

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE - Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Energétique et Aéronautique

FACULTÉ des Sciences et Techniques

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

UNIVERSITÉ D'ANTIOQUIA

FACULTÉ d'Ingénierie

THÈSE EN COTUTELLE

Présentée et soutenue par

Fabio VARGAS

Le 14 décembre 2010

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

**Élaboration de couches céramiques épaisses à structures
micrométriques et nanométriques par projections thermiques
pour des applications tribologiques**

Thèse dirigée par Hélène AGEORGES, María E. LÓPEZ et Pierre FAUCHAIS

Jury

Rapporteurs:	Didier CHICOT,	Professeur à l'Université de Lille-1
	Javier BELZUNCE,	Professeur à l'Université d'Oviedo-Espagne
Examineurs:	Hélène AGEORGES,	Maître de conférences HDR. Université de Limoges
	María E. LÓPEZ,	Professeur à l'Université d'Antioquia-Colombie
	Pierre FAUCHAIS,	Professeur émérite, à l'Université de Limoges
	Lech PAWLOWSKI,	Professeur à l'Université de Limoges
Invités :	Patrice FOURNIER,	Directeur Marketing à Saint Gobain Coating Solutions
	Pavel CTIBOR,	Docteur, Ingénieur, IPP, Prague-République Tchèque

A Claudia

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR N°6638) de l'Université de Limoges. Je tiens à remercier tout le personnel de m'y avoir accueillie et aidé en la réalisation des activités académiques, administratives et de recherche.

J'adresse, mes remerciements à Monsieur Didier CHICOT, professeur de l'Université Lille 1 (Lille-France) et à Monsieur Javier BELZUNCE, professeur de l'Université d'Oviedo (Oviedo-Espagne), pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur Lech PAWLOWSKI, professeur de l'Université de Limoges (Limoges France), Monsieur Pavel CTIBOR, Docteur de l'Institut de Physique de Plasma-IPP, (Prague-République Tchèque) et Monsieur Patrice FOURNIER, Cords and Guns Product Manager à Saint-Gobain - Coating Solutions - S.N.M.I, pour leur participation à mon jury de thèse.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mes directeurs de thèse, Hélène AGEORGES Maître de conférences à l'Université de Limoges, au Professeur Emérite Pierre FAUCHAIS de l'Université de Limoges et au Professeur María E. LÓPEZ d'avoir accepté d'encadrer mes travaux de thèse.

Cette thèse a été réalisée avec le soutien financier du Programme Alþan, Bourse N° E07D401884CO. Je tiens donc tout particulièrement à remercier Monsieur le professeur Alberto SERENO, Mesdames Cristina MARTINS et Carla FERREIRA et tout le personnel administratif pour son efficacité à régler les questions administratives.

Merci à :

- ✓ Monsieur le professeur Ghislain MONTAVON, j'exprime ma gratitude de m'avoir fait confiance et de m'avoir trouvé une place dans le laboratoire SPCTS.
- ✓ Monsieur Alain DENOIRJEAN, et monsieur Alain GRIMAUD, par les conseils précieux que m'ont rendus la vie plus facile au laboratoire.

- ✓ Madame Nadine TCHEFRANOFF et ses collègues par m'aider et me guider dans les tâches administratives.
- ✓ Mes chers amis Sébastien et Lise avec qui j'ai passé de très bons moments en France et en Colombie et à leurs familles pour avoir partagé avec moi leur amitié et la culture française.
- ✓ Monsieur Jean- Luc et Marie Jeanne Letellier et leur groupe d'amis pour les extraordinaires dîners, je n'oublierai jamais le spectacle à Mortroux!!!.
- ✓ Mes collègues Elodie B., Antoine B., Olivier P., Olivier T., Aure A., les frères GOUTIER (Fabrice et Simon) et à tous avec qui j'ai partagé de bons moments au cours de ces années et spécialement à Geoffrey qui me réjouissait la vie avec son sens de l'humour aiguisé.

Merci à ceux qui ont fait qu'une partie de mon cœur reste en France.

Enfin, je remercie également toutes les personnes qui ont pu participer à ce travail, mes collègues de l'Université d'Antioquia pour m'avoir soutenu à distance.

Merci à Claudia, merci à ma famille!!!

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I.1.1 Généralités.....	4
I.1.2 La production de la source de chaleur : jet de plasma et flamme oxyacétylénique	10
I.1.3 Le traitement thermocinétique des particules en vol.....	19
I.1.4 Formation du dépôt.....	26
I.2.1 Microdureté.....	35
I.2.2 Module d'élasticité de matériaux céramiques	42
I.2.3 Ténacité à la fracture	46
I.3.1 Frottement.....	52
I.3.2 Mécanique de contact glissant	54
I.3.3 Usure abrasive	65
I.4.1 Phases cristallines	70
I.4.2 Propriétés mécaniques et tribologiques	72
II. DESCRIPTION DES PROCÉDES DE PROJECTION, DE CARACTERISATION DES MATÉRIAUX et des matériaux de départ.....	78
II.1.1 La projection plasma à pression atmosphérique.....	79
II.1.2 Les dispositifs de projection par flamme oxyacétylénique	81
II.2.1 Préparation des échantillons	85
II.2.2 Description des processus de caractérisation des matériaux.....	85
II.3.1 Composition chimique.....	91
II.3.2 Détermination des phases	92
II.3.3 Morphologie des particules.....	96
II.3.4 Distribution granulométrique des particules	98
II.3.5 Les substrats.....	101
II.4.1 Les paramètres de projection par plasma.....	103
II.4.2 Les paramètres de projection par flamme oxyacétylénique.....	105
III. Les DÉPÔTS Al_2O_3 - TiO_2	107
III.1.1 Caractérisation physique des dépôts Al_2O_3 - TiO_2 élaborés par plasma	107
III.1.2 Caractérisation physique des dépôts Al_2O_3 - TiO_2 élaborés par projection flamme oxyacétylénique.....	109
III.2.1 Analyse des dépôts hypo eutectiques	111
III.2.2 Analyse des dépôts hyper eutectiques	118
III.3.1 Analyse des dépôts hypo eutectiques (AT-13)	122
III.3.2 Analyse des dépôts hyper eutectiques (AT-45)	126
III.5.1 Évaluation de la résistance à l'usure par contact sphère sur disque.....	137
III.5.2 Évaluation de la résistance à l'usure par contact plastique.	151
IV. CONCLUSIONS	155
AI.1.1 Rigidité du contact et aire de contact :	163
AI.1.2 Influence de l'empilement.....	165
V. Références Bibliographiques	170

Liste des figures

Figure I-1. Classification des technologies de projection thermique.....	5
Figure I-2. Schéma de principe de la projection thermique.....	6
Figure I-3. Interaction des paramètres de projection sur les caractéristiques du dépôt [11].	10
Figure I-4. Schéma de principe de la formation du jet dans une torche à plasma.	12
Figure I-5. Distribution des isothermes [K] dans un jet plasma d'argon-hydrogène (25% en volume) à partir de la sortie de la tuyère de la torche [12].....	12
Figure I-6. Effet de la direction d'injection du gaz plasmagène sur la distribution de température du jet de plasma produit avec un débit d'Ar/H ₂ de 30/12 slm, un courant de 500 A et une anode de 7 mm de diamètre [13].....	14
Figure I-7. Effet de la géométrie de la tuyère de la torche sur la distribution de températures [K] du jet de plasma en utilisant un débit total de gaz Ar-H ₂ de 50 slm et un courant de 500 A [13].	15
Figure I-8. Effet de différents mélanges de gaz plasmagènes sur la conductivité thermique et la viscosité du plasma en fonction de la température [10].	15
Figure I-9. Températures de flamme de combustion obtenue avec différents combustibles mélangés avec de l'oxygène [14].	16
Figure I-10. Distribution de la température dans chaque zone d'une flamme oxyacétylénique [14].	18
Figure I-11. Schéma d'une torche flamme et des différents types de flammes oxyacétyléniques [14].	19
Figure I-12. Comportement thermique des particules en vol [7].	25
Figure I-13. Morphologie de lamelles produites par l'impact d'une particule liquide de ZrO ₂ stabilisé avec Y ₂ O ₃ sur un substrat lisse.	27
Figure I-14. Les différentes étapes de la formation d'un dépôt à partir de l'impact de particules sur la surface [20].	28
Figure I-15. Tailles des lamelles constituant le dépôt en fonction des poudres projetées [20].	29
Figure I-16. Structure des dépôts élaborés par projection thermique.	30
Figure I-17. Géométrie de l'indenteur Vickers	36
Figure I-18. Comportement d'un matériau pendant le contact avec un indenteur pointu.	37
Figure I-19. Effet de la charge sur la dispersion des mesures de dureté par indentation statique [35].	39
Figure I-20. Morphologie de l'indentation selon le type d'indenteur et selon le comportement du matériau.	40
Figure I-21. Fissurations produites lors de l'indentation de dépôts céramiques [35].	41
Figure I-22. Caractéristiques physiques de l'indenteur et de l'empreinte Knoop.	43
Figure I-23. Effet de la direction d'application de la charge et de la porosité sur le module élastique normalisé.	45
Figure I-24. Les différents modes de fracture des matériaux.	47
Figure I-25. Génération et propagation des fissures produites par indentation [30].	49
Figure I-26. Propagation de fissures entre deux pores :	51
Figure I-27. Fissuration produite par indentation Vickers sur un dépôt élaboré par projection thermique.	51
Figure I-28. Paramètres relatifs à l'usure abrasive par glissement, P est la charge normale appliquée et Ff la force de frottement. [44].	55
Figure I-29. Schéma de la distribution des contraintes produites dans un contact élastique entre une sphère et une surface plane, par application d'une force normale [62].	59
Figure I-30. Schéma de la distribution de contraintes produites par le contact élastique entre une sphère et une surface plane dues aux forces normales FN et tangentielle FT [62].	60

Figure I-31. Schéma de la distribution des contraintes dans et sous l'aire de contact.....	61
Figure I-32. Types de déformation produite par contact à sec :	63
Figure I-33. Effet de la charge sur l'usure en contact glissant de deux corps en alumine [55].....	63
Figure I-34. Effet de la vitesse de glissement sur le taux d'usure pour différents états de déformation pour le contact glissant de deux corps en alumine [55].	64
Figure I-35. Effet de l'humidité sur le taux d'usure abrasive d'un contact glissant alumine/alumine [55].	65
Figure I-36. Types d'usure abrasive par contact glissant.	66
Figure I-37. Mécanismes d'usure abrasive glissante [64].	66
Figure I-38. Déformation plastique sur la sous surface par effet de coupure d'une surface du à une particule ou un débris d'usure [64].	67
Figure I-39. Diagramme des phases du système Al_2O_3 - TiO_2 [67].	70
Figure II-1. Schéma de la stratégie expérimentale.....	78
Figure II-2. Dispositif de projection plasma utilisé pour l'élaboration des dépôts.	80
Figure II-3. Dispositif de projection flamme de cordons :	82
Figure II-4. Dispositif de projection flamme de poudres:	83
Figure II-5. Tribomètre CSM Instrument utilisé pour les essais tribologiques.	89
Figure II-6. Profil et caractéristiques physiques mesurées sur le sillon d'usure.....	90
Figure II-7. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres micrométriques et du cordon de composition hypoeutectique (AT-13):	94
Figure II-8. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres nano agglomérées de composition hypoeutectiques (AT-13):.....	95
Figure II-9. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres micrométriques et du cordon de composition hypereutectique (AT-45):	96
Figure II-10. Morphologie des particules des poudres micrométriques et du cordon de composition hypo eutectique (AT-13):	97
Figure II-11. Morphologie des poudres de particules nanométriques agglomérées de composition hypo eutectique (AT-13):	98
Figure II-12. Morphologie des particules des poudres micrométriques et du cordon de composition hype reutectique (AT-45) :	98
Figure II-13. Distribution en volume de la taille de particules des poudres micrométriques et du cordon de composition hypo eutectique (AT-13):	99
Figure II-14. Distribution en volume de la taille de particules des poudres micrométriques et du cordon de composition hyper eutectique (AT-45):	100
Figure II-15. Distribution en taille de particules de la poudre Neoxid A103 TM :	101
Figure II-16. Distribution en taille de particules de la poudre S2613S Nanox TM :	101
Figure II-17. Profil caractéristique de la rugosité superficielle des substrats après le sablage	102
Figure II-18. Position de l'impact des particules selon le débit de gaz porteur.....	104
Figure III-1. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-106 TM et de ses dépôts élaborés par projection plasma par injection interne et externe des poudres.	112
Figure III-2. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-107 TM et de ses dépôts élaborés par projection plasma par injection interne et externe des poudres.	112
Figure III-3. Diagrammes de diffraction des rayons X du cordon Corindon Ti-Elite TM et de son dépôt élaboré par projection flamme.....	114
Figure III-4. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-107 TM et du dépôt élaboré par projection flamme en utilisant ce matériau.....	114
Figure III-5. Zone riche en alumine du diagramme des phases du système Al_2O_3 - TiO_2 [67, 77].	115
Figure III-6. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre Neoxid A-103 TM et de ses dépôts élaborés par projection plasma.....	116

Figure III-7. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre S2613S Nanox™ et de ses dépôts élaborés par projection plasma.....	117
Figure III-8. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-108™ et ses dépôts élaborés par projection flamme.	119
Figure III-9. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-109™ et ses dépôts élaborés par projection plasma.	120
Figure III-10. Diagrammes de diffraction des rayons X du cordon Corindon Ti-Tex™ et du dépôt B-SGf -FC élaboré par projection flamme.	121
Figure III-11. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-109™ et du dépôt B-SGf -F _p élaboré par projection flamme.....	121
Figure III-12. Structure des dépôts de composition hypoeutectique (AT-13) à structure micrométrique obtenus par projection plasma avec injection externe des particules: .	123
Figure III-13. Structure des dépôts de composition hypoeutectique (AT-13) obtenus par projection plasma de poudres nanométriques agglomérées:.....	124
Figure III-14. Structure des dépôts de composition hypoeutectique (AT-13) à structure micrométrique projetés par flamme:	125
Figure III-15. Structure représentative des dépôts micrométriques hypereutectiques élaborés avec des poudres :	127
Figure III-16. Profil de rugosité de la surface des dépôts:.....	136
Figure III-17. Évolution caractéristique du coefficient de frottement d'un dépôt d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ AT-13 avec une sphère d'alumine de 6 mm de diamètre.	137
Figure III-18. Taux d'usure des dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ par contact élastique avec la bille d'alumine fritté, en présence des débris d'usure.	139
Figure III-19. Caractéristiques typiques du sillon d'usure produit sur les dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ de composition chimique hypo eutectique (AT-13) :	141
Figure III-20. Caractéristiques typiques du sillon des dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ de composition hyper eutectique (AT-45).	142
Figure III-21. Corrélation des propriétés mécaniques avec le taux d'usure des dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ :	143
Figure III-22. Taux d'usure des dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ par contact élastique avec la bille d'alumine fritté, sans la présence des débris d'usure.....	147
Figure III-23. Caractéristiques typiques du sillon de frottement des dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ de composition hypo eutectique (AT-13) :	147
Figure III-24. Taux d'usure des dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ par contact élastique avec la bille d'alumine fritté, avec et sans la présence des débris d'usure.....	148
Figure III-25. Caractéristiques typiques du sillon des dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ de composition hyper eutectique (AT-45).	149
Figure III-26. Effet des propriétés mécaniques sur le taux d'usure des dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ produit en éliminant les débris d'usure du sillon :	150
Figure III-27. Profondeur des perforations réalisées dans les dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ par un foret d'acier de haute résistance mécanique.	152
Figure III-28. Caractéristiques de la surface produite après les essais de perforation des dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ hypo eutectiques élaborés par projection plasma	153
Figure III-29. Caractéristiques de la surface produite lors des essais de perforation réalisés aux dépôts d'Al ₂ O ₃ -TiO ₂ hyper eutectiques élaborés par projection plasma	154

Liste des tableaux

Tableau I-1. Récapitulatif des principales caractéristiques et propriétés mécaniques des dépôts étudiés par différents auteurs.	76
Tableau II-1. Caractéristiques générales et références des matériaux de départ.	91
Tableau II-2. Analyse chimique des poudres et des cordons utilisés pour l'élaboration des dépôts.	92
Tableau II-3. Analyse quantitative des phases présentes dans les matériaux de départ.	93
Tableau II-4. Distribution en taille des particules des matériaux de départ.	99
Tableau II-5. Composition chimique de l'acier utilisé pour les substrats.	102
Tableau II-6. Conditions de projection plasma utilisant des poudres comme matériau de départ.	103
Tableau II-7. Conditions de projection flamme des cordons.	105
Tableau II-8. Conditions de projection flamme des poudres.	106
Tableau III-1. Caractéristiques physiques des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ élaborés par plasma.	108
Tableau III-2. Caractéristiques physiques des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ élaborés par projection flamme.(cordon et poudre).	110
Tableau III-3. Pourcentages des phases dans les dépôts hypoeutectiques à structure micrométrique.	115
Tableau III-4. Pourcentages des phases présentes dans les dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres nanométriques agglomérées et de composition hypoeutectique.	118
Tableau III-5. Pourcentages des phases présentes dans les dépôts de composition hypereutectique (AT-45) élaborés par projection plasma et par projection flamme.	119
Tableau III-6. Pourcentage de la porosité des dépôts de composition hypoeutectique.	126
Tableau III-7. Pourcentage de la porosité des dépôts élaborés en utilisant des poudres micrométriques et le cordon de composition hypereutectique (AT-45).	128
Tableau III-8. Propriétés mécaniques des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	130
Tableau III-9. Valeurs théoriques des phases présentes dans les dépôts.	131
Tableau III-10. Effet des phases cristallines sur la dureté des dépôts élaborés.	132
Tableau III-11. Caractéristiques tribologiques des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.avec la présence des débris d'usure	138
Tableau III-12. Caractéristiques tribologiques des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ obtenus sans la présence des débris d'usure	146
Tableau III-13. Profondeur de la perforation réalisée dans les dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	152

Nomenclature

Alphabet latin

- a moitié de la diagonale de l'empreinte résiduelle Vickers au-dessous laquelle la fissure radiale est produite, μm
- a* le rayon du cercle de contact, m
- a' longueur de la diagonale plus longue d'une empreinte résiduelle obtenue par indentation Knopp, μm
- A_R aire résiduelle de la base de l'empreinte obtenue, μm^2
- A_c aire de contact projetée, μm^2
- b' longueur de la diagonale plus courte d'une empreinte résiduelle obtenue par indentation Knopp, μm
- Bi nombre de Biot
- c₁ vitesse du son, m.s^{-1}
- C_D coefficient de traînée
- c_{pg} capacité calorifique du gaz à pression constante, $\text{J}/(\text{kg.K})$
- c_{pp} capacité calorifique de la particule à pression constante, $\text{J}/(\text{kg.K})$
- c_{ps} capacité thermique massique de la phase solide, $\text{J}/(\text{kg.K})$
- c longueur de la fissure radiale produite par indentation Vickers, mesuré à partir du centre de l'empreinte, mm
- d longueur moyenne des deux diagonales de l'empreinte produit par l'indentation, μm
- d_c diamètre qu'acquiert la lamelle après contact avec la surface, m
- d_p diamètre de la particule, m
- E module élastique, Pa
- E_d module élastique du dépôt, Pa
- E_i module élastique de l'indenteur, Pa

E_b	module élastique de la sphère (bille), Pa
E_L	module élastique longitudinal (mesuré le long de la direction de projection), Pa
E_T	module élastique transversale, Pa
E_m	module élastique de la matrice, Pa
E^*	module élastique du contact entre l'indenteur et le dépôt, Pa
E'	module élastique entre la sphère et le dépôt, Pa
F	débit de gaz plasmagène primaire, normale pie cubique par heure
F_f	force de frottement, N
F_N	force normale appliquée, N
F_T	force tangentielle, N
G_C	énergie critique par unité d'aire nécessaire pour propager une fissure
G_{IC}	énergie critique par unité d'aire nécessaire pour propager une fissure au mode I
h	coefficient de convection, $W/(m^2.K)$
h_c	coefficient de transfert de chaleur convectif en supposant la mouillabilité parfaite, $W/(m^2.K)$
H	dureté, $N.\mu m^{-2}$
H_k	dureté Knoop, Pa
H_m	chaleur par unité de masse d'une particule fondue, J
H_V	dureté Vickers, GPa
I	courant, A
k	constante de proportionnalité de la loi de Kich qui dépend de la géométrie de l'indenteur
K_g	conductivité thermique du gaz, $W/(m.K)$
K_i	conductivité thermique dans l'interface
K_C	ténacité à la fracture, $MPa.m^{1/2}$
K_{IC}	ténacité à la fracture au mode I de propagation des fissures, $MPa.m^{1/2}$
ℓ	longueur de la fissure mesurée à partir du sommet de l'empreinte de l'indentation, μm
ℓ'	longueur de la fissure à partir de l'origine de la fracture, μm

ℓ^*	distance de glissement, m
L_m	chaleur latente de fusion de la particule ou du matériau, J/kg
L_s	chaleur latente de solidification de la particule, J/kg
m	masse de la particule, kg
Ma	nombre de Mach
N_C	numéro des cycles (quantité)
Nu	nombre de Nusselt
Pr	nombres de Prandtl
Q_g	enthalpie de la flamme ou du jet de plasma, J
Q_l	quantité de chaleur nécessaire pour fondre une particule de masse m à une température donnée
Q_p	enthalpie absorbée par la particule
r	rigidité du contact élastique, N. μ m
r_f	rayon de frottement de la bille sur le disque, mm
r_b	rayon de la sphère, m
R	rayon de la partie supérieure ou sommet de l'aspérité, μ m
Re	nombre de Reynolds
S	distribution Gaussienne des hauteurs de toutes les aspérités, μ m
S^*	rugosité R_{MS} (Root mean square) de la surface, μ m
ST	surface du trou, μ m ²
St_e^s	nombre de Stephan
T_g	températures du gaz, K
T_m	température de fusion des particules, K
T_p	température de la particule, K
T_{rs}	température interne de la particule à une distance r_s du centre, K
T_s	température du substrat ou de la surface sur laquelle la solidification de la particule est réalisée, K

T.U.	taux d'usure, mm ³ . N ⁻¹ .m ⁻¹
V'	volume usé, m ³
V	voltage, V
v _g	vitesses du gaz, m. s ⁻¹
v _p	vitesse de la particule, m. s ⁻¹
v _s	vitesse de solidification, m. s ⁻¹
We	nombre de Weber
X _i	pourcentage de chaque phase
X _p	pourcentage de porosité
Y _s	limite élastique, Pa
AHF	facilité de chauffage aérodynamique
DMF	facteur de difficulté pour fondre

Symboles grecs

α	constante de proportionnalité de la dureté qui dépend de la géométrie de l'indenteur
α_p	rapport de la forme moyenne des pores déterminé par $\alpha_p = (a_i^2 / \sum b_i^2)^{1/2}$, où a_i et b_i sont les diamètres maximal et minimal du pore, respectivement
β	facteur de correction géométrique de l'indenteur ($\beta=1$ pour les indenteurs sphériques, $\beta=1,034$ pour les Berkovich et $\beta=1,012$ pour les Vickers)
β'	facteur de distance entre les surfaces en contact
ρ_f	densité de la fissure déterminée par $\rho_f = \sum a_i / A$ où A est l'aire totale
ρ_p	densité des particules, kg/ m ³
ρ_g	densité de gaz plasmagène, kg/m ³
ε	constante géométrique ($\varepsilon = 0,72$ pour un cône), ($\varepsilon = 0,75$ pour une parabole de révolution et pour l'indenteur Berkovitch) et ($\varepsilon = 1$ pour un pointeau plat)

h	profondeur de l'empreinte produit par indentation, μm
h_p	profondeur de contact par indentation, μm
h_s	déplacement de la surface le long du périmètre de contact lors de l'indentation, μm
h_r	profondeur résiduelle, μm
h_{max}	profondeur maximale de pénétration de l'indenteur, μm
κ	paramètre de Sommerfeld
κ^*	constante de proportionnalité
σ_p	tension superficielle de la particule, J/m^2
σ^*	contrainte produite par contact élastique-plastique, Pa
σ_{max}	contrainte maximale du contact, Pa
σ_{normal}	contrainte normale appliquée à la surface par la sphère, Pa
σ_{Tmax}	contrainte maximale de traction en contact glissant, Pa
σ_f	contrainte de fracture, Pa
σ_y	limite élastique sous une tension simple, Pa
σ	contrainte ou la pression moyenne de contact, Pa
θ	angle de mouillabilité ou de contact
θ'	angle de la pointe de l'indenteur pyramidal
τ	contrainte tangentielle produite à la zone de contact par le déplacement glissant, Pa
τ_0	contrainte tangentielle statique produite par le contact entre deux corps, Pa
τ_{max}	contrainte de cisaille maximale, Pa
μ	coefficient de frottement
μ_g	viscosité moléculaire du gaz
ν	coefficient de Poisson
ν_d	coefficient de Poisson du dépôt
ν_i	coefficient de Poisson de l'indenter

ν_b coefficient de Poisson de la sphère

ψ indice de plasticité

ψ^* indice de plasticité modifié par Whitehouse et Archard

INTRODUCTION

Les dépôts d'alumine-oxyde de titane sont de plus en plus utilisés au niveau industriel, particulièrement pour leur résistance à l'usure abrasive, à la corrosion galvanique et pour leur bon comportement à haute température. De nombreuses études ont été menées pour expliquer la haute résistance à l'usure de ces dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, à partir de leur composition chimique, des phases, de leur structure et/ou de leurs propriétés mécaniques. Néanmoins, les résultats reportés dans la littérature ne sont pas toujours convergents.

Fervel et al. [1] ont rapporté que la résistance à l'usure par contact abrasif, des dépôts réalisés par projection plasma à pression atmosphérique à partir de poudres micrométriques d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40 \% de TiO}_2$ en masse (AT-40), était supérieure à celle des dépôts élaborés avec des poudres d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13 \% de TiO}_2$ (AT-13), ce qu'ils ont expliqué par leur plus grande ténacité. Par contre, Habib et al. [2] ont conclu que la dureté supérieure des dépôts AT-13 projetés par flamme oxyacétylénique à partir des poudres micrométriques était la raison pour laquelle ces dépôts étaient plus résistants à l'usure abrasive par contact glissant, que ceux élaborés avec des poudres AT-40 de taille similaire.

Par ailleurs, les études réalisées avec des dépôts AT-13 élaborés par projection plasma à pression atmosphérique à partir de poudres micrométriques conventionnelles ou de particules nanométriques agglomérées en poudres micrométriques, ont conduit à conclure que les dépôts élaborés avec des particules nanométriques agglomérées étaient plus résistants à l'usure abrasive que ceux élaborés avec des particules micrométriques. Ceci a été attribué à l'effet combiné de la dureté et de la ténacité des dépôts [3, 4]. Lima et al. [3] ont établi que la plus grande résistance des dépôts élaborés avec des particules nanométriques agglomérées était liée à leur haute résistance à la propagation des fissures et par conséquent l'effet de leur ténacité sur la résistance à l'usure est plus important que celui de la dureté. Mais par ailleurs, Wang et al [4] ont indiqué en même temps, que l'effet de la dureté sur la résistance à l'usure de tels dépôts était plus important que celui de la ténacité.

Les études réalisées par Tian et al [5] ont indiqué que la plus grande résistance des dépôts AT-13 élaborés à partir de poudres nanométriques agglomérées par rapport à ceux de la même composition chimique projetés avec de poudres micrométriques conventionnelles était liée à la dureté élevée résultant de leur structure plus fine et de la présence de phases amorphes. Par ailleurs, Ahn et al [6] ont établi que la faible résistance à l'usure des dépôts AT-13 conventionnels réalisés

avec des poudres micrométriques était due à la présence, entre les lamelles des dépôts, de phases fragiles produites à partir de l'oxyde de titane présent à la surface des particules de départ.

Ces résultats controversés mettent en évidence la nécessité d'étudier davantage l'effet des caractéristiques physiques et chimiques des dépôts sur leur résistance à l'usure.

Les travaux de recherche de cette thèse ont pour objectif, d'une part, de mener des études sur la comparaison des propriétés de dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ réalisés par projection plasma de poudres et par projection à la flamme de poudres et de cordons. D'autre part, une étude tribologique sera faite dans les mêmes conditions pour tous les types de dépôts, afin de déterminer l'effet réel de la composition chimique, de la taille des particules des matériaux de départ, des phases contenues dans les dépôts et de la structure des dépôts sur les mécanismes et le taux d'usure. Les résultats obtenus devraient permettre de définir les meilleurs paramètres de projection permettant d'obtenir le comportement tribologique optimum.

Le premier chapitre du manuscrit présentera la synthèse bibliographique des points clés permettant de déterminer les conditions de projection thermique par plasma et par flamme influençant de façon significative les caractéristiques physiques et chimiques des dépôts. De même l'effet de ces caractéristiques sur les propriétés mécaniques et le comportement tribologique des dépôts sera étudié.

Le deuxième chapitre du manuscrit présente les matériaux de départ, les procédés et les conditions de projection thermique utilisés pour réaliser les dépôts, ainsi que les techniques de caractérisation des matériaux de départ et des dépôts obtenus.

Compte tenu de l'influence de la composition des matériaux de départ et de la taille des poudres sur les propriétés des dépôts réalisés, décrit dans la bibliographie, l'étude a été menée sur des dépôts d'alumine – oxyde de titane. Ceux-ci ont été élaborés par projection thermique par plasma à pression atmosphérique et par flamme oxyacétylénique en utilisant deux compositions chimiques pour les matériaux de départ : une composition hypo eutectique, contenant 13 % en masse de TiO_2 (AT-13) et une composition hyper eutectique contenant 45 % en masse de TiO_2 (AT-45). Pour la projection des dépôts par plasma, quatre poudres de composition hypo eutectique ont été utilisées, deux poudres micrométriques, avec des granulométries différentes (5 – 30 μm et 15 – 45 μm), et deux poudres de particules nanométriques agglomérées en particules micrométriques,

avec taille de particules nanométriques différente, car fournies par deux fournisseurs différents (milliDyne-Finlande et Inframat-USA).

Pour l'élaboration des dépôts par projection thermique par flamme oxyacétylénique deux types de mises en forme des matériaux de départ (hypo eutectiques et hyper eutectiques) ont été utilisés : soit des cordons et soit des poudres.

Le chapitre 3 présente l'ensemble des résultats obtenus. Tout d'abord sont présentés les résultats des analyses physiques (épaisseur et rugosité) et chimiques (composition chimique et analyse des phases) réalisées sur les dépôts puis les valeurs des propriétés mécaniques (dureté, module d'Young et ténacité). Ensuite est présenté le comportement tribologique des dépôts, étudié avec un tribomètre de type pion disque et par perforation des échantillons et des mécanismes d'usure sont proposés. Enfin des corrélations sont faites entre les conditions de projection et les propriétés physico-chimiques et mécaniques des dépôts, puis entre ces dernières propriétés et la résistance à l'usure des dépôts.

I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. ELABORATION DE DÉPÔTS CERAMIQUES PAR PROJECTION THERMIQUE: PLASMA D'ARC ET FLAMME OXYACÉTYLÉNIQUE.

I.1.1 Généralités

La projection thermique est une technologie, développée par Schoop et Guenther en 1917 pour élaborer des dépôts métalliques de zinc en utilisant comme source de chaleur une flamme oxyacétylénique. Cependant, son impact technologique ne s'est manifesté qu'à partir de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, avec la deuxième guerre mondiale et le développement de l'industrie aérospatiale qui ont entraîné le perfectionnement de cette technique puis l'apparition de technologies plus évoluées comme le D.-GUNTM et la projection plasma utilisant un arc électrique [7].

Les études techniques sur la projection thermique se sont intensifiées dès 1962 et en 1973 était développée la projection thermique par plasma sous vide partiel. Durant les décennies 1980 et 1990, de grands progrès ont été fait avec le développement des techniques HVOF (High Velocity Oxy-fuel Flame) et HVAF (High Velocity Air-fuel Flame) pour des applications industrielles, en particulier dans les secteurs de l'aérospatial, l'aéronautique, le militaire et la défense, l'énergétique, la pétrochimie, de l'acier, des textiles, de l'agriculture et de l'industrie médicale. En 2006, le marché des dépôts céramiques de haute performance, élaborés par projection thermique aux États Unis était de 1,3 milliards de dollars et pourrait augmenter en 2012 à 1,9 milliards de dollars. 65 % des dépôts céramiques dits épais (> 50 µm) ont été obtenus par projection thermique. La plus grande partie de ces revêtements est utilisée pour protéger des pièces de moteurs (environ 64 %), dans des outils de coupe (17 %) et comme protection contre l'usure (14,6 %) [8].

Actuellement les techniques les plus utilisées pour la réalisation des dépôts par projection thermique sont :

- ✓ la flamme oxyacétylénique,
- ✓ la torche à détonation ou D-GunTM,
- ✓ la torche flamme à grande vitesse, (HVOF ou HVAF),
- ✓ l'arc électrique en utilisant deux fils consommables,

- ✓ la torche à plasma,
- ✓ l'arc transféré- (PTA : plasma transferred arc)

Chacune de ces techniques diffère principalement par la source d'énergie utilisée pour le traitement du matériau à déposer, comme le montre la Figure I-1. Les techniques de projection par plasma et par flamme oxyacétylénique, utilisées pour élaborer les dépôts étudiés dans cette thèse, sont décrites plus en détails par la suite.

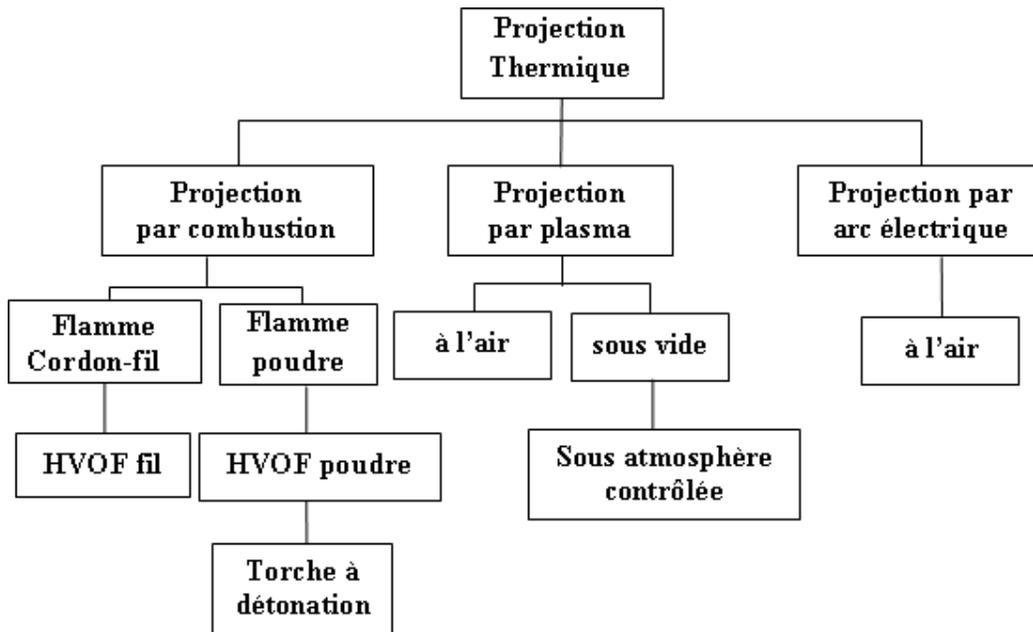


Figure I-1. Classification des technologies de projection thermique.

Quelque puisse être la technique de projection thermique, sauf le PTA, les dépôts élaborés sont formés par un empilement de particules plus ou moins fondues et accélérées dans l'écoulement et qui s'étalent sur la pièce à revêtir (cf. Figure I-2).

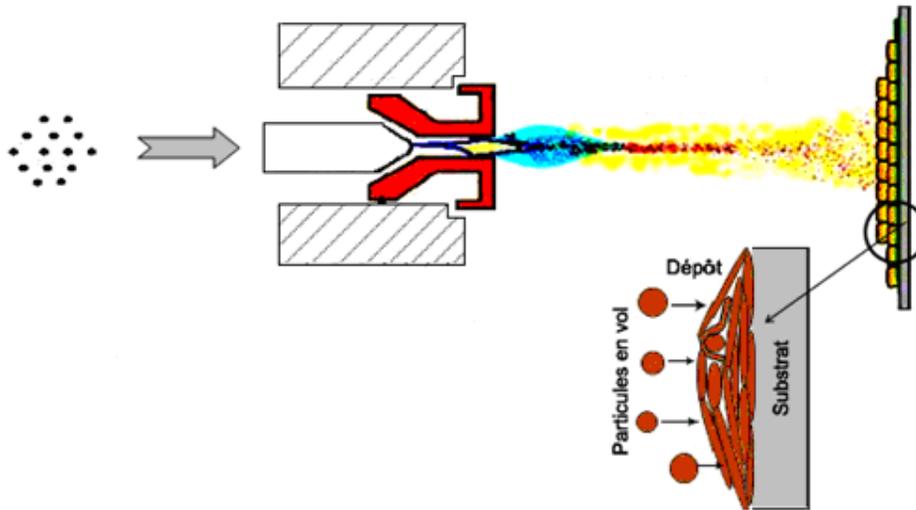


Figure I-2. Schéma de principe de la projection thermique.

1.1.1.1 La projection thermique par plasma

Dans cette technique, l'énergie utilisée pour traiter les matériaux à projeter est produite par un plasma sous pression atmosphérique où un gaz neutre ou non oxydant est partiellement ionisé lors de son passage au travers d'un arc électrique. Ce dernier est produit par une décharge de courant continu dont la puissance peut atteindre 60 kW, avec une tension comprise entre 30 et 70 V pour les torches PTF4 ou SG 100 développées par Sulzer Metco et Praxair ST respectivement. Les températures du jet plasma peuvent alors atteindre 14.000 K à la sortie de la torche sur son axe, avec une vitesse pouvant aller jusqu'à 2.200 m.s^{-1} . Dans les torches stabilisées par eau la puissance est plus grande et est de l'ordre de 250 kW, la température du plasma peut alors atteindre 29.000 K et une vitesse supérieure à 5.000 m.s^{-1} . La nature du mélange de gaz plasmagène, son débit massique, ainsi que la puissance de la décharge électrique sont les facteurs qui déterminent en grande partie le degré de fusion des particules servant à la construction du dépôt [7, 9].

Ce procédé est utilisé pour élaborer essentiellement des dépôts céramiques, mais aussi métalliques et cermets, dont l'épaisseur varie de quelques dizaines de μm à plusieurs centaines de μm , avec une porosité généralement inférieure à 7 % en volume et une adhérence au substrat qui peut dépasser à 70 MPa (mesurée par essais de traction).

Toutefois, le coût des installations (> 150.000 € pour la projection à l'air et quelques millions d'euros pour la projection sous vide) limite leur usage aux applications de haute valeur ajoutée dans l'industrie automobile, l'aéronautique, l'industrie textile et la pétrochimie entre autres.

1.1.1.2 La projection thermique par flamme oxyacétylénique

Dans cette technique, l'énergie chimique produite par la combustion d'un mélange gazeux à la pression atmosphérique est utilisée pour projeter le revêtement. La flamme est produite par un mélange d'oxygène et d'un gaz combustible (en général l'acétylène, le propane, le propylène ou le méthyl-acétylène), dans des proportions de gaz combustible/oxygène qui dépendent du type de flamme et des températures souhaitées (jusqu'à 3200 °C avec l'acétylène) [7].

Cette technique est utilisée pour élaborer des dépôts à partir des matériaux polymériques, métalliques, céramiques et cermets, ainsi que les alliages auto fusibles qui sont très utilisés (alliages à base Ni ou Co contenant des éléments d'addition tels que B > 1 %, Si 2 à 5 %, Cr 10 à 20 %, et pouvant être chargés en carbures jusqu'à 70 %). Les matériaux peuvent être sous forme de poudres, de fil, de tiges ou de cordons, les particules sont projetées sur le substrat à une vitesse inférieure à 100 m.s⁻¹, en maintenant une distance torche/substrat comprise entre 60 et 250 mm.

Les dépôts obtenus par cette technique atteignent une épaisseur qui varie en général entre 100 et 250 µm, et leur porosité est comprise entre 10 et 20 % en volume, cependant, des épaisseurs plus grandes peuvent être obtenues. L'adhésion au substrat et la cohésion des dépôts sont relativement inférieures à celles obtenues avec les dépôts réalisés par d'autres techniques de projection thermique. Cependant, lorsque la surface du substrat a été préparée soigneusement et en sélectionnant le matériau à projeter, en particulier en ce qui concerne sa granulométrie et sa morphologie, on peut obtenir des valeurs d'adhérence allant jusqu'à 60 MPa.

a. La projection par flamme de poudres

Dans ce procédé la poudre utilisée pour élaborer les dépôts est injectée dans la flamme soit à l'aide d'un venturi placé entre le réservoir de poudre et la chambre à combustion du pistolet, et utilisant une partie de l'oxygène servant à la combustion, soit avec un distributeur externe en utilisant un gaz porteur neutre comme l'argon, qui n'intervient pas dans la réaction de combustion.

Dans les deux cas, la poudre est transportée jusqu'à la buse du pistolet, traitée par la flamme et projetée sur le substrat soit par les gaz de combustion, soit dans la majorité des cas, par un jet d'air qui accélère les particules.

La vitesse des particules projetées est faible, inférieure à 100 m/s, et la distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 et 200 mm pour la projection de métaux et entre 70 et 100 mm pour certaines céramiques. Ce procédé permet d'élaborer des dépôts de quelques centaines de μm à quelques mm d'épaisseur, sans échauffement important du substrat. La projection d'aciers, d'alliages à bas point de fusion, de certaines céramiques ou de polymères est possible en utilisant ce procédé. Il est apprécié pour son coût très abordable (coût des installations inférieur à 15.000 €) et est utilisé dans l'industrie pour des applications telles que l'isolation thermique ou électrique, la résistance à l'usure, à la corrosion, sur des pièces neuves ou usagées.

b. Projection par flamme de cordons flexibles

Ce procédé permet de projeter des petites particules agglomérées et incluses dans un cordon souple avancé doucement au cœur de la flamme, ce qui leur permet d'atteindre une température (T_p) proche de celle-là de la flamme ($T_p \approx 0,95 T_{\text{flamme}}$), et de projeter des particules céramiques. De plus, l'utilisation des cordons évite les problèmes de colmatage des systèmes de distribution des particules. Les pistolets de projection, flamme cordon, comportent deux parties, une partie chalumeau dans laquelle le matériau d'apport est fondu et pulvérisé et une partie entraînement du cordon.

La partie chalumeau comprend un mélangeur de gaz, où l'oxygène et le combustible sont combinés avant de passer dans les injecteurs de la buse.

Normalement, le mélangeur de gaz est court (généralement inférieur à 50 mm) et les injecteurs ont une géométrie conique, avec un diamètre de sortie de gaz inférieur à 1mm afin de réduire le risque de retour de la flamme ou "flash back", qui se produit lorsque la vitesse d'alimentation des gaz combustibles dévient inférieure à celle de propagation de la flamme.

La partie entraînement du cordon est animée soit par des turbines à air, soit par des moteurs électriques. Le système d'entraînement par moteur électrique permet une avance régulière du cordon, grâce à un couple moteur constant, et ceci quelles que soient les variations de traction du fil

en amont du pistolet. L'avantage du système d'avance par turbine est son poids et son coût plus faibles.

La vitesse des particules projetées est inférieure à 150 m.s^{-1} et la distance entre la buse et substrat est comprise entre 100 et 200 mm. Les épaisseurs déposées peuvent aller de quelques centaines de μm à quelques millimètres. En général, les dépôts obtenus au moyen de ce procédé présentent une bonne adhérence (20 – 40 MPa mesurée par essais de traction) et de structures homogènes [10].

1.1.1.3 Les propriétés des dépôts

Les propriétés finales des dépôts dépendent de nombreux paramètres caractéristiques du procédé de projection thermique et des matériaux utilisés comme matière première pour leur élaboration. On peut ainsi citer: la composition chimique, la morphologie et la distribution en taille des particules, les conditions d'injection des particules, l'enthalpie de la flamme ou du jet du plasma, la vitesse et la température imparties aux particules à l'intérieur de la flamme ou du jet, la modification thermochimique des particules, la distance et l'angle de tir, la température de préchauffage du substrat, sa composition chimique, et son état de surface, les déplacements relatifs flamme substrat. Ces paramètres peuvent être classés en 3 groupes relatifs au procédé de projection:

- ✓ la formation de la flamme ou du jet plasma,
- ✓ l'interaction entre la flamme ou le jet plasma et les particules (le traitement thermocinétique des particules en vol),
- ✓ l'étalement des particules sur le substrat et la construction du dépôt.

La Figure I-3 montre la relation entre ces différents paramètres selon l'étape de projection et les propriétés du dépôt.

Un mauvais contrôle de ces paramètres dans chacune des étapes du procédé entraîne des défauts structuraux tels que de la porosité, des particules mal fondues, une microfissuration, une diminution de l'adhésion et dans quelques cas, le détachement du substrat.

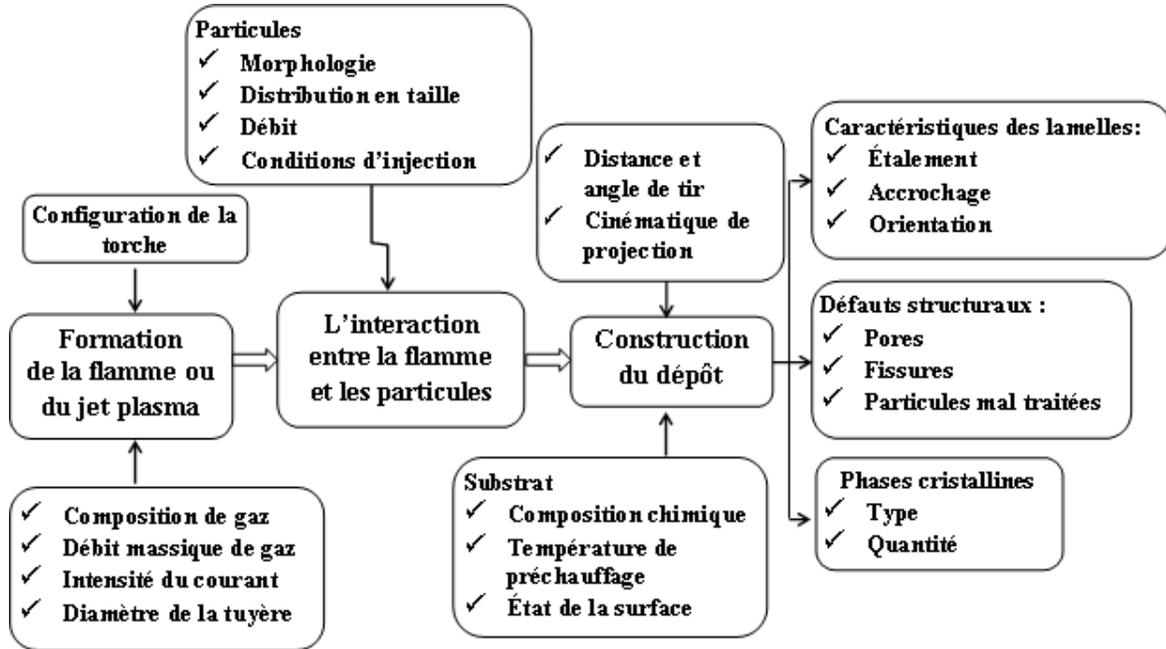


Figure I-3. Interaction des paramètres de projection sur les caractéristiques du dépôt [11].

I.1.2 La production de la source de chaleur : jet de plasma et flamme oxyacétylénique

I.1.2.1 Génération du jet de plasma à pression atmosphérique

Dans le procédé de projection thermique par arc à courant continu à pression atmosphérique, connu sous le nom de projection APS (Atmospheric Plasma Spraying), la chaleur utilisée pour traiter le matériau à projeter est produite par l'ionisation du gaz plasmagène. L'ionisation se produit lorsque le gaz traverse une décharge électrique en courant continu, produite entre la pointe conique d'une cathode en tungstène thorié (2% en poids) et une anode cylindrique en cuivre, éventuellement chemisée de tungstène, concentrique à la cathode. La cathode chaude thermoïnique ne peut supporter la présence ni d'oxygène, l'oxyde de tungstène s'évaporant à partir de 1800 K, ni celle de carbone la tenue du carbure de tungstène au voisinage de la température de fusion étant faible.

L'intensité du courant et la tension à vide utilisées pour produire la décharge électrique varient selon la configuration de la torche et l'enthalpie requise. La tension produite par la décharge dépend:

- ✓ de la distance entre l'anode et la cathode, elle augmente avec la distance entre les électrodes,
- ✓ du gaz plasmagène, les gaz diatomiques comme l'hydrogène augmentant la tension de l'arc,
- ✓ de la configuration de la chambre d'arc,
- ✓ de l'injection des gaz plasmagène,
- ✓ des diamètres internes de la tuyère et de l'anode.

