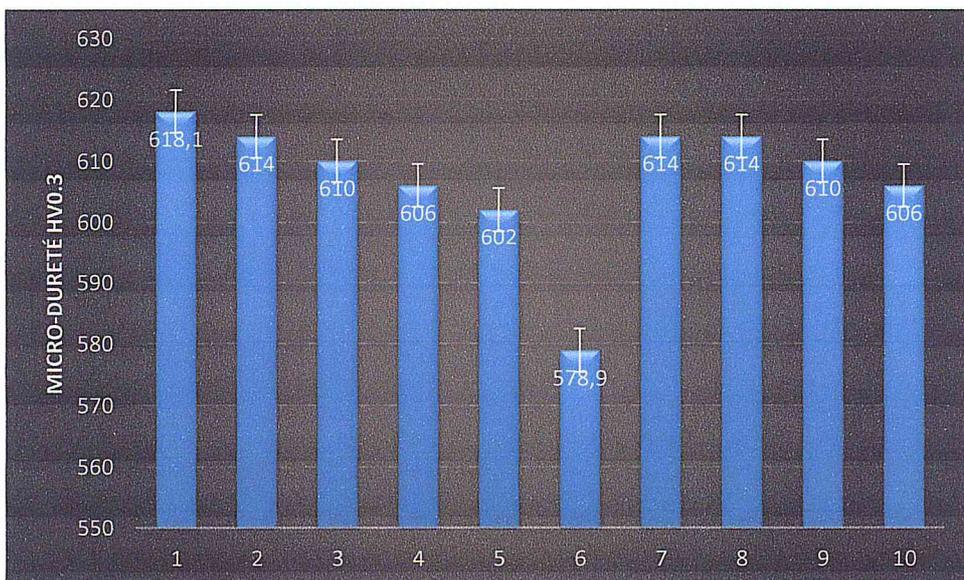


Figure III.13 : Microdureté HV0.3 sur le dépôt de ZrY de l'échantillon 45.

A partir des figures (III.12 et III.13) on remarque que les valeurs de la microdureté sont variées entre 578.9 et 662.3 HV sous une charge de 0,3N. Donc on peut facilement constater que la couche de céramique est deux fois plus dures que celle de l'alliage NiCrAlY. Par comparaison entre les valeurs de la microdureté des deux dépôts de la couche de céramique, on peut dire que le dépôt de l'échantillon 41 est plus dur que celle de l'échantillon 45 à cause de débit d'hydrogène.

