

# UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

## THESE DE DOCTORAT

En Génie Mécanique

Spécialité : Science Des Matériaux

Étude des propriétés structurales et magnétiques des revêtements à base de poudres nanostructurées de type  $Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)_{40}$  obtenues par broyage à haute énergie

Par

Nacer DILMI

Devant le jury composé de :

M. TEMMAR	Professeur, U. de Blida 1	Président
N-E BACHA	Professeur, U. de Blida 1	Directeur de thèse
M. ZERARI	Maitre de conférences, U. de Médéa	Examineur
N. Ramou	Maitre de recherche, CRTI	Examineur
M. BACHEN	Maitre de conférences, U. de Médéa	Invité

Blida, 2021

## RESUME

Un substrat en acier a été revêtu par projection thermique en utilisant des nanocomposites à base de Fe/ZnO et FeNi/ZnO élaborés par mécanosynthèse à différents temps de broyage et à différentes concentrations de nickel. Les objectifs de ce travail sont ; l'étude de l'effet du temps de broyage mécanique et de la projection thermique sur la composition chimique, les propriétés microstructurales et le comportement magnétique du revêtement. La taille des cristallites des nanocomposites a diminué de 18 nm à 10 nm, la microdéformation au niveau des mailles a augmenté de 0,31 % à 0,59 %, et l'apparition d'une nouvelle phase de FeNi après broyage mécanique, ceci est dû au phénomène de diffusion du nickel dans la maille de fer et l'effet de déformation plastique sévère durant le broyage mécanique. Différentes phases sont apparues dans les revêtements ; ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et FeNi après projection thermique. L'apparition de ces phases a influencé le comportement magnétique et les propriétés structurales des revêtements, la magnétisation à saturation (Ms) est maximale à 20% de Ni, par contre, la coercivité est minimale à 10% de Ni.

## ABSTRACT

A steel substrate was coated by thermal spray using Fe/ZnO and FeNi/ZnO-based nanocomposites developed by mechanical alloying at different grinding times and nickel concentrations. The objectives of this work are: Study of the effect of mechanical grinding time and thermal projection on the chemical composition, microstructural properties and magnetic behaviour of the coating. The size of nanocomposite crystals decreased from 18 nm to 10 nm, the microdeformation in the lattice increased from 0.31% to 0.59%, and the appearance of a new phase of FeNi after mechanical grinding, this is due to the phenomenon of nickel diffusion in the iron network and the effect of severe plastic deformation during mechanical grinding. Different phases appeared in the coatings; such as ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and FeNi after thermal spraying. The appearance of these phases influenced the magnetic behaviour and the structural properties of the coatings, the magnetisation at saturation ( $M_s$ ) is maximum at 20% of Ni, however, the coercivity is minimum at 10% of Ni.

## ملخص

ركيزة فولاذية مطلية بمسحوق نانومتري لمركب يتكون من الحديد، النيكل وأكسيد الزنك مع تغيير زمن الطحن ونسبة مادة النيكل وذلك باستعمال عملية الرش الحراري. وقد تم صنع الخليط للمركب النانومتري عن طريق تقنية السحق الميكانيكي. ويهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير تقنية السحق الميكانيكي والرش الحراري على بنية التركيب الكيميائي والخصائص الهيكلية والمغناطيسية لطبقة المركب على سطح الفولاذ. ولقد لاحظنا بعد عملية السحق الميكانيكي، انخفاض حجم البلوري للمسحوق من 18 نانومتر إلى 10 نانومتر، وأيضا ازدياد نسبة الضغط للشبكة من 0.31% إلى 0.59% مع ظهور مركز جديد لسبيكة الحديد والنيكل خلال 20 ساعة من الطحن الميكانيكي، والسبب في ذلك يرجع إلى ظاهرة دخول ذرات النيكل إلى شبكة الحديد وأيضا تأثير الطحن الميكانيكي. وأما فيما يخص التغيرات التي حدثت بعد عملية الرش الحراري، لاحظنا ظهور عدة مواد مختلفة في الطلاء، نذكر منها  $ZnFe_2O_4$  و  $NiFe_2O_4$  و  $FeNi$ . ولقد لاحظنا أيضا تغير في التركيب الكيميائي للطلاء مما إثر في الخصائص الهيكلية والمغناطيسية، ولقد استنتجنا أن الحد الأقصى لتثعب المغناطيسي ظهر في مركب  $Fe_{40}Ni_{20}(ZnO)_{40}$ ، وكذا الحد الأدنى للمقاومة المغناطيسية القسرية ظهر في مركب  $Fe_{50}Ni_{10}(ZnO)_{40}$ .

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire traitement de surface et matériaux Je tiens à remercier très vivement Monsieur Nacer Eddine Bacha, professeur et directeur du laboratoire LTSM, de m'avoir proposé ce sujet et d'avoir mis à ma disposition les moyens techniques qui ont permis sa réalisation. Je le remercie également pour sa disponibilité, ses conseils et son parfait suivi me permettant de mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également à monsieur Temmar Mustapha professeur à l'université de Blida qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Que messieurs Zérari Mounir maître de conférences à l'université de Médéa, Bachen Mourad, maître de conférences à l'université de Médéa, et Dr. Ramou Naim Maître de recherche A au centre de recherche en technologie industriel CRTI Alger soient remerciés d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres de ma famille qui n'ont pas cessé de me soutenir pour mener à bien cette étude et pour toute la confiance qu'ils ont en moi depuis toujours.

J'adresse ma profonde reconnaissance et à qui d'autre que lui Dr Abderrahmane YOUNES et au Dr Amine Rezzoug, pour leur grande contributions, conseils et disponibilité au Dr Houria Hamitouche la côtoyer même un bref instant m'a permis d'apprendre tant de choses.

Je remercie également les membres du laboratoire Dr Karima Tahar Chaouch à Mr A. Abderrahmène et Nacer Eddine Settar Pour leur gentillesse et leur bonne humeur, je leur témoigne ma sympathie.

Je ne peux omettre de remercier Asma Aichouba épouse Souahi pour ses encouragements, sa disponibilité et son soutien moral durant toute cette période. Son acharnement à me remonter les bretelles chaque fois que je faiblis m'a

permis de rester focaliser sur mon objectif d'achever mon objectif et de le mener à bien.

Mes remerciements vont également à mes collègues et confrères et tous les employés du département Génie mécanique pour leurs encouragements. Enfin, Je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

## Dédicace

*Je dédie ce travail à tous les gens qui m'ont aidé et soutenu*

*À ma famille et à mes amis*

*À mes camarades collègues et les employés*

## Table des matières

RESUME .....	2
ABSTRACT .....	3
REMERCIEMENTS .....	5
Dédicace.....	7
Table des matières .....	8
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX .....	12
Introduction générale .....	16
1. PROJECTION THERMIQUE .....	19
1.1. Introduction .....	19
1.2. Procédés de projection thermique.....	20
1.2.1. La projection à flamme .....	21
1.2.2. Canon à détonation .....	26
1.2.3. Procédé HVOF .....	27
1.2.4. Procédé projection à arc.....	27
1.2.5. Procédé projection plasma .....	28
1.2.6. Projection à froid.....	28
1.3. Matériaux de projection.....	30
1.3.1. Les abrasables .....	31
1.3.2. Métaux purs, alliages et cermets .....	32
1.3.3. Carbures.....	32
1.3.4. Céramique .....	32
1.3.5. Alliages autofendants .....	33
1.3.6. Polymères.....	33
1.3.7. Fils de projection thermique (arc et combustion).....	34



1.4. Procédés de fabrication des consommables.....	34
1.4.1. Séchage par atomisation.....	34
1.4.2. Densification au plasma.....	35
1.4.3. Enrobage chimique et mécanique.....	35
1.4.4. Frittage.....	36
1.4.5. Mélange de poudres.....	36
1.4.6. Atomisation à gaz/eau.....	37
1.4.7. Fusion et concassage.....	38
1.4.8. Broyage mécanique.....	38
1.5. La fonction d'un revêtement et ses applications.....	38
1.6. Caractéristiques des dépôts projetés.....	39
2. DEPOTS NANOSTRUCTURES.....	43
2.1. Matériaux nanostructurés.....	43
2.2. Propriétés de dépôts nanostructurés.....	43
2.3. Dépôts nanostructurés par poudres microstructurés.....	44
2.3.1. Recristallisation après projection à Haute vitesse.....	44
2.3.2. Traitement post projection.....	47
2.3.3. Dépôts nanostructurés à base de fer vérifié.....	47
2.3.4. Projection d'alliages hypereutectiques.....	49
2.4. Dépôts à base de poudres nanostructurées.....	50
2.5. Projection de poudre agglomérée.....	53
2.6. Projection en suspension et solution précurseur.....	56
2.7. Propriétés magnétiques.....	59
2.7.1. Le diamagnétisme.....	59
2.7.2. Le paramagnétisme.....	59
2.7.3. Le ferromagnétisme.....	59
2.7.4. L'antiferromagnétisme.....	60

2.7.5. Le ferrimagnétisme et le superparamagnétisme.....	61
2.8. Dépôts magnétiques .....	63
2.8.1. Matériaux de l'aimant permanent .....	63
2.8.2. Ferrites et matériaux magnétiques doux. ....	64
3. TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES POUDRES NANOSTRUCTURÉES .....	66
3.1. Introduction .....	66
3.2. Caractéristiques générales des poudres $Fe_{60-x} Ni_x (ZnO)_{40}$ .....	67
3.2.1. Caractéristiques physico-chimiques .....	67
3.3. Les techniques d'élaboration .....	68
3.3.1. Condition d'élaboration.....	68
3.4. Projection thermique .....	71
3.5. Technique de caractérisation .....	72
3.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB).....	72
3.5.2. Caractérisation par diffraction de rayons X.....	74
3.5.3. Imagerie microstructurale et magnétique par AFM.....	75
3.6. Mesures par magnétomètre à échantillon vibrant .....	78
4. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION.....	81
4.1. Introduction .....	81
4.2. Étude Structurale .....	81
4.3. Synthèse et étude microstructurale du $Fe_{60}(ZnO)_{40}$ .....	86
4.4. Diffraction aux rayons-X de l'alliage $Fe_{60-x} Ni_x (ZnO)_{40}$ .....	91
4.5. Synthèse et étude microstructurale du $Fe_{60-x} Ni_x (ZnO)_{40}$ .....	94
4.6. Caractérisation magnétique .....	97
4.6.1. Mesures magnétiques de la poudre $Fe_{60}(ZnO)_{40}$ .....	97
4.6.2. Mesures magnétiques des poudres $Fe_{60-x} Ni_x (ZnO)_{40}$ .....	100
5. ÉTUDE DU REVÊTEMENT .....	103

5.1. Caractérisation morphologique du revêtement .....	103
5.2. Analyses par microscope à force atomique (AFM).....	106
5.3. Analyses Structurales du revêtement.....	107
5.4. Caractérisation magnétique de revêtement .....	110
Conclusion.....	115
APPENDICE.....	117
A. LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS .....	117
References .....	119

# LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Représentation schématique d'un procédé de projection thermique et les principales caractéristiques des revêtements produits. ....	19
Figure 1.2 : Classification des différents procédés de projection thermique .....	20
Figure 1.3 : Classification des différents procédés de projection thermique .....	21
Figure 1.4 : Gaz courants utilisés dans la projection à flamme.....	23
Figure 1.5 : Distribution de la température dans chaque zone d'une flamme oxyacétylénique .....	25
Figure 1.6 : Schéma de différents types de flammes oxyacétyléniques .....	25
Figure 1.7 : schéma du procédé canon à détonation.....	26
Figure 1.8 : Schéma du procédé de projection à arc fil .....	28
Figure 1.9 : Présentation schématique des procédés cold spray a) projection à haute pression, b) projection à basse pression .....	30
Figure 1.10 : Photo MEB et photomicrographie transversale de la poudre YSZ élaboré par atomisation.....	35
Figure 1.11 : microstructure hétérogène d'un revêtement élaboré par plasma atmosphérique généré à l'aide de poudres élémentaires mélangées. ....	37
Figure 1.12 : Particules atomisées au gaz présentant (a) une morphologie sphérique et des particules satellites, et (b) une croissance dendritique. ....	37
Figure 1.13 : Schéma d'un revêtement par projection thermique .....	40
Figure 2.1 : Evolution schématique d'affinement du grain par des phénomènes de restauration dynamique .....	45
Figure 2.2 : affinement par déformation plastique sévère lors de la projection à haute vitesse .....	46
Figure 2.3 : Image MEB d'une section transversale d'un revêtement Al-20%Si .....	50
Figure 2.4 : Tailles des lamelles constituant le dépôt en fonction des poudres projetées. ....	51

Figure 2.5 : Procédé de fabrication de poudre nanostructurée pour la projection thermique. (a) Broyage à billes, (b) séchage par atomisation et (c) traitement de frittage. ....	54
Figure 2.6 : Schéma type d'une coupe transversale de la microstructure bimodale de revêtements par projection thermique formés de particules agglomérées nanostructurées entièrement fondues et semi-fondues.....	56
Figure 2.7 : particules d'Al-Si agglomérées élaborée par séchage dans une enceinte d'atomisation. ....	56
Figure 2.8 : Représentation schématique de l'interaction des particules avec une stabilisation électrostatique, une stabilisation stérile et une stabilisation électrostérile.....	58
Figure 2.9 : Structure magnétique d'un matériau (a) paramagnétique (b) ferromagnétique (c) amagnétique d) ferrimagnétique .....	61
Figure 2.10 : boucle d'hystérésis de certaines propriétés magnétiques .....	63
Figure 3.1 : Schéma du principe de broyage des poudres ; (a) : Fracture ; (b) : Soudage ; (c) : La poudre agglomérée.....	69
Figure 3.2 : illustration du fonctionnement d'un broyeur planétaire .....	70
Figure 3.3 : Schéma du trajet des électrons dans un microscope électronique à balayage. Après avoir été focalisés par des lentilles les électrons frappent l'objet et des électrons secondaires sont émis et collectés afin de reconstituer l'image..	72
Figure 3.4 : Principe de fonctionnement du détecteur dans un microscope électronique à balayage. Les électrons secondaires (en trait pointillé) sont collectés grâce à une grille polarisée .....	73
Figure 3.5 : Diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins. ....	75
Figure 3.6 : principe de fonctionnement de l'AFM, avec le rayon laser (laser beam), le micro-levier (cantilever), l'échantillon (sample) et le détecteur à photodiodes (photodiode detector).....	76
Figure 3.7 : Représentation schématique de VSM. ....	79
Figure 3.8 : Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du CRTI. ....	79
Figure 4.1 : Diffractogramme X de la poudre de fer utilisée.....	82
Figure 4.2 : Diffractogramme des rayons X de la poudre Fe-ZnO non broyé. ....	83

Figure 4.3 : Diffractogrammes aux rayons-X du $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$ durant le broyage.....	84
<b>Figure 4.4</b> : Évolution de la taille des cristallites et la contrainte de réseau du $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$ en fonction du temps de broyage.....	86
Figure 4.5 : Morphologie de la poudre de $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$ en fonction du temps de broyage. (a et a1) 0 h, (b et b1) 5 h, (c et c1) 15 h, (d et d1) 20 h and (e et e1) 30 h...	89
Figure 4.6 : Analyse quantitative du $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$ broyé pendant 30h. ....	90
Figure 4.7: Évolution de la taille des particules durant le broyage.....	90
Figure 4.8 : Diffractogrammes aux rayons-X du $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Nickel. ....	92
Figure 4.9 : Taille des Cristallites et contrainte de réseau de $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Nickel.....	93
Figure 4.10 : Évolution du paramètre de la maille de $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Ni. ....	94
Figure 4.11 : Morphologie de la poudre de $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Ni. (a, a1) 5%, (b, b1) 10% et (c, c1) 15%.....	96
Figure 4.12 : Analyse quantitative du $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Ni.....	97
Figure 4.13 : Représentation du cycle d'hystérésis de $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$ en fonction du temps de broyage.....	98
Figure 4.14 : Évolution de $H_c$ et $M_s$ de la poudre $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$ durant le broyage.....	99
Figure 4.15 : Représentation du cycle d'hystérésis de $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Ni. ....	101
Figure 5.1 : Analyse EDS linéaire du revêtement $\text{FeNi}/\text{ZnO}$ ; a) 0% de Ni, b)5% de Ni, c)10 % de Ni and d) 15% de Ni. ....	104
Figure 5.2 : Micrographie par AFM du revêtement par $\text{FeNi}/\text{ZnO}$ par différente concentration de Ni ; a) 0%, b) 5%, c) 10% et d) 15%. ....	107
Figure 5.3 : Diffraction de Rayon X de revêtement $\text{FeNi}/\text{ZnO}$ pour différente composition chimique après projection thermique. ....	108
Figure 5.4 : Cycle d'hystérésis de revêtement $\text{FeNi}/\text{ZnO}$ pour différentes compositions chimiques après projection thermique.....	111
Figure 5.5 : Variation de $H_c$ et $M_s$ de revêtement $\text{FeNi}/\text{ZnO}$ pour différentes compositions chimiques. ....	111

Figure 5.6 : Variation de Mr et Mr/Ms de revêtement FeNi/ZnO pour différentes compositions chimiques .....	114
------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau 1.1 : Propriétés du gaz combustible typique pour la projection à flamme .....	22
---------------------------------------------------------------------------------------	----

Tableau 3.1 : propriété physique du fer et du nickel .....	67
------------------------------------------------------------	----

Tableau 3.2 : propriétés physiques et chimiques du ZnO.....	68
-------------------------------------------------------------	----

Tableau 4.1: Différents paramètres de maille de fer pur non broyé.....	82
------------------------------------------------------------------------	----

Tableau 4.2 : Caractéristiques cristalline des différents éléments.....	91
-------------------------------------------------------------------------	----

Tableau 5.1 : Pourcentage des différentes phases .....	109
--------------------------------------------------------	-----

Tableau 5.2 : Paramètres cristallographiques de différentes phases .....	110
--------------------------------------------------------------------------	-----

## Introduction générale

La projection thermique est largement utilisée pour produire divers dépôts permettant d'améliorer la dureté, la résistance à l'usure, à la corrosion, ainsi qu'à l'érosion, on peut dire que son principal argument est de celui d'offrir une protection accrue des surfaces sollicitées en milieu industrielle. Mais elle peut offrir également des propriétés fonctionnelles au surfaces revêtues. un certain nombre d'études publiés décrivant l'utilisation de la projection thermique pour des applications diverses et variés pour la production de composants électroniques, de capteurs, de supraconducteurs céramiques, divers dépôts magnétiques, revêtements photochimiques, etc...[1].

D'autre part, d'énormes progrès ont été réalisés pour la compréhension des matériaux nanostructurés et leurs caractéristiques du point de vue structurel, mécanique, chimiques et biologiques avec des performances améliorées par rapport à leurs homologues massique. Les nanostructurés jouent un rôle important dans le développement, car elles offrent de nouveaux avantages et de nouvelles opportunités pour concevoir de meilleures matériaux pour la conception de diverse cellules et capteurs, de batteries et de revêtements [2].

Les propriétés d'un revêtement élaboré par projection thermique dépendent de plusieurs facteurs tels que le processus de projection et ses paramètres, les propriétés des particules, en particulier leurs morphologies et la microstructure du revêtement et leur caractère anisotrope. De plus, la qualité et les performances ultérieures d'un dépôt dépendent fortement de l'adhérence entre le revêtement et le substrat [3].

Les revêtements par projection thermique produits à partir de poudres nanostructurée ont été adaptés à différentes applications, dont certaines nécessitent des caractéristiques de performance presque complètement opposées comme exemple on cite les revêtements anti-usure. L'influence des matériaux nanostructurés sur des domaines importants tels que les revêtements de barrière thermique (TBC) et les revêtements biomédicaux ont également été



étudiée. Il a été déterminé qu'en contrôlant la distribution et le caractère des particules nanostructurées intégrées dans la microstructure des revêtements, il était possible de concevoir des revêtements qui présentaient une ténacité élevée pour une applications à l'usure. Il est démontré que les nanozones, en plus d'être très importantes pour le comportement mécanique, peuvent également jouer un rôle clé dans l'amélioration de diverses propriétés telle que les propriétés magnétiques, électriques, électroniques et électrochimiques.

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés magnétiques et structurales des poudres et des revêtements nanostructurées de type  $Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)_{40}$  obtenues par broyage à haute énergie.

L'objectif de notre recherche est donc d'élaborer des revêtements issues de poudres broyées à base de fer, nickel et d'oxyde de zinc sous forme d'alliages  $Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)_{40}$  et d'améliorer leurs propriétés structurales et magnétiques, ces améliorations sont obtenues en variant le temps de broyage de 5 à 30 h et variant le taux de l'élément d'addition Ni de l'alliage  $Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)_{40}$  pour ( $x=0, 5, 10$  et  $15\%$  en masse). Ces alliages disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux conventionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels comme : légèreté, dureté élevée et résistance à l'usure, Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques. Ces alliages sont utilisés comme filtres pour polluants, dans les transformateurs et radars, comme capteurs de mouvements et générateurs de vibrations dans nos smartphones et comme couche protectrice contre les micro-ondes pour les pacemakers...etc.

L'approche adoptée dans cette étude consiste à étudier des propriétés microstructurales, morphologiques et magnétiques de cet alliage durant toutes les étapes d'élaboration et de trouver une relation entre les propriétés structurales et morphologiques et l'effet du traitement thermique subit des poudres broyées lors de la projection thermique sur les propriétés magnétiques.

Le développement de la thèse va se dérouler en cinq chapitres :

Tout d'abord une petite introduction sur les revêtements élaborés par projection thermique et leurs caractéristiques afin de nous familiariser avec les multiples procédés qui existent.

On enchaîne par un état de l'art sur la projection des particules fine nanostructurées est présentée, cette étude a pour but de mettre la lumière l'évolution de la manière de déposer des poudres ultra fines durant différent moments de l'histoire et les caractéristiques qu'apporte cette technique sur la projection thermique dite conventionnelle.

Le manuscrit se poursuit par un chapitre réservé aux techniques d'élaboration : Premièrement des poudres nanostructurées par broyage mécanique, nous expliquons les principes de fonctionnement du broyage et expliquons ses paramètres. Ensuite vient l'étape de la projection thermique ou elle sera expliquée. En finale la partie caractérisation et étude microstructurale et morphologique sera détaillée ainsi que l'étude magnétique.

Le chapitre quatre sera réservé à l'étude de l'effet de l'affinement des grains et l'ajout du Ni sur les propriétés magnétique et des alliages nanostructurés  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ .

La cinquième partie sera consacré à l'étude des dépôts réalisés par projection thermique à flamme sur les propriétés microstructurales et magnétique.

Nous terminons par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et les perspectives futures.

## CHAPITRE 1

**1. PROJECTION THERMIQUE**1.1. Introduction

La projection thermique est un terme générique désignant un groupe de procédés de revêtement dans lesquels un flux de particules métalliques ou non métalliques séparées est fondu puis propulsé vers un substrat pour former des lamelles étalées qui s'empilent progressivement pour former un revêtement après solidification [4]. Les paramètres de projection, y compris la taille et la distribution des particules, la vitesse, la température, et l'interaction des particules avec le substrat au moment de l'impact, déterminent la microstructure et les propriétés du revêtement au final.

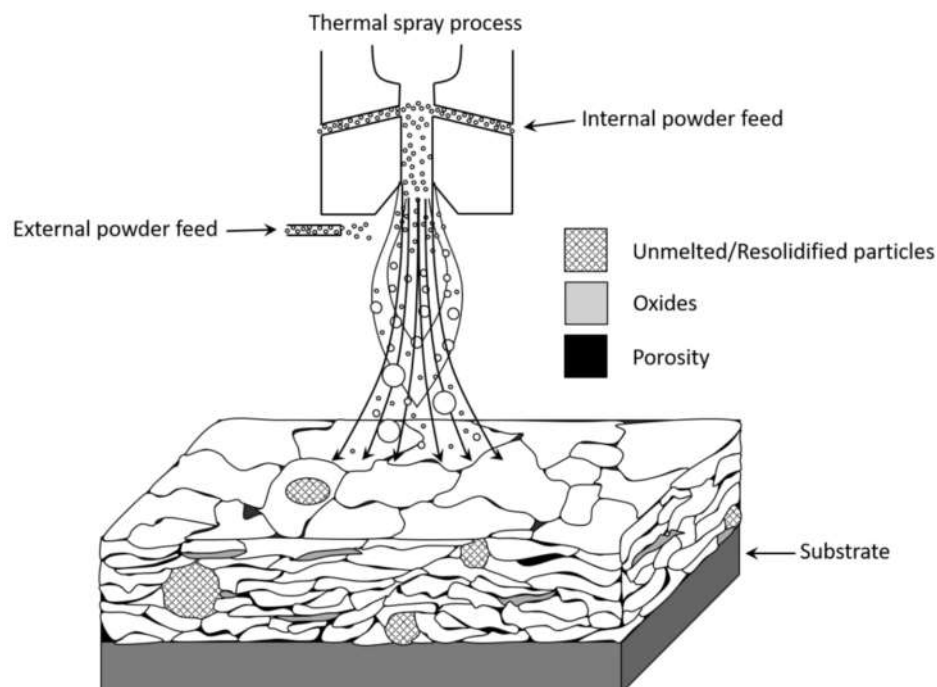


Figure 1.1 : Représentation schématique d'un procédé de projection thermique et les principales caractéristiques des revêtements produits.



la température et la vitesse sont représentées en termes de particules optimisées plutôt que sujette au gaz porteur, il y a une superposition pour la classe de matériau sur le côté droit, et une échelle logarithmique pour la taille des particules est utilisée.

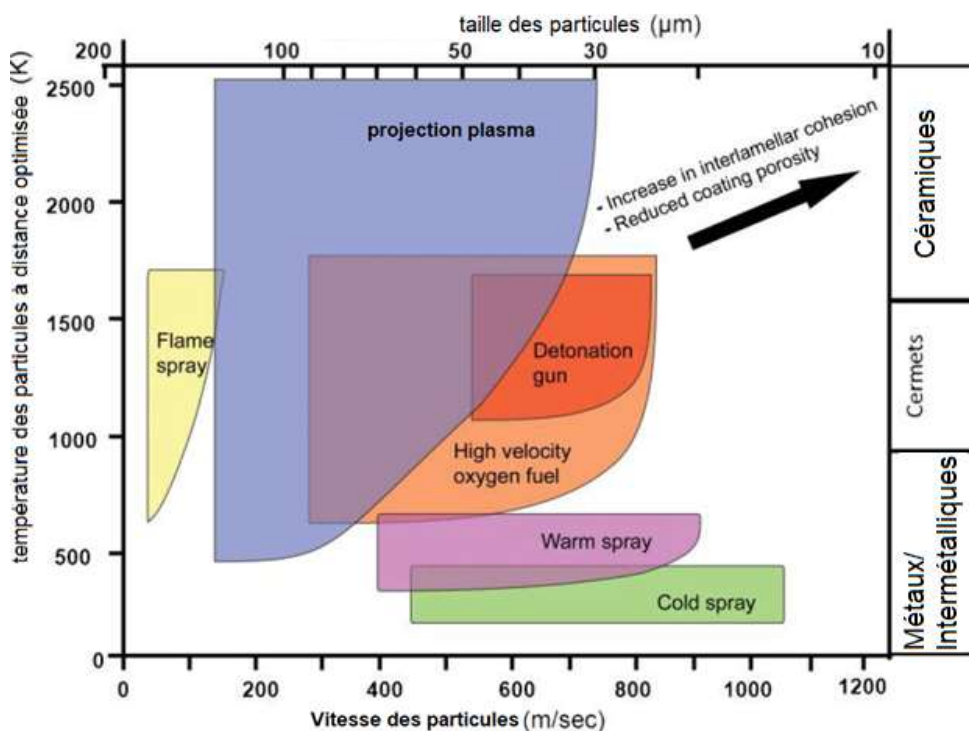


Figure 1.3 : Classification des différents procédés de projection thermique

### 1.2.1. La projection à flamme

Le procédé de projection thermique à flamme était le premier décrit par le brevet de M.U. Schoop en 1912 [7] et représentait la forme rudimentaire du procédé de combustion [8], Dans les torches à flamme classiques, un flux de carburant et d'oxygène est brûlé extérieurement à l'extrémité de la buse tandis que des poudres sont introduites axialement dans la flamme via un gaz porteur inerte ou pas. Le matériau à projeter peut également être sous forme de fils ou de tiges, dans lesquels un gaz porteur n'est pas nécessaire. Ce procédé donne une accélération de particules la plus faible ( $> 200 \text{ m s}^{-1}$ ) car on emploie une torche de type ouvert, non condensé ou les gaz combustibles sont alimentés à basse pression ou la combustion se produit à la pression atmosphérique à l'extérieur de la torche. Les températures de la flamme sont supérieures à 2900 K et peuvent être obtenues en fonction du type de gaz combustible et du rapport oxygène/gaz combustible, le

tableau 1.1 montre que le propane fournit la température de flamme la plus basse tandis que l'acétylène produit la température la plus élevée. La figure 1.4 montre la relation de la température de la flamme par rapport au rapport oxygène/carburant de différents gaz de carburant [9].

Tableau 1.1 : Propriétés du gaz combustible typique pour la projection à flamme

Gaz combustible	Température maximale de la flamme/K	Pouvoir calorifique/MJ m <sup>-3</sup>	Rapport oxygène-carburant requis pour :	
			Température de surface maximale	Stœchiométrie
Propane C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3101	93.2	4·5	5·0
Hydrogène H <sub>2</sub>	3129	10.8	0·42	0·5
Propylène C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3169	27.6	3·7	4·5
Ethylène C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3197	59.5	2·4	3·0
Acétylène C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3433	56.4	1·5	2·5

#### a) Génération de la flamme oxyacétylénique

Le choix du gaz utilisé comme combustible dans le procédé de projection thermique par flamme se fait selon son pouvoir calorifique, la vitesse de propagation et la température maximale atteinte par la flamme. Du fait de sa haute température de combustion comme le montre le Tableau 1.1, l'acétylène est utilisé pour l'élaboration de dépôts métalliques, céramiques et cermets. Tandis que le propane,

le propylène ou methyl-acétylène sont plutôt utilisés pour l'élaboration des dépôts de polymères et la projection des matériaux à bas point de fusion. La Figure 1.4 présente l'évolution de la température de flamme, obtenue avec différents combustibles, pour divers rapports combustible/oxygène.

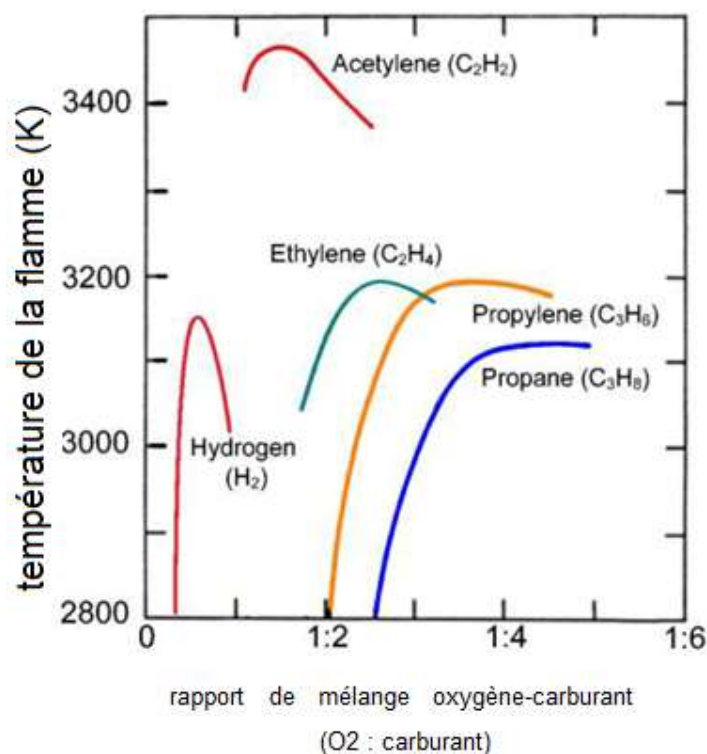


Figure 1.4 : Gaz courants utilisés dans la projection à flamme

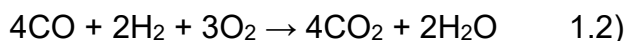
L'efficacité énergétique de l'acétylène est due en partie à l'enthalpie de formation de la molécule C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> qui est de l'ordre de 8,714 kJ/kg, qui est libérée par sa décomposition durant la combustion avec l'oxygène. La combustion totale de l'oxygène avec l'acétylène est réalisée par une réaction incomplète qui se produit entre des quantités molaires presque égales d'oxygène et d'acétylène en formant le monoxyde du carbone et l'hydrogène selon la réaction de l'Équation 1.1.



Étant donné que la température d'inflammation de l'acétylène dans l'oxygène est de 300 °C, il est nécessaire d'avoir une source externe de chaleur pour initier la réaction. On utilise normalement une étincelle produite par un arc électrique ou par

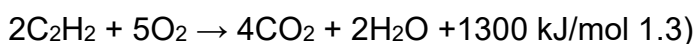
le frottement entre deux corps pour initier la combustion oxyacétylénique. Il en résulte une flamme dans laquelle trois zones se distinguent :

- Une zone de mélange des gaz, qui a l'aspect d'un dard conique éblouissant, produit par le mélange physique de l'oxygène et du combustible et les premières réactions de combustion (Figure 1.5).
- Un dard de couleur bleue produit par la réaction de combustion, avec une température proche de 3200 °C, (cette zone est connue comme zone primaire ou flamme primaire et elle est mise à profit pour le traitement des particules projetées, puisque c'est la zone qui a la plus haute température),
- Et un panache produit par la réaction de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) avec l'oxygène de l'air autour de la flamme primaire, produisant une flamme secondaire ou zone froide avec la présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau selon la réaction spontanée (Équation 1.2). (Cette zone est moins lumineuse que la zone de la réaction primaire).



Lorsque la flamme s'éloigne de la buse du pistolet, sa température diminue, parce que la concentration d'hydrogène disponible pour réagir avec l'oxygène de l'air suivant (Équation 1.2) est plus faible et par conséquent, la chaleur produite par cette réaction est plus faible, comme le montre la Figure I-3. Étant donnée, la dissipation d'énergie dans cette zone de la flamme, les particules peuvent perdre une partie de l'énergie acquise dans la flamme primaire. Par conséquent, il est important de restreindre le temps de séjour des particules dans cette zone.

Conformément à la réaction totale de combustion présentée dans l'Équation 3, 2, 5 moles d'oxygène sont requises pour chaque mole d'acétylène. Cependant, pour produire une flamme neutre, il est nécessaire d'alimenter le pistolet en quantités équimolaires d'oxygène et d'acétylène pour produire la réaction primaire, l'oxygène manquant pour produire la réaction secondaire étant alors pris dans l'air environnant de la flamme.