L'arc est initié avec de l'argon soufflé entre les deux électrodes où il est immédiatement dissocié puis ionisé. Les électrons arrachés aux atomes et les ions formés sont accélérés respectivement vers l'anode et vers la cathode, provoquant des collisions très énergétiques et forment la colonne de plasma d'arc entre la pointe de la cathode et l'attachement de l'arc à l'anode. Le plasma est constitué par des électrons, des ions, des atomes et des molécules de gaz. Après la colonne d'arc un jet de plasma se maintient du fait de l'énergie libérée par la recombinaison des ions et des électrons ainsi qu'à plus basse température des atomes pouvant re-former des molécules. L'écoulement peut atteindre une température d'environ 14.000 K et une vitesse de 2200 m.s⁻¹ à la sortie de la tuyère anode de la torche. La longueur et la position de la colonne d'arc fluctue continuellement au point de accrochage de l'arc sur l'anode, à des fréquences comprises entre 3.000 et 10.000 Hz suivant la torche et ses conditions de fonctionnement. À la sortie de la tuyère, le jet de plasma acquiert une forme conique de diamètre inférieur à celui de la tuyère, et en son sein l'écoulement est laminaire, alors qu'il est turbulent à la périphérie (cf. Figure I-4) [9]. Cet écoulement à grande vitesse pénétrant dans un gaz au repos entraîne la formation de tourbillon d'instabilités en périphérie qui grossissent vers l'aval. Ce phénomène d'engouffrement, entraîne le gaz ambiant (généralement l'air). Les bulles de gaz environnant se mélangent au gaz plasma une fois qu'elles ont été suffisamment chauffées, car leur densité initiale est 30 à 40 fois plus grande que celle du plasma. Au fur et à mesure que la température du jet diminue, sa viscosité décroît et la turbulence périphérique atteint le cœur du jet à l'extrémité du dard plasma.

La température du jet de plasma varie avec la distance radiale et longitudinale, comme le montre par exemple les mesures présentées sur la Figure I-5. Du fait des flux thermiques importants aux électrodes (surtout l'anode : 95%), les électrodes doivent être refroidies durant la

projection pour éviter leur fusion et/ou leur détérioration. Le refroidissement est généralement réalisé par l'injection d'eau sous 1,2 à 1,6 MPa.

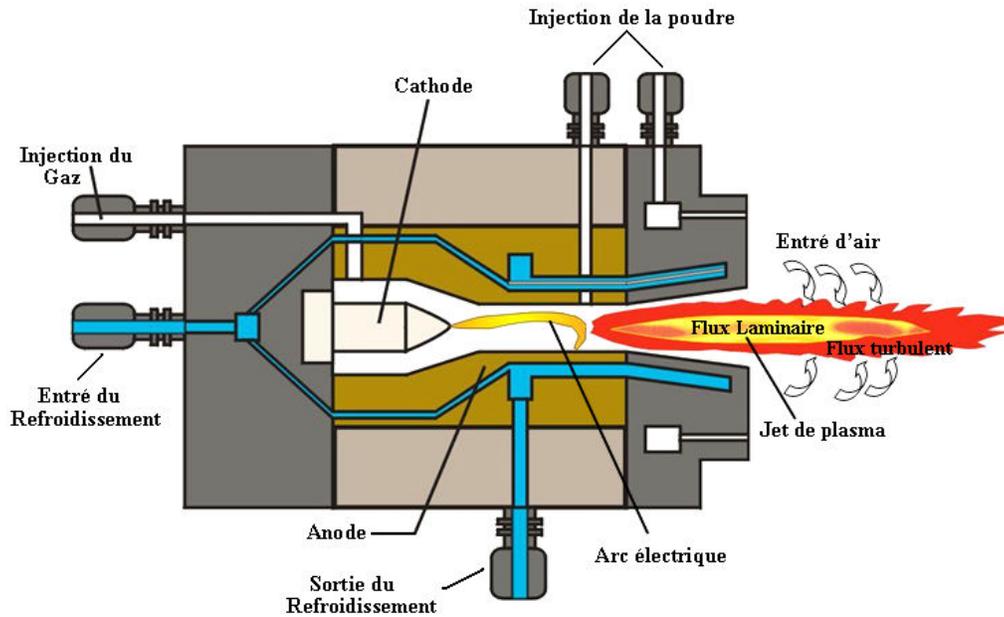


Figure I-4. Schéma de principe de la formation du jet dans une torche à plasma.

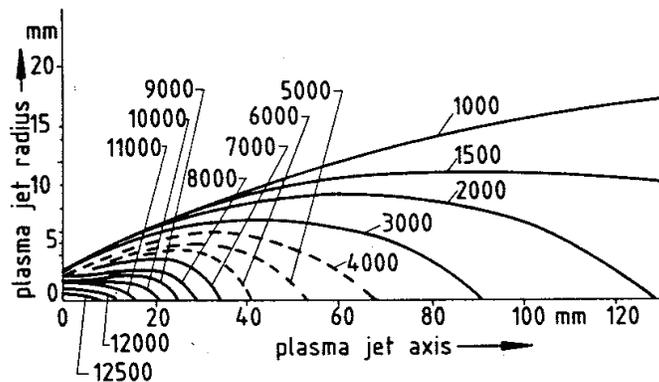


Figure I-5. Distribution des isothermes [K] dans un jet plasma d'argon-hydrogène (25% en volume) à partir de la sortie de la tuyère de la torche [12].

À la sortie de la torche, le jet de plasma obtenu est caractérisé par une température élevée au cœur du jet de l'ordre de 14000 K, qui diminue rapidement à 5000 K à environ 50 mm de la sortie, le gaz plasma proprement dit étant délimité par l'isotherme 8000 K. La vitesse varie entre 500 et 2.200 m.s⁻¹ et la densité du gaz ou du mélange de gaz peut être entre 1/30 et 1/50 de la densité des mêmes gaz froids. Ces caractéristiques dépendent du type de gaz, de son débit massique et de la

façon dont il est injecté, ainsi que de l'intensité de courant appliqué, de la géométrie et du diamètre de la tuyère.

Les propriétés thermodynamiques (enthalpie massique, chaleur spécifique) et de transport (viscosité, conductivité thermique, conductivité électronique) d'un mélange de gaz plasmagènes dépendent de la composition et de la nature du mélange plasmagène utilisé. Pris séparément, les gaz plasmagènes les plus utilisés (Ar, H₂, N₂ et He) présentent de brusques variations de leurs propriétés avec la température, ce qui est lié aux réactions de dissociation (entre 3.000 et 5.000 K pour H₂, 6.000 et 8.000 K pour N₂) et d'ionisation (entre 8.000 et 16.000 K pour Ar, N, O, H et 12.000 et 26.000 K pour He) [9, 11].

L'hydrogène présente une première augmentation d'enthalpie molaire dès 3.500 K (température de dissociation) puis une seconde à sa température de première ionisation vers 14500 K. Conjugué à sa faible masse molaire, ce gaz permet d'augmenter l'enthalpie massique du plasma (accroissement de la tension d'arc à courant constant avec une très faible variation massique de l'écoulement), sa chaleur spécifique et sa conductivité thermique [9, 11].

Pour l'hélium, le phénomène d'ionisation ne commence qu'à partir de 13.000 K avec un maximum vers 23.000 K et l'augmentation de tension étant nettement moindre qu'avec l'hydrogène, l'enthalpie massique du jet est plus faible que celle obtenue avec un ajout d'hydrogène [9, 11].

Enfin, l'argon seul conduit à une enthalpie massique du jet beaucoup plus faible à cause de sa masse molaire plus élevée et d'une plus faible tension d'arc (< 30 V). La viscosité du mélange plasmagène dépend des interactions entre les espèces composant le plasma. Ainsi, la viscosité augmente de manière continue avec la température tant que la fraction molaire électronique $x_e < 0,03$ [9, 11].

Au-delà, les interactions à longue distance entre les espèces chargées deviennent importantes et la viscosité du plasma diminue. Ce phénomène se produit à partir d'une température de 10.000 K pour un mélange plasmagène Ar-H₂. Pour l'hélium, l'ionisation ne se produisant qu'au delà de 13.000 K, la présence d'atomes d'hélium non ionisés diminue les interactions entre les espèces chargées Ar⁺ et électrons et permet d'accroître la viscosité jusqu'à 13.000 – 14.000 K.

Les plasmas produits en utilisant des gaz diatomiques comme l'hydrogène et l'azote sont plus énergétiques, à une température donnée, que ceux produits avec des gaz monoatomiques. Les mélanges les plus fréquemment utilisés sont Ar – H₂, Ar – He, Ar – N₂, N₂ – H₂ et Ar-H₂-He [9]. Le gaz ou le mélange de gaz plasmagènes doit être adapté au type de matériau à projeter et au type de torche utilisé. Les gaz de haut poids moléculaire comme l'argon et l'azote sont utilisés comme gaz primaires, afin de donner au gaz une quantité de mouvement suffisante pour pousser le pied d'arc à l'anode.

L'avantage d'un plasma constitué uniquement de gaz monoatomiques (Ar - He), est que les fluctuations du pied d'arc à l'anode sont beaucoup plus faibles, entraînant des fluctuations de tension ΔV de type "take-over" telles que $\Delta V/V_m < 0,4$ où V_m est la tension moyenne. Avec les gaz plasmagènes contenant des gaz diatomiques le pied d'arc fluctue en mode "restrike" avec des fluctuations de tension ΔV telles que $\Delta V/V_m$ est compris entre 0,9 et 1,5.

La Figure I-6 présente l'effet de l'injection des gaz plasmagènes et la Figure I-7 celui de la géométrie de la torche sur la distribution de la température dans le jet plasma. La Figure I-8 présente l'effet de la température pour différents mélanges de gaz sur la viscosité et la conductivité thermique moyenne intégrée $\bar{K} = \frac{1}{T_p - T_1} \int_{T_1}^{T_p} K l \cdot dl$. Cette dernière sert à calculer le transfert thermique plasma particule (T_p et T_1 , sont respectivement la température du plasma et de la particule. Plus de détails sur la formation du jet plasma et l'effet de la géométrie de la torche, ainsi que sur la décharge électrique et les gaz plasmagènes peuvent être trouvés dans les références [7, 9].

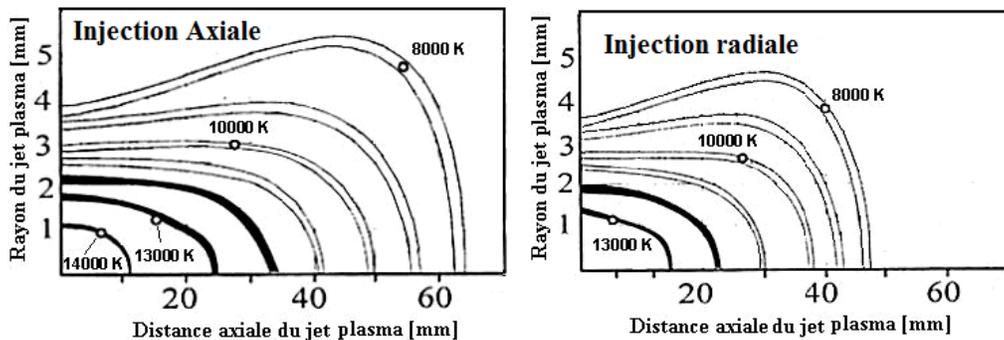


Figure I-6. Effet de la direction d'injection du gaz plasmagène sur la distribution de température du jet de plasma produit avec un débit d'Ar/H₂ de 30/12 slm, un courant de 500 A et une anode de 7 mm de diamètre [13].

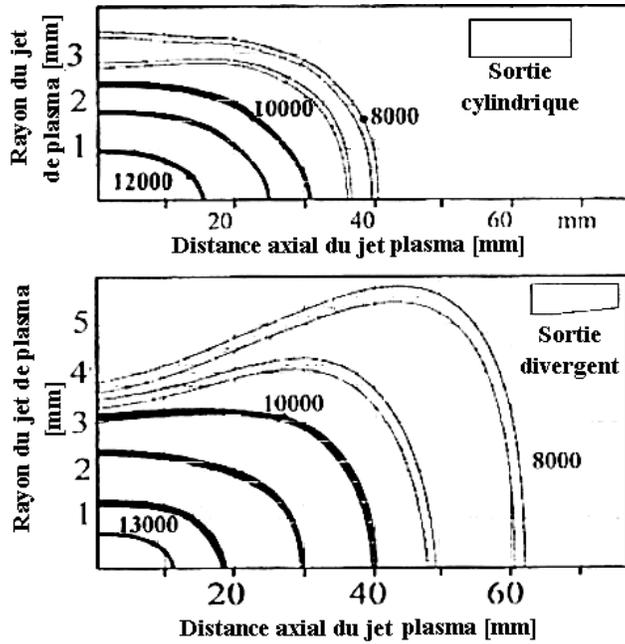


Figure I-7. Effet de la géométrie de la tuyère de la torche sur la distribution de températures [K] du jet de plasma en utilisant un débit total de gaz Ar-H₂ de 50 slm et un courant de 500 A [13].

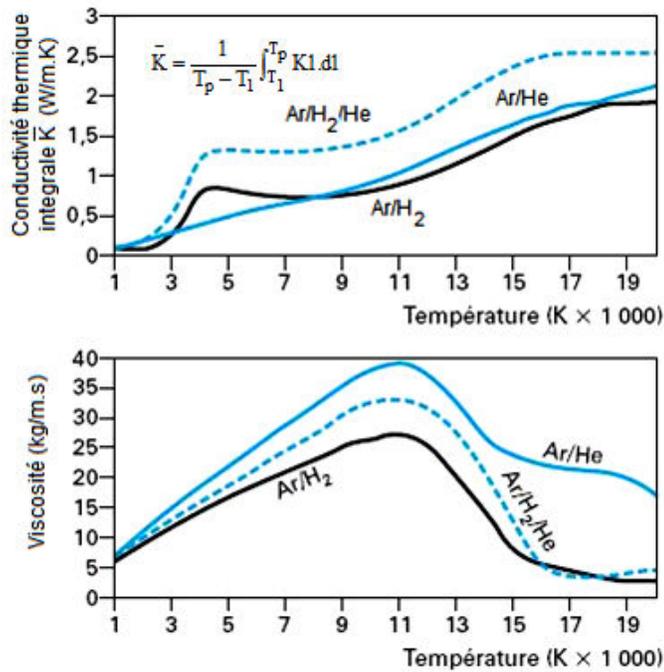


Figure I-8. Effet de différents mélanges de gaz plasmagènes sur la conductivité thermique et la viscosité du plasma en fonction de la température [10].

1.1.2.2 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, l'acétylène est utilisé pour l'élaboration de dépôts métalliques, céramiques et cermets, le propane, le propylène ou méthyl-acétylène sont plutôt utilisés pour l'élaboration des dépôts polymériques et la projection des matériaux à bas point de fusion. La Figure I-9 présente l'évolution de la température de flamme, obtenue avec différents combustibles, pour divers rapports combustible/oxygène.

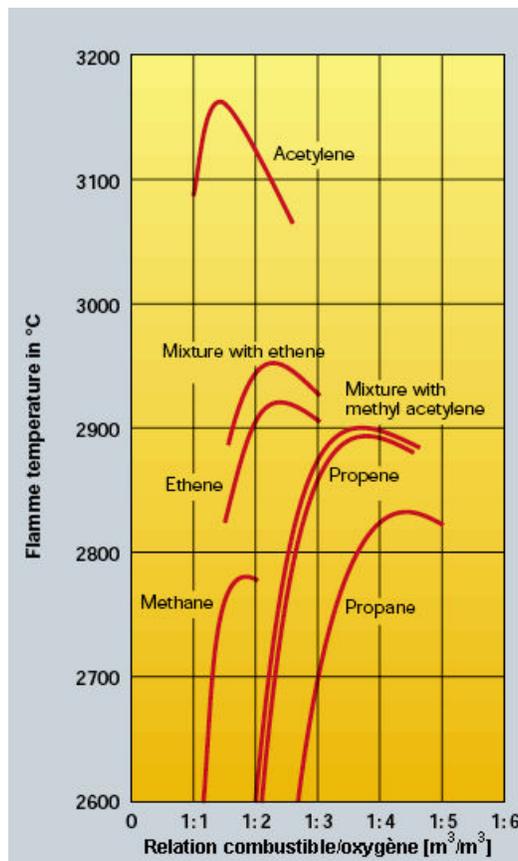
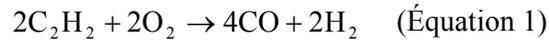


Figure I-9. Températures de flamme de combustion obtenue avec différents combustibles mélangés avec de l'oxygène [14].

L'efficacité énergétique de l'acétylène est due en partie à l'enthalpie de formation de la molécule (8,714 kJ/kg pour le C_2H_2), qui est libérée par sa décomposition durant la combustion avec l'oxygène. La combustion totale de l'oxygène avec l'acétylène est réalisée en deux étapes. Dans

la première une réaction incomplète 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.



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 (cf. Figure I-10),
- ✓ 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 (H₂) 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 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 (cf. Équation 2) est plus faible et par conséquent, la chaleur produite par cette réaction est plus faible, comme le montre la Figure I-10. 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.

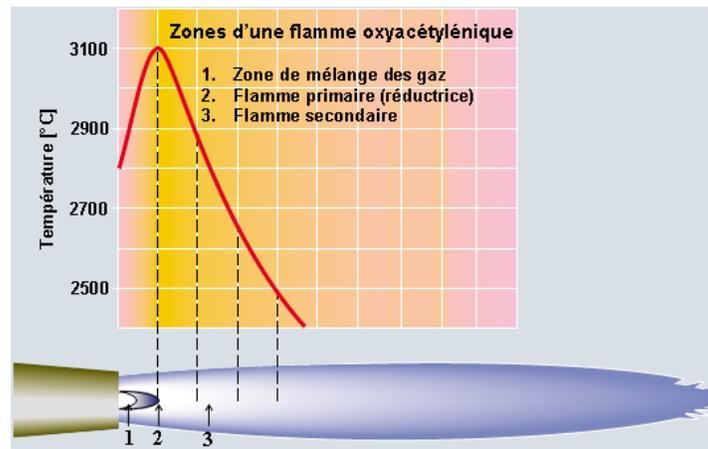
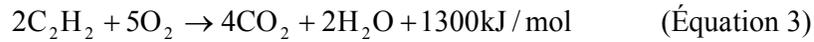


Figure I-10. Distribution de la température dans chaque zone d'une flamme oxyacétylénique [14].

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.

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 (≈ 3050 °C). L'excès d'acétylène rend la flamme de couleur jaunâtre avec un panache allongé [15]. La Figure I-11 présente les différents types de flammes oxyacétyléniques.

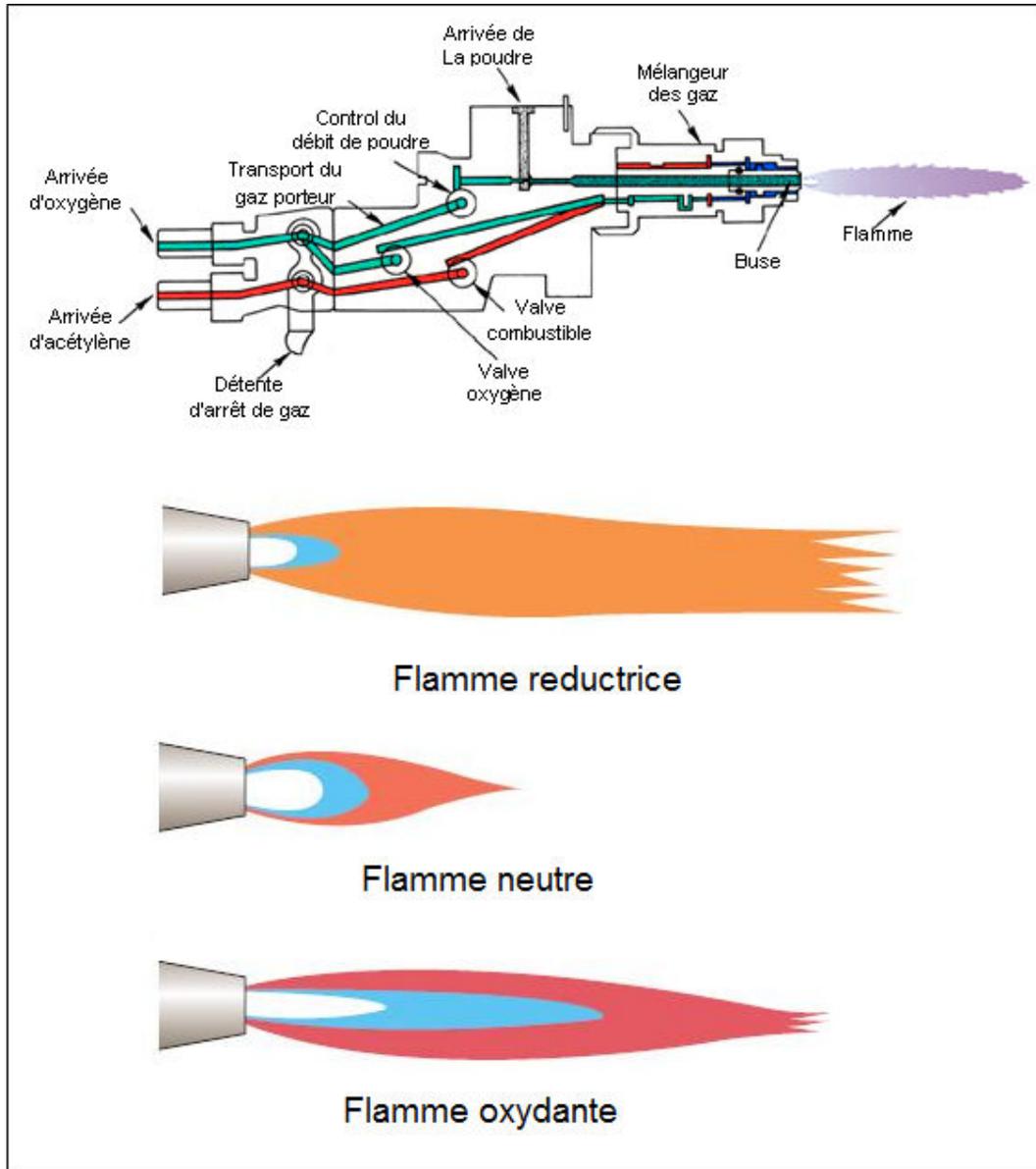


Figure I-11. Schéma d'une torche flamme et des différents types de flammes oxyacétyléniques [14].

I.1.3 Le traitement thermocinétique des particules en vol

Pendant le procédé de projection thermique, les particules utilisées pour l'élaboration des dépôts sont chauffées et accélérées par le jet plasma ou par la flamme oxyacétylénique avant d'entrer en contact avec le substrat pour former le revêtement.

La température et par conséquent le niveau de fusion que les particules atteignent en vol dépend de la zone où elles entrent en contact avec la source de chaleur, de la trajectoire parcourue et du temps de séjour dans l'écoulement. La trajectoire des particules à l'intérieur de la flamme ou du jet de plasma dépend de paramètres du procédé tels que : le débit de gaz porteur, la disposition des injecteurs par rapport aux axes radial et longitudinal de l'écoulement, mais aussi des caractéristiques physiques des particules, comme la morphologie, la taille, densité et/ou la porosité.

Dans les deux cas, les particules sont injectées avec un gaz porteur, dans le jet énergétique au moyen d'un injecteur. Durant leur transport dans l'injecteur, les particules impactent entre elles et avec la surface interne de l'injecteur, de sorte qu'elles acquièrent à sa sortie une trajectoire divergente, qui est d'autant plus marquée que les particules sont petites (notamment pour des diamètres inférieurs à 20 μm), produisant une distribution large des particules dans le jet de plasma [9]. L'angle total du cône en sortie d'injecteur est inférieur à 40°.

Dans le cas de la projection flamme par combustion oxyacétylénique, les particules sont alimentées dans la même direction que la flamme et celles qui sont parallèles à l'axe passent au travers du dard mais, celles qui sont en périphérie de l'injecteur ne traversent qu'une partie du dard.

La fluidité des particules dans l'injecteur et dans la source de chaleur dépend de leur morphologie. Des particules d'un même matériau et de même distribution en taille, mais fabriquées par différents procédés et par conséquent avec des formes et des masses spécifiques différentes, peuvent donner des dépôts avec des structures et des propriétés mécaniques différentes. La densité massique des particules est un facteur qui affecte l'accélération et dans certains cas le chauffage des particules dans le jet ou la flamme, puisque les particules denses acquièrent une plus grande quantité de mouvement et un transfert de chaleur depuis la surface vers leur intérieur plus uniforme qu'avec des particules poreuses [3, 4 9].

1.1.3.1 Transfert de quantité de mouvement

La théorie utilisée pour expliquer le transfert de quantité de mouvement entre la flamme, oxyacétylénique ou le jet de plasma aux particules est basée sur le modèle balistique ou le modèle Lagrangien, qui décrit le mouvement d'une seule particule dans un fluide, en supposant que la force

de traînée est l'effet primordial dans le cas d'une particule injectée dans une flamme ou un jet de plasma. La force de traînée d'une particule dans un fluide peut être décrite selon l'Équation 4.

$$\frac{1}{6} \rho_p \pi d_p^3 \frac{d\vec{v}_p}{dt} = \frac{1}{8} C_D \pi d_p^2 \rho_g (\vec{v}_g - \vec{v}_p)^2 \quad (\text{Équation 4})$$

ρ_p et ρ_g sont respectivement la densité massique des particules et du gaz plasmagène ou de combustion, d_p est le diamètre de la particule, C_D est le coefficient de traînée, \vec{v}_g et \vec{v}_p sont les vitesses du gaz et de la particule respectivement,

Le coefficient de traînée (C_D) dépend du régime d'écoulement de la flamme ou du jet plasma, et peut être exprimé en utilisant le nombre de Reynolds (Re) (cf. Équation 5 – 8).

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad Re < 0,2 \quad (\text{Équation 5})$$

$$C_D = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re\right) \quad 0,2 \leq Re < 2 \quad (\text{Équation 6})$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0,11 Re^{0,81}) \quad 2 \leq Re < 21 \quad (\text{Équation 7})$$

$$C_D = (1 + 0,189 Re^{0,632}) \quad 21 \leq Re < 200 \quad (\text{Équation 8})$$

Le nombre de Reynolds (Re) est un nombre adimensionnel défini selon l'Équation 9.

$$Re = \frac{\rho_g d_p (v_g - v_p)}{\mu_g} \quad (\text{Équation 9})$$

Où μ_g est la viscosité moléculaire du gaz.

Le transfert de quantité du mouvement décrit par l'Équation 4 ne tient pas compte des facteurs suivants :

- ✓ La couche limite formée par le gradient de température entre la surface de la particule et du gaz qui l'entoure, ce qui, entre autres, change la viscosité locale du gaz et par conséquent la quantité de transfert du mouvement. Cette correction sera systématiquement prise en compte.
- ✓ L'effet Knudsen ou effet de non-continuité, qui se produit quand le rapport de taille des particules au libre parcours moyen des molécules du gaz de la flamme ou du jet devient inférieur à 100. La relation entre le libre parcours moyen et la longueur caractéristique du système physique dans lequel est le matériau, est connue comme le nombre adimensionnel de Knudsen (K_n). Cette correction est importante pour le plasma et nous en tiendrons compte.
- ✓ L'effet de charge, qui établit que la perte de quantité de mouvement de la part du gaz est égale à la quantité de mouvement gagnée par toutes les particules qui sont introduites dans le jet ou dans la flamme. Il a été montré que lorsque le flux massique des particules entrant dans le jet plasma ou la flamme augmente, la vitesse des particules diminue. Dans ce travail nous avons systématiquement évité de nous trouver dans ce cas.

1.1.3.2 Transfert de chaleur aux particules

Dans la majorité des cas, la fusion complète, sans surfusion des particules en vol, permet d'obtenir des dépôts plus denses avec de meilleures propriétés, dans ce cas le transfert de chaleur de la flamme ou du jet plasma vers les particules est optimal. On cherchera donc à obtenir ce traitement-optimum pour les dépôts.

La fusion des particules en vol dépend de leur distribution de taille, de leur morphologie, de leur masse spécifique et de leur conductivité thermique.

Le transfert de chaleur de la flamme ou du jet plasma, vers les particules, s'effectue simultanément par convection, conduction et rayonnement, selon la taille des particules et leur vitesse relative par rapport à l'écoulement. La conduction et la convection de chaleur peuvent être décrites par le nombre de Nusselt (Nu) (cf. Équation 10 et 11).

$$\text{Nu} = \frac{h d_p}{K_g} = 2 + 0,66 \text{Re}^{0,5} \text{Pr}^{0,33} \quad (\text{Équation 10})$$

$$\text{Pr} = \frac{\mu_g c_{p,g}}{K_g} \quad (\text{Équation 11})$$

Re et Pr, sont les nombres de Reynolds et de Prandtl définis respectivement par les Équations 9 et 11, d_p est le diamètre moyen des particules, K_g et μ_g sont respectivement la conductivité thermique et la viscosité moléculaire du gaz, h est le coefficient de convection et $c_{p,g}$ est la capacité calorifique du gaz à pression constante.

Le nombre de Nusselt augmente avec la température de surface des particules. Si le transfert de chaleur est dominé par la conduction, Nu est voisin de 2, puis au fur et à mesure que le transfert par convection augmente, le nombre de Nusselt augmentera aussi. Toutefois, le terme de convection représente généralement moins de 25% de la conduction. Le transfert de chaleur de la flamme ou du jet plasma vers les particules, est affecté par :

- ✓ Le gradient de température dû à la conductivité thermique.
- ✓ L'effet Knudsen ou de discontinuité, qui peut significativement réduire le transfert de chaleur vers les petites particules.
- ✓ L'effet de charge, puisque l'alimentation d'une quantité important des particules réduit la température de la flamme ou du jet de plasma.
- ✓ L'effet tampon (réduction du transfert de chaleur) du nuage de vapeur entourant éventuellement la particule.

Le nombre de Biot (Bi) défini par l'Équation 12 permet d'établir l'évolution de la température à l'intérieur des particules pendant leur vol.

$$\text{Bi} = \frac{h d_p}{2 K_p} \quad (\text{Équation 12})$$

Les petites particules d'un matériau de haute conductivité thermique seront traitées à cœur et par conséquent, $Bi < 0,01$. Par contre, quand $Bi > 0,01$, des gradients importants de température existeront à l'intérieur des particules.

Une expression pour déterminer la facilité qu'a un matériau à fondre peut être obtenue en supposant que la chaleur transférée par la flamme ou par le jet plasma est similaire à la chaleur absorbée par les particules.

$$Q_g = \pi d_p^2 h (T_g - T_p) \quad (\text{Équation 13})$$

$$Q_p = \pi \rho_p c_{p_p} d_p^3 \frac{dT_p}{dt} \quad (\text{Équation 14})$$

Q_g est l'enthalpie de la flamme ou du jet plasma, Q_p est l'enthalpie absorbée par la particule, T_g et T_p , sont les températures du gaz et de la particule respectivement.

À partir des Équations 13 et 14 on obtient l'Équation 15.

$$AHF = \frac{L_m \left(\int_{300}^{T_g} K_g dT \right)^2}{\mu_g v_p} \geq \frac{H_m^2 d_p^2 \rho_p}{16} = DMF \quad (\text{Équation 15})$$

AHF est la facilité de chauffage aérodynamique, DMF est le facteur de difficulté pour fondre et H_m est la chaleur par unité de masse d'une particule fondue, L_m est la chaleur latente de fusion de la particule.

Conformément à l'Équation 15, lorsque $AHF \geq DMF$, une particule de diamètre défini sera fondue par la flamme oxyacétylénique ou par le jet de plasma, cependant, en tenant compte du fait que la température de la flamme ou du jet varie longitudinalement (cf. Figure I-5 et Figure I-10), les particules subissent différents traitements durant leur vol, avant d'impacter la surface du substrat où elles forment le dépôt. Par exemple, pour des matériaux de faible conductivité thermique comme les céramiques, la chaleur transférée par la flamme ou le plasma s'accumule sur la surface de la particule en produisant un gradient de température à l'intérieur. On peut ainsi avoir une importante

vaporisation en surface de la particule, alors que son centre est froid. La Figure I-12 présente 3 comportements possibles pour des particules en vol avec des gradients de température à l'intérieur.

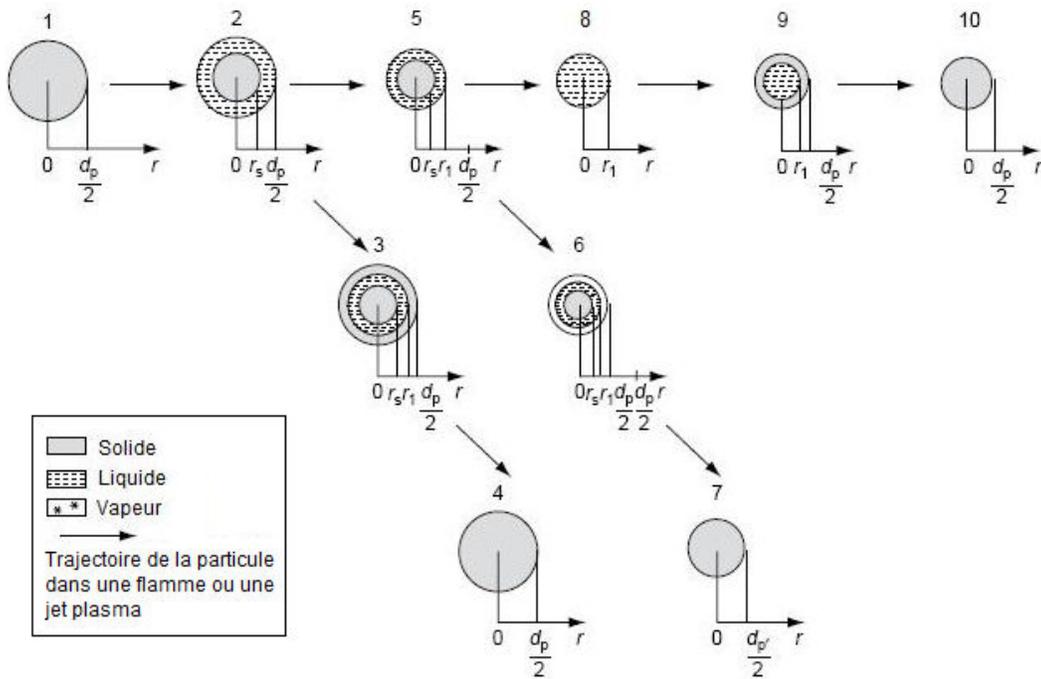


Figure I-12. Comportement thermique des particules en vol [7].

- ✓ Comportement 1 : La chaleur apportée par la zone la plus chaude de la flamme ou du jet fond la surface de la particule (étape 1 à 2), en gardant un noyau solide. À mesure que la particule passe de la zone chaude à une zone plus froide dans la flamme ou le jet plasma, se forme une couche solide sur la surface (étape 3) et le liquide de la sous-couche se refroidit jusqu'à la solidification totale de la particule (étape 4). Ce type de comportement se présente quand la chaleur apportée par le procédé n'est pas suffisante pour fondre tout le volume de la particule et n'atteint pas la température d'évaporation du matériau.
- ✓ Comportement 2: L'énergie apportée aux particules est suffisante pour fondre et évaporer la surface des particules (étape 1, 2 et 5). Le passage des particules par une zone plus froide de la flamme ou du jet forme une couche solide sur la surface de celles-ci (étape 6) et le liquide de la sous-couche se refroidit jusqu'à la solidification totale de la particule (étape 7). Ce comportement se présente dans les particules de très faible conductivité thermique ($< 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), dans lesquelles la chaleur s'accumule sur la

surface jusqu'à dépasser la température d'évaporation du matériau, ce qui provoque une réduction de la taille des particules, proportionnelle au volume évaporé.

- ✓ Comportement 3 : La chaleur transférée par la zone la plus chaude de l'écoulement est suffisante pour fondre progressivement la particule jusqu'à atteindre sa fusion totale et l'évaporation de sa surface (étape 1, 2, 5 et 8). À mesure que la particule passe par la zone plus froide de la flamme ou du jet, une couche solide sur la surface se forme (étape 9) et le liquide à l'intérieur de la particule se refroidit jusqu'à sa solidification totale (étape 10). Ce comportement se présente dans les procédés où la chaleur appliquée est suffisante pour atteindre la température de fusion et d'évaporation du matériau. La taille finale des particules est réduite proportionnellement au volume évaporé.

La quantité de chaleur (Q_1) nécessaire pour fondre une particule de masse m à la température T_m est définie par l'Équation 16.

$$Q_1 = m c_{p_p} (T_m - T_{rs}) + m L_m \text{ (Équation 16)}$$

m est la masse de la particule, T_m est sa température de fusion, T_{rs} est la température interne de la particule à une distance r_s du centre et L_m est la chaleur latente de fusion des particules.

I.1.4 Formation du dépôt

La structure, et par conséquent, les propriétés des dépôts élaborés par projection thermique dépendent fortement du contact des particules avec le substrat et entre elles.

Lors de l'impact, des particules sur la surface du substrat, les particules fondues impactent avec une pression élevée (de l'ordre de 100 MPa pour une particule d'alumine complètement fondue projetée à une vitesse de 200 m/s), qui les oblige à s'étaler latéralement, dans le cas de matériaux ductiles, elles se déforment plastiquement, en formant une lamelle. Toutefois, dans la mesure où la particule n'est pas fondue, la vitesse d'impact doit être suffisamment importante (supérieure à une vitesse dite critique et comprise entre 400 et 1000 m.s⁻¹ suivant les matériaux) pour qu'il y ait formation d'un dépôt.

L'étalement et la solidification de la particule peuvent être facilement modifiés par la vaporisation lors de l'impact des absorbats et condensats présents à la surface du substrat, si celui-ci n'a pas été préalablement préchauffé au-dessus d'une température dite de transition.

La morphologie de la lamelle résultant d'une particule fondue dépend de la conversion d'énergie cinétique de la particule en travail de flux visqueux et en énergie superficielle, de la mouillabilité particule en étalement substrat, ainsi que de la vitesse de solidification et de la rugosité de la surface [16, 17, 18]. La Figure I-13 présente 2 types de particules écrasées sur un substrat lisse ($R_a < 0,05\mu\text{m}$).

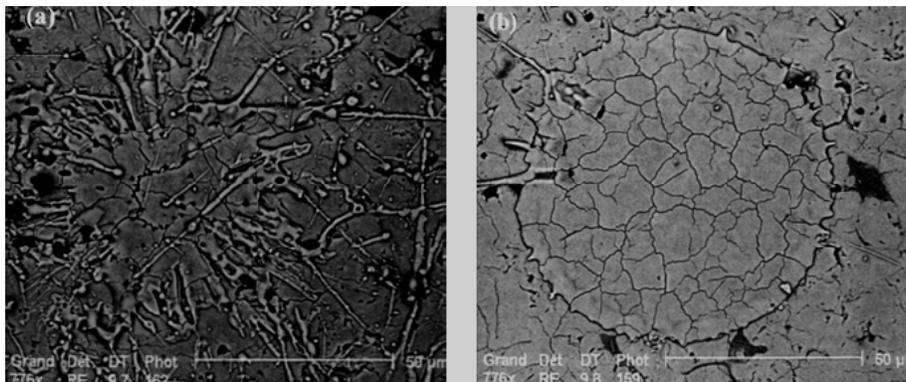


Figure I-13. Morphologie de lamelles produites par l'impact d'une particule liquide de ZrO_2 stabilisé avec Y_2O_3 sur un substrat lisse.

(a) Lamelle en forme d'éclaboussures sur un substrat froid. (b) Lamelle en forme de disque sur un substrat préchauffé au-dessus de la température de transition [16].

La formation d'une lamelle par l'impact d'une particule fondue se produit en quelques μs , cependant, l'élaboration d'un dépôt par la formation de couches successives à partir des multiples passages de la torche peut être de quelques secondes, minutes ou heures dépendant entre autres de l'épaisseur du dépôt requis, de la taille de la pièce à recouvrir et de la vitesse relative entre la torche et la pièce [19]. La Figure I-14 présente les étapes et les temps caractéristiques pour la formation d'un dépôt.

La vitesse avec laquelle les particules impactent la surface à recouvrir et la vitesse d'étalement affectent significativement la morphologie, l'épaisseur des lamelles, la capacité du matériau à remplir les vides entre les particules et la qualité du contact entre les lamelles et le substrat ou avec la couche préalablement déposée. Ces vitesses d'impact ainsi que le contact entre lamelle substrat ou entre lamelle lamelle contrôlent le transfert de chaleur et la vitesse de refroidissement local tant

du liquide que du solide, généralement comprise entre 10^6 et 10^8 K.s⁻¹. La formation des lamelles dépend de la vitesse, de la taille et de la composition chimique des particules fondues ainsi que de leur degré de fusion et de l'angle d'impact avec le substrat. De plus, la formation des lamelles dépend de la rugosité superficielle du substrat, de la couche d'oxyde à sa surface (épaisseur, composition), de sa température et d'une éventuelle réactivité chimique.

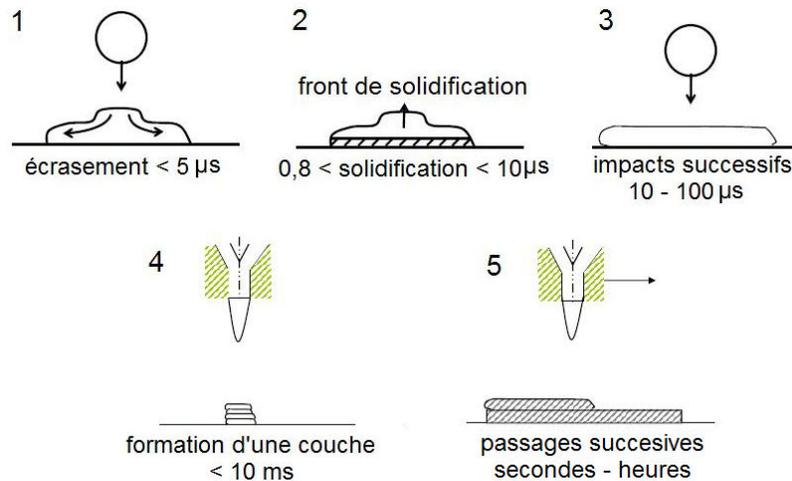


Figure I-14. Les différentes étapes de la formation d'un dépôt à partir de l'impact de particules sur la surface [20].

Les lamelles formées sur des substrats lisses non préchauffés ou préchauffés à faible température (< 100 °C) tendent à avoir une forme d'étoile, et à mesure que la température de préchauffage de la surface du substrat augmente, la forme des lamelles devient circulaire. La température de préchauffage à laquelle la lamelle acquiert cette forme de disque est connue comme la température de transition (T_T) [16, 17, 18] (cf. Figure I-13). L'ensemble des lamelles, ainsi que les différents apports thermiques auxquels il est exposé déterminent non seulement la structure finale du dépôt, mais aussi ses phases cristallines et par conséquent les propriétés et les performances des dépôts.

Selon le type de la structure obtenue, les dépôts peuvent être micro structurés (dépôts conventionnels) ou finement structurés (obtenus à partir de particules nanométriques agglomérées formant des structures bimodales, de particules nanométriques en suspension ou formées à partir de solutions). Dans le cas des dépôts conventionnels le diamètre des particules projetées varie entre 10 et 110 μm et l'épaisseur des lamelles obtenues entre 3 et 1 μm selon le degré d'étalement (cf. Figure I-15), l'épaisseur du dépôt peut varier entre quelques dizaines et quelques centaines de μm. Les

dépôts nano structurés ou finement structurés obtenus en projetant des particules de taille micrométrique (généralement entre 20 et 30 μm) constituées de particules nanométriques agglomérées, permettent d'obtenir des lamelles avec une épaisseur plus faible (approximativement 1 micromètre). En effet, pour obtenir une partie nanométrique, la particule doit être seulement partiellement fondue, ce qui implique des températures d'impact uniquement au voisinage de la fusion et des vitesses de impact (correspondant à des temps de séjour plus faibles) nettement supérieures aux vitesses utilisées en projection conventionnelle. 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. Un résultat similaire est obtenu en projetant une solution de précurseurs. La Figure I-15 présente l'échelle de grandeur des particules et des lamelles obtenues.

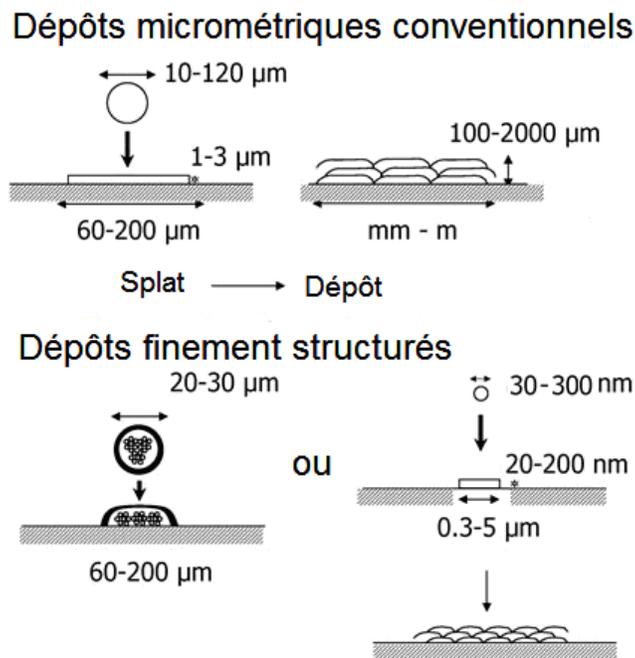


Figure I-15. Tailles des lamelles constituant le dépôt en fonction des poudres projetées [20].

La structure finale du dépôt peut être monomodale ou bimodale. En projection conventionnelle, le dépôt est constitué de lamelles, de particules non fondues ou semi fondues et de porosités (cf. Figure I-16 a), toutes ces caractéristiques étant de taille micrométrique. La structure bimodale, obtenue à partir de la projection de particules nanométriques agglomérées, est constituée par les caractéristiques micrométriques des parties bien fondues et la structure nanométrique des particules non fondues ou semi-fondues (cf. Figure I-16 b). Quant aux dépôts obtenus par projection de

particules nanométriques en suspension ils sont de structure monomodale et complètement nano structurés.

La porosité des dépôts céramiques conventionnels a généralement une distribution bimodale, elle est constituée de gros pores (3-10 μm de diamètre) et de petits pores de forme ellipsoïdale allongés avec une taille de l'ordre de 0,1 μm . Les grands pores proviennent du remplissage incomplet des interstices existants entre les lamelles, du fait de la faible fluidité des particules pendant l'impact sur la surface à recouvrir. Alors que les petits pores se produisent dans les zones où il y a un contact irrégulier entre les lamelles [21, 22].

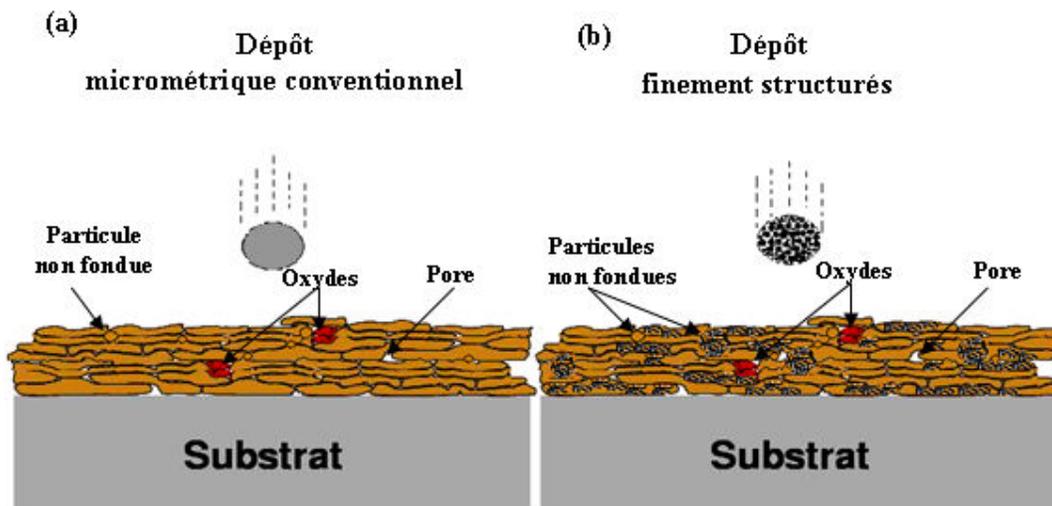


Figure I-16. Structure des dépôts élaborés par projection thermique.
(a) Structure monomodale. (b) Structure bimodale.

En général la porosité augmente avec la quantité de gaz enfermée entre les particules liquides au moment de l'impact sur la surface ou entre les lamelles. La porosité dépend principalement de la vitesse et de la viscosité des particules au moment de l'impact avec la surface et de leur vitesse de refroidissement. De plus, les dépôts céramiques peuvent présenter des fissures verticales intra lamellaires (dans la même direction que la projection des particules). Celles-ci sont engendrées par les contraintes produites pendant le refroidissement de la lamelle et par la faible plasticité, caractéristique des matériaux céramiques [23, 24, 25, 26, 27]. Ils ont également des microfissures entre lamelles couvrant plusieurs lamelles, fissurés généralement dû à la relaxation des contraintes dues au différentiel de dilatation substrat- dépôt.

La formation du dépôt est complexe du fait de l'impact de multiples particules pour la formation d'une couche relativement mince dans un temps court (inférieur à 1 ms) avec la possibilité d'oxydation des particules. La couche d'oxyde formée sur la surface affecte peu le transfert de chaleur de la flamme ou du jet plasma vers les particules et des particules vers le substrat ou avec les couches préalablement déposées. L'oxydation est plus importante (4 à 5 fois plus) dans les particules fondues projetées avec des procédés de haute vitesse comme le procédé HVOF, le plasma dc ou l'arc fil. Avec ces procédés, l'oxydation est contrôlée par la convection induite on sein de la particule par la grande vitesse du jet favorisant l'entraînement d'oxygène à l'intérieur des particules [19].