### III.3.3. Calcul de la porosité

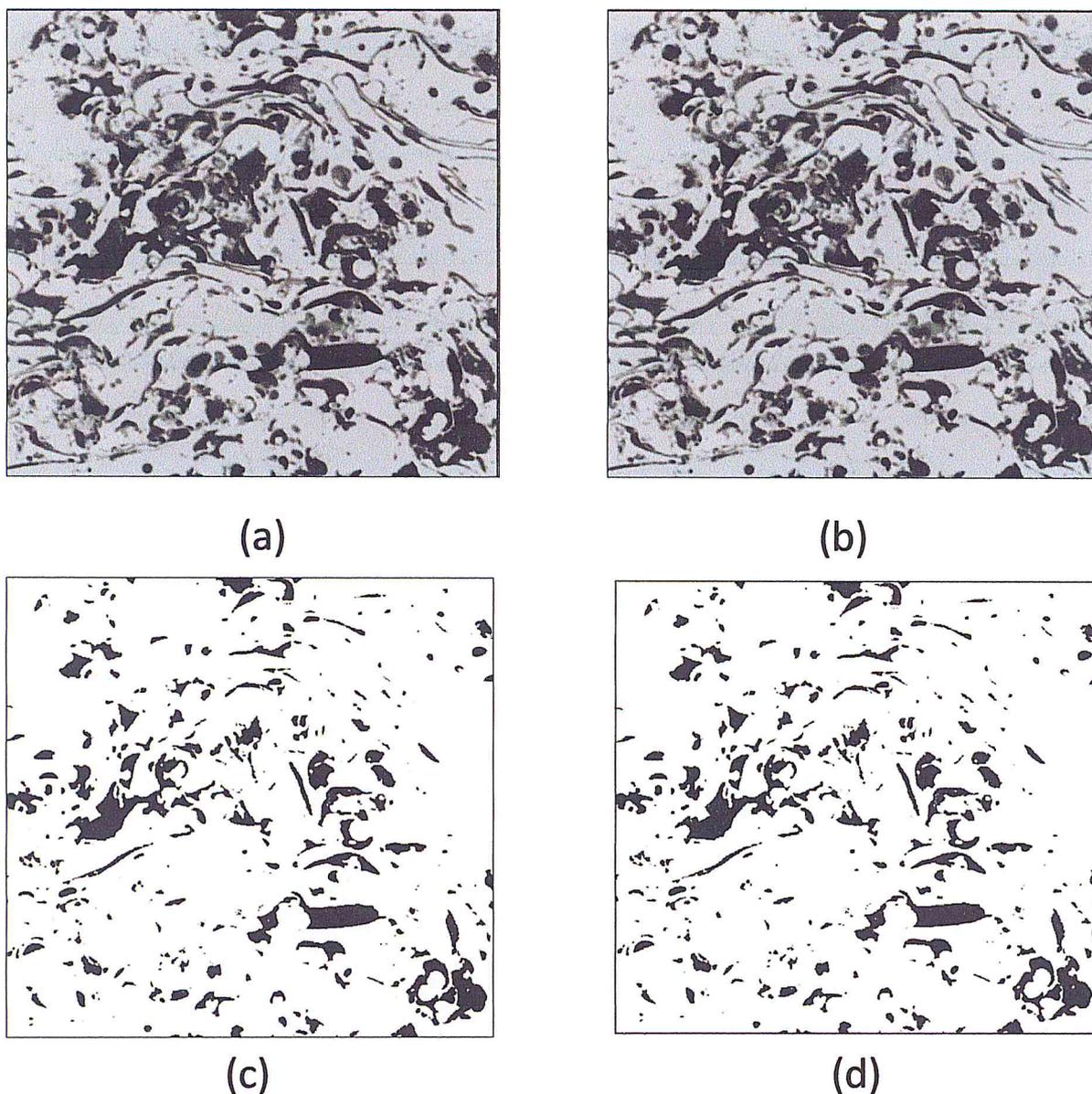
La porosité des dépôts n'est pas visible en observant uniquement la surface. Les fissures interlamellaires et les pores ne peuvent être vus que sur des coupes transversales. Ces dernières ont été polies d'abord avec du papier abrasif à grains SiC de grade 400 et 1200, les échantillons ont été nettoyés par acétone et séchés à l'air sec.

Elle devienne visible lorsqu'elle est observée au MEB en mode "contraste chimique" par détection des électrons rétrodiffusés ou bien avec microscope optique. La porosité ou vide apparaît noir.

Ces photos se prêtent bien à l'analyse d'image. Six images de dimension (30 X 27,74) cm<sup>2</sup> prises au grandissement 100X (1 pixel = 1,63 μm). Elles ont subi une succession d'opérations de traitement réalisées avec le logiciel " Image j 1,47r " afin de différencier et quantifier chaque élément de la porosité.

Les images ont été souillées en ne retenant que les pixels les plus sombres. Les objets de moins de 3 pixels correspondent aux bruits. Ils ont été enlevés. L'image obtenue est alors une image binaire avec des pores en noirs et la matière en blanc (figure III.14).

Le nombre de pixels noirs divisés par le nombre total de pixels dans l'image (1022 x 246) pixels donne le taux de porosité global.



**Figure III.14** : image d'un coup de revêtement de NiCrAlY traité par logiciel Image J.

Les valeurs obtenues sont représentés dans le tableau suivant :

Echantillon	Taux de porosité(%)					
01	21.606	21.446	9.278	15.293	7.523	14.232
07	15.293	22.242	20.404	19.255	24.879	26.845
28	12.405	13.652	13.03	13.734	13.107	14.081
30	20.121	27.214	14.350	17.168	21.140	23.042
41	26.132	30.791	27.088	28.029	24.424	28.710

**Tableau III.5** : Valeurs des taux de porosité des différent échantillons calculer avec le logiciel Image J.

D'après les résultats et le tableau précédent, on note :

- Les valeurs des taux de porosité ne dépassent pas les 30% quel que soit le type de dépôt.
- Le dépôt de l'alliage NiCrAlY moins poreux que le dépôt de ZrY.
- La porosité plus intéressante dans le dépôt de l'échantillon 07 par rapport au dépôt de l'échantillon 01, ce qui implique l'effet du courant d'arc sur la porosité. Donc l'augmentation du courant d'arc donne une porosité plus faible.
- le dépôt de l'échantillon 28 est moins poreux de celle de l'échantillon 30, à cause de la distance de projection qui 90 mm pour le premier et 150 mm pour le deuxième. Donc la meilleure distance de projection est 90 mm.