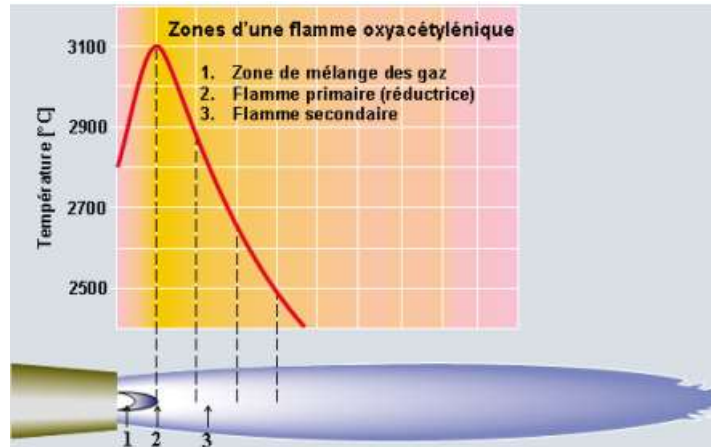


Figure 1.5 : Distribution de la température dans chaque zone d'une flamme oxyacétylénique

L'injection d'un excès d'oxygène par rapport à la quantité équimolaire peut produire une flamme oxydante, où la longueur de la zone chaude augmente et la quantité d'énergie produite par la combustion est plus importante et par conséquent sa température s'élève légèrement. Cela peut favoriser le traitement des particules, mais aussi l'oxydation de leur surface. Ce type de flamme est adapté à la projection des céramiques oxydes.

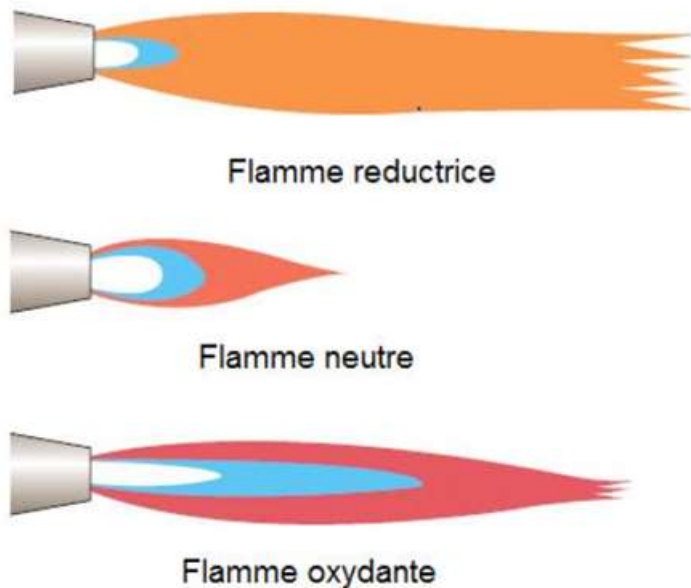


Figure 1.6 : Schéma de différents types de flammes oxyacétyléniques

Par contre la déficience en oxygène peut donner comme résultat une flamme réductrice où il se libère des particules de carbone et la température de la flamme est légèrement plus basse ( $\approx 3050$  °C). L'excès d'acétylène rend la flamme de couleur jaunâtre avec un panache allongé [10]. La Figure 1.6 présente les différents types de flammes oxyacétyléniques.

### 1.2.2. Canon à détonation

Le canon à détonation (D-Gun) est une méthode efficace pour développer des revêtements denses. Une quantité mesurée de poudre est injectée dans le pistolet dans un mélange contrôlé d'acétylène et d'oxygène comme illustré à la Figure 1.5. Le mélange est enflammé et atteint une vitesse d'environ 3000 m/s. Cette vapeur sous l'effet d'une haute pression transmet de l'énergie aux particules qui atteignent une vitesse d'environ 3 à 4 fois la vitesse du son. En raison de la vitesse élevée des particules, elles ont un temps plus court pour accélérer et, par conséquent, de la chaleur est générée qui fait fondre les particules lors de l'opération d'étalement des particules non fondues. Ce procédé de déposition offre une bonne adhésion entre le substrat et le revêtement et une faible porosité [11, 12].

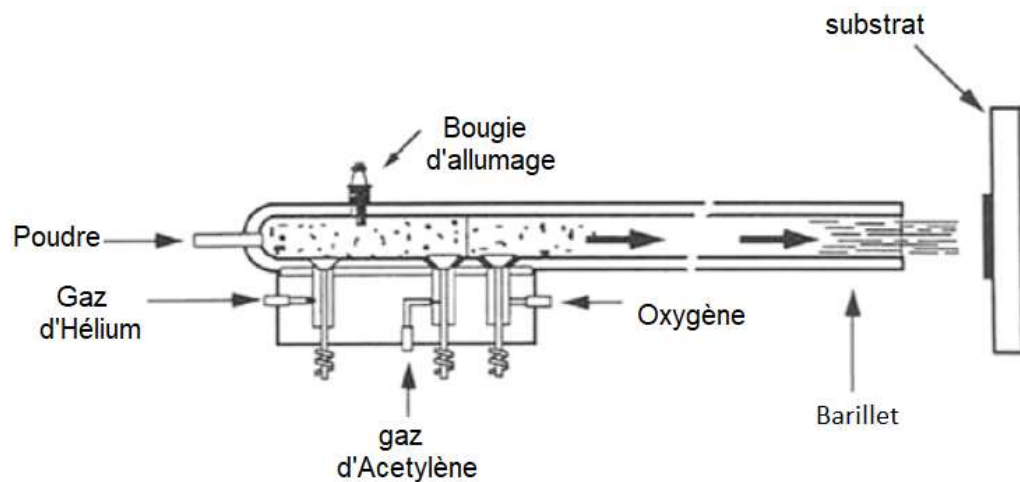


Figure 1.7 : schéma du procédé canon à détonation.

### 1.2.3. Procédé HVOF

à ce jour le procédé HVOF est la technique de projection la plus utilisée pour déposer des revêtements cermet, métalliques ou composite [13]. Les revêtements HVOF sont largement utilisés dans les chaudières et les préchauffeurs, dans l'aérospatiales, il est utilisé aussi pour obtenir des revêtements durs et résistants à l'usure telle que les soupapes, les pompes et les systèmes de tuyauterie [14]. Le HVOF utilise une température de flamme faible et un temps d'interaction court entre la poudre et la flamme, ce qui permet d'obtenir une fraction volumique élevée de carbure et une structure homogène [15]. Les revêtements développés par HVOF ont de meilleures propriétés mécaniques telles qu'une grande microdureté, une grande résistance à l'adhérence, moins de contraintes résiduelles que les autres techniques de projection thermique. La gamme typique d'épaisseur de ces revêtements est de 50  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$ , mais des revêtements plus épais peuvent également être déposés si nécessaire avec certains matériaux et exigences fonctionnelles.

### 1.2.4. Procédé projection à arc

Dans le procédé de projection à l'arc électrique, figure. 1.6 deux électrodes de fil consommable connectées à une source d'alimentation à courant continu de haute intensité sont introduites dans le pistolet et se rencontrent, établissant ainsi un arc entre les extrémités des fils et les fait fondre. Le procédé est écoénergétique parce que toute l'énergie d'entrée est utilisée pour faire fondre le métal. Le métal en fusion est ensuite atomisé et propulsé vers le substrat par un flux d'air. Les taux de projection dépendent principalement du courant de fonctionnement et varient en fonction du point de fusion et de la conductivité du matériau. Les températures du substrat peuvent être très basses, car aucun jet de gaz chaud n'est dirigé vers le substrat. La projection à l'arc électrique peut également être effectuée à l'aide d'un gaz inertes ou dans une chambre à atmosphère contrôlée [16, 17].

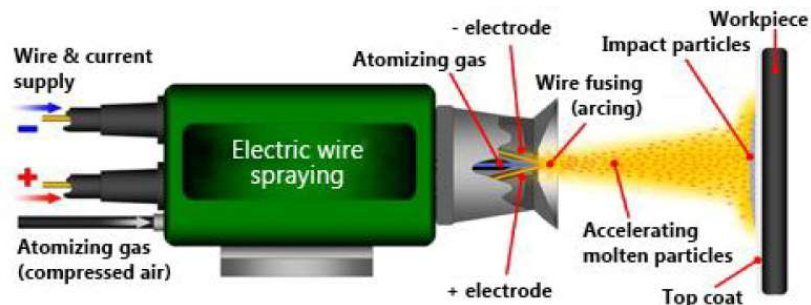


Figure 1.8 : Schéma du procédé de projection à arc fil

### 1.2.5. Procédé projection plasma

Les industries de la fabrication et de la production utilisent le plus largement des composants en acier qui devraient présenter une résistance élevée ainsi qu'une résistance à l'érosion et à la corrosion. Pour améliorer ces propriétés, la surface est recouverte de différents types de revêtements protecteurs qui peuvent être déposés par n'importe quelle méthode, l'une d'eux est la projection plasma. Ce procédé implique un flux de gaz entre deux électrodes. Un arc est initié entre ces deux électrodes par décharge à haute fréquence. Cet arc ionise le gaz et crée un plasma gazeux à haute pression. Ce procédé de dépôt a une force d'adhérence pour les revêtements de YSZ de 25,35 MPa à 38,21 MPa [18], et l'épaisseur du revêtement peut varier de 50  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$ . La valeur de porosité de la projection de plasma est plus élevée que d'autres techniques de projection thermique comme le HVOF et le D-Gun [19, 20].

### 1.2.6. Projection à froid

Le procédé de projection à froid a été découvert au milieu des années 1980 [21]. Il a été établi que lorsqu'un jet de gaz supersonique chargé de particules dirigé sur une surface solide, au-dessus d'une vitesse minimale, il s'en suit une abrasion causée par les particules métalliques puis suit l'adhérence de ces dernières [22]. Les particules d'un diamètre d'environ 1 à 50  $\mu\text{m}$ , se déforment et, par la suite, un revêtement se constitue sur le substrat. Et pour établir un revêtement plus renforcé une augmentation de la température des gaz est souvent nécessaire [23, 24].

La caractéristique la plus distinctive du procédé de projection à froid est la capacité de produire des revêtements dont la température du gaz préchauffé se

situe entre 0 et 800 °C, une plage inférieure à la température de fusion des particules [25]. Par conséquent, les effets nocifs de l'oxydation à haute température, de la décarburation, de la fusion, des contraintes résiduelles, du dégagement de gaz et d'autres problèmes associés aux procédés de projection à chaud [26] sont réduits. La répartition granulométrique de la poudre est également importante et celle variant entre 10 et 40  $\mu\text{m}$  sont privilégiées pour obtenir des revêtements denses [27].

Le mécanisme par lequel les particules à l'état solide se déforment et se lient, à la fois au substrat et entre elles-mêmes, n'est pas bien compris. Au cours de la projection à froid, pour accumuler un dépôt par impacte successive de particules à grande vitesse sur un substrat, une déformation plastique est nécessaire. Les caractéristiques de vitesse élevée et de basse température de traitement limitent considérablement la réaction des particules projetées avec les espèces de gaz de l'atmosphère, ce qui entraîne des changements négligeables de la composition des matériaux de revêtement, comme l'oxydation des matériaux métalliques. En outre, la faible température des particules favorise également l'élimination de l'effet de détérioration induit par la fusion sur la microstructure des dépôts, telle que la croissance des grains, et donc éventuellement la rétention de la microstructure des matériaux projetés. Par conséquent, le procédé de projection à froid offre la possibilité de conserver la même microstructure que celle des poudres projetées.

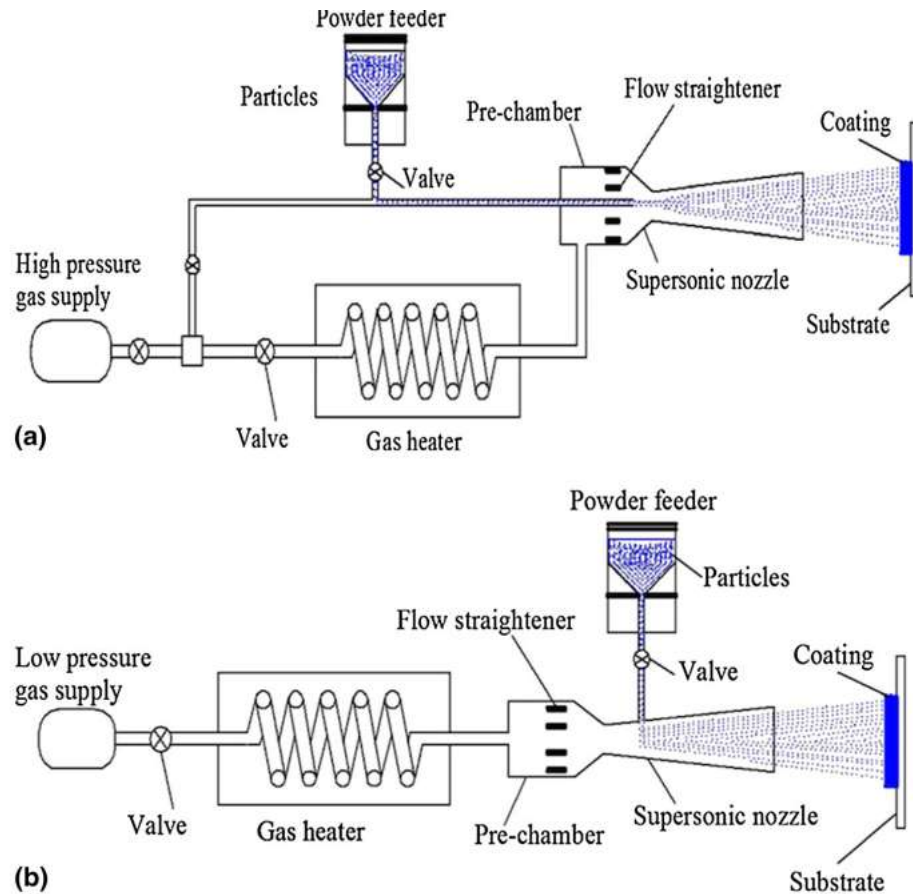


Figure 1.9 : Présentation schématique des procédés cold spray a) projection à haute pression, b) projection à basse pression

### 1.3. Matériaux de projection

Les propriétés d'un revêtement par projection thermique sont fondées sur ses caractéristiques de microstructure, et celles-ci dépendent à la fois du matériau et de la méthode de déposition. Les matériaux ayant des propriétés chimiques identiques peuvent donner des revêtements aux propriétés complètement différentes. L'une des principales raisons du nombre de produits différents ayant une chimie similaire est les différentes exigences de conception imposées par le fabricant d'équipement [28].

Les propriétés des matériaux peuvent être affectées par le processus de fabrication comme la taille des particules, la pureté, la structure cristallographique et la forme des particules. Ces différences peuvent influencer les performances du revêtement et le prix du produit final. Par exemple, les poudres conçues avec des

distributions de particules étroites ou très fines bien qu'elles offrent des performances remarquables et sont généralement plus coûteuses car les rendements de fabrication sont généralement plus faibles. L'utilisateur doit déterminer les caractéristiques les plus importantes pour une application particulière et équilibrer les aspects commerciaux du dépôt d'un revêtement par rapport à ses avantages techniques. Le résultat est que les principaux fabricants ont un large choix de matériaux de projection thermique en inventaire.

Les types de matériaux destinés pour la projection thermique pour des applications de grande étanchéité, les revêtements de barrière thermique (TBC), la résistance à l'usure, et la récupération et réparation des pièces. Les matériaux consommables peuvent être classés selon plusieurs caractéristiques.

### 1.3.1. Les abrasables

Les abrasables assurent une fonction d'étanchéité dans les applications de frottement à grande vitesse dans lesquelles un dégagement presque nul entre les pièces mobiles est requis. Ils ont été introduits dans les années 60 comme solution au problème d'étanchéité entre les rotors et stators dans les turboréacteurs d'avion. Les revêtements abrasables sont conçus pour être sacrifiés en cas d'un contact vis-à-vis comme dans le cas des aubes de réacteurs avec la paroi ou les rotors avec les bagues. Cela améliore l'étanchéité dynamique entre les composants rotatifs et stationnaires, et améliorera ainsi le rendement des moteurs et réduit la consommation de carburant [29]. Les abrasables comprennent des matériaux comme :

- les polymères (gomme de silicone, résine époxy, etc.), qui sont déposés au niveau des étages fonctionnant à une température inférieure à 200°C ;
- les composites à matrice métallique MMC (fibres Al-Si, Ni, etc.) et lubrifiant solide céramique (ex. graphite, nitrure de bore) ou polymère (ex. polyester, polyamide, acrylique), qui sont déposés par projection thermique plasma au niveau des étages fonctionnant à basse ou moyenne température (en deçà de 500°C), et au frottement contre des aubes en acier, ou en alliage de Titane ou de Nickel ;

- les alliages métalliques de type Ni-Cr-Al-Fe ou Ni-Cr-Al-Co avec lubrifiant solide (bentonite, nitrure de bore, polyester, etc.), qui sont adaptés aux hautes températures, à l'atmosphère corrosive et au frottement contre les aubes de turbines ;

- les composites à matrice céramique (ex. zircone) qui constituent une barrière thermique capable de préserver l'intégrité du carter de turbines face aux gaz chauds issus de la combustion [30, 31].

### 1.3.2. Métaux purs, alliages et cermets

Les métaux purs, alliages et cermets améliorent les propriétés de surface, la résistance à la corrosion, à l'oxydation, la résistance à l'abrasion, la résistance électrique et le blindage. Ça comprend différents matériaux notamment le cuivre, l'acier inoxydable, le molybdène, le nickel-aluminium, l'inconel, et le MCrAlY (avec M = Ni ou Co) et les mélanges d'oxydes métalliques comme l'alumine et le chrome nickel [32].

### 1.3.3. Carbures

Les carbures améliorent la dureté de la surface et ajoutent de la résistance à l'usure. Ils comprennent le carbure de tungstène-cobalt, le carbure de tungstène-cobalt chrome, le chrome de nickel-chrome carbure, et les mélanges de carbures et d'alliages autofendants. La capacité de disperser les carbures dans une matrice métallique de Ni ou de Co permet de concevoir des dépôts d'une dureté et une ténacité entre 1000-2000 e 7 à 25 MPa m<sup>0,5</sup> respectivement. Ces carbures sont généralement produits par frittage en phase liquide et projeté par HVOF, avec cette technique on peut produire des dépôts denses avec peu de décarburation dont souffrent ce type de matériau en raison du court temps de vol des particules dans la flamme [33, 34].

### 1.3.4. Céramique

Les céramiques produisent des surfaces qui résistent à l'oxydation, à l'abrasion, à l'usure de contact, à la corrosion à haute température, ils fournissent aussi une isolation thermique ou électrique. Et ça comprend l'oxyde d'aluminium,



l'oxyde de chrome, oxyde de titane, l'alumine 13% TiO<sub>2</sub>, et l'oxyde de zircon stabilisé au CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CeO<sub>2</sub> [35]. Le procédé le plus adéquat pour déposer ces matériaux et la projection plasma à cause de leur point de fusion élevé et sous forme particules aggloméré en raison de leur faible densité [36].

#### 1.3.5. Alliages autofondants

Les alliages et mélanges autofondants produisent généralement des revêtements denses qui se lient métallurgiquement avec le substrat. Ils forment des revêtements de protection non poreux résistants à l'abrasion, à la cavitation, à l'érosion des particules et à la corrosion. Le Nickel Cobalt Chrome-Bore-Silicium-Carbone et mélanges de carbure sont des exemples de ces types de systèmes de matériaux. Des éléments tels que le silicium aident à abaisser le point de fusion, tandis que des éléments tels que le carbone et le bore agissent également pour contrôler la dureté.

#### 1.3.6. Polymères

Les polymères sont spécifiés par leur chimie, leur morphologie, leur poids moléculaire, leur indice d'écoulement en fusion, la taille des particules et leurs caractéristiques de chauffage/refroidissement lors de la fusion pendant le temps de vol. Les thermoplastiques susceptibles d'être projetés thermiquement sont le polyéthylène (PE), les copolymères PE, les polyesters, le nylon, les fluoropolymères, le méthacrylate de polyméthyle (PMMA), l'éthérétone de polyester (PEEK) et le sulfure de poly-phénylène (PPS). Les polymères présentent l'avantage de réduire les coûts des matériaux et des traitements, Les domaines d'application appropriés comprennent les applications de résistance chimique et l'étanchéité et les applications à faible friction à cause d'une dureté relativement faible, [37]. Les revêtements à base de polymères et à base de silicium ont une stabilité thermique et une résistance chimique plus élevées que la plupart des revêtements organiques. De plus, ils produisent des matériaux céramiques lorsqu'ils sont soumis à des procédés thermiques, chimiques et/ou radiatifs ce qui peut augmenter les propriétés mécaniques [38].

### 1.3.7. Fils de projection thermique (arc et combustion)

Les fils de projection thermique (arc et combustion) sont conçus pour la restauration dimensionnelle des pièces, les revêtements esthétiques et les revêtements anticorrosion. Les types de matériaux comprennent le zinc, l'aluminium et le nickel-aluminium [39].

Une autre catégorie de fil est les fils fourrés ou cordon l'extérieur de ces produits est constitué d'une matrice métallique tandis que l'intérieur peut contenir du WC10Co4Cr, WC-12Co ou du Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr, cette méthode offre une microdureté une résistance à la rupture et la résistance à l'usure érosive au surfaces revêtues. Ces fils maniables et souples sont appliqués au moyen de la projection à flamme et. L'intérêt des cordons et fils fourrés réside dans les dépôts des surfaces internes telles que les pipes et tuyaux, les boîtiers de pompe, etc..., ce sont des zones généralement inaccessibles pour la HVOF ou à arc. En outre, en utilisant la projection à flamme avec fil fourré ou cordon, il est possible d'obtenir des revêtements composites de haute qualité à un coût inférieur [40].

## 1.4. Procédés de fabrication des consommables

Il existe de nombreuses méthodes de fabrication des matériaux destinés pour projection thermique. Chaque technique a des implications sur la phase et les caractéristiques de la poudre et, par conséquent, sur la microstructure et les propriétés du revêtement. Certaines de ces méthodes combinent deux procédés ou plus. La clé est de mettre au point une méthode de fabrication qui permet de déposer des matériaux de façon économique avec une constance et fiabilité dans les performances des revêtements.

### 1.4.1. Séchage par atomisation

Une Solution, ou une boue d'un ou plusieurs matériaux fins d'une taille de (1-10 µm) est atomisé à travers une buse fine et pulvérisé dans une chambre chauffée jusqu'à 400 °C. Les particules séchées sont sphériques et poreuses, dimensionnées dans la gamme de 5 à 250 µm. Les poudres fines (1-10 µm) peuvent être agglomérées à l'aide d'un liant et d'un séchage par atomisation. Cela crée une particule composite sphérique, fluide et relativement peu coûteuse.

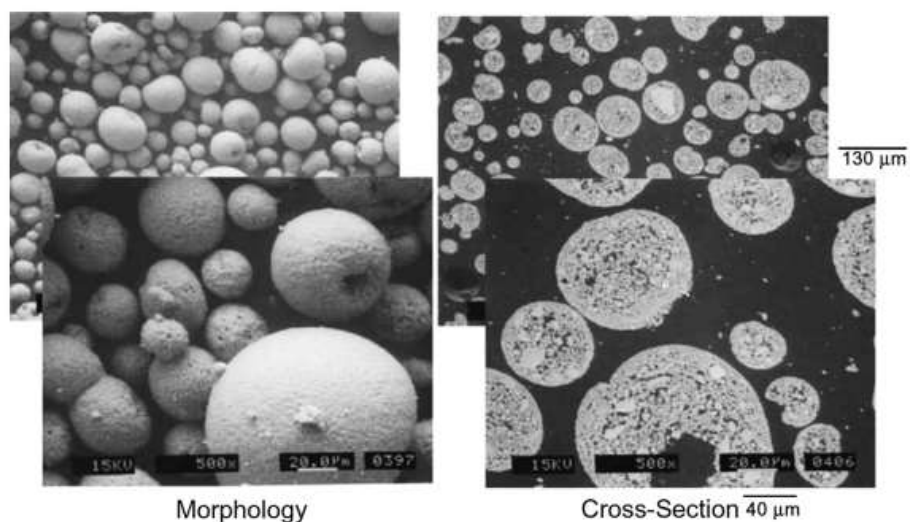


Figure 1.10 : Photo MEB et photomicrographie transversale de la poudre YSZ élaboré par atomisation.

Les poudres séchées par atomisation sont ensuite classées par criblage et/ou séparation cyclonique. Figure 1.8 est une photomicrographie transversale et SEM d'une céramique séchée par atomisation.

#### 1.4.2. Densification au plasma

Il s'agit d'un procédé par lequel une poudre agglomérée est injectée dans un plasma de haute énergie et fondue. Les gouttelettes fondues sont atomisées dans une chambre refroidie à l'eau et recueillies pour le tamisage. La densification plasma allie les particules agglomérées en une poudre dense et homogène. Ces poudres densifiées produisent des revêtements de qualité supérieure nécessaires dans l'industrie des turbines. La poudre sphérique à cœur creux combine les avantages de fluidité des matériaux sphérique produits par séchage par atomisation avec l'avantage alliant des matériaux produits par fusion [41].

#### 1.4.3. Enrobage chimique et mécanique

Les procédés d'enrobage mécanique utilisent un liant organique pour « coller » de petites particules à une plus grosse particule. Une boue constituée d'un liant, le matériau consommable, un élément de l'enrobage et de l'eau qui sont mélangés dans une chambre chauffée. L'enrobage chimique est le procédé de réduction des sels ou tout autre procédé de réaction chimique breveté pour former

une couche continue d'environ 2 à 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur un noyau métallique ou non métallique.

#### 1.4.4. Frittage

C'est un processus où la chaleur et la pression font fusionner des particules entre elles comme WC-Co et oxydes métalliques. Les propriétés de densité et d'écoulement du matériau varient en fonction de la relation temps-température pendant le traitement du matériau.

#### 1.4.5. Mélange de poudres

Le mélange mécanique est une méthode simple et peu coûteuse utilisée pour produire des poudres multicomposantes. Ça consiste à mélanger les poudres sans favoriser une liaison ou un alliage entre les composants. La taille et la forme des particules du mélange conserveront leurs qualités élémentaires, ce qui mènera à des interactions individuelles lors de la projection et une microstructure de revêtement inhomogène.

La Figure 1.9 montre une section transversale de revêtement projeté par plasma atmosphérique avec des poudres élémentaires mélangées comme charge d'alimentation. Il révèle les contrastes d'imagerie qui découlent des différences de nombre atomique des éléments individuels qui sont en état élémentaire ou en état oxydé. Le mélange est donc une méthode efficace pour mélanger les poudres pré-alliées afin d'améliorer leurs propriétés individuelles, mais n'est pas une voie recommandée pour la projection thermique [42].

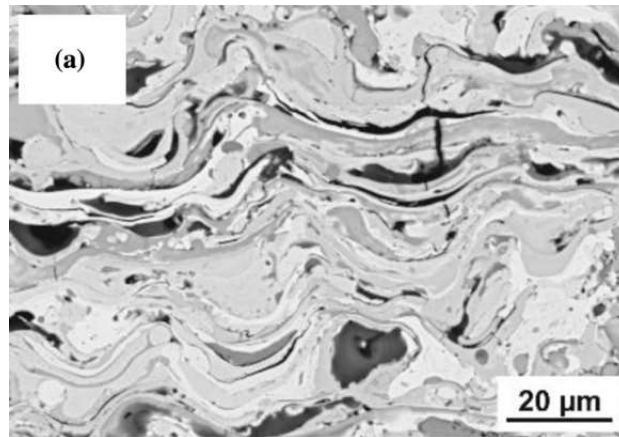


Figure 1.11 : microstructure hétérogène d'un revêtement élaboré par plasma atmosphérique généré à l'aide de poudres élémentaires mélangées.

#### 1.4.6. Atomisation à gaz/eau

Cette méthode est utilisée pour produire diverses poudres thermiques métalliques. Les métaux sont combinés et fondus dans un four à induction, acheminés par une buse dans le réservoir d'atomisation pour former de fines gouttelettes, refroidis par des fluides à haute pression (gaz ou eau) et recueillis dans une chambre refroidie par eau. Les matériaux atomisés au gaz sont généralement plus propres, sphériques et contiennent moins d'oxygène. Par contre ceux atomisés à l'eau sont moins coûteux à fabriquer et, dans certains cas, leur forme est plus irrégulière. Il y a généralement plus d'impuretés avec des produits atomisés à l'eau.

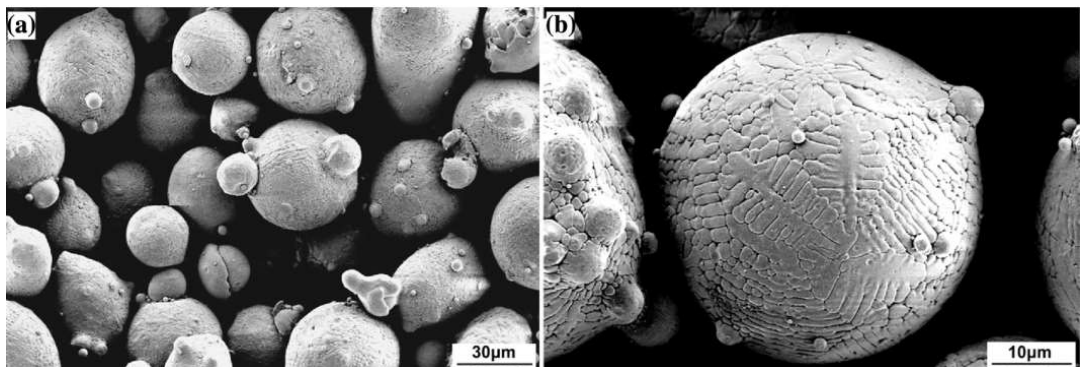


Figure 1.12 : Particules atomisées au gaz présentant (a) une morphologie sphérique et des particules satellites, et (b) une croissance dendritique.

#### 1.4.7. Fusion et concassage

Les matériaux céramiques sont généralement fusionnés à l'aide d'un four à arc ou à induction. Le concassage est possible et principalement utilisé pour la céramique et les métaux fragiles. De grands blocs ou tiges de matière première moulés sont écrasés ou concassés par une force mécanique produisant des particules de forme angulaire et irrégulière. Les particules concassées d'une taille allant de 10 à 44  $\mu\text{m}$  peuvent être utilisées telles qu'elle ou broyées à des tailles plus petites ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ). Le broyage peut se faire à l'aide de tiges, de billes ou d'un lit fluidisé. Lors de l'utilisation de broyages à billes ou à tige, il faut faire attention à ce que le produit fini ne soit pas contaminé. Des exemples de matériaux produits par ce procédé est l'alumine et les spinelles.

#### 1.4.8. Broyage mécanique

Ce procédé est similaire à l'enrobage mécanique, sauf qu'il n'y a pas de liant organique. L'énergie mécanique fait adhérer les fines particules à des particules plus grosses. Habituellement, des billes sont utilisées pour provoquer le soudage mécanique des deux matériaux.

En utilisant cette approche de fabrication des poudres élémentaires pures avec une densification par frittage, il est possible d'obtenir relativement facilement des matériaux denses. Cette méthode de fabrication comporte un certain nombre d'avantages, tels que la production de matériaux nanogranulés, de composites à matrice métallique ou céramique avec l'absence de problèmes de ségrégation. Une excellente combinaison de propriétés mécaniques sont obtenues avec de grandes propriétés mécanique et une dureté accrue. Le résultat d'une telle bonne combinaison de propriétés peut être associé à un raffinement extrême des grains induites par le processus de mécanosynthèse et l'effet de distorsion dans réseau cristallin couplé au renforcement des particules dur [43].

### 1.5. La fonction d'un revêtement et ses applications

Les applications des procédés de projection thermique sont très variées dans tous les secteurs industriels. Les procédés de projection thermique sont faciles à

utiliser, peu coûteux à utiliser et ont des attributs qui sont bénéfiques pour les applications dans diverses industries. Les applications comprennent les revêtements pour la prévention contre l'usure, la restauration dimensionnelle, l'isolation thermique, la résistance à la corrosion, la résistance à l'oxydation, les dépôts de lubrification, les actions abrasives, les joints, les environnements biomédicaux, les propriétés électromagnétiques...etc., et la fabrication de pièces, de composants comme des anodes de piles à combustible [44] et des matériaux nanostructurés.

#### 1.6. Caractéristiques des dépôts projetés

La caractéristique fondamentale de tout revêtement par projection thermique est sa microstructure lamellaire formée par la solidification rapide de gouttelettes en fusion et la cohésion entre les lamelles. La formation de cette microstructure lamellaire est un processus hasardeux et est associée à différents traitements telles que la taille des particules, la nature du matériau projeté, la température de la flamme et la vitesse des particules. Le taux d'aplatissement peut être dérivé des dimensions des lamelles et dépendre de la méthode de projection [45]. Une microstructure typique de projection thermique est illustrée à la figure 1.11. En raison des interactions cumulatives dans le jet de projection, des caractéristiques qui peuvent affecter les performances du revêtement telles que les dimensions des lamelles, la taille des pores, la densité des fissures peuvent être générés.

La principale caractéristique de la projection est la possibilité de création d'oxydes pendant la période de vol ou pendant l'étalement et la solidification des gouttelettes [46]. Les oxydes métalliques sont emprisonnés dans le revêtement et influent sur les propriétés mécaniques et les autres caractéristiques de performance du revêtement.

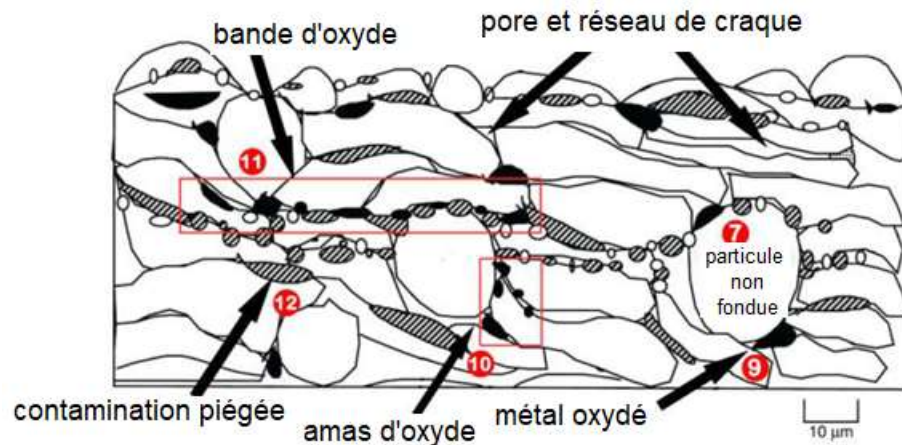


Figure 1.13 : Schéma d'un revêtement par projection thermique

On note aussi l'existence de particules non fondues qui sont généralement classées comme éléments d'impureté. Ces impuretés ont une forte influence sur le comportement du revêtement en raison de leurs caractéristiques microstructurales différentes. En effet ces particules non fondues demeurent dans les revêtements même dans la projection plasma qui a une température de 12000 K. Elles persistent en raison de la fusion insuffisante pendant le temps de vol des particules dans le jet plasma et créent souvent des phases fragiles comme dans les revêtements CoNiCrAlY. Elles induisent des microfissures le long des particules non fondues et les phases fragiles. Les pores préexistants et le mauvais collage des particules non fondues peuvent déclencher des micro-craques et initier la rupture des dépôts sous les contraintes mécaniques [47].