1.1.4.1 Impact d'une particule liquide sur une surface lisse

L'impact perpendiculaire d'une particule fondue sur un substrat lisse peut être décrit soit par un modèle incompressible ou par un modèle compressible.

a. Modèle incompressible [19]:

Quand la particule liquide impacte sur le substrat ou sur une couche préalablement déposée, il est possible qu'elle se dépose et s'étale pour former une lamelle ou alors qu'elle rebondisse. Le type de comportement a été prédéterminé pour des gouttes d'eau par le paramètre de Sommerfeld (κ) (cf. Équation 17).

$$\kappa = We^{1/2} Re^{1/4} \quad (\text{Équation 17})$$

Si $\kappa < 3$ la particule rebondit, pour $3 < \kappa < 58$, elle se dépose sur le substrat et pour $\kappa > 58$ elle produit des éclaboussures. We et Re sont respectivement les nombres de Weber et de Reynolds, décrits par les Équations 9 et 18.

$$We = \frac{\text{force d'inertie}}{\text{force de tension superficielle}} = \frac{\rho_p v_p^2 d_p}{\sigma_p} \quad (\text{Équation 18})$$

ρ_p , v_p , d_p et σ_p , sont la densité massique, la vitesse, le diamètre et la tension superficielle de la particule.

Les petites particules avec une grande vitesse sont les plus susceptibles de rebondir. Le modèle appliqué aux particules fondues indique un phénomène d'éclaboussure, « splashing », au moment de l'impact (les 100 premières μs) : « éclaboussures d'impact » de quelques dizaines de μm de diamètre projetées à quelques mm du substrat ou de la couche limite.

b. Modèle compressible

Selon Armster [28], la capacité d'une particule liquide à se comprimer durant l'impact, est un facteur qui détermine la géométrie de la lamelle et de son empilement pour former la structure du dépôt. L'impact peut être décrit comme une onde qui se produit à la surface et se propage vers l'intérieur. La force de compression produite par l'onde est supérieure à la pression hydraulique (cf. Équation 19).

$$P_H = \rho_p c_1 v_p \quad (\text{Équation 19})$$

P_H est la pression hydraulique, ρ_p est la masse volumique de la particule, c_1 est la vitesse du son à la pression P_H et v_p est la vitesse de la particule.

La compressibilité de la particule est décrite par le nombre adimensionnel de Mach (Ma), défini par l'Équation 20.

$$Ma = \frac{v_p}{c_1} \quad (\text{Équation 20})$$

Rappelons que c_1 pour de l'acier liquide est de 3000 m.s^{-1} ce qui implique généralement que l'effet de compressibilité soit pris en compte uniquement pour $v_p > 600 \text{ m.s}^{-1}$

Le diamètre (d_c) du contact lamelle-substrat peut être calculé en utilisant l'Équation 21.

$$d_c = d_p Ma \quad (\text{Équation 21})$$

1.1.4.2 Solidification et refroidissement d'une particule après impact sur la surface

La solidification de la particule se produit principalement par transfert de chaleur depuis la surface de la particule vers le substrat ou vers la couche préalablement déposée. La vitesse de solidification (v_s) est décrite en utilisant l'Équation 22.

$$v_s = \frac{K_i T_p}{L_s \rho_p} \quad (\text{Équation 22})$$

K_i est le coefficient de conductivité thermique dans l'interface, L_s est la chaleur latente de solidification de la particule, T_p est la température de la particule et ρ_p est sa masse volumique.

Le coefficient de transfert thermique à l'interface peut être calculé en utilisant l'Équation 23.

$$h = 0,5h_c(1 + \cos \theta) \quad (\text{Équation 23})$$

h et h_c sont respectivement le coefficient de transfert de chaleur convectif et le coefficient de transfert de chaleur convectif en supposant la mouillabilité parfaite ($\theta = 0$), avec θ angle de mouillabilité ou de contact.

Le temps de solidification peut se calculer à partir du nombre de Stephan (Ste^s).

$$Ste^s = \frac{c_{ps} (T_m - T_s)}{L_m} \quad (\text{Équation 24})$$

c_{ps} est le capacité thermique massique de la phase solide, L_m est la chaleur latente de fusion des particules, T_m est la température de fusion de la particule et T_s est la température du substrat ou de la surface sur laquelle la solidification de la particule est réalisée.

L'échange d'énergie entre les lamelles et le substrat ou avec une couche déposée au préalable, est réalisé durant la solidification des particules il favorise les procédés de nucléation et de croissance des phases à l'intérieur de chaque lamelle. Durant la solidification le front de propagation

de chaleur se meut vers la surface des lamelles, en augmentant la température du liquide résiduel au sein de la lamelle ou étalement grâce à la dissipation de la chaleur latente de fusion dans le liquide en surfusion. Quand la propagation du front de solidification est rapide, la formation de structures colonnaires, phases organisées en forme des colonnes à l'intérieur de chaque lamelle, est favorisée. Au contraire si la propagation est lente, la structure tend vers des grains équiaxiaux.

I.2. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES DÉPÔTS ÉLABORÉS PAR PROJECTION THERMIQUE

Les propriétés mécaniques des dépôts élaborés par projection thermique sont inhérentes à leur composition chimique, leurs phases et leur microstructure. Ces propriétés dépendent en grande partie des conditions d'élaboration des dépôts.

Pour les dépôts céramiques élaborés par projection thermique, la dureté et la ténacité sont déterminantes pour leur résistance à l'usure, alors que le module d'élasticité (ou module d'Young) permet de calculer la déformation élastique qui résulte de l'application d'une contrainte déterminée. Par conséquent, cela permet de comprendre, entre autres, la résistance à la propagation des fissures, la ténacité à la fracture et la résistance au choc thermique [4, 28, 29].

I.2.1 Microdureté

Il n'existe pas de description assez précise et universelle de la dureté qui spécifie et inclut toutes les caractéristiques des matériaux. Ainsi, la signification, l'échelle et les unités utilisées pour mesurer la dureté peuvent changer en fonction des méthodes de mesure. Celles-ci peuvent en général être classées en trois catégories : l'indentation statique, la rayure et le rebond. De ces trois types de mesures, l'indentation statique est la méthode la plus utilisée et la mieux établie car elle utilise différents types d'indenteurs (Vickers, Knoop, Berkovich et Rockwell), sous diverses conditions [30, 31].

La méthode d'indentation statique consiste à faire pénétrer un indenteur d'un matériau connu (diamant ou acier), de géométrie spécifique (pyramide, cône ou sphère) en appliquant une charge (P) dans une surface plane de l'échantillon étudié pendant un temps donné. Le résultat du contact entre l'indenteur et l'échantillon produit une empreinte correspondant à la projection géométrique de l'indenteur sur la surface. Dans ce cas, la dureté peut se définir comme la résistance du matériau à la pénétration de l'indenteur.

Généralement, la dureté des dépôts céramiques élaborés par projection thermique est mesurée en utilisant un indenteur pyramidal à base carrée, en diamant, plus connu sous le nom d'indenteur Vickers dont la géométrie est présentée sur la Figure I-17.

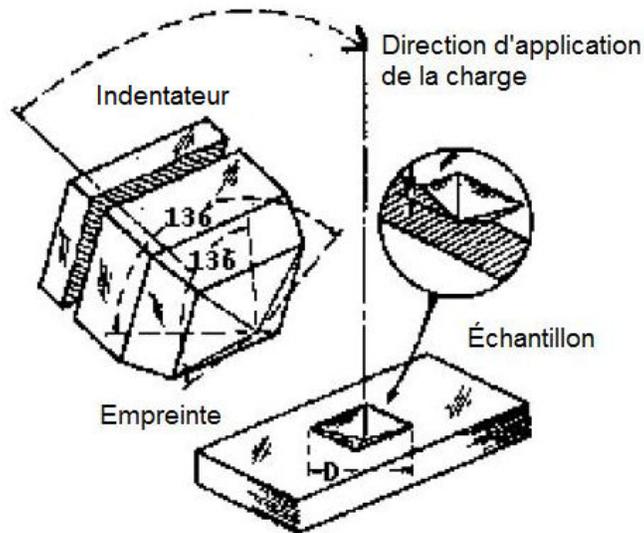


Figure I-17. Géométrie de l'indenteur Vickers.

Deux méthodes existent alors pour déterminer la dureté à partir d'indentation statique. Elles consistent à mesurer:

- ✓ Soit les diagonales de l'empreinte résiduelle obtenue dans le matériau après l'indentation, ou
- ✓ Soit l'aire projetée de l'empreinte en fonction de la courbe caractéristique, charge (P) – profondeur (h), cf. Annexe 1.

1.2.1.1 Calcul de la dureté à partir des diagonales de l'empreinte résiduelle

La dureté est proportionnelle à la relation entre la charge appliquée (P) et l'aire de l'empreinte résiduelle produite sur l'échantillon. Cette dernière résulte du comportement élastique plastique du matériau testé à la suite de l'application d'une charge localisée sur l'indenteur. La dureté (H) peut être calculée en utilisant l'Équation 25.

$$H = \alpha \frac{P}{A_R} \quad (\text{Équation 25})$$

α est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur, P est la charge appliquée et A_R est l'aire résiduelle de la base de l'empreinte obtenue.

Dans le cas des indentations Vickers, la dureté peut être calculée en utilisant l'Équation 26 :

$$HV = \frac{1854,4 P}{d^2} \quad (\text{Équation 26})$$

HV est la dureté Vickers [GPa], P est la charge [N] et d est la longueur moyenne des deux diagonales de l'empreinte produites par l'indentation [μm].

Lorsque le matériau est pénétré par l'indenteur (cf. Figure I-18), des phénomènes de déformation élastique et plastique se produisent, en formant une empreinte de la géométrie de l'indenteur jusqu'à une profondeur de pénétration h_{max} . Cette profondeur h_{max} est le résultat de la somme de la profondeur de contact (h_p) et du déplacement de la surface le long du périmètre de contact (h_s). Une fois l'indenteur enlevé, seule la composante élastique de la déformation se récupère, en laissant une déformation résiduelle (h_r).

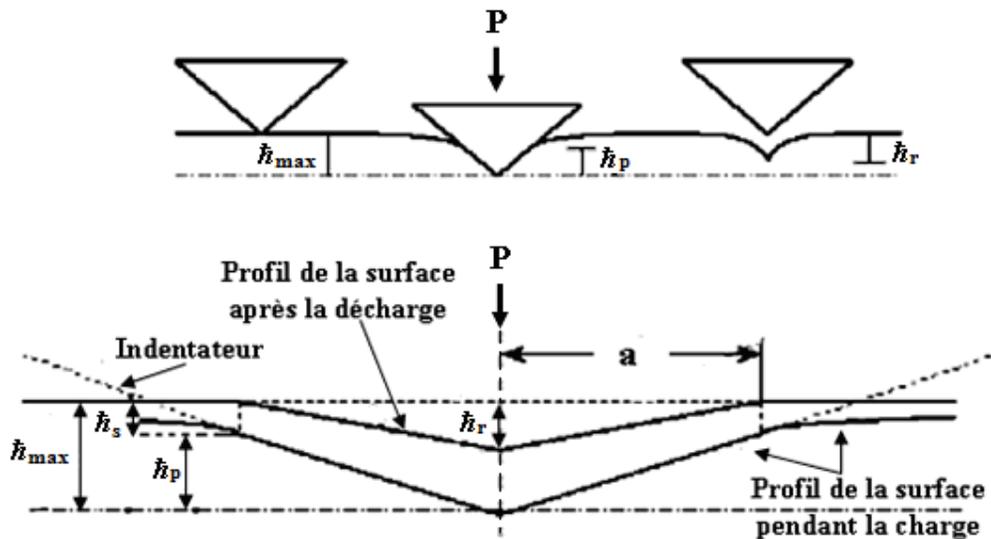


Figure I-18. Comportement d'un matériau pendant le contact avec un indenteur pointu.

La géométrie de l'indenteur a un effet important sur le comportement du matériau indenté. La déformation produite sur l'échantillon avec des indenteurs sphériques est essentiellement élastique en raison de la distribution homogène de la charge appliquée sur la zone de contact, produisant une contrainte locale faible. Par contre le contact avec des indenteurs pointus, comme les indenteurs Vickers et Knoop, est préférentiellement plastique en raison de la charge appliquée concentrée sur

une aire locale assez petite, de telle sorte que la grandeur de la contrainte soit suffisante pour surpasser le limite élastique du matériau Y_s (« Yield strength ») [32].

En général, les matériaux métalliques présentent un comportement plastique important ce qui explique les hautes valeurs de h_r qu'on obtient sur ces matériaux, alors que les céramiques présentent de grandes récupérations élastiques et donnent des valeurs de h_r faibles [33].

1.2.1.2 Problèmes pendant les essais d'indentation

a. Récupération élastique

La récupération élastique est un phénomène de grande importance pour la détermination de la dureté puisqu'elle réduit la taille des empreintes et en conséquence introduit des changements de la valeur de la dureté calculée. Normalement la récupération élastique est plus importante dans la direction axiale que dans la direction radiale, particulièrement pour les matériaux rigides, comme les céramiques. La récupération élastique est utilisée pour calculer le module d'Young des matériaux céramiques en utilisant l'indentation Knoop [30, 34].

b. Aire de l'indentation et effet de la taille de l'indentation (ETI)

Les mesures de dureté faite en appliquant de faibles charges, inférieures à 1 N, présentent des variations importantes comme le montre la Figure I-19. Ce phénomène est appelé « effet de la taille d'indentation (ETI) ». Pour certaines charges, il existe des problèmes pour déterminer les dimensions des diagonales des empreintes, ce qui entraîne des problèmes de précision de leurs valeurs selon la méthode utilisée pour la mesure. Une des solutions proposées à ce problème est l'implémentation de la mesure de la profondeur d'indentation, ce qui nécessite la connaissance de la géométrie exacte des indenteurs en raison de l'imperfection de ceux-ci, comme la perte de la précision de la pointe, ce qui entraîne que l'aire mesurée à partir de la profondeur devient plus grande que l'aire réelle et conduit à des valeurs de dureté erronées.

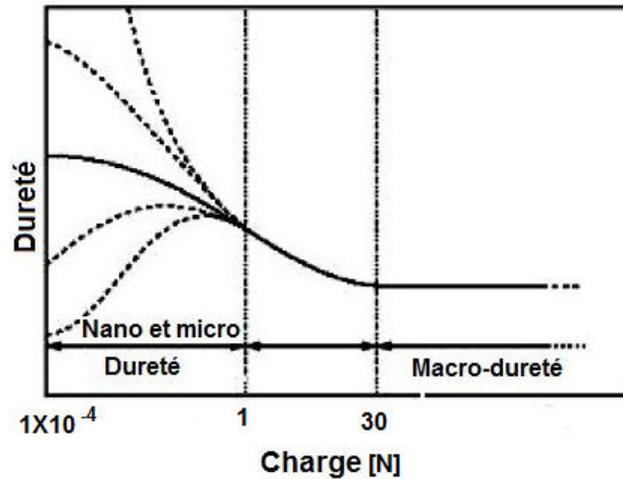


Figure I-19. Effet de la charge sur la dispersion des mesures de dureté par indentation statique [35].

L'ETI a été associée à différents facteurs comme la vitesse d'application de la charge [36, 37] et la dissipation d'énergie dans les fissures des matériaux fragiles étant donné le faible rapport E/H , ce qui fait que les diagonales de l'empreinte sont récupérées élastiquement pendant la décharge [38, 39].

c. Géométrie de l'aire de contact

Un autre problème lié à la géométrie de l'aire de contact concerne la courbure des faces de l'indentation. Lorsque le matériau est rigide – plastique dans la zone adjacente de l'indenteur l'empilement va se produire selon la Figure I-20. Par conséquent, dans le cas d'une indentation Vickers, l'empreinte obtenue aura l'aspect représenté sur la Figure I-20 (b), ce qui correspond à une empreinte connue sous le nom "d'empreinte en forme de baril". Par ailleurs, si le matériau a un comportement élastique – plastique, la zone adjacente à l'indentation se durcit par déformation et agit comme une partie de l'indenteur alors que la zone adjacente à cette dernière agit comme un matelas facilitant la production d'une dépression et un empilement dans cette zone. Ce comportement est connu sous le nom "d'empreinte en forme d'épingle" (cf. Figure I-20 d).

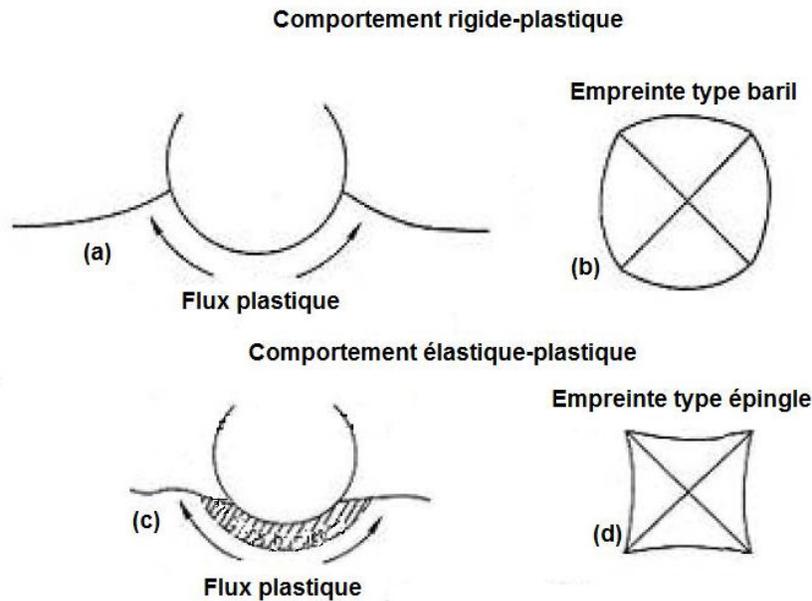


Figure I-20. Morphologie de l'indentation selon le type d'indenteur et selon le comportement du matériau.

(a) et (c) Indenteur sphérique. (b) et (d) Indenteur Vickers.

Les comportements en forme de baril et d'épingle sont expliqués par le fait que le matériau subit plus de contraintes aux sommets de l'aire de contact en raison des indentations pyramidales. Dans le cas de l'indenteur sphérique, la déformation produite est symétrique. Néanmoins, pour les matériaux réels, qui ont généralement un comportement élastique – plastique, la récupération élastique et l'empilement sont fonction de sa rigidité et son indice de durcissement, respectivement.

d. Fissuration des dépôts céramiques lors de la micro – indentation

La Figure I-21 résume les différents modèles de fissuration lors des essais d'indentation Vickers sur des dépôts céramiques élaborés sur des substrats mous.

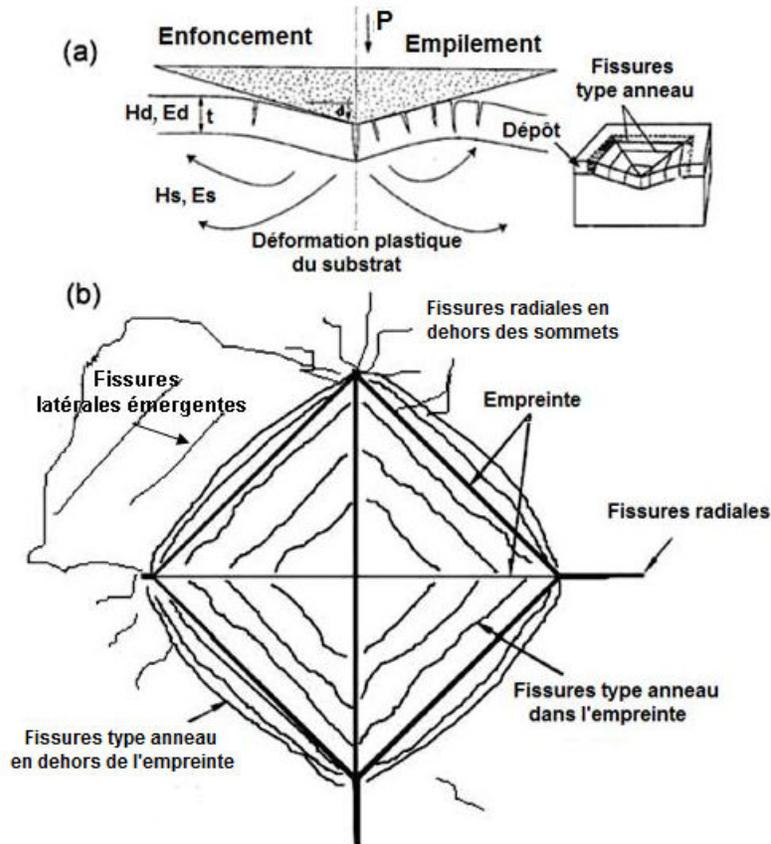


Figure I-21. Fissurations produites lors de l'indentation de dépôts céramiques [35].

Lorsqu'il n'y a pas d'effet d'empilement du substrat, le dépôt se déforme en même temps que le substrat jusqu'à une valeur d'énergie critique qui provoque les premières fissures [40] ou qui les allongent si elles existent préalablement dans le matériau [41].

L'utilisation d'indenteurs pyramidaux favorise généralement la génération de fissures de type "anneau" dans l'empreinte, comme le montre la Figure I-21. Ces dernières se forment sous l'action de contraintes de tension et se propagent selon les directions principales de ces contraintes, ce qui dépend du décalage entre le dépôt et le substrat ou entre les diverses lamelles formant le dépôt, provoquant la fissuration par délamination.

La micro indentation de type Vickers est devenue une technique basique pour la détermination de propriétés mécaniques des dépôts élaborés par projection thermique. Les mesures sont, souvent, faites sur la section transversale des échantillons polis miroir ($R_a \approx 0,01 \mu\text{m}$) et l'empreinte obtenue est mesurée à l'aide de la microscopie optique ou de la microscopie électronique à balayage.

Les résultats des essais de micro 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 [42, 43].

I.2.2 Module d'élasticité de matériaux céramiques

Les matériaux cristallins (métaux et céramiques) présentent une relation linéaire entre la contrainte et la déformation dans la zone élastique dont la pente correspond au module d'élasticité ou module d'Young [44]. Comme la dureté H , le module élastique E est un paramètre déterminant du comportement mécanique des matériaux, car celui-ci représente la déformation subit par le matériau sous une charge donnée inférieure à sa limite de fluence [34].

Une méthodologie simple pour mesurer le module d'élasticité à partir de l'empreinte résiduelle produite par l'indenteur Knoop a été développée par Marshal et al. [45], cette méthode est basée sur la récupération élastique préférentielle observée sur une des diagonales de l'empreinte de l'indenteur Knoop.

L'indenteur Knoop est en diamant et a une forme rhomboédrique, comme le montre la Figure I-22, sa diagonale la plus longue est environ sept fois plus grande que l'autre diagonale, de telle sorte que la récupération élastique de la grande diagonale est minimale par rapport à l'autre.

Durant l'application de la charge avec l'indentation Knoop, le rapport des longueurs des diagonales, a et b , de l'empreinte produite est $a/b = 7,11$. Cependant la récupération élastique, lors de la décharge, réduit la longueur de la diagonale la plus courte de l'empreinte de même que sa profondeur. La diagonale la plus longue n'est pas affectée par la récupération élastique. Ainsi, le degré de récupération dépend du rapport entre la dureté et le module d'élasticité. Pour les matériaux élastiques (Rapport H/E élevé), la diminution de la diagonale la plus courte est plus élevée que pour les matériaux rigides (faible rapport H/E). Donc, la variation sur l'empreinte résiduelle, caractérisée

par le rapport de ses dimensions b'/a' , fournit une mesure de H/E [45], et le module d'élasticité peut être déterminé par l'Équation 27.

$$E = \frac{-0,45 HK}{\left(\frac{b'}{a'} - \frac{b}{a}\right)} \quad (\text{Équation 27})$$

HK est la dureté Knoop [Pa], a' et b' sont les longueurs des diagonales de l'empreinte produite par l'indentation et $a/b=7,11$.

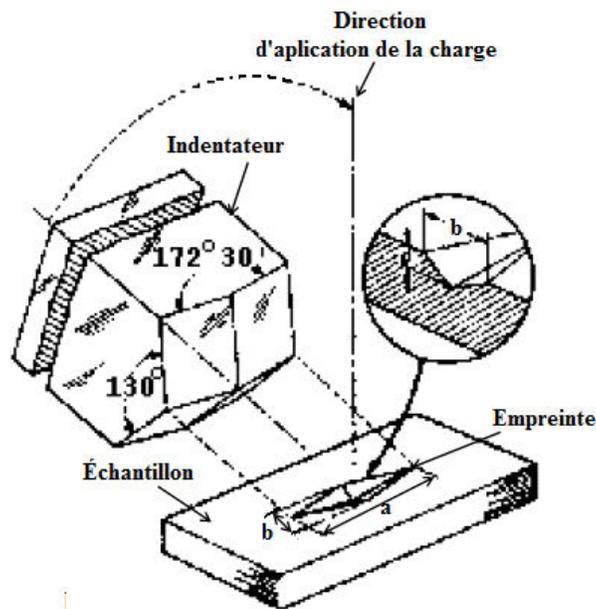


Figure I-22. Caractéristiques physiques de l'indenteur et de l'empreinte Knoop.

Il faut remarquer que ce modèle du calcul a été développé pour des matériaux isotropes, mais il est utilisé pour déterminer le module d'Young des dépôts élaborés par projection thermique.

L'orientation de la structure lamellaire, la porosité, les fissures et les limites inter lamellaires, caractéristiques de ces dépôts, peuvent provoquer des variations importantes sur la géométrie des empreintes produit lors des indentations [34].

En conséquence pour étudier la constante élastique effective des matériaux qui ont une quantité importante de défauts comme des porosités et des fissures dans ses micro-structures, deux types de modèles ont été développés : avec interaction et sans interaction des pores adjacents. Dans le premier type de modèle, on suppose que les pores voisins n'influencent pas la déformation de ceux

adjacents et que l'effet total peut se déterminer comme la somme des effets individuels sur chaque pore. Ce modèle est précis lorsque la porosité est faible. Par ailleurs, d'autres méthodes ont été développées par Mori-Tanaka, pour approcher une évaluation effective des propriétés lors de l'interaction des pores et fissures qui mettent en évidence des variations importantes sur le comportement élastique du matériau [46].

Une méthode hybride qui combine la méthode proposée par Mori – Tanaka et la solution d'Eshelby a été développée pour déterminer les propriétés mécaniques effectives d'un arrangement de pores ellipsoïdal. Pour des matériaux contenant ce type de pores, le module élastique longitudinal (E_L), mesuré le long de la direction de projection, et le module élastique transversal (E_T) peuvent être déterminés par les Équations 28 et 29.

$$E_L = \frac{E_m (1 - p)}{1 + 2 \pi \rho_f} \quad (\text{Équation 28})$$

$$E_T = \frac{E_m (1 - p)}{1 + 2 \pi \rho_f \alpha_p^{-2}} \quad (\text{Équation 29})$$

E_m est le module élastique de la matrice, p est la porosité, ρ est la densité de la fissure déterminée par $\rho_f = \Sigma a_i / A$ où A est l'aire totale, et α le rapport de la forme moyenne des pores déterminé par $\alpha_p = (a_i^2 / \Sigma b_i^2)^{1/2}$, où a_i et b_i sont les diamètres maximal et minimal du pore, respectivement [46].

La Figure I-23 présente l'effet de la porosité sur le module élastique effectif normalisé (E/E_m), mesuré sur la direction de projection et sur la direction transversale, pour lesquels 45 modèles ont été étudiés séparément et choisis aléatoirement, avec une porosité entre 2 et 10% et en utilisant un coefficient de Poisson $\nu_m = 0,25$ dans tous les cas [46].

En général, on observe que le module d'élasticité mesuré dans la direction de la projection décroît avec l'augmentation de la porosité, alors que pour la direction parallèle au substrat cette variation du module d'élasticité est insignifiante.

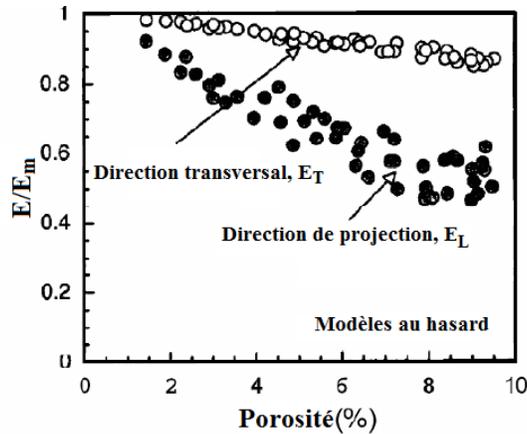


Figure I-23. Effet de la direction d'application de la charge et de la porosité sur le module élastique normalisé.

Kroupa et Dubsky [46] ont également étudié le comportement élastique des dépôts élaborés par projection thermique soumis à des contraintes de compression et de tension, sur les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de projection. Ils ont classé les défauts micro structuraux en trois groupes : des pores sphériques distribués aléatoirement, des microfissures perpendiculaires à la direction de projection et de forme circulaire allongée appelées micro fissures horizontales et des microfissures verticales. Ils ont montré que les fissures influençaient le plus la réponse élastique des dépôts.

Par ailleurs, sur les dépôts céramiques élaborés par projection thermique, il a été constaté en plus de l'effet de la direction d'application de la charge sur le module d'élasticité, que la porosité peut produire des variations significatives sur la réponse de la récupération élastique pendant l'étape de décharge lors de l'essai d'indentation. Également pendant l'application de la charge correspondant à la zone élastique du matériau, quelques déformations irrécupérables peuvent être produites dues au réarrangement du matériau profitant des places vides correspondant aux pores, ce qui affecte autant le module d'élasticité que la dureté [43].

Une autre méthodologie pour déterminer le module d'Young des matériaux céramiques isotropes à partir des résultats de la courbe caractéristique charge (P) – Profondeur (h) a été développé par Oliver et Pharr (cf. Annexe 1).

I.2.3 Ténacité à la fracture

La ténacité à la fracture (K_C) définit la résistance d'un matériau à la propagation des fissures. Cette résistance est une propriété spécifique du matériau, elle est proportionnelle à l'énergie critique par unité d'aire (G_C) nécessaire pour propager une fissure et au module d'Young (cf. l'Équation 30).

$$K_C^2 = \frac{G_C E}{1 - \nu^2} \quad (\text{Équation 30})$$

E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau.

La contrainte de fracture (σ_f) pour les matériaux fragiles dépend de G_C selon l'équation de Griffith (cf. Équation 31).

$$\sigma_f = \left(\frac{E G_c}{\pi \ell'} \right)^{0,5} \quad (\text{Équation 31})$$

ℓ' est la longueur de la fissure à l'origine de la fracture.

Les défauts tels que les microfissures ou les pores non sphériques présents dans les matériaux, sont sources de fractures. Cependant ils sont la base pour étudier les fractures par l'analyse des contraintes de traction selon la théorie de l'élasticité. L'étude de la propagation d'une fissure, se réduit à l'étude de sa longueur qui est faible devant les dimensions du matériau mais grande par rapport aux dimensions atomiques de sorte qu'on peut appliquer la théorie de l'élasticité linéaire [31].

La pointe d'une fissure est entourée de contraintes de traction qui peuvent être classées en trois modes de charge provoquant certains déplacements des surfaces de la fissure :

- ✓ MODE I : mode d'ouverture ou de traction selon lequel les fissures se séparent. Ce mode est le mode de fracture qui prédomine pour les matériaux céramiques. (cf. Figure I-24 a).
- ✓ MODE II : mode de glissement ou de cisaillement dans l'axe de la fissure. (cf. Figure I-24 b).

- ✓ MODE III : mode de déchirement ou de cisaillement perpendiculaire à l'axe de la fissure. (cf. Figure I-24 c).

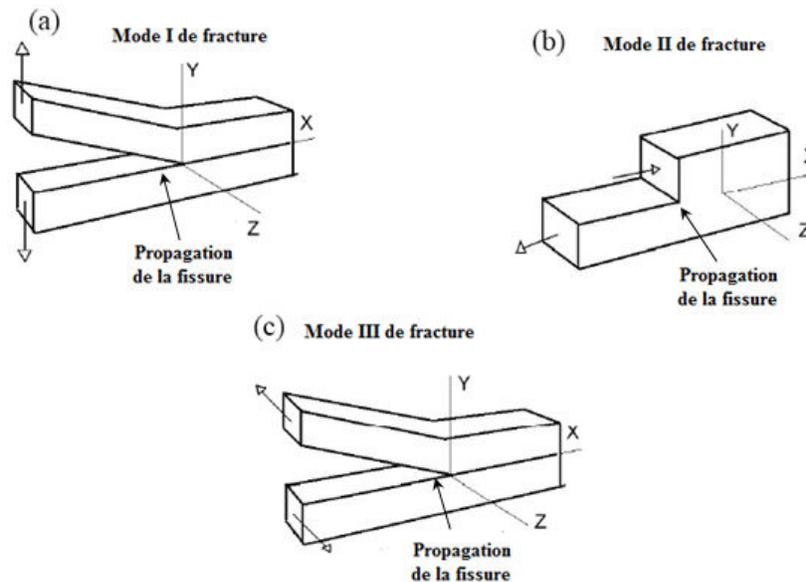


Figure I-24. Les différents modes de fracture des matériaux.

Il est bien connu que les céramiques ont une masse volumique faible, une haute résistance à la température, une bonne stabilité chimique et une haute résistance à l'usure, mais leur principal inconvénient est leur fragilité (faible résistance devant la propagation de fissures), d'où l'intérêt des nombreuses études pour améliorer la ténacité à la fracture de ces matériaux et pour développer de nouvelles techniques de mesure. Actuellement, il existe une méthode standardisée pour mesurer la ténacité à la fracture sous le mode I (K_{IC}) des matériaux céramiques à partir de l'application de contraintes de flexion à température ambiante [47]. Néanmoins, cette méthode a des limitations par rapport au type d'échantillon étudié pour obtenir une mesure précise de K_{IC} . Une autre méthode souvent utilisée est la fracture par indentation, qui est facilement applicable aux petits échantillons et qui permet la réalisation de multiples mesures sur un même échantillon [35].

La micro indentation Vickers est une méthode facile, et appropriée pour mesurer la ténacité à la fracture de matériaux fragiles comme les céramiques. Les indentations réalisées avec des charges supérieures aux valeurs critiques ont tendance à développer des fissures radiales (particulièrement sur les matériaux fragiles) pendant le cycle de décharge de l'indentation [30, 48]. Les longueurs des fissures radiales, présentées sur la Figure I-25, qui ne conviennent pas pour la mesure de la dureté,

ont été utilisées pour développer des équations semi – empiriques pour déterminer la fracture du matériau.

La nucléation et la propagation des fissures produites par microindentation se présentent selon les étapes suivantes [30] :

- ✓ La charge appliquée produit un champ de contraintes.
- ✓ Le champ de contraintes est produit à partir de la charge appliquée et de la contrainte résiduelle dans le matériau après avoir enlevé la charge. La contrainte résiduelle est produite entre le matériau adjacent à la zone d'indentation déformée élastiquement, et la zone déformée plastiquement par l'indentation.
- ✓ La charge appliquée produit une contrainte de traction dans le matériau, qui a une valeur maximale à l'interface entre le corps élastique et la zone déformée plastiquement, en provoquant des microfissures qui dépendent des mécanismes de génération des glissements.
- ✓ Les microfissures générées se développent sous forme de fissures de Penny sous l'indenteur et de fissures radiales, peu profondes, de type Palmqvist sur la surface de la zone adjacente à l'indentation. (cf. Figure I-25).
- ✓ L'indenteur provoque des contraintes de compression sur la surface, qui s'opposent aux contraintes résiduelles.
- ✓ À mesure que l'indenteur se retire, la contrainte de compression est réduite jusqu'à devenir nulle.
- ✓ La contrainte résiduelle dirigée vers la surface provoque des fissures radiales qui peuvent être facilement observées par microscopie optique.
- ✓ Les fissures radiales et médianes interagissent en générant des fissures semi elliptiques appelées fissures de « half-penny ».
- ✓ Les fissures radiales arrivent à l'équilibre mécanique et leurs dimensions peuvent être utilisées pour calculer la ténacité à la fracture du matériau.

La Figure I-25 (a) présente la forme classique d'une fissure médiane sous charge inférieure à la charge critique nécessaire pour initier la propagation instable des fissures. La Figure I-25 (b) représente la propagation des fissures latérale et radiale produites par les contraintes résiduelles de

traction après la décharge. La Figure I-25 (c) montre une vue de la surface après l'indentation et la Figure I-25 (d) représente les fissures de Palmqvist formées avant que les fissures médianes initient leur propagation instable comme fissure radiale.

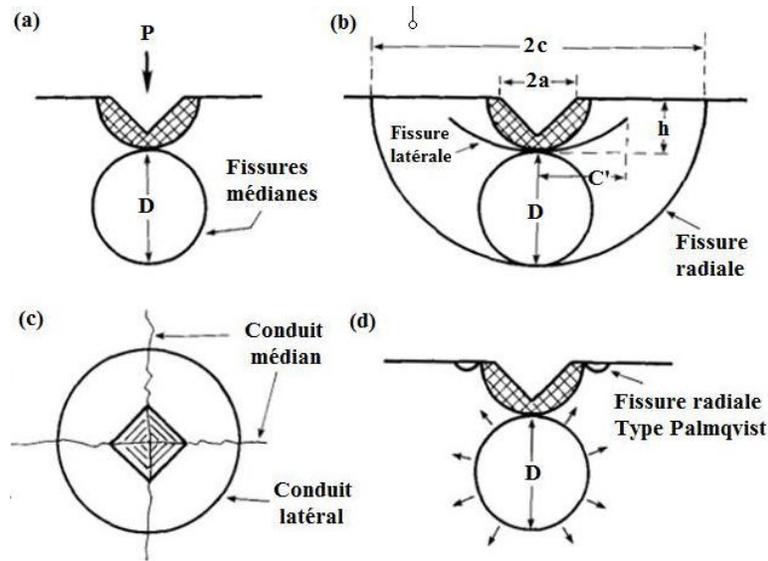


Figure I-25. Génération et propagation des fissures produites par indentation [30].

1.2.3.1 Équations semi – empiriques développées pour le calcul de la ténacité

À partir de la relation entre la dureté et le module d'élasticité, qui a été proposée par Lawn et al. pour le calcul de la ténacité [49], diverses équations semi – empiriques ont été développées en conservant deux caractéristiques communes :

- ✓ K_C est proportionnel à $P/c^{3/2}$,
- ✓ et l'origine de la fissure est supposée au centre de l'empreinte produite par indentation.

Les équations suivantes ont été proposées pour le calcul de la ténacité des dépôts céramiques élaborés par projection thermique [30] :

- ✓ Evans et Charles : Équation 32 et Équation 33

$$K_C = 0,16 \text{ HV } a^{1/2} \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \quad (\text{Équation 32})$$

$$K_C = 0,0732 \left(\frac{E}{HV} \right)^{0,4} HV a^{1/2} \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \quad (\text{Équation 33})$$

✓ Lawn et al : Équation 34

$$K_C = 0,028 \left(\frac{E}{HV} \right)^{0,5} HV a^{1/2} \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \quad (\text{Équation 34})$$

✓ Niihara et al [30, 50] : Équation 35, 36 et 37.

$$K_C = 0,067 \left(\frac{E}{HV} \right)^{0,4} HV a^{1/2} \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \quad (\text{Équation 35})$$

Cette équation n'est valable que pour des fissures satisfaisant le critère de Palmqvist, $c/a > 3$.

$$K_C = 0,0089 \left(\frac{E}{HV} \right)^{2/5} \frac{P}{a \ell^{1/2}} \quad (\text{Équation 36})$$

Cette équation n'est valable que pour des matériaux dont le rapport ℓ/a est tel que:

$$0,25 \leq \ell / a \leq 2,5$$

$$K_C = 0,0122 \left(\frac{E}{HV} \right)^{2/5} \frac{P}{a * \ell^{1/2}} \quad (\text{Équation 37})$$

✓ Antis et al.: Équation 38.

$$K_C = 0,0016 \left(\frac{E}{Hv} \right)^{0,5} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (\text{Équation 38})$$

P est la charge appliquée [N], ℓ est la longueur de la fissure mesurée à partir du sommet de l'empreinte de l'indentation [μm] et c est la longueur de la fissure radiale produite par indentation Vickers, mesuré à partir du centre de l'empreinte [mm], a est la moitié de la diagonale de l'empreinte au-dessous laquelle la fissure radiale est produite (cf. Figure I-25).

Les équations de la forme $K_{IC} = \Pi(P/c^{3/2})$, sont utilisées pour le calcul à partir des fissures radiales médianes, alors que les équations de la forme $K_{IC} = \Pi(P/(a \ell^{1/2}))$ ont été développées pour le calcul à partir des fissures de type Palmqvist [4, 51], où $\Pi = \Omega (E/HV)^n$, Ω et n étant des constantes.

L'étude de la ténacité à la fracture des dépôts élaborés par projection thermique est très importante, car ces fissures sont fréquemment associées à la propagation de micro fissures et à la connexion de pores présents dans la micro structure. La Figure I-26 montre la propagation d'une fissure translamellaire entre deux pores de A vers B provoquant un agrandissement de la fissure C [52].

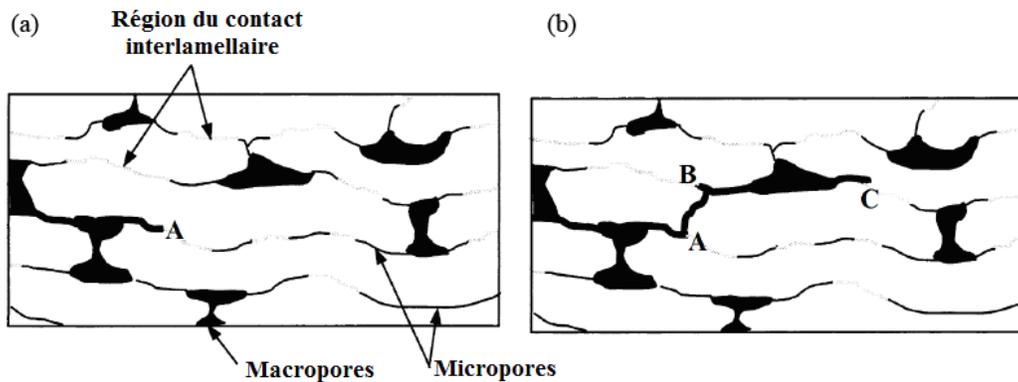


Figure I-26. Propagation de fissures entre deux pores :

(a) avant la propagation de la fissure (b) après la propagation de la fissure [52].

Les valeurs de la ténacité à la fracture déterminées pour les dépôts élaborés par projection thermique sont, généralement, inférieures à celles enregistrées dans la littérature pour des matériaux de même nature, mais obtenus par frittage, ce qu'a été attribué aux irrégularités structurales caractéristiques des dépôts. Il a été également observé un effet important de l'orientation de l'indenteur par rapport à l'interface avec le substrat, les limites interlamellaires étant plus susceptibles à la propagation de fissures que les intralamellaires [53]. La Figure I-27 montre la fissuration plus importante dans la direction parallèle à l'interface, due à l'orientation des limites interlamellaires, par rapport à la direction transversale au substrat.

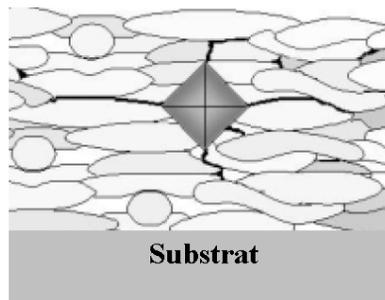


Figure I-27. Fissuration produite par indentation Vickers sur un dépôt élaboré par projection thermique.

I.3. CARACTÉRISTIQUES TRIBOLOGIQUES DES DÉPÔTS ÉLABORÉS PAR PROJECTION THERMIQUE

Les caractéristiques tribologiques entre deux corps solides en contact et en mouvement relatif sont principalement définies par le frottement et l'usure produites sous certaines conditions de lubrification. Initialement, la tribologie s'est exclusivement intéressée à l'étude des problèmes relatifs au glissement lubrifié parce que c'était l'unique type d'applications technologiques. Ces dernières années, la compréhension des phénomènes tribologiques et du comportement de quelques matériaux soumis aux conditions d'usure sans lubrification a favorisé l'utilisation des dépôts céramiques élaborés par projection thermique pour protéger des substrats métalliques contre l'usure.

Les dépôts d'oxydes comme l'alumine et les mélanges d'alumine – oxyde de titane sont certainement les plus utilisés pour des applications de frottement, en dépit de leur fragilité. L'usure provoquée par la propagation de microfissures pour un contact abrasif glissant est un des principaux mécanismes limitant leur performance [1, 54, 55]. Les autres mécanismes limitant leur performance sont la fatigue superficielle, la réaction tribo-chimique, l'usure par impact, la cavitation, l'usure adhésive et l'usure par vibration [56].

L'étude de l'abrasion par contact glissant, et des phénomènes associés au mécanisme principal d'usure, présente dans les dépôts céramiques sera traitée dans cette thèse.

I.3.1 Frottement

Le frottement est défini comme la résistance au mouvement d'un corps quand il se déplace tangentiellement par glissement ou par roulement sur un autre. La force tangentielle qui agit dans la direction opposée au mouvement est nommée force de frottement. La force tangentielle requise pour initier le mouvement est la force de frottement statique F_s , alors que la force tangentielle requise pour produire le mouvement relatif est connue comme force de frottement cinétique ou dynamique F_k , avec la force de frottement statique supérieure ou égale à la force de frottement cinétique. Il est important de remarquer que le frottement n'est pas une propriété du matériau, c'est une réponse du système tribologique.

Les lois fondamentales qui gouvernent le frottement des corps solides ont été proposées par Coulomb en 1875 avec les hypothèses suivantes [57, 58]:

- ✓ le frottement statique doit être supérieur au frottement dynamique,
- ✓ le frottement est indépendant de la vitesse de glissement,
- ✓ la force de frottement est proportionnelle à la charge appliquée,
- ✓ et la force de frottement est indépendante de l'aire de contact.

Le frottement est communément représentée par le coefficient de frottement (μ), qui est le rapport de la force de frottement (F_f) sur la force normale appliquée (F_N) (cf. Équation 39).

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad (\text{Équation 39})$$

1.3.1.1 Frottement par contact glissant

Il existe principalement deux causes de dissipation d'énergie qui augmentent la résistance au mouvement par contact glissant.

La première est associée au travail réalisé pour casser les liens adhésifs formés entre les points de contact des surfaces glissantes. Les mécanismes qui provoquent les liens d'adhésion, ainsi que les forces adhésives dépendent des propriétés superficielles des corps en contact et des conditions de frottement. La loi de frottement établie par Coulomb est généralement utilisée pour décrire la relation entre la charge normale (P) et la contrainte tangentielle (τ) dans la zone de contact (cf. l'Équation 40). Elle est utilisée pour la formulation des problèmes de contact entre les corps élastiques qui se déplacent par un contact glissant.

$$\tau = \tau_0 + \mu * P \quad (\text{Équation 40})$$

τ_0 et μ sont des paramètres de frottement et P est la charge.

La deuxième cause de dissipation d'énergie est la déformation cyclique des corps dans un contact glissant. La force résistive liée à ce procédé est connue comme la composante mécanique du frottement. Elle dépend des propriétés mécaniques des corps en contact, de la géométrie de ses surfaces et des forces appliquées. Contrairement à la composante adhésive, la composante mécanique dépend principalement de la déformation des corps en contact et par conséquent, elle peut être étudiée par la mécanique de contact. Sous des conditions de distribution symétrique de la charge appliquée dans la zone de contact entre des corps, également élastiques, la déformation est similaire et par conséquent, il n'y aura pas de dissipation d'énergie et la composante mécanique de la force de frottement sera égale à zéro. Cependant, le contact entre des corps de différentes élasticités ou d'élasticité imparfaite (viscoélasticité) produira différents niveaux de dissipation d'énergie et par conséquent, la composante mécanique de ce type de contact doit être pris en compte pour l'étude de la force de frottement [57, 59].

La composante adhésive et la composante mécanique de la force de frottement sont généralement considérées comme indépendantes, cependant, quelques résultats expérimentaux mettent en évidence une relation entre elles et une dépendance principalement avec les conditions de frottement et les propriétés mécaniques des corps en contact.

I.3.2 Mécanique de contact glissant

Quand deux surfaces solides seront mises en contact l'une contre l'autre, il y aura toujours quelque distorsion de chacune d'elles. Les déformations peuvent être purement élastiques ou il peut y avoir aussi une déformation plastique. En conséquence, des changements permanents peuvent se produire aux échelles macroscopique et microscopique sur la surface des corps en contact. Bien que les deux surfaces soient considérées comme planes au niveau macroscopique, elles peuvent ne pas l'être au niveau microscopique. Par conséquent, il y aura seulement une fraction de l'aire totale des surfaces en contact avec l'autre comme le montre la Figure I-28.

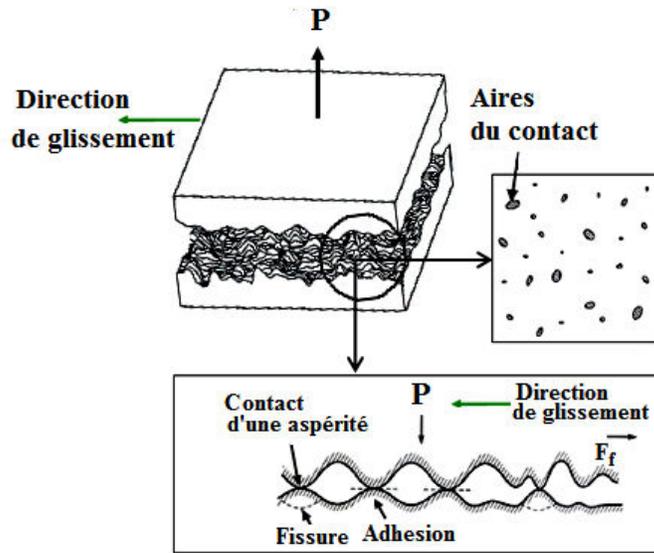


Figure I-28. Paramètres relatifs à l'usure abrasive par glissement, P est la charge normale appliquée et F_f la force de frottement. [44].