### III.3.4. Résistance du dépôt à l'érosion

Les échantillons utilisés dans ce test sont presque de taille de  $6 \times 6 \text{ mm}^2$ .

Sur deux dépôts différents de la couche de céramique  $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$ , on fait un test d'érosion sous une pression de 2.5 Bar, débit de 300g/m, une distance de 10 mm avec un angle d'orientation d'abrasif variante ( $30^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $90^\circ$ ) pour voir l'effet de l'angle.

Pour réaliser ces graphes, nous avons mesuré la perte de masse de chaque échantillon tous les 10 secondes jusqu'à l'apparition du substrat.

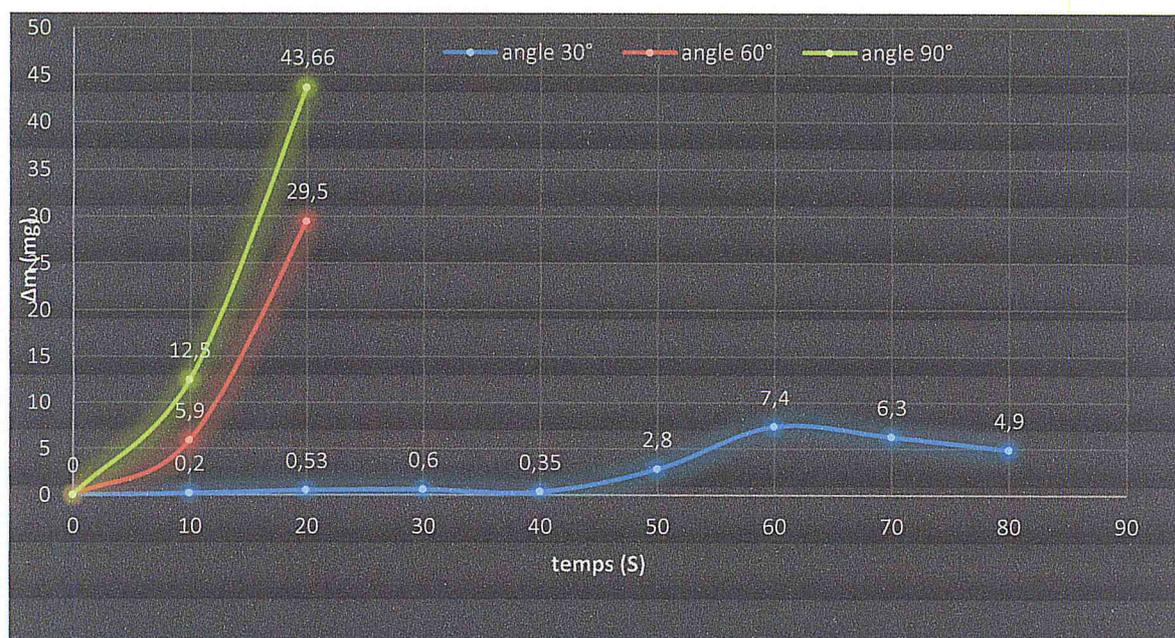
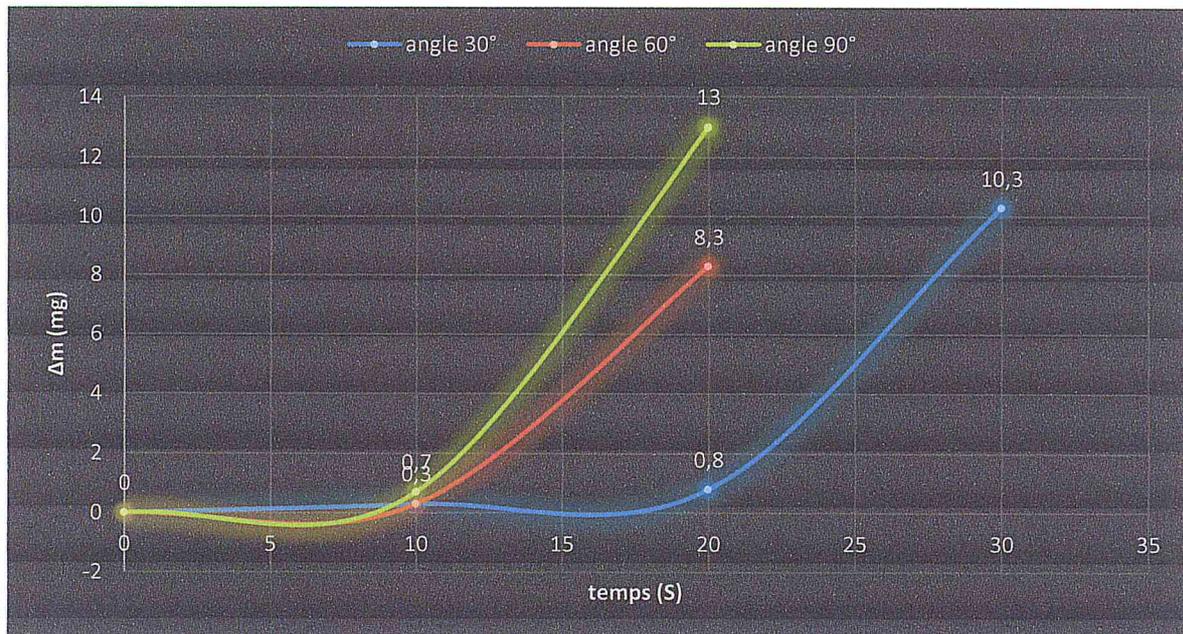