La présence d'impuretés dans les revêtements réduit notamment les performances de ces derniers en matière de rétention de la chaleur, des études menées par des chercheurs ont indiqué que la diminution de la teneur en impuretés peut améliorer la stabilité à haute température du revêtement 7YSZ élaboré par projection plasma d'air. La teneur en impuretés de la poudre projetée peut affecter la stabilité de la microstructure à haute température du revêtement. et la diminution de la teneur en impuretés peut améliorer la capacité de rétention de la microstructure à haute température [48].

La teneur en impuretés, la taille des grains, joints de grains, etc., tous ces facteurs combinés influencent la stabilité à haute température des matériaux à base



de zirconium. S. Paul [49] a comparé les revêtements Y-PSZ avec diverses teneurs en impuretés, même une faible teneur en impuretés, tend à une réduction significative des taux de frittage et réduit la stabilité de la phase à haute température, ils ont montré également une rigidité plus faible et une conductivité thermique plus élevée pour le revêtement avec un revêtement avec la présence d'impureté dans de hautes températures prolongé.

Mais avant tout la performance d'un revêtement est dictée par son adhérence au substrat sous-jacent. Ainsi, L'adhérence est la propriété la plus importante d'un système de revêtement/substrat car elle détermine la durabilité et la longévité de l'ensemble du système. Les mécanismes d'adhérence du revêtement peuvent être classés en :

(a) adhérence interfaciale dans laquelle les forces d'adhérence sont centrées autour d'une interface mince bien définie ;

(b) l'adhérence interdiffusion dans laquelle le revêtement et le substrat se diffusent l'un dans l'autre avec une région interfaciale plus épaisse ;

(c) l'adhérence de la couche intermédiaire dans laquelle le revêtement et le substrat sont séparés par une ou plusieurs couches de matériaux de compositions chimiques différentes ;

d) une adhérence par accrochage mécanique dans laquelle l'interface revêtement/substrat est relativement rugueuse [8].

Parmi ces classes d'adhérences, l'interdiffusion et l'accrochage mécanique présentent habituellement une résistance plus élevée par rapport aux deux autres. De plus, la résistance à l'adhérence d'un revêtement sur un substrat est également fonction de nombreuses autres variables, comme le gradient thermique et élastique entre le revêtement et le substrat, l'épaisseur du revêtement et la présence de défauts à l'interface ou à proximité [50]. La majorité des études discutent de l'importance de la force d'adhérence des revêtements sur le substrat. Cependant, l'effet des paramètres de fonctionnement et de projection sur la force d'adhérence est rarement abordé. On peut noter en outre que l'effet de l'influence des paramètres de projection sur l'adhésion des revêtements n'est pas souvent abordé. Misra et al. [51] Ont abordé cette thématique en variant des paramètres tel que de

la distance et l'énergie du jet de plasma sur un dépôt d'alumine sur un substrat en acier inoxydable 316 L. Les revêtements développés à 20 kW et à une distance de 120 mm présentent une résistance d'adhérence la plus élevée (10,0 MPa), il faut dire qu'un faible pourcentage de porosité de 9,0 % y a aidé, une rugosité la plus faible (7,02  $\mu\text{m}$ ) et une dureté la plus élevée (730 HK). Étant donné que la résistance à l'usure est fortement influencée par la dureté des revêtements, ces derniers ont été étudiés pour élucider le comportement tribologique des revêtements d'oxyde d'aluminium projetés par plasma. L'adhérence de ces revêtements a révélé l'importance de cette dernière sur les propriétés tribologiques des dépôts réalisés par projection plasma.

Pour y remédier aux problèmes de l'adhérence des dépôts sur le substrat, une sous couche d'accrochage est souvent effectuée avant de déposer le revêtement. Elle a pour but de créer une rugosité élevée pour obtenir une adhérence appropriée de la couche de finition [52]. Elle crée aussi une interface qui lie les deux dépôts par la création de liaisons chimiques telles que des spinelles [53].

## 2. DEPOTS NANOSTRUCTURES

### 2.1. Matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés sont considérés comme des matériaux dont la taille est inférieure à 100 nm dans au moins une dimension. Ils sont potentiellement attrayants par leur amélioration des performances d'ingénierie, sur la base des améliorations de leurs propriétés physiques et mécaniques intrinsèques causées par un effet de surface ou un effet d'interface beaucoup plus élevé [54]. La raison sous-jacente est que les tailles de particules, grains ou domaines sont réduites de 100.

### 2.2. Propriétés de dépôts nanostructurés

En raison de la fraction volumique des interfaces internes, les revêtements nanostructurés affichent de meilleures propriétés que les revêtements conventionnels microstructurés. Les dépôts nanostructurés devraient présenter une augmentation notable de la stabilité dimensionnelle, une diffusion thermique plus faible, une dureté et une ténacité plus élevées en raison de leur taille de grains plus fines, une meilleure résistance à l'usure en raison de la dureté plus élevée et de la plasticité suite au mécanisme de glissement des grains qui change le mécanisme de rupture et d'enlèvement des matériaux [55]. En général, les revêtements nanostructurés ne sont pas nécessairement plus durs que les revêtements conventionnels, mais ils ont tendance à être beaucoup plus durs. Cela s'explique par l'effet d'arrêt des fissures. Dans les revêtements conventionnels élaborés par projection thermique, les fissures ont tendance à se propager le long des zones interlamellaires à cause de la faible adhérence entre ces dernières. Pour les revêtements nanostructurés, la cohésion entre les lamelles est généralement

meilleure et le revêtement est plutôt homogène avec des tailles dans la plage de 100 nm, donc la propagation des fissures est limitée.

### 2.3. Dépôts nanostructurés par poudres microstructurés

La possibilité déposer des revêtements nanostructurés par projection thermique est le résultat d'un énorme effort de recherche qui a abouti à un nombre considérable d'applications et de solutions industrielles. La caractéristique la plus importante de ces matériaux réside dans sa dureté, sa résistance à l'usure et sa résistance à la corrosion apportée à aux substrats dépourvus de ces caractéristiques. Le fait de fournir des propriétés mécaniques améliorées aux matériaux ductiles, assure une durée de vie accrue de ces matériaux. En outre, les caractéristiques des technologies permettent de former des surfaces protectrices par un procédé de fabrication économique et rapide, facilitant la mise à l'échelle du produit final. Il en existe plusieurs méthodes d'obtenir des revêtements nanostructurés on dénombre parmi elles les suivantes :

#### 2.3.1. Recristallisation après projection à Haute vitesse

des études récentes montrent que la déformation plastique intensive des gouttelettes entraîne divers types de changements de microstructure, tels que la densification des dépôts [56, 57], le développement de contraintes résiduelles [58], l'augmentation significative de la densité de dislocation liée au durcissement [59, 60], un affinement du grain [61, 62], des transformations de phase [63] et des amorphisations localisée [64, 65]. Il est essentiellement nécessaire de comprendre tous ces mécanismes de l'évolution de la microstructure induits par l'impact pour concevoir et créer un dépôt avec des microstructures souhaitables, car ces phénomènes d'influence significativement les propriétés et les performances des revêtements.

La déformation extrême lors de l'impact supersonique peut facilement conduire à un raffinement du grain, notamment par recristallisation dynamique (SRX) [66]. Ici, l'évolution granulométrique induite par la recristallisation dynamique tient compte du fait que l'évolution de la taille des grains est étroitement liée à trois

paramètres essentiels que sont la déformation, la vitesse et le taux d'aplatissement et la température [67, 68].

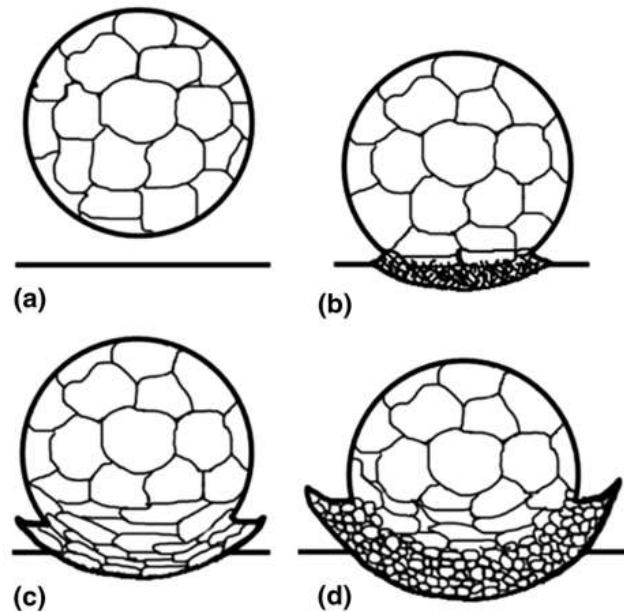


Figure 2.1 : Evolution schématique d'affinement du grain par des phénomènes de restauration dynamique

Xu et al. [69] ont produits une couche nanostructurée d'une épaisseur allant jusqu'à 60  $\mu\text{m}$  de Mg–Gd–Y à l'aide d'un nouveau procédé appelé HVOF-SMB (HVOF à bombardement supersonique de particule micrométrique). Les résultats ont montré que les grains constituant le revêtement ont subi un affinement par déformation plastique sévère (SRX) en trois étapes fondamentales, Un maillage dominant la déformation plastique tend à diviser les gros grains en plaquettes plus fines au stade initial, des défauts d'empilement sont générées et des glissements de dislocations s'activent entraînant la densification de ces dernières et subdivisent davantage les plaquettes en sous-microstructures. La conséquence de ces phénomènes, une nanostructure homogène avec une taille de grain d'environ 10 à 20 nm qui se forme par recristallisation dynamique qui peut être associé à la température induite par les frictions internes des lamelles lors de la déformation par aplatissement, à la vitesse de déformation et à l'étendue de la déformation dans la couche de surface la plus élevée.

Cetegen et al. [70] ont étudié le dépôt de multicouches  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  par ondes détonantes formés à partir de poudres conventionnelles et nanostructurées par D-

Gun. Les couches alternées des revêtements développés à partir de poudres microstructurés contiennent des zones nanostructuré partiellement fondu. Les auteurs ont évalué que la microdureté dans le revêtement présente des valeurs élevées et faibles pour les couches conventionnelles et les couches nanostructurées respectivement.

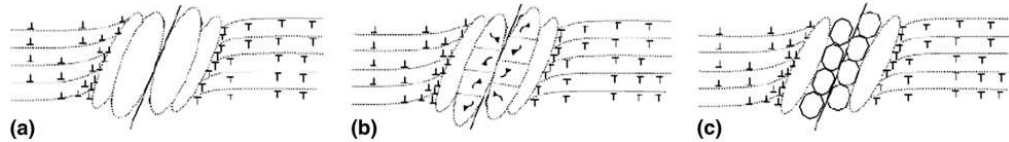


Figure 2.2 : affinement par déformation plastique sévère lors de la projection à haute vitesse

Semenov et Cetegen [71] ont étudié le dépôt de revêtements nanostructurés  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  par ondes détonantes. Des expériences ont été menées avec des poudres conventionnelles (Metco 130) dont la distribution granulométrique se situe entre 10 et 120  $\mu\text{m}$ . Il a été constaté que les sections transversales des revêtements contenaient des régions avec des dimensions de plusieurs centaines de nanomètres. En raison des basses températures et des vitesses élevées atteintes par les particules dans le processus de détonation, la structure du revêtement est très différente de celles obtenues dans le dépôt de plasma. Les résultats de la modélisation du mouvement des particules et de la chaleur suggèrent que les particules de poudre de différentes tailles sont accélérées et chauffées à des taux différents dans le processus de détonation. Les petites particules sont accélérées plus rapidement et atteignent des températures plus élevées que les particules de grande taille. Par conséquent, les grosses particules ne subissent pas d'affinement parce qu'elles n'atteignent ni vitesse ni température nécessaire. Par contre les couches inférieures du revêtement qui sont composées de petites particules subissent une fusion importante. Les auteurs ont constaté que les portions non fondues contiennent une nanostructure importante. Pour chaque échantillon, des valeurs de dureté plus élevées ont été trouvées dans les couches inférieures du revêtement constituées de régions affinées. Les revêtements de détonation Metco 130 ont montré une grande microdureté supérieures de 30 à 60 % à celles des revêtements plasma en utilisant les mêmes poudres.

### 2.3.2. Traitement post projection

D'autres technologies de traitement a posteriori peuvent aussi être utilisées pour affiner la microstructure des revêtements ainsi que de contrôler sa structure après projection thermique. Par exemple, pour un dépôt de céramique constitué de d'Alumine-Zircone projeté par projection plasma, suivi d'un traitement de frittage par plasma d'arc post projection peut induire une recristallisation, alors qu'en même temps, une pression uniaxiale de 80 MPa est appliquée à la surface. Après un tel traitement, les dépôts se recristallisent en fines grains et montrent une très faible porosité ouverte. Il s'en suit un durcissement élevé et une résistance à la flexion considérablement accrue. La microstructure produite est mieux décrite comme un nanocomposite avec de petits cristallites noyées dans une matrice amorphe [72].

Dans d'autres cas [15], les effets d'une compression isostatique à chaud sur un revêtement de Ti6Al4V ont démontré une microstructure plus dense ainsi qu'un affinement de grains qui ont permis alors de justifier une amélioration de la microdureté du matériau. Par ailleurs, l'effet du temps du traitement sur la microstructure, la microdureté et la ténacité du revêtement ont démontré des effets significatifs [73].

### 2.3.3. Dépôts nanostructurés à base de fer vérifié

Les structures nanocristallines peuvent également être obtenues à partir de la cristallisation d'une matrice amorphe avec ou sans traitement post-projection. Du point de vue thermodynamique, une phase amorphe est une phase métastable, qui se transforme en une phase stable dans des conditions appropriées. Pour les revêtements composites amorphes/nanocristallins par projection thermique, le comportement de cristallisation causé par un traitement thermique pourrait se produire suivant l'un des deux cas [74, 75] :

Premièrement, la structure lamellaire des dépôts en verres de fer peut être dévitrifier par l'apport de chaleur latente libérée par les gouttelettes qui se déposent successivement lors de la solidification.

Ou encore, les nanocristaux peuvent être obtenus par traitement thermique des revêtements au-dessus de leur température de cristallisation. La transformation

d'alliages métalliques amorphes en état nanocristallin est envisagée dans le cadre du modèle de germination et de croissance.

Selon Sergueeva et al. [76], les alliages complexes à base de Fe, Ni, ou Co. Ce type de transformation implique la décomposition de solutions solides sursaturées monophasées en microstructures multiphasées à une échelle nanométrique. Pour obtenir une structure à l'échelle nanométrique, le processus de cristallisation devrait procéder avec la plus grande vitesse de nucléation possible, tout en supprimant le plus possible la vitesse de croissance des cristaux.

Des revêtements épais allant jusqu'à 1,5 mm, sont obtenus par presque tous les procédés de projection, à l'exception de la projection à froid, et présentent des propriétés intéressantes [75]. Les poudres comme du  $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$  projetées avec plasma ou à HVOF ont donné des revêtements présentant une résistance exceptionnelle à l'abrasion à deux corps et une dureté supérieure à celle des revêtements conventionnels. Les revêtements amorphes projetés montrent une dureté de 10,2 à 10,7 Gpa et, après avoir été réchauffé et dévitrifié en nanocomposite à 750 °C ou 800 °C pendant une heure, leur dureté était de 11,4 à 12,8 Gpa. Avec le SHS8000, des revêtements ont été formés principalement d'une matrice amorphe avec des nanocristaux de ferrites fine très dispersés et des composés  $\text{M}_2(\text{C}, \text{B})_1$  d'une dureté comprise entre 1,05 et 1,2 Gpa. Lorsqu'elle est exposée à 649 °C, la microdureté augmente jusqu'à environ 2 Gpa. La résistance à l'usure par rapport à l'abrasion du sable/caoutchouc sec a été améliorée d'un facteur de 3,5 [76]. Une amélioration similaire a également été obtenue pour la résistance à l'érosion à haute température. Les revêtements déposés par arc-fil métallique de SHS7170 résistent à l'érosion presque indépendamment de l'angle d'attaque, à des températures allant jusqu'à 600 °C, ce qui est particulièrement important pour les applications de chaudières par exemple. Les alliages de fer développés pour la projection PTA avaient une dureté élevée, jusqu'à Rc 66, en raison de leur fine structure composée d'une fraction de volume élevé de phases boro-carbures. La ténacité mesurée atteignait 74,7 Mpa m<sup>1/2</sup>.



#### 2.3.4. Projection d'alliages hypereutectiques

Lors de la fusion d'alliages dépassant la limite de solubilité, une seule solution solide est produite lors de la solidification. Cependant, lorsque les alliages continuent à refroidir, une réaction à l'état solide se produit, permettant à une seconde phase solide de se précipiter à partir de l'original et de conserver une structure nanométrique dans le revêtement, si le refroidissement est assez rapide [77]. Cet effet a été observé par projection plasma et HVOF.

Des structures composites nanométriques de Al-21Si ont été déposées par HVOF de poudres en alliage hypereutectique Al-20% Si (5-75  $\mu\text{m}$ ) [78]. Elle présente un revêtement montrant une structure homogène et très dense, composée de grains Si primaires ultrafins (2-4  $\mu\text{m}$ ) et d'un réseau de Si dans la matrice eutectique Al-Si. La formation d'une fine couche d'oxyde d'épaisseur inégale peut également être observée sur les surfaces des lamelles. Le module d'élasticité (82 GPa) montre une valeur supérieure entre celles de Al pur (71,9 GPa) et Si (162,9 GPa). La valeur de microdureté ( $151 \pm 14 \text{ kg/mm}^2$ ) était également meilleure que celle d'un eutectique classique qui est au tour de  $100 \text{ kg/mm}^2$ .

Une structure nanocristalline a été projetée par plasma sous vide à partir d'une poudre hypereutectique Al-20Si-0.5 Mg d'une granulométrie allant de 5 à 35  $\mu\text{m}$  [79]. Les sections transversales du revêtement présentaient une structure lamellaire dense contenant des grains fins eutectiques de Al-Si avec des particules ultrafines de l'ordre du nano réparties de façon homogène dans la matrice eutectique Al-Si (figure 2.3). Les particules Si primaires ultrafines se sont précipitées dans l'alliage Al-Si lors de la solidification rapide. Une autre diminution de la taille des particules de Si était due à la fragmentation attribuée à l'impact à grande vitesse de la poudre fondue.

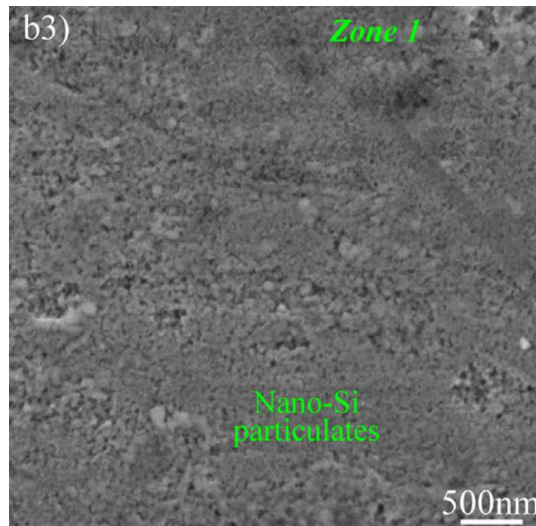


Figure 2.3 : Image MEB d'une section transversale d'un revêtement Al-20%Si

De la poudre d'alliage hypereutectique Al-21 % de Si atomisée a été mélangée à des nanotubes de carbone (10 % poids) avant d'être broyée. La poudre mélangée a été projetée par plasma [80]. Les nanotubes de carbone ont été retenus dans la structure composite. La formation d'une couche  $\beta$ -SiC, plutôt que de carbures d'aluminium à l'interface de la matrice Al-Si et du renfort des nanotubes. La formation de la phase  $\beta$ -SiC s'est produite dans une couche ultrafine de 2 à 5 nm.

#### 2.4. Dépôts à base de poudres nanostructurées

La projection de structures nanométriques peut être envisagée au moyen de deux grandes familles : les méthodes d'injection liquide et les méthodes d'injection de poudres agglomérées. Mais avant l'avènement de ces procédés très pratiques, des travaux de pionniers comme McPherson au milieu des années 70 du siècle dernier se sont essayés à fabriquer des revêtements nanostructurés à partir de particules fines, ils ont noté leurs propriétés remarquables de ces dépôts, et dans certains cas nouvelles [81].

Le revêtement nanostructuré déposés par projection thermique présentent des particules nanométriques ainsi que des particules partiellement fondues et des grains sous forme de colonnes et de grains équiaxes tel que rapporté par Ghasemi

et al. [82] la construction du dépôt la ou les dépôts conventionnels ont un diamètre de lamelles qui varie entre 10 et 110  $\mu\text{m}$  et une épaisseur entre 3 et 1  $\mu\text{m}$  selon le degré d'étalement (Figure 2.2), l'épaisseur du dépôt peut varier entre quelques dizaines à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . Les dépôts nanostructurés ou finement structurés permettent d'obtenir des lamelles avec une épaisseur plus faible approximativement 1 micromètre. Les autres méthodes consistent à projeter une suspension de particules très fines (30 nm à 300 nm), formant des lamelles d'épaisseur comprise entre 20 et 200 nm [83]. Un résultat similaire est obtenu en projetant une solution de précurseurs. La Figure 2.2 présente l'échelle de grandeur des particules et des lamelles obtenues.

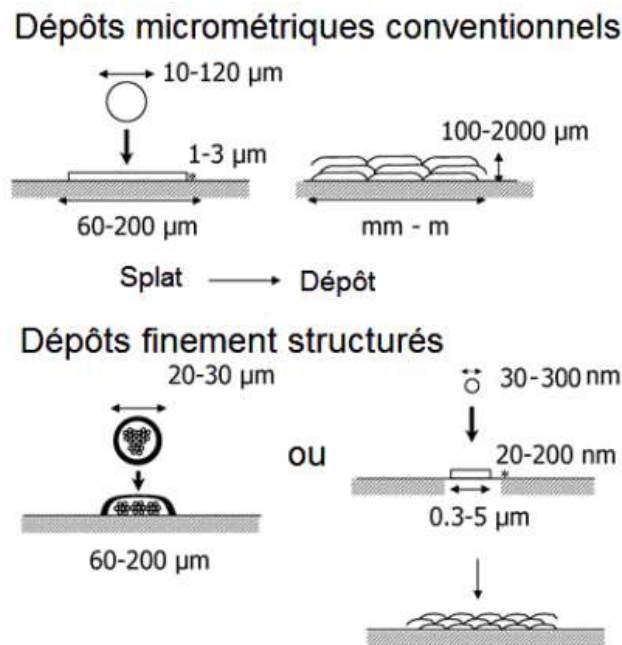


Figure 2.4 : Tailles des lamelles constituant le dépôt en fonction des poudres projetées.

La porosité des revêtement nanostructuré présentent des valeurs supérieures d'environ 25 % à celle des revêtements conventionnels, ce qui est principalement attribuable à la grande quantité d'interstices entre les gouttelettes nanostructurées ainsi qu'à leur énergie cinétique plus faible du fait de leur masse inférieure [84]. C'est la particularité de ce type de ces dépôts c'est d'avoir une microstructure poreuse, ça peut affecter les propriétés des dépôts et pas qu'en mal, une telle particularité ça peut leur conférer une variété de buts. L'excellente résistance aux chocs thermiques des dépôts de nanostructurés peut être attribuée

à l'existence de microstructure poreuse associée à des lamelles très fines jouant un rôle d'obstacle au flux de chaleur qui se dissipe [85]. La conductivité thermique dans de tels revêtement se situe à environ 40 % de moins que pour le revêtement conventionnel, ce qui indique une meilleure performance d'isolation thermique [84].

D'un autre coté la projection de particules fines est souvent sujette des changements d'ordres structurelles telle qu'un changement dans la stœchiométrie de la poudre. Tous les revêtements de WC-12%Co déposés par projection plasma atmosphérique ont montré une forte décarburation à la suite de la décomposition de WC, qui a donné lieu à la formation de phases secondaires  $W_2C$  et  $W$  bien moins inférieure en propriétés mécaniques selon Sanchez et al. [86] L'étude a montré que les gaz utilisés en projection en plasma atmosphérique influencent la résistance à l'usure plus que la taille des grains. Le jet de plasma produit à l'aide de He est moins énergétique, réduisant ainsi la dissolution et la décarburation des particules WC et augmentant le niveau de WC retenu dans le revêtement. En raison de la plus grande région WC, les revêtements projetés avec He ont affiché les plus hautes valeurs de dureté et de ténacité et la meilleure résistance à l'usure par conséquent.

Les résultats des essais de dureté sont fréquemment utilisés comme une première approche de la détermination de la résistance à l'usure des dépôts élaborés par projection thermique. Selon plusieurs auteurs, la propriété mécanique la plus importante à connaître pour ce type de dépôts est la micro dureté, étant donné leurs nombreuses applications à caractère technologique. D'ailleurs, les mesures de micro dureté donnent une approche rapide sur la qualité structurale des dépôts du fait que les pores et les autres défauts structuraux ont généralement tendance à réduire la dureté [87].

Des chercheurs ont rapporté que la résistance à l'usure par contact abrasif, des dépôts réalisés par projection plasma à pression atmosphérique à partir de poudres nanométriques d' $Al_2O_3$ , était supérieure grâce à leur plus grande ténacité. La structure nanocristalline contribue à l'amélioration de la résistance à l'usure. Il a été observé que la ténacité élevée des nanocristaux est due à la suppression des fissures par des particules partiellement fondues dans les revêtements. Dans le cas de l'abrasion à trois corps de fines particules dispersées entre le revêtement céramique et le contrepond supportent la charge appliquée et empêchent le contact

direct, ce qui entraîne une diminution du coefficient de frottement. Des débris d'usure excessifs observés dans les nanocristaux par rapport à une dépôts conventionnels aident à réduire le coefficient de frottement selon Singh et al. [88]. La même étude explique le mécanisme érosif par la création de micro-fractures due à l'impact des particules érosives. La suppression des fissures observées dans la structure nanocristalline entraîne une amélioration à la résistance à l'érosion par rapport à une microstructure classique. Cette amélioration est également due à la dureté plus élevée des dépôts nanostructurées.

## 2.5. Projection de poudre agglomérée

Les poudres constituées de structures fines sont difficiles à manipuler à l'état sec, ils ont tendance à mal écouler librement entraînant le colmatage des tuyaux et des orifices de distribution des poudres utilisés pour le dépôt d'un revêtement par la projection thermique. D'autre part, les particules nanostructurées individuelles ne présenteront pas l'inertie et l'impulsion nécessaires pour pénétrer dans les lignes de courant des jets de projection thermique. Même s'ils pouvaient être alimentés par un gaz porteur, ils auraient tendance à être envoyés à la périphérie du jet de projection thermique, ce qui ne causerait aucun dépôt efficace [89].

Afin de surmonter cet obstacle, un processus de séchage par atomisation est utilisé pour agglomérer les particules nanostructurées individuelles en particules microscopiques. Dans le processus de séchage par atomisation, une suspension composée de fines particules individuelles dispersées, dans un liant organique comme de l'alcool polyvinylique mélangé à de l'eau préalablement broyé pendant un certain temps afin de former un lisier avec une certaine fluidité. Le lisier est ensuite atomisé à l'intérieur d'une chambre fermée, formant ainsi des gouttelettes microscopiques de suspension, comme décrit par Unal [90] et Tunberg [91]. Ces gouttelettes sont séchées pendant leur vol par un jet de gaz chaud souvent de l'air. Les agglomérats microscopiques séchés tombent par gravité dans un collecteur de poudre de la chambre de séchage. Il en résulte des agglomérats poreux qui ne présentent généralement pas les niveaux de cohésion requis pour résister à un courant turbulent du jet de projection thermique. Par conséquent, les particules séchées sont généralement traitées thermiquement après la production pour fournir une résistance à la cohésion et diminuer leur porosité de surface [92].

Il est important de souligner que pour ces particules, il est primordial de trouver le seuil de compromis entre la fourniture d'une résistance de cohésion et le maintien du caractère nanostructural de la charge, car soumettre les particules fines agglomérée à des températures de traitement thermique trop élevées ou des durées de traitement thermique trop longues peuvent provoquer la perte partielle ou totale du caractère nanostructural de la poudre en raison des effets de grossissement et de frittage des particules, ou de sa fusion.

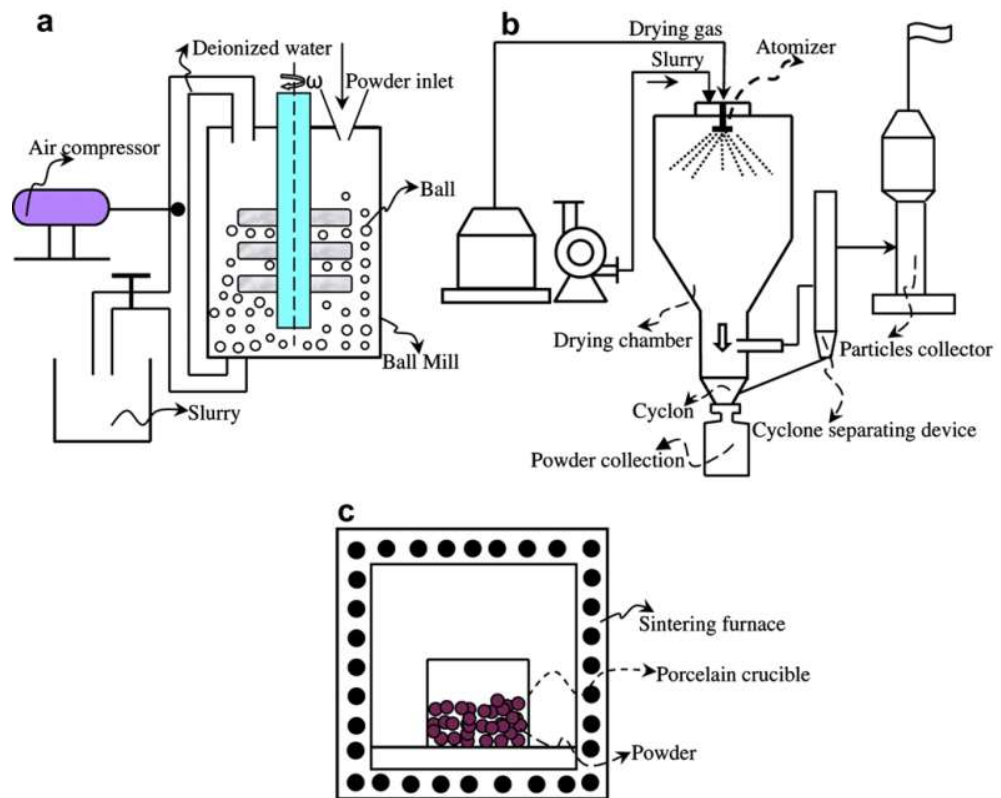


Figure 2.5 : Procédé de fabrication de poudre nanostructurée pour la projection thermique. (a) Broyage à billes, (b) séchage par atomisation et (c) traitement de frittage.

Une fois que les particules ont été agglomérées en amas de poudres microscopiques, elles peuvent être utilisées en projection thermique. Une étude menée par Zhou et al. [93] où ils ont utilisé des particules fines agglomérées de  $Zr_2-8\%YO_2$  pour la projection plasma atmosphérique. Les charges d'alimentation des nanostructurées de forme sphérique et de surface lisse ont été jugé mieux appropriée pour la projection thermique que les particules individuelles fines. En effet la densité des charges produites est suffisamment élevée et les charges

nanostructurées sont fluides. Ce qui leur donne une perspective d'application plus large dans la projection thermique par rapport aux poudres nanostructurées ou conventionnelles.

Il faut souligner que la plupart des professionnels impliqués dans ce domaine d'activité emploient l'expression « revêtements nanostructurés par projection thermique » pour désigner les revêtements par projection thermique fabriqués à partir de poudres agglomérées nanostructurées. Les revêtements fabriqués à partir de poudres conventionnelles qui ne présentent aucun caractère nanostructural significatif, à l'exception des structures à l'intérieur des lamelles sont dans la gamme du nanomètres, sont appelés "revêtements conventionnels".

Pour les matériaux céramiques, il est nécessaire de fondre au moins une certaine fraction de la nanostructure de la poudre agglomérée pendant la projection thermique pour obtenir des niveaux de dépôt efficaces. Par conséquent, une partie de la nanostructure est perdue pendant le processus de déposition. De ce fait, l'expression « revêtement par projection thermique nanostructuré » n'est pas la plus appropriée pour désigner ou représenter ces types de revêtements. L'expression « revêtement bimodal » est plus appropriée. Cependant, comme le terme « revêtements par projection thermique nanostructurés » reste largement utilisé pour désigner ces types de revêtements.

Ces techniques, comme leur nom l'indique, consistent en la projection des poudres nanostructurés agglomérés. Ces poudres sont généralement des céramiques ou des cermets et elles peuvent se présenter principalement sous deux formes différentes. Dans la première variété, les grains sont constitués de deux matériaux aux points de fusion assez différents (par exemple  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ). Le matériau au plus bas point de fusion sert de matrice enrobant l'autre matériau présent sous la forme d'amas de petites tailles. Lors d'une projection thermique, la matrice des grains à bas point de fusion fond préférentiellement permettant l'adhérence de la poudre au substrat ciblé. Dans la deuxième variété, les grains sont constitués d'un seul et unique matériau, celui-ci étant organisé sous la forme d'agglomérats de particules fins [38-41].

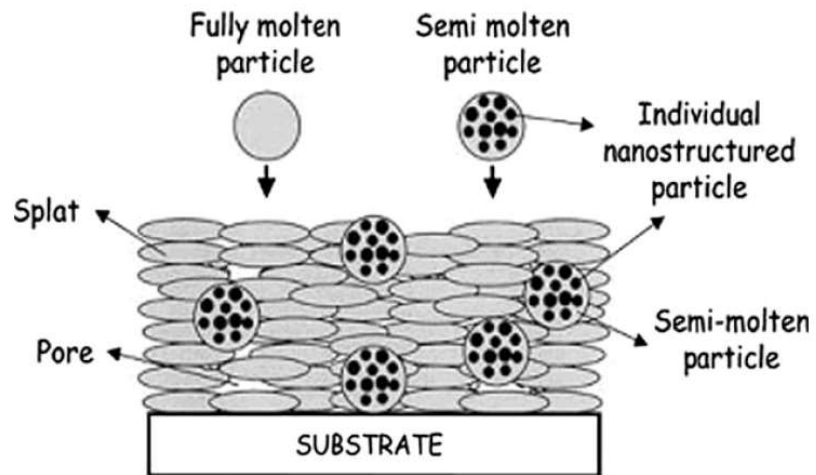


Figure 2.6 : Schéma type d'une coupe transversale de la microstructure bimodale de revêtements par projection thermique formés de particules agglomérées nanostructurées entièrement fondues et semi-fondues

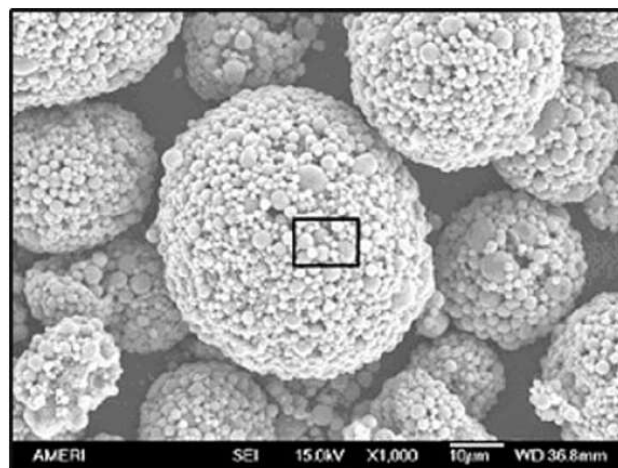


Figure 2.7 : particules d'Al-Si agglomérées élaborée par séchage dans une enceinte d'atomisation.