Les points de contact réels correspondent aux aspérités des surfaces sur lesquelles est transmise la charge et par conséquent, le comportement mécanique de la paire tribologique dépend de la contrainte et de la déformation produite sur ces aspérités.

1.3.2.1 Contraintes produites à la surface de contact

L'usure d'un matériau est la réponse à des contraintes localisées causées par une force normale qui maintient les deux corps en contact et par le frottement qui est produit à leur interface. Les contraintes de contact sont triaxiales et hétérogènes et elles sont déterminées par les forces macroscopiques et par la micro géométrie du contact, puisqu'au niveau microscopique les surfaces possèdent des aspérités qui modifient de façon significative la mécanique du contact. Dans des matériaux céramiques, les aspérités se déforment élastiquement et par conséquent, la contrainte de contact varie selon le changement du rayon des aspérités ou des zones de contact. En général les contraintes locales aux points de contact sont supérieures aux contraintes Hertziennes calculées à partir de la géométrie macroscopique.

La mécanique classique de contact suppose que la déformation du matériau est isotrope et homogène ; en principe, elle peut être appliquée au contact global entre deux surfaces ou au contact réel à travers des aspérités. Sous l'application d'une charge, la contrainte résultante est le bilan des

contraintes produites en tout point de contact. Au fur et à mesure que la charge augmente les aspérités se déforment et en conséquence leur aire de contact augmente, en améliorant le transfert de charge entre les corps. Les contraintes produites en dessous de la surface augmentent avec la charge appliquée. La contrainte produite dans chaque aspérité ou au point de contact diminue d'intensité à mesure qu'elle augmente en profondeur [57, 60].

Lorsque deux corps courbes de différent rayon sont en contact, ce qui se réalisera initialement en un point ou le long d'une ligne, l'application d'une faible charge distribuée comme une pression produit une augmentation de la déformation élastique, selon Heinrich Hertz qui en 1881 a été le premier à faire cette analyse [60, 61]. Il a constaté que:

- ✓ les surfaces sont continues, plates et ne sont pas sous l'effet du frottement,
- ✓ la grandeur de l'aire de contact est petite comparée à la grandeur des corps en contact,
- ✓ chaque solide se comporte comme un semi espace élastique dans les proximités de la zone de contact,
- ✓ la brèche ou l'espace entre les surfaces non déformées (h^*) peut être déterminée par une expression mathématique de la forme (cf. Équation 41).

$$h^* = AX^2 + BY^2 \quad (\text{Équation 41})$$

X et Y sont les coordonnées orthogonales situées dans le plan tangent aux deux surfaces, A et B sont des constantes.

Selon l'Équation 41, la théorie de Hertz requiert des surfaces paraboliques, cependant, elle peut être appliquée à des contacts entre des sphères, des cylindres et des ellipsoïdes. Par la suite une description du contact entre une sphère et un plan, qui a été le mécanisme utilisé pour réaliser la phase expérimentale de cette thèse, sera faite plus en détail.

En plus des contraintes agissant sur les surfaces du système tribologique, le frottement et l'usure en contact non lubrifié dépendent du type de contact produit sur les surfaces, principalement sur les aspérités.

1.3.2.2 Types de contact non lubrifié

Quand deux corps sont en contact dans un système non-lubrifié il peut se produire deux types de déformations ou de contact sur leur surface. Greenwood et Williamson ont proposé un indice de plasticité (ψ) qui décrit la transition du contact élastique au contact plastique comme l'indique l'Équation 42 [57, 61, 62].

$$\Psi = \frac{E'}{H} \sqrt{\frac{S}{R}} \quad (\text{Équation 42})$$

$$E' = \frac{E_d E_b}{E_b(1 - \nu_d^2) + E_d(1 - \nu_b^2)} \quad (\text{Équation 43})$$

H est la dureté du matériau le moins dur, E_d et E_b sont les modules d'élasticité du dépôt et de la sphère respectivement, ν_d et ν_b sont les coefficients de Poisson du dépôt et de la sphère respectivement. Dans les conditions de contact, R est le rayon de la partie supérieure ou sommet de l'aspérité (on suppose que toutes les aspérités ont le même rayon) et S est la distribution Gaussienne des hauteurs de toutes les aspérités. Si $\psi < 0,6$ le contact est principalement élastique, si $\psi > 1$ le contact est plastique. Le contact entre les surfaces des matériaux céramiques tend à être élastique lorsque le rapport (E/H) est faible.

Whitehouse et Archard [61, 62] ont développé un facteur de plasticité plus général (ψ^*), qui permet aux pointes des aspérités d'avoir une distribution courbe. (cf. Équation 44).

$$\Psi^* = \left(\frac{E'}{H} \right) \left(\frac{S^*}{\beta'} \right) \quad (\text{Équation 44})$$

S^* est la rugosité RMS (Root mean square) de la surface et β' est le facteur de distance entre les surfaces. Selon Onions et Archard, l'Équation 42 sous-estime la plasticité, ce qui peut être dû à l'hypothèse que toutes les aspérités ont le même rayon.

À partir des Équations 42 et 44, on peut déduire le type de contact des aspérités durant l'interaction de deux corps, déterminé par les caractéristiques de la structure superficielle, de la

dureté et des constantes élastiques. La charge normale appliquée ou la pression sur les surfaces n'a pas d'influence directe sur la transition de la déformation élastique à la déformation plastique. Le type de contact existant dans un couple tribologique peut varier durant le test et par conséquent un contact plastique peut se transformer en contact élastique [61, 62].

a. Contact élastique

Comme il a été préalablement mentionné, le type de contact dépend de la rugosité superficielle. Si l'on considère une aspérité comme un espace de contact individuel, la déformation élastique et les contraintes du domaine de contact peuvent être estimées à partir de l'équation de Hertz (cf. Équation 45), présentée pour un contact entre une sphère rigide et une surface plane (système utilisé pour les essais tribologiques dans cette thèse).

$$\sigma_{\max} = (1 - 2\nu)\sigma_{\text{normal}} \quad ; \quad \sigma_{\text{normal}} = \frac{F_N}{\pi (a^*)^2} \quad ; \quad a^* = \left(\frac{3 F_N r_b}{4E'} \right)^{1/3} \quad (\text{Équation 45})$$

σ_{normal} est la contrainte normale appliquée à la surface par la sphère, ν est le coefficient de Poisson, F_N est la charge normale appliquée, a^* est le rayon du cercle de contact, r_b est le rayon de la sphère, E' est le module élastique de contact décrit par l'Équation 43. E_b , E_d , ν_b , ν_d sont les modules d'élasticité et le coefficient de Poisson de la sphère et de la surface plane (dépôt) respectivement.

Pour simplifier, on suppose que les deux corps en contact sont du même matériau et que c'est une céramique avec $\nu_b = \nu_d = \nu = 0,3$ et $E_b = E_d = E$, par conséquent le rayon de contact (a) peut être déterminé en utilisant l'Équation 46.

$$a^* = 1,11 \left(\frac{F_N r_b}{E} \right)^{1/3} \quad (\text{Équation 46})$$

La contrainte (l'effort maximal) de contact peut alors être décrite selon l'Équation 47.

$$\sigma_{\max} = -0,388 * \left(\frac{F_N E^2}{r_b^2} \right)^{1/3} \quad (\text{Équation 47})$$

Dans des conditions statiques, les contraintes sont produites uniquement par l'application d'une force normale (F_N), la contrainte de cisaillement maximale (τ_{\max}) se produit à une profondeur ($Z_m = 0,47a$) sous l'aire de contact comme est représenté sur la Figure I-29. avec $\tau_{\max} = 0,31\sigma_{\max}$.

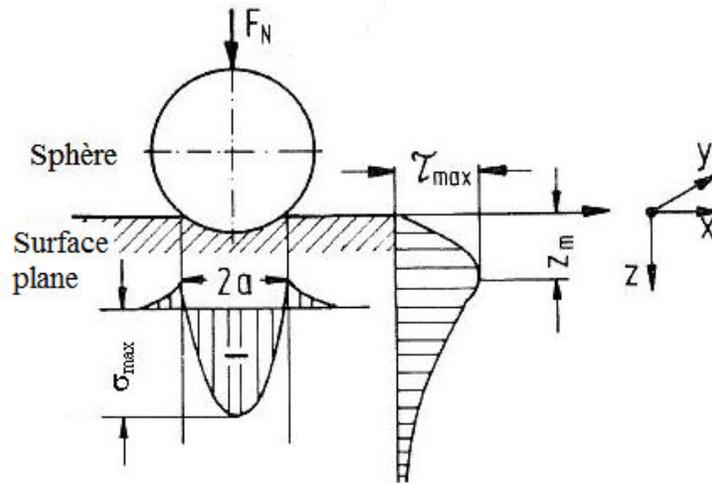


Figure I-29. Schéma de la distribution des contraintes produites dans un contact élastique entre une sphère et une surface plane, par application d'une force normale [62].

La contrainte de l'aire de contact est en compression, alors que des contraintes de traction sont à l'extérieur du cercle de contact.

Sous conditions dynamiques de contact glissant pour lequel on a une force normale (F_N) et une force tangentielle (F_T), il se développe des contraintes de traction sur la surface correspondant à la périphérie de l'aire de contact. La contrainte maximale de cisaillement (τ_{\max}) arrive beaucoup plus près de la surface ou sur la surface entre les corps en contact, et dépend du coefficient de frottement [57, 61, 62]. La contrainte maximale de traction ($\sigma_{T\max}$) en contact glissant peut être calculée selon l'Équation 48.

$$\sigma_{T\max} = \frac{1-2\nu}{2} \frac{F_N}{\pi a^2} (1 + c' \mu) \quad (\text{Équation 48})$$

$$c' = \frac{3}{8} \pi \left(\frac{4 + \nu}{1 - 2\nu} \right) \quad (\text{Équation 49})$$

En supposant que $F_T = 0,3 F_N$, on obtient la distribution des contraintes présentée sur la Figure I-30.

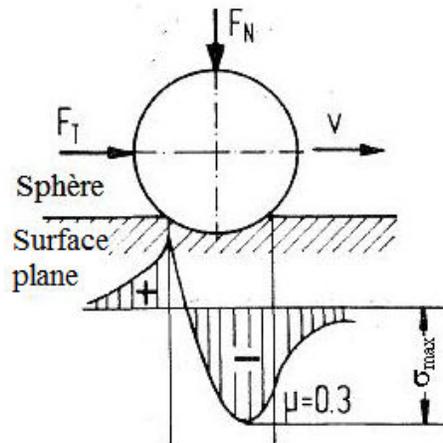


Figure I-30. Schéma de la distribution de contraintes produites par le contact élastique entre une sphère et une surface plane dues aux forces normales F_N et tangentielle F_T [62].

b. Contact Plastique.

Lorsque deux corps élastiques comme une sphère et une surface plane sont légèrement en contact l'un contre l'autre, le contact est purement élastique, mais si la force normale appliquée devient supérieure à une valeur critique (la limite élastique calculée en utilisant l'Équation 50), une zone plastique se développe, entourée par le matériau déformé élastiquement

$$\sigma = 1,85 Y_s \quad (\text{Équation 50})$$

σ est la contrainte ou la pression moyenne de contact et Y_s est la limite élastique sous les conditions de la contrainte de cisaillement pure. En contact élastique, la pression de la pointe de contact est 1,5 fois la pression moyenne de contact. Après avoir augmenté la charge, le contact devient élastique plastique et la distribution de pression ou de la contrainte est plus uniforme.

Finalement la condition de plasticité complète existe et est donnée par l'Équation 51.

$$\sigma \approx C^* Y_s \quad (\text{Équation 51})$$

En utilisant le critère de Tresca, C^* est environ 6, mais selon le critère de Von Mises C^* vaut environ 5,2 [62].

La Figure I-31 présente la distribution de la contrainte ou de pression en contact élastique, élastique plastique et plastique. En augmentant la plasticité, la contrainte, distribuée de manière hémisphérique avec une pression maximale sur un point au centre du contact élastique, se transforme à une pression uniformément distribuée sur l'aire de contact dans le cas complètement plastique.

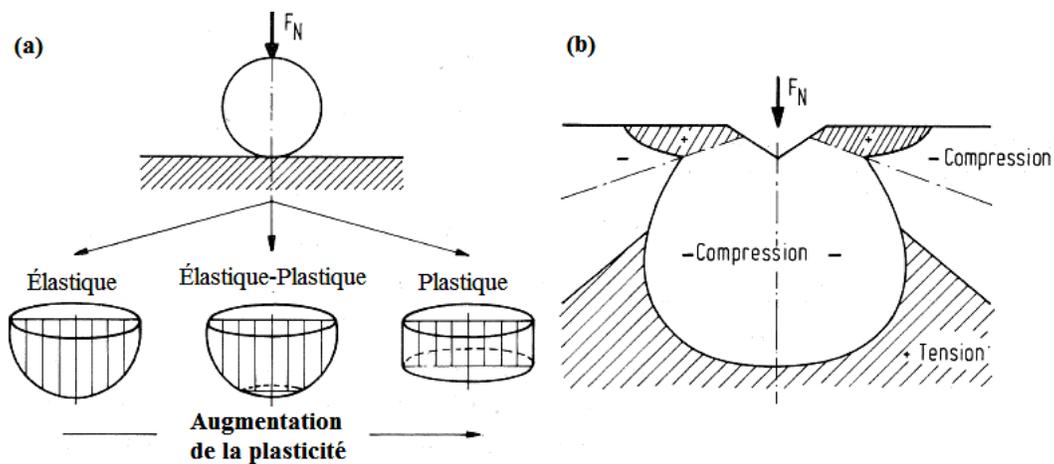


Figure I-31. Schéma de la distribution des contraintes dans et sous l'aire de contact.

(a) Sphère en contact avec une surface plane. (b) Indenteur en contact avec une surface plate [62].

Après quelques cycles de charge - décharge, on obtient un état limite de contact quasi-élastique (cf. Équation 52), où le contact entre les deux corps est quasi-plan sur plan. Cet état résulte des changements de la géométrie du contact dû au flux plastique relatif, au travail de durcissement et au développement de contraintes résiduelles.

$$\sigma^* = 3,69 Y_s \quad (\text{Équation 52})$$

La contrainte produite par contact élastique plastique d'une particule ou un indenteur pointu (σ^*) peut être calculée à partir de l'Équation 53.

$$\sigma^* = \sigma_y \left(0,49 + 0,577 \ln \left(\frac{E_d \cot \theta'}{\sigma_y (1 - \nu_d^2)} \right) \right) \quad (\text{Équation 53})$$

σ_y est la limite élastique sous une tension simple, E_d et ν_d sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du dépôt respectivement, et θ' est l'angle de la pointe de l'indenteur pyramidal.

La principale différence entre les indenteurs sphériques et coniques, est que sous application d'une faible charge avec un indenteur sphérique on obtient un contact élastique, alors qu'avec les indenteurs pyramidaux ou pointus un contact plastique est obtenu.

1.3.2.3 Déformation par contact céramique – céramique sans lubrification

La déformation subie par les matériaux en contact sous conditions à sec peut être considéré comme ductile ou fragile selon les conditions de charge et vitesse. La déformation ductile est produite sous conditions de glissement modéré, de sorte que l'on obtient un flux plastique et un déplacement du matériau par détachement ou perte de matériau. Par conséquent, le frottement et l'usure sont faibles. Par contre si la déformation est fragile on obtient une grande quantité de fissures. Ce type de déformation est plus probable sous conditions de forte contrainte de contact et lorsque le corps en contact est beaucoup plus dur que le matériau principal. Dans ces conditions des grains peuvent être enlevés du matériau et peuvent rester dans la zone de contact entre les deux corps [63].

Les débris d'usure produits peuvent rester dans le sillon d'usure et dans certains cas former une couche entraînant une diminution du frottement. Cette couche reste exposée aux contraintes appliquées entre les deux corps et peut se fracturer ou se délaminer en produisant un nouveau contact direct sur les deux matériaux d'origine (cf. Figure I-32).

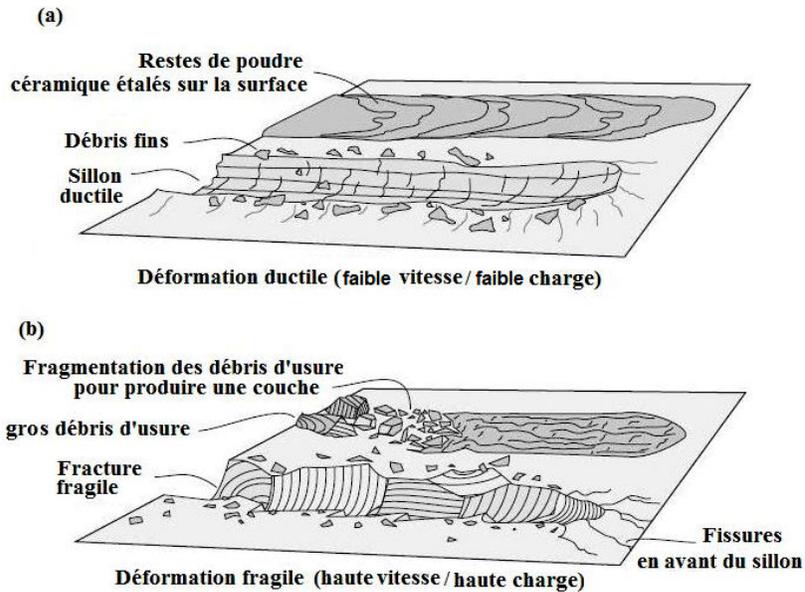


Figure I-32. Types de déformation produite par contact à sec :
 (a) Déformation ductile (b) Déformation fragile [63].

À cause de la grande fragilité des matériaux céramiques, la charge appliquée et la vitesse de glissement sont des facteurs dont l'influence sur la déformation des corps en contact est grande et en conséquence ces paramètres affectent le taux d'usure abrasive par glissement. Dans le cas de la charge appliquée, le taux d'usure augmente de 1 à 2 ordres de grandeur sous certaines charges lorsque la propagation des fissures instables commence en raison des contraintes en tensions engendrées sur la région de contact, ces dernières augmentent avec les contraintes thermiques produites par l'échauffement dû au frottement (cf. Figure I-33 et Figure I-34).

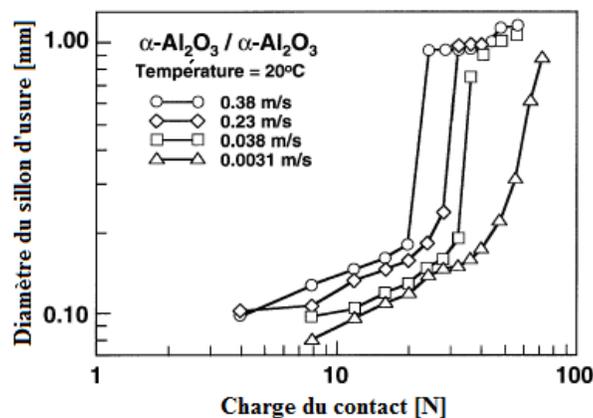


Figure I-33. Effet de la charge sur l'usure en contact glissant de deux corps en alumine [55].

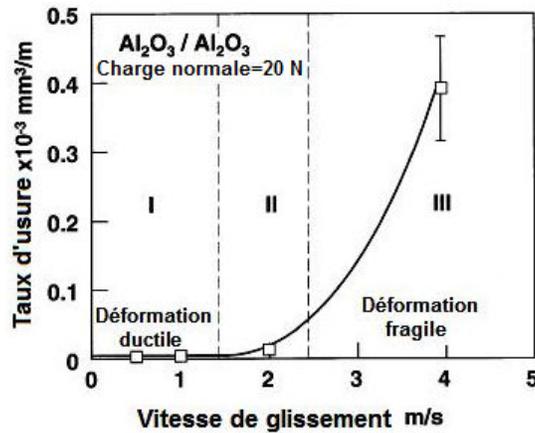


Figure I-34. Effet de la vitesse de glissement sur le taux d'usure pour différents états de déformation pour le contact glissant de deux corps en alumine [55].

Selon les Figures et Figure I-34 à faibles vitesse et pression de contact, on obtient une usure modérée en raison de l'état de déformation ductile et le coefficient de frottement est faible. Néanmoins, lorsque la vitesse de glissement ou la charge augmentent de façon significative, une transition d'usure sévère se produit par déformation fragile. Cet effet est beaucoup plus marqué si les matériaux en contact ont une faible conductivité thermique et est attribué à l'augmentation de la température sur la zone de contact sous l'effet de la vitesse de glissement [63].

En dépit de la stabilité chimique des céramiques, il a été trouvé que pendant le contact abrasif entre deux corps d'alumine, ce matériau peut réagir chimiquement avec l'humidité de l'atmosphère, en produisant de l'hydroxyde d'aluminium. Cette transformation réduit considérablement le taux d'usure, bien que le coefficient de frottement ne soit pas affecté. Cette diminution du taux d'usure d'un contact alumine/alumine sous l'effet de l'humidité permet d'en déduire que ce matériau peut être lubrifié avec de l'eau [60], comme le montre la Figure I-35.

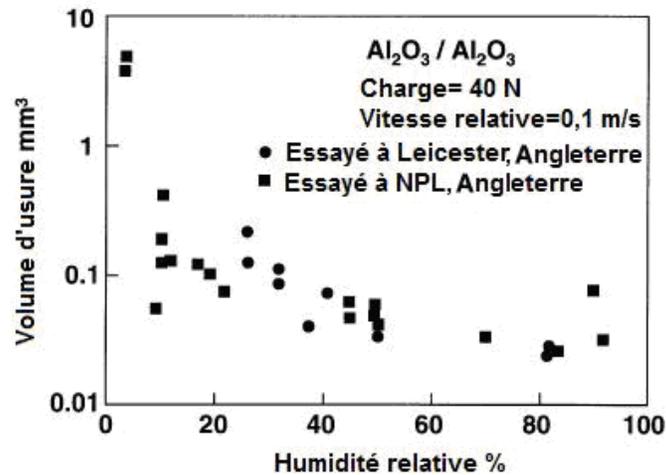


Figure I-35. Effet de l'humidité sur le taux d'usure abrasive d'un contact glissant alumine/alumine [55].

I.3.3 Usure abrasive

L'usure abrasive est un type d'usure superficielle produit par la perte de matériau lors d'un contact entre deux corps, avec ou sans la présence de particules dures plongées ou incrustées dans une ou les deux surfaces en mouvement, ou par la présence de protubérances dures sur les surfaces en contact. Généralement, l'usure abrasive se présente lorsqu'un corps dur frotte sur un autre plus mou, sous l'application d'une contrainte normale. L'arrachement à la surface du matériau dépend des caractéristiques de chaque surface, de la présence ou non de particules abrasives entre les surfaces, de la vitesse relative des deux surfaces en contact et des conditions ambiantes.

L'usure abrasive par contact glissant peut se produire par interaction entre deux ou trois corps rigides. Dans le cas d'usure abrasive entre deux corps les aspérités dures et rigides présentes sur la surface entrent en contact avec la surface du deuxième corps en produisant des rayures et des coupures. Dans le cas de l'usure abrasive entre trois corps, les particules libres, généralement de grande dureté, roulent et/ou glissent sur les surfaces et s'opposent au mouvement entre elles, sauf si elles sortent de la zone d'usure (cf. Figure I-36). L'usure abrasive entre trois corps est généralement 2 à 10 fois inférieure à l'usure entre deux corps, usure due à la faible quantité de particules abrasives entre les surfaces qui provoquent l'usure et par les variations de l'angle d'attaque des particules libres [62].

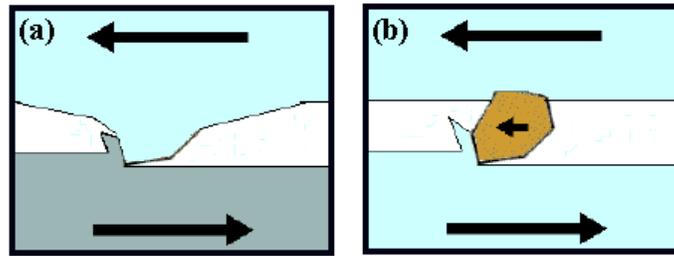


Figure I-36. Types d'usure abrasive par contact glissant.
 (a) Usure entre deux corps. (b) Usure entre trois corps.

I.3.3.1 Mécanismes d'usure abrasive

L'analyse microscopique des surfaces usées a permis d'établir qu'en plus de la coupure, d'autres mécanismes comme la fracture, la fatigue par rayure ou labourage répétitif et le détachement de particules sont associés à l'usure abrasive par contact glissant [64]. La Figure I-37 présente les différents mécanismes liés à l'usure abrasive.

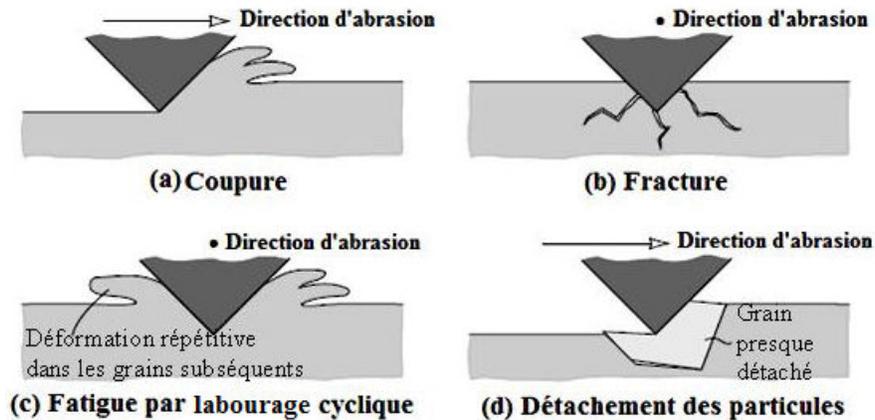


Figure I-37. Mécanismes d'usure abrasive glissante [64].

La coupure schématisée sur la Figure I-37 (a) présente le mécanisme classique d'usure abrasive par contact glissant dans lequel une particule pointue ou une aspérité dure produit une coupure sur une surface malléable. Le matériau coupé est détaché comme un débris d'usure. L'analyse de la surface d'usure en temps réel en utilisant des outils de haute résolution comme la microscopie électronique à balayage a permis d'établir que le mécanisme de coupure est généralement lié au mécanisme de fatigue.

La géométrie des particules affecte le taux d'usure abrasive par coupure. Il a été observé qu'une particule comportant des angles saillants agresse plus le matériau qu'une particule de forme pyramidale non-fracturée ou qu'une particule sphérique.

Sous la surface du matériau qui subit l'abrasion, une déformation plastique importante se produit par conséquent un durcissement de la surface par déformation peut se produire (cf. Figure I-38). Ce phénomène est présent principalement dans les matériaux métalliques.

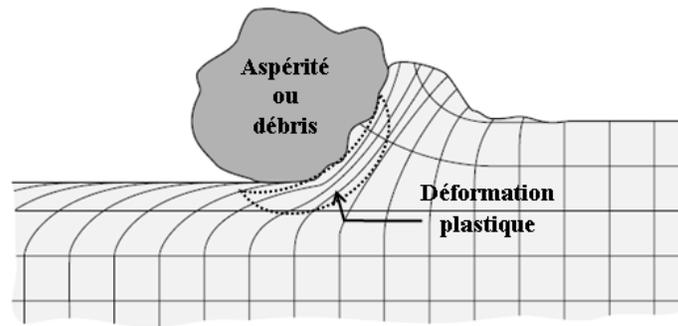


Figure I-38. Déformation plastique sur la sous surface par effet de coupure d'une surface due à une particule ou un débris d'usure [64].

Lorsque le matériau qui subit une abrasion est fragile, comme c'est le cas pour les céramiques, une fracture peut se produire comme le montre la Figure I-37 (b). L'analyse de la surface produite par fracture fragile a permis d'identifier trois mécanismes d'usure: la fragmentation localisée, la propagation de fissures ouvertes à 30° de la surface et les fissures médianes. Les deux derniers types de fissures sont similaires à ceux obtenus avec le processus de micro indentation décrit préalablement pour mesurer la micro dureté. Le mouvement excessif des particules sur la surface génère une accumulation de fissures que peut augmenter le taux d'usure de façon importante à cause de l'élimination d'une grande quantité de matériau. La fracture fragile est promue par l'application de grandes charges sur les surfaces en contact.

Au contraire, lorsqu'un matériau ductile subit une abrasion par une particule ou une aspérité émoussée, le mécanisme de coupure est peu probable tant que la surface est déformée répétitivement, en produisant des débris dus à la fatigue (cf. Figure I-37 (c)). Le quatrième mécanisme d'usure abrasive par contact glissant pouvant se produire est le détachement de particules (cf. Figure I-37 (d)), produit principalement sur des matériaux céramiques dont la résistance entre les limites de grains est relativement faible.

1.3.3.2 Modèles analytiques pour déterminer le taux d'usure abrasive

Des nombreuses études ont été réalisées pour déterminer l'effet des propriétés mécaniques sur la résistance à l'usure des matériaux céramiques et pour prédire le taux d'usure abrasive sous conditions de contact glissant à sec. Les matériaux qui ont à la fois une bonne dureté et une bonne ténacité à la fracture sont les plus résistants. Différents modèles permettent de calculer le taux d'usure (cf. Équation 54 et 55) ou le volume usé (cf. Équation 56).

- ✓ Evans et Marshall [55]: Équation 54

$$WR = \frac{\kappa^*}{K_{IC}^{1/2} HV^{5/8}} \quad (\text{Équation 54})$$

- ✓ M. Wang, et L. Shaw [4]: Équation 55

$$WR = \frac{A'}{K_C^{1,33} HV^{5,29}} + B' \quad (\text{Équation 55})$$

- ✓ Y. Wang et S.M. Hsu [65] : Équation 56.

$$V' = \frac{\kappa^* P \ell^* \sigma_{\max}}{HV \sigma_f} \quad (\text{Équation 56})$$

WR est la taux d'usure, V' est le volume usé [m³], κ^* est une constante de proportionnalité [adimensionnelle], P est la charge normale [N], ℓ^* est la distance de glissement [m], HV est la dureté Vickers [Pa], σ_f est la contrainte de fracture critique du matériau qui peut être déduite de la théorie de Griffith, en supposant que la taille du défaut est proportionnelle à la taille de grain du matériau, A' et B' sont des constants empiriques qui doivent être déterminées expérimentalement et σ_{\max} est la contrainte maximale sur la zone de contact et peut être déterminée à partir de la théorie de contact Hertzien (cf. Équation 57).

$$\sigma_{\max} = \frac{3 P}{2 \pi a^2} \left(\frac{1-2\nu}{3} + \frac{\pi \mu(4+\nu)}{8} \right) \quad (\text{Équation 57})$$

a est le rayon de contact Hertzien, ν est le coefficient de Poisson et μ est le coefficient de frottement.

I.4. DÉPÔTS DU SYSTEME $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

I.4.1 Phases cristallines

Les dépôts du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sont très utilisés au niveau industriel, du fait de leurs bonnes propriétés dues aux phases qui les constituent et de leur coût attractif. Ces dépôts sont remarquables par leur résistance à l'usure et à la corrosion, ainsi que par leurs propriétés mécaniques à haute température. Ces propriétés sont encore améliorées lorsque la structure des dépôts est à échelle nanométrique [3, 66].

Selon le diagramme des phases du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (cf. Figure I-39), les phases cristallines stables dans ce type de dépôts sont : l'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$), l'oxyde de titane TiO_2 , qui peut se présenter sous la forme du rutile, anatase ou pseudobrookite et les titanates d'aluminium Al_2TiO_5 et $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$.

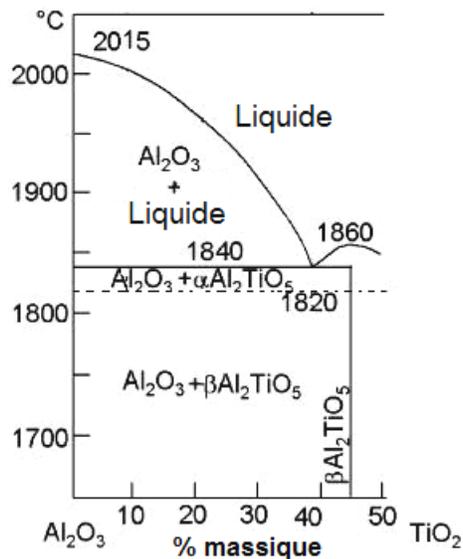


Figure I-39. Diagramme des phases du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [67].

L'alumine α est une phase de grand intérêt pour des applications structurales, puisque ses forts liens ioniques et sa structure cristalline hexagonale lui donnent d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne stabilité chimique à haute température. Elle possède une dureté d'environ de 16 GPa, une ténacité à la fracture de $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ et son module d'Young est environ de 370 GPa [2, 68, 69].

Pendant la projection thermique, sous l'effet de l'énergie thermique apportée, les particules fondent et un réarrangement de la structure cristalline se produit, la structure hexagonale de l'alumine α se transforme en structure cubique sous la forme de la phase alumine γ métastable. Dû à l'effet de trempe rapide du procédé, cette phase métastable se retrouve dans le dépôt [70, 71]. Cette phase cristalline cubique de type spinelle, a une dureté inférieure de 2 GPa à celle-là de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$. Cependant, malgré la diminution dans la dureté, si la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ se trouve dans la matrice de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, la ténacité à la fracture des dépôts est améliorée [70].

La transformation de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, est faiblement réversible, car elle requiert une température supérieure à 1000°C et la cinétique est très lente à cette température et plus rapide si la température est sensiblement supérieure (de l'ordre de plusieurs heures). Pendant la projection thermique, il est peu probable d'obtenir la formation de l'alumine α . Si celle-ci est présente dans les dépôts du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, c'est parce qu'elle était présente dans les poudres de départ (classiquement connue sous alumine α résiduelle).

L'alumine α , résiduelle dans les dépôts, est associée à la présence de particules non fondues ou partiellement fondues, par conséquent, la quantité de cette phase dépend des paramètres du procédé de projection thermique et de son enthalpie [72, 73, 74].

Par ailleurs, le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau polymorphe, dont les phases les plus couramment présentes dans les dépôts élaborés par projection thermique sont le rutile et l'anatase, parfois la brookite, leur structure cristalline est tetragonale et la majorité des propriétés de ces phases sont similaires. La dureté de ces différentes phases est voisine de 1100 $\text{HV}_{1\text{N}}$ ($\approx 11\text{GPa}$), sa ténacité à la fracture est environ de $3,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ et son module d'Young est autour de 230 GPa. L'anatase est stable à basse température [4] et se transforme irréversiblement en rutile à 610°C environ. Le rutile est la forme la plus courante dans les dépôts du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, l'anatase est seulement issue des matériaux de départ dans les dépôts.

Le tialite ou titanate d'aluminium (Al_2TiO_5) est un composé intermédiaire qui peut se produire pendant la formation des dépôts élaborées par projection thermique à partir de la réaction eutectique ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{(L)} + \text{TiO}_2\text{(L)} \rightarrow \text{Al}_2\text{TiO}_5\text{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{TiO}_2\text{(s)}$), à 1840 °C. Il a une composition chimique d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40 \%$ en masse de TiO_2 et forme une structure cristalline similaire à celle de la pseudobrookite. Cette phase est anisotropique et a un très bas coefficient de dilatation thermique,

avec une dilatation positive aux axes (a) et (b) et négative selon l'axe (c) ($\alpha_{a(25-1000\text{ }^{\circ}\text{C})} = 10,9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{b(25-1000\text{ }^{\circ}\text{C})} = 20,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $\alpha_{c(25-1000\text{ }^{\circ}\text{C})} = -2,7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), ce qui lui attribue par conséquent une excellente résistance au choc thermique [67, 68]. Cette phase est fragile et a des faibles dureté et module d'Young ($HV_{1N}=7 \text{ GPa}$ et 20 GPa respectivement).

La littérature rapporte des travaux sur la formation d' Al_2TiO_5 par projection plasma et par combustion oxyacétylénique par contact à haute température des particules d' Al_2O_3 et TiO_2 . La quantité de tialite peut augmenter en utilisant des nano particules comme matière première, puisqu'à mesure que la taille des particules diminue l'aire superficielle de contact augmente et par conséquent la cinétique de réaction augmente [75, 76]. Malgré ses faibles propriétés mécaniques, son utilisation pour des applications à hautes températures et de choc thermique est importante, comme dans l'industrie automobile où le tialite est utilisé dans les pots d'échappement pour minimiser les pertes de chaleur ou dans l'industrie pour la fabrication de creusets destinés à la fusion de métaux [70].

Le titanate d'aluminium $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$, est une phase intermédiaire, récemment découverte, produite par la réaction eutectique (Liquide $\rightarrow \text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13} + \text{Al}_2\text{TiO}_5$) et la réaction péritectique (Liquide + $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$).

L' $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$, est une phase métastable, qui se décompose par refroidissement rapide à partir de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, en produisant une structure dendritique d' Al_2O_3 , entourée par des couches minces d' Al_2TiO_5 , mécanisme proposé pour améliorer la résistance à la propagation des fissures des matériaux de composition eutectique (Al_2O_3 -40% massique de TiO_2), en éliminant ainsi le problème principal de ce type de matériau [67, 77, 78].

I.4.2 Propriétés mécaniques et tribologiques

De nombreuses études ont été menées pour expliquer la haute résistance à l'usure des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, à partir de la composition chimique, des phases, de la structure et/ou des propriétés mécaniques.

Yilmaz et al. [70] ont étudié l'influence du TiO_2 sur les propriétés mécaniques des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, élaborés par projection plasma à pression atmosphérique, à partir des poudres

micrométriques contenant 13, 40 et 50 % en poids de TiO_2 (AT-13, AT-40 et AT-50 respectivement). Les résultats indiquaient que la dureté des dépôts diminuait avec l'augmentation du taux de TiO_2 (cf. Tableau I-1), ce résultat a été attribué à la faible dureté du TiO_2 . La ténacité à la fracture (K) a également été calculée en utilisant le même procédé suivi par Fervel et al. avec une valeur constante du module d'Young de 100 GPa [1]. Les résultats indiquaient que la valeur de K augmentait directement avec le pourcentage de TiO_2 dans le dépôt. Cette augmentation a été attribuée à l'amélioration de la cohésion entre les lamelles des dépôts de 40 et 50 % de TiO_2 dû au point de fusion du TiO_2 plus bas que celui de l' Al_2O_3 . Bien que les phases des dépôts aient été déterminées (Al_2O_3 - α , Al_2O_3 - γ , Al_2TiO_5 , TiO_2 rutile), il n'a pas été clairement établi de relation avec les propriétés mécaniques.

Dans le travail de Fervel et al. [1], l'effet de la composition chimique sur les propriétés mécaniques a été évalué, ainsi que le comportement tribologique. Les dépôts d' Al_2O_3 – TiO_2 (AT-13 et AT-40) étaient aussi élaborés par plasma à pression atmosphérique avec des poudres micrométriques (cf. Tableau I-1). La résistance à l'usure a été déterminée par contact glissant entre une surface plane couverte par le dépôt et le bord d'un disque d' Al_2O_3 – 40 % TiO_2 . La dureté moyenne des dépôts contenant 13% de TiO_2 était supérieure à celle des dépôts contenant 40 % de TiO_2 , alors que, la ténacité était légèrement inférieure. Les résultats des essais tribologiques ont montré une résistance à l'usure abrasive supérieure pour les dépôts de 40 % de TiO_2 , résistance attribuée à leur ténacité supérieure par rapport à celle des dépôts de 13 % de TiO_2 . Les phases contenues dans les dépôts ont été identifiées (Al_2O_3 - α , Al_2O_3 - γ , TiO_2 rutile, Ti_xO_y ; $y < 2x$ pour le dépôt de 13 % de TiO_2) et (Al_2O_3 - γ , TiO_2 rutile, Ti_xO_y ; $y < 2x$ pour celui de 40 % de TiO_2), mais aucune relation n'a été établie concernant l'effet des phases sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à l'usure de ces dépôts.

Lima et al. [3] ont étudié la résistance à l'usure des dépôts d' Al_2O_3 – 13 % en poids de TiO_2 , élaborés par projection plasma à pression atmosphérique à partir d'une poudre micrométrique conventionnelle ($24 \leq d_p \leq 53 \mu\text{m}$) et d'une poudre élaborée à partir de particules nanométriques (15 - 300 nm) agglomérées en grains micrométriques ($14 \leq d_p \leq 62 \mu\text{m}$). Les résultats indiquaient que la résistance à l'usure abrasive des dépôts au contact de particules de sable déposées sur un disque de caoutchouc (norme ASTM G-65) était supérieure pour les dépôts élaborés à partir de poudre nano structurée, malgré leur dureté inférieure (cf. Tableau I-1). Cet effet a été attribué à la résistance à la propagation des fissures, dont l'effet est plus important que celui de la dureté.

Wang et al. [4] ont déterminé l'effet de la structure de trois poudres sur la résistance à l'usure des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13\%$ de TiO_2 élaborés par projection plasma à pression atmosphérique à partir d'un paramètre critique de projection par plasma (CPSP = 437). La première poudre était obtenue par agglomération de particules sub-micrométriques, la deuxième était constituée d'un mélange de particules micrométriques et sub-micrométriques et la troisième était constituée par des particules micrométriques. La résistance à l'usure a été déterminée par contact glissant entre les dépôts et un disque de SiC. Les dépôts élaborés étaient constitués par la phase γ de l'alumine, une phase amorphe et une faible quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$. La dureté, la résistance à la propagation des fissures et la résistance à l'usure des dépôts élaborés à partir des particules sub-micrométriques agglomérées étaient supérieures à celles des dépôts obtenus en utilisant la poudre constituée par un mélange de particules micrométriques et sub-micrométriques et de la poudre micrométrique. Les auteurs attribuent la résistance à l'usure à la ténacité à la fracture et à la dureté, avec un effet plus important de la dureté (cf. Équation 55).

Tian et al. [5] ont également étudié la résistance à l'usure des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13\%$ en poids de TiO_2 élaborés par projection thermique par plasma à pression atmosphérique à partir d'une poudre micrométrique conventionnelle et deux poudres nano structurées constituées par des particules sub-micrométriques agglomérées. La résistance à l'usure a été évaluée par contact entre les dépôts et une sphère d'acier. La structure des dépôts obtenus à partir des poudres nano structurées était bimodale et était constituée par des lamelles et des particules partiellement fondues plus fines que celles des dépôts conventionnels, dans lesquelles des phases amorphes ont été trouvées. La dureté de ces dépôts était supérieure à celle des dépôts conventionnels (cf. Tableau I-1). La profondeur du sillon d'usure du dépôt à structure micrométrique était entre 1 à 2 fois supérieure à celle des dépôts nano structurés. La résistance à l'usure de ces derniers a été attribuée à leur structure plus fine, ainsi qu'à leurs phases amorphes.

Ahn et al. [6] ont comparé la résistance à l'usure des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13\%$ en poids de TiO_2 , élaborés par projection plasma à pression atmosphérique à partir d'une poudre nano structurée pour 4 valeurs du paramètre critique de projection par plasma (CPSP = 324, 369, 444 et 508), avec le dépôt conventionnel élaboré à partir d'une poudre micrométrique (CPSP = 369). La poudre nano structurée (distribution en taille de particules compris entre 61 et 70 μm) a été fabriquée par agglomération des particules nanométriques (diamètre moyen entre 13 et 21 nm), alors que, la poudre micrométrique avait un diamètre moyen de 35 μm . La résistance à l'usure a été déterminée par contact glissant entre la surface des dépôts et un pion de SiC (norme ASTM G-99). Les phases

détectées dans les dépôts étaient $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ et TiO_2 dissout dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$. L'étude a montré que le pourcentage de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ diminuait lorsque le CPSP augmentait, ce qui a été attribué à l'augmentation de la température en vol, produisant des vitesses de solidification et refroidissement supérieures lors de la formation du dépôt, et favorisant la transformation de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$. Il a été montré que la quantité de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, détectée dans le dépôt conventionnel, était supérieure à celle du dépôt nano structuré élaboré en utilisant la même valeur de CPSP (369). Ceci a été attribué aux vitesses de solidification et refroidissement supérieures pour les dépôts élaborés à partir des particules micrométriques, la température des particules en vol étant supérieure du fait de leur conductivité thermique plus importante que celle des particules sub-micrométriques agglomérées. La micro dureté des dépôts nano structurés était inférieure à celle du dépôt conventionnel (cf. Tableau I-1). La résistance à l'usure inférieure a été attribuée à la présence de TiO_2 dispersé en périphérie des lamelles du dépôt conventionnel, ce qui réduit la cohésion entre les lamelles et favorise la propagation des fissures et le détachement des particules lors des essais tribologiques.

Habib et al. [2] ont évalué l'effet de la structure et des propriétés mécaniques sur la résistance à l'usure des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, élaborés par flamme oxyacétylénique en utilisant des poudres micrométriques de 3, 13 et 40 en poids % de TiO_2 . La résistance à l'usure a été déterminée par contact glissant entre les dépôts et un disque de SiC. Les résultats indiquaient que les dépôts élaborés avec la poudre de 3% TiO_2 , étaient constitués à la fois par de l'alumine α et γ , alors que les dépôts contenant 13% de TiO_2 étaient constitués par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ et TiO_2 et ceux de 40 % de TiO_2 contenaient les phases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, TiO_2 et Al_2TiO_5 . Il a été remarqué que le pourcentage de la porosité présente dans la structure des dépôts diminuait avec l'augmentation de TiO_2 , ce qui a été attribué à la plus faible température de fusion de TiO_2 . De même, la dureté des dépôts diminuait avec l'augmentation de TiO_2 dans les poudres de départ (cf. Tableau I-1), du fait de la présence d'une phase résiduelle de TiO_2 et de l'apparition de la phase Al_2TiO_5 , dans les dépôts de 13 et 40 % de TiO_2 respectivement. Ces deux phases (TiO_2 et Al_2TiO_5) ont une dureté faible par rapport à l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ et à l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$. La ténacité à la fracture du dépôt de 13 % TiO_2 était supérieure à celles des dépôts de 40 et 3 % de TiO_2 , ce qui est dû à la fois à la porosité et aux phases constituant les dépôts. La résistance à l'usure diminuait avec l'augmentation du pourcentage de TiO_2 , laquelle, selon Habib et al., était due à la dureté des dépôts, alors que, la porosité et la ténacité avaient une faible influence sur cette propriété.

En général, la résistance à l'usure des dépôts nano structurés est supérieure à celle des dépôts micro structurés conventionnels. Ceci est attribué à de multiples facteurs tels que la distribution homogène de TiO₂ dans les lamelles des dépôts nano structurés [6], la structure fine des dépôts nano structurés constitués par une structure bimodale de lamelles et de particules partiellement fondues [5] et par l'effet combiné de la dureté et de la ténacité à la fracture des dépôts. Selon Lima et al. [3], la résistance à la propagation de fissures sur la résistance à l'usure est plus importante que l'effet de la dureté, alors que selon Wang et al. [4], la dureté a un effet plus important sur l'usure que celui de la ténacité.

Tableau I-1. Récapitulatif des principales caractéristiques et propriétés mécaniques des dépôts étudiés par différents auteurs.

Auteur	Procédé de projection	Composition chimique	Taille de particule [µm]	Dureté HV	Ténacité [MPa. m^{1/2}]
Yilmaz et al. [70]	Plasma atmosphérique	AT-13c	22 - 45	853	3,8
		AT-40c	5 - 45	566	4,5
		AT-50c	5 - 45	587	5,2
Fervel et al. [1]	Plasma atmosphérique	AT-13c	5,6 - 45	880	8,4
		AT-40c	5,6 - 45	790	8,6
Lima et al. [3]	Plasma atmosphérique	AT-13c	24 - 53	970 - 1093	--
		AT-13n	14 - 62	776 - 1057	--
Wang et al. [4]	Plasma atmosphérique	AT-13n	--	1020	--
		AT-13nc	--	976	--
		AT-13c	--	889	--
Tian et al. [5]	Plasma atmosphérique	AT-13n ₁	--	920	--
		AT-13n ₂	--	920	--
		AT-13c	--	830	--
Ahn et al. [6]	Plasma atmosphérique	AT-13n _(CSP=324)	--	758	--
		AT-13n _(CSP=369)	--	793	--
		AT-13n _(CSP=444)	--	817	--
		AT-13n _(CSP=508)	--	796	--
		AT-13c _(CSP=369)	--	842	--
Habib et al. [2]	Flamme oxyacétylénique	AT-3c	15 - 60	865	1,1
		AT-13c	20 - 60	800	1,8
		AT-40c	15 - 50	460	1,6

Dans le Tableau I-1, le code AT-Xc, correspond aux dépôts contenant X% d'oxyde de titane (TiO₂), élaborés à partir de poudres micrométriques conventionnelles. Les codes AT-Xn et AT-Xnc correspondent respectivement aux dépôts élaborés en utilisant des particules nanométriques agglomérées et des mélanges de particules nanométriques et micrométriques.

À l'heure actuelle, les avis restent partagés sur les raisons de la résistance à l'usure des revêtements structurés à l'échelle nanométrique. Il est donc important de continuer à travailler dans ce domaine et la détermination et la compréhension des mécanismes d'usure permettraient sans aucun doute d'optimiser l'élaboration des dépôts afin d'améliorer cette propriété.