Figure III.15 : courbe représentant la perte de masse en fonction du temps de l'échantillon 55.



**Figure III.16** : courbe représentant la perte de masse en fonction du temps de l'échantillon 44.

A partir des deux graphes (III.15) et (III.16), il apparaît clairement que la perte de masse est importante lorsque l'angle d'orientation de l'abrasif est égal à 90°. La résistance du dépôt est plus intéressante lorsque l'abrasion s'effectue sous un angle aigu (30°).

-L'apparition du substrat sera après les 20 secondes pour les deux angles d'orientation 60 et 90° pour les deux dépôts de YSZ.

- L'échantillon 55 résiste mieux que l'échantillon 44 quand l'angle d'orientation est égal à 30° ce qui implique que les paramètres de projection (distance de projection et le courant d'arc) à une influence importante sur la qualité du dépôt.

#### II.4. Conclusion

Ce chapitre présente les résultats obtenus par les caractérisations mécaniques et microscopique, ou les résultats microscopiques présentés dans des images MEB et microscope optique et les résultats mécaniques présentés dans des graphes.

## Conclusion générale

Le travail entrepris dans ce mémoire consiste à étudier principalement la caractérisation microstructurale et mécanique des revêtements céramiques de type de YSZ réalisés par projection plasma.

Nous avons déposés deux matériaux, une couche d'alliage *NiCrAlY* et une couche de céramique  $ZrO_2Y_2O_3$  sur un substrat en acier XC10.

Les dépôts réalisés par projection thermique ont une structure lamellaire, leur formation résulte d'un empilement successif de lamelles, une lamelle est issue de l'étalement sur le substrat d'une particule fondue à l'impact. La présence de défauts sur le substrat est inévitable est due à cette structure lamellaire donnant lieu aux pores, fissures, oxydes...

Quant à l'effet des paramètres opératoires sur la microstructure des dépôts, il a été observé que l'intensité du courant d'arc joue un rôle important sur la qualité de dépôt. Une intensité de courant élevée permettrait d'obtenir un dépôt moins poreux avec un taux de dépôt plus élevé.

Quant à la microdureté des dépôts céramiques  $ZrO_2Y_2O_3$  semble plus élevée que celle du composite *NiCrAlY*. Ceci s'explique par les propriétés mécaniques des céramiques. La micro- dureté est affectée par le taux de porosité, la présence du vide dans le dépôt diminue évidemment la dureté du dépôt.