## 2.6. Projection en suspension et solution précurseur

Au milieu des années 1990, des chercheurs comme Gitzhofer et coll. [94] Tikkanen et coll. [95], et Karthikeyen et coll. [96] et bien d'autres ont projeté des poudres ultrafines mélangé à un liquide sous forme de suspensions et de solution précurseurs là où la distribution de la poudre est traditionnellement un gaz. Les suspensions sous forme de solutions sont des particules solides fine dispersées dans un milieu liquide. Le terme solution de précurseur désigne un mélange de



constituants chimiques tel que des sels inorganiques ou organométalliques dissoutes dans un solvant, qui réagissent pour former un matériau par des réactions chimiques et des processus à haute température. Différentes formulations de suspension et de solutions précurseurs ont été produites afin de déposer toutes sortes de revêtements nanocomposites.

La dispersion et la stabilité des particules en suspension sont essentielles pour obtenir des revêtements homogènes. Les particules fines ont tendance à s'agglomérer en raison de leur énergie de surface élevée, même lorsqu'elles sont agitées. Ainsi, les dispersants électrostatiques, sont utilisés pour disperser et stabiliser les suspensions de nanoparticules en établissant des forces répulsives. La stabilisation électrostatique est obtenue par acquisition de charges de surface, ou d'une double couche électrique, au moyen de mécanismes tels que l'adsorption, la dissociation, l'ionisation et/ou la réaction de surface lorsqu'ils sont immergés dans une solution aqueuse [97]; Figure 2.8a. En revanche, la stabilisation stérique est induite par adsorption ou greffage de polymères ou de macromolécules sur les surfaces [98]; Figure 2.8b. La combinaison des effets électrostatiques et stériques est connue sous le nom de stabilisation électrostérique et est généralement obtenue par adsorption de polyélectrolytes chargés ; Figure 2.8c.

Le développement de la projection en suspension a rendu les procédés de projection thermique plus polyvalents pour déposer les revêtements nanocomposites. Par ces techniques il est possible de fabriquer des revêtements nanostructurés sans avoir besoin d'une préparation coûteuse et fastidieuse de particules nanostructurées. La méthode de projection en suspension a été mise au point sur la base de la nécessité d'un support plus dense pour l'injection et le transport de nanoparticules en haute enthalpie alors que la technique de projection par solution de précurseur peut être considérée comme un hybride de méthodes chimiques et physiques dans la production de revêtements nanostructurés.

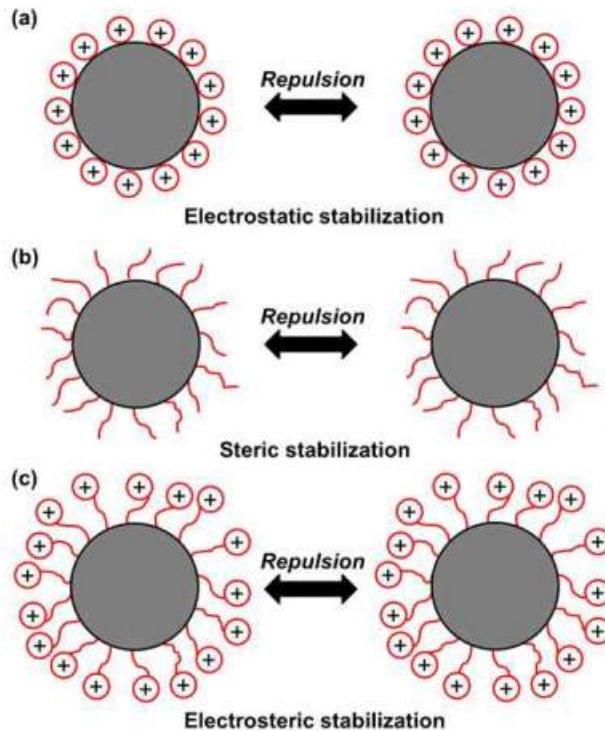


Figure 2.8 : Représentation schématique de l'interaction des particules avec une stabilisation électrostatique, une stabilisation stérique et une stabilisation électrostérique

Ces méthodes de projection ont principalement été utilisées pour déposer des revêtements nanocomposites céramiques et cermet. D'un point de vue microstructural général, les revêtements déposés par projection de particules nanocomposites agglomérées au moyen d'approches conventionnelles (projection plasma, HVOF et canon à détonation) révèlent un mélange de lamelles entièrement fondues, d'autres partiellement fondues et de particules non fondues. Les revêtements par projection en suspension sont composés de particules sphériques denses de taille nanométrique et de lamelles très fines qui résultent de la fusion complète des particules. Les revêtements à base de solution précurseurs constituent une combinaison de lamelles aplatis, creuses, de particules sphériques, de particules non fondues et de coquilles fragmentées, qui résultent des différentes voies de formation de particules en vol.

## 2.7. Propriétés magnétiques

Les matériaux d'un point de vue magnétique sont classés par leur réponse à un champ magnétique appliqué. La description des orientations des moments magnétiques dans un matériau aide à identifier les différentes formes de magnétisme observées dans la nature (Figure 2.9). Cinq types de magnétisme de base peuvent être décrits : le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme.

### 2.7.1. Le diamagnétisme

En présence d'un champ magnétique appliqué, les boucles de courant créées par le mouvement orbital des électrons répondent à l'opposition d'un champ appliqué. Tous les matériaux présentent ce type de faible répulsion à un champ magnétique connu sous le nom de diamagnétisme. Cependant, le diamagnétisme est très faible et par conséquent toute autres formes de comportement magnétique qu'un matériau peut posséder domine généralement ses effets.

Tous les autres types de comportements magnétiques observés dans les matériaux sont au moins partiellement attribués à des électrons non appariés dans les couches atomiques, souvent dans les couches 3d ou 4f de chaque atome.

### 2.7.2. Le paramagnétisme

Les matériaux dont les moments magnétiques atomiques sont appareillés affichent le paramagnétisme. Ainsi, les moments des matériaux paramagnétiques n'ont pas d'ordre à longue portée et il existe une petite susceptibilité magnétique positive ( $\chi \approx 0$ ) ; c'est l'exemple de la montmorillonite et la pyrite [99].

### 2.7.3. Le ferromagnétisme

Les matériaux qui possèdent du ferromagnétisme ont des moments magnétiques atomiques alignés de magnitude égale et leur structure cristalline permet des interactions de couplage direct entre les moments, ce qui peut fortement améliorer la densité du flux comme Fe, Ni et Co. De plus, les moments alignés dans les matériaux ferromagnétiques peuvent conférer une aimantation spontanée en

l'absence de champ magnétique appliqué. Les matériaux qui conservent une aimantation permanente en l'absence d'un champ appliqué sont connus sous le nom d'aimants durs.

#### a) Métaux de transition

Les métaux de transition sont les éléments chimiques couvrant les groupes allant des colonnes IIIb à IIb (ou colonnes 3 à 12) dans la classification périodique du tableau de Mendeleïev. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques similaires, et donc des propriétés chimiques voisines. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitale « d » incomplète. Les 5 orbitales « d » se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions. Ces matériaux présentent aussi des températures de Curie élevées ( $>1000\text{K}$ ) et une polarisation de spin relativement importante à la température ambiante ( $\approx 40\%$ ).

#### b) Electron 3d

Les éléments de transitions présentent une couche 3d incomplète qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés (Figure 1.14). Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence. La couche 3d se sépare en niveau  $3d\uparrow$  entièrement occupé et un niveau  $3d\downarrow$  vide ou partiellement rempli, selon le type de l'ion de transition (Mn, Fe, Co...). Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet

#### 2.7.4. L'antiferromagnétisme

Les matériaux ayant des moments magnétiques atomiques de magnitude égale qui sont disposés de manière antiparallèle présentent un antiferromagnétisme comme, la troilite FeS et l'ilménite  $\text{FeTiO}_2$ . L'interaction d'échange couple les moments de sorte qu'ils soient antiparallèles laissant donc une aimantation nette nulle [100]. Au-dessus de la température de Néel ( $T_N$ ), une énergie thermique est

suffisante pour provoquer une fluctuation aléatoire des moments atomiques égaux et opposés, conduisant à une disparition de leur ordre à longue portée. Dans cet état, le matériau présente un comportement paramagnétique.

### 2.7.5. Le ferrimagnétisme et le superparamagnétisme

Le ferrimagnétisme est une propriété présentée par des matériaux dont les atomes ou ions ont tendance à prendre un arrangement ordonné mais non parallèle dans un champ appliqué nul en dessous d'une certaine température caractéristique connue sous le nom de température de Néel comme,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ . Dans le cas habituel, au sein d'un domaine magnétique, une aimantation résulte de l'alignement antiparallèle des sous-réseaux voisins non équivalents. Le comportement macroscopique est similaire au ferromagnétisme. Au-dessus de la température de Néel, la substance devient paramagnétique. La réduction de la taille des matériaux magnétiques conduits à la formation de particules à domaine unique donne également lieu au phénomène de superparamagnétisme ; qui se produit lorsque des fluctuations thermiques ou un champ appliqué peuvent facilement diriger les moments magnétiques de la nanoparticule vers l'axe facile magnétisation. Chaque particule se comporte comme un atome paramagnétique, mais avec un moment magnétique géant, car il y a encore un ordre magnétique bien défini dans chaque nanoparticule [101].

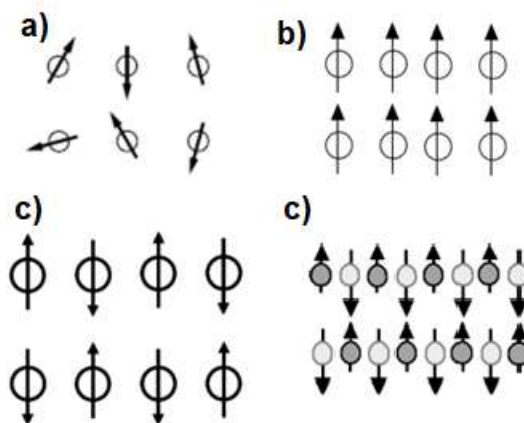


Figure 2.9 : Structure magnétique d'un matériau (a) paramagnétique (b) ferromagnétique (c) amagnétique (d) ferrimagnétique

Les propriétés physiques et chimiques des nanocristaux peuvent différer sensiblement de celles des matériaux massiques, ce qui est principalement attribué à leur taille. À cette échelle, chaque grain magnétique individuel se comporte comme un amas d'atome magnétique géant avec une réponse rapide aux champs magnétiques appliqués et manifeste des propriétés magnétiques uniques. Les principales propriétés magnétiques importantes des nanocristaux sont l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), l'anisotropie magnétique, l'aimantation résiduelle ( $M_r$ ) et la coercivité ( $H_c$ ). Le moment magnétique optimal atteint par les nanocristaux magnétiques en présence de champ magnétique externe ( $\vec{H}_E$ ) appliqué en raison de l'alignement parallèle d'électrons non appariés est appelé  $M_s$ . Alors que l'aimantation résiduelle nette du matériau laissé après élimination du champ externe en raison de l'alignements d'électrons non appariés est appelé  $M_r$  [102]. La résistance d'un matériau à se démagnétiser est connu sous le nom de champ coercitif ( $H_c$ ), elle est utilisée pour catégoriser le matériau en aimants doux ou durs. Les aimants doux sont caractérisés par une étroite boucle d'hystérésis magnétique avec des valeurs de  $H_c$  relativement petites, tandis que les aimants durs présentent de grandes valeurs de  $H_c$  avec une large boucle d'hystérésis [103].

La figure 2.9 présente un diagramme schématique de certaines propriétés intéressantes de nanoparticules magnétiques telles que  $M_s$ ,  $M_r$  et  $H_c$ . Un autre terme important utilisé pour expliquer les propriétés magnétique des nanocristaux est l'anisotropie magnétocristalline (AMC) qui dépend de l'orientation cristallographique, de la composition et de la structure cristalline, qui fait passer l'aimantation du cristal vers l'axe facile magnétisation qu'à d'autres directions spatiales [104]. La principale source de l'AMC est l'interaction spin-orbite communément appelée anisotropie magnétocristalline, elle est chargée de maintenir les spins dans une direction particulière [105, 106]. Elle a un impact direct sur les principales propriétés magnétiques telles que  $M_s$ ,  $M_r$  et  $H_c$ . Généralement, ces propriétés magnétiques sont influencées par la distribution des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques, ainsi que sur l'anisotropie de forme qui dépend du rapport de forme et la taille des nanocristaux qui contribue à terme à favorisant la formation d'axe facile le long du réseau cristallin [107, 108]. On trouve aussi L'anisotropie magnéto-élastique, qui dépend des contraintes mécaniques dans le réseau cristallin dues à une déformation. Cette action peut induit à une modification

des propriétés magnétiques, elle peut même altérer la direction de l'aimantation du matériau [54, 109].

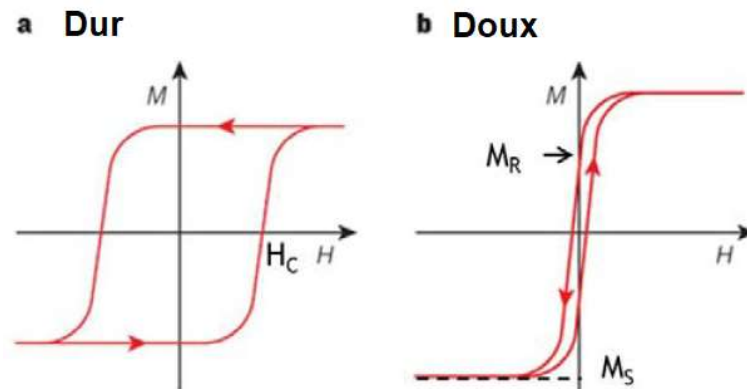


Figure 2.10 : boucle d'hystérésis de certaines propriétés magnétiques

## 2.8. Dépôts magnétiques

La plupart des applications de projection thermique sont dans le domaine des revêtements protecteurs et les principales fonctions du revêtement sont de protéger le substrat sous-jacent de la chaleur, de l'usure ou de la corrosion. De nouvelles opportunités apparaissent de plus en plus maintenant dans les matériaux fonctionnels avancés tels que les matériaux magnétiques, les matériaux catalytiques et les matériaux bioactifs [110]. La capacité de produire des dépôts épais, denses et trempés de métaux et d'oxydes en une seule étape permet d'envisager la projection thermique pour des applications magnétiques [1]. Au fil des ans, un grand nombre de travaux ont exploré la possibilité de réaliser des revêtements pour des applications magnétiques. Plusieurs classes de matériaux magnétiques ont été étudiées, on cite parmi elles les alliages métalliques à aimant permanent, les ferrites d'oxyde et les matériaux de capteurs magnéto-résistifs.

### 2.8.1. Matériaux de l'aimant permanent

La capacité de réaliser des dépôts par projection thermique de divers alliages et de les consolider sur des substrats préparés avec une trempe rapide s'est vu attiré l'attention des chercheurs pour projeter des aimants permanents. Kant et al. [111] des aimants de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  déposés par projection pyrolyse continue ont démontré une forte coercivité. Le matériau projeté a montré une des plus fortes

coercivités à température ambiante. Selon les conditions de procédé utilisées, la cristallinité et la microstructure peut être considérablement affectées. Dans certaines situations, on a obtenu un revêtement principalement amorphe qui, à la cristallisation à 700 °C, a donné lieu à une structure qui montrait un matériau stable sans perte de coercivité.

L'émergence de Nd-Fe-B en tant que matériau magnétique permanent a suscité un intérêt pour la projection de ces matériaux, d'autant plus que la trempe rapide de ces matériaux est un attribut important pour leurs performances. Wyslocki [112] a rapporté une évaluation détaillée de la microstructure, de la structure des domaines et propriétés magnétiques du Nd-Fe-B projeté par plasma. Un bouclier d'argon a été fourni autour du jet pour minimiser l'oxydation. Des dépôts ont été faits sur des substrats de cuivre à diverses températures allant de refroidie par l'eau à celles chauffées jusqu'à 800 °C. Des changements chimiques causés par l'évaporation et l'oxydation ont été notés, en particulier pour Nd et B. D'autre part des films isotropes et anisotropiques ont été préparés. Les propriétés magnétiques mesurées après qu'ils ont été recuits pendant une période de temps. Comme prévu, de bons aimants isotropes ont été obtenus lorsque le matériau a été trempé sur des substrats refroidis à l'eau, suivis d'une étape de recuit, tandis que les aimants anisotropiques ont été formés sur des substrats chauds chauffés jusqu'à 600 °C. Dans ce dernier cas, il est probable que l'alignement des grains s'est produit à travers les lamelles au moment de la formation du revêtement. Les matériaux tels que projetés étaient significativement déficients en propriétés magnétiques, en particulier en coercivité. Lors du recuit, la coercivité a augmenté sensiblement, atteignant un maximum à environ 750 °C pendant un recuit de 30 minutes. Lors d'un recuit au-dessus de 750 °C, les propriétés se sont détériorées [113].

### 2.8.2. Ferrites et matériaux magnétiques doux.

Dans les années 1970 Harris a fait état d'une étude approfondie visant à appliquer la projection thermique pour former des revêtements de ferrite [114]. Les ferrites sont des céramiques magnétiques à base de magnétite naturelle qui ont été largement utilisées dans diverses applications magnétiques, de la navigation aux transformateurs en passant par les appareils de télécommunication. Les ferrites sont généralement traitées en utilisant des voies de frittage ou en utilisant les



procédés couches mince. Cependant, la complexes des composants et la nécessité de systèmes multicouches, pose des défis importants pour le frittage. Cela a conduit à l'utilisation de la projection thermique.

Dans ses travaux, Liu et al. [115] S'est concentré sur l'élaboration de revêtements ayant des propriétés absorbante de micro-onde à base de ferrites NiZnMg. Plusieurs revêtements ont été élaborés par projection thermique tel que la ferrite hexagonale de type W à partir de  $\text{SrCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$  qui est déposé par projection plasma. La poudre de ferrite utilisée est synthétisée à partir de poudre fine par réaction à l'état solide et séchée par atomisation. L'étude a démontré que l'aimantation à saturation du revêtement est d'inferieur à celle de la poudre dont elle est issue à cause de la formation de ferrite spinelle ferrimagnétique. La perte de réflexion du revêtement démontre que le revêtement convient aux applications d'absorption de micro-ondes en bande Ku [110].

## CHAPITRE 3

### 3. TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

#### 3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des outils d'élaboration et de déposition des poudres utilisées pour réaliser les revêtements nanostructurés, de l'étude et les moyens mis en œuvre pour les caractériser de à l'échelle microscopique. Il sera aussi présenté les méthodes employées pour déterminer le rôle la microstructure sur les propriétés magnétique des dépôts. Dans ce chapitre nous allons présenter les conditions d'élaboration des poudres et des revêtements nanostructurées  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  ainsi que les méthodes utilisées pour leur caractérisation. L'évolution de la morphologie, l'étude microstructurale durant le processus de broyage et les différents mécanismes observés au cours de la formation des solutions solides, ont été observées par microscopie électronique à balayage. La cinétique de formation de l'alliage considérée et l'évolution des paramètres de maille au cours des étapes des différentes étapes de synthèse ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X. la surface et la dispersion des phases magnétiques ont été étudié grâce à un microscope à force atomique (AFM) et l'évolution des propriétés magnétique ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

### 3.2. Caractéristiques générales des poudres $Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)_{40}$

#### 3.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

##### a) Poudres de Fer

Le nickel est comme le fer sont étroitement situés dans le tableau des éléments périodiques de Mendeleïev, ils ont une structure électronique identique. Cette situation fait que les propriétés physiques et chimiques sont similaires pour les deux éléments. Ces deux éléments sont ferromagnétiques, et leurs alliages présentent aussi un comportement ferromagnétique. Certaines propriétés du Fe et du Ni sont rassemblés dans le tableau 3-1 [4, 5].

Tableau 3.1 : propriété physique du fer et du nickel

	Fe	Ni
Structure électronique	$[Ar]3d^64s^2$	$[Ar]3d^84s^2$
Numéro atomique (Z)	26	28
Rayon métallique (Å)	1,27	1,24
Point de fusion (°C)	1535	1453
Dilatation thermique à 20°C ( $10^{-6}/^{\circ}C$ )	12	13
Résistivité à 20 °C ( $10^{-8}\Omega m$ )	10	7,8
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Moment magnétique ( $\mu_B$ ) /atome	2,274	0,6

##### b) Poudres de ZnO

Le ZnO est un composé inorganique qui se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche inodore. Dans la nature, la forme minérale de ZnO est la zincite qui contient des phases d'impuretés telles que le fer et le manganèse et apparaît comme jaune ou rouge selon la teneur en impuretés [116]. Les propriétés physiques et chimiques de base du ZnO sont répertoriées dans le tableau 2.1.

Tableau 3.2 : propriétés physiques et chimiques du ZnO

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire	81,37 g/mol
Point de fusion	1975 °C
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Paramètres de maille à 300 K	a: 0,32495 nm c: 0,50269 nm c/a: 1,602 nm

### 3.3. Les techniques d'élaboration

#### 3.3.1. Condition d'élaboration

Dans la littérature anglo-saxonne, deux termes sont utilisés pour désigner la technique du broyage à haute énergie. La mécanosynthèse (Mechanical alloying) est un puissant procédé permettant l'élaboration des poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires [117]. Parallèlement à la mécanosynthèse « directe », le broyage mécanique (Mechanical grinding) consiste à confiner des poudres (de métal pur, intermétallique, alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène [118].

Lors du broyage à haute énergie et à chaque collision, les grains de poudres (environ 1000 particules) sont piégés et écrasés entre les billes et la paroi des jarres, puis sous l'effet de la pression sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées, avec accompagnement d'un durcissement et d'une augmentation locale de la température qui peut induire des transformations de phases.

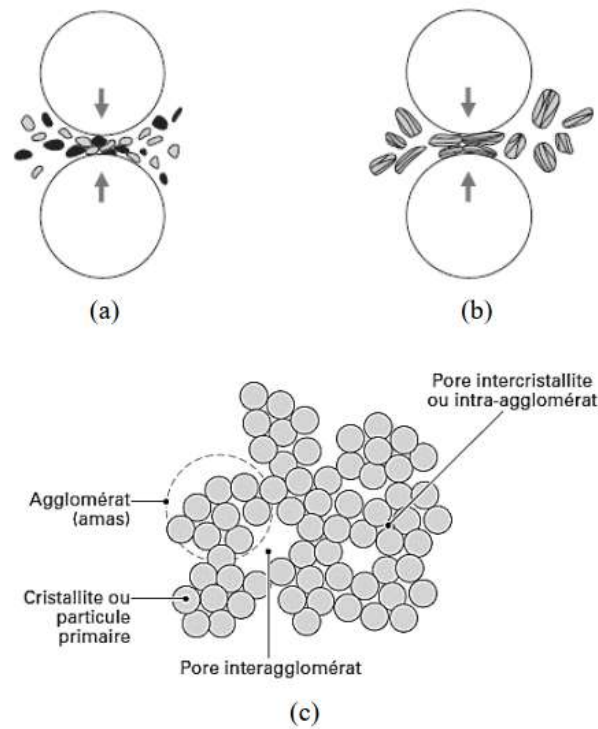


Figure 3.1 : Schéma du principe de broyage des poudres ; (a) : Fracture ; (b) : Soudage ; (c) : La poudre agglomérée

Des mixtures de  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  issues des poudres élémentaires précédemment citées ont été synthétisées dans un broyeur planétaire à billes à haute énergie (PM 400 - RETSCH) au niveau du laboratoire traitement de surfaces et matériaux université Saad Dahleb Blida. L'image du broyeur comprenant un disque support horizontal sur lequel sont montés des jarres et le schéma du processus de broyage mécanique sont illustrées à la figure 3-2. Les jarres montées sur un disque horizontal et tourne dans la direction opposée à celle du disque et simule ainsi un mouvement planétaire.

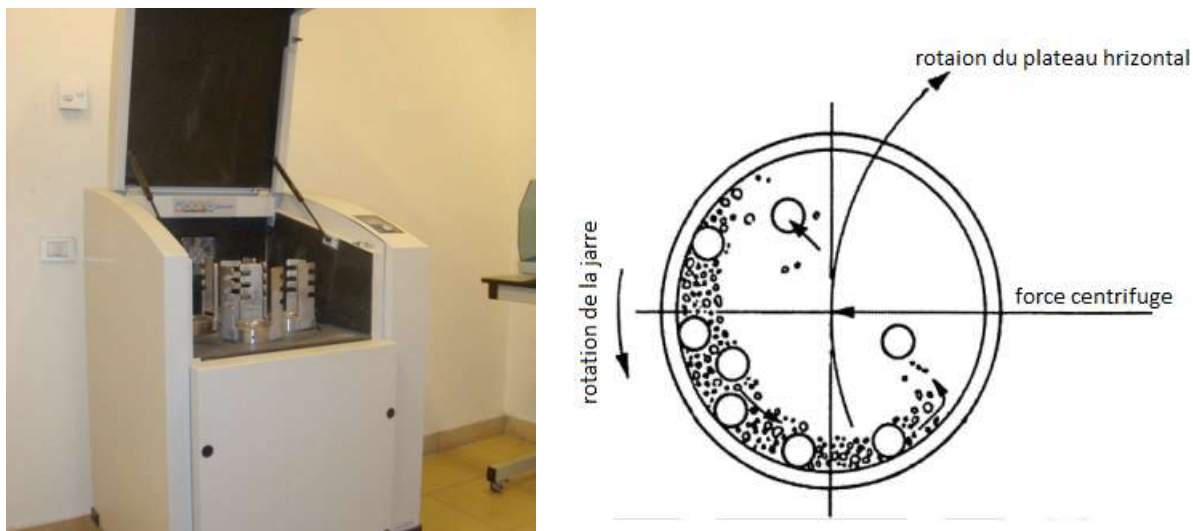


Figure 3.2 : illustration du fonctionnement d'un broyeur planétaire

Ce mouvement planétaire produit une grande force centrifuge agissant sur les billes conservées à l'intérieur des jarres. Cela provoque des collisions avec un fort impact des billes entre elles-mêmes et avec la paroi des jarres. Lorsqu'un mélange de poudres élémentaires correspondant à une composition particulière est placé dans cette enceinte, les poudres sont soumises à des soudures à froid répétées et à des fractures à la surface des billes et la paroi des jarres. Ce processus conduit à la désintégration des poudres, résultant d'abord dans le raffinement de la taille des cristallites et finalement dans le mélange de niveau atomique des éléments pour produire des alliages [119]. Par conséquent, l'affinage de la taille des cristallites est une conséquence naturelle d'un processus de synthèse mécanique. Au fur et à mesure que le temps de broyage progresse, l'alliage devient amorphe. Les processus d'affinage et d'alliage sont déterminés par les paramètres de broyage tels que le rapport masse poudre masse bille, la taille des billes, la vitesse de rotation, le temps de broyage, etc... La nature des jarres de broyage et des billes jouent également un rôle important dans le processus avec le milieu de broyage.

Dans la présente thèse, un broyage à sec de poudres élémentaires de haute pureté a été effectué sous atmosphère d'argon à fin d'éviter l'oxydation. Deux jarres et des billes en carbure de tungstène ont été utilisés pour le broyage des poudres. Le rapport masse bille-masse poudre a été fixé à 10 : 1 et la vitesse de rotation a 300 tours par minute. Le broyage prolongé dans des conditions sèches entraîne

une augmentation de la température à l'intérieur des jarres, ce qui détériore habituellement le produit final. Ainsi, pour éviter un échauffement excessif, des pauses de 5 minutes ont été effectuées après toutes les 10 minutes de broyage.

### 3.4. Projection thermique

La réalisation des dépôts a été effectuée au sein de l'atelier affilié au laboratoire traitement de surfaces et matériaux de l'université de Blida. L'équipement utilisé pour la projection est une torche eutalloy superjet, qui est un système souvent utilisé pour la réparation et le rechargement des pièces usées mais qui peut être facilement adapté pour appliquer des revêtements La figure 3.1.

Des plaques en acier ordinaires de dimensions  $25 \times 25 \times 4$  mm et ont été utilisés comme substrats pour l'étude microstructurale d'autres pièces de dimension  $4 \times 4 \times 4$  sont réalisés pour les études magnétiques. Les substrats ont d'abord été nettoyés par ultrasons dans un bain d'acétone pendant 20 min et après sablés par des particules de corindon pour éliminer la couche d'oxydation à une pression de 4 bars pour augmenter l'adhérence du revêtement sur le substrat.

Dans notre travail, nous avons déposé les nanocristaux issues du broyage mécanique. Les poudres choisies pour la projection sont celles broyées pendant 20 heures avec 0, 5, 10 et 15 % de Nickel. Avant la projection thermique les poudres ont été étuvées pendant 30 minutes à une température de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  afin de retirer l'humidité et augmenter l'écoulement de la matière première avant d'être utilisées.

Les substrats ont été préchauffés à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec la flamme du pistolet sans poudre avant d'être revêtus. Cette opération est nécessaire pour préparer la surface pour être revêtue, elle facilite le contact des lamelles avec le substrat. L'opération de déposition s'effectue manuellement en dix passes horizontale et latérale successives pour avoir des revêtements homogènes et suffisamment épais, une distance de sept centimètres est respectée entre buse de projection et le substrat. En finale une refusion avec la dar de la flamme pour consolider notre dépôt.

### 3.5. Technique de caractérisation

#### 3.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB utilise des électrons qui sont accélérés à une tension relativement faible et ne vont donc pas traverser l'échantillon étudié, mais entrer en collision avec lui, réémettant ainsi des électrons secondaires ou rétrodiffusés qui sont collectés à l'aide de différents détecteurs. Ces électrons ne donnent donc qu'une image de la surface de l'échantillon. Un schéma simplifié présente le fonctionnement du MEB (Figure 3-3) :

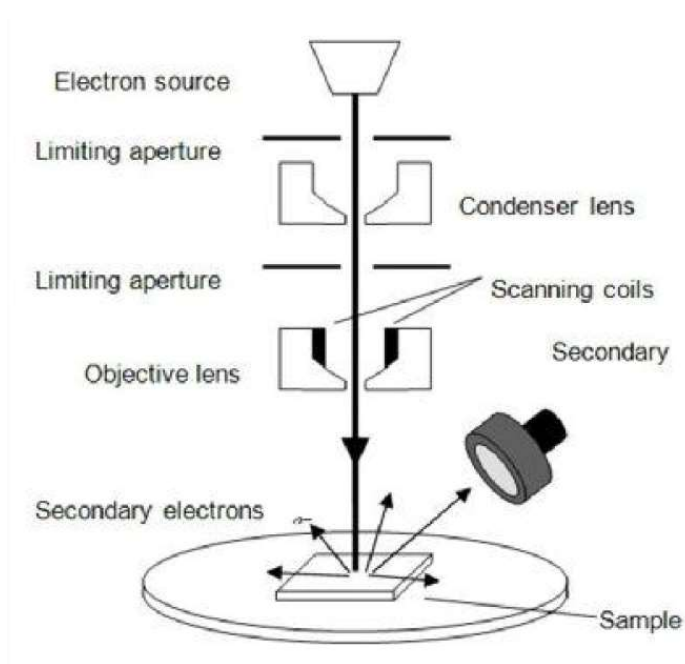


Figure 3.3 : Schéma du trajet des électrons dans un microscope électronique à balayage. Après avoir été focalisés par des lentilles les électrons frappent l'objet et des électrons secondaires sont émis et collectés afin de reconstituer l'image

La source d'électrons permet de contrôler l'intensité et la tension des électrons émis. Dans le cas des liquides ioniques, un compromis est nécessaire entre l'image obtenue, plus fine à haute tension (30kV) et les effets d'irradiation et de charge dus au flux des électrons, plus faible à basse tension (2kV). Les nouvelles colonnes électroniques permettent de garder une bonne résolution à faible tension. Des lentilles dirigent et focalisent le faisceau à l'endroit voulu (sonde) afin de balayer



l'échantillon. Des électrons secondaires sont générés par l'impact des électrons émis par la source et sont collectés par un détecteur (Figure 3-4) grâce à une grille polarisée. Ce sont ces électrons qui vont donner l'image de l'échantillon.

L'acquisition de l'image se fait en balayant la surface, l'image n'est donc pas instantanée. Un balayage rapide (supérieur à une image par seconde) est facilement accessible, pour un balayage de type vidéo (25 images par seconde) il faut renoncer à une bonne résolution spatiale.

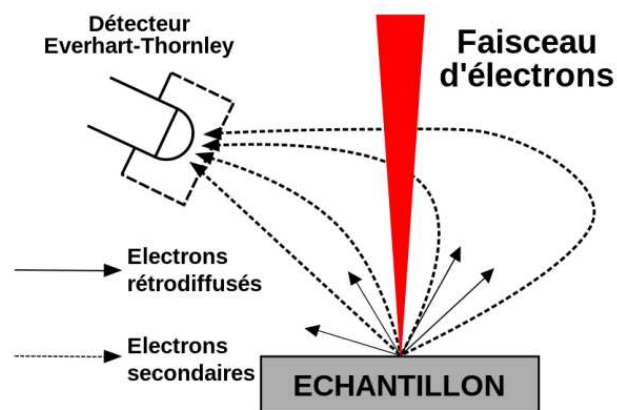


Figure 3.4 : Principe de fonctionnement du détecteur dans un microscope électronique à balayage. Les électrons secondaires (en trait pointillé) sont collectés grâce à une grille polarisée

Le MEB utilisé est un ZEISS Gemini SEM 300, les images sont acquises à une tension typique de 20 kV et une intensité de 1 nA. Une particularité de cette machine est son sas, ce qui permet de faire des expériences Analyse quantitative et qualitative et des caractérisations microstructurale des matériaux sous un environnement contrôlé loin des perturbations de l'air.

#### a) Préparation des échantillons

La préparation des échantillons doit être effectuée avec soin pour pouvoir effectuer des mesures de qualité. Il est primordial de minimiser l'érouissage superficiel car il tend à flouter l'image. Cela est provoqué par l'accumulation de dislocations qui peuvent entraîner la diffraction de plusieurs cristallites pour un point de mesure donné.

Toutes les mesures ont été pratiquées sur une coupe des échantillons afin d'analyser les transformations en sous-couche. Cette coupe est effectuée à l'aide d'une micro-tronçonneuse ayant une très faible vitesse d'avance pour limiter les contraintes appliquées sur le matériau. Les échantillons sont ensuite polis miroir à l'aide d'une succession de papiers SiC possédant les grades suivants : 180, 220, 320, 600, 800, 1000, 1200, 2400 et 4000. Une pâte à diamant 1  $\mu\text{m}$  est ensuite utilisée pour éliminer toute trace de polissage.