II. DESCRIPTION DES PROCEDES DE PROJECTION, DE CARACTERISATION DES MATÉRIAUX ET DES MATERIAUX DE DEPART

Cette partie s'attache à décrire les dispositifs expérimentaux de projection thermique et de caractérisation des dépôts utilisés dans cette étude, ainsi que les matériaux de départ. Avant d'être projetés par plasma ou par flamme, les matériaux de départ ont été caractérisés afin d'optimiser les paramètres de projection. La Figure II-1 présente la stratégie expérimentale suivie. Les dépôts réalisés ont été caractérisés en mettant l'accent sur la détermination des propriétés mécaniques et tribologiques.

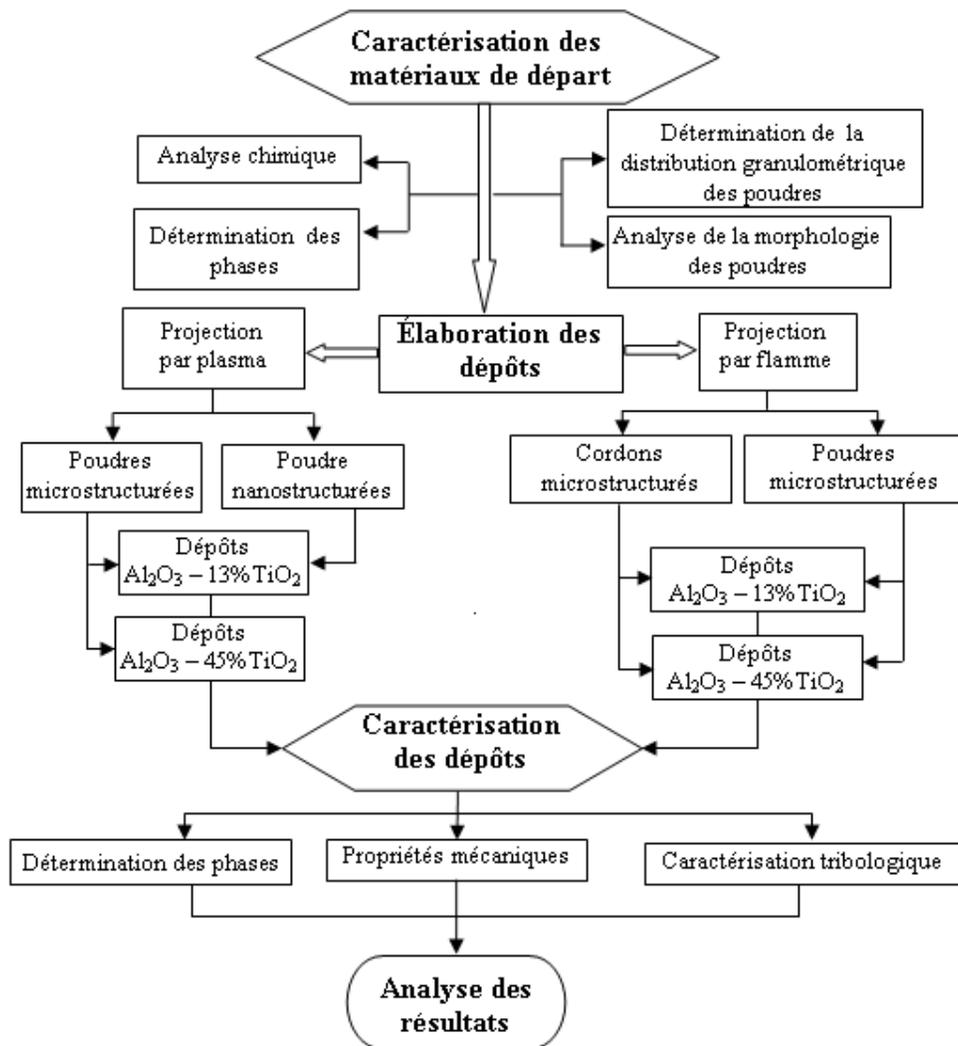


Figure II-1. Schéma de la stratégie expérimentale.

II.1. LES DISPOSITIFS DE PROJECTION THERMIQUE

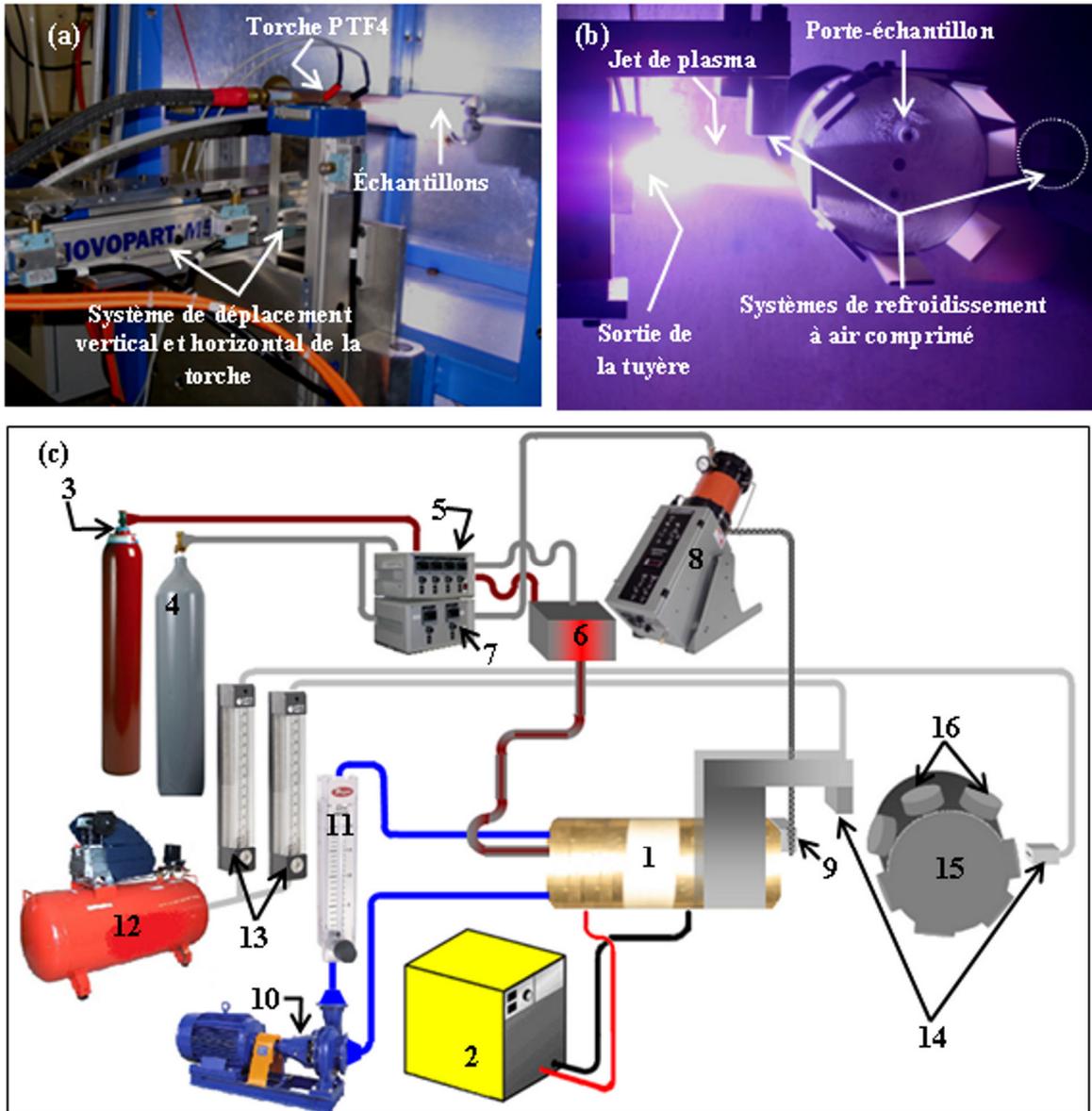
Deux types de projection thermique ont été utilisés dans cette étude: la projection plasma et la projection flamme.

II.1.1 La projection plasma à pression atmosphérique

Le dispositif de projection plasma utilisé pour élaborer les dépôts à partir des poudres (cf. Figure II-2), est composé d'une torche à plasma à arc soufflé de type PTF4 de Sulzer Metco (Wolhen, Suisse), constituée de deux électrodes. La cathode est en tungstène thorié et possède un diamètre de 10 mm avec une extrémité conique d'angle de 40°. L'anode en cuivre a la forme d'une tuyère de 7 mm de diamètre interne et de 28 mm de longueur. Le refroidissement de la torche est assuré par une circulation d'eau à haute pression (2 MPa). La torche est montée sur un système de rails permettant un déplacement vertical et horizontal assuré par des moteurs « brushless » (cf. Figure II-2 a).

Les poudres sont introduites dans le jet plasma à l'aide d'un injecteur de 1,8 mm de diamètre interne alimenté par un distributeur de type pneumatique. L'injecteur peut être placé en amont (injection interne) ou en aval (injection externe) de la sortie de la tuyère, selon le type de poudre à injecter et les caractéristiques des dépôts souhaités. Dans le cas de l'injection externe, l'injecteur est situé à 3 mm de la sortie de la tuyère dans la direction axiale et à 8 mm dans la direction radiale de l'axe d'écoulement et les particules entrent en contact avec le jet de plasma en un point proche de la sortie de la tuyère. Les particules pénètrent radialement dans le jet plasma jusqu'à une profondeur qui dépend des caractéristiques physiques des particules (taille, forme et densité) et du débit du gaz porteur. Dans le cas de l'injection interne, les mêmes phénomènes se produisent, mais l'injection en amont permet en principe un meilleur traitement des particules.

Afin de pouvoir réguler la température de l'ensemble substrat-dépôt, le dispositif est muni de deux systèmes de refroidissement à air comprimé. Le premier est situé à 80 mm de la sortie de la tuyère entre la torche et le substrat et est situé perpendiculairement à 15mm de l'axe du jet afin d'agir sur le flux thermique arrivant sur les échantillons. Ce dispositif a l'avantage d'éliminer les particules passant en périphérie du jet, donc peu ou pas traitées par le plasma, et ayant des vitesses 2 à 5 fois plus faibles que les autres.



- | | | |
|--|--|---|
| 1. Torche à plasma PTF4 | 2. Source de courant | 3. Hydrogène |
| 4. Argon | 5. Débitmètres massiques pour le gaz plasmagène | 6. Système de mélange de gaz plasmagène |
| 7. Débitmètre massique pour le gaz porteur des poudres | 8. Distributeur de poudres | 9. Injecteur des poudres |
| 10. Pompe à l'eau pour le refroidissement de la torche | 11. Débitmètre à flotteur pour l'eau de refroidissement de la torche | 12. Compresseur d'air |
| 13. Débitmètres à flotteur pour l'air comprimé du système de refroidissement | 14. Systèmes de refroidissement à air comprimé | 15. Porte-échantillon |
| 16. Échantillons | | |

Figure II-2. Dispositif de projection plasma utilisé pour l'élaboration des dépôts.

(a) et (b) Banc de projection (c) Schéma du dispositif de projection plasma

Le deuxième système de refroidissement est placé à 20 mm derrière le porte-échantillon, perpendiculairement à celui-ci afin de contrôler la température de surface des substrats et des dépôts en construction (cf. Figure II-2 b et c).

Les contrôles des débits des gaz plasmagènes ainsi que celui des débits des gaz porteurs véhiculant les poudres sont effectués par des débitmètres massiques alors que les débits d'air des barrières de refroidissement sont régulés par des débitmètres à flotteur (cf. Figure II.2 c). La température des substrats et des dépôts en construction est mesurée par un pyromètre infrarouge monochromatique Ircon minIRT permettant des mesures de températures comprises entre 0 et 600°C.

Les échantillons sont disposés sur un porte échantillon cylindrique (cf. Figure II-2 b et c), pouvant en recevoir huit. Le porte échantillon est mis en rotation à 164 rpm correspondant à une vitesse linéaire de 1 m/s et effectue un mouvement en translation de va et vient à une vitesse de 24 mm/s devant le jet plasma afin d'uniformiser l'épaisseur du dépôt et de diminuer les contraintes résiduelles dans les dépôts.

II.1.2 Les dispositifs de projection par flamme oxyacétylénique

II.1.2.1 Le dispositif de projection par flamme de cordons flexibles

Le dispositif de projection par flamme utilisé pour élaborer les dépôts à partir de cordons est constitué d'un pistolet Master-Jet 2 de Saint Gobain (cf. Figure II-3 a), pourvu d'un moteur électrique à basse vitesse (40 cm/mn) pour l'entraînement du cordon. Un système de contrôle des gaz, composé de débitmètres à flotteur pour régler le débit d'oxygène et d'acétylène et des manomètres régulant la pression des gaz de la flamme et d'air (cf. Figure II-3.b) et d'un support échantillon. La buse du pistolet utilisé est la référence 3771. Lors de la projection, les échantillons sont mis en rotation et le pistolet est placé perpendiculairement à la surface des substrats à une distance contrôlée manuellement d'environ 150 mm. Un jet d'air comprimé placé à environ 80 mm de l'échantillon est dirigé vers la surface du dépôt après la projection, pour contrôler le refroidissement.

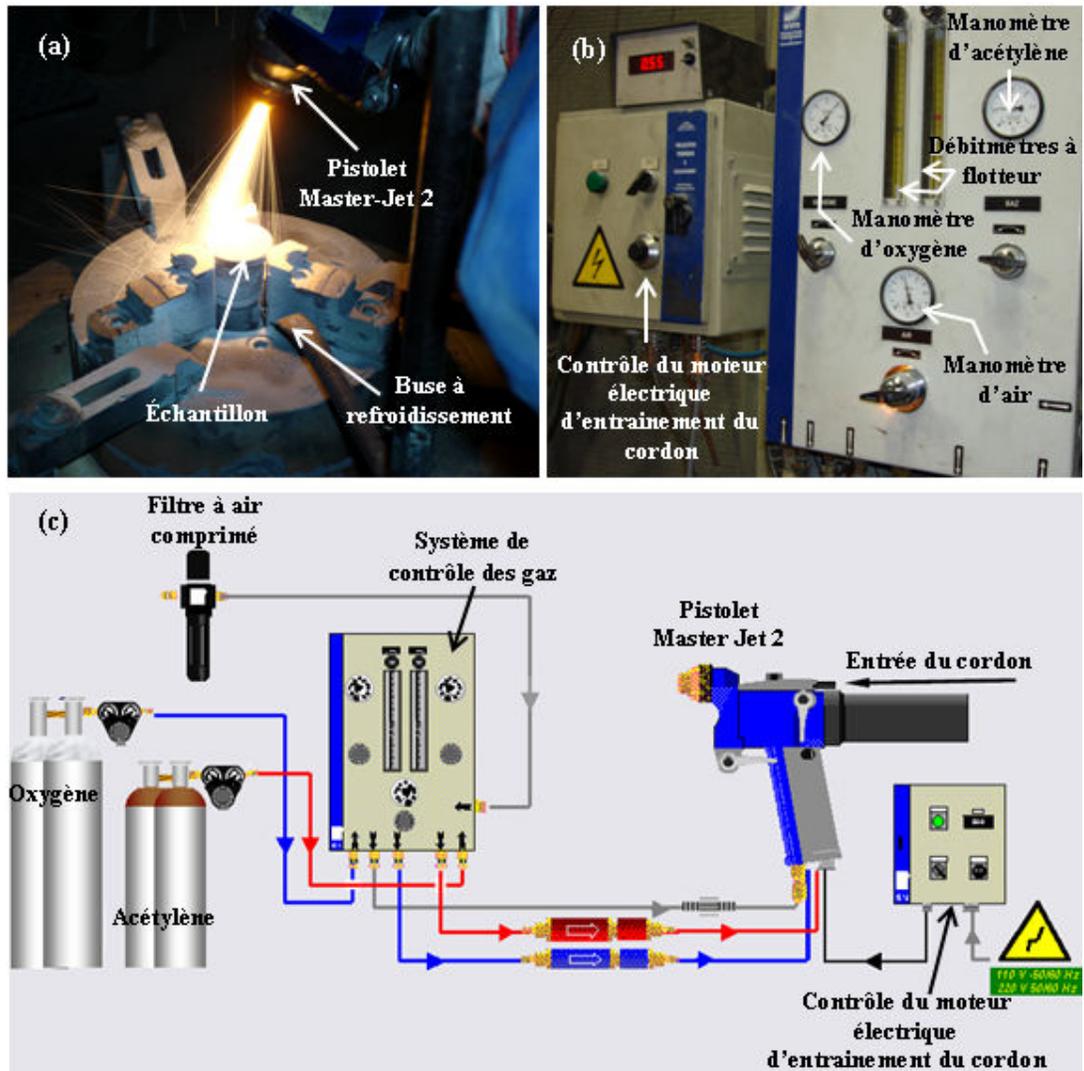


Figure II-3. Dispositif de projection flamme de cordons :

(a) Banc de projection (b) Système de contrôle des gaz et du moteur électrique d'entraînement du cordon (c) Schéma du dispositif de projection flamme

II.1.2.2 Le dispositif de projection par flamme de poudres

Le dispositif de projection par flamme utilisé pour élaborer les dépôts en utilisant des poudres comme matériau de départ (cf. Figure II-4) est composé d'un pistolet Terodyn-2000 d'Eutectic Castolin, d'un système de contrôle des gaz (oxygène et acétylène), et d'un porte-échantillon (cf. Figure II-4 a). Le pistolet est pourvu d'un système dit Roto-jet, d'un venturi pour favoriser l'entraînement de la poudre par l'oxygène. Celle-ci est transportée à l'aval de la flamme oxyacétylénique, où le Roto-jet les accélère. Le débit de poudre est contrôlé par une valve en "T"

(dénomination du fournisseur). Le système de contrôle des gaz est composé par des débitmètres à flotteur (un pour l'oxygène et un autre pour l'acétylène), des vannes et un manomètre pour l'air (cf. Figure II-4 b).

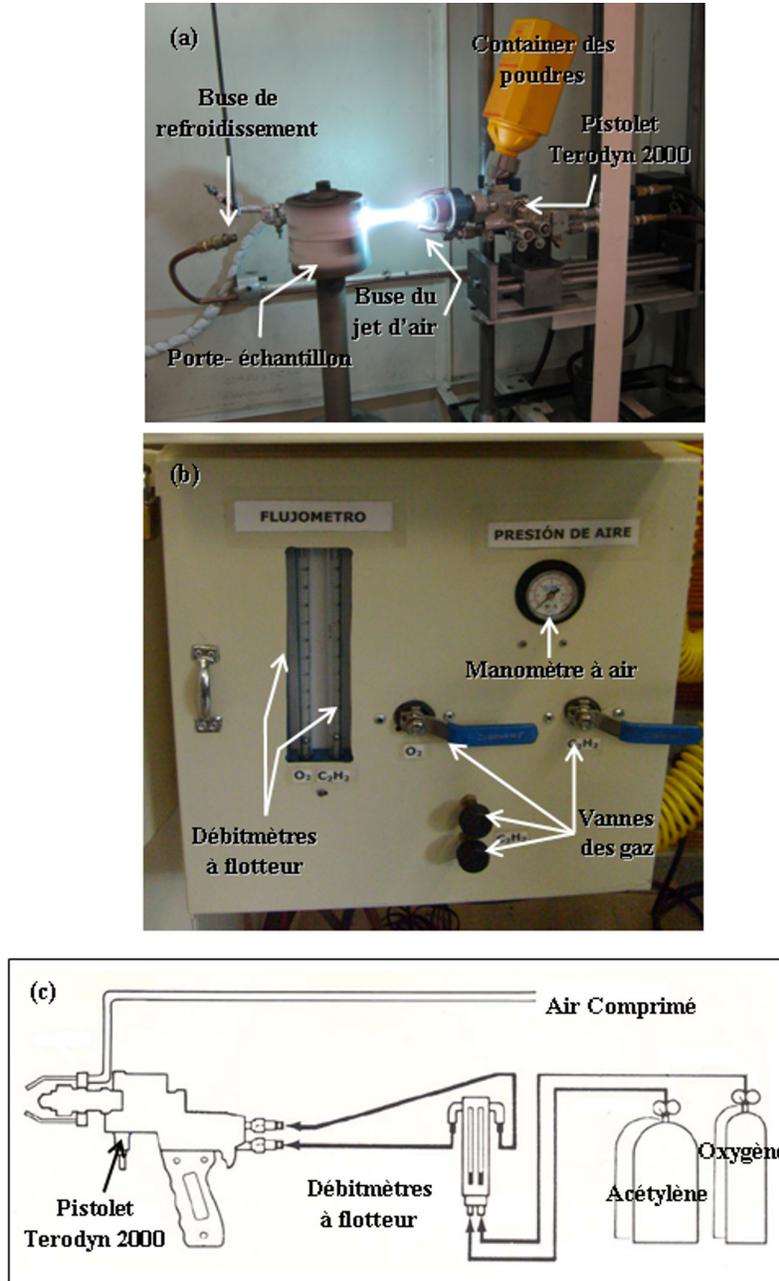


Figure II-4. Dispositif de projection flamme de poudres:

(a) Banc de projection

(b) Système de contrôle des gaz

(c) Schéma du dispositif

de projection

Le pistolet est monté sur un système mécanique permettant un déplacement vertical constant, alors que les échantillons sont disposés sur un porte échantillon cylindrique (cf. Figure II-4 a), pouvant en recevoir quatre, lequel est mis en rotation devant la flamme afin d'uniformiser l'épaisseur du dépôt et de diminuer les contraintes. Le déplacement du pistolet et la rotation du porte échantillon sont contrôlés par deux variateurs Siemens Micromaster 440, couplés à un contrôleur logique programmable Siemens CPU 224xp.

La température des substrats et des dépôts en construction est mesurée par un pyromètre infrarouge monochromatique MI RAYTEK, permettant des mesures de températures comprises entre 0 et 600°C. Après la projection, un jet d'air comprimé placé à 10 cm des échantillons est dirigé vers la surface du dépôt pour contrôler le refroidissement.

II.2. DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSES ET DES METHODES DE CARACTERISATION

II.2.1 Préparation des échantillons

Pour réaliser les analyses physico-chimiques des particules contenues dans les cordons (distribution en taille, morphologie, analyse chimique, détermination des phases), celles-ci ont été extraites de leur gaine plastique et dispersées dans de l'eau pendant 12 heures, puis filtrées et séchées à 100 °C pendant une heure. De plus, pour déterminer la distribution en taille et la morphologie des particules, elles ont été chauffées à 400 °C pour évaporer les composants organiques de l'agglomérant utilisé pour l'élaboration des cordons. Les analyses physico-chimiques des poudres de départ ont été réalisées sans préparation préalable de ces matériaux.

Pour analyser la structure des dépôts en coupe, les échantillons ont été préparés en accord avec la norme ASTM E1920-03 [79]. Après tronçonnage, les échantillons ont été mis en résine (PRESI Mécaprex SS), pour faciliter leur maintien lors des séquences de polissage, puis polymérisés à température ambiante. Ensuite un pré polissage a été réalisé à l'aide de papier SiC de différentes grosseurs de grains selon la séquence grade P180, P320, P500 et P1000. Puis un polissage a été effectué avec des particules de diamant de différentes tailles déposées sur un feutre et un lubrifiant liquide selon la séquence 6, 3 et 1 μm .

Avant les essais tribologiques, la surface des dépôts a également été polie. Le prépolissage a été réalisé avec des disques abrasifs de type Struers Piano numéro 120, 600 et 1200 puis en utilisant des suspensions diamantées de 6, 3 et 1 μm , afin d'obtenir une rugosité de surface Ra de l'ordre de 0,1 μm .

II.2.2 Description des processus de caractérisation des matériaux

II.2.2.1 Caractérisation physique des matériaux de départ et des dépôts

a. La distribution en taille des matériaux de départ

La distribution en taille selon le volume, des particules de départ (poudres et cordons), a été déterminée avec les appareils Mastersizer 2000 et CILAS par diffraction laser en voie liquide en

utilisant de l'eau et du metaphosphate de sodium comme dispersant (2 % en masse). Les particules ont été préalablement dispersées par ultrasons, dans un milieu liquide, puis ont été mises dans une cellule en verre éclairée par un faisceau laser. La lumière diffractée était focalisée par une ou plusieurs lentilles, selon l'étendue de la gamme granulométrique couverte, sur un détecteur multiéléments constitué par des anneaux concentriques.

b. La morphologie des matériaux de départ et la structure des dépôts

La morphologie des matériaux de départ et la structure des dépôts ont été observées avec un Microscope Électronique à Balayage (MEB) soit de type PHILIPS XL30 soit de type Jeol JSM-6490LV. Pour cette analyse, les échantillons non conducteurs ont été préalablement métallisés à l'or. La tension d'accélération utilisée était de 20 kV.

Pour quantifier la porosité présente dans la structure des dépôts, un microscope optique Nikon avec un logiciel d'acquisition d'images NIS Elements BR a été utilisé. Les images étaient ensuite digitalisées avec le logiciel Scion et le pourcentage des pores a été déterminé en accord avec la méthode B de la norme ASTM E2109 [80], à partir de 15 images prises avec un grossissement de 500X. Cette méthode permet de quantifier les pores de diamètre supérieur à 1,3 μm . Dans la pratique 10 images étaient suffisantes pour obtenir de faible variabilité des résultats (inférieur à 0,1%).

II.2.2.2 Caractérisation chimique et des phases des matériaux de départ et des dépôts.

La composition chimique des matériaux de départ a été déterminée par spectrométrie à fluorescence de rayons X (FRX) à dispersion en longueur d'onde, en utilisant un spectromètre Thermo Scientific ARL OPTIM'X™. Celui-ci est pourvu d'un tube de rayons X avec une anticathode de rhodium (Rh), où on applique une tension comprise entre 20 et 50 kV et un courant entre 1 et 1,67 mA, selon l'élément à détecter. Cet appareil détecte des éléments qui ont un numéro atomique compris entre celui du fluor (F) et celui de l'uranium (U), avec une sensibilité de détection de 10 parties par million.

Les phases présentes dans les matériaux de départ et dans les dépôts ont été détectées par diffraction de rayons X (DRX), selon un angle 2θ compris entre 20 et 70 °, avec un appareil de type SIEMENS D5000 TM équipé d'un tube de rayons X, avec une anticathode de cuivre, en appliquant une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA. L'identification des différentes phases a été effectuée avec le logiciel EVA qui compare les raies des diagrammes de diffraction de rayons X avec les fiches JCPDS. Les standards JCPDS utilisés pour l'identification des phases ont été les suivantes: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ = 01-0751864, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ =00-029-0063, Al_2TiO_5 =01-070-1434 et TiO_2 (rutile)= 00-034-0180, alors que pour la nouvelle phase $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ le standard COD (Crystallography Open Database) nombre utilisé a été 2014754. Le pourcentage des phases identifiées a été ensuite quantifié au moyen de la méthode de Rietveld, en utilisant le logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction).

II.2.2.3 Caractérisation mécanique des dépôts.

La dureté et la ténacité à la fracture (K_{IC}) des dépôts en coupe ont été déterminées respectivement à partir des empreintes résiduelles et des fissures, produites par un indenteur de type Vickers monté sur un appareil de type ZWICK 321200. Le module d'Young a été calculé à partir des diagonales de l'empreinte résiduelle produite par indentation Knoop en utilisant un appareil de type Shimadzu M[®].

Une vingtaine d'indentations a été réalisées pour la mesure de la dureté, en appliquant une charge de 2 N durant 15 secondes selon la norme ASTM 1327 [81]. La dureté a été calculée (cf. Équation 26) à partir des empreintes de caractéristiques physiques acceptables selon cette norme. Des essais préliminaires ont été réalisés afin d'établir les conditions (charge et temps), pour lesquelles les empreintes n'ont pas une récupération élastique excessive du dépôt, qui produirait des changements significatifs dans les dimensions de l'empreinte obtenue et pour lesquelles il n'y a pas de détachement de particules ou de matériau du dépôt.

Le module d'élasticité des dépôts a été déterminé à partir d'une vingtaine d'indentations en appliquant une charge de 5 N durant 15 secondes (cf. Équation 27). Des essais préliminaires ont permis d'établir les conditions (charge et temps), pour lesquelles la grandeur de l'empreinte était facilement mesurable par microscopie optique.

La ténacité à la fracture a été calculée à partir des fissures radiales produites par une vingtaine d'indentations réalisées pour chaque dépôt en utilisant l'Équation 38 (Équation 38). En raison des différentes ténacités à la fracture des dépôts étudiés, il a été nécessaire de déterminer pour chacun d'eux la charge pour laquelle les fissures radiales étaient conformes aux critères établis pour la détermination de cette propriété ($c > 2a$, cf. Figure I-25). Dans tous les cas le temps d'application de la charge a été fixé à 15 secondes.

La longueur des diagonales de l'empreinte réalisée pour déterminer les propriétés mécaniques des dépôts, de même que les fissures utilisées pour la détermination de la ténacité à la fracture ont été mesurées par microscopie optique.

II.2.2.4 Caractérisation tribologique des dépôts.

a. Évaluation de la résistance à l'usure par contact élastique

Les essais tribologiques réalisés sur les dépôts par contact élastique ont été effectués à température ambiante avec un tribomètre de type bille disque préalablement calibré, (cf. Figure II-5) de la société CSM Instruments (Suisse). Le disque inférieur était le substrat revêtu du dépôt poli (R_a inférieure à $0,1 \mu\text{m}$), son diamètre extérieur était de 50 mm et son épaisseur de l'ordre de 5 à 6 mm selon l'épaisseur du dépôt. Il était animé d'un mouvement de rotation à vitesse constante pouvant varier de 0,3 à 500 tours par minute. Pour tous les essais, la rotation a été fixée de façon à avoir une vitesse linéaire constante et égale à 0,1 m/s. La bille en alumine frittée, de 6 mm de diamètre et de 19 GPa de dureté était fixe dans son logement. La charge statique normale (F_N) appliquée sur la bille peut varier de 1 à 60 N. Dans cette étude, elle a été fixée à 5 N. Afin de comparer les taux d'usure des différents dépôts, le nombre de cycles était de 20.000 tours pour tous les essais.

Les paramètres environnementaux comme la température et l'hygrométrie de l'air atmosphérique, qui jouent un rôle important pour les tests tribologiques, ont été également enregistrés.

Un capteur monté sur un bras solidaire du porte bille, permet de mesurer les déflexions de ce bras au cours du temps résultant des forces de frottement entre la bille et le disque en rotation. Le

logiciel d'acquisition TriboX permet ensuite de calculer l'évolution de la force tangentielle (F_T) à partir de cette déflexion, et de déduire le coefficient de frottement en fonction du temps, obtenu par le rapport entre la force tangentielle (F_T) et la force normale (F_N). Un second capteur permet de repérer le rayon de frottement de la bille sur le disque afin de déterminer la distance linéaire parcourue à partir de la vitesse de rotation de l'échantillon.

Pour déterminer l'effet des débris d'usure formés sur le dépôt au cours du frottement de la bille dans le contact, ces derniers étaient ou non soufflés par un jet d'azote de 5 L/mn.

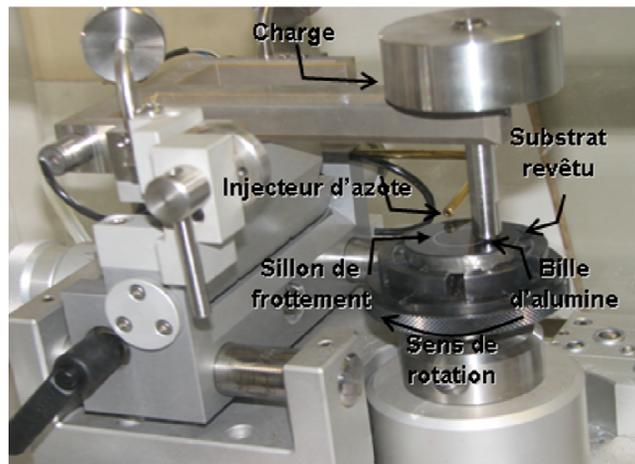


Figure II-5. Tribomètre CSM Instrument utilisé pour les essais tribologiques.

b. Évaluation de la résistance à l'usure par contact plastique

Pour tester la résistance à l'usure par contact plastique, des essais de perforation à sec des dépôts ont été réalisés avec un foret d'acier de haute résistance mécanique et de 12,5 mm de diamètre, en rotation à 360 rpm et sur lequel était appliquée une force de 390 N. Pour chaque dépôt, trois essais de perforation ont été réalisés avec un temps de perforation de 10 secondes et trois autres avec un temps de perforation de 300 secondes afin d'évaluer la variation de la résistance en fonction du temps. La profondeur de chaque perforation a été mesurée en utilisant une jauge de profondeur Mitutoyo avec une sensibilité de 1 μ m. Pour chaque perforation, un nouveau foret a été utilisé afin d'éviter la variation de la capacité de coupe par usure de l'outil.

Les conditions de coupure et d'abrasion produites par le foret sur le dépôt permettent d'évaluer l'effet de certaines caractéristiques du dépôt dont l'effet sur leur comportement tribologique n'a pas été clairement défini avec les essais d'usure par contact élastique de type sphère sur disque.

II.2.2.5 L'état de surface des dépôts

La rugosité de la surface des dépôts avant et après polissage, ainsi que la profondeur et la surface des sillons formés au cours du frottement par le passage de la bille antagoniste d'alumine sur l'échantillon, après les 20.000 cycles (cf. Figure II-6), ont été déterminées à partir d'une dizaine de mesures avec un profilomètre de type Taylor Hobson SURTRONIC 25, en utilisant le logiciel Mountain Surface 3D.

Le taux d'usure a été calculé selon l'Équation 58.

$$T.U = \frac{\text{volume d'usure}}{\text{charge} \times \text{distance parcourue}} = \frac{S_T 2 \pi r_f}{P 2 \pi r_f N_c 1000} = \frac{S_T}{P N_c 1000} \quad (\text{Équation 58})$$

T.U. est le taux d'usure [$\text{mm}^3/\text{N.m}$], r_f est le rayon de frottement de la bille sur le disque [mm], S_T est la surface du sillon [μm^2], P est la charge normale appliquée [N] et N_c est le nombre de cycles effectué lors de l'essai.

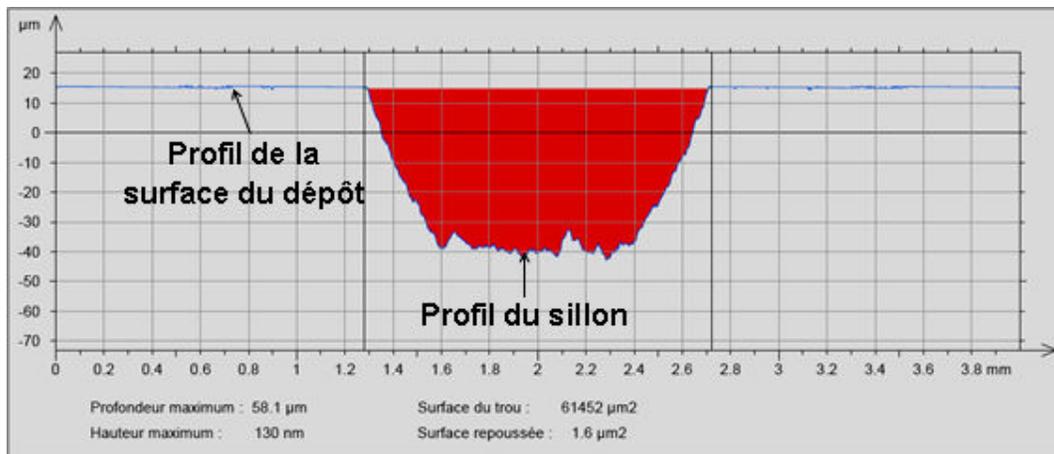


Figure II-6. Profil et caractéristiques physiques mesurées sur le sillon d'usure.

II.3. MATERIAUX DE DEPART

Le matériau de départ utilisé dans cette étude est un composite alumine – oxyde de titane avec deux types de mise en forme : sous forme de cordons et sous forme de poudres. Pour les deux types de mises en forme, deux compositions chimiques ont été utilisées, une composition hypoeutectique, contenant 13 % en masse de TiO_2 et une composition hyper eutectique contenant 45 % en masse de TiO_2 . Deux types de poudres de composition hypo eutectique ont été utilisés, des poudres micrométriques et des particules nanométriques agglomérées en particules micrométriques. Les poudres micrométriques fournies par Saint Gobain (France) ont été élaborées par fusion et broyage et deux tailles de particules ont été utilisées 5 – 30 μm et 15 – 45 μm pour les deux compositions. Concernant les poudres nanométriques agglomérées deux poudres de fournisseurs différents (milliDyne-Finlande et Inframat-USA) ont été testées. Ces poudres ont été élaborées par mélange des deux types de particules nanométriques Al_2O_3 et TiO_2 en quantités adéquates puis atomisées. La granulométrie des particules nanométriques de départ était comprise entre 200 et 500 nm pour les poudres milliDyne et entre 50 et 500 nm pour celles d’Inframat.

Les cordons également fournis par Saint Gobain ont été réalisés à partir des poudres micrométriques décrites précédemment auxquelles un liant a été ajouté pour les mettre en forme.

Le Tableau II-1 résume les différentes poudres et cordons utilisés.

Tableau II-1. Caractéristiques générales et références des matériaux de départ.

Mise en forme des matériaux de départ	Structure des matériaux de départ	Taille [μm]	Références des matériaux de départ	
			Hypoeutectique Al_2O_3 -13 % TiO_2	Hypereutectique Al_2O_3 -45 % TiO_2
poudre	micrométrique	15 - 45	Saint Gobain SG-106 TM	Saint Gobain SG-108 TM
		5 - 30	Saint Gobain SG-107 TM	Saint Gobain SG-109 TM
	nanométrique agglomérée	--	Neoxid A 103 TM	--
		--	S2613S Nanox TM	--
cordon	micrométrique	--	Corindon Ti-Elite TM	Corindon Ti-Tex TM

II.3.1 Composition chimique

Le Tableau II-2 présente la composition chimique des matériaux de départ, déterminée par fluorescence de rayons X par longueur d'onde dispersive (WD-XRF). Les poudres de Saint Gobain de référence commerciale SG-106TM, SG-107TM, la poudre milliDyne de référence Neoxid A103TM

et celle d'Inframat de référence S2613S NanoxTM, ainsi que le cordon Saint Gobain de référence Corindon Ti-EliteTM ont une composition chimique correspondant au système hypo eutectique Al₂O₃ ± 13% en masse de TiO₂ (notée AT-13). Les poudres de Saint Gobain de référence SG-108TM, SG-109TM et le cordon et Corindon Ti-TexTM ont une composition chimique hyper eutectique d'Al₂O₃ ± 45% en masse de TiO₂ (notée AT-45), proche du point eutectique du système alumine- oxyde de titane (cf. Figure I-39). Les autres oxydes détectés par analyse chimique correspondent aux impuretés présentes dans ces matériaux et dues à leur origine minérale.

Tableau II-2. Analyse chimique des poudres et des cordons utilisés pour l'élaboration des dépôts.

références des matériaux de départ	analyse chimique (% massique)				
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	CeO ₂	autres oxydes
SG-106 TM	83,95 ± 0,18	15,26 ± 0,18	0,26 ± 0,01	--	0,53
SG -107 TM	84,74 ± 0,20	14,32 ± 0,18	0,39 ± 0,02	--	0,55
Neoxid A 103 TM	84,42 ± 0,20	15,23 ± 0,18	--	--	0,35
S2613S Nanox TM	75,03 ± 0,22	12,41 ± 0,16	6,19 ± 0,12	5,64 ± 0,12	0,73
Corindon Ti-Elite ^{TM*}	87,18 ± 0,17	11,83 ± 0,16	--	--	0,99
SG -108 TM	50,27 ± 0,25	47,68 ± 0,25	0,66 ± 0,03	--	1,39
SG -109 TM	55,19 ± 0,25	43,14 ± 0,25	0,45 ± 0,02	--	1,22
Corindon Ti-Tex ^{TM*}	54,42 ± 0,25	43,63 ± 0,25	--	--	1,95

* Cordon céramique flexible.

Dans le Tableau II-2, la colonne « autres oxydes » correspond principalement aux oxydes SiO₂, V₂O₅, CaO, Fe₂O₃ et leur écart type est environ de 0,034%.

Remarquons que la poudre Al₂O₃-TiO₂ S2613S NanoxTM contient une quantité non négligeable de ZrO₂ et de CeO₂, respectivement 6,19% et 5,64% en masse. Selon le fabricant, l'ajout de ces oxydes permettrait d'augmenter la ténacité à la fracture.

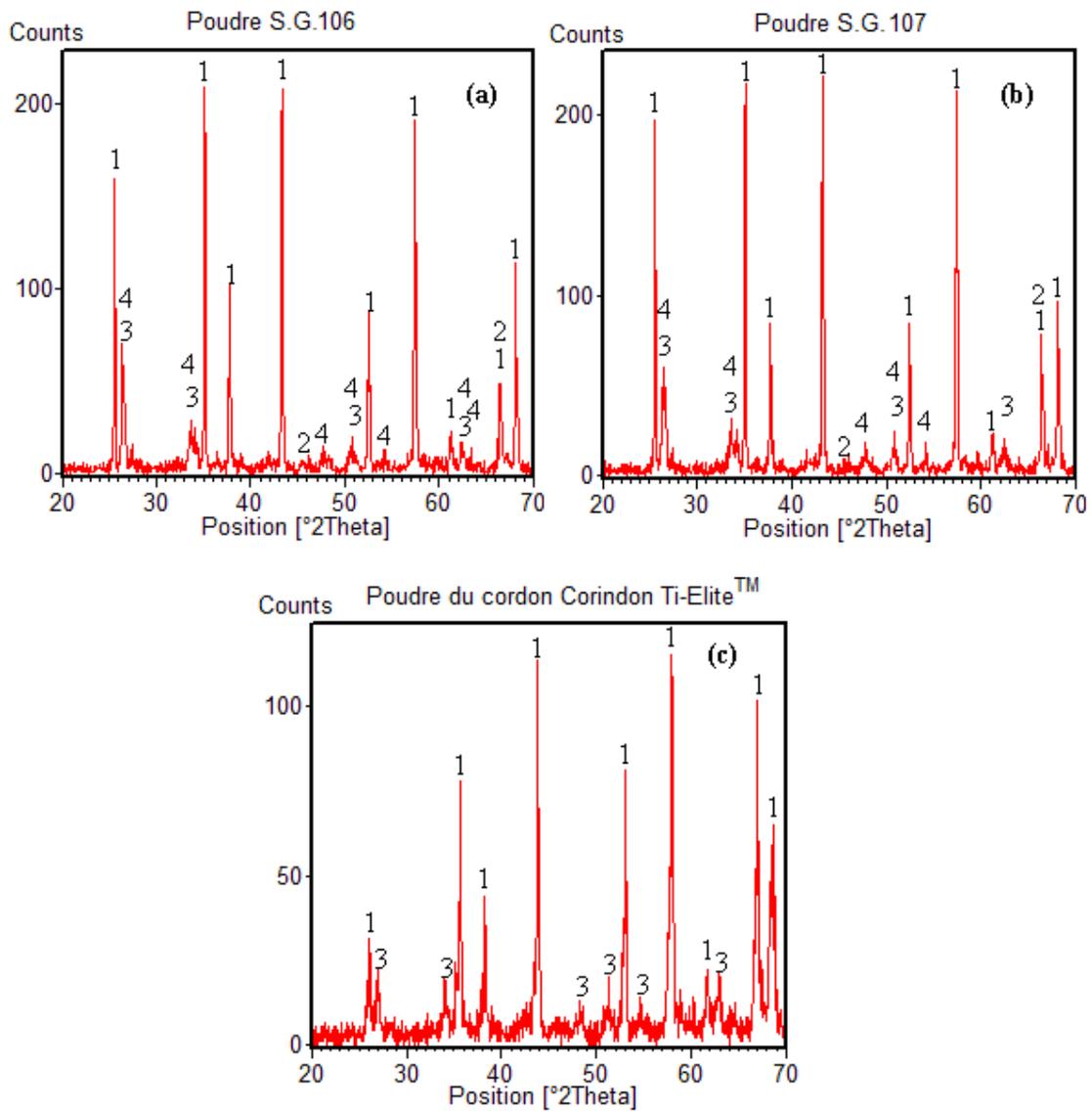
II.3.2 Détermination des phases

Les poudres SG-106TM, SG-107TM et le cordon Corindon Ti-EliteTM de composition hypo eutectique, sont principalement constituées d'alumine α (Al₂O₃-α) et de titanate d'aluminium (Al₂TiO₅), avec une faible quantité (< à 3 % en masse) d'alumine γ (Al₂O₃-γ) et de titanate d'aluminium (Al₆Ti₂O₁₃) (cf. Tableau II-3 et Figure II-7).

Les poudres milliDyne Neoxid A-103TM et Inframmat S2613S NanoxTM sont constituées principalement par l' α -Al₂O₃ et TiO₂ (Rutile). Dans la poudre Neoxid A-103TM une faible quantité ($\approx 0,1$ %) de TiO₂ (anatase), a été trouvée, alors que dans le poudre Inframmat S2613S NanoxTM les phases ZrO₂ (Cubique), ZrO₂ (Monoclinique) et Ce_{0,5}O₂Zr_{0,5} ont été trouvées en quantités non négligeable (≈ 1 à 4 %) . (cf. Tableau II-3 et Figure II-8).

Tableau II-3. Analyse quantitative des phases présentes dans les matériaux de départ.

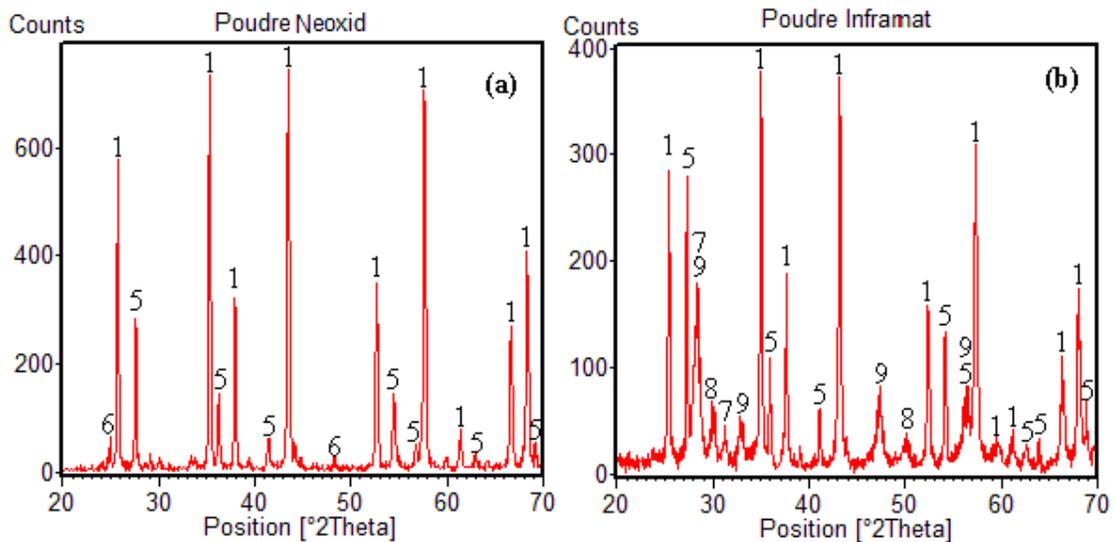
Système hypoeutectique (AT-13)			Système hypereutectique (AT-45)		
Code échantillon	Analyse des phases		Code échantillon	Analyse des phases	
	Phases	% massique		Phases	% massique
SG-106 TM	Al ₂ O ₃ - α	78,8 \pm 2,5	SG-108 TM	Al ₂ TiO ₅	51,4 \pm 2,6
	Al ₂ TiO ₅	19,5 \pm 1,0		Al ₆ Ti ₂ O ₁₃	40,4 \pm 2,4
	Al ₆ Ti ₂ O ₁₃	0,9 \pm 0,5		Al ₂ O ₃ - α	6,2 \pm 0,7
	Al ₂ O ₃ - γ	0,8 \pm 0,4		TiO ₂ (rutile)	2,0 \pm 0,4
SG-107 TM	Al ₂ O ₃ - α	73,5 \pm 1,5		SG-109 TM	Al ₆ Ti ₂ O ₁₃
	Al ₂ TiO ₅	22,9 \pm 1,0	Al ₂ TiO ₅		33,1 \pm 1,8
	Al ₆ Ti ₂ O ₁₃	2,7 \pm 0,6	Al ₂ O ₃ - α		2,8 \pm 0,4
	Al ₂ O ₃ - γ	0,9 \pm 0,4	TiO ₂ (rutile)		0,9 \pm 0,2
Neoxid A103 TM	Al ₂ O ₃ - α	88,9 \pm 1,7	Corindon Ti- Tex TM	Al ₂ TiO ₅	65,8 \pm 2,6
	TiO ₂ (rutile)	11,1 \pm 0,3		Al ₆ Ti ₂ O ₁₃	34,2 \pm 1,9
	TiO ₂ (Anatase)	0,1 \pm 0,1			
S2613S Nanox TM	Al ₂ O ₃ - α	78,1 \pm 2,2			
	TiO ₂ (rutile)	13,0 \pm 0,5			
	Ce _{0,5} O ₂ Zr _{0,5}	4,1 \pm 0,1			
	ZrO _{2M}	2,5 \pm 0,2			
	Al ₂ TiO ₅	1,2 \pm 0,2			
	ZrO _{2C}	1,1 \pm 0,1			
Corindon Ti-Elite TM	Al ₂ O ₃ - α	76,2 \pm 3,9			
	Al ₂ TiO ₅	22,1 \pm 2,1			
	Al ₆ Ti ₂ O ₁₃	1,7 \pm 0,3			



1. $Al_2O_3-\alpha$. 2. $Al_2O_3-\gamma$. 3. Al_2TiO_5 . 4. $Al_6Ti_2O_{13}$.