Les dépôts céramiques de  $ZrO_2Y_2O_3$  montrent une bonne résistance à l'érosion avec une perte de masse de 43.66 mg selon les conditions spécifiques de pression de 2.5 Bar, débit de 300g/m, une distance de 10 mm et un angle d'orientation de l'abrasif de 90° ce qui explique leur utilisation. Les paramètres de projection (distance de projection et le courant d'arc) et l'angle d'attaque ont une influence.

En perspectives : il faudrait approfondir la caractérisation métallographique des dépôts composites, identifier les propriétés thermomécaniques du système barrière thermique (couche d'accrochage + céramique). Des tests d'adhérence sont indispensables.

## Bibliographie

- [1] **F. Chouit**, Mémoire de Magistère : « Elaboration et caractérisation des matériaux de revêtements de types (Ni-Al-Zn) par projection thermique (torche) », Université Badji Mokhtar, 2008.
- [2] **Y. Smaili**, Mémoire de Magistère : « Contribution à la caractérisation mécanique et technique des revêtements d'alumine et de carbure de tungstène obtenu par projection plasma », Université de Boumerdés, 2006.
- [3] **A. Proner**, Revêtements par projection thermique, Technique de l'ingénieur, Vol. M1 645.
- [4] **M. Guillaume**, Thèse Doctorat : « Modélisation de l'essai d'indentation interfaciale et confrontation aux essais normalisés pour la détermination de l'adhérence de revêtements obtenus par projection thermique », Université de Lille 1, 2007.
- [5] **A. Arcondéguy**, Thèse Doctorat : « Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables », octobre 2008.
- [6] **L. Guo**, Thèse Doctorat : « Modélisation de l'essai d'indentation interfaciale en vue de caractériser l'adhérence de revêtements projetés thermiquement », Université de Lille 1, 2005.
- [7] **S. Nourouzi**, Thèse Doctorat : « Contribution à l'étude du procédé ARC-FIL pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive », Université de Limoges, 2004.
- [8] **E. Legroc**, Thèse Doctorat : « Contribution à la modélisation tridimensionnelle du procédé de par projection plasma et application à un dispositif à deux torches », Université de Limoges, 2003.
- [9] **M. F. Ben Ettuail**, Thèse Doctorat : « Modélisation rapide du traitement de poudres en projection par plasma d'arc », Université de Limoges, 2008.
- [10] **A.A. Syed**, Thèse Doctorat : « Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc », Université de Limoges, 2004.
- [11] **A. Lamraoui**, Thèse Doctorat : « traitement de surface par texturation laser: une alternative "propre" de préparation de surface pour la projection thermique ? », Université de Technologie Belfort-Montbéliard, 2011.

- [12] **N. Serres**, Thèse Doctorat : « Réalisation et caractérisation de revêtements épais éco-respectueux réalisés par voie sèche destinés à remplacer des dépôts électrolytiques », Université de Strasbourg, 2010.
- [13] **D. Sokolov**, Thèse Doctorat : « Contribution au développement de la projection thermique à très faible pression », Université de Belfort-Montbéliard, 2009.
- [14] **P. Tardiveau**, « Physique des plasmas », Master de Physique Fondamentale – M1 2012-2013.
- [15] **N. Demonet**, Thèse Doctorat : « Etude physico-chimique de dépôts plasma duplex aluminé/ hydroxyapatite pour applications médicales relations élaboration / structure/ propriétés (dissolution/ adhérence/ contraintes résiduelles) », Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Étienne, 1998.
- [16] **M. K. Fataoui**, Thèse Doctorat : « Développement de modèles thermomécaniques de construction de dépôts obtenus par projection thermique. Modèle mécano thermique de l'étalement de la gouttelette », Université de Limoges, 2007.
- [17] **I. R. Kriba**, Thèse Doctorat : « Etude numérique de l'écrasement de particules fondues sur des substrats métalliques Application au procédé de projection thermique », Université de Batna, 2007.
- [18] **A. Tricoire**, Thèse Doctorat : « Barrières thermiques fissurées verticalement par projection plasma pour applications aéronautiques : compréhension des phénomènes réalisation et caractérisation des dépôts », Université de Limoges 2005.
- [19] **C. Baudry**, Thèse Doctorat : « Contribution à la modélisation instationnaire et tridimensionnelle du comportement dynamique de l'arc dans une torche de projection plasma », Université de Limoges, 2003.
- [20] **AWS Committee on Thermal Spraying**, « Thermal Spraying », Under the direction of AWS Technical Activities Committee, Approved by AWS Board of Directors, American Welding Society, 1985.
- [21] **D. Kourat**, Mémoire de Magistère : « Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques a haute tenue en alumine soumise à des contraintes électriques », Université Mouloud Mammeri Tizi- ouzou, 2012.
- [22] **C. Chlique**, Thèse Doctorat : « Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive », Université de Rennes 1, 2011.
- [23] **CARMA**, Rapport : « Les Céramiques Industrielles, Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes », Centre D'animation Régional En Matériaux Avances, 1999.
- [24] **X. Carbonneau**, Thèse Doctorat : « Etude des propriétés thermomécaniques de mullite zircon et de zircon », Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 1997.