### 3.5.2. Caractérisation par diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier les matériaux cristallins. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les structures, les phases cristallines, les orientations privilégiées du cristal, etc. Un diffractomètre est généralement composé d'un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Le principe repose sur la loi de Bragg définie par la relation suivant :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3.1)$$

Où  $\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$d$  : représente la distance inter-réticulaire.

$\theta$  : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : correspond à l'ordre de la diffraction.

La figure 3-4 illustre la diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins.

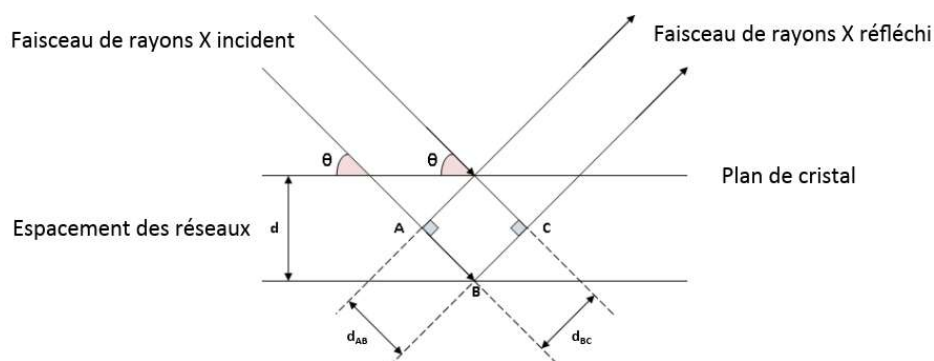


Figure 3.5 : Diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins.

Le procédé consiste à émettre par l'anticathode un faisceau monochromatique de rayonnement X avec un angle  $\theta$ , et qui sera par la suite diffracté par l'échantillon. L'intensité des photons diffractés en fonction de  $2\theta$  sera représentée sur le diagramme de diffraction nommé diffractogramme. Afin de pouvoir faire une identification rapide de la phase et les paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes, une recherche dans la base de données standard ICDD est nécessaire.

### 3.5.3. Imagerie microstructurale et magnétique par AFM

En 1981, G. Binnig (Allemagne) et H. Rohrer (IBM, Suisse) (Prix Nobel 1986) conçoivent le microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope) [120]. Une pointe métallique conductrice de dimension monoatomique se déplace à une distance de  $\sim 1\text{nm}$ , au-dessus d'un échantillon conducteur d'électricité. Les nuages électroniques de la pointe et de la surface se mélangent. L'application d'une tension de  $\sim 1\text{V}$  permet le passage par effet tunnel des électrons et d'un courant électrique, courant tunnel ( $\sim 1\text{nA}$ ) d'autant plus intense que la distance est petite. Ce microscope permet de connaître atome par atome, la topographie d'une surface en conservant une intensité constante du courant et donc une distance constante entre la pointe et l'échantillon. Il appartient à la catégorie des microscopes à champ proche (J. Bortoluzzi et M.P. Bassez, 2010).

Cette technique a connu un engouement rapide surtout en 1986 lorsqu'est apparu le microscope à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy), une méthode dérivée du STM. Il permet d'étudier les surfaces non conductrices de

courant à l'aide d'une microscopie de force mesurant les forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon. La détection du relief est obtenue à l'aide d'un rayon laser réfléchi sur le levier qui supporte la pointe. De plus cette mesure peut se faire sous vide, sous air ambiant, dans une phase liquide, en chauffant (il faut alors faire attention à l'agitation thermique), en refroidissant, en appliquant un champ ou une contrainte sur l'échantillon mesuré.

Un tel système requiert des déplacements extrêmement fins. Ceux-ci sont assurés par des céramiques piézoélectriques. Sous l'effet d'une différence de potentiel, une telle céramique se déforme en se dilatant ou en se contractant de façon proportionnelle à la tension appliquée. On peut ainsi obtenir des déplacements allant de quelques angströms à quelques microns pour des tensions appliquées allant de quelques dixièmes de millivolts à quelques volts. Différentes forces d'interaction sont possibles entre la sonde et la surface de l'échantillon telles que les forces de répulsion ionique, les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques ou encore magnétiques (notamment pour le MFM : Magnetic Force Microscopie).

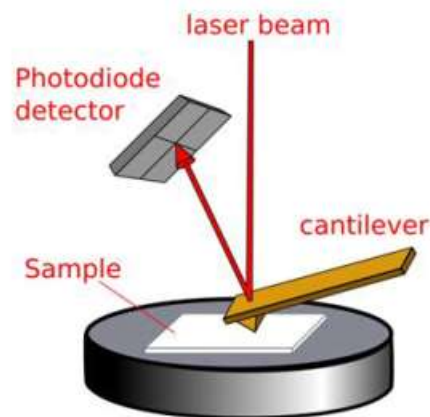


Figure 3.6 : principe de fonctionnement de l'AFM, avec le rayon laser (laser beam), le micro-levier (cantilever), l'échantillon (sample) et le détecteur à photodiodes (photodiode detector).

Comme mentionné précédemment, il existe plusieurs modes d'utilisation de l'AFM. Quatre principaux modes peuvent être distingués :

\_Le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car

il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, la topographie est mesurée soit par la déflexion de la pointe, soit par la mesure du signal retour variant la distance pointe-échantillon afin de la garder constante [121].

\_Le mode semi-contact ou « tapping », le micro-levier subit une oscillation soit à sa fréquence de résonance (modulation de fréquence) ou juste au-dessus (modulation d'amplitude). L'amplitude d'oscillation est importante, typiquement de 100 à 200 nm mais supérieure à 10 nm. Les forces de Van der Waals, fortes entre 1 nm et 10 nm au-dessus de la surface (ou toutes autres forces qui interagissent à ces échelles) vont alors tendre à diminuer la fréquence de résonance, lorsque la pointe interagira avec la surface [122]. La topographie peut être mesurée en gardant la fréquence constante et en ajustant la distance pointe-échantillon. Au contraire, pour l'imagerie de phase, c'est le déphasage entre l'oscillation libre du micro-levier et l'oscillation réelle avec la surface, qui est mesurée.

\_Le mode non contact ou résonant, la distance pointe-échantillon est supérieure à 10 nm. Le micro-levier ne touche pas l'échantillon, il est gardé à une hauteur constante et subit une oscillation proche de sa fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation varie de quelques nanomètres (<10nm) à quelques picomètres. Encore une fois deux modes existent. Soit la fréquence est maintenue constante et on régule dans ce cas l'amplitude. Soit à l'inverse on régule la fréquence. Ce mode est préféré pour des images de biologie car il requiert une force de moindre importance lors de la mesure, et est donc moins destructif sur des échantillons très sensibles [123].

\_Dans le mode MFM (Magnétic Force Microscopy), un dépôt d'éléments magnétiques, dans notre cas quelques dizaines de nanomètres de Co-Cr, est appliqué sur la pointe en silicium, que l'on aimante juste avant l'acquisition. On utilise ensuite le mode non-contact avec une distance pointe-échantillon supérieure à 50 nm qui ne permet pas les interactions de Van der Waals pour acquérir uniquement les interactions magnétiques. La cartographie montre la variation de l'aimantation suivant z et donc les domaines magnétiques. Cependant la comparaison avec une image en mode tapping est nécessaire pour s'assurer qu'aucun artefact n'est observé.

En effet, les images acquises par AFM doivent être prises avec beaucoup de précautions puisque de multiples artefacts peuvent avoir lieu. La zone de scan est relativement petite ( $90 \mu\text{m}^2$  maximum pour le NT-MDT). De multiples phénomènes de dérive peuvent apparaître et proviennent des problèmes de résonance ou des variations trop importantes de la topographie qui imposeraient une réponse et une course du moteur piézoélectrique trop importante. De même le rapport entre la finesse de la pointe utilisée et la taille des défauts que l'on veut observer est très important.

Dans le cadre de cette thèse, la pointe utilisée est en silicium, fixée à l'extrémité d'un micro-levier de constante de raideur  $k$ . Lorsque la pointe est approchée d'une surface, les forces d'interactions provoquent la déflexion du micro-levier. Cette déviation est enregistrée par un système de détection optique, grâce au déplacement de la réflexion que fait un faisceau laser sur une partie réfléchissante du micro-levier (voir Figure 3.6). L'acquisition de cette déviation est ensuite mesurée grâce au système de détection constitué de photodiodes.

### 3.6. Mesures par magnétomètre à échantillon vibrant

Le VSM est un appareil qui a été inventé dans les années 1960 et repose sur différentes lois physiques. L'une des fonctions du VSM est de mesurer le moment magnétique d'un échantillon en fonction de la température ou du champ magnétique appliqué.

Comme le nom de l'appareil le laisse entendre, la mesure du magnétisme se fait sur un échantillon vibrant. Une canne au bout de laquelle il y a l'échantillon à étudier est soumise à une excitation mécanique par le biais d'un système piézoélectrique. L'échantillon oscille alors à une fréquence constante pendant la mesure. L'extrémité de la canne est placée entre deux électroaimants qui vont induire un champ magnétique (Figure 3-7). Ce champ est modulable par l'application d'un courant d'intensité  $I$  sur le contour de l'électroaimant. Ce système est basé sur la loi de Biot et Savart, qui lie le champ magnétique imposé par un courant à la position  $X$ . Le champ magnétique que subit l'échantillon lors de l'oscillation induit l'apparition d'un moment magnétique et une force électromotrice (loi d'induction de Lenz) dont elle est proportionnelle. C'est cette force qui est

mesurée et nous renseigne ainsi sur le moment magnétique. Tout cet ensemble est relié à un système électronique et un ordinateur où les mesures sont enregistrées (Figure 3-8).

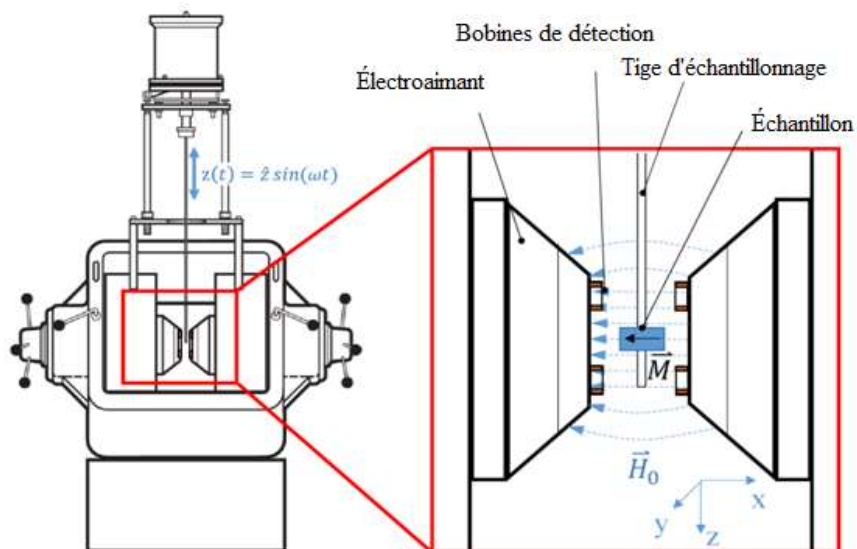


Figure 3.7 : Représentation schématique de VSM.

Le VSM est basé sur la loi de Faraday qui dit qu'une force électromagnétique est générée dans une bobine quand il y a un changement à travers la bobine [65]. Dans l'installation de mesure, un échantillon magnétique se déplace dans la proximité de deux bobines détectrices comme est indiqué dans la figure 3.7.



Figure 3.8 : Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du CRTI.

L'oscillateur fournit un signal sinusoïdal qui est traduit par l'assemblage du transducteur dans une vibration verticale. L'échantillon qui est fixé à la tige vibrant avec une fréquence donnée et une amplitude de 60 à 80 Hz et 1 mm, respectivement. Il est centré entre les deux éléments polaires d'un électro-aimant qui génère un champ magnétique  $\vec{H}_0$  de haute homogénéité.

Les intensités de champ de l'ordre de  $10^6$  A/m sont fréquemment possible. Les bobines de détection stationnaires sont montées sur les pôles des électroaimants. Leur centre de symétrie coïncide avec le centre magnétique de l'échantillon statique.

Le changement du flux magnétique provenant du mouvement vertical de l'échantillon magnétisé qui incite une tension de  $U_{ind}$  dans les bobines.  $\vec{H}_0$  étant constante, n'a pas d'effet sur la tension mais est nécessaire que pour magnétiser l'échantillon. Selon Faraday, la tension dans un seul enroulement de la bobine exploratrice peut être écrite sous la forme suivante :

$$U_{ind} = - \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (3.2)$$

$$U_{ind} = \sum \eta_c \sum \eta_w \int_A \frac{\partial B}{\partial t} dA \quad (3.3)$$

Où  $\varphi$  est le flux magnétique,

$\eta_c$  est la bobine de détection à surface plate (A),

$\eta_w$  Enroulements.

Les mesures magnétiques à température ambiante ont été effectuées sur en VSM (Vibrating Sample Magnetometer) de marque MICROSENSE au niveau du centre de recherche e des technologies industrielles (CRTI) Chéraga. Pour les échantillons de poudre, elle consiste à peser la poudre (5 à 10 mg) dans une capsule VSM, puis de la refermer par un point de graisse. Pour les dépôts



## CHAPITRE 4

**4. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION****4.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats de Fe<sub>60-x</sub>Ni<sub>x</sub>(ZnO)<sub>40</sub> avant et après broyage. Nous avons utilisés la diffraction aux rayons-X (DRX) pour l'analyse structurales et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour les caractérisation morphologiques des mélange de poudre Fe<sub>60-x</sub>Ni<sub>x</sub>(ZnO)<sub>40</sub>.

**4.2. Étude Structurale**

La diffraction aux rayons-X est une technique non destructive puissante pour l'identification et l'analyse des phases micro et poly-cristallines des matériaux. Cette technique n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux). Elle permet aussi de suivre l'évolution des phases cristallines dans le temps

Les résultats obtenus par analyse DRX de fer pur est illustrée dans la figure 4.1. L'indexation des différents pics obtenus a été réalisé par utilisation du logiciel X'Pert High score plus. Ces pics sont caractéristiques de la structure cubique centrée de fer de la phase  $\alpha$ .

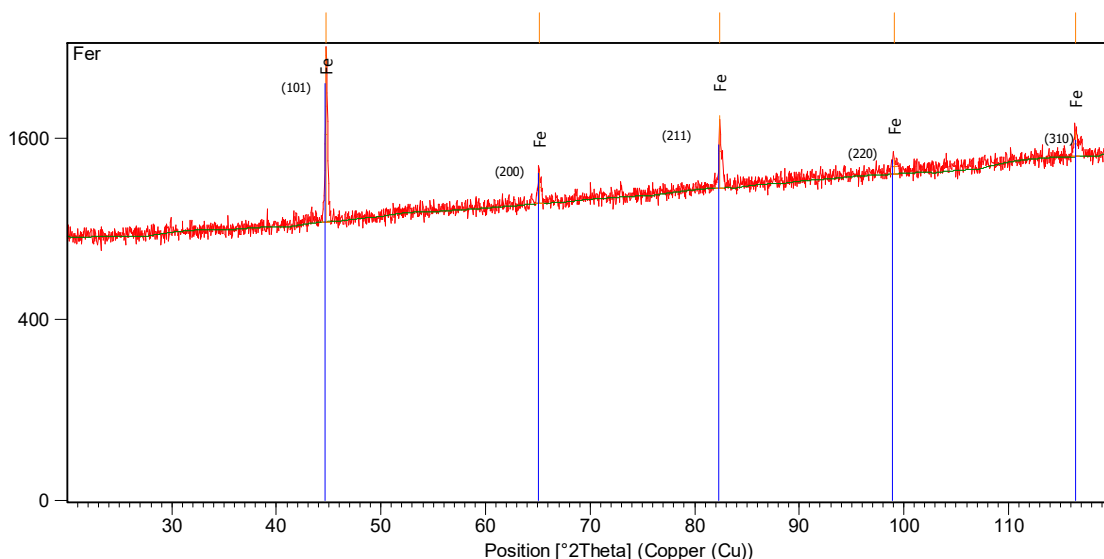


Figure 4.1 : Diffractogramme X de la poudre de fer utilisée.

Le tableau 4.1 récapitule les différents paramètres calculés en utilisant le logiciel X'pert high score plus.

Tableau 4.1: Différents paramètres de maille de fer pur non broyé.

Pics	h	k	L	d-distance inter réticulaire [ $\text{\AA}$ ]	2Theta [ $^{\circ}$ ]	a ( $\text{\AA}$ )
1	1	0	1	2.028	44.6	2.868
2	2	0	0	1.432	65.0	2.865
3	2	1	1	1.172	82.1	2.872
4	2	2	0	1.014	98.9	2.867
5	3	1	0	0.907	116.3	2.867

La figure 4.2 montre les pics de diffraction de mélange de la poudre Fe/ZnO avant le broyage. On remarque la présence des pics de diffraction caractéristique des deux éléments Fe et ZnO dans le mélange. Cependant, on peut distinguer les différents pics par l'affinement des spectres entre les différents éléments.

Le mélange préliminaire (temps de broyage = 0h) de la poudre a été analysé par la diffraction aux rayons-X. La figure 4.2 montre les pics de diffraction correspondant aux éléments purs. La présence de deux poudres élémentaires dans

le mélange de départ signifie que les couples de diffusion sont possibles à savoir  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$ . L'ajustement des diffractogrammes aux rayons-X devient un peu compliqué à cause du chevauchement des pics de diffraction des différentes phases. Cependant, on peut tout de même distinguer les différents pics par l'affinement des spectres entre les différents éléments.

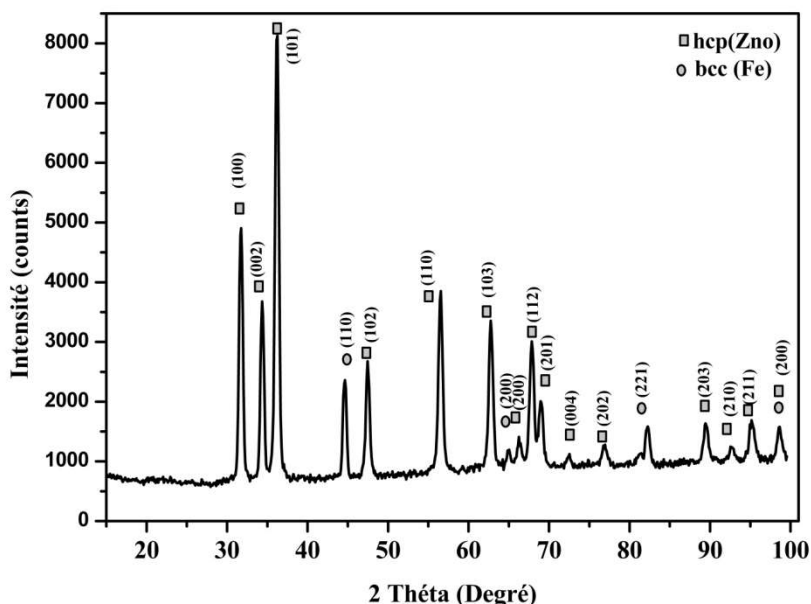


Figure 4.2 : Diffractogramme des rayons X de la poudre Fe-ZnO non broyée.

La figure 4.3 illustre les diffractogrammes aux rayons-X d'un mélange de poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  obtenue pendant différents temps allant de 0 jusqu'à 30 heures de broyage. L'analyse DRX montre que le ZnO se cristallise sous une structure wurtzite hexagonale, ce qui est en accord étroit avec les données standard (fichier JCPDS No.21-1486 No.36-1451). L'élément Fe sous sa forme cubique centrée est détecté, le profil de ces pics montre une forte dispersion de fond diffuse, indiquant une grande fraction de structure amorphe formée lors du broyage à haute énergie.

Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les diffractogrammes montrent un élargissement des différents pics de diffraction et une diminution de leurs intensités. Ce comportement structural est un caractère commun aux poudres préparées par broyage mécanique [124].

Ce changement dans les pics indique un affinement des particules et une diminution de la taille des cristallites, c'est un phénomène qui est régi par la création

de défauts dans le réseau cristallin induits par l'augmentation des contraintes internes [125].

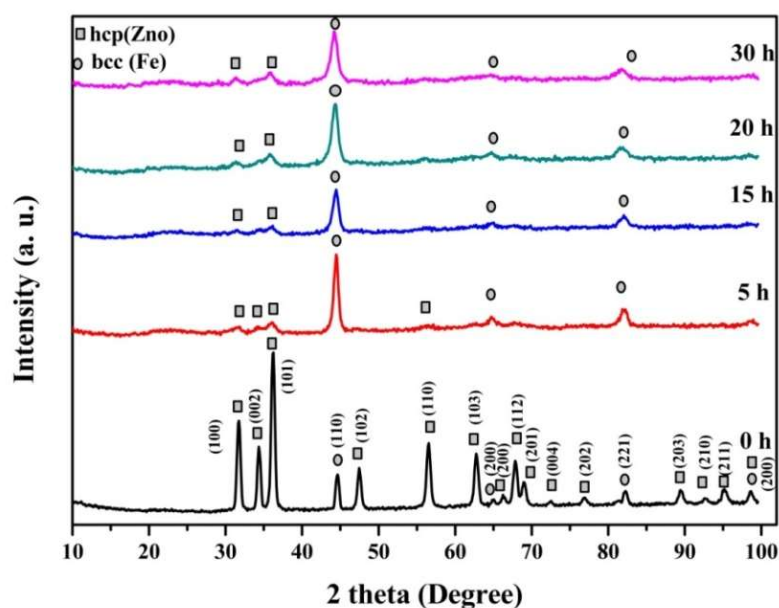


Figure 4.3 : Diffractogrammes aux rayons-X du  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  durant le broyage.

On remarque qu'après 5h de broyage, certains pics de ZnO disparaissent, ce qui est attribué à différents facteurs, comme l'absorption des rayons X, la possible dissolution de ZnO dans Fe aux limites des grains et entre les défauts dans la phase de cette dernière. Les pics ZnO disparaissent, probablement aussi à cause de l'amorphisation induite par le broyage, mais certaines études ne le suggèrent pas [126, 127]. Les particules de ZnO peuvent être facilement écrasé et fragmenté pendant le processus de broyage ; les petits fragments qui en résultent peuvent être emprisonnés dans les particules de Fe. Le coefficient d'absorption de masse pour le rayonnement Cu K $\alpha$  par Fe est beaucoup plus grand que celui de ZnO, ce qui rend la détection de ZnO par DRX très difficile en présence de Fe, surtout si le ZnO est présent sous forme de petits fragments piégés dans les particules Fe. Les petites particules ZnO peuvent également se trouver dans les nombreuses limites des grains et d'autres défauts produits dans les particules Fe pendant le broyage, ce qui nuit également à la détection. Bien que l'intensités des pics de ZnO soient drastiquement diminués par l'effet du broyage, les angles de Bragg de l'élément Fe

restent approximativement cohérents avant et après broyage, ce qui indique qu'aucune solution solide de  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  ne soit formée.

La relation entre la taille des cristallites et la contrainte de réseau durant le broyage est représenté à la figure 4.4. Ces paramètres sont importants pour les poudres broyées, car ils affectent significativement les propriétés de la matrice de Fer renforcée par de fines dispersions d'oxyde de zinc. Ces résultats appuient les observations de La taille de cristallite ( $D$ ) a été déterminée à partir de l'élargissement à mi-hauteur ( $\beta$ ) pour le plan de diffraction (110), en utilisant l'équation de Scherrer [128, 129]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 4.1$$

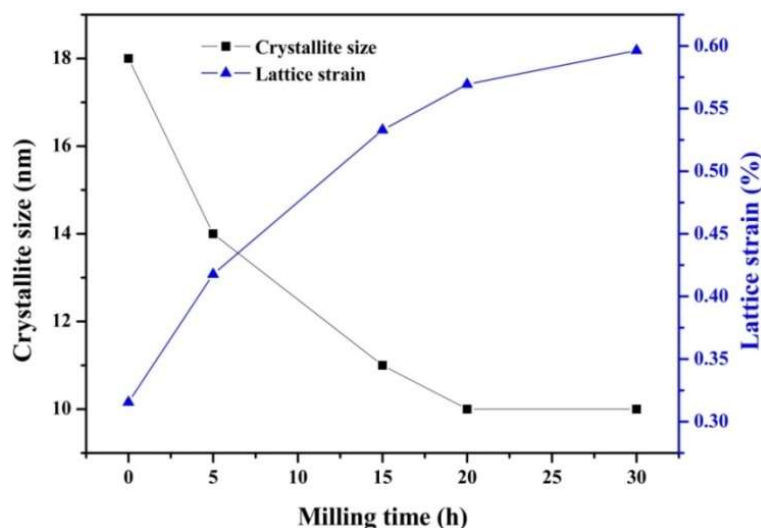
La contrainte de la maille ( $\epsilon$ ) a été calculée pour les mêmes lignes de diffraction en utilisation l'équation suivante [128, 130]:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad 4.2$$

Où  $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$  (Cu  $k\alpha$ ),

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur,

$\theta$  est l'angle en radians.



**Figure 4.4 :** Évolution de la taille des cristallites et la contrainte de réseau du  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  en fonction du temps de broyage.

La diminution de la taille des cristallites et l'augmentation de la déformation du réseau sont causées par une déformation plastique importante, qui provoque une distorsion du réseau avec une forte densité de dislocation.

#### 4.3. Synthèse et étude microstructurale du $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$

Les échantillons de  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  broyés jusqu'à 30 h de broyage ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), dans le but de déterminer la morphologie, la forme et la taille des particules de nos poudres.

Figure 4. 5 montre la morphologie de la poudre de  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  durant différents temps de broyage. L'étude de surface fournit des informations précieuses sur la forme et la taille des particules.

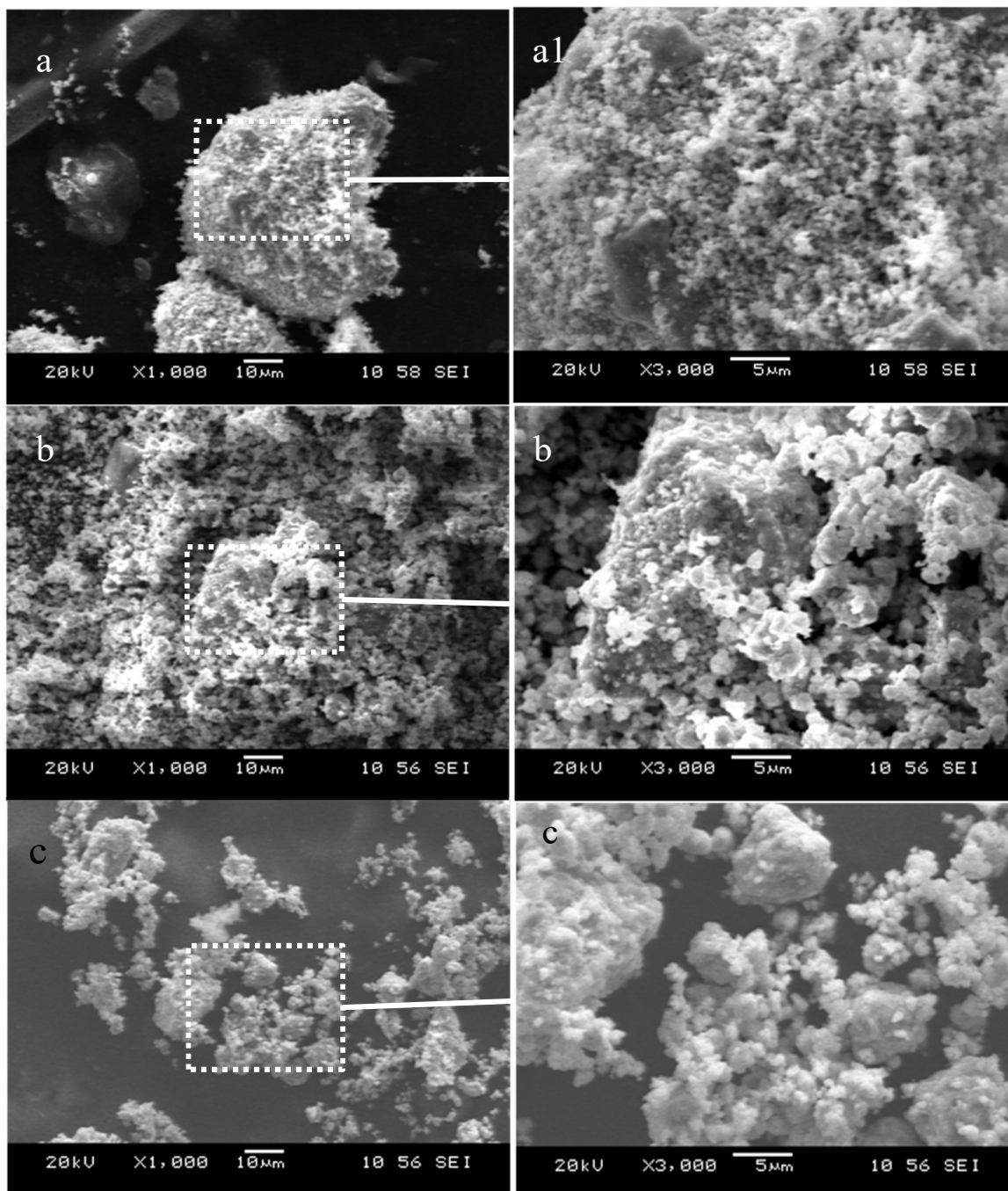
Avant le broyage, les particules de Fe et de ZnO se distinguent facilement du mélange en fonction de leur morphologies (figure 4.5a). Les particules de Fe présentent des formes irrégulières avec une surface lisse, tandis que ZnO ressemblait de forme de grains de riz avec beaucoup de petits grains.

Au cours des premières étapes du broyage, la déformation plastique s'effectue pour les particules Fe ductiles, tandis que la fragmentation se produit pour les particules fragiles de ZnO. Lorsque les particules de Fe se soudent, les

particules ZnO se trouvent entre deux ou plusieurs particules Fe au moment de la collision avec les billes. Par conséquent, la ductilité de la poudre mélangée est réduite en augmentant la quantité de ZnO piégée entre des particules de Fe soudées ce qui accélèrent le processus de fracture de la poudre broyée. Il est observé au même temps que broyage, à 5 h, que les particules Fe montrent de plus grandes tailles et plus de particules de Fe se trouvent agglomérées en amas soudées à froid [131].

On observe aussi que la taille moyenne des particules est plus petite. Cependant, la réduction de la taille des particules observée après 15 h de broyage, ainsi que l'écart des tailles entre les particules est important. En d'autres termes, certaines particules sont fines et d'autres encore grossières, ce qui signifie que la situation d'équilibre n'est pas encore atteinte (voir Figure 4.5c). En augmentant le temps de broyage à 20 h, la structure des flocons est perdue et une structure quasi-arrondie commence à dominer (voir Figure 4.5d). À l'heure actuelle, notre observation montre que l'écart-type de la taille des particules est réduit, ce qui signifie que la taille des particules est assez similaire. Après 20 h de broyage, la situation est stable, comme le montrent la figure 4.5e.

Il est important de noter que la présence de ZnO accélère le processus de fracture, réduit la variation des tailles des particules et donne lieu à une granulométrie plus homogène de la poudre produite [132], comme le montre la (figure 4.5 e) après 20 heures de broyage. Dans cette figure, les particules de ZnO de taille sub-micron, la taille initiale des particules de poudre de ZnO est de 1  $\mu\text{m}$ . Cette figure met en évidence que lors du processus d'broyage mécanique, non seulement la taille des particules de la matrice est réduite, mais aussi, les particules de renforcement sont fracturées atteignant la taille sub-micron.





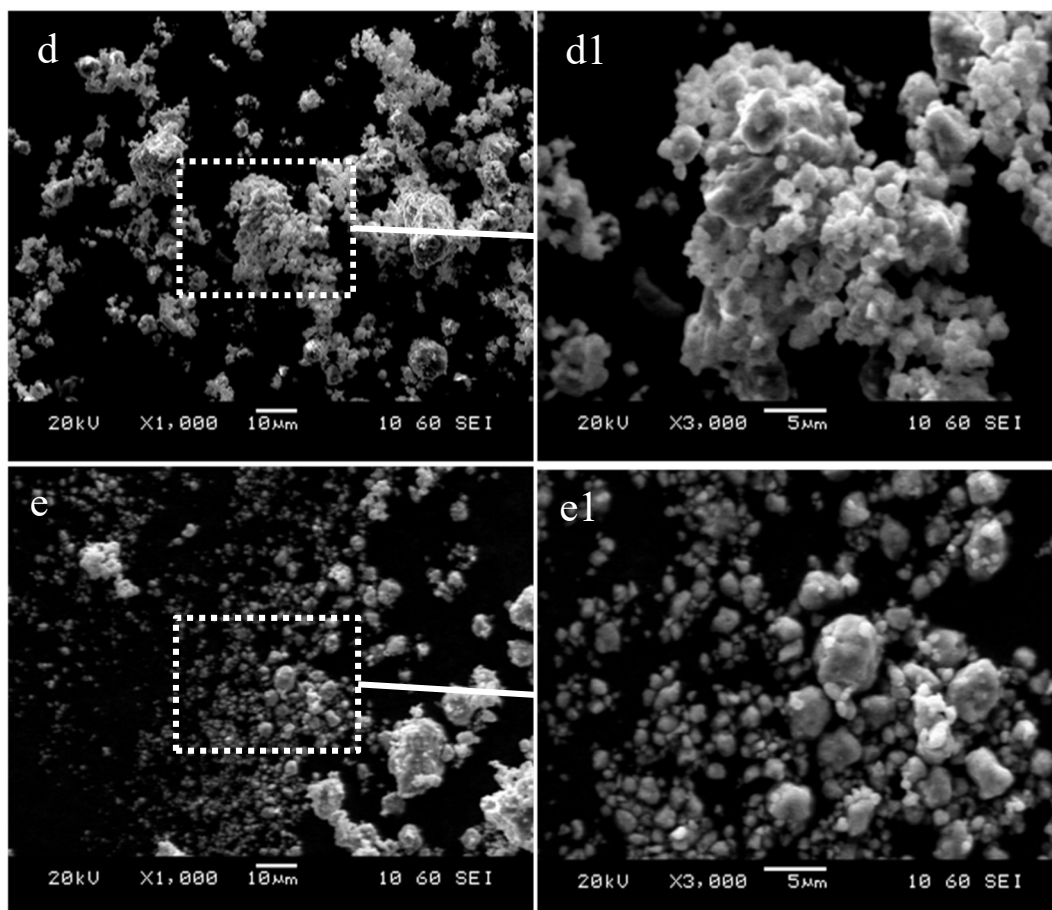


Figure 4.5 : Morphologie de la poudre de  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  en fonction du temps de broyage. (a et a1) 0 h, (b et b1) 5 h, (c et c1) 15 h, (d et d1) 20 h and (e et e1) 30 h.

Les résultats de la microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDS) de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  broyé pendant 30h montrent la présence des trois éléments Fe, Zn et O (figure 4.6). Durant le broyage, la quantité des éléments de mélange varie légèrement et reste proche de celle du mélange de départ. Dans cette figure les poudres possèdent une composition identique à celle du mélange initial.