Figure II-7. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres micrométriques et du cordon de composition hypoeutectique (AT-13):

(a) poudre SG-106TM (b) poudre SG-107TM (c) cordon Corindon Ti-EliteTM

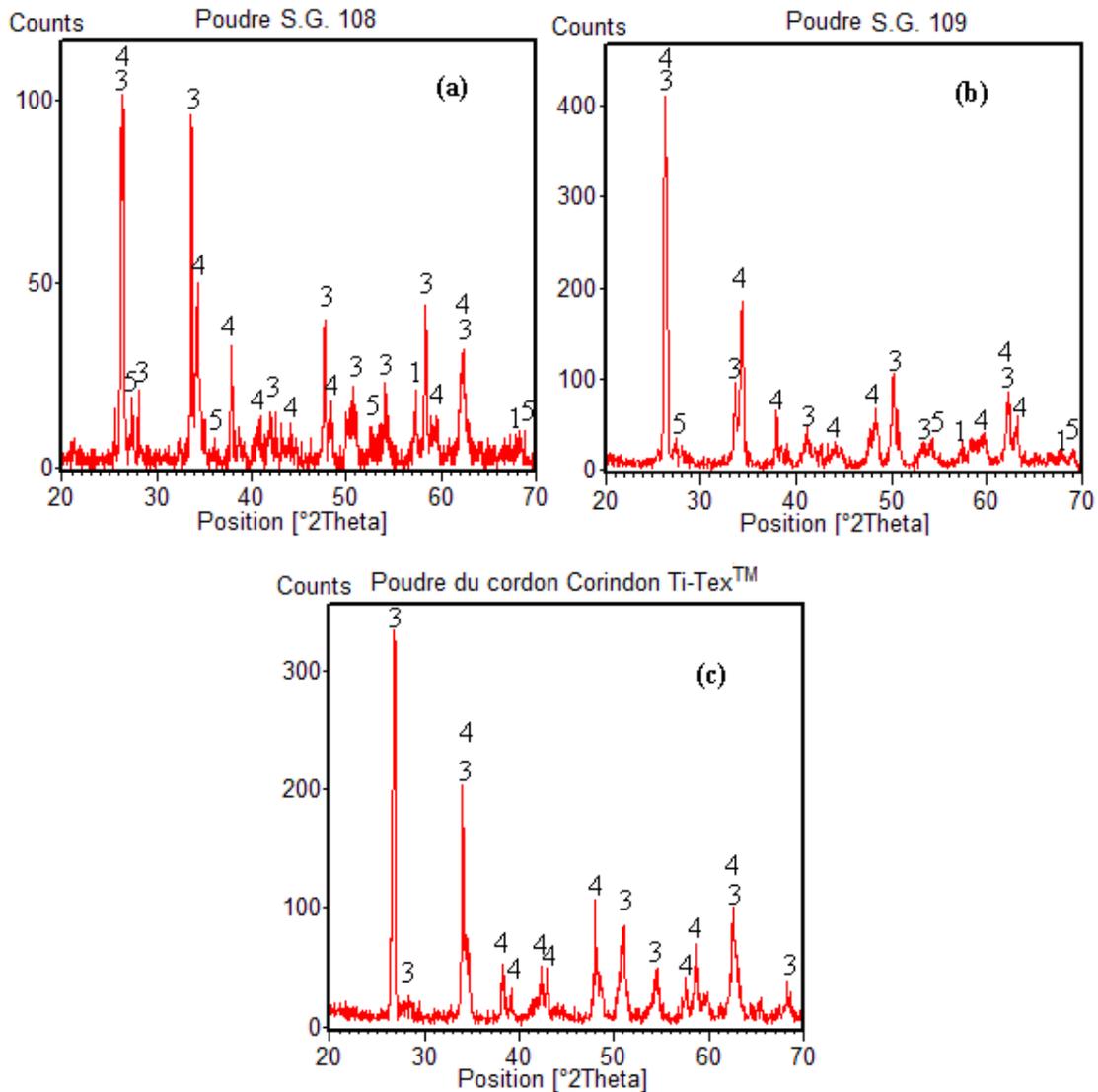


1. $Al_2O_3-\alpha$. 5. TiO_2 (Rutile). 6. TiO_2 (Anatase). 7. ZrO_2 (M). 8. ZrO_2 . 9. $Ce_{0,5}O_2Zr_{0,5}$

Figure II-8. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres nano agglomérées de composition hypoeutectiques (AT-13):

(a) poudre Neoxid A 103TM (b) poudre S2613S NanoxTM

Les poudres SG-108TM, SG-109TM et le cordon Corindon Ti-TexTM de composition hyper eutectique (AT-45), sont constituées principalement par les titanates d'aluminium Al_2TiO_5 et $Al_6Ti_2O_{13}$ (cf. Tableau II-3). Les poudres contenaient également de faibles quantités des phases $Al_2O_3-\alpha$, TiO_2 (Rutile) et TiO_2 (Anatase) (cf. Figure II-9).



1. $Al_2O_3-\alpha$. 3. Al_2TiO_5 . 4. $Al_6Ti_2O_{13}$. 5. TiO_2 (Rutile). 6. TiO_2 (Anatase).

Figure II-9. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres micrométriques et du cordon de composition hypereutectique (AT-45):

(a) poudre SG-108™ (b) poudre SG-109™ (c) cordon Corindon Ti Tex™

II.3.3 Morphologie des particules

Les particules des poudres SG-106™, SG-107™ et celles du cordon Corindon Ti-Elite™, ont une structure micrométrique avec des plans de fracture et des pores sur leur surface (cf. Figure II-10), typiques de matériaux soumis à un processus de fusion, puis par la suite à une réduction de la taille par broyage.

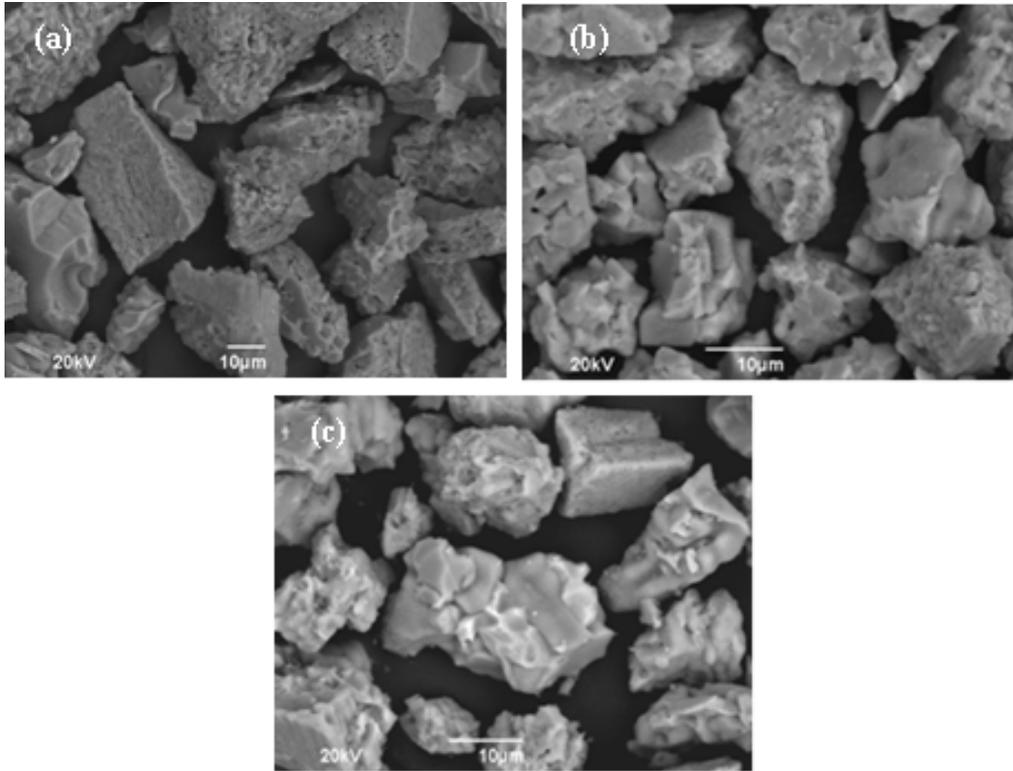


Figure II-10. Morphologie des particules des poudres micrométriques et du cordon de composition hypo eutectique (AT-13):

(a) poudre SG-106TM (b) poudre SG-107TM (c) cordon Corindon Ti-EliteTM

Les poudres Neoxid A 103TM et S2613S NanoxTM sont constituées par des particules nanométriques agglomérées en particules sphériques de taille micrométrique (cf. Figure II-11). Remarquons que la poudre S2613S NanoxTM présente de nombreuses particules nanométriques de formes irrégulières probablement dues à une faible agglomération.

Les particules des poudres SG-108TM, SG-109TM et du cordon Corindon Ti-TexTM de composition hyper eutectique (AT-45) ont une taille micrométrique et une morphologie irrégulière similaire aux particules micrométriques de composition AT-13 (cf. Figure II-12).

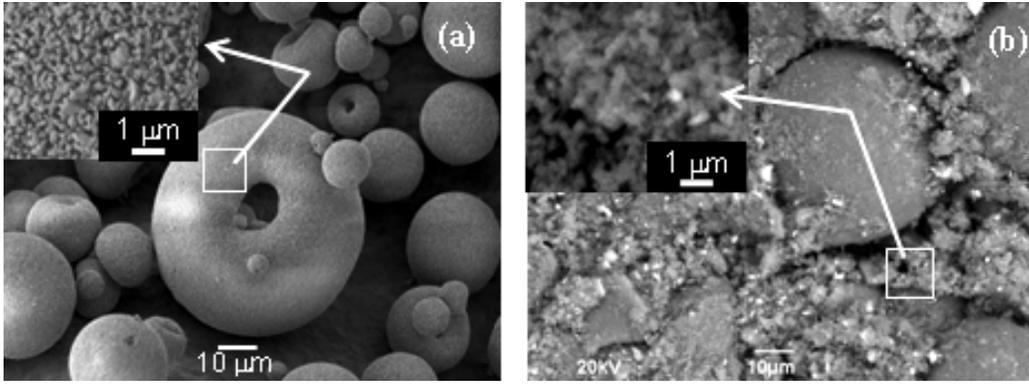


Figure II-11. Morphologie des poudres de particules nanométriques agglomérées de composition hypo eutectique (AT-13):

(a) poudre Neoxid A-103TM

(b) poudre S2613S NanoxTM

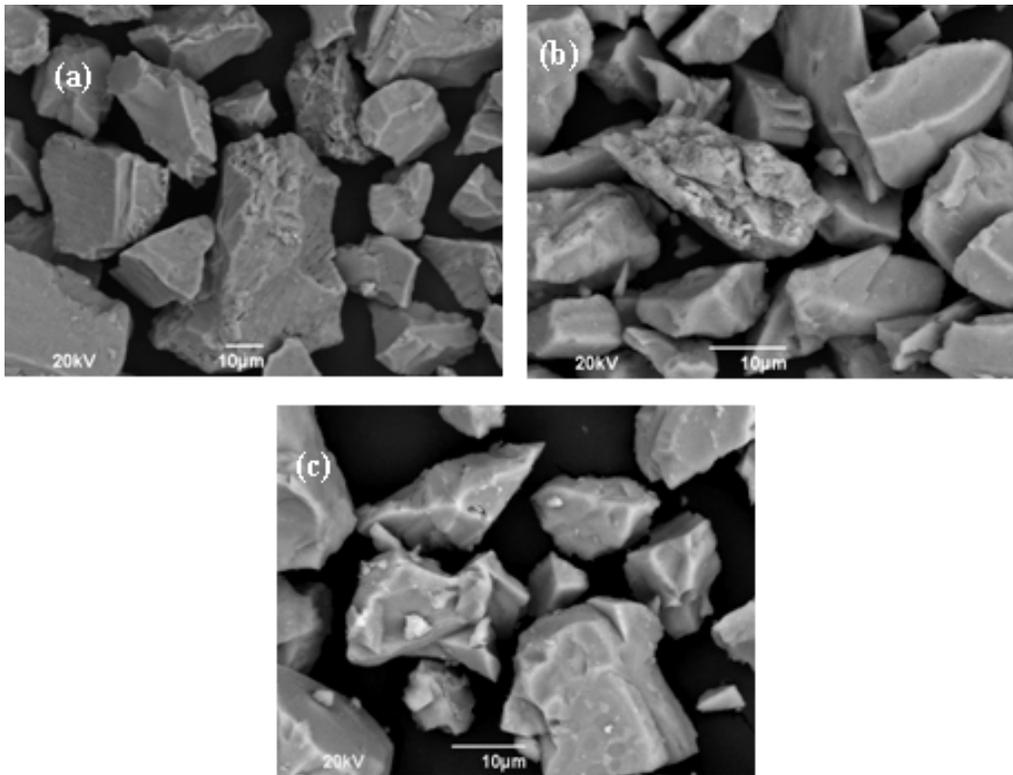


Figure II-12. Morphologie des particules des poudres micrométriques et du cordon de composition hype reutectique (AT-45) :

(a) poudre SG-108TM

(b) poudre SG-109TM

(c) cordon Corindon Ti-TexTM

II.3.4 Distribution granulométrique des particules

Les particules des poudres SG-106TM, SG-107TM, SG-108TM et SG-109TM, ainsi que celles des cordons Corindon Ti-EliteTM et Corindon Ti-TexTM, ont une distribution en taille de particules

micrométrique. Le Tableau II-4 et les Figure II-13 et Figure II-14 présentent la distribution en volume de la taille des particules de ces matériaux.

Tableau II-4. Distribution en taille des particules des matériaux de départ.

Référence des matériaux de départ	Taille des particules (μm)			
	$d_{10\%}$	$d_{50\%}$	$d_{90\%}$	d_{moyen}
SG-106 TM	13,03	28,47	41,20	27,65
SG-107 TM	6,26	15,49	22,06	14,93
Neoxid A103 TM	2,88	20,60	45,52	23,91
S2613S Nanox TM	0,50	1,30	10,20	1,70
Corindon Ti Elite TM	9,82	16,32	29,32	22,55
SG-108 TM	15,88	27,20	39,76	27,43
SG-109 TM	8,85	15,66	22,35	15,49
Corindon Ti-Tex TM	9,38	17,11	34,04	27,06

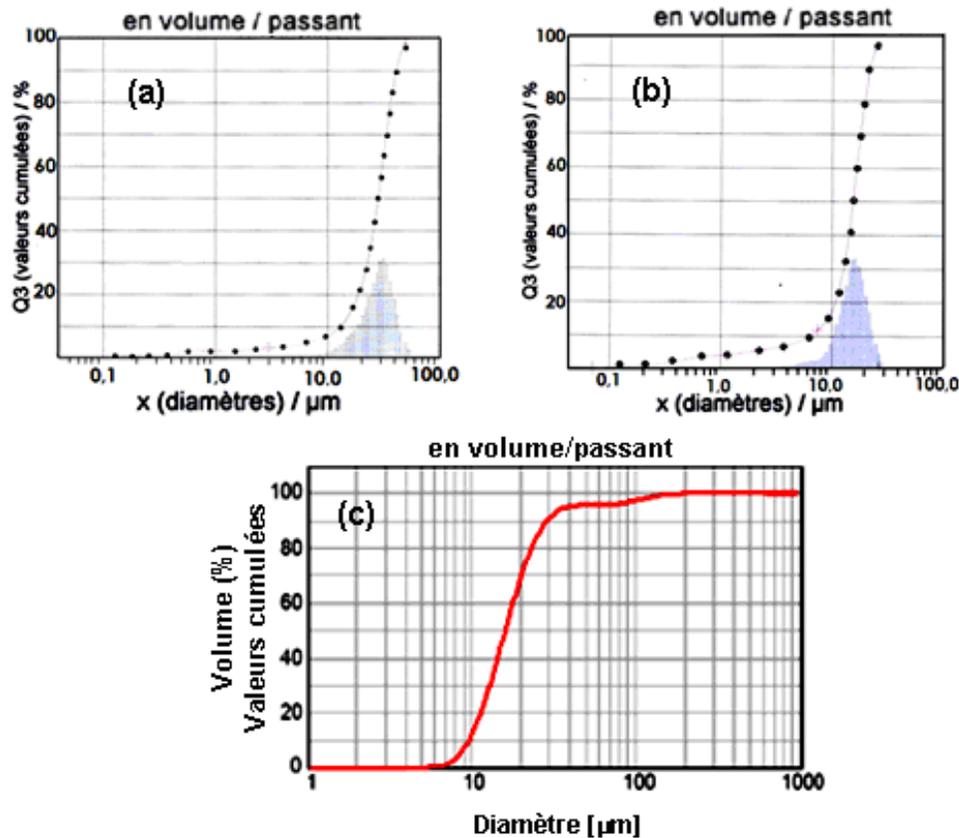


Figure II-13. Distribution en volume de la taille de particules des poudres micrométriques et du cordon de composition hypo eutectique (AT-13):

(a) poudre SG-106TM (b) poudre SG-107TM (c) cordon Corindon Ti-EliteTM

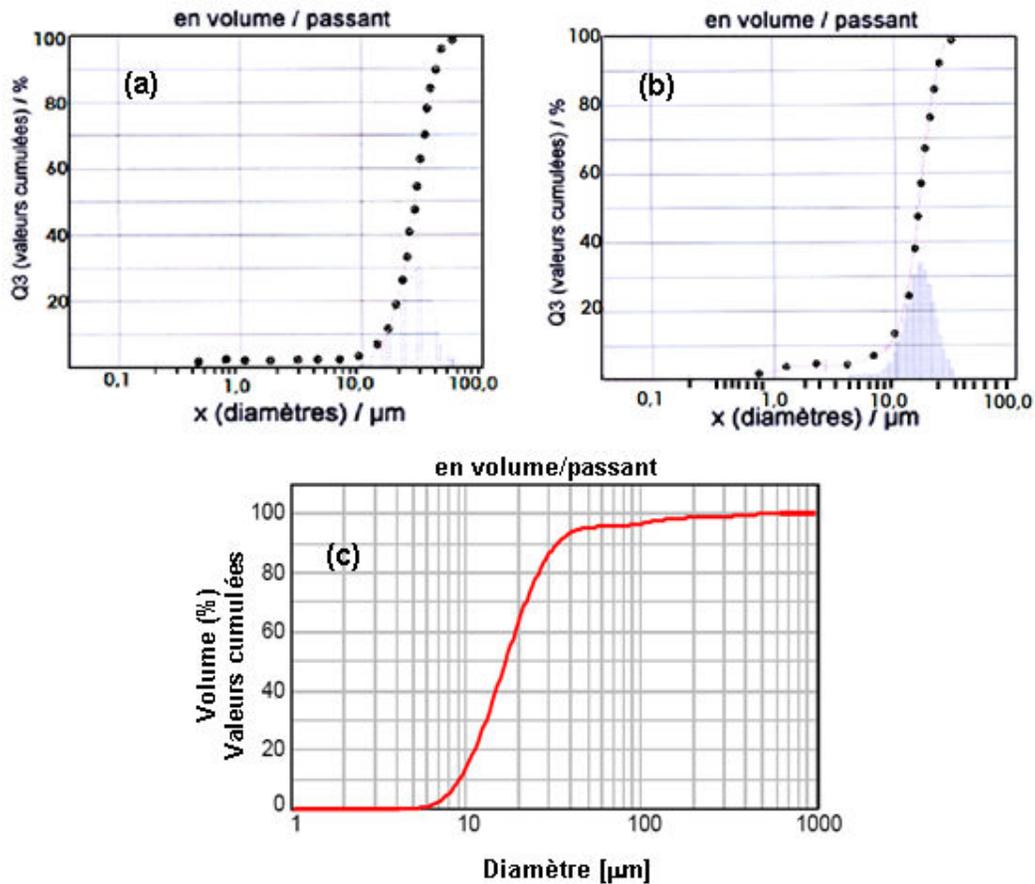


Figure II-14. Distribution en volume de la taille de particules des poudres micrométriques et du cordon de composition hyper eutectique (AT-45):

(a) poudre SG-108TM (b) poudre SG-109TM (c) cordon Corindon Ti-TeXTM

La poudre Neoxid A103TM a une distribution en taille des particules agglomérées comprise entre 3 et 45 μm (cf. Tableau II-4). Cependant, il est important de remarquer que ces valeurs correspondent au diamètre en volume cumulé entre 10 et 90 % des particules (

Figure II-15 a), sans avoir pris en compte le diamètre des particules plus petites qui correspondent à 10 % du volume total et des particules plus grosses qui correspondent aussi à 10 % du volume total. Le diagramme de distribution en fréquences (

Figure II-15 b) présente 2 pics, l'un d'ordre nanométrique avec un diamètre en volume compris entre 250 nm et 2 μm , ce qui correspond aux particules qui ont été des agglomérées et un deuxième pic, d'ordre micrométrique avec un diamètre moyen de 24 μm .

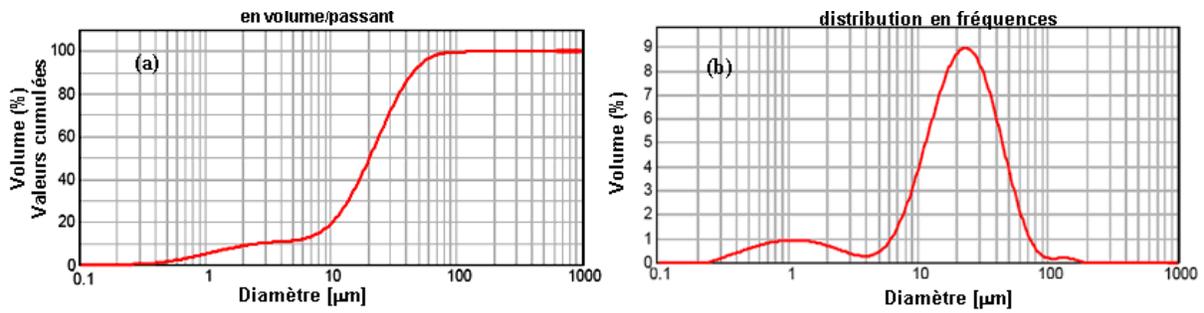


Figure II-15. Distribution en taille de particules de la poudre Neoxid A103TM.

(a) Distribution cumulée (b) Distribution en fréquences

La distribution en taille de particule de la poudre S2613S NanoxTM varie entre 50 nm et 10 μm (cf. Figure II-16 a), Dans la distribution en fréquences (cf. Figure II-16 b) un pic entre 35 et 300 nm, un second entre 300 et 850 nm. et un troisième entre 1 et 2 μm ont été détectés, ce qui montre que la poudre est fortement des agglomérées.

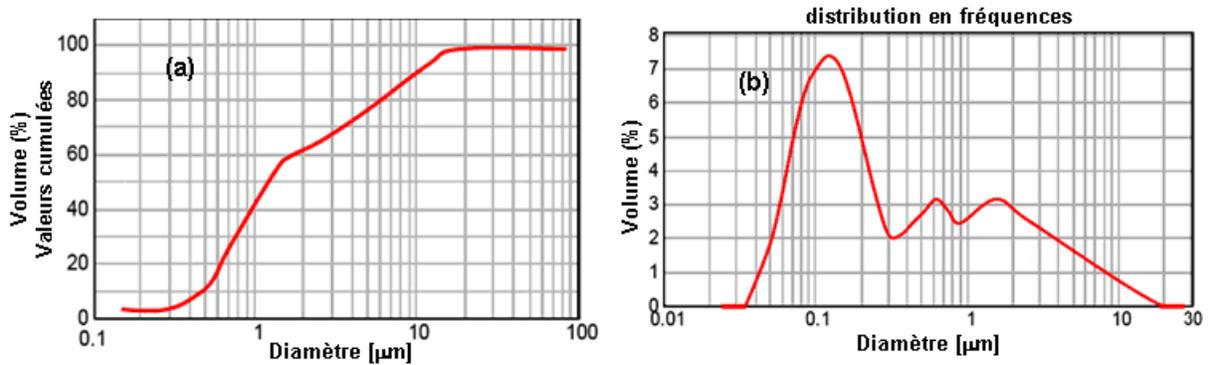


Figure II-16. Distribution en taille de particules de la poudre S2613S NanoxTM :

(a) distribution cumulée (b) distribution en fréquences

II.3.5 Les substrats

Les substrats utilisés dans cette étude sont en acier XC38 dont la composition chimique est donnée dans le Tableau II-5. Ils sont en forme de disques avec un diamètre de 40 ou 50 mm et une épaisseur de 5mm.

Tableau II-5. Composition chimique de l'acier utilisé pour les substrats.

	Eléments (autres que Fe)	Fe	C	Mn	Cr	Ni	Si	Cu	S	P	Mo	Al
Teneurs (%)	XC38	bal.	0,38	0,66	0,21	0,02	0,27	0,22	0,02	0,015	0,02	0,06

Préalablement à l'élaboration des dépôts, les substrats ont été sablés avec du corindon de 400 μm de diamètre sous une pression de 0,6 MPa afin de produire une surface rugueuse ($R_a 4,1 \pm 0,9 \mu\text{m}$), cf. Figure II-17. Puis ils ont été nettoyés dans un bain d'acétone avec l'assistance d'ultrasons pour éliminer les résidus de sablage et obtenir une meilleure adhérence entre le dépôt et le substrat.

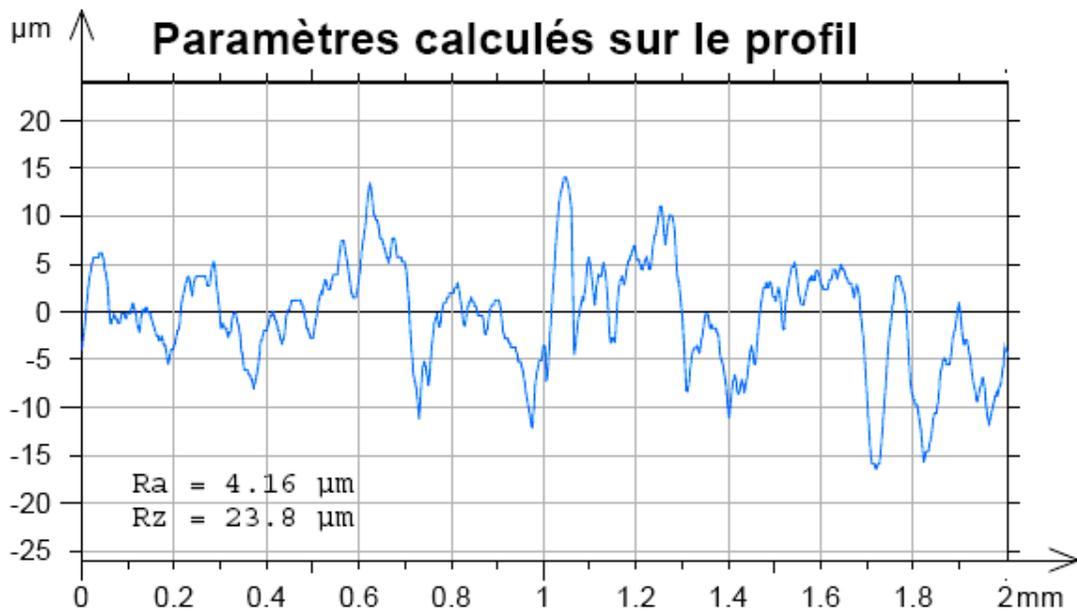


Figure II-17. Profil caractéristique de la rugosité superficielle des substrats après le sablage

II.4. LES PARAMETRES DE PROJECTION

II.4.1 Les paramètres de projection par plasma

Le gaz plasmagène utilisé pour l'élaboration des dépôts était un mélange d'argon et d'hydrogène avec un débit de 45/15 L/mn. L'intensité de courant utilisé était comprise entre 400 et 600 ampères conduisant à une tension variant entre 67 et 54 volts pour une tuyère de 7 mm de diamètre interne (cf. Tableau II-6). Avant la projection, les substrats ont été préchauffés par le jet de plasma jusqu'à une température de surface de 300 °C et maintenus à cette température pendant le tir. L'ensemble des dépôts élaborés à partir de poudres a été réalisé avec un débit de poudre de 30 g/mn injecté à l'intérieur ou à l'extérieur de la tuyère dans le jet plasma en utilisant de l'argon comme gaz porteur. La distance de tir entre la sortie de tuyère et le substrat était fixée à 100 mm. Le Tableau II-6 regroupe pour chaque type d'essais la codification des dépôts obtenus, la poudre utilisée pour les réaliser et les principales caractéristiques de projection non constantes

Tableau II-6. Conditions de projection plasma utilisant des poudres comme matériau de départ.

Référence de la poudre projetée	Code échantillon	Débit de gaz porteur des poudres [L/mn]	Type d'injection	Courant [A]	Tension [V]	Durée d'élaboration du dépôt [min]
SG - 106	A-SG _g -E5	5	Externe	500	54	10
	A-SG _g -E6	6		600	55	5
	A-SG _g -I4	6	Interne	400	57	9,4
	A-SG _g -I5	5		500	55	10
SG - 107	A-SG _f -E5	7	Externe	500	61	5
	A-SG _f -E6	7		600	54	5
	A-SG _f -I4	7	Interne	400	59	7
	A-SG _f -I5	9		500	57	7
SG - 108	B-SG _g -E5	6	Externe	500	54	5
	B-SG _g -E6	6		600	54	5
	B-SG _g -I4	6	Interne	400	56	10
	B-SG _g -I5	6		500	58	10
SG - 109	B-SG _f -E5	7	Externe	500	58	5
	B-SG _f -E6	7		600	61	5
	B-SG _f -I4	7	Interne	400	61	7
	B-SG _f -I5	9		500	59	7
Neoxid A-103	A-M _N -E5	5	Externe	500	63	4
	A-M _N -E6	5		600	60	5
S2613S NanoX™	A-I _N -E5	5	Externe	500	68	3,5
	A-I _N -E6	5		600	66	5

Les conditions de projection (débit de gaz plasmagène et porteur de la poudre, intensité de courant, distance de tir et type d'injection) ont été établies à partir des résultats préalablement obtenus au Laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges.

Pour faciliter la lecture des essais, la codification des dépôts a été établie de la façon suivante :

- ✓ Le premier caractère du code représente leur composition chimique (A pour les dépôts réalisés avec les compositions hypo eutectiques et B pour ceux réalisés avec les compositions hyper eutectiques).
- ✓ Les caractères suivants représentent le type de poudre utilisée (SG pour Saint Gobain, M pour Millidyne et I pour Inframmat). L'indice représente la taille des particules (f et g représentent respectivement les particules micrométriques de taille fine et grosse et l'indice N représente les particules nanométriques agglomérées).
- ✓ Les deux derniers caractères représentent les conditions d'injection des poudres (E pour les dépôts élaborés par injection externe des poudres et I pour ceux obtenus par injection interne). Le numéro représente l'intensité de courant (4, 5 et 6 respectivement pour 400, 500 et 600 ampères).

Le débit du gaz porteur des poudres a été ajusté selon la granulométrie et la densité massique de celles-ci de façon à ce que leurs trajectoires soient déviées de 3 à 4 degrés par rapport à l'axe du jet plasma. Il a été déterminé par projection préalable des poudres sur une plaque par mesure de la déviation de l'écrasement des particules sur le substrat par rapport à l'axe du jet plasma (cf. ligne de référence sur la Figure II-18).

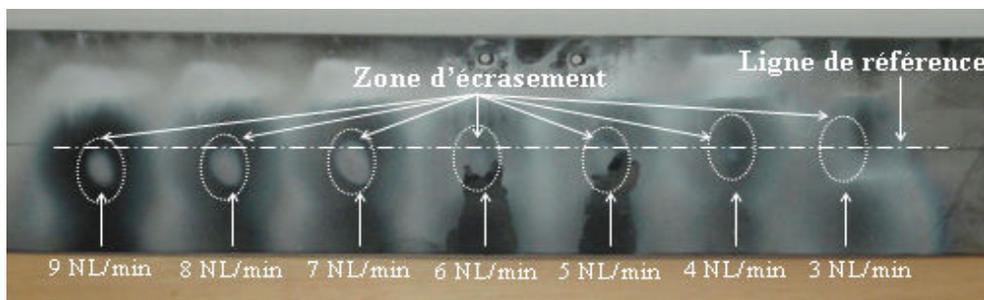


Figure II-18. Position de l'impact des particules selon le débit de gaz porteur.

Le débit d'air utilisé pour limiter le flux thermique arrivant sur les échantillons était de 10 m³/h, alors que celui appliqué pour contrôler la température de surface des substrats et des dépôts en construction était comprise entre 15 et 17 m³/h (cf. Figure II-2 b).

II.4.2 Les paramètres de projection par flamme oxyacétylénique

II.4.2.1 Paramètres de projection des cordons

Des dépôts d'alumine oxyde de titane élaborés par projection flamme à partir des cordons Corindon Ti-EliteTM (Al₂O₃ ± 12% en masse de TiO₂) et Corindon Ti-TextileTM (Al₂O₃ ± 45% en masse de TiO₂) ont été réalisés selon les paramètres de projection, indiqués par Saint Gobain (le fabricant de ces matériaux) et résumés dans le Tableau II-7.

Tableau II-7. Conditions de projection flamme des cordons.

Paramètres de projection	Cordon Corindon Ti-Elite TM	Cordon Corindon Ti-Textile TM
pression d'oxygène	4,3.10 ⁵ Pa	
pression d'acétylène	1,4.10 ⁵ Pa	
pression d'air	5.10 ⁵ Pa	
débit d'oxygène	45 L/mn	
débit d'acétylène	26 L/mn	
distance de projection*	10 cm	
vitesse d'avancement du cordon	40 cm/mn	

* La distance de projection a été contrôlée manuellement

Après le tir, les dépôts ont été refroidis par un jet d'air sous-haute pression (5.10⁵ Pa) cf. Figure II-3 a. Les dépôts élaborés à partir des cordons Corindon Ti-EliteTM et Corindon Ti-TextileTM ont été codifiés respectivement par A-SG_F-F_C et B-SG_F-F_C. Les deux derniers caractères du code représentent le type de projection (F_C pour projection flamme à partir des cordons céramiques).

I.4.2.2 Paramètres de projection des poudres

Les poudres SG-107TM (Al₂O₃ ±13 % TiO₂) et SG-109TM (Al₂O₃ ± 45 % TiO₂) ont également été projetées par flamme oxyacétylénique en utilisant les paramètres choisis à partir des résultats optimisés des essais d'adhérence (qui est un des paramètres critiques pour la performance des dépôts céramiques élaborés par flamme oxyacétylénique sur substrats métalliques) préalablement

réalisés au Laboratoire GIPIMME de l'Université d'Antioquia. Les paramètres de projection sont résumés dans le Tableau II-8.

Tableau II-8. Conditions de projection flamme des poudres.

Paramètres de projection	SG-107TM	SG-109TM
pression d'oxygène	3.10 ⁵ Pa	
pression d'acétylène	0,8.10 ⁵ Pa	
pression d'air	2.10 ⁵ Pa	
débit d'oxygène	37,3 L/mn	
débit d'acétylène	20,7 L/mn	
distance de projection	75 mm	

Avant la projection, les substrats ont été préchauffés par la flamme oxyacétylénique jusqu'à une température de surface de 150 °C et maintenus à cette température lors du tir. Un débit de poudre de 25 g/mn a été utilisé. Après la projection des poudres les dépôts obtenus ont été refroidis par un jet d'air de 2.10⁵ Pa (cf. Figure II-4 a). Les deux derniers caractères du code représentent le type de projection (F_P pour projection flamme à partir des poudres Saint Gobain SG-107TM et SG-109TM).

III. LES DÉPÔTS $Al_2O_3-TiO_2$

III.1. CARACTERISATION PHYSIQUE

III.1.1 Caractérisation physique des dépôts $Al_2O_3-TiO_2$ élaborés par plasma

L'épaisseur et la rugosité superficielle des dépôts élaborés par projection plasma sont influencées par des paramètres opératoires tels que le temps de projection et l'énergie transférée aux particules en vol. Dans le cas des dépôts élaborés par plasma, le paramètre CPSP (Critical Plasma Spray Parameters), défini par l'Équation 59, peut être choisi comme l'un des paramètres représentatifs de l'énergie du jet de plasma.

$$CPSP = \frac{V I}{f} \quad (\text{Équation. 59})$$

Où V est la tension [V], I est l'intensité [A] et f est le débit de gaz plasmagène primaire [normaux pieds cubiques par heure], unité choisie afin de comparer nos résultats avec ceux déjà publiés.

Le Tableau III-1 présente les caractéristiques physiques des dépôts $Al_2O_3-TiO_2$ élaborés par projection plasma en fonction de la taille des particules projetées, du paramètre CPSP et de l'enthalpie du jet plasma.

L'enthalpie du jet de plasma calculée à partir de l'énergie libérée par la dissociation et l'ionisation des gaz plasmagènes peut être également un paramètre représentatif de la source de chaleur. Dans cette étude, ces valeurs de l'enthalpie du jet plasma à la sortie de la tuyère ont été calculées en utilisant le logiciel Jets & Poudres à partir des données du Tableau II-6 en tenant compte que le gaz plasmagène utilisé était un mélange d'argon et d'hydrogène de 45/15 L/mn respectivement et en assumant que l'efficacité de l'énergie électrique appliquée pour produire le jet est de 50 %.

Tableau III-1. Caractéristiques physiques des dépôts Al_2O_3 - TiO_2 élaborés par plasma.

Composition chimique du dépôt	Code échantillon	Taille des particules [μm]	Enthalpie MJ/kg	CPSP	Durée d'élaboration du dépôt [min]	Rugosité Ra [μm]	Épaisseur [μm]
Hypoeutectique	A-SG _g -E5	13-41	10,8	283	10	6,5 ± 0,9	2000 ± 20
	A-SG _g -E6		13,2	346	5	5,6 ± 0,8	1026 ± 11
	A-SG _g -I4		9,1	239	9,4	8,5 ± 0,8	1017 ± 31
	A-SG _g -I5		11,0	288	10	7,8 ± 1,3	563 ± 19
	A-SG _f -E5	6-22	12,1	318	5	3,6 ± 0,3	1014 ± 31
	A-SG _f -E6		13,0	340	5	3,3 ± 0,4	978 ± 10
	A-SG _f -I4		9,5	247	7	5,2 ± 0,4	201 ± 13
	A-SG _f -I5		11,4	299	7	4,6 ± 0,4	202 ± 9
	A-M _N -E5	3-45	12,6	330	4	6,5 ± 0,6	604 ± 9
	A-M _N -E6		14,4	377	5	9,0 ± 0,9	1231 ± 24
	A-I _N -E5	0,5-10	13,6	356	3,5	9,2 ± 0,6	685 ± 20
A-I _N -E6	15,9		415	5	9,4 ± 0,6	1099 ± 42	
Hypereutectique	B-SG _g -E5	16-40	10,8	283	5	5,3 ± 0,5	931 ± 13
	B-SG _g -E6		13,0	340	5	4,9 ± 1,0	904 ± 24
	B-SG _g -I4		9,1	237	10	4,2 ± 0,3	1145 ± 7
	B-SG _g -I5		11,6	304	10	4,3 ± 0,3	1061 ± 6
	B-SG _f -E5	9-22	12,6	302	5	3,5 ± 0,5	875 ± 16
	B-SG _f -E6		14,5	384	5	3,0 ± 0,4	758 ± 18
	B-SG _f -I4		9,8	256	7	4,4 ± 0,6	418 ± 16
	B-SG _f -I5		11,8	309	7	4,0 ± 0,3	534 ± 26

La rugosité superficielle moyenne (Ra) des dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres micrométriques diminue avec la distribution en taille de particules, elle est de l'ordre de 4 à 8 μm pour des particules initiales de 13 – 41 μm , et seulement de 3 à 5 μm pour des particules initiales de 6 – 22 μm . Ceci est dû à la fusion supérieure des particules plus petites et leur empilement plus homogène durant la formation du dépôt, ce qui lui confère à la surface une topographie plus lisse. Par ailleurs, la rugosité des dépôts élaborés à partir des poudres de composition hyper eutectique (AT-45), est inférieure à celle des dépôts de composition hypo eutectique (AT-13) élaborés avec des poudres de la même taille (Ra = 6 à 8 μm pour les poudres hypo eutectiques et Ra = 3 à 5 μm pour les poudres hyper eutectiques). Ceci est dû au fait que la température de fusion des particules hyper eutectiques est inférieure à celle des particules hypo eutectiques (cf. Figure I-39). Ceci est dû au fait que les poudres hyper eutectiques contiennent plus de TiO_2 (45% en masse) par rapport aux poudres hypo eutectiques (13%) dont la température de fusion est plus faible que celle de l'alumine ($T_{M TiO_2} = 1850^\circ C$, $T_{M Al_2O_3} = 2100^\circ C$)

Par contre, la rugosité superficielle moyenne des dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres nanométriques agglomérées est supérieure à celle des dépôts élaborés à partir de poudres micrométriques conventionnelles. Ceci peut être expliqué par la présence de particules non fondues ou partiellement fondues dans la structure et à la surface du dépôt.

Enfin, la rugosité superficielle moyenne des dépôts élaborés en injectant les particules à l'extérieur de la torche (injection externe) est inférieure à celle des dépôts obtenus à partir de l'injection de la même poudre à l'intérieur de la tuyère (injection interne). A priori on aurait pu espérer le contraire en supposant que le traitement des particules est supérieur lorsqu'elles sont injectées à l'intérieur de la tuyère anode. Cependant dans le cas de l'injection interne des poudres d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, les particules se colmatent partiellement à la sortie de l'injecteur formant des agglomérats plus ou moins gros, ainsi le dépôt se construit à partir de l'empilement de ces agglomérats produisant une topographie plus irrégulière et par conséquent une rugosité supérieure.

Le colmatage de la tuyère de la torche réduit le débit de particules projetées et réduit ainsi l'épaisseur de la couche obtenue (2000 μm en injection externe, A-SG_g-E5, contre seulement 500 μm en injection interne, A-SG_g-I5, pour un même temps de dépôt de 10 minutes et les mêmes paramètres de projection plasma).

III.1.2 Caractérisation physique des dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ élaborés par projection flamme oxyacétylénique

La rugosité moyenne de la surface des dépôts élaborés par projection à la flamme oxyacétylénique, alimentée par cordon, est inférieure à celle des dépôts élaborés par projection flamme, alimentée par poudre, dans des conditions de projection similaires ($R_a = 3,1 \mu\text{m}$ avec le cordon, A-SG_f-F_C, et $R_a = 6,3 \mu\text{m}$ avec la poudre, A-SG_f-F_P, dans le cas de matériaux hypo eutectiques) (cf. Tableau III-2). La rugosité des dépôts élaborés par projection flamme cordon est similaire à celle des dépôts élaborés par plasma avec injection des poudres à l'extérieur de la tuyère-anode.

Tableau III-2. Caractéristiques physiques des dépôts Al_2O_3 - TiO_2 élaborés par projection flamme. (cordon et poudre)

Composition chimique du dépôt	Code d'échantillon	Rugosité Ra [μ m]	Epaisseur [μ m]
Hypoeutectique	A-SG _f -F _C	3,1 ± 0,3	356 ± 38
	A-SG _f -F _P	6,3 ± 0,4	535 ± 13
Hypereutectique	B-SG _f -F _C	3,5 ± 0,3	445 ± 30
	B-SG _f -F _P	4,9 ± 0,7	270 ± 13

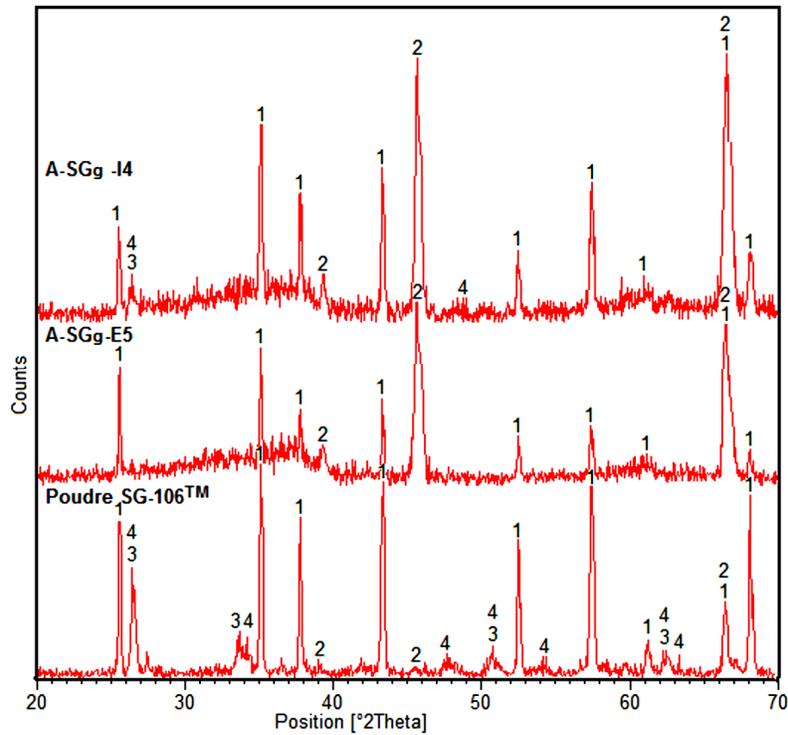
III.2. ANALYSE DES PHASES

III.2.1 Analyse des dépôts hypo eutectiques

Les Figure III-1 et Figure III-2 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X représentatifs des dépôts élaborés par projection plasma en utilisant les poudres micrométriques de composition hypo eutectique (AT-13). Il apparaît que les dépôts élaborés avec les poudres micrométriques par projection plasma en injectant la poudre à l'extérieur de la tuyère sont composés de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ et/ou de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, alors que les dépôts élaborés par injection interne des poudres sont composés en plus des phases précédentes citées, des phases résiduelles de titanates d'aluminium Al_2TiO_5 et $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$.

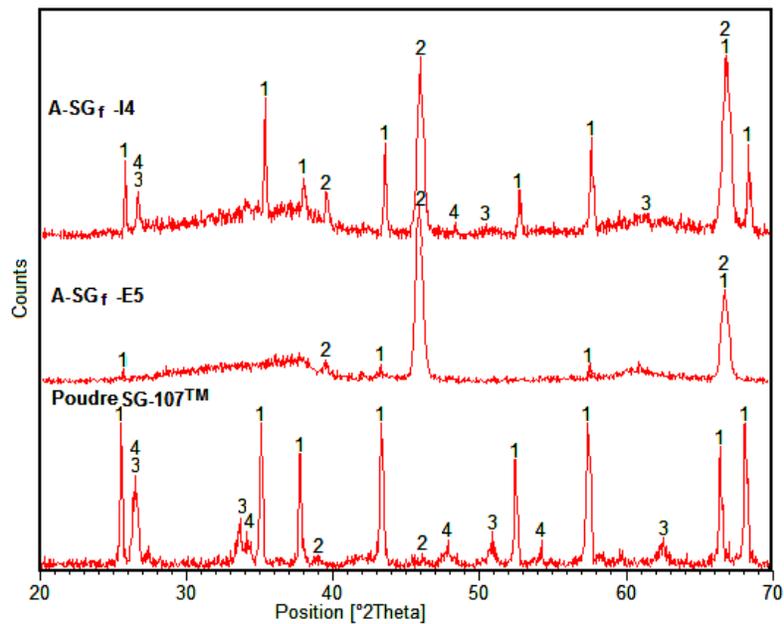
Dans les matériaux du système hypo eutectique d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, la phase métastable $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ est celle qui se forme le plus facilement, elle est produite à partir de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ durant la solidification rapide que subissent les dépôts [70, 71]. Du fait de la nucléation facile de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ et des hautes vitesses de solidification et de refroidissement (comprise entre 10^6 et 10^8 K/s) des dépôts élaborés par projection plasma, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ est la phase prédominante dans les dépôts du système hypo eutectique (AT-13).

Le temps d'élaboration des dépôts par plasma peut être insuffisant pour former des oxydes de titanates ou d'autres phases qui contiendraient des atomes de Ti, et en conséquence les atomes de Ti sont dissous dans la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ [4, 21, 70, 75] ; ce qui explique l'absence des oxydes de titane ou de titanates d'aluminium dans les dépôts élaborés en injectant la poudre à l'extérieur de la tuyère. Cependant, l'augmentation de la taille des particules produite dans les dépôts élaborés par injection des particules à l'intérieur de la tuyère, réduit les vitesses de solidification et de refroidissement à l'intérieur des particules. Ceci empêche la transformation totale de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ en phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ainsi que la dissolution totale, dans cette dernière phase, des titanates d'aluminium Al_2TiO_5 et $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ présents dans les poudres de départ. Ainsi les phases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, Al_2TiO_5 et $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ présentes dans les dépôts élaborés par injection interne des poudres sont des phases résiduelles provenant des poudres de départ qui n'ont pas été complètement traitées pendant la projection thermique [71, 72, 73, 74].



1. $Al_2O_3-\alpha$. 2. $Al_2O_3-\gamma$. 3. Al_2TiO_5 . 4. $Al_6Ti_2O_{13}$.

Figure III-1. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-106™ et de ses dépôts élaborés par projection plasma par injection interne et externe des poudres.



1. $Al_2O_3-\alpha$. 2. $Al_2O_3-\gamma$. 3. Al_2TiO_5 . 4. $Al_6Ti_2O_{13}$.

Figure III-2. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-107™ et de ses dépôts élaborés par projection plasma par injection interne et externe des poudres.