- [25] **L. Rebiai**, Thèse Doctorat : « Etude thermodynamique de matériaux frittés à base de kaolin tamazert », Université Mentouri Constantine, 2006.
- [26] **F. Kahoul**, Thèse Doctorat : « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotrope (FMP) », Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [27] **N. Boufaa**, Mémoire de Magistère : « Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) », Université Mentouri Constantine, 2012.
- [28] **M. Benhamida**, Thèse Doctorat : « Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions », Université de Sétif 1- Sétif, 2014.
- [29] **H. Belhouchet**, Thèse Doctorat : « Elaboration et caractérisation d'un composite à dispersoïdes à base d'alumine et de zircon », Université Ferhat Abbas- Sétif, 2008.
- [30] **J. Fenech**, Thèse Doctorat : « Nouvelles Compositions De Revêtements De Zircone Substituée (Y, La, Sm, Er) Elaborés Par La Voie Sol-Gel : Application Aux Barrières Thermiques Multicouches », Université de Toulouse, 2010.
- [31] **L. Courcier**, Thèse Doctorat : « Intérêts et limites de la zircone en prothèse fixée », Université de Nantes, 2011.
- [32] **L. Gremillard**, Thèse Doctorat : « Relations microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale », L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [33] **S. Deville**, Thèse Doctorat : « Etude des mécanismes de renforcement et de dégradation des céramiques biomédicales à base de zircone : du Macroscopique au nanoscopique Contribution de la microscopie à force atomique », Ecole doctorale : Matériaux de Lyon, 2004.
- [34] **O. Mokrani**, Mémoire de Magistère : « Elaboration et caractérisation d'un matériau à base de zircone », Université Mouloud Mammeri Tizi- ouzou, 2012.
- [35] **C. Pradines**, Thèse Doctorat : « Infrastructures de bridges en zircone Y-TZP : de la conception aux applications », Université Henri Poincaré-Nancy I, 2010.
- [36] **Y. Danlos**, Thèse Doctorat : « Etude de l'association laser-projection thermique pour l'optimisation de revêtements », Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.
- [37] **S. Beauvais**, Thèse Doctorat : « Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés de dépôts réalisés par projection plasma », Ecole des mines de Parais collège doctoral, 2003.
- [38] **E. Brousse-Pereira**, Thèse Doctorat : « Elaboration par projection thermique d'éléments finement structurés d'un électrolyseur à haute température pour la production d'hydrogène : procédés, structures et caractéristiques », Université de Limoges, 2010.
- [39] **J. Patru**, Thèse Doctorat : « Modélisation du Développement des Contraintes Résiduelles au Sein de Dépôts Plasma de Zircone et d'Acier », Université de Limoges, 2005.

[40] **L. Taikai**, Thèse Doctorat : « Implémentation de méthodes d'intelligence artificielle pour le contrôle du procédé de projection thermique », Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2013.

[41] **Q. Blochet**, Thèse Doctorat : « Influence de la rugosité de surface du substrat sur l'adhérence de revêtements à base d'aluminium élaborés par projection dynamique par gaz froid (« cold spray ») », l'École nationale supérieure des mines de Paris, 2015.

[42] **Barbara Savary**, « Panorama de la projection thermique en France », Résultat de l'enquête 2012, Document de travail N° L/MP/297. 2014. 082, 2014.