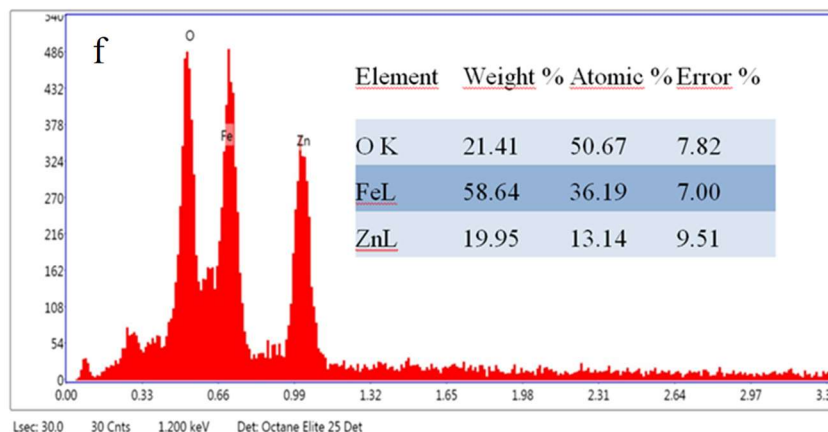


Figure 4.6 : Analyse quantitative du Fe<sub>60</sub>(ZnO)<sub>40</sub> broyé pendant 30h.

La figure 4.7 montre l'évolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps de broyage. Une diminution de la taille de particules peut être observée qui peut atteindre 1,6  $\mu\text{m}$  en 30 h de broyage. Le broyage mécanique s'avère être une voie éprouvée pour produire une grande variété de matériaux avec des phases non équilibrées et équilibrées de taille et de forme contrôlées de particules de poudre en quantités souhaité [133].

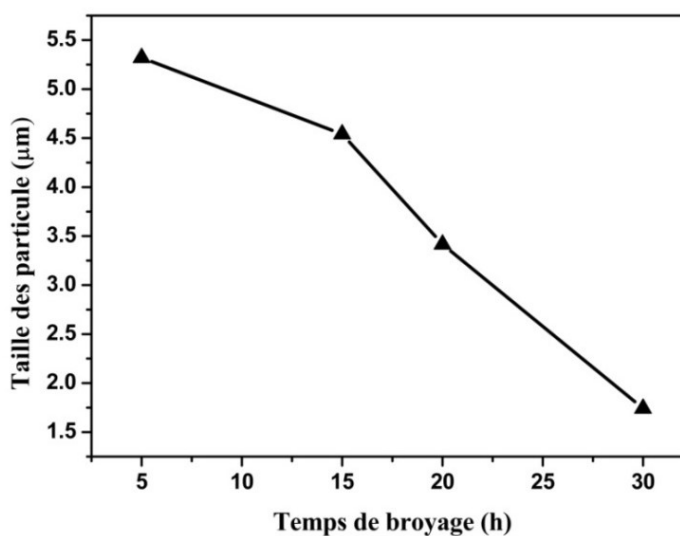


Figure 4.7: Évolution de la taille des particules durant le broyage.

#### 4.4. Diffraction aux rayons-X de l'alliage $Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)_{40}$

Les différentes caractéristiques des éléments constituant le mélange de départ sont montrées au tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Caractéristiques cristalline des différents éléments.

Phase	Crystal structure	Pearson symbol	Space group	Lattice parameters		
				a (nm)	C(nm)	c/a or $\alpha$
Ni	cubic	cF4	Fm-3m (225)	0.35441		
Fe	cubic	cI2	Im-3m (229)	0.28664		
ZnO	hexagonal	hR10	P63mc (167)	3.24982	5.20661	1.602

Le diffractogramme présenté dans la figure 4.8 montre les phases du mélange de poudre  $Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)_{40}$  broyé durant 20 heures. Le diffractogramme relatif à la poudre initiale est parfaitement indexé en considérant une structure cubique de Fe, wurtzite Hexagonale de ZnO et cubique à face centré de Ni.

La Figure 4. 8 montre les profils DRX des produits de broyage mécanique à différentes teneurs en Ni indiquant l'évolution de Fe, Ni et ZnO. L'ajout du Ni semble exacerber le phénomène de diminution de l'intensité des pics ainsi que leur élargissement. Ceci est due à la diminution de la taille de la cristallite et à l'augmentation de la déformation du réseau dans le mélange de poudre [134].

On peut observer également la formation d'une nouvelle phase, une réaction à l'état solide s'est produite entre le Ni et Fe pour former la phase FeNi. On peut clairement voir que le pic associé au composé FeNi s'élargit et se déplace légèrement vers la gauche par rapport à celui des poudres Fe. L'élargissement du

pic 110 peut être associé au facteur de grain. De plus, le décalage du pic peut être expliqué par l'équation de Bragg

Au cours du processus du broyage mécanique, l'élément Ni, peut être dissout dans la maille de Fe, conduisant ainsi à la formation de la solution solide  $\gamma$ -FeNi. Compte tenu du fait que le rayon atomique de l'élément Ni est plus grand que celui de l'élément Fe, lorsque l'atome Fe est remplacé par l'atome Ni, les paramètres du réseau augmentent un peu par la suite. Puisque  $d_{hkl}$  est proportionnel aux paramètres du réseau, un  $d_{hkl}$  plus grand peut être obtenu. Basé sur l'équation de Bragg, lorsque le  $d_{hkl}$  augmente,  $\theta$  diminuera. Par conséquent, la formation de la solution solide ( $\gamma$ -FeNi) est responsable du déplacement de 110 pic [135].

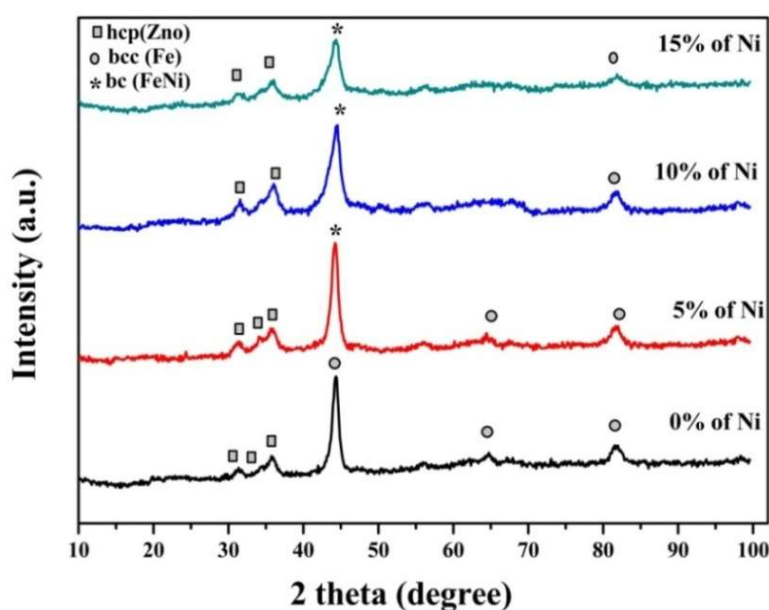


Figure 4.8 : Diffractogrammes aux rayons-X du  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  en fonction du pourcentage massique du Nickel.

La figure 4.9 représente l'évolution de la taille de cristallite et de la contrainte de réseau de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  broyée à différents pourcentages massiques de Nickel.

L'augmentation du pourcentage de Ni s'accompagne d'un élargissement des pics diffraction de rayon X et d'une forte diminution de l'intensité causée à la fois par une diminution de la taille des cristallites et une augmentation des contraintes

internes pendant durant broyage mécanique à haute énergie, ce qui est un comportement commun à tous les nanocristaux préparés par cette méthode.

La Figure 4. 9 montre l'évolution de la taille des cristallites et de la déformation du réseau en fonction du pourcentage d'addition du Ni pour un temps de broyage de 20 h. La réduction des tailles de cristallites s'accompagne de l'augmentation du taux de déformation dans la maille en fonction de l'augmentation du pourcentage de l'élément d'addition Ni. Après 20 h de broyage, la taille des cristallites et le taux de déformation de la maille sont proches des valeurs de saturation.

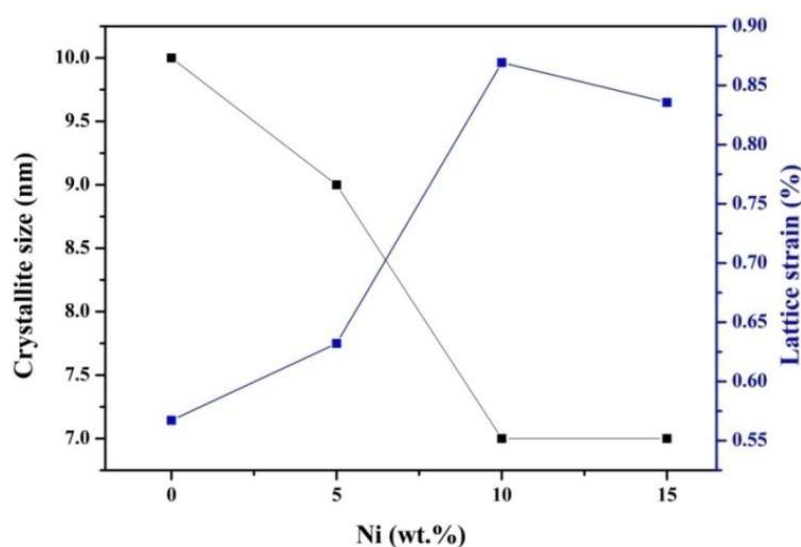


Figure 4.9 : Taille des Cristallites et contrainte de réseau de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  en fonction du pourcentage massique du Nickel.

Ces variations de la taille, de déformation des cristallites après 20 heures de broyage pourraient être attribuées à l'élévation de la température des poudres pendant le broyage à long terme ce qui favorise la diffusion de Ni dans la maille de fer formant une solution solide FeNi renforcée avec de nanocomposites de Fe/ZnO fortement fragmentés [136].

Le paramètre de la maille pour le  $\text{Fe}_{60}\text{ZnO}_{40}$  est plus petit que pour celui allié avec le Ni tel qu'illustré dans la Figure 4.10. À mesure que pourcentage massique du Ni augmente, en raison d'une plus grande diffusion de Ni dans Fe, le paramètre de la maille augmente ; et à des concentrations de Ni plus élevés, ce taux croissant diminue. Il est clair que pour 15 % Ni, le paramètre la maille est à un niveau plus

élevé. En général, l'augmentation des paramètres du réseau a été observée en raison de la formation de solution solide ou de la formation de phase amorphe [124, 131]. Un changement du paramètre de réseau est dû à la petite différence de taille atomique entre les atomes Ni et Fe [136, 137].

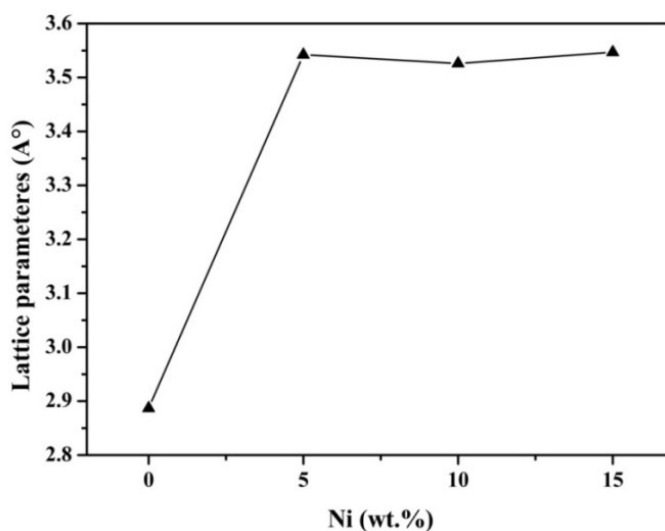


Figure 4.10 : Évolution du paramètre de la maille de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  en fonction du pourcentage massique du Ni.

#### 4.5. Synthèse et étude microstructurale du $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$

La figure 4.11 montre la morphologie de la poudre de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  pour différents pourcentages massiques de Nickel, (a et b), 5% (c et d) 10% et (e et f) 15%. Pour un temps fixe de 20h de broyage.

Lors du broyage mécanique, les mélanges de poudres céramiques et métalliques se transforment en solution solide, en composés nanocristallins, métastables ou en solides amorphes [138]. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour mieux comprendre la morphologie et la taille des particules des poudres broyées. Pendant le broyage à haute énergie, les particules fragiles de ZnO subissent une fragmentation tandis que les particules ductiles de Fe et de Ni subissent une déformation. Après le broyage, les particules métalliques s'aplatissent et recouvrent les surfaces des particules céramiques. La figure 4.11 montre des photos MEB de poudres nanocomposites  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  contenant différentes fractions de volume de Ni après 20 heures de broyage. Au cours de ce

processus, la morphologie et la taille des particules de poudre changent en raison des processus fréquents de déformation, de fracturation et de soudage. Les particules Fe et Ni déformées restent aux limites interfaciales des particules fragmentées de ZnO et le résultat est la formation du nanocomposite  $Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)_{40}$ . Comme le montre la (Figure 4. 11 a et a1), les particules ZnO apparaissent comme des sphères relativement dispersées et leur taille moyenne est de 1  $\mu m$ .

Après addition de 10 % Ni (Figure 4.11. b), les particules ZnO commencent à s'agglomérer en raison de l'enveloppement par le FeNi des particules ZnO. L'augmentation graduelle de la teneur en Ni contribue à l'apparition de particules de ZnO de forme irrégulière et les particules de composés FeNi commencent à recouvrir celles de ZnO comme le montre la Figure 4.11 (b-c). On peut observer clairement que la taille des particules des poudres nanocomposites  $Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)_{40}$  a légèrement augmentée avec une teneur en Ni croissante jusqu'à 15 %. Cela signifie que l'augmentation de la teneur en Ni retarde relativement la réduction de la taille des particules de ZnO due au revêtement des particules par une couche de FeNi [139].

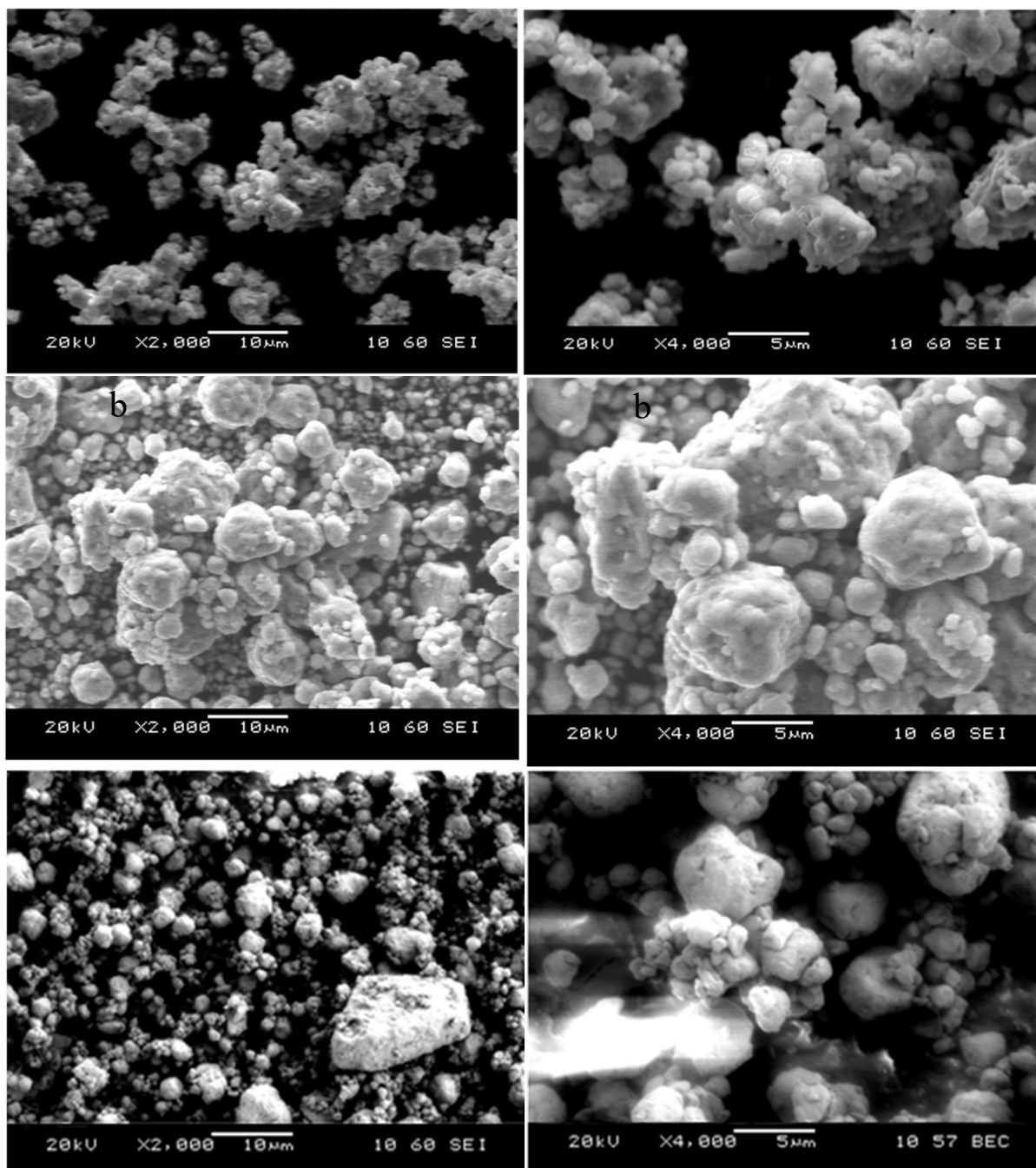


Figure 4.11 : Morphologie de la poudre de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  en fonction du pourcentage massique du Ni. (a, a1) 5%, (b, b1) 10% et (c, c1) 15%

La figure 4.12 montre l'évolution du pourcentage en poids du Nickel dans le système composite  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ . On remarque qu'il n'y a pas d'autres pics autres que ceux des éléments présents dans les poudres, ceci indique qu'il n'y a pas d'impuretés et pas de contamination éventuellement introduite lors de l'opération de broyage (les billes et la paroi interne des jarres).



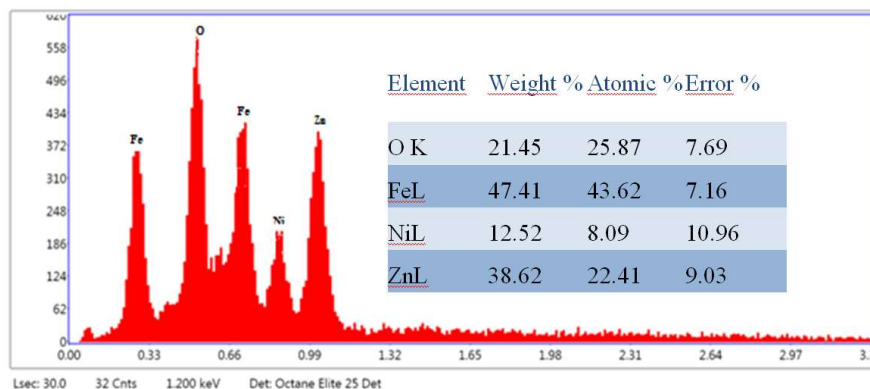


Figure 4.12 : Analyse quantitative du  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  en fonction du pourcentage massique du Ni.

#### 4.6. Caractérisation magnétique

Pour étudier le changement des propriétés magnétique durant le broyage, nous avons réalisé des mesures magnétiques avec un Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

##### 4.6.1. Mesures magnétiques de la poudre $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$

Dans la figure 4-13 ci-dessous, nous avons représenté les cycles d'hystérésis à température ambiante des mélanges de poudres de  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  broyés à différents temps. Les cycles d'hystérésis obtenus montrent le comportement magnétique de ce mélange.

Le médaillon situé dans le côté droit de la figure 4-13 représente l'agrandissement de la zone où l'aimantation magnétique est nulle, afin de mieux ressortir l'influence du temps de broyage sur le champ coercitif ( $H_c$ ).

L'alliage de poudre  $\text{Fe}(\text{ZnO})_{40}$  affiche un comportement magnétique doux au premier stade de broyage avec une faible composante ferromagnétique en raison de la présence de lacune d'oxygène dans la matrice ZnO qui est le principal défaut intrinsèque de la structure tel qu'étudié par de nombreux chercheurs [140, 141].

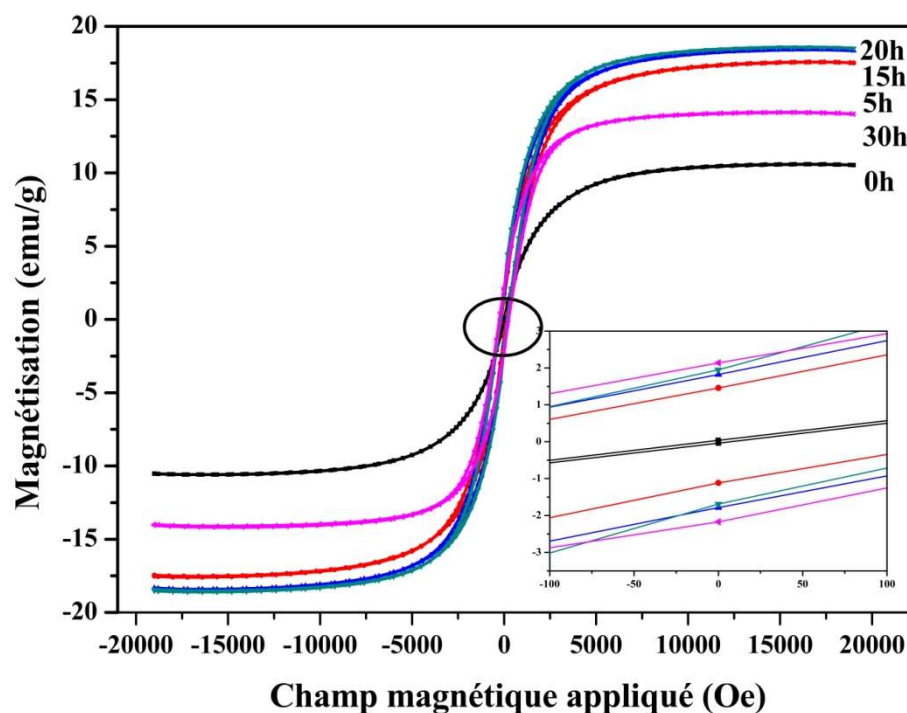


Figure 4.13 : Représentation du cycle d'hystérésis de  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  en fonction du temps de broyage.

Le ferromagnétisme des nanoparticules pourrait provenir d'un certain nombre de sources possibles. Il est bien connu que le ZnO pur est amagnétique par nature, donc le ferromagnétisme observé des échantillons peut être dû à l'incorporation d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le réseau de wurtzite aux sites de  $\text{Zn}^{2+}$  [142]. En général, l'origine du ferromagnétisme dans le  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  peut être due à la formation de phase secondaire ou aux propriétés intrinsèque du matériau.

L'origine du magnétisme dans nos échantillons dans le premier cas peut être due à l'interaction d'échange entre les électrons locaux polarisés par spin (tels que les électrons des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ) et les électrons conducteurs. Une telle interaction peut conduire à la polarisation par spin des électrons conducteurs. Par conséquent, les électrons conducteurs polarisés par spin subissent une interaction d'échange avec les électrons polarisés par spin locaux d'autres ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi, après une interaction successive d'échange à longue portée, presque tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  présentent la même direction de rotation, ce qui entraîne le ferromagnétisme du matériau.

La magnétisation par saturation provient de la différence dans les moments magnétiques des cations occupant les positions des sites octaèdres et tétraèdres. Comme le cation  $Zn^{2+}$  n'est pas magnétique, sa valeur directement attribuée à la distribution des ions  $Fe^{2+}$  entre deux sous-réseaux [143].

Une analyse minutieuse des données de la Figure 4-14 a démontré que la prolongation du temps de broyage favorise la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation de la coercivité jusqu'à 42% (de 5 Oe à 240 Oe) après 30 h de broyage. Cette augmentation, peut être attribuée à la déformation induite dans la structure de nos nanocristaux, elle-même causée par l'impact à haute énergie du milieu de broyage avec les particules de  $Fe_{60}(ZnO)_{40}$ . Comme observé dans la Figure 4. 4, la déformation maximale a été observée après 30 h de broyage, ce qui correspond à la valeur de coercivité maximale atteinte pour cet échantillon (240 Oe). La réduction de la taille des cristallites pour l'échantillon broyé sur 5 h était négligeable.

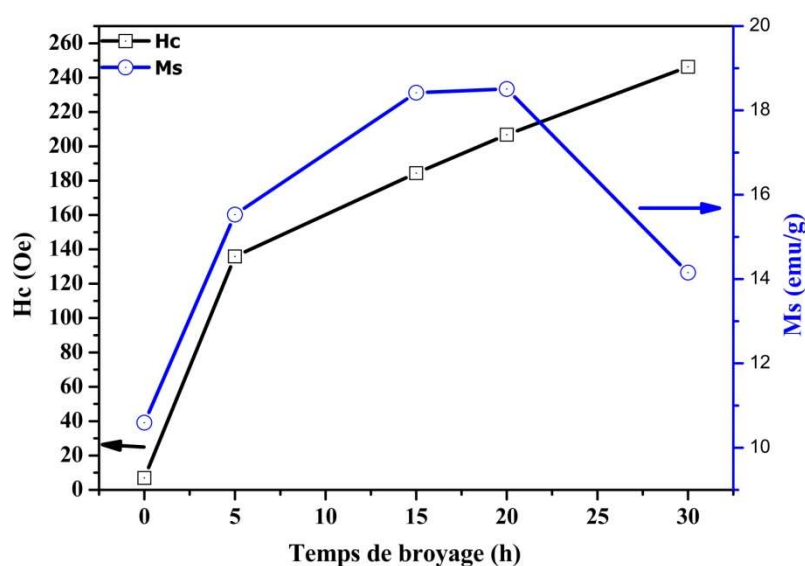


Figure 4.14 : Évolution de Hc et Ms de la poudre  $Fe_{60}(ZnO)_{40}$  durant le broyage.

En conséquence, la correspondance observée entre les valeurs de déformation maximale et de coercivité confirme que l'anisotropie de déformation serait le principal facteur responsable d'une telle augmentation des propriétés

magnétique. Cette interprétation contraste avec celle de Liu et Ding [144]. On peut affirmer que le mécanisme de coercivité dans le  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  est dominé par le processus d'épinglage des parois de Bloch [145]; ainsi, les défauts comme les dislocations, joints de grains et précipités serviraient de sites d'encrage pour les parois de Bloch, conduisant à une coercivité accrue [146]. Ceci est en concordance avec les travaux de Zeng et al. [147] qui ont résumé diverses contributions à l'augmentation de la coercivité, comme les contraintes internes résiduelles, la taille des cristallites, la contamination (oxydation, inclusions), divers défauts (dislocations), la forme non sphérique, les irrégularités de surface, l'anisotropie de surface, l'interaction interparticule, etc.

#### 4.6.2. Mesures magnétiques des poudres $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$

Pour étudier l'effet du Ni sur les propriétés magnétiques de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$ , on l'a ajouté à différent pourcentage massique pour réaliser le mélange de poudre de type  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ .

La figure.4-15 montre les courbes de cycle d'hystérésis en fonction de la concentration massique de Ni de mélange de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$ . Les cycles d'hystérésis obtenus montrent un comportement magnétique différent. On remarque que l'ajout du Nickel augmente la valeur de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) et le champ coercitif ( $H_c$ ).

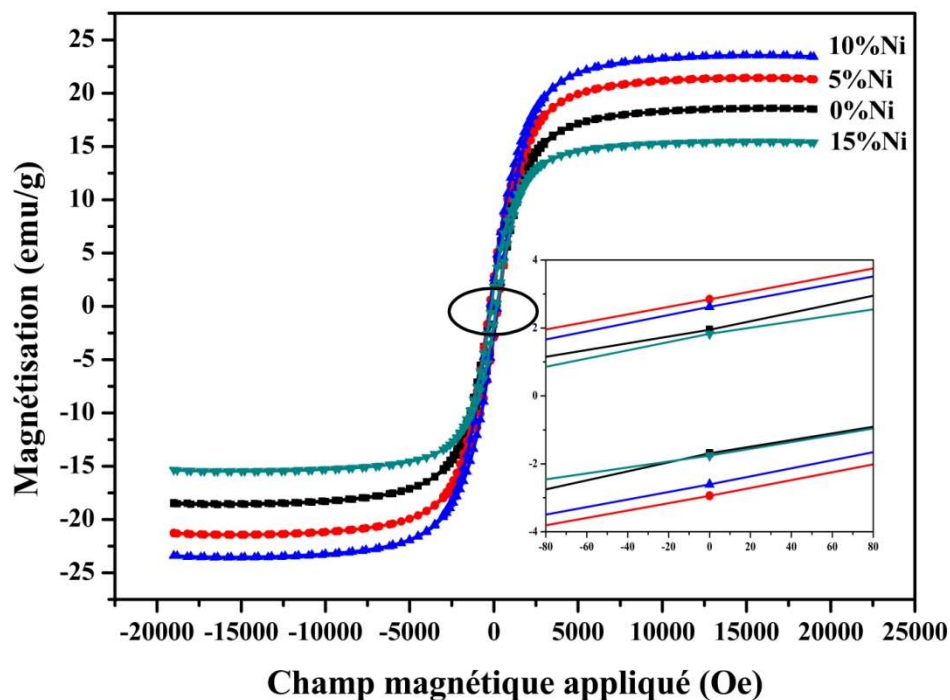


Figure 4.15 : Représentation du cycle d'hystérésis de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  en fonction du pourcentage massique du Ni.

Les boucles comparatives  $M(H)$  ont montré que les nanocristaux de  $\text{FeNi}(\text{ZnO})$  présente une magnétisation plus élevée que celle du  $\text{Fe}(\text{ZnO})$ . Ceci est lié à la formation de précipités d'une solution solide ferromagnétique de  $\text{FeNi}$ . En effet des comportements ferromagnétiques provenant de phases secondaires et non du matériau lui-même ont été observés dans de nombreuses études. Les résultats des mesures DRX dans nos échantillons montrent que des ions de  $\text{Ni}^{2+}$  sont incorporé dans le réseau de wurtzite aux sites de Zn mais formant aussi une solution solide  $\text{FeNi}$  au lieu de précipités.

Dans le  $\text{FeNi}(\text{ZnO})$ , le ferromagnétisme pourrait survenir pour une raison possible :

- 1) phase secondaire ou groupement de métal
- 2) la présence d'échange de charges,
- 3) la formation de défauts dans la structure telles que des lacunes d'oxygène et le zinc.

La présence de Ni métallique implique une superposition des signaux  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Il est également connu que la présence de Ni dans les nanoparticules ZnO pourrait améliorer l'interaction d'échange magnétique d-d entre le moment magnétique de  $\text{Ni}^{2+}$  qui contribue à l'état ferromagnétique [148]. Ainsi le ferromagnétisme observé dans les nanocristaux de  $\text{FeNi}(\text{ZnO})$  pourrait être considéré comme un résultat d'interaction d'échange entre des électrons conducteurs avec ceux polarisé par spin local sur les ions  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ .

## CHAPITRE 5

**5. ÉTUDE DU REVÊTEMENT****5.1. Caractérisation morphologique du revêtement**

Les échantillons de revêtements à différentes concentrations de Ni ont été examinés par microscope électronique à balayage. La figure 5.1 montre le mode de balayage linéaire « EDS-analyse » du mélange de poudre FeNi/ZnO déposée sur un substrat d'acier ordinaire, évidemment, la morphologie du revêtement a été fortement influencée par le changement de la composition chimique. L'incorporation du nickel sur le revêtement influence principalement la microstructure et montre une porosité plus faible avec des grains de petite taille.

La forte liaison entre les particules provient de la finesse de la microstructure et qui présente une distribution homogène des particules avec une réduction du nombre de défauts et de pores présent dans les dépôts. En effet, le liant FeNi, conduit le revêtement à interagir avec le substrat par inter-diffusion. Les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent de nombreux contrastes dans la microstructure. Les caractéristiques de contraste les plus sombres sont les régions de porosité et d'oxyde, les régions de contraste les plus brillantes sont le liant FeNi. La variation des concentrations de fer dans les différentes zones (revêtement, interface et substrat) est différente (99 % de Fe dans le substrat, 60 % de Fe dans le revêtement). L'interface a une légère diffusion de Fe (forte concentration de Fe dans l'acier (99%) vers la zone de revêtement (60%) selon la première loi de Fick.

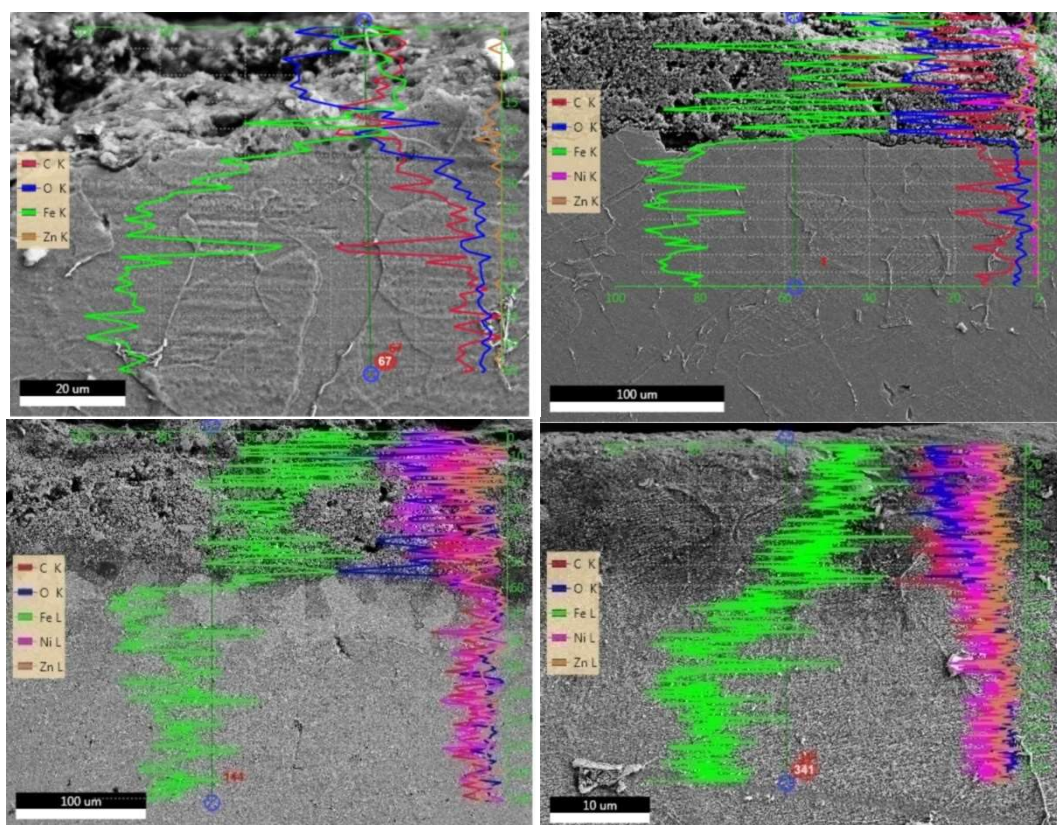


Figure 5.1 : Analyse EDS linéaire du revêtement FeNi/ZnO ; a) 0% de Ni, b)5% de Ni, c)10 % de Ni and d) 15% de Ni.