Les dépôts élaborés par projection flamme, en utilisant le cordon Corindon Ti-Elite™ et la poudre SG-107™, sont constitués par les phases γ et α de l'alumine et le titanate d'aluminium Al_2TiO_5 (cf. Figure III-3 et Figure III-4). De plus, dans le dépôt A-SG_f-F_C une petite quantité du titanate d'aluminium $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ a été également détectée. La quantité supérieure de la phase Al_2TiO_5 résiduelle dans le dépôt élaboré en utilisant le cordon Corindon Ti-Elite™ par rapport à celui élaboré à partir de la poudre SG-107™ est due à l'augmentation de la vitesse des particules issues du cordon du fait d'une plus grande pression du jet d'air (5.10^5 Pa pour la projection du cordon et 2.10^5 Pa pour la projection de la poudre), ce qui réduit leur temps de séjour dans la flamme et donc réduit leur fusion.

La température des particules en vol dans la flamme oxyacétylénique, n'est pas suffisante pour produire la transformation totale des phases qui étaient dans les matériaux de départ en la phase Al_2O_3 - γ , par conséquent on trouve les titanates d'aluminium (Al_2TiO_5 et $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$) et la phase Al_2O_3 - α résiduelles dans les dépôts A-SG_f-F_C et A-SG_f-F_p (élaborés en utilisant respectivement le cordon Corindon Ti Elite™ et la poudre SG-107™ avec 13 % en poids de TiO_2). Le titanate d'aluminium ($\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$) est une nouvelle phase qui a été détectée par S. HOFFMANN et al. [77], phase stable dans une gamme de température comprise entre 1800 et 1840°C et pour une composition chimique voisine de 35% en masse de TiO_2 . Cette phase peut se produire par des réactions péritectique (liquide + $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$) et eutectique (liquide $\rightarrow \text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13} + \text{Al}_2\text{TiO}_5$). La Figure III-5 présente un détail de la zone de stabilité de la phase $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ dans le diagramme des phases du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

Le Tableau III-3 présente le pourcentage des phases contenues dans les dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres SG-106™ et SG-107™ et par projection flamme oxyacétylénique en utilisant le cordon Corindon Ti-Elite™ et la poudre SG-107™. Le pourcentage de la phase Al_2O_3 - α résiduelle présent dans les dépôts, dépend du type d'injection des poudres, de l'enthalpie du jet plasma et de la taille des particules. Ce pourcentage est plus grand pour les dépôts élaborés par injection de particules à l'intérieur de la tuyère (et où il y a formation d'agglomérats) et pour ceux élaborés avec la poudre SG-106™ (dont la taille de particules est plus grande), puisque leur solidification et le refroidissement à l'intérieur des particules est plus lent que pour les dépôts élaborés en utilisant la poudre SG-107™ ou par injection externe. Par contre, l'augmentation de l'enthalpie, produit un accroissement de la température des particules en vol et par conséquent les vitesses de solidification et de refroidissement augmentent, ce qui favorise la transformation de la phase Al_2O_3 - α en Al_2O_3 - γ .

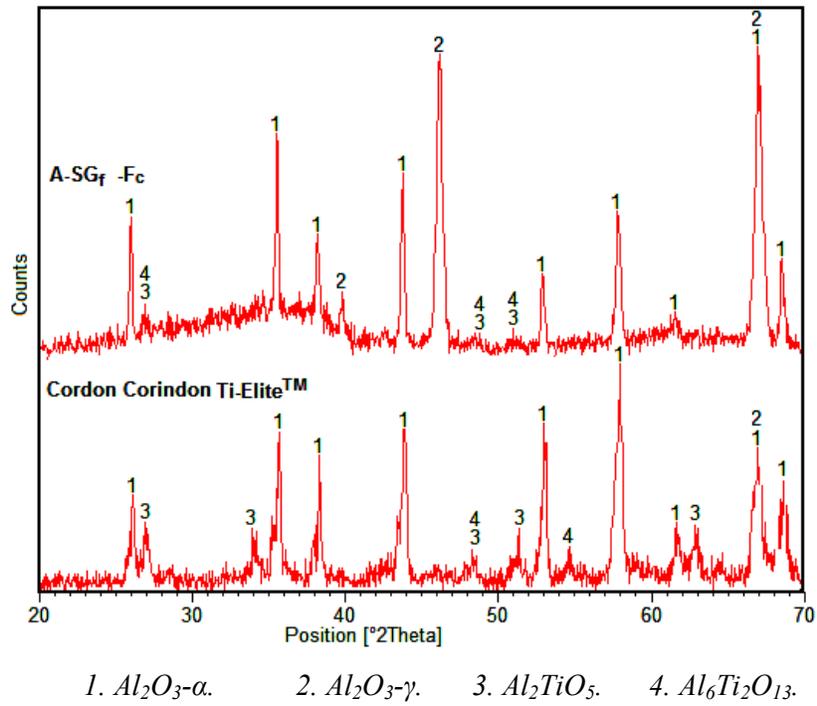


Figure III-3. Diagrammes de diffraction des rayons X du cordon Corindon Ti-EliteTM et de son dépôt élaboré par projection flamme.

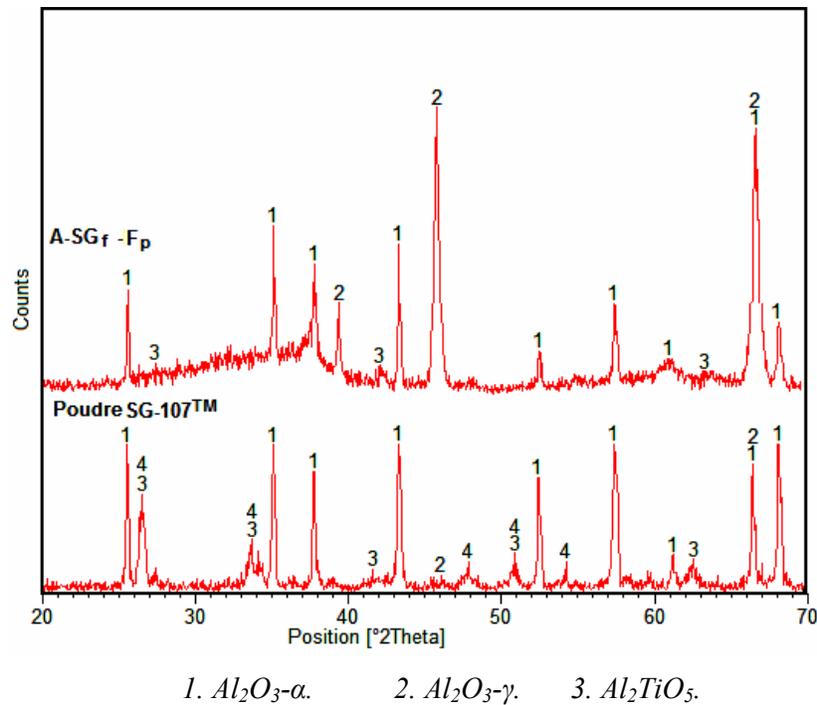


Figure III-4. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-107TM et du dépôt élaboré par projection flamme en utilisant ce matériau.

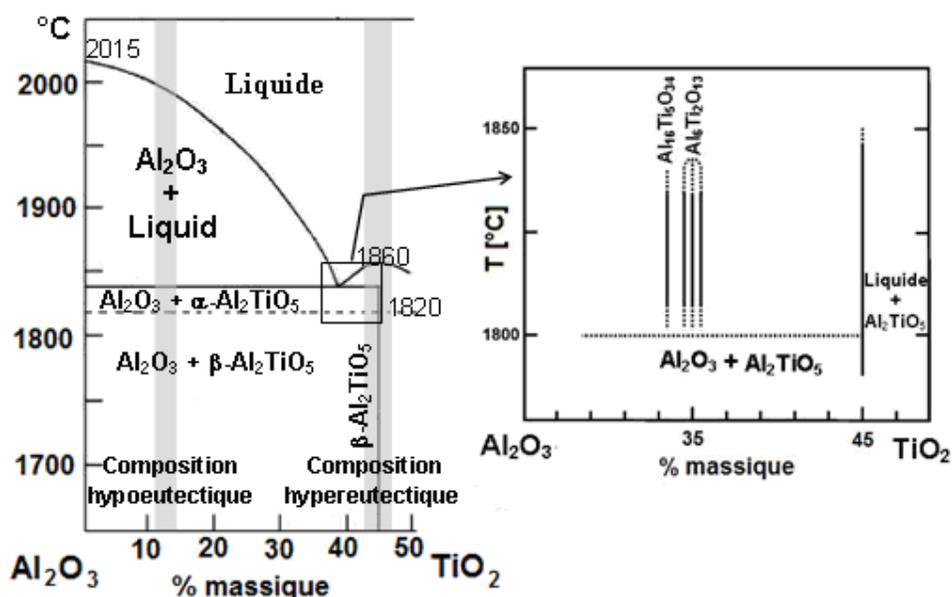
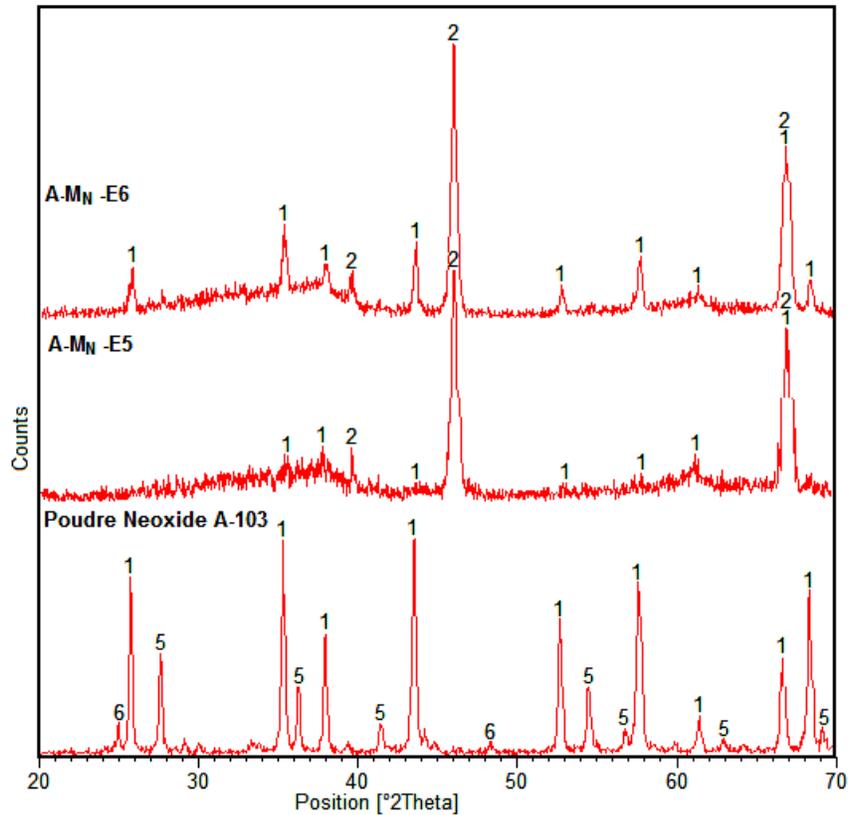


Figure III-5. Zone riche en alumine du diagramme des phases du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [67, 77].

Tableau III-3. Pourcentages des phases dans les dépôts hypo eutectiques à structure micrométrique.

Code de l'échantillon	Enthalpie (MJ/kg)	Pourcentage massique des phases (%)			
		$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	Al_2TiO_5	$\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$
A-SG _g -E5	10,8	90,7 ± 2,2	9,3 ± 0,4	--	--
A-SG _g -E6	13,2	92,8 ± 6,2	7,2 ± 0,6	--	--
A-SG _g -I4	9,1	69,7 ± 1,6	25,5 ± 1,6	1,6 ± 0,5	3,2 ± 0,6
A-SG _g -I5	11,0	74,9 ± 5,1	21,8 ± 1,4	3,3 ± 0,5	--
A-SG _f -E5	12,1	99,1 ± 0,9	0,9 ± 0,3	--	--
A-SG _f -E6	13,0	100	--	--	--
A-SG _f -I4	9,5	79,7 ± 4,8	16,0 ± 1,0	3,2 ± 0,5	1,1 ± 0,5
A-SG _f -I5	11,4	82,2 ± 5,8	13,5 ± 1,1	2,1 ± 0,5	2,2 ± 0,5
A-SG _f -F _C	8,7	80,2 ± 5,0	16,7 ± 0,6	2,5 ± 0,5	0,5 ± 0,5
A-SG _f -F _P		81,1 ± 6,8	18,2 ± 1,6	0,7 ± 0,6	--

Les dépôts élaborés par projection plasma de poudres nanométriques agglomérées S2613S NanoxTM et Neoxid A-103TM sont principalement constitués par la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ et la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ résiduelle (cf. Figure III-6 et Figure III-7). De plus, les dépôts réalisés avec la poudre S2613S NanoxTM contiennent également des phases résiduelles telles que TiO_2 rutile, Al_2TiO_5 , $\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2\text{Zr}_{0,5}$, ZrO_2 monoclinique et ZrO_2 cubique en quantités non négligeables (cf. Tableau III-4).

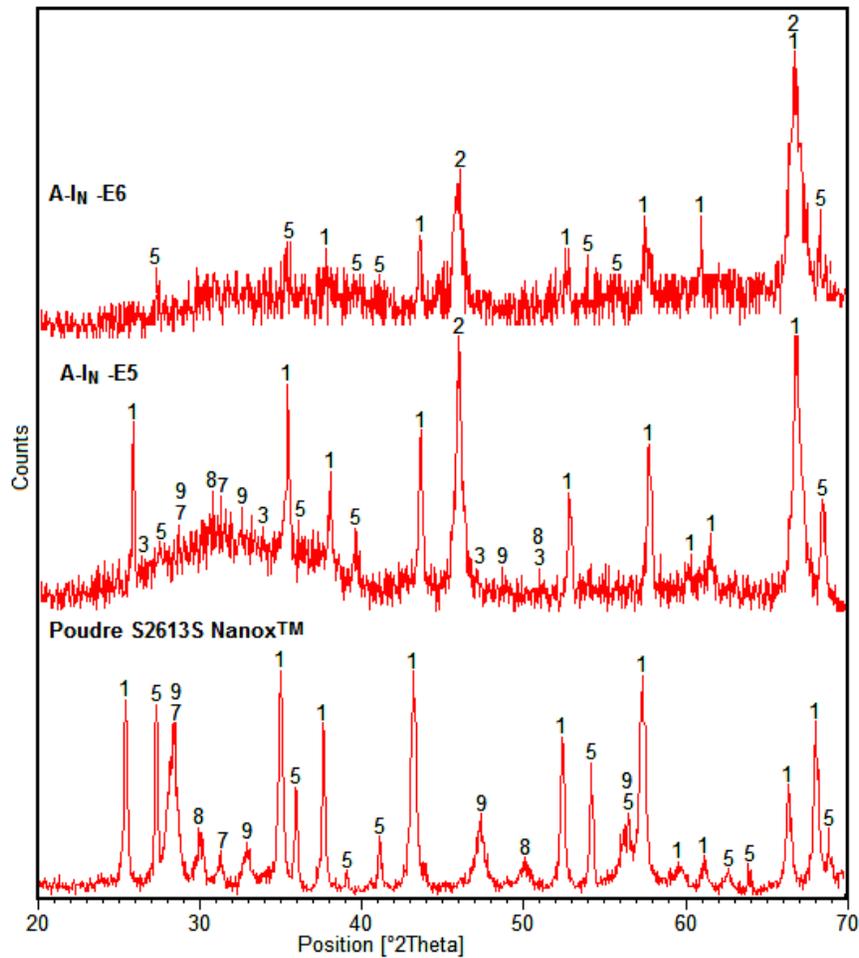


1. $Al_2O_3-\alpha$. 2. $Al_2O_3-\gamma$. 5. TiO_2 (Rutile). 6. TiO_2 (Anatase).

Figure III-6. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre Neoxid A-103TM et de ses dépôts élaborés par projection plasma.

Généralement, dans les dépôts du système Al_2O_3 -13% en masse de TiO_2 , la transformation de la phase $Al_2O_3-\alpha$ en la phase $Al_2O_3-\gamma$, augmente avec l'enthalpie du jet plasma. Cependant, dans le cas des dépôts élaborés avec les poudres Neoxid, le dépôt A-M_N-E6 réalisé à 600 A utilisant une enthalpie supérieure (14,4 MJ/kg) à celle du dépôt A-M_N-E5 élaboré à 500 A (12,0 MJ/kg) contient une quantité supérieure de la phase $Al_2O_3-\alpha$ résiduelle (17% avec une enthalpie de 14,4 MJ/kg et 2% avec 12,0 MJ/kg). Ce phénomène peut être associé aux particules partiellement fondues dans la structure des dépôts. L'augmentation de l'enthalpie provoque également une augmentation de la vitesse des gaz, réduisant le temps de séjour des particules dans le jet du plasma, en conséquence le dépôt contient plus de particules partiellement fondues. Si ce phénomène n'a pas été détecté dans les dépôts élaborés à partir de la poudre S2613S NanoxTM, et que la quantité de la phase $Al_2O_3-\alpha$ diminue avec l'augmentation de l'enthalpie du plasma, c'est probablement à cause de la taille des particules plus petite ($\approx 2 \mu m$ pour les particules Nanox contre $\approx 25 \mu m$ pour les particules agglomérées Neoxid), permettant une fusion plus facile des particules de faible diamètre avec un temps de séjour plus faible.

Cependant, la grande quantité de la phase résiduelle $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ($> 10\%$) dans les dépôts élaborés avec la poudre S2613S NanoxTM ne peut pas être expliquée qu'avec l'effet enthalpique du plasma. Cela pourrait être dû à l'ajout de ZrO_2 et de CeO_2 en quantité non négligeable (respectivement 6,2% et 5,6 % massique) dans la poudre de départ. En effet, la conductivité thermique de ZrO_2 ($2,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 20°C) et de CeO_2 ($12 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 20°C) est respectivement 16 et 3,3 fois plus faibles que celle de l'alumine ($40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 20°C) avec une température de fusion supérieure (2700°C pour la zircone, 2400°C pour le CeO_2 et 2100°C pour l'alumine) ce qui augmente la résistance thermique de contact entre les particules agglomérées et limite la transformation de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ en la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$.



- | | | | |
|--|--|--------------------------------|---|
| 1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$. | 2. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$. | 3. Al_2TiO_5 . | 5. TiO_2 (Rutile). |
| 6. TiO_2 (Anatase). | 7. ZrO_2 (M). | 8. ZrO_2 (C). | 9. $\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2\text{Zr}_{0,5}$ |

Figure III-7. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre S2613S NanoxTM et de ses dépôts élaborés par projection plasma.

Tableau III-4. Pourcentages des phases présentes dans les dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres nanométriques agglomérées et de composition hypoeutectique.

Code de l'échantillon	Enthalpie [MJ/kg]	Pourcentage massique des phases (%)				
		Al ₂ O ₃ -γ	Al ₂ O ₃ -α	TiO ₂ (Rutile)	Al ₂ TiO ₅	Autres
A-M _N -E5	12,6	98,1 ± 0,6	1,9 ± 0,5	--	--	--
A-M _N -E6	14,4	83,0 ± 5,2	17,0 ± 1,1	--	--	--
A-I _N -E5	13,6	66,8 ± 4,7	29,3 ± 1,9	1,0 ± 0,3	1,3 ± 0,6	1,6 ± 0,2
A-I _N -E6	15,9	86,8 ± 11,6	12,4 ± 2,2	0,8 ± 0,7	--	--

Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts hypo eutectiques (AT-13) micro et nano structurés montrent deux pics élargis avec une augmentation de l'intensité du bruit de fond, pour les angles 2θ (autour de 35° et 60°), correspondants à des raies de diffraction de la phase Al₂O₃-α, ce qui indique une diminution dans le cristallinité de cette phase, probablement due à sa solidification rapide [74].

III.2.2 Analyse des dépôts hyper eutectiques

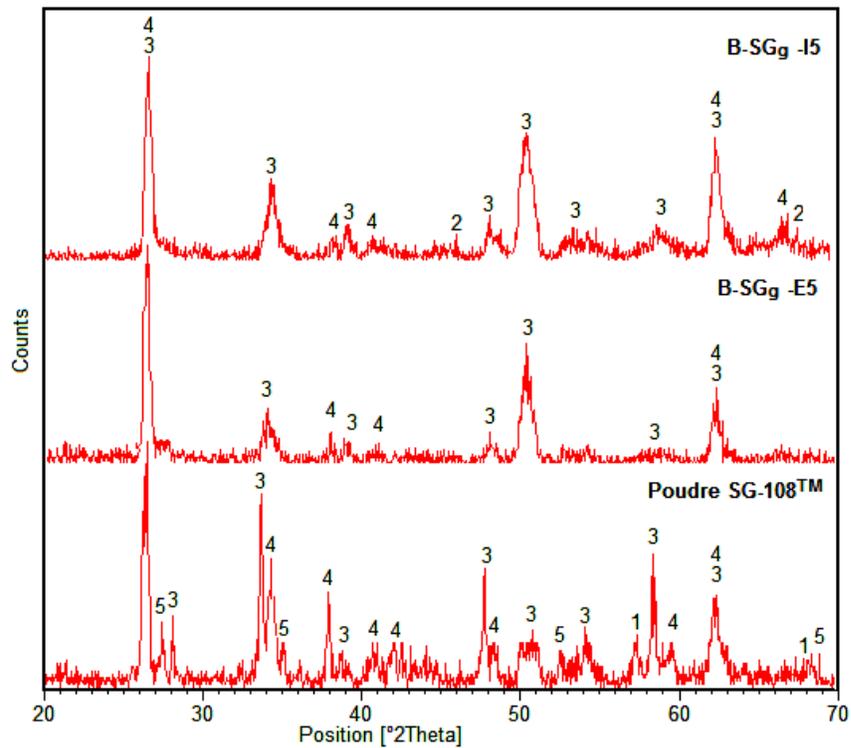
Les Figure III-8 à Figure III-11 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts élaborés à partir des poudres et du cordon de composition Al₂O₃ ≈ 45% en masse de TiO₂ et le Tableau III-5 présente le pourcentage des phases contenus dans ces dépôts.

Les dépôts du système hyper eutectique (AT-45) élaborés par projection plasma et par projection flamme sont constitués principalement par les titanates d'aluminium Al₆Ti₂O₁₃ et Al₂TiO₅. Dans les dépôts B-SG_g-I5 et B-SG_r-I4 élaborés par projection plasma avec injection interne des poudres SG-108TM et SG-109TM de faibles quantités de la phase Al₂O₃-γ et de TiO₂ rutile ont été détectées respectivement.

Selon le diagramme des phases du système Al₂O₃-TiO₂, (cf. Figure III-5), il existe une composition chimique invariante à 45% en masse de TiO₂ et à température inférieure à 1840 °C pour laquelle le titanate d'aluminium (Al₂TiO₅) a une stabilité maximale. De plus, le titanate d'aluminium (Al₆Ti₂O₁₃) a sa zone de stabilité à une température comprise entre 1800 et 1840°C et une composition chimique voisine de 35% en masse de TiO₂.

Tableau III-5. Pourcentages des phases présentes dans les dépôts de composition hypereutectique (AT-45) élaborés par projection plasma et par projection flamme.

Code de l'échantillon	Pourcentage massique des phases (%)				
	Enthalpie [MJ/kg]	Al ₆ Ti ₂ O ₁₃	Al ₂ TiO ₅	Al ₂ O ₃ -γ	TiO ₂ (rutile)
B-SG _g -E5	10,8	50,7 ± 6,5	49,3 ± 5,8	--	--
B-SG _g -E6	13,0	71,1 ± 3,6	28,9 ± 2,7	--	--
B-SG _g -I4	9,1	63,4 ± 5,1	36,6 ± 3,6	--	--
B-SG _g -I5	11,6	63,7 ± 4,1	31,6 ± 2,8	4,7 ± 1,0	--
B-SG _f -E5	11,6	44,8 ± 2,2	55,2 ± 6,6	--	--
B-SG _f -E6	14,5	91,1 ± 4,2	8,9 ± 2,1	--	--
B-SG _f -I4	9,8	54,1 ± 3,1	45,3 ± 2,7	--	0,6 ± 0,3
B-SG _f -I5	11,8	60,6 ± 3,6	39,4 ± 2,7	--	--
B-SG _f -F _C	8,7	1,1 ± 0,8	98,9 ± 0,6	--	--
B-SG _f -F _p		51,0 ± 7,9	37,9 ± 6,6	8,2 ± 1,9	2,9 ± 0,8



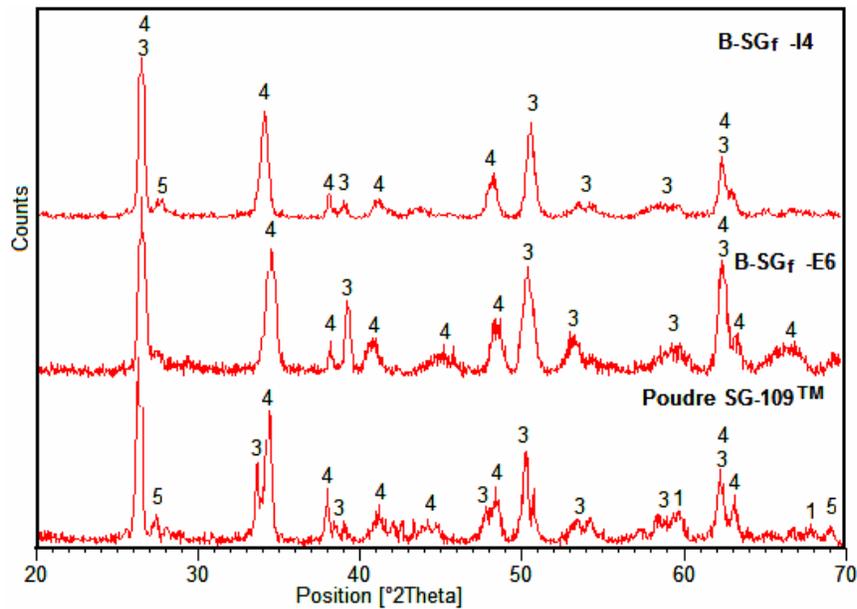
1. Al₂O₃-α. 2. Al₂O₃-γ. 3. Al₂TiO₅. 4. Al₆Ti₂O₁₃. 5. TiO₂ Rutile

Figure III-8. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-108™ et ses dépôts élaborés par projection flamme.

La quantité de chacune des phases présentes dans ces dépôts dépend principalement de l'enthalpie fournie aux particules et de la zone du jet plasma dans laquelle les particules sont injectées (injection interne ou injection externe à la tuyère anode). De façon générale, le pourcentage de la phase Al₆Ti₂O₁₃ augmente avec l'enthalpie (cf. Tableau III.5), c'est-à-dire,

lorsque les particules atteignent la température nécessaire pour la formation de cette phase. Le faible pourcentage d' $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ détecté dans les dépôts élaborés par projection flamme cordon, peut être associé à la faible enthalpie fournie aux particules par la flamme oxyacétylénique 8,7 kJ/kg et la haute pression $5 \cdot 10^5$ Pa appliquée aux particules en vol, ce qui réduit leur temps de séjour dans la flamme.

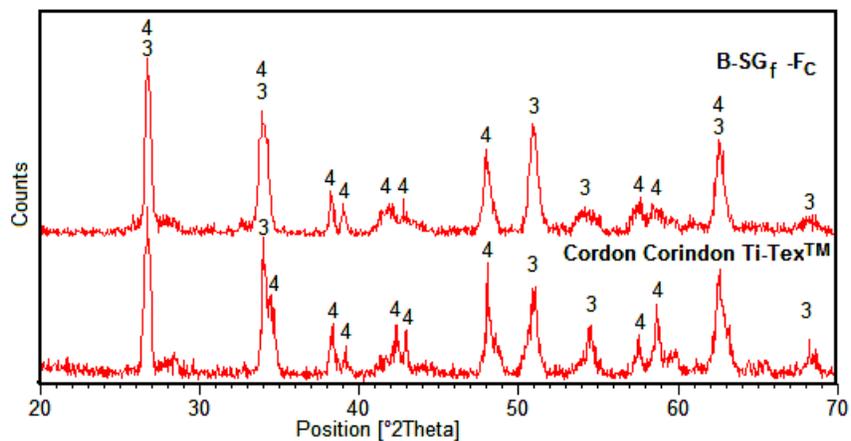
La phase Al_2O_3 - γ présente dans le dépôt élaboré par plasma en injectant la poudre SG-108TM à l'intérieur de la tuyère en appliquant une intensité de 500 ampères (B-SG_f-I5) et dans le dépôt obtenu par flamme à partir de la poudre SG-109TM (B-SG_f-F_p), est probablement due au chauffage des particules à une très haute température suivi d'une solidification et d'un refroidissement rapides. L'injection de la poudre à l'intérieur de la tuyère permet d'allonger le séjour des particules dans les zones les plus chaudes du plasma et d'améliorer leur fusion, entraînant plus de transformation de la phase Al_2O_3 - α en la phase métastable Al_2O_3 - γ .



1. Al_2O_3 - α . 3. Al_2TiO_5 . 4. $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$. 5. TiO_2 Rutile

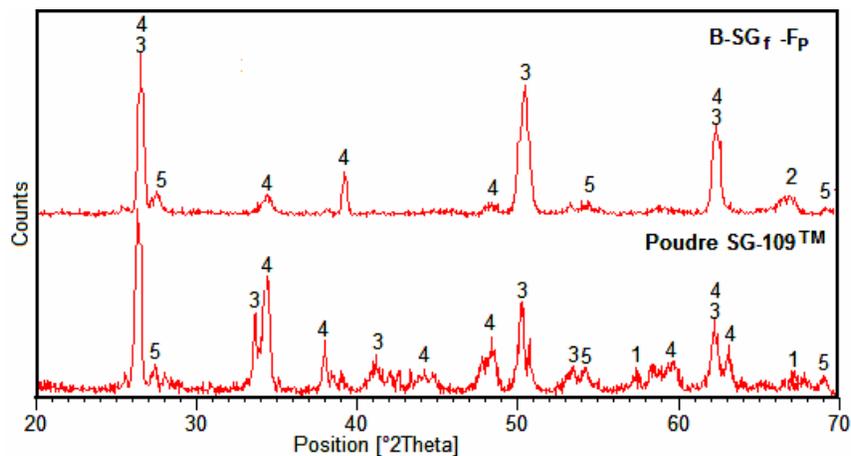
Figure III-9. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-109TM et ses dépôts élaborés par projection plasma.

La faible quantité de TiO_2 rutile détectée dans le dépôt élaboré par plasma en injectant la poudre SG-109TM à l'intérieur de la tuyère en appliquant une intensité de courant de 400 ampères (B-SG_f-I4) et dans le dépôt obtenu par flamme à partir de la poudre SG-109TM (B-SG_f-F_p), peut résulter d'une phase résiduelle présente dans les particules non fondues contenues dans les dépôts.



3. Al_2TiO_5 . 4. $Al_6Ti_2O_{13}$

Figure III-10. Diagrammes de diffraction des rayons X du cordon Corindon Ti-TeXTM et du dépôt B-SGf-FC élaboré par projection flamme.



1. $Al_2O_3-\alpha$. 2. $Al_2O_3-\gamma$. 3. Al_2TiO_5 . 4. $Al_6Ti_2O_{13}$. 5. TiO_2 Rutile

Figure III-11. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SG-109TM et du dépôt B-SGf-Fp élaboré par projection flamme.

III.3. ANALYSE DE LA STRUCTURE DES DÉPÔTS

III.3.1 Analyse des dépôts hypo eutectiques (AT-13)

Les dépôts élaborés par projection plasma avec des poudres micrométriques conventionnelles (SG-106TM et SG-107TM) ont une structure micrométrique également conventionnelle et sont constitués principalement par des lamelles, des pores globulaires et des fissures verticales (orientées à 90° par rapport à l'interface entre le substrat et le dépôt) cf. Figure III-12. Le Tableau III-6 présente les résultats de la mesure de la porosité des dépôts de composition hypo eutectique, mesurée en pourcentage de la surface d'une section des dépôts.

La structure est plus fine pour les dépôts élaborés avec la poudre SG-107TM de granulométrie inférieure à celle de la poudre SG-106TM (cf. Tableau II-4). Dans ces dépôts, la quantité de particules partiellement fondues est faible et dans certains échantillons ce type de défauts n'a pas été observé à l'échelle de la résolution des images. Les fissures présentes dans la structure sont produites par la solidification et le refroidissement rapides que subissent les particules pendant la formation du dépôt. Les fissures inter lamellaires se propagent d'autant mieux que les contacts inter lamellaires sont moins bons (vitesse d'impact plus faible et fusion des particules plus faible). Par exemple, elles sont plus marquées dans les dépôts élaborés en utilisant la poudre de granulométrie supérieure (SG-106TM). On observe également plus de fissures dans les dépôts obtenus par injection de la poudre à l'intérieur de la tuyère et dans ceux obtenus avec des hautes valeurs d'enthalpie du jet plasma. Les fissures produites dans des dépôts d'alumine ou d'alumine – oxyde de titane ont été attribuées aux contraintes produites par la solidification et le refroidissement du recouvrement [4, 82], ce qui peut être accentué au fur et à mesure que l'enthalpie et la température des particules en vol augmentent.

Pour tous les dépôts élaborés par projection plasma de poudres micrométriques la porosité est similaire et de l'ordre de 5% en surface (mesurée sur la section des dépôts). Cependant pour le dépôt (A-SG_g-E5), élaboré avec les plus grosses particules injectées à l'extérieur de la tuyère anode avec une faible enthalpie du plasma, elle est doublée et atteint 10%, probablement du fait d'un traitement insuffisant des matériaux de départ dans le jet plasma (cf. Tableau III-6).

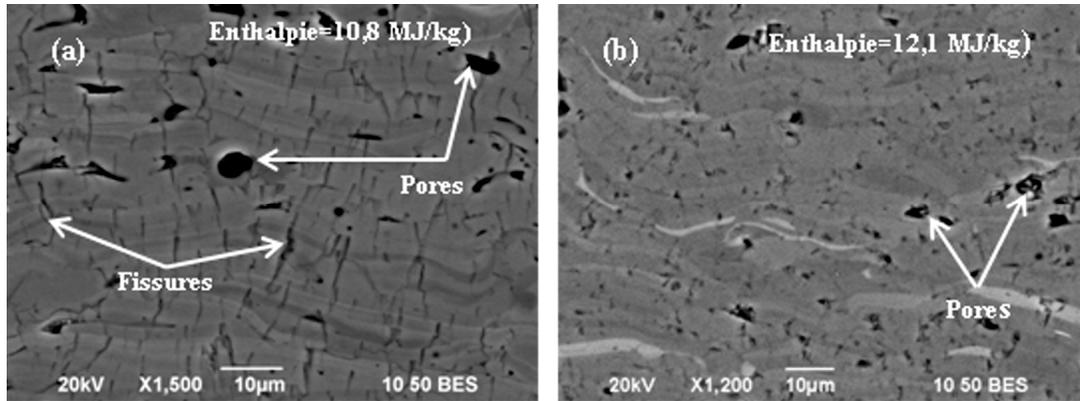


Figure III-12. Structure des dépôts de composition hypoeutectique (AT-13) à structure micrométrique obtenus par projection plasma avec injection externe des particules:

(a) A-SG_e-E5

(b) A-SG_f-E5.

La structure des dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres nanométriques agglomérées, est constituée principalement par des lamelles bien fondues, des pores globulaires, ainsi que des particules et des lamelles partiellement fondues, dans lesquelles sont conservées les particules nanométriques de départ.

La structure du dépôt élaboré en utilisant la poudre S2613S Nanox™ et une intensité de courant de 600 ampères (A-I_N-E6) présente des fissures verticales très minces, dues aux contraintes produites pendant la formation du dépôt à partir d'un jet de plasma de haute enthalpie (16,2 MJ/kg).

Les particules ainsi que les lamelles non fondues dans la structure des dépôts, élaborés à partir de poudres nanométriques agglomérées, peuvent être associées au faible transfert de chaleur à l'intérieur des particules dû à leur porosité et aux résistances de contact importantes entre les grains agglomérés [3, 4]. La distribution des particules partiellement fondues dans la structure des dépôts est très irrégulière, et par conséquent l'écart type obtenu à partir de 10 images est important.

Généralement, la quantité des particules partiellement fondues doit diminuer avec l'augmentation de l'enthalpie du jet. Cependant, il est évident que le dépôt obtenu avec la poudre Neoxid A103™ en utilisant une intensité de courant de 600 ampères (A-M_N-E6) a une quantité plus importante de particules partiellement fondues ($3 \pm 2,1\%$ en surface) par rapport à l'échantillon A-M_N-E5 élaboré en utilisant 500 ampères ($2 \pm 1,2\%$ en surface) mettant en œuvre une enthalpie inférieure (cf. Figure III-13 a et Figure III-13 b). L'augmentation des particules partiellement fondues avec l'augmentation de l'enthalpie utilisée pour élaborer les dépôts à partir de la poudre

Neoxid A103TM avait été attribuée, lors des analyses des phases, à l'augmentation de la vitesse de l'écoulement plasma et la diminution du temps de séjour dans le jet plasma. Ce phénomène n'a pas été détecté dans les dépôts élaborés à partir de la poudre S2613S NanoxTM, où la quantité de particules partiellement fondues diminue avec l'augmentation de l'enthalpie ($10 \pm 4,9\%$) en surface pour le dépôt obtenu à 500 A avec une enthalpie de 13,5 MJ/kg et $6 \pm 4\%$ pour celui obtenu à 600 A avec une enthalpie de 16,2 MJ/kg) (cf. Figure III-13 c et Figure III-13 d).

Les dépôts élaborés à partir de la poudre S2613S NanoxTM, contiennent plus de particules partiellement fondues que les dépôts élaborés avec la poudre Neoxid A-103TM. Ceci est probablement dû à l'ajout de ZrO₂ et CeO₂ ayant une faible conductivité thermique et une température de fusion élevée par rapport à l'alumine. Conformément à la littérature il peut être établi que la quantité de particules partiellement fondues dans les dépôts élaborés par projection plasma à partir de poudres nanométriques agglomérées dépend de l'enthalpie du jet de plasma mais aussi des caractéristiques physiques, chimiques et du traitement thermique des matériaux de départ (composition chimique, distribution en taille de particules et porosité des particules).

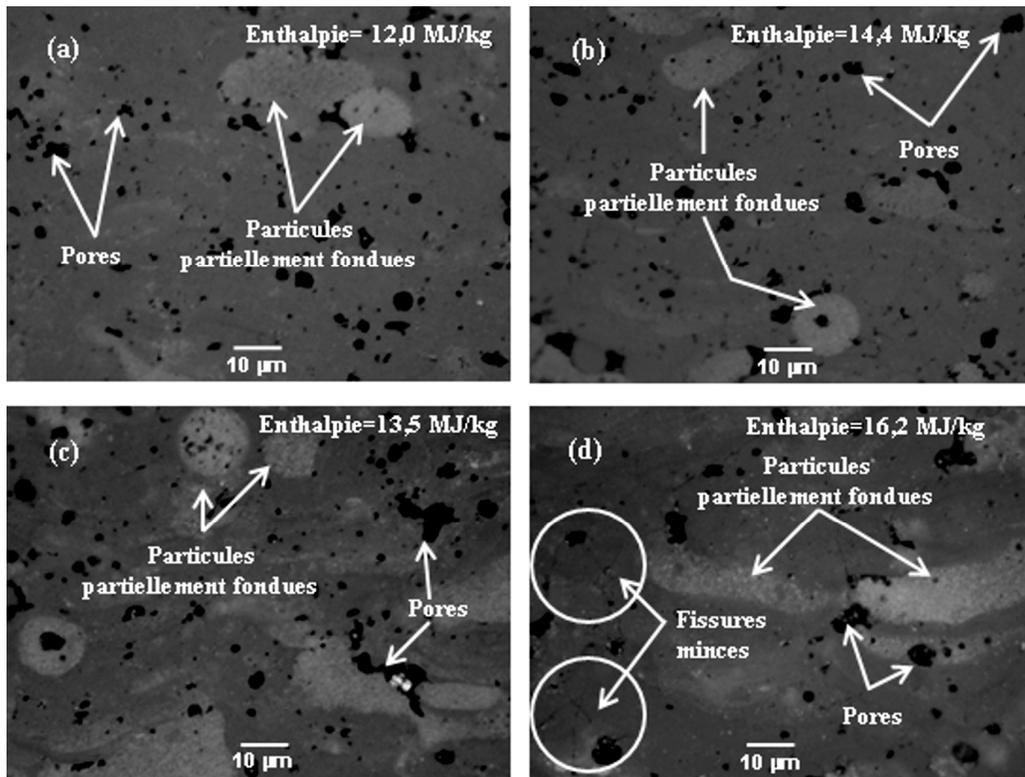


Figure III-13. Structure des dépôts de composition hypoeutectique (AT-13) obtenus par projection plasma de poudres nanométriques agglomérées:

(a) A-M_N-E5 (b) A-M_N-E6 (c) A-I_N-E5 (d) A-I_N-E6.

La structure des dépôts élaborés par projection flamme oxyacétylénique en utilisant le cordon Corindon Ti-Elite™ et la poudre SG-107™ (A-SG_f-F_p), est constituée par des lamelles et des pores globulaires. La porosité supérieure dans le dépôt A-SG_f-F_p obtenu en utilisant la poudre SG-107™ bien que les caractéristiques physico-chimiques des particules de celle-ci soient similaires à celles du cordon Corindon Ti-Elite™ utilisé pour élaborer le dépôt A-SG_f-F_c (cf. Figure III-14 et Tableau III-6). Pas ou peu de fissures sont observées sur la Figure III-14 car les contraintes produites pendant la formation de ces dépôts ne sont pas suffisantes pour les produire [2, 83].

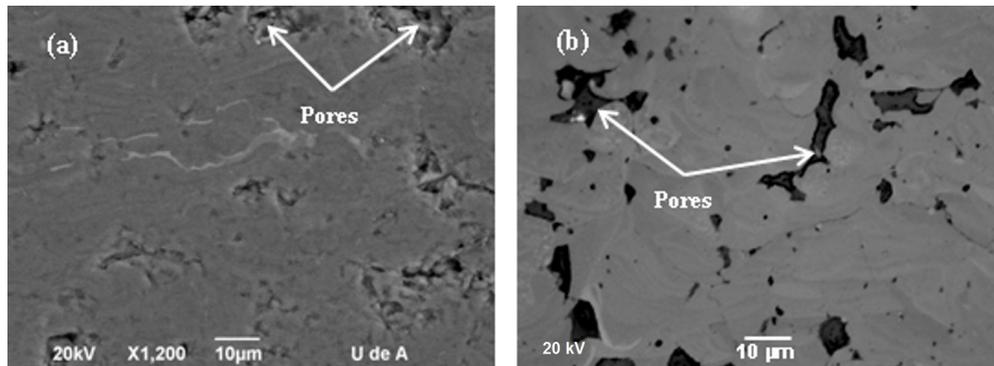


Figure III-14. Structure des dépôts de composition hypoeutectique (AT-13) à structure micrométrique projetés par flamme:

(a) A-SG_f-F_C (b) A-SG_f-F_p.

Selon les résultats présentés dans le Tableau III-6, le pourcentage de la porosité des dépôts diminue lorsque l'enthalpie augmente que ce soit avec les grosses (SG-106™) ou les petites (SG-107™) particules ou avec l'injection interne ou externe des particules. Les dépôts élaborés avec la poudre Neoxid A-103™ de milliDyne, qui contiennent des particules nanométriques et micrométriques, ont une plus faible porosité due à l'effet combiné de l'enthalpie et de la distribution en taille des particules. Ceci peut être relié à la facilité d'écoulement des particules fondues exposées à une quantité de chaleur élevée diminuant leur viscosité ainsi qu'au « bon » empilement obtenu entre les particules fines pouvant s'intercaler dans les espaces vides entre les lamelles. Par contre, les dépôts élaborés avec la poudre micrométrique de taille de particules la plus grosse (SG-106™), possèdent le pourcentage de porosité le plus élevé, ce qui est dû au bas niveau d'empilement des lamelles.

Les dépôts élaborés par injection des particules à l'intérieur de la tuyère, ont une porosité plus faible que ceux élaborés avec la même poudre et avec une enthalpie similaire, mais en injectant les particules à l'extérieur de la tuyère. Ceci peut être expliqué par la plus longue trajectoire des

particules dans le cœur du jet de plasma, ce qui fait qu'elles arrivent sur le substrat mieux fondues avec une vitesse supérieure.

Pour les dépôts élaborés par projection à la flamme oxyacétylénique, l'échantillon A-SG_f-F_C élaboré à partir du cordon Corindon Ti-Elite™ a une plus faible porosité (9,9 %) par rapport à celle du dépôt A-SG_f-F_p élaboré avec la poudre SG-107™ (15,8 %). Ceci peut être associé à l'effet de la plus grande vitesse qu'atteignent en vol les particules issues du cordon par rapport à celles de la poudre, du fait de l'utilisation d'un jet d'air de pression supérieure (5.10⁵ Pa pour la projection du cordon et 2.10⁵ Pa pour la projection de la poudre) et donc une vitesse d'impact supérieure, entraînant un meilleur étalement.

Tableau III-6. Pourcentage de la porosité des dépôts de composition hypoeutectique.

Code échantillon	Enthalpie [MJ/kg]	Porosité (%)
A-SG _g -E5	10,8	10,6 ± 1,4
A-SG _g -E6	13,2	5,0 ± 0,7
A-SG _g -I4	9,1	6,5 ± 0,9
A-SG _g -I5	11,0	5,0 ± 0,5
A-SG _f -E5	12,1	5,2 ± 0,3
A-SG _f -E6	13,0	5,1 ± 0,6
A-SG _f -I4	9,5	5,6 ± 1,0
A-SG _f -I5	11,4	4,8 ± 1,2
A-M _N -E5	12,6	3,1 ± 0,5
A-M _N -E6	14,4	2,2 ± 0,6
A-I _N -E5	13,6	4,5 ± 0,5
A-I _N -E6	15,9	3,9 ± 0,5
A-SG _f -F _C	8,7	9,9 ± 0,7
A-SG _f -F _p		15,8 ± 3,9

III.3.2 Analyse des dépôts hyper eutectiques (AT-45)

La structure des dépôts élaborés par projection plasma à partir de poudres micrométriques SG-108™ et SG-109™ est constituée par des lamelles, des pores globulaires et des fissures typiques des dépôts conventionnels élaborés avec des poudres micrométriques (cf. Figure III-15), les principales différences se situent au niveau des fissures.

Les dépôts élaborés avec la poudre SG-108™ contiennent plus de fissures du fait de la distribution en taille des particules plus grosses que celle de la poudre SG-109™ (cf. Figure III-15 a

et b). Comme il a été déjà mentionné, les fissures dans ces dépôts sont associées aux contraintes excessives provoquées par la contraction produite par la solidification et le refroidissement rapides durant la formation du dépôt. Dans la structure de ces dépôts, il n'a pas été mis en évidence de particules partiellement fondues, ce qui peut être associé au bas point de fusion que possèdent ces matériaux dont la composition chimique est très proche de celle du point eutectique (point de température de fusion plus basse dans la gamme de composition du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ étudié).

La structure des dépôts élaborés par projection à la flamme oxyacétylénique du cordon Corindon Ti- Tex^{TM} et de la poudre SG-109 $^{\text{TM}}$ est constituée de lamelles et de pores globulaires (Figure III-15 c et d). On trouve aussi dans la structure du dépôt élaboré avec la poudre SG-109 $^{\text{TM}}$ (A-SG $_f$ -F $_p$) des fissures très fines.

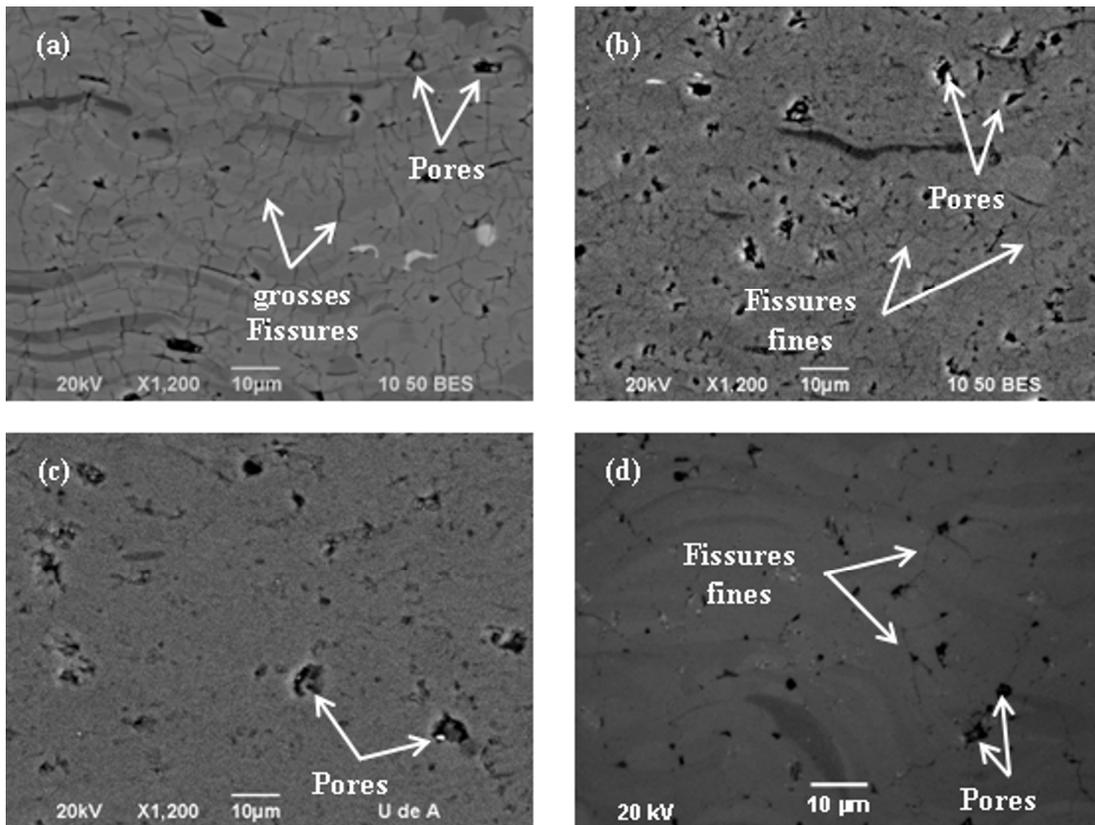


Figure III-15. Structure représentative des dépôts micrométriques hypereutectiques élaborés avec des poudres :

(a) B-SG $_g$ -E6 (b) B-SG $_f$ -E5 (c) B-SG $_f$ -F $_C$ (d) B-SG $_f$ -F $_P$.