La Figure 5.1 présente une microstructure de sections transversale des revêtements avec différentes concentrations de Ni déposés par projection thermique à flamme avec refusion, tous les dépôts semblent bien liés et adhèrent bien au substrat par accrochage mécanique. Cette liaison devient au fur et mesure métallurgique lorsque la teneur du nickel augmente. On note aussi la présence de pores et de cavités au niveau des dépôts et des interfaces du substrat /revêtement composite qui ont tendance à se minimiser pour de plus fortes concentrations de Ni. Il est important de noter que le même traitement de refusion est utilisé dans cette étude pour toutes les nuances. L'analyse EDS linéaire de l'interface pour des revêtements montre que l'ajout du Ni augmente la dilution du substrat et que les dépôts ont complètement fondu durant le processus de refusions. Ce qui améliore l'adhérence, des résultats similaires sont rapportés dans la littérature [149, 150].



L'analyse des dépôts nanostructurés projetés à flamme sont composés d'une matrice de solution solide FeNi (gris foncé) et d'une deuxième phase qu'on pourra qualifier de renfort, qui est constituée d'oxyde de zinc ou d'oxyde fer ou tout autre composé produit par l'exposition à la chaleur. Ces particules sont facilement identifiables par leur couleur différente (gris clair) et leur forme angulaire tandis que la matrice est de forme equi-axiale qui est une microstructure typique des dépôts nanostructurés [151].

La microstructure des dépôts est modifiée avec l'ajout de différents pourcentages de Ni tout en restant homogène ; les particules FeNi/ZnO sont bien réparties dans la matrice de solution solide FeNi. La matrice joue, dans la plupart des cas, un rôle dans la répartition homogène des contraintes dans le revêtement.

Il convient de noter que les épaisseurs des revêtements varient d'un dépôt à un autre, il peut également être observé la présence de certains niveaux de pores. Cependant, aucune fissure n'a été observée. En général selon la littérature [150, 152], la température d'impact et la vitesse des particules, entre autres paramètres, régissent le degré d'étalement des lamelles formant le dépôt. La faible vitesse des particules caractéristique du procédé de projection à flamme garantit que certaines particules ne sont pas bien aplaties lors de l'impact sur le substrat et, par conséquent, ce phénomène favorise la présence de pores dans le dépôt ainsi qu'une faible épaisseur.

Dans notre étude l'ajout du Ni à une influence sur les différents dépôts. En effet les particules pauvres en Ni s'écoulent difficilement lors de l'opération de déposition car l'ajout du Nickel confère aux particules une surface lisse et des contours plus arrondis grâce à le processus de déformation qui prend le pas sur le processus de fracturation pendant le broyage à haute énergie comme mentionné au chapitre précédent. La morphologie est également un paramètre clé pour le comportement des particules lors de la pénétration dans le jet de flamme [153], car il peut se produire des agglomérats de particules qui peuvent obstruer les canalisations du pistolet. En effet un mauvais écoulement entraîne des défaillances dans le débit d'alimentation en poudre, ça induit par la suite des défauts dans la structure des revêtements et au final on obtient des dépôts de faibles épaisseurs et une densité inhomogène.

La fluidité dépend aussi de la masse de la poudre [154], qui est plus élevée pour les particules avec une distribution granulométrique grossière sphériques et denses telles que celles élaboré par atomisation et densifiés par plasmas RF [155] et faibles pour les particules fines produite par broyage mécanique à haute énergie.

Un autre bénéfice apporté par l'ajout du Nickel est que les dépôts riches en Ni tiennent bien au substrat pendant la refusions du fait de la présence du composé FeNi à la température de fusion basse d'environ qui est de 940 °C [156], au lieu de celle du Fe (1535 °C) [157] qui forme une matrice enveloppant les particules de Fe<sub>60</sub>(ZnO)<sub>40</sub> empêchant leur dispersion par le souffle de la flamme lors de l'opération de refusions, ces résultats sont appuyés par les travaux de Zhang et al. [158] qui après l'ajout de l'élément actif comme le Ni, a noter une amélioration de la mouillabilité lors de l'étalement des gouttelettes sur le substrat, facilitant le contact entre les particules en les enveloppant et en les protégeant du souffle.

## 5.2. Analyses par microscope à force atomique (AFM)

Des observations par AFM (microscope à force atomique) permettant d'analyser la topographie des revêtements ont été couplées avec des observations par MFM (AFM avec pointe magnétique) qui permettent de mesurer les variations d'aimantation et donc de visualiser les domaines magnétiques des phases présentes dans les dépôts.

La caractéristique de la surface est déterminée par AFM, la figure 5.2 montre la micrographie de l'AFM de revêtement FeNi/ZnO projetés thermiquement avec différentes concentrations de Ni, on remarque que l'état de surface du revêtement qui ne contient pas de Ni était relativement différent par rapport aux échantillons qui en contenaient.

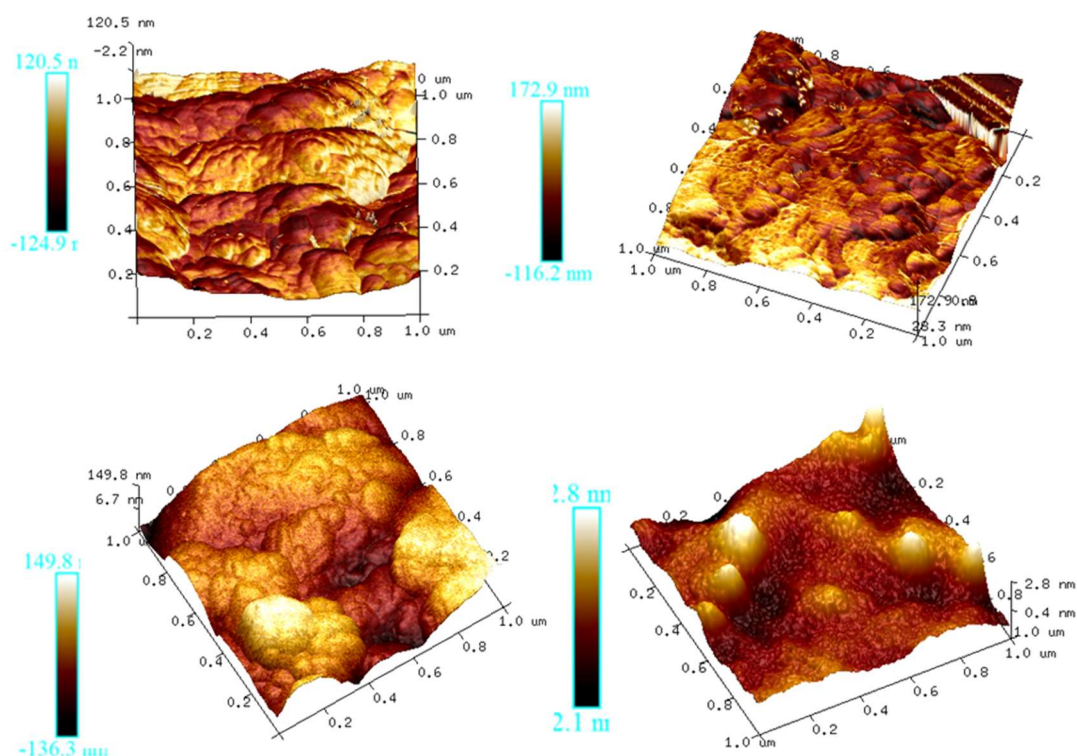


Figure 5.2 : Micrographie par AFM du revêtement par FeNi/ZnO par différente concentration de Ni ; a) 0%, b) 5%, c) 10% et d) 15%.

La surface est devenue plus homogène et plus dense quand est déposé avec 5% de Nickel. L'approche 3D permet un meilleur examen de l'irrégularité et de la rugosité du revêtement de surface.

Il est évident que le revêtement avec de grandes particules ayant une surface plus rugueuse, on peut noter un changement de hauteur entre les creux et les pics de dizaines de nanomètres. La variation du contraste de l'image AFM s'explique par la variation de l'énergie dissipée entre les particules d'oxyde et les particules métalliques, qui sont essentiellement indépendante de la topographie. L'image topographique montre quelques caractéristiques correspondantes, la rugosité de la surface qui empêche l'identification des zones.

### 5.3. Analyses Structurales du revêtement

La figure 5.3 montre les spectres de diffraction de rayon X (DRX) des revêtements FeNi/ZnO à différentes concentrations de nickel obtenues par projection thermique à flamme.

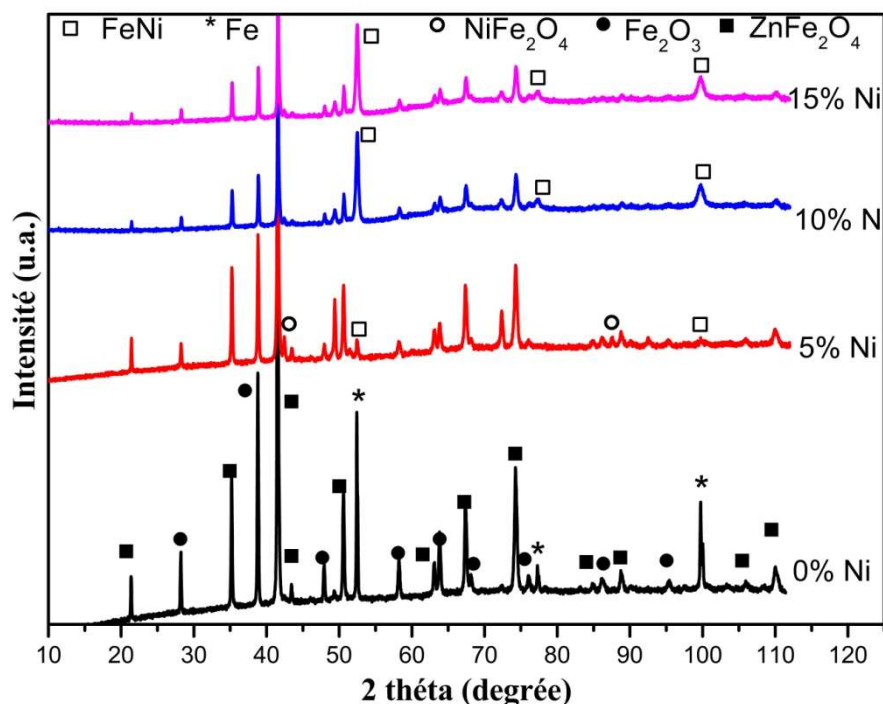
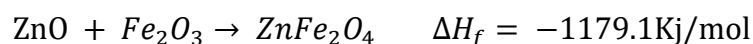


Figure 5.3 : Diffraction de Rayon X de revêtement FeNi/ZnO pour différente composition chimique après projection thermique.

On constate que des changements structurels liés à la haute température et surtout au temp d'exposition à la chaleur lors de l'opération de refusion. Le premier changement est l'augmentation de la plupart des intensités des pics après déposition, le traitement thermique apporté par le procédé de projection thermique a eu l'effet de détendre les contraintes des réseaux cristallins ceux provoqué par la mécanosynthèse. En effet, un traitement thermique réduit les contraintes interne induite par le broyage et produit une relaxation des réseaux cristallins, ce qui entraîne une réorganisation des atomes et des ions métalliques ce résultats a été rapporté dans de nombreuses études au paravent [159, 160].

De plus, outre les phases principales de Fe et de FeNi, d'autre phases apparaissent sur le diagramme de diffraction DRX des revêtements projetés à flamme, ce qui indique que des réactions chimiques et des transformations de phase ont eu lieu pendant le processus de déposition. Ceci est attribué à la réorganisation des atomes provoquée par le temps d'exposition à la chaleur lors de l'opération de refusion. Ceci a été suffisant pour amener le fer à s'oxyder et la formation du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . De plus, les pics représentatifs de la phase ZnO deviennent de

plus en plus confondues avec les pics de  $Fe_2O_3$  et deviennent thermiquement instable avec transformation cristalline pendant le processus de projection. Le pic à  $35,17^\circ$  du revêtement sans Ni est attribué au  $ZnFe_2O_4$  suivant le standard (ICDD file no 1963-073) des spectres DRX. La température élevée pendant le processus de projection favorise la réaction chimique entre les poudres  $Fe_2O_3$  et  $ZnO$ , produisant ainsi le nouveau composé  $ZnFe_2O_4$ . En suivant le processus de formation par la réaction chimique décrite comme suit [161] :



En plus d'une température très élevée, l'ajout du Ni conduit à la formation d'un bain de fusion facilitant les réactions chimiques entre les oxydes et les différents éléments [162]. En plus du  $ZnFe_2O_4$  des pics de  $NiFe_2O_4$  ont apparus et le reste du Fe qui n'a pas été oxydé s'est combiné pour former d'autres pics de FeNi.

L'analyse semi-quantitative calcule les fractions massiques estimées pour des phases acceptées. Le facteur d'échelle et les valeurs RIR (=Reference Intensity Ratio) (également appelées valeurs I/Ic) de la base de données sont utilisés pour effectuer le calcul. Un résultat semi-quantitatif est automatiquement calculé lorsque toutes les données requises sont disponibles (tableau 5.1).

Tableau 5.1 : Pourcentage des différentes phases

Concentration de Ni (%)	Concentration des éléments chimiques				
	$Fe_2O_3$ (%)	Fe (%)	$ZnFe_2O_4$ (%)	FeNi (%)	$NiFe_2O_4$ (%)
0	43.6	14.9	41.6	0	0
5	26	0	27	1	46
10	28.7	0	28.7	14.9	27.7
15	28.7	0	28.7	14.9	27.7

Les paramètres cristallographiques sont donnés dans le tableau 5.2 pour les fichiers ICDD (calculés à partir de l'ICSD en utilisant POWD-12++)

Tableau 5.2 : Paramètres cristallographiques de différentes phases

Form.Chim.	Réf. Code	Paramètres cristallographique							
		System Crystal.	Group e Spa.	Paramètres de maille					
				a	b	c	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Fe	0721-087	C	Im-3m	2.866	2.866	2.866	90	90	90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0599-089	Rho.	R-3c	5.03	5.03	13.73	90	90	120
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1963-073	C	Fd-3m	8.35	8.35	8.35	90	90	90
FeNi	7251-065	C	Im-3m	2.861	2.861	2.861	90	90	90

#### 5.4. Caractérisation magnétique de revêtement

La magnétisation par rapport au champ extérieur pour les revêtements à base de FeNi/ZnO avec composition chimique différente a été obtenue à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) à température ambiante. Afin d'étudier l'effet de la morphologie et de la composition chimique du revêtement sur le comportement magnétique des échantillons préparés, des mesures de magnétisation ont été effectuées après chaque revêtement. Ainsi, comme le montre la figure 5.4, les propriétés magnétiques de la poudre de FeNi/ZnO montrent que le comportement magnétique change avec le changement de la composition chimique du revêtement.

Les propriétés magnétiques sont sensibles aux changements de composition de phase lors de la projection thermique et de la microstructure des revêtements déposés. Les mesures magnétiques ont montré que les différents revêtements ont un caractère ferromagnétique doux.

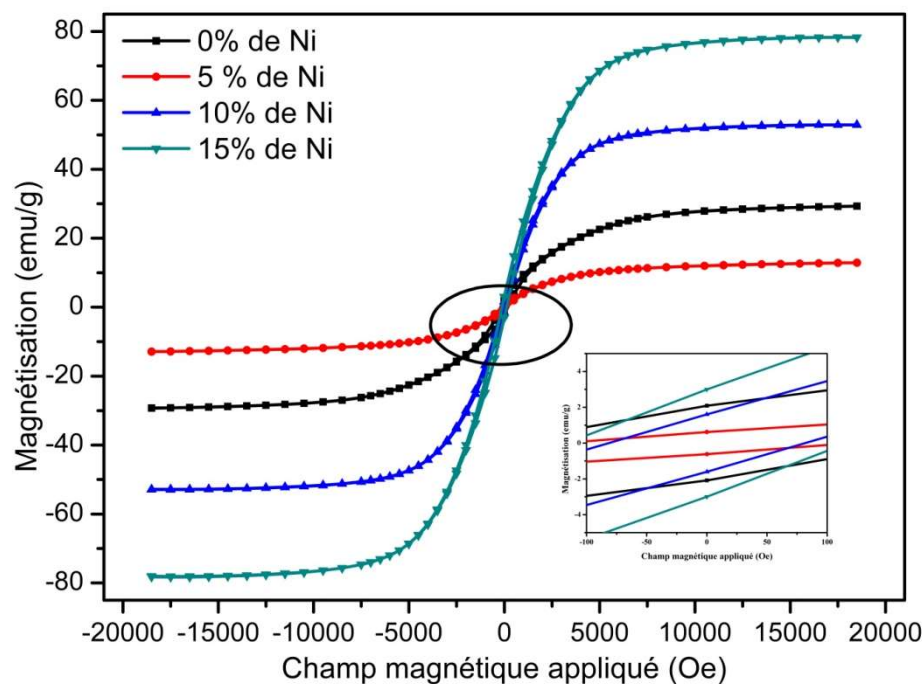


Figure 5.4 : Cycle d'hystérésis de revêtement FeNi/ZnO pour différentes compositions chimiques après projection thermique

Figure 5.5 montre la variation de  $H_c$  et  $M_s$  en fonction de changement de la composition chimique de revêtement.

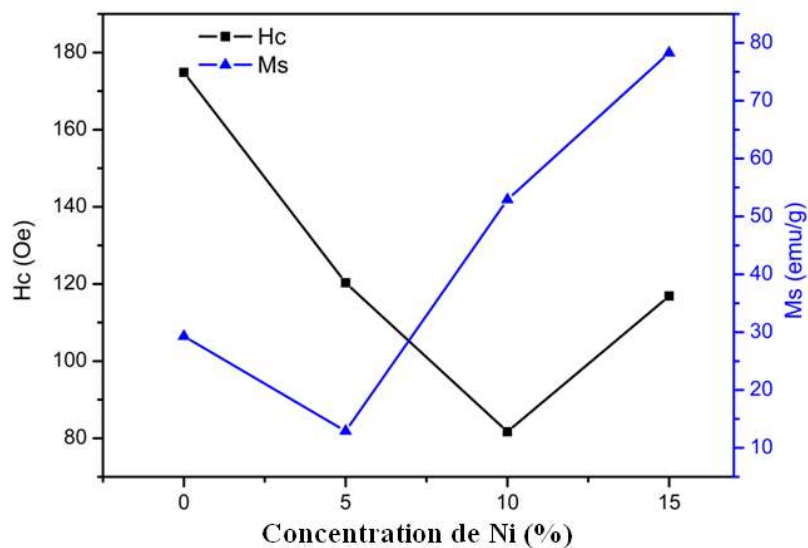


Figure 5.5 : Variation de  $H_c$  et  $M_s$  de revêtement FeNi/ZnO pour différentes compositions chimiques.

La disparition de certains pics de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  à tendance ferrimagnétique conduit notre dépôt à subir une diminution de la saturation magnétique ( $M_s$ ) pour les dépôts contenant 5% de Ni. D'autre part, la présence d'oxydes dans le revêtement, en tant qu'inclusions non magnétiques, pourrait affecter négativement les propriétés magnétiques en diminuant leur magnétisation à saturation [163]. Après cela on remarque une augmentation progressive de  $M_s$  qui est due à l'apparition de la solution solide FeNi à caractère ferromagnétique avec l'augmentation du taux de Ni comme le montre la Figure 5.5. En effet, l'aimantation par saturation ne dépend pas des imperfections de structure du dépôt, mais est caractéristique de la constitution atomique et des changements dans l'ordre chimique à courte portée autour des atomes de Fe et Ni [164]. D'une part, l'augmentation de  $M_s$  (jusqu'à 80 emu/g) des revêtements à grand pourcentage de Ni déposé, par rapport à ceux à faible pourcentage (15 emu/g), peut être attribuée à la modification du pourcentage de phase relatif de FeNi de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et de  $\text{NiFe}_2\text{O}$  induite par la chaleur de la projection thermique. Dans certaines littératures, on a étudié l'effet de la température sur les propriétés magnétiques du revêtement de ferrite. Lisjak a préparé les revêtements d'hexaferrite de baryum par projection plasma et a constaté que la magnétisation maximale augmente de manière significative lorsque le revêtement déposé soit exposé à une température supérieure à 800 °C. Les chercheurs attribuent ce phénomène à la cristallisation des différentes phases présentes dans le revêtements [165].

De plus, comme on l'a observé La Figure 5.1, le revêtement déposé avec un faible taux de Ni présente moins d'épaisseur et plus de porosité que celui riche en Ni avec les mêmes passes. Le revêtement épais correspond généralement à la valeur  $M_s$  élevée due à la modification de la configuration voisine de l'élément magnétique Fe, Ni et au changement du moment magnétique pendant le processus de projection thermique [166]. Or, le revêtement préparé avec un grand pourcentage de Ni a un  $M_s$  plus élevé, ce qui implique l'effet important de la composition de phase sur les propriétés magnétiques.

On observe aussi, une diminution rapide de la coercivité après projection et on a affiché un minimum à 10% de Ni. L'opération de refusion entraîne des changements d'ordre structurelles liés à la fusion des particules, ça entraîne un réarrangement des éléments chimiques et une diminué la densité des dislocations



induites par broyage à haute énergie. La réduction de la densité de dislocation après déposition diminue la densité des sites d'ancrage pour le mouvement des parois de Bloch après enlèvement du champ appliqué  $H$  [167]. Pour le champ coercitif, la théorie et les preuves expérimentales soutiennent une relation de la forme [168]:

$$H_c \propto K_1 \sqrt{\rho} \quad (5.1)$$

Où  $\rho$  est la densité de dislocation et  $k_1$  est une constante de proportionnalité. De plus, le champ coercitif est davantage influencé par la répartition ou l'arrangement des dislocations. Étant donné que l'annihilation des dislocations et leur réarrangement en configurations de basse énergie est essentiel à la récupération [169],  $H_c$  est une variable magnétique appropriée pour observer et surveiller davantage la cinétique de récupération et de recristallisation [170] qui se produisent lors des traitements thermiques de récupération des dépôts projetés à flamme.

Après ça, le dépôt à 15 % de Ni a connu une augmentation de  $H_c$  ceci est causée par la réduction de la taille cristalline de la solution solide FeNi. Ce comportement est en bon accord avec celui attendu pour une microstructure à petit grains et est lié à la présence de différents processus magnétiques dans les particules [171]. Les raisons possibles de cette augmentation pourraient être une combinaison de la taille des cristaux, des contraintes du dépôt introduites pendant la projection et aux micropores limitant le mouvement des parois du domaine, Il s'agit d'une caractéristique commune provenant de sites supplémentaires d'épinglage des parois des domaines subsistant dans les dépôts.

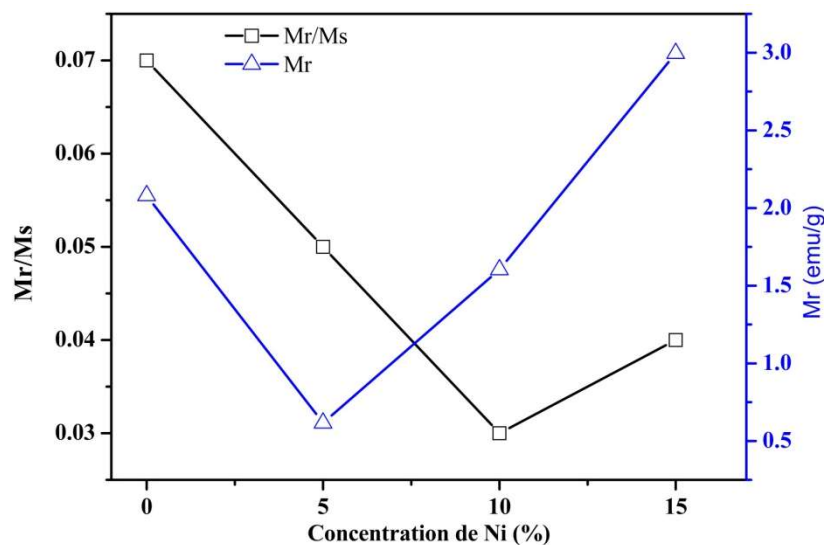


Figure 5.6 : Variation de Mr et Mr/Ms de revêtement FeNi/ZnO pour différentes compositions chimiques

La figure 5.6 montre la variation de la magnétisation rémanente (Mr) et du rapport Mr/Ms avec la concentration massique de Ni. La diminution de la rémanence au début est due à la présence de particules non magnétiques comme le ZnO entre les particules de Fe ; ceci est appuyé par les résultats de la magnétisation à saturation basse et un changement progressif de l'alimentation dans les courbes d'hystérésis (voir Figure 5.4). Cependant, leurs augmentation après 5 % de Ni est due par l'anisotropie magnétique, qui est attribuée à la formation du nanocomposite FeNi/ZnO pendant le processus de projection. L'augmentation de la concentration de Ni permet la formation d'un moment magnétique plus grand qui a une anisotropie magnétique suffisante pour donner lieu à une coercivité et à une rémanence.

## Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons réussi à synthétiser des nanocomposites de type Fe/ZnO et FeNi/ZnO à partir de particules de Fe, Ni et ZnO par broyage à haute énergie. Nous avons pu constater l'effet de l'affinement de la taille des cristallites améliore les propriétés magnétiques et structurales de ces matériaux. Les propriétés de ces nanocomposites sont étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX), qui nous ont permis de suivre leurs morphologies et leurs état structural (taille des cristallites, microdéformation, paramètres de mailles, ...etc.). L'analyse par VSM nous a permis de déterminer les propriétés magnétiques.

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent la présence d'une structure hexagonale wurtzite du ZnO, une structure cubique centrée de Fer et une structure cubique à face centrée de Nickel. L'augmentation du temps de broyage entraîne une diminution de l'intensité des pics de ZnO, ainsi qu'à la diminution des pics de Ni jusqu'à leur disparition totale, et l'apparition d'une nouvelle phase de FeNi. Ces résultats sont un signe de la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation de la déformation de la maille qui sont dues à l'effet de distorsion par action mécanique et à l'incorporation de Ni dans la maille de Fe.

Le mélange  $\text{Fe}_{60}(\text{ZnO})_{40}$  est magnétiquement doux au début du broyage avec une coercivité ( $H_c$ ) faible, ceci est due à la présence des défauts intrinsèques de particule non magnétique de ZnO. Par contre, après broyage,  $H_c$  est devenue plus élevée, cette augmentation est due à la réduction de la taille des particules de fer. Par contre l'aimantation à saturation dépend fortement de la composition chimique de l'environnement local et indique clairement l'existence d'une phase ferromagnétique

Dans la deuxième partie de ce travail, des dépôts de FeNi/ZnO ont été élaborés par projection thermique à flamme avec refusion en utilisant une torche eutalloy eutectic. Afin d'obtenir des revêtements ferromagnétiques, on dépose sur des substrats préchauffés à 400 °C des dépôts de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Ni}_x(\text{ZnO})_{40}$  avec  $x = 0, 5,$

10 et 15 %. L'étude de la structure des revêtements par DRX a montré que les revêtements ont subis des modifications d'ordre structurales. On note l'apparition de composés comme du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . L'ajout du nickel fait apparaître d'autres phases comme le  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{FeNi}$  et d'autres pics de  $\text{FeNi}$  sont apparus dans le revêtement au fur et mesure que le taux de Ni augmente. Cette augmentation influence la microstructure qui présente par la suite une porosité plus faible avec des grains plus fins, et surface plus homogène et plus dense quand on ajoute 5% de Nickel.

L'intensité des pics augmente avec l'opération de projection thermique ceci est due à la détente des du réseau distordue lors de l'opération de mécanosynthèse

Le revêtement est constitué d'aimants doux et tend à devenir superparamagnétique avec une magnétisation accrue, ce résultat est commun à toutes les nanoparticules magnétiques.

L'étude que nous avons mené tout au long de ce travail à permis de pointer du doigt les causes des propriétés magnétiques et leurs fondements, ainsi que sur l'effet des caractéristiques structurales comme la taille des cristallites, la distorsion de la maille, la taille des grains et la composition chimiques sur cette dernière. Ceci dit une étude plus approfondie permettrait de lever le voile sur les mécanismes précis à la formation du magnétisme comme l'utilisation d'un microscope électronique à transmission (MET) pour observer l'orientation des moments magnétiques ainsi que les domaines magnétiques et les parois de block. L'utilisation de spectroscopie photo électronique (XPS) ou la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qui peuvent confirmer ou infirmer la présence d'espèces métalliques ou leurs ions en insertion ou en position substitutionnelle.

En termes de développements futurs, il serait intéressant d'exploiter la diminution du diamètre des particules pour avoir un comportement de type superparamagnétique afin de produire des particules ayant un moment magnétique total plus élevé. L'utilisation de procédés de projection plus adapter fines poudres permettra de d'avoir des dépôts plus denses avec moins de défauts et de particules oxydé ce qui améliorera les propriétés magnétiques de nos dépôts.

## APPENDICE

## A. LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$\mu_B$ : Moment magnétique, 60

AFM: Microscope à force atomique, 7, 10, 11, 59, 67, 69, 70, 98, 99, 116

c: Paramètre de la maille, 101

D: Taille des cristallites, 79

D-Gun: Détonation gun, 9, 22, 41

$d_{hkl}$ : Largeur à mi-hauteur, 85

DRX: Diffraction des rayons X, 75, 77, 84, 93, 99, 104

EDS: Analyse d'énergie dispersive, 11, 82, 95, 96, 97

H<sub>c</sub>: Champ coercitif, 11, 57, 58, 90, 92, 93, 102, 103, 104

HVOF: High velocity oxygen fuel, 17, 22, 23, 27, 28, 41, 44, 45, 57

MEB: Microscope électronique à balayage, 7, 9, 29, 46, 64, 65, 75, 80, 87, 95, 104

MFM: Microscope à force magnétique, 68, 70, 98

*M<sub>r</sub>*: Aimantation rémanente, 3, 11, 57, 58, 103

*M<sub>s</sub>*: Moment de saturation, 1, 11, 57, 58, 74, 92, 93, 102, 103

SiC: Carbure de silicium, 66

SMB: bombardement supersonique de particules micrométriques, 41

SPD: Déformation plastique sévère, 41

TBC: revêtements de barrière thermique, 14, 26, 49

$U_{ind}$ : tension d'induction, 73

VSM: Magnétomètre à échantillon vibrant, 10, 59, 71, 72, 73, 74, 89, 101, 104

YSZ: Oxyde de zircon tabilisé à l'ytrium, 9, 24, 29, 49

$\beta$ : Largeur à mi-hauteur, 79

$\varepsilon$ : Contrainte de la maille, 79

$\theta$ : Angle d'incidence, 67, 79, 85

## References

- [1] S. Sampath, "Thermal Spray Applications in Electronics and Sensors: Past, Present, and Future," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, pp. 921-949, 2010/09/01 2010.
- [2] Y. Yang, G. Zheng, and Y. Cui, "Nanostructured sulfur cathodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 3018-3032, 2013.
- [3] R. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, and H. Jamali, "Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 8805-8813, 2013/12/01/ 2013.
- [4] H. S. Arora, G. Perumal, M. Rani, and H. S. Grewal, "Facile and Green Engineering Approach for Enhanced Corrosion Resistance of Ni-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermal Spray Coatings," *ACS Omega*, vol. 5, pp. 24558-24566, 2020/09/29 2020.
- [5] J. Villafuerte, "Current and future applications of cold spray technology," *Metal Finishing*, vol. 108, pp. 37-39, 2010/01/01/ 2010.
- [6] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*: John Wiley & Sons, 2008.
- [7] M. Schoop, "An improved process of applying deposits of metal or metallic compounds to surfaces," *UK Patent AD*, vol. 21066, 1911.
- [8] M. Fukumoto, "The current status of thermal spraying in Asia," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, pp. 5-13, 2008.
- [9] P. M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*: William Andrew, 2009.
- [10] Y. Li, L. Zhang, Z. Tian, T. Yuan, K. Zhang, B. Yang, and F. Qi, "Investigation of the rich premixed laminar acetylene/oxygen/argon flame: Comprehensive flame structure and special concerns of polyynes," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, pp. 1293-1300, 2009/01/01/ 2009.
- [11] H. Saini, D. Kumar, and V. N. Shukla, "Hot Corrosion behaviour of Nanostructured Cermet based Coatings Deposited by Different Thermal Spray Techniques: A Review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, pp. 541-545, 2017/01/01/ 2017.
- [12] J. Mehta, V. K. Mittal, and P. Gupta, "Role of Thermal Spray Coatings on Wear, Erosion and Corrosion Behavior: A Review," *Journal of Applied Science and Engineering*, vol. 20, pp. 445-452, 2017/12/01 2017.
- [13] H. Asgari, G. Saha, and M. Mohammadi, "Tribological behavior of nanostructured high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal sprayed WC-17NiCr coatings," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 2123-2135, 2017/02/01/ 2017.
- [14] S. Hong, Y. Wu, J. Wu, Y. Zhang, Y. Zheng, J. Li, and J. Lin, "Microstructure and cavitation erosion behavior of HVOF sprayed ceramic-metal composite coatings for application in hydro-turbines," *Renewable Energy*, 2020/08/21/ 2020.
- [15] V. Katranidis, S. Gu, D. C. Cox, M. J. Whiting, and S. Kamnis, "FIB-SEM Sectioning Study of Decarburization Products in the Microstructure of HVOF-Sprayed WC-Co Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 27, pp. 898-908, 2018/06/01 2018.

- [16] L. Fang, J. Huang, Y. Liu, B. Zhang, and H. Li, "Cored-wire arc spray fabrication of novel aluminium-copper coatings for anti-corrosion/fouling hybrid performances," *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, pp. 794-801, 2019/01/15/ 2019.
- [17] D. Chen, H. Daoud, F. Scherm, B. Klötzer, C. Hauck, and U. Glatzel, "Stainless steel powder produced by a novel arc spray process," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, pp. 8314-8322, 2020/07/01/ 2020.
- [18] R. Ghasemi and H. Vakilifard, "Plasma-sprayed nanostructured YSZ thermal barrier coatings: Thermal insulation capability and adhesion strength," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 8556-8563, 2017/08/15/ 2017.
- [19] M. Fousova, D. Vojtech, E. Jablonska, J. Fojt, and J. Lipov, "Novel Approach in the Use of Plasma Spray: Preparation of Bulk Titanium for Bone Augmentations," *Materials*, vol. 10, p. 987, 2017.
- [20] D. Chen, F. Luo, X. Lou, Y. Qing, W. Zhou, and D. Zhu, "Comparison of thermal insulation capability between conventional and nanostructured plasma sprayed YSZ coating on Ni3Al substrates," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 4324-4329, 2017/04/01/ 2017.
- [21] H. Wu, X. Xie, M. Liu, C. Verdy, Y. Zhang, H. Liao, and S. Deng, "Stable layer-building strategy to enhance cold-spray-based additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 35, p. 101356, 2020/10/01/ 2020.
- [22] M. Hassani-Gangaraj, D. Veysset, V. K. Champagne, K. A. Nelson, and C. A. Schuh, "Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray," *Acta Materialia*, vol. 158, pp. 430-439, 2018/10/01/ 2018.
- [23] X. Meng, J. Zhang, J. Zhao, Y. Liang, and Y. Zhang, "Influence of Gas Temperature on Microstructure and Properties of Cold Spray 304SS Coating," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 27, pp. 809-815, 2011/09/01/ 2011.
- [24] S. Yin, X. Suo, H. Liao, Z. Guo, and X. Wang, "Significant influence of carrier gas temperature during the cold spray process," *Surface Engineering*, vol. 30, pp. 443-450, 2014/06/01 2014.
- [25] S. Rech, A. Surpi, S. Vezzù, A. Patelli, A. Trentin, J. Glor, J. Frodelius, L. Hultman, and P. Eklund, "Cold-spray deposition of Ti2AlC coatings," *Vacuum*, vol. 94, pp. 69-73, 2013/08/01/ 2013.
- [26] A. M. Vilardell, N. Cinca, N. Garcia-Giralt, S. Dosta, I. G. Cano, X. Nogués, and J. M. Guilemany, "In-vitro comparison of hydroxyapatite coatings obtained by cold spray and conventional thermal spray technologies," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 107, p. 110306, 2020/02/01/ 2020.
- [27] V. Bortolussi, B. Figliuzzi, F. Willot, M. Faessel, and M. Jeandin, "Morphological modeling of cold spray coatings," *Image Analysis and Stereology*, vol. 37, pp. 145-158, 2018-07-09 2018.
- [28] A. S. M. Ang, C. C. Berndt, M. L. Sesso, A. Anupam, S. Praveen, R. S. Kottada, and B. Murty, "Plasma-sprayed high entropy alloys: microstructure and properties of AlCoCrFeNi and MnCoCrFeNi," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, pp. 791-800, 2015.
- [29] X. Cheng, Y. Yu, D. Zhang, T. Liu, J. Liu, and J. Shen, "Preparation and Performance of an Abradable NiCrFeAlBN-YSZ-NiCrAl Layered Seal Coating for Aircraft Engines," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 29, pp. 1804-1814, 2020/10/01 2020.



- [30] C. Delebarre, V. Wagner, J. Y. Paris, G. Dessen, J. Denape, and J. Gurt-Santanach, "Tribological characterization of a labyrinth-abradable interaction in a turbo engine application," *Wear*, vol. 370-371, pp. 29-38, 2017/01/15/ 2017.
- [31] M. Yi, J. He, B. Huang, and H. Zhou, "Friction and wear behaviour and abrasability of abrasible seal coating," *Wear*, vol. 231, pp. 47-53, 1999/06/01/ 1999.
- [32] R. Fernandez and B. Jodoin, "Effect of Particle Morphology on Cold Spray Deposition of Chromium Carbide-Nickel Chromium Cermet Powders," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 26, pp. 1356-1380, 2017/08/01 2017.
- [33] S. S. Chatha, H. S. Sidhu, and B. S. Sidhu, "Characterisation and Corrosion-Erosion Behaviour of Carbide based Thermal Spray Coatings," *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. Vol.11No.06, p. 18, 2012.
- [34] R. J. K. Wood, S. Herd, and M. R. Thakare, "A critical review of the tribocorrosion of cemented and thermal sprayed tungsten carbide," *Tribology International*, vol. 119, pp. 491-509, 2018/03/01/ 2018.
- [35] M. B. Bhatti, F. A. Khalid, and A. N. Khan, "Behavior of calcia-stabilized zirconia coating at high temperature, deposited by air plasma spraying system," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 21, pp. 121-131, 2012.
- [36] E. Bakan and R. Vaßen, "Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 26, pp. 992-1010, 2017/08/01 2017.
- [37] H. Koivuluoto, C. Stenroos, M. Kylmälahti, M. Apostol, J. Kiilakoski, and P. Vuoristo, "Anti-icing behavior of thermally sprayed polymer coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 26, pp. 150-160, 2017.
- [38] G. Barroso, Q. Li, R. K. Bordia, and G. Motz, "Polymeric and ceramic silicon-based coatings – a review," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, pp. 1936-1963, 2019.
- [39] S. Kumar and A. Handa, "Overview of Wire Arc Spray Process: A."
- [40] M. R. Mojena, M. S. Orozco, H. C. Fals, V. A. Ferraresi, and C. R. C. Lima, "Influence of fracture toughness and microhardness on the erosive wear of cermet coatings deposited by thermal spray," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 48, pp. 2511-2518, 2017.
- [41] H.-B. Zhu, H. Li, H.-X. Yang, and Z.-X. Li, "Microstructure and sliding wear performance of plasma-sprayed TiB<sub>2</sub>-Ni coating deposited from agglomerated and sintered powder," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 22, pp. 1310-1319, 2013.
- [42] M. Löbel, T. Lindner, C. Kohrt, and T. Lampke, "Processing of AlCoCrFeNiTi high entropy alloy by atmospheric plasma spraying," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 181, p. 012015, 2017/03 2017.
- [43] I. Moravcik, J. Cizek, J. Zapletal, Z. Kovacova, J. Vesely, P. Minarik, M. Kitzmantel, E. Neubauer, and I. Dlouhy, "Microstructure and mechanical properties of Ni<sub>1,5</sub>Co<sub>1,5</sub>CrFeTi<sub>0,5</sub> high entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering," *Materials & Design*, vol. 119, pp. 141-150, 2017/04/05/ 2017.
- [44] B. Joshi, E. Samuel, T.-G. Kim, C.-W. Park, Y.-I. Kim, M. T. Swihart, W. Y. Yoon, and S. S. Yoon, "Supersonically spray-coated zinc ferrite/graphitic-carbon nitride composite as a stable high-capacity anode material for lithium-

- ion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 768, pp. 525-534, 2018/11/05/ 2018.
- [45] A. S. M. Ang, C. C. Berndt, M. Dunn, M. L. Sesso, and S. Y. Kim, "Modeling the Coverage of Splat Areas Arising from Thermal Spray Processes," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, pp. 1572-1580, 2012.
- [46] S. Saber-Samandari and C. C. Berndt, "IFTHSE Global 21: heat treatment and surface engineering in the twenty-first century Part 10 – Thermal spray coatings: a technology review," *International Heat Treatment and Surface Engineering*, vol. 4, pp. 7-13, 2010/03/01 2010.
- [47] H. Chen, "Microstructure characterisation of un-melted particles in a plasma sprayed CoNiCrAlY coating," *Materials Characterization*, vol. 136, pp. 444-451, 2018/02/01/ 2018.
- [48] T. Yuan, Q. He, Y. Lv, and H. Zou, "High Temperature Stability and Thermal Cycling Life of Plasma Sprayed Nanostructured Thermal Barrier Coating with Low Impurity Content," 2018, pp. 638-648.
- [49] S. Paul, A. Cipitria, I. Golosnoy, L. Xie, M. Dorfman, and T. Clyne, "Effects of impurity content on the sintering characteristics of plasma-sprayed zirconia," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, pp. 798-803, 2007.
- [50] Z. Chen, K. Zhou, X. Lu, and Y. C. Lam, "A review on the mechanical methods for evaluating coating adhesion," *Acta Mechanica*, vol. 225, pp. 431-452, 2014/02/01 2014.
- [51] V. C. Misra, Y. Chakravarthy, N. Khare, K. Singh, and S. Ghorui, "Strongly adherent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on SS 316L: Optimization of plasma spray parameters and investigation of unique wear resistance behaviour under air and nitrogen environment," *Ceramics International*, vol. 46, pp. 8658-8668, 2020/05/01/ 2020.
- [52] D. Naumenko, R. Pillai, A. Chyrkin, and W. J. Quadackers, "Overview on Recent Developments of Bondcoats for Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 26, pp. 1743-1757, 2017/12/01 2017.
- [53] Y. Li, C.-J. Li, Q. Zhang, G.-J. Yang, and C.-X. Li, "Influence of TGO composition on the thermal shock lifetime of thermal barrier coatings with cold-sprayed MCrAlY bond coat," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, pp. 168-177, 2010.
- [54] D. S. Mathew and R.-S. Juang, "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 129, pp. 51-65, 2007/05/01/ 2007.
- [55] N. B. Dahotre and S. Nayak, "Nanocoatings for engine application," *Surface and Coatings Technology*, vol. 194, pp. 58-67, 2005/04/20/ 2005.
- [56] P.-H. Gao, C.-J. Li, G.-J. Yang, Y.-G. Li, and C.-X. Li, "Influence of substrate hardness transition on built-up of nanostructured WC–12Co by cold spraying," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 2263-2268, 2010/01/15/ 2010.
- [57] P.-H. Gao, C.-J. Li, G.-J. Yang, Y.-G. Li, and C.-X. Li, "Influence of substrate hardness on deposition behavior of single porous WC-12Co particle in cold spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, pp. 384-390, 2008/11/25/ 2008.
- [58] R. Ghelichi, S. Bagherifard, D. MacDonald, I. Fernandez-Pariente, B. Jodoin, and M. Guagliano, "Experimental and numerical study of residual stress

- evolution in cold spray coating," *Applied Surface Science*, vol. 288, pp. 26-33, 2014/01/01/ 2014.
- [59] H. Koivuluoto, M. Honkanen, and P. Vuoristo, "Cold-sprayed copper and tantalum coatings — Detailed FESEM and TEM analysis," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 2353-2361, 2010/04/25/ 2010.
- [60] J. Ajaja, D. Goldbaum, and R. R. Chromik, "Characterization of Ti cold spray coatings by indentation methods," *Acta Astronautica*, vol. 69, pp. 923-928, 2011/12/01/ 2011.
- [61] D. Lahiri, P. K. Gill, S. Scudino, C. Zhang, V. Singh, J. Karthikeyan, N. Munroe, S. Seal, and A. Agarwal, "Cold sprayed aluminum based glassy coating: Synthesis, wear and corrosion properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 232, pp. 33-40, 2013/10/15/ 2013.
- [62] P. D. Eason, J. A. Fewkes, S. C. Kennett, T. J. Eden, K. Tello, M. J. Kaufman, and M. Tiryakioğlu, "On the characterization of bulk copper produced by cold gas dynamic spray processing in as fabricated and annealed conditions," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, pp. 8174-8178, 2011/10/25/ 2011.
- [63] C. J. Li, Y. Li, L. K. Xing, G. J. Yang, and C. X. Li, "Microstructure Features of Cold-Sprayed NiCoCrAlTaY Coating and its High Temperature Oxidation Behavior," *Materials Science Forum*, vol. 686, pp. 595-602, 2011.
- [64] Q. Wang, D. Qiu, Y. Xiong, N. Birbilis, and M.-X. Zhang, "High resolution microstructure characterization of the interface between cold sprayed Al coating and Mg alloy substrate," *Applied Surface Science*, vol. 289, pp. 366-369, 2014/01/15/ 2014.
- [65] X.-T. Luo, G.-J. Yang, C.-J. Li, and K. Kondoh, "High strain rate induced localized amorphization in cubic BN/NiCrAl nanocomposite through high velocity impact," *Scripta Materialia*, vol. 65, pp. 581-584, 2011/10/01/ 2011.
- [66] L. Venkatesh, N. M. Chavan, and G. Sundararajan, "The influence of powder particle velocity and microstructure on the properties of cold sprayed copper coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, pp. 1009-1021, 2011.
- [67] P. Wei, Z. Wei, G. Zhao, J. Du, and Y. Bai, "The analysis of melting and refining process for in-flight particles in supersonic plasma spraying," *Computational Materials Science*, vol. 103, pp. 8-19, 2015/06/01/ 2015.
- [68] Q. Wang, N. Ma, M. Takahashi, X. Luo, and C. Li, "Development of a material model for predicting extreme deformation and grain refinement during cold spraying," *Acta Materialia*, vol. 199, pp. 326-339, 2020/10/15/ 2020.
- [69] K. Xu, A. Wang, Y. Wang, X. Dong, X. Zhang, and Z. Huang, "Surface nanocrystallization mechanism of a rare earth magnesium alloy induced by HVOF supersonic microparticles bombarding," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 619-626, 2009/11/15/ 2009.
- [70] B. M. Cetegen, S. Y. Semenov, and D. Goberman, "Deposition of multi-layered alumina–titania coatings by detonation waves," *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 1483-1488, 2003/05/01/ 2003.
- [71] S. Y. Semenov and B. M. Cetegen, "Experiments and modeling of the deposition of nano-structured alumina–titania coatings by detonation waves," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 335, pp. 67-81, 2002/09/25/ 2002.
- [72] T. Chraska, Z. Pala, R. Mušálek, J. Medřický, and M. Vilémová, "Post-treatment of plasma-sprayed amorphous ceramic coatings by spark plasma sintering," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 24, pp. 637-643, 2015.

- [73] C. Chen, Y. Xie, X. Yan, S. Yin, H. Fukanuma, R. Huang, R. Zhao, J. Wang, Z. Ren, M. Liu, and H. Liao, "Effect of hot isostatic pressing (HIP) on microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy fabricated by cold spray additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 27, pp. 595-605, 2019/05/01/ 2019.
- [74] C. Zhang, W. Wang, W. Xing, and L. Liu, "Understanding on toughening mechanism of bioinspired bulk metallic glassy composites by thermal spray additive manufacturing," *Scripta Materialia*, vol. 177, pp. 112-117, 2020/03/01/ 2020.
- [75] W. Guo, Y. Wu, J. Zhang, S. Hong, G. Li, G. Ying, J. Guo, and Y. Qin, "Fabrication and characterization of thermal-sprayed Fe-based amorphous/nanocrystalline composite coatings: an overview," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 23, pp. 1157-1180, 2014.
- [76] A. V. Sergueeva, D. J. Branagan, and A. K. Mukherjee, "Microstructure/properties relationship in Fe-based nanomaterials," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 493, pp. 237-240, 2008/10/15/ 2008.
- [77] V. V and K. Narayan Prabhu, "Review of Microstructure Evolution in Hypereutectic Al-Si Alloys and its Effect on Wear Properties," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 67, pp. 1-18, 2014/02/01 2014.
- [78] T. Laha, A. Agarwal, T. McKechnie, K. Rea, and S. Seal, "Synthesis of bulk nanostructured aluminum alloy component through vacuum plasma spray technique," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 5429-5438, 2005/12/01/ 2005.
- [79] P.-f. He, L. Tang, G.-z. Ma, H.-d. Wang, S.-y. Chen, M. Liu, S.-y. Ding, Y. Bai, J.-j. Tang, and D.-y. He, "Understanding the formation mechanism of supersonic atmospheric plasma sprayed in-situ hypereutectic Al-25 wt%Si coating with nanostructured coupled eutectic: From powder, in-flight droplet, splat to coating," *Applied Surface Science*, vol. 530, p. 147246, 2020/11/15/ 2020.
- [80] T. Laha, Y. Liu, and A. Agarwal, "Carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite via plasma and high velocity oxy-fuel spray forming," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 7, pp. 515-524, 2007.
- [81] R. McPherson, "Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina," *Journal of materials science*, vol. 8, pp. 851-858, 1973/06/01 1973.
- [82] R. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, and H. Jamali, "Laser glazing of plasma-sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 9483-9490, 2013/12/01/ 2013.
- [83] Y. Bai, Z. H. Han, H. Q. Li, C. Xu, Y. L. Xu, Z. Wang, C. H. Ding, and J. F. Yang, "High performance nanostructured ZrO<sub>2</sub> based thermal barrier coatings deposited by high efficiency supersonic plasma spraying," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 7210-7216, 2011/06/01/ 2011.
- [84] J. Wu, H.-b. Guo, L. Zhou, L. Wang, and S.-k. Gong, "Microstructure and Thermal Properties of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings from Nanostructured YSZ," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, pp. 1186-1194, 2010/12/01 2010.
- [85] H. Jamali, R. Mozafarinia, R. Shoja Razavi, and R. Ahmadi-Pidani, "Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 6705-6712, 2012/12/01/ 2012.

- [86] E. Sánchez, E. Bannier, M. Salvador, V. Bonache, J. Garcia, J. Morgiel, and J. Grzonka, "Microstructure and wear behavior of conventional and nanostructured plasma-sprayed WC-Co coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, pp. 964-974, 2010.
- [87] L.-M. Berger, "Application of hardmetals as thermal spray coatings," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 49, pp. 350-364, 2015/03/01/ 2015.
- [88] V. P. Singh, A. Sil, and R. Jayaganthan, "A study on sliding and erosive wear behaviour of atmospheric plasma sprayed conventional and nanostructured alumina coatings," *Materials & Design*, vol. 32, pp. 584-591, 2011/02/01/ 2011.
- [89] R. S. Lima and B. R. Marple, "Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, pp. 40-63, March 01 2007.
- [90] A. Ünal, "Production of Rapidly Solidified Aluminium Alloy Powders by Gas Atomisation and Their Applications," *Powder Metallurgy*, vol. 33, pp. 53-64, 1990/01/01 1990.
- [91] T. Tunberg and L. Nyborg, "Surface Reactions During Water Atomisation and Sintering of Austenitic Stainless Steel Powder," *Powder Metallurgy*, vol. 38, pp. 120-130, 1995/01/01 1995.
- [92] A. Stunda-Zujeva, Z. Irbe, and L. Berzina-Cimdina, "Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 11543-11551, 2017/10/15/ 2017.
- [93] F. Zhou, Y. Wang, L. Wang, Y. Wang, W. Chen, C. Huang, and M. Liu, "Synthesis and characterization of nanostructured t'-YSZ spherical feedstocks for atmospheric plasma spraying," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 740, pp. 610-616, 2018/04/05/ 2018.
- [94] F. Gitzhofer, E. Bouyer, and M. I. Boulos, "Suspension plasma spray," ed: Google Patents, 1997.
- [95] J. Tikkanen, K. A. Gross, C. C. Berndt, V. Pitkänen, J. Keskinen, S. Raghu, M. Rajala, and J. Karthikeyan, "Characteristics of the liquid flame spray process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 90, pp. 210-216, 1997/04/01/ 1997.
- [96] J. Karthikeyan, C. C. Berndt, S. Reddy, J.-Y. Wang, A. H. King, and H. Herman, "Nanomaterial Deposits Formed by DC Plasma Spraying of Liquid Feedstocks," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 121-128, 1998.
- [97] B. Léger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbigou, and A. Roucoux, "Rhodium colloidal suspensions stabilised by poly-N-donor ligands in non-aqueous ionic liquids: preliminary investigation into the catalytic hydrogenation of arenes," *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 984-987, 2008.
- [98] M. Javidi, M. E. Bahrololoom, S. Javadpour, and J. Ma, "Studying surface charge and suspension stability of hydroxyapatite powder in isopropyl alcohol to prepare stable suspension for electrophoretic deposition," *Advances in Applied Ceramics*, vol. 108, pp. 241-248, 2009/05/01 2009.
- [99] C. C. Obasi, "Effects of Paramagnetic Minerals on Pore-Size Distribution in Shale," 2018.

- [100] C. Sorensen, "Magnetism," *Nanoscale materials in chemistry*, pp. 169-221, 2001.
- [101] J.-t. Jang, J. Lee, J. Seon, E. Ju, M. Kim, Y. I. Kim, M. G. Kim, Y. Takemura, A. S. Arbab, K. W. Kang, K. H. Park, S. H. Paek, and S. Bae, "Giant Magnetic Heat Induction of Magnesium-Doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Superparamagnetic Nanoparticles for Completely Killing Tumors," *Advanced materials*, vol. 30, p. 1704362, 2018.
- [102] K. M. Krishnan, *Fundamentals and applications of magnetic materials*: Oxford University Press, 2016.
- [103] S. Kane and M. Satalkar, "Correlation between magnetic properties and cationic distribution of Zn<sub>0.85-x</sub>Ni<sub>x</sub>Mg<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.1</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano spinel ferrite: effect of Ni doping," *Journal of materials science*, vol. 52, pp. 3467-3477, 2017.
- [104] D. Lisjak and A. Mertelj, "Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications," *Progress in Materials Science*, vol. 95, pp. 286-328, 2018/06/01/ 2018.
- [105] B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, and Y. Haik, "Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 14, pp. 21266-21305, 2013.
- [106] I. M. Obaidat, B. Issa, and Y. Haik, "Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia," *Nanomaterials*, vol. 5, pp. 63-89, 2015.
- [107] R. Fersi, N. Mliki, M. Cabié, and L. Bessais, "Intrinsic and extrinsic magnetic properties of nanocrystalline Pr<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>7</sub>," *physica status solidi (a)*, vol. 211, pp. 910-916, 2014.
- [108] R. Skomski and D. J. Sellmyer, "Intrinsic and Extrinsic Properties of Advanced Magnetic Materials," in *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, Y. Liu, D. J. Sellmyer, and D. Shindo, Eds., ed Boston, MA: Springer US, 2006, pp. 1-57.
- [109] N. Lee, D. Yoo, D. Ling, M. H. Cho, T. Hyeon, and J. Cheon, "Iron Oxide Based Nanoparticles for Multimodal Imaging and Magnetoresponsive Therapy," *Chemical Reviews*, vol. 115, pp. 10637-10689, 2015/10/14 2015.
- [110] S. Wei, Y. Liu, H. Tian, H. Tong, Y. Liu, and B. Xu, "Microwave absorption property of plasma spray W-type hexagonal ferrite coating," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 419-423, 2015/03/01/ 2015.
- [111] R. Kant, D. Kumar, and V. Dutta, "High coercivity  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by continuous spray pyrolysis," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 52945-52951, 2015.
- [112] J. Wysocki, "Magnetic properties, microstructures and domain structures of arc-plasma sprayed Nd-Fe-B permanent magnet," *Journal of materials science*, vol. 27, pp. 3777-3781, 1992.
- [113] J. J. Wysocki, "Domain structure of the arc-plasma sprayed Nd-Fe-B anisotropic permanent magnet," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 104-107, pp. 363-364, 1992/02/02/ 1992.
- [114] D. Harris, "DC ARC-PLASMA-AN OVERLOOKED MATERIALS RESOURCE," in *JOURNAL OF METALS*, 1988, pp. A47-A48.
- [115] Y. Liu, S. Wei, H. Tian, H. Tong, and B. Xu, "Characterization of soft magnetic spinel ferrite coating prepared by plasma spray," *Surface and Coatings Technology*, vol. 258, pp. 189-199, 2014/11/15/ 2014.

- [116] M. Ejtemaei, M. Gharabaghi, and M. Irannajad, "A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 206, pp. 68-78, 2014/04/01/ 2014.
- [117] G. Mucsi, "A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 148, pp. 460-474, 2019/08/01/ 2019.
- [118] G. Mucsi, "Mechanical activation of power station fly ash by grinding—A review," *ÉPÍTŐANYAG*, vol. 68, pp. 56-61, 2016.
- [119] R. Manimaran, I. Jayakumar, R. Mohammad Giyahudeen, and L. Narayanan, "Mechanical properties of fly ash composites—A review," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 40, pp. 887-893, 2018/04/18 2018.
- [120] R. J. Hamers, "The Legacy of Heini Rohrer," *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 12, pp. 151-153, 2014.
- [121] R. Roy and J. P. Desai, "Determination of mechanical properties of spatially heterogeneous breast tissue specimens using contact mode atomic force microscopy (AFM)," *Annals of biomedical engineering*, vol. 42, pp. 1806-1822, 2014.
- [122] S. D. Solares and G. Chawla, "Frequency response of higher cantilever eigenmodes in bimodal and trimodal tapping mode atomic force microscopy," *Measurement Science and Technology*, vol. 21, p. 125502, 2010/11/15 2010.
- [123] A. M. Whited and P. S. H. Park, "Atomic force microscopy: A multifaceted tool to study membrane proteins and their interactions with ligands," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, vol. 1838, pp. 56-68, 2014/01/01/ 2014.
- [124] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 1-184, 2001/01/01/ 2001.
- [125] N. Salah, S. S. Habib, Z. H. Khan, A. Memic, A. Azam, E. Alarfaj, N. Zahed, and S. Al-Hamedi, "High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material," *International journal of nanomedicine*, vol. 6, pp. 863-869, 2011.
- [126] C. Zhou, Q. Fang, F. Yan, W. Wang, K. Wu, Y. Liu, Q. Lv, H. Zhang, Q. Zhang, J. Li, and Q. Ding, "Enhanced microwave absorption in ZnO/carbonyl iron nano-composites by coating dielectric material," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, pp. 1720-1725, 2012/05/01/ 2012.
- [127] S. Biswas, S. Sarkar, D. De, S. Sabyasachi, A. Bhaumik, and R. Ray, "Semiconducting properties of a ferromagnetic nanocomposite: Fe@ZnO," *Indian Journal of Physics*, vol. 89, pp. 703-708, 2015/07/01 2015.
- [128] B. R. Rehani, P. Joshi, K. N. Lad, and A. Pratap, "Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powders using XRD principles," 2006.
- [129] M. Yoshimura, S.-T. Oh, M. Sando, and K. Niihara, "Crystallization and microstructural characterization of ZrO<sub>2</sub> (3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nano-sized powders with various Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 290, pp. 284-289, 1999/08/30/ 1999.
- [130] A. Wagih, "Mechanical properties of Al–Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powder produced by mechanical alloying," *Advanced Powder Technology*, vol. 26, pp. 253-258, 2015/01/01/ 2015.
- [131] C. Suryanarayana and N. Al-Aqeeli, "Mechanically alloyed nanocomposites," *Progress in Materials Science*, vol. 58, pp. 383-502, 2013.

- [132] A. Abu-Oqail, A. Wagih, A. Fathy, O. Elkady, and A. M. Kabeel, "Effect of high energy ball milling on strengthening of Cu-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites," *Ceramics International*, vol. 45, pp. 5866-5875, 2019/04/01/ 2019.
- [133] A. Hajalilou, A. Kianvash, H. Lavvafi, and K. Shamel, "Nanostructured soft magnetic materials synthesized via mechanical alloying: a review," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, pp. 1690-1717, 2018.
- [134] J. Bhatt, N. Balachander, S. Shekher, R. Karthikeyan, D. R. Peshwe, and B. S. Murty, "Synthesis of nanostructured Al-Mg-SiO<sub>2</sub> metal matrix composites using high-energy ball milling and spark plasma sintering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 536, pp. S35-S40, 2012/09/25/ 2012.
- [135] B. Song, Z. Wang, Q. Yan, Y. Zhang, J. Zhang, C. Cai, Q. Wei, and Y. Shi, "Integral method of preparation and fabrication of metal matrix composite: Selective laser melting of in-situ nano/submicro-sized carbides reinforced iron matrix composites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 707, pp. 478-487, 2017/11/07/ 2017.
- [136] R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi, and K. Janghorban, "Preparation of nanocrystalline Fe-Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. 1089-1094, 2008/03/01/ 2008.
- [137] R. Hamzaoui and O. Elkedim, "Magnetic properties of nanocrystalline Fe-10%Ni alloy obtained by planetary ball mills," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 573, pp. 157-162, 2013/10/05/ 2013.
- [138] S. D. House, J. J. Vajo, C. Ren, A. A. Rockett, and I. M. Robertson, "Effect of ball-milling duration and dehydrogenation on the morphology, microstructure and catalyst dispersion in Ni-catalyzed MgH<sub>2</sub> hydrogen storage materials," *Acta Materialia*, vol. 86, pp. 55-68, 2015/03/01/ 2015.
- [139] M. A. Taha, A. H. Nassar, and M. F. Zawrah, "Improvement of wettability, sinterability, mechanical and electrical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni nanocomposites prepared by mechanical alloying," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 3576-3582, 2017/03/01/ 2017.
- [140] M. Silambarasan, S. Saravanan, and T. Soga, "Effect of Fe-doping on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion process," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 71, pp. 109-116, 2015.
- [141] S. K. Mahadeva, Z.-Y. Quan, J.-C. Fan, H. B. Albargi, G. A. Gehring, A. V. Riazanova, L. M. Belova, and K. V. Rao, "Room Temperature Ferromagnetism and Band Gap Engineering in Mg Doped ZnO RF/DC Sputtered Films," *MRS Proceedings*, vol. 1577, pp. mrss13-1577-xx03-28, 2013.
- [142] R. Elilarassi and G. Chandrasekaran, "Synthesis and characterization of ball milled Fe-doped ZnO diluted magnetic semiconductor," *Optoelectronics Letters*, vol. 8, pp. 109-112, 2012/03/01 2012.
- [143] N. Erfaninia, R. Tayebbe, E. L. Foletto, M. M. Amini, M. Dusek, and F. M. Zonoz, "Preparation of magnetically recyclable ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by easy single-step co-precipitation method and their catalytic performance in the synthesis of 2-aminothiophenes," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 32, p. e4047, 2018.
- [144] Y. Cedeño-Mattei, O. Perales-Pérez, and O. N. C. Uwakweh, "Effect of high-energy ball milling time on structural and magnetic properties of



- nanocrystalline cobalt ferrite powders," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 341, pp. 17-24, 2013/09/01/ 2013.
- [145] H. Jian, K. P. Skokov, and O. Gutfleisch, "Microstructure and magnetic properties of Mn–Al–C alloy powders prepared by ball milling," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 622, pp. 524-528, 2015/02/15/ 2015.
- [146] S. Wu, A. Sun, W. Xu, Q. Zhang, F. Zhai, P. Logan, and A. A. Volinsky, "Iron-based soft magnetic composites with Mn–Zn ferrite nanoparticles coating obtained by sol–gel method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, pp. 3899-3905, 2012/11/01/ 2012.
- [147] Q. Zeng, I. Baker, V. McCreary, and Z. Yan, "Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 318, pp. 28-38, 2007/11/01/ 2007.
- [148] A. K. Rana, Y. Kumar, P. Rajput, S. N. Jha, D. Bhattacharyya, and P. M. Shirage, "Search for Origin of Room Temperature Ferromagnetism Properties in Ni-Doped ZnO Nanostructure," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 7691-7700, 2017/03/01 2017.
- [149] R. Rachidi, B. El Kihel, and F. Delaunois, "Microstructure and mechanical characterization of NiCrBSi alloy and NiCrBSi-WC composite coatings produced by flame spraying," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 241, pp. 13-21, 2019/02/01/ 2019.
- [150] Z. Zhang, H. Wang, B. Xu, and G. Zhang, "Characterization of microstructure and rolling contact fatigue performance of NiCrBSi/WC–Ni composite coatings prepared by plasma spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. 261, pp. 60-68, 2015.
- [151] C. Ying, L. Bei, D. Shijie, W. Huihu, and X. Zhixiong, "Thermal Shock Failure Mechanism of Nanostructured Zirconia Coating by Atmospheric Plasma Spraying," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 46, pp. 601-605, 2017/03/01/ 2017.
- [152] S. Kamnis, S. Gu, and M. Vardavoulias, "Numerical study to examine the effect of porosity on in-flight particle dynamics," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, pp. 630-637, 2011.
- [153] W. Wong, P. Vo, E. Irissou, A. Ryabinin, J.-G. Legoux, and S. Yue, "Effect of particle morphology and size distribution on cold-sprayed pure titanium coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 22, pp. 1140-1153, 2013.
- [154] S. E. Brika, M. Letenneur, C. A. Dion, and V. Brailovski, "Influence of particle morphology and size distribution on the powder flowability and laser powder bed fusion manufacturability of Ti-6Al-4V alloy," *Additive Manufacturing*, vol. 31, p. 100929, 2020/01/01/ 2020.
- [155] G. Yu, D. Gu, D. Dai, M. Xia, C. Ma, and K. Chang, "Influence of processing parameters on laser penetration depth and melting/re-melting densification during selective laser melting of aluminum alloy," *Applied Physics A*, vol. 122, p. 891, 2016/09/14 2016.
- [156] H. S. Grewal, H. Singh, and A. Agrawal, "Understanding Liquid Impingement erosion behaviour of nickel–alumina based thermal spray coatings," *Wear*, vol. 301, pp. 424-433, 2013/04/01/ 2013.
- [157] B. Zhang, N.-E. Fenineche, H. Liao, and C. Coddet, "Magnetic properties of in-situ synthesized FeNi<sub>3</sub> by selective laser melting Fe-80%Ni powders," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 336, pp. 49-54, 2013/06/01/ 2013.

- [158] Y. Zhang, M. Hyland, A. T. Tran, and S. Matthews, "Effect of substrates temperatures on the spreading behavior of plasma-sprayed Ni and Ni-20 wt.% Cr splats," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 25, pp. 71-81, 2016.
- [159] A. Hajalilou, M. Hashim, and H. Mohamed Kamari, "Structure and magnetic properties of Ni<sub>0.64</sub>Zn<sub>0.36</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by high-energy milling and subsequent heat treatment," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, pp. 1709-1718, 2015/03/01 2015.
- [160] S. Bid and S. K. Pradhan, "Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni–Zn-ferrite by Rietveld method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 84, pp. 291-301, 2004/04/01/ 2004.
- [161] O. M. Lemine, M. Bououdina, M. Sajjeddine, A. M. Al-Saie, M. Shafi, A. Khatab, M. Al-hilali, and M. Henini, "Synthesis, structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp. 1989-1994, 2011/05/01/ 2011.
- [162] M. Wu, B. Guo, A. Nie, and R. Liu, "Tailored architectures of FeNi alloy embedded in N-doped carbon as bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable Zinc-air battery," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 561, pp. 585-592, 2020/03/01/ 2020.
- [163] A. Saha and R. Viswanatha, "Magnetism at the Interface of Magnetic Oxide and Nonmagnetic Semiconductor Quantum Dots," *ACS Nano*, vol. 11, pp. 3347-3354, 2017/03/28 2017.
- [164] S. Golchinvafa and S. M. Masoudpanah, "Magnetic and microwave absorption properties of FeNi<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites synthesized by solution combustion method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 787, pp. 390-396, 2019/05/30/ 2019.
- [165] Y. Liu, S. Wei, H. Tong, H. Tian, M. Liu, and B. Xu, "Corrosion behavior of magnetic ferrite coating prepared by plasma spraying," *Materials Research Bulletin*, vol. 60, pp. 359-366, 2014/12/01/ 2014.
- [166] S. Alleg, M. Ibrir, N. E. Fenineche, R. Bensalem, and J. J. Suñol, "Microstructure and magnetic properties of HVOF thermally sprayed Fe<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub> coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 281-286, 2010/10/15/ 2010.
- [167] M. Suliga, R. Kruzel, K. Chwastek, A. Jakubas, and P. Pawlik, "The effect of residual stresses on the coercive field strength of drawn wires," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 131, pp. 1114-1116, 2017.
- [168] A. F. Chavez-Gonzalez and J. A. Perez-Benitez, "A model for the influence of plastic deformation on Magnetic Barkhausen Noise in carbon steel," *Materials Research Express*, vol. 6, p. 106119, 2019/09/11 2019.
- [169] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*: Elsevier, 2012.
- [170] A. Martínez-de-Guerenu, F. Arizti, and I. Gutiérrez, "Recovery during annealing in a cold rolled low carbon steel. Part II: Modelling the kinetics," *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 3665-3670, 2004/07/12/ 2004.
- [171] G. H. Jaffari, J. U. Rehman, L. Zia, A. Rahman, and S. I. Shah, "Magnetic finite size effects, coercive field and irreversibility in sintered (1-x)BaTiO<sub>3</sub>–xCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-composites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 245, p. 122757, 2020/04/15/ 2020.