Selon les résultats de porosité des dépôts de composition hyper eutectique présentés dans le Tableau III-7, les mêmes remarques que pour la composition hypo eutectique peuvent être observées : le pourcentage de porosité diminue lorsque l'enthalpie du plasma augmente et lorsque la taille des particules de départ diminue.

Tableau III-7. Pourcentage de la porosité des dépôts élaborés en utilisant des poudres micrométriques et le cordon de composition hypereutectique (AT-45).

Code échantillon	Enthalpie [MJ/kg]	Porosité (%)
B-SG _g -E5	10,8	3,5 ± 0,3
B-SG _g -E6	13,0	2,2 ± 0,6
B-SG _g -I4	9,1	5,1 ± 0,4
B-SG _g -I5	11,6	2,3 ± 0,5
B-SG _f -E5	12,2	3,0 ± 0,6
B-SG _f -E6	13,9	1,6 ± 0,3
B-SG _f -I4	9,8	5,0 ± 0,5
B-SG _f -I5	11,8	4,3 ± 0,8
B-SG _f -F _C	8,7	6,0 ± 0,2
B-SG _f -F _P		2,7 ± 0,3

Le dépôt élaboré par projection à la flamme oxyacétylénique à partir du cordon Corindon Ti-TexTM (B-SG_f-F_C) a un pourcentage de porosité supérieur à celui du dépôt obtenu à partir de la poudre SG-109TM (B-SG_f-F_P). Ce pourcentage de porosité est également supérieur à ceux des dépôts élaborés par plasma avec les poudres SG-108TM et SG-109TM, ce qui est associé à la faible enthalpie que possède la flamme de combustion oxyacétylénique par rapport à celle du jet de plasma. Il est connu que la température atteinte par les particules projetées par plasma est supérieure à celle obtenue pendant la projection flamme par combustion oxyacétylénique et par conséquent leur fluidité est supérieure (production de lamelles plus fines) et l'empilement des lamelles pendant la formation du dépôt est plus homogène ce qui permet d'obtenir des dépôts plus compacts [81].

Contrairement aux dépôts de composition hypo eutectique, la porosité du dépôt B-SG_f-F_P obtenu par projection flamme de la poudre SG-109TM, est plus faible que celle du dépôt B-SG_f-F_C, élaboré en utilisant le cordon Corindon Ti-TexTM. Ceci peut être associée à un chauffage supérieur des particules en vol de la poudre, par rapport au dépôt obtenu par la projection du cordon. La présence de fissures dans l'échantillon B-SG_f-F_P, confirme que les particules du matériau de départ, utilisé pour élaborer ces dépôts, ont été chauffées à une température supérieure à celle des particules du cordon Corindon Ti-TexTM et par conséquent leur vitesse de solidification et de refroidissement

lors de la formation du dépôt étaient supérieures à celles produites pendant l'élaboration du dépôt B-SG_F-F_c.

De façon générale, en comparant les dépôts des deux compositions hypo et hyper eutectiques, élaborés dans les mêmes conditions de projection (même enthalpie et même taille de particules initiales), le taux de porosité est pratiquement réduit par 2 dans les dépôts de composition hypereutectique, ce qui est dû à la plus basse température de fusion des matériaux AT-45 par rapport à ceux AT-13.

III.4. PROPRIETES MECANIQUES DES DEPOTS

Les résultats des propriétés mécaniques calculées par micro indentation sont présentés dans le Tableau III-8. De façon générale, les dépôts de composition chimique hypo eutectique ont des propriétés mécaniques (micro dureté Vickers, module d'élasticité et ténacité à la fracture), supérieures à celles des dépôts de composition hyper eutectique.

Tableau III-8. Propriétés mécaniques des dépôts Al_2O_3 - TiO_2 .

Code échantillon	Micro dureté Vickers HV_{2N} [GPa]	Module d'Young HK_{5N} [GPa]	Ténacité [$MPa.m^{1/2}$]
A-SG _g -E5	11,1 ± 1,1	129,3 ± 45,0	3,0 ± 0,6
A-SG _g -E6	13,0 ± 0,6	176,7 ± 46,1	3,7 ± 1,2
A-SG _g -I4	11,7 ± 0,5	143,6 ± 24,4	5,2 ± 1,1
A-SG _g -I5	12,9 ± 0,3	146,0 ± 46,0	5,0 ± 0,4
B-SG _g -E5	6,7 ± 0,4	83,8 ± 19,7	2,2 ± 0,3
B-SG _g -E6	6,9 ± 0,6	104,4 ± 24,3	3,0 ± 1,0
B-SG _g -I4	7,7 ± 0,4	89,6 ± 15,0	2,0 ± 0,6
B-SG _g -I5	7,8 ± 0,5	108,0 ± 23,7	2,6 ± 0,4
A-SG _f -E5	11,2 ± 0,9	194,3 ± 56,6	5,5 ± 0,6
A-SG _f -E6	9,8 ± 0,6	188,0 ± 49,8	7,5 ± 0,2
A-SG _f -I4	10,5 ± 1,0	185,9 ± 49,1	4,2 ± 0,8
A-SG _f -I5	13,2 ± 0,5	214,0 ± 39,2	3,8 ± 0,8
B-SG _f -E5	8,5 ± 0,5	97,3 ± 21,8	2,3 ± 0,6
B-SG _f -E6	7,6 ± 0,3	118,0 ± 32,6	3,9 ± 0,5
B-SG _f -I4	8,9 ± 0,5	124,0 ± 38,3	3,6 ± 0,3
B-SG _f -I5	8,9 ± 0,3	111,0 ± 30,7	3,2 ± 0,6
A-M _N -E5	9,2 ± 1,3	121,7 ± 14,7	2,9 ± 1,0
A-M _N -E6	10,0 ± 0,5	128,1 ± 18,2	2,8 ± 0,4
A-I _N -E5	9,5 ± 0,4	145,1 ± 24,8	3,9 ± 1,3
A-I _N -E6	10,3 ± 0,4	148,9 ± 27,5	3,7 ± 0,8
A-SG _f -F _C	9,9 ± 1,4	167,0 ± 89,0	3,7 ± 1,2
A-SG _f -F _p	8,6 ± 0,1	158,6 ± 15,6	3,5 ± 0,7
B-SG _f -F _C	7,5 ± 0,6	98,0 ± 23,1	3,3 ± 0,8
B-SG _f -F _p	7,8 ± 0,2	75,2 ± 19,5	1,5 ± 1,0

Afin d'établir l'effet des phases qui constituent les dépôts, sur leur dureté, une valeur théorique de cette propriété (HV^*) a été calculée en utilisant la règle des mélanges, à partir de la dureté de chaque phase, (cf. Équation 60).

$$HV^* = \sum \frac{X_i}{100} HV_i \quad (\text{Équation 60})$$

X_i est le pourcentage de chaque phase présentée dans les Tableau III-3, Tableau III-4 et Tableau III-5 et HV_i est leur dureté Vickers théorique (cf. Tableau III-9):

Tableau III-9. Valeurs théoriques des phases présentes dans les dépôts.

Phase	Dureté Vickers [GPa]
$Al_2O_3-\alpha$	16
$Al_2O_3-\gamma$	14
TiO ₂ rutilé	11
ZrO ₂	11,5
Al_2TiO_5	7
$Al_6Ti_2O_{13}^{(1)}$	$7^{(1)}$

⁽¹⁾ Compte tenu de la découverte récente du titanate d'aluminium $Al_6Ti_2O_{13}$ et du manque de données à son sujet, sa dureté a été assimilée à celle de la phase Al_2TiO_5 .

De même, l'effet de la porosité a été ajouté à l'Équation empirique de corrélation (HV^{**}) afin d'évaluer son influence sur la dureté réelle mesurée dans chacun des dépôts (cf. Équation 61).

$$HV^{**} = \sum \frac{X_i}{100} HV_i \left(1 - \frac{2X_p}{100} \right) \quad (\text{Équation 61})$$

Où X_p est le pourcentage surfacique de la porosité de chaque dépôt calculé par analyse d'images d'une dizaine de sections, pourcentage reporté dans les Tableaux et Tableau III-7.

Les équations 60 et 61 ne donnent que des tendances de l'effet des phases et de la porosité sur la dureté des dépôts.

Le Tableau III-10 présente l'ensemble des résultats obtenus : dureté théorique calculée avec la règle des mélanges (HV^*) en utilisant les phases présentes dans les dépôts, dureté théorique en tenant compte l'effet ensemble des phases et de la porosité dans les dépôts (HV^{**}) et la dureté expérimentale mesurée sous une charge de 2N (HV_{2N}).

Le calcul de la micro dureté théorique selon la règle des mélanges montre que la différence entre la dureté des dépôts de composition chimique hypo eutectique (AT-13) par rapport à celle des dépôts de composition hyper eutectique (AT-45) découle principalement des phases qui les constituent. Les phases prédominantes dans les dépôts AT-13 sont $Al_2O_3-\gamma$ et $Al_2O_3-\alpha$ résiduel, qui lui confèrent une dureté théorique voisine de 14 GPa, alors que les dépôts de composition hyper eutectique sont principalement constitués par les titanates d'aluminium Al_2TiO_5 et $Al_6Ti_2O_{13}$, dont la dureté théorique est seulement de 7 GPa.

Tableau III-10. Effet des phases cristallines sur la dureté des dépôts élaborés.

Code échantillon	Porosité (%)	Dureté théorique calculée avec le pourcentage des phases cristallines HV* [GPa]	Dureté théorique calculée avec le pourcentage des phases cristallines et de la porosité HV** [GPa]	Micro dureté Vickers mesurée HV _{2N} [GPa]
A-SG _g -E5	10,6 ± 1,4	14,2	11,2	11,1 ± 1,1
A-SG _g -E6	5,0 ± 0,7	14,1	12,7	13,0 ± 0,6
A-SG _g -I4	6,5 ± 0,9	14,2	12,4	11,7 ± 0,5
A-SG _g -I5	5,0 ± 0,5	14,2	12,8	12,9 ± 0,3
B-SG _g -E5	3,5 ± 0,3	7,0	6,5	6,7 ± 0,4
B-SG _g -E6	2,2 ± 0,6	7,0	6,7	6,9 ± 0,6
B-SG _g -I4	5,1 ± 0,4	7,0	6,3	7,7 ± 0,4
B-SG _g -I5	2,3 ± 0,5	7,3	7,0	7,8 ± 0,5
A-SG _f -E5	5,2 ± 0,3	14,0	12,5	11,2 ± 0,9
A-SG _f -E6	5,1 ± 0,6	14,0	12,6	9,8 ± 0,6
A-SG _f -I4	5,6 ± 1,0	14,0	12,4	10,5 ± 1,0
A-SG _f -I5	4,8 ± 1,2	14,0	12,7	13,2 ± 0,5
B-SG _f -E5	3,0 ± 0,6	7,0	6,6	8,5 ± 0,5
B-SG _f -E6	1,6 ± 0,3	7,0	6,8	7,6 ± 0,3
B-SG _f -I4	5,0 ± 0,5	7,0	6,3	8,9 ± 0,5
B-SG _f -I5	4,3 ± 0,8	7,0	6,4	8,9 ± 0,3
A-M _N -E5	3,1 ± 0,5	14,0	13,1	9,2 ± 1,3
A-M _N -E6	2,2 ± 0,6	14,3	13,7	10,0 ± 0,5
A-I _N -E5	4,5 ± 0,5	14,4	13,1	9,5 ± 0,4
A-I _N -E6	3,9 ± 0,5	14,1	13,0	10,3 ± 0,4
A-SG _f -F _C	9,9 ± 0,7	14,1	11,3	9,9 ± 1,4
A-SG _f -F _p	15,8 ± 3,9	14,1	9,6	8,6 ± 0,1
B-SG _f -F _C	6,0 ± 0,2	7,0	6,2	7,5 ± 0,6
B-SG _f -F _p	2,7 ± 0,3	7,0	6,6	7,8 ± 0,2

Par ailleurs, la dureté théorique (HV^{**}), calculée à partir de l'effet combiné des phases cristallines et de la porosité, permet d'établir que la porosité a une influence importante dans des dépôts de même composition chimique élaborés avec différents paramètres de projection. Les résultats de dureté HV^{**} présentés dans le Tableau III-10 ont une concordance acceptable avec les résultats expérimentaux, cette concordance est meilleure pour les dépôts élaborés à partir des poudres de distribution en taille de particules plus grosses (SG-106TM et SG-108TM).

Les dépôts élaborés à partir des poudres nanométriques agglomérés (A-M_N-E5, A-M_N-E6, A-I_N-E5, A-I_N-E6), présentent une diminution importante de leur dureté par rapport aux dépôts élaborés à partir des poudres micrométriques dans des conditions similaires, ainsi que par rapport à la dureté théorique. Ces différences sont dues principalement aux particules partiellement fondues présentes dans la structure de ces dépôts, cet effet a déjà été reporté dans la littérature [3, 4].

Les dépôts élaborés par projection par flamme oxyacétylénique à partir des cordons et des poudres hypo eutectiques et hyper eutectiques ont une dureté légèrement inférieure à celle des dépôts élaborés par projection plasma avec des poudres de caractéristiques physico chimiques similaires. Cette diminution est due à la porosité supérieure des dépôts élaborés par flamme par rapport à celle des dépôts élaborés par plasma et à la plus faible cohésion des lamelles, ce qui réduit la récupération élastique de l'empreinte lors de la décharge de l'essai d'indentation. Pour les calculs de la dureté théorique, l'effet de la cohésion inter lamellaire n'a pas été pris en compte et par conséquent, d'importantes différences entre les duretés théorique et expérimentale ont été constatées.

Le module d'Young des dépôts de composition hypo eutectique (AT-13) élaborés par projection plasma et flamme oxyacétylénique (constitués principalement par les phases $Al_2O_3-\alpha$ et $Al_2O_3-\gamma$) varie entre 130 et 215 GPa pour les dépôts élaborés avec des poudres micrométriques et entre 120 et 150 GPa pour les dépôts élaborés avec des poudres nanométriques agglomérées. La littérature indique des valeurs plus hautes pour les dépôts d' $Al_2O_3-13\%$ en masse de TiO_2 élaborés à partir des poudres micrométriques (300 GPa) mais plus basses pour les dépôts élaborés avec des poudres nanométriques agglomérées (100 GPa) [48, 84].

Dans les dépôts, les fissures, la porosité et les autres défauts présents dans la structure réduisent leur récupération élastique et par conséquent le module d'élasticité est plus faible. Les dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres micrométriques avec une distribution en taille de

particule plus fine (poudre SG-107TM) ont un module d'élasticité supérieur, ce qui peut être associé à la plus grande récupération élastique obtenue dans leur structure plus homogène et avec des défauts plus petits (cf. Figure III-12 b).

En dépit de la structure fine et de la faible porosité et de la fissuration des dépôts élaborés à partir des poudres nanométriques agglomérées, leur module d'Young est plus faible que celui des dépôts élaborés avec des poudres micrométriques, à cause des particules et des lamelles partiellement fondues qui n'ont pas de liaisons chimiques suffisantes pour favoriser la récupération élastique des dépôts lors de l'indentation.

Par ailleurs dans les dépôts de composition chimique hyper eutectique (AT-45), le module d'élasticité varie entre 75 et 124 GPa. Ces valeurs sont étonnamment élevées compte tenu que ces dépôts sont constitués par les phases Al_2TiO_5 et $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ (cf. Tableau III-5) et que le module d'élasticité de l' Al_2TiO_5 est normalement compris entre 20 et 35 GPa. Les valeurs élevées du module d'élasticité mesurées dans ces dépôts pourraient être dues à la présence de la phase $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$, cependant, cela n'a pas pu être vérifié en raison des faibles données sur les propriétés mécaniques de cette phase. Une valeur du module d'élasticité d'un échantillon représentatif des dépôts hyper eutectiques AT-45 élaborés par projection plasma est présentée dans l'Annexe 2.

Les dépôts de composition hypo eutectique (AT-13) ont une ténacité à la fracture (K_{IC}) qui varie entre 2,8 et 7,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, alors que celle des dépôts de composition hyper eutectique est comprise entre 1,5 et 3,9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Ces valeurs sont classiques pour ce type de dépôts puisque selon la littérature, la ténacité à la fracture des dépôts conventionnels d' Al_2O_3 -13% en masse de TiO_2 , calculée à partir de l'Équation d'Antis et al., varie entre 3,47 et 8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, et celle des dépôts élaborés avec des poudres nanométriques agglomérées est voisine de 3,9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [1, 48, 84], pour les dépôts de composition d' Al_2O_3 -40% en masse de TiO_2 , elle est voisine de 4,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [70]. Il est important de remarquer que selon la littérature, les valeurs calculées à partir des fissures obtenus par micro indentation ont un niveau de fiabilité entre 65 et le 75% [48, 85].

Les résultats présentés dans le Tableau III.8, permettent d'établir que la ténacité à la fracture des dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres micrométriques de distribution en taille de particule fine (SG-107TM et SG-109TM) est supérieure à celle des dépôts réalisés avec des poudres micrométriques de distribution en taille de particules plus grosse (SG-106TM et SG-108TM). Elle est également plus élevée que celle des dépôts élaborés en utilisant des poudres nanométriques

agglomérées. La structure plus grosse, les fissures et les défauts accentués dans la structure de ces dépôts sont les principales causes de la diminution de leur ténacité [30].

La ténacité supérieure des dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres SG-107TM injectées à l'extérieur de la tuyère (A-SG_T-E5 et A-SG_T-E6) est associée à la bonne fusion des particules en vol, permettant d'obtenir un empilement homogène des lamelles qui favorise leur cohésion et par conséquent, une meilleure résistance à la propagation des fissures inter lamellaires produites par micro indentation. L'empilement homogène des lamelles et la cohésion inter lamellaire de ces dépôts peut être déterminée indirectement par la rugosité (Ra) faible de la surface (cf. Tableau III-1) et par la faible quantité de la phase Al₂O₃- α résiduel (cf. Tableau III-3). De plus, la réduction de la ténacité K_{IC} des dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres micrométriques de composition hypo eutectique (AT-13) injectées à l'intérieur de la tuyère, peut être associée à la présence des titanates d'aluminium (Al₂TiO₅ et Al₆Ti₂O₁₃), qui sont des phases résiduelles très fragiles.

Cependant, malgré l'amélioration de la résistance à la propagation des fissures lors des essais tribologiques présentés dans la littérature pour les dépôts élaborés en utilisant des poudres nanométriques agglomérées [3, 4]; les valeurs de la ténacité calculées à partir des fissures produites par micro indentation Vickers ont été inférieures à celles des dépôts élaborés avec des poudres micrométriques. Ce phénomène peut être dû à l'effet combiné de la propagation instable des fissures qui sont produites par contact plastique entre l'indenteur et le dépôt, et la quantité insuffisante de particules partiellement fondues et leur distribution non homogène dans la structure des dépôts.

III.5. ÉVALUATION TRIBOLOGIQUE DES DEPOTS

Il est bien connu que le comportement tribologique est étroitement lié à l'état des surfaces participant au contact tribologique. Afin de comparer au mieux la structure des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, indépendamment de l'état de surface, avant d'effectuer les essais tribologiques, la surface des dépôts a été polie jusqu'à obtenir une rugosité (R_a) inférieure à $0,1 \mu\text{m}$. La surface polie permet d'augmenter l'aire de contact avec la sphère et favorise le contact élastique entre les deux corps. La Figure III-16 présente les profils de rugosité de la surface d'un dépôt avant et après le polissage. Après polissage, le rayon de courbure des aspérités du contact est supérieur (de l'ordre de $70 \mu\text{m}$), et le paramètre de rugosité R_q ou R_{ms} (Root Mean Square) de la surface des dépôts varie entre $0,12$ et $0,14 \mu\text{m}$.

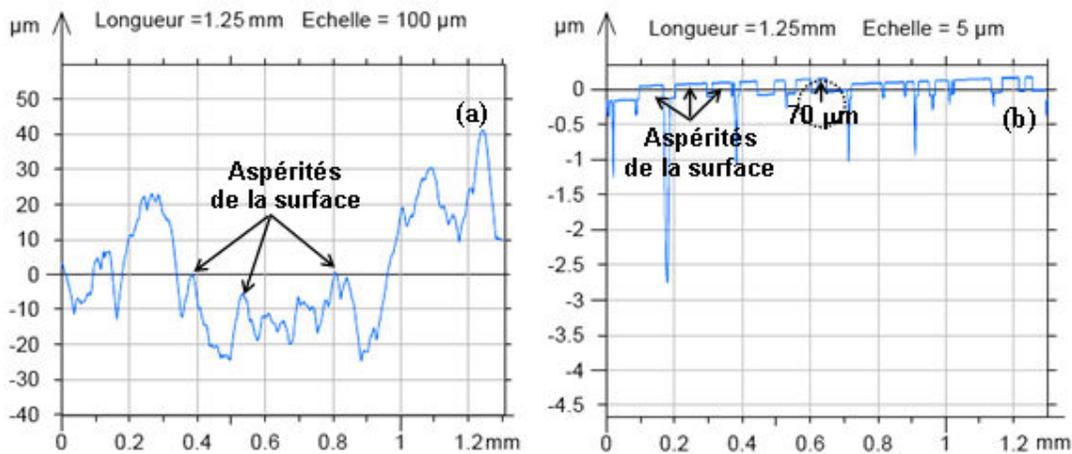


Figure III-16. Profil de rugosité de la surface des dépôts:

a. surface brute. b. surface polie ($R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$).

L'indice de plasticité du contact (ψ) entre la sphère et la surface polie des dépôts a été calculé en utilisant les Équations 42 et 43 (cf. paragraphe I.3.2.2), à partir des propriétés mécaniques des dépôts (cf. Tableau III-8) et en supposant le module d'Young de la sphère égal à 370 GPa (module d'élasticité pour l'alumine fritté) [69]. Pour tous les dépôts, ψ varie entre $0,3$ et $0,4$, ce qui indique que le contact entre les deux corps était complètement élastique (selon Greenwood et Williamson, pour $\psi < 0,6$, le contact est élastique [62, 65]).

III.5.1 Évaluation de la résistance à l'usure par contact sphère sur disque

La Figure III-17 présente un exemple de l'évolution caractéristique du coefficient de frottement à sec des dépôts Al_2O_3 -13% massique de TiO_2 réalisés par projection thermique, avec une sphère d'alumine frittée de 6 mm de diamètre. Sa valeur moyenne sur 20.000 cycles avec une charge de 5N et une vitesse linéaire de 0,1 m/s varie entre 0,4 et 0,9.

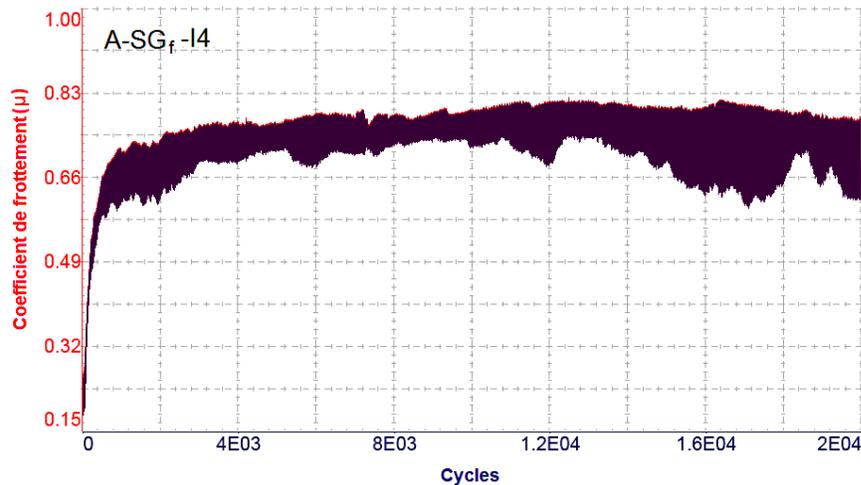


Figure III-17. Évolution caractéristique du coefficient de frottement d'un dépôt d' Al_2O_3 - TiO_2 AT-13 avec une sphère d'alumine de 6 mm de diamètre.

III.5.1.1 Résistance à l'usure des dépôts avec la présence de débris d'usure sur le sillon

Des essais tribologiques ont été réalisés sur les dépôts Al_2O_3 - TiO_2 sans souffler les débris d'usure créés par l'arrachement de particules lors du frottement avec la bille antagoniste d'alumine frittée. Dans ce cas, les débris participent au frottement soit en agissant comme un troisième corps créant ainsi une couche protectrice et réduisant la pression de contact appliquée sur le dépôt, soit en agissant comme des particules abrasives contre le dépôt.

Le coefficient de frottement et le taux d'usure des dépôts après 20.000 cycles, calculés dans ces conditions (cf. Équation 39 et Équation 58) sont présentés dans le Tableau III-11 pour les différents dépôts de compositions hypo eutectique et hyper eutectique.

Les résultats indiquent que les dépôts de composition hypo eutectique (AT-13) ont une résistance à l'usure à sec supérieure à celle des dépôts de composition hyper eutectique (AT-45) cf. Figure III-18. Pour certains dépôts, la profondeur du sillon d'usure est inférieure à la capacité de mesure du profilomètre utilisé pour caractériser le sillon, et par conséquent le taux d'usure a été considéré comme nul ou non mesurable (N.M.).

Tableau III-11. Caractéristiques tribologiques des dépôts d' Al_2O_3 - TiO_2 avec la présence des débris d'usure

Code échantillon	Taux d'usure du dépôt 1.10^{-4} [mm ³ /N.m]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
A-SG _g -E5	0,20 ± 0,05	0,81 ± 0,16	usure par abrasion et fatigue
A-SG _g -E6	N.M.*	0,51 ± 0,07	usure abrasive faible
A-SG _g -I4	N.M.*	0,42 ± 0,06	
A-SG _g -I5	N.M.*	0,78 ± 0,02	
A-SG _r -E5	N.M.*	0,65 ± 0,16	
A-SG _r -E6	0,10 ± 0,02	0,71 ± 0,06	usure par abrasion et fatigue
A-SG _r -I4	0,46 ± 0,12	0,66 ± 0,24	usure par abrasion et fatigue
A-SG _r -I5	0,20 ± 0,02	0,73 ± 0,21	
A-M _N -E5	0,37 ± 0,04	0,81 ± 0,07	usure par abrasion et fatigue
A-M _N -E6	1,85 ± 0,11	0,75 ± 0,21	
A-I _N -E5	0,05 ± 0,02	0,82 ± 0,12	usure abrasive faible
A-I _N -E6	N.M.*	0,50 ± 0,01	
A-SG _r -F _C	N.M.*	0,63 ± 0,29	usure abrasive faible
A-SG _r -F _P	N.M.*	0,72 ± 0,03	
B-SG _g -E5	12,30 ± 1,62	0,46 ± 0,01	usure par déformation fragile
B-SG _g -E6	3,25 ± 0,73	0,47 ± 0,03	
B-SG _g -I4	7,92 ± 0,96	0,95 ± 0,04	
B-SG _g -I5	5,65 ± 1,38	0,49 ± 0,05	
B-SG _r -E5	4,63 ± 0,53	0,93 ± 0,01	
B-SG _r -E6	2,53 ± 0,84	0,92 ± 0,01	
B-SG _r -I4	4,56 ± 1,05	0,89 ± 0,01	
B-SG _r -I5	3,61 ± 0,60	0,92 ± 0,02	
B-SG _r -F _C	4,14 ± 0,89	0,95 ± 0,03	
B-SG _r -F _P	3,19 ± 0,05	0,86 ± 0,06	

* N.M. signifie non mesurable avec le profilomètre utilisé

La haute résistance à l'usure des dépôts hypo eutectiques réalisés par projection à la flamme de cordons et de poudres (cf. Tableau III-11 et Figure III-18) est inespérée (l'usure n'a pu être mesurée avec le profilomètre utilisé) si on tient compte de leurs faibles propriétés mécaniques par rapport à celles des dépôts de même composition chimique élaborés par projection plasma. Il est important de remarquer que la résistance à l'usure a été déterminée par contact élastique entre la surface du dépôt

et la sphère d'alumine fritté. Dans ce cas la contrainte appliquée est principalement de type compressif et inférieure à la limite élastique du dépôt, alors que les propriétés mécaniques ont été déterminées par contact plastique en appliquant une contrainte supérieure à la limite élastique du dépôt.

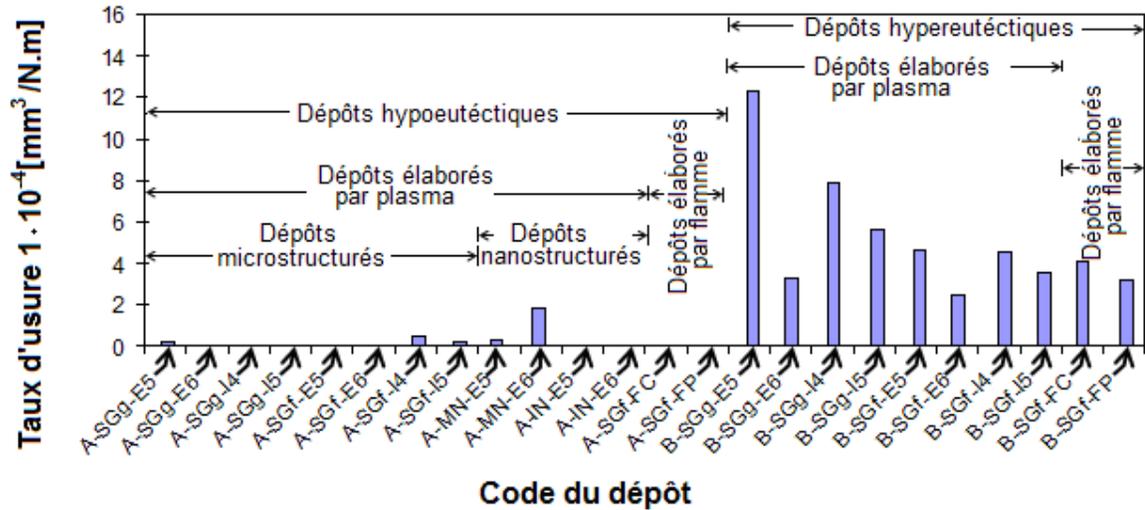


Figure III-18. Taux d'usure des dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$ par contact élastique avec la bille d'alumine fritté, en présence des débris d'usure.

La haute valeur de la porosité ($\geq 10\%$ pour les dépôts hypo eutectiques) et la faible cohésion des lamelles, caractéristiques des dépôts céramiques élaborés par projection flamme, ont un faible effet sur la rigidité et la relation contrainte – déformation quand on applique une contrainte compressive dont la grandeur est inférieure à la limite élastique du matériau. En conséquence, le comportement mécanique de ces dépôts dans les conditions élastiques n'est pas significativement affecté, alors que ces défauts structuraux réduisent significativement les propriétés mécaniques des matériaux quand les contraintes appliquées sont supérieures à leur limite élastique, [86].

Les valeurs obtenues du coefficient de frottement sont classiques par rapport à la littérature, pour un contact entre l' Al_2O_3 et l' $Al_2O_3-TiO_2$. Il n'a pas été détecté d'effet clair du type de poudre, du type de projection, ni des conditions de projection sur le coefficient de frottement, ce qui peut être dû à l'effet des débris d'arrachement de particules-lamelles stagnant dans le sillon d'usure, produisant des changements importants dans le mouvement relatif entre la sphère et la surface du dépôt.

L'analyse des caractéristiques du sillon a permis d'établir les différents mécanismes d'usure de ces dépôts.

Sur le sillon d'usure des dépôts hypo eutectiques tels que les échantillons: A-SG_g-E6, A-SG_g-I5, A-SG_g-I4, A-SG_f-E5, réalisés par projection plasma à partir de poudres micrométriques et pour lesquels il n'a pas été possible de mesurer un taux d'usure par profilométrie, sont évidents les marques de frottement et le colmatage des porosités à la surface du dépôt par les débris d'usure (cf. Figure III-19 a et Figure III-19 b). Il en va de même sur celui élaboré par projection plasma de la poudre nanométrique agglomérée S2613S Nanox (A-I_N-E6) et sur ceux réalisés par projection flamme à partir du cordon Corindon Ti-EliteTM et de la poudre SG-107TM (échantillons : A-SG_f-F_C et A-SG_f-F_P). La présence de ces débris d'usure sur la piste de frottement diminue les contraintes de contact à la surface des dépôts et augmente sa résistance à l'usure. De plus, ces débris peuvent former une couche qui modifie les conditions de contact entre les deux corps, en agissant comme un recouvrement protecteur [87]. Les dépôts présentant ces caractéristiques ont la micro dureté la plus élevée parmi ceux élaborés avec la même poudre, exceptés les dépôts A-SG_f-F_C et A-SG_f-F_P, élaborés par flamme (cf. Tableau III-8).

Les dépôts de composition hypo eutectique élaborés par projection plasma, ayant la micro dureté la moins élevée (10 à 11 GPa) par rapport à ceux élaborés avec la même poudre (échantillons : A-SG_g-E5, A-SG_f-E6, A-SG_f-I4, A-SG_f-I5, A-M_N-E5, A-M_N-E6 et le dépôt A-I_N-E5) pour lesquels un taux d'usure a pu être mesuré, ont des marques de frottement accentuées, des fissures et des trous produits par le détachement de particules (cf. Figure III-19 c). La propagation des fissures produit un détachement continu des particules en formant des marques de labourage. Cet effet se produit principalement au centre du sillon, correspondant à la zone qui a subi la contrainte de cisaillement maximale. Celle-ci correspond au contact glissant entre la sphère et la zone qui a été en contact avec la sphère depuis le début de l'essai et par conséquent soumise à un plus grand nombre de cycles. Sur les bords du sillon, le colmatage des pores est plus marqué (cf. Figure III-19 d). Ce colmatage permet de distribuer la charge appliquée par la sphère et en conséquence protège les bords du sillon.

Les marques de frottement sont associées à l'usure produite par abrasion, alors que les fissures et le détachement des particules produites par le contact glissant cyclique sont associés à l'usure par fatigue. L'usure par fatigue produite par contact glissant entre une surface plane et une sphère, a été préalablement étudiée par Fischer et al. [87].

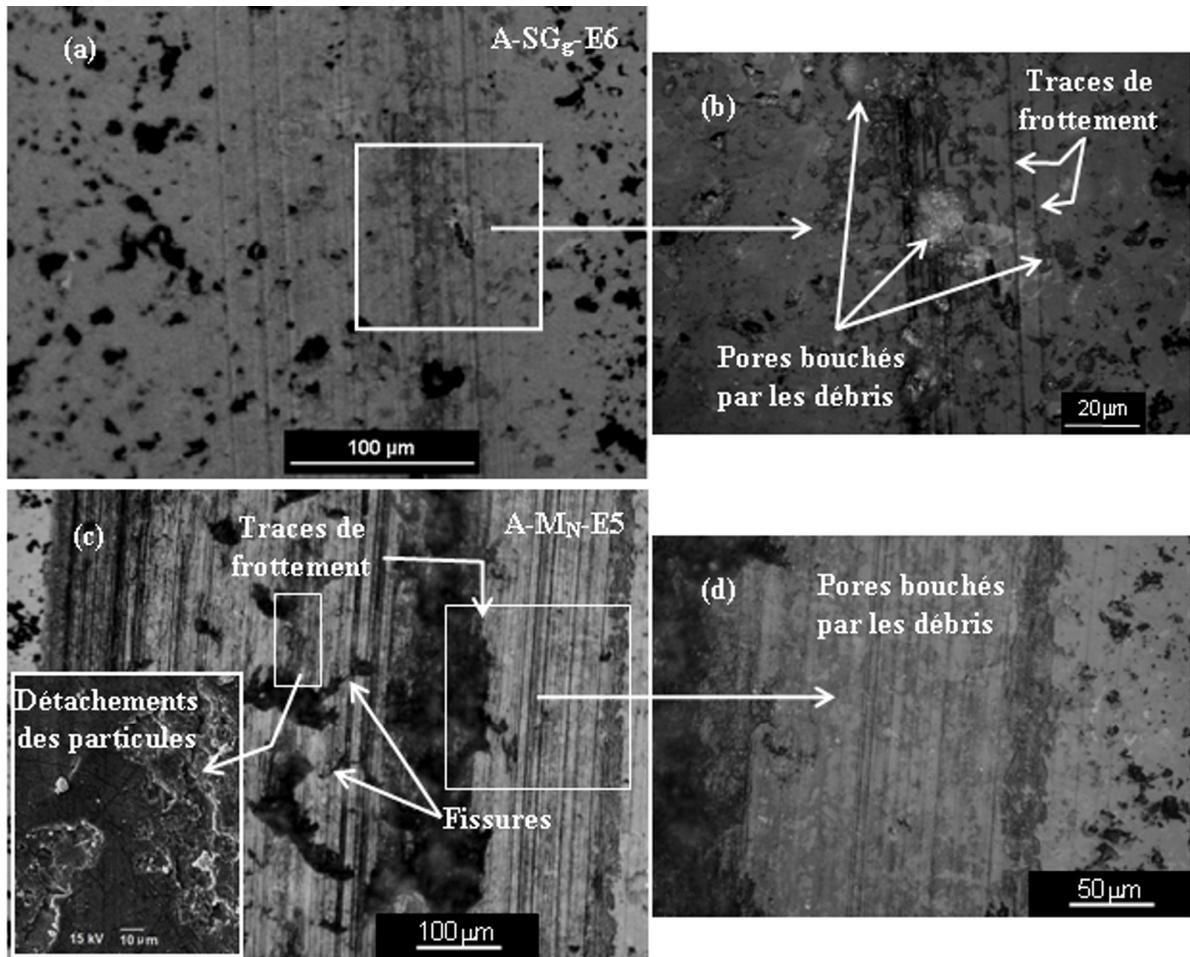


Figure III-19. Caractéristiques typiques du sillon d'usure produit sur les dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$ de composition chimique hypo eutectique (AT-13) :

- (a) usure abrasive faible (b) Colmatage des porosités
(c) usure par abrasion et fatigue (d) Colmatage des porosités.

La morphologie régulière du sillon mise en évidence dans tous les échantillons de composition hypo eutectique (AT-13), ainsi que la présence de débris sur leur surface indiquent que l'usure a été produite par déformation ductile par contact sous charge et vitesse faibles (cf. Figure I-32 et Figure III-19) [63].

Par contre dans les dépôts de composition hyper eutectique (AT-45), il s'est produit une usure importante, avec détachement des particules et des couches des dépôts, qui leur confèrent une morphologie de labourage continu, avec des ondulations à la périphérie du sillon (cf. Figure III-20). La morphologie du sillon de ces dépôts est caractéristique de l'usure par déformation fragile produite dans des conditions de charge élevée, grande vitesse, ou par contact glissant avec un corps

beaucoup plus dur. Dans ce cas, la dureté faible des dépôts (7 à 9 GPa) par rapport à celle de la sphère d'alumine (19 GPa) est la principale cause de l'usure par déformation fragile et de l'important taux d'usure produit par abrasion (cf. Figure I-32 b) [63]. Il est possible que l'usure par fatigue due à la faible ténacité soit un autre facteur influençant l'usure de ces dépôts, cependant, la déformation fragile semble beaucoup plus évidente.

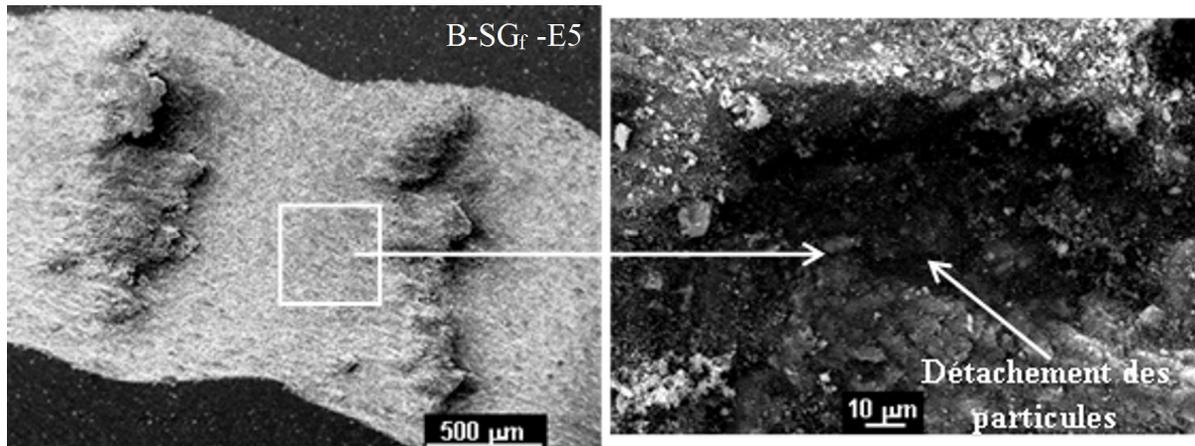


Figure III-20. Caractéristiques typiques du sillon des dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$ de composition hyper eutectique (AT-45).

La dureté et la ténacité à la fracture sont respectivement les propriétés les plus déterminantes de la résistance à l'abrasion et à la fatigue des matériaux. Cependant, la présence de plusieurs mécanismes dans le même sillon et la présence d'un troisième corps comme les débris dans la zone de contact, ne permet pas d'établir directement l'effet de chacune de ces propriétés mécaniques sur le taux d'usure produit dans les dépôts. Pour ces raisons, une équation similaire à celles qui ont été proposées par Evans et al (cf. Équation 54) [55] et par M. Wang, et al. (cf. Équation 55) [4] a été utilisée pour décrire le taux d'usure en fonction de la dureté et de la ténacité à la fracture des dépôts à partir des résultats expérimentaux.

L'équation 62, obtenu à partir des propriétés mécaniques mesurées, a montré un bon accord avec les données expérimentales du taux d'usure.

$$T.U. = \frac{a}{HV^b K_{IC}^c} + d \quad (\text{Équation 62})$$

où T.U. est le taux d'usure [$\text{mm}^3/\text{N.m}$], HV la dureté Vickers [GPa] et K_{IC} la ténacité à la fracture [$\text{MPa.m}^{1/2}$], a, b, c et d sont des constantes. b, c et a, d ont été déterminées respectivement par régression non linéaire et par régression linéaire des moindres carrés, avec un niveau de fiabilité de 95%.

La Figure III-21 présente, pour chaque dépôt, le rapport entre le taux d'usure mesuré (cf. Tableau III-11) et les propriétés mécaniques des dépôts (cf. Tableau III.10).

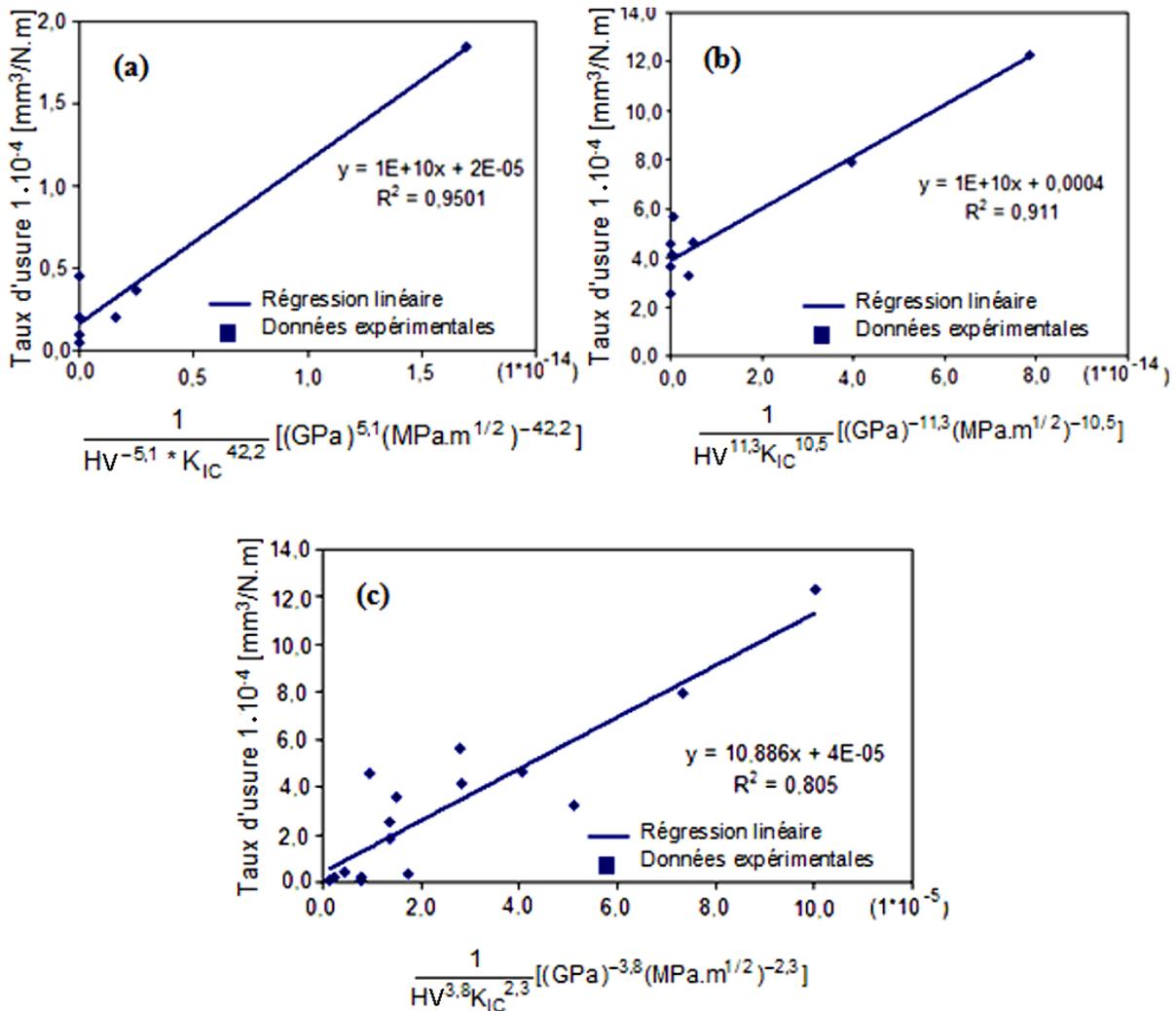


Figure III-21. Corrélation des propriétés mécaniques avec le taux d'usure des dépôts d' Al_2O_3 - TiO_2 :

(a) usure par abrasion et par fatigue dans les dépôts AT-13. (b) usure par déformation fragile dans les dépôts AT-45. (c) usure non différenciée des dépôts AT-13 et AT-45.

Le coefficient de corrélation (R^2) est voisin de 1, en particulier lorsque l'analyse est faite pour les dépôts qui ont subi le même mécanisme d'usure, ce qui indique que les équations mathématiques qui relient les propriétés mécaniques au taux d'usure est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Selon la Figure III-21a, l'usure produit par l'effet combiné de l'abrasion et de la fatigue peut être décrit par l'Équation 63.

$$T.U. = \frac{1 \times 10^{10} HV^{5,1}}{K_{IC}^{42,2}} + 2 \times 10^{-5} \quad (\text{Équation 63})$$

Selon l'Équation 63, le taux d'usure augmente lorsque la ténacité à la fracture (K_{IC}) du dépôt diminue, ce qui semble normal compte tenu qu'un des mécanismes d'usure identifiés dans le sillon est l'usure par fatigue. De plus, dans cette équation l'usure augmente avec la dureté, ce qui peut être dû à l'augmentation de l'usure abrasive par la présence à l'intérieur du sillon des débris d'usure. Les valeurs des exposants de chacune des propriétés mécaniques indiquent que l'effet de la dureté sur le taux d'usure est faible par rapport à celui de la ténacité à la fracture.

L'usure produite par déformation fragile des dépôts AT-45, peut être décrite par l'Équation 64 (cf. Figure III-21 b).

$$T.U. = \frac{1 \times 10^{10}}{HV^{11,3} K_{IC}^{10,5}} + 4 \times 10^{-4} \quad (\text{Équation 64})$$

Selon l'Équation 64, le taux d'usure est inversement proportionnel à la dureté et à la ténacité à la fracture des dépôts, l'effet de la dureté étant supérieur à celui de la ténacité. Ce qui semble logique compte tenu que l'usure par déformation fragile est produite par la dureté faible du dépôt par rapport à celle de la sphère.

L'Équation 65 décrit l'effet global de la dureté et de la ténacité à la fracture sur le taux d'usure des dépôts de composition hypo eutectique (AT-13) et hyper eutectique (AT-45), dont le facteur de corrélation ($R^2 = 0,80$) avec les données expérimentales, est inférieur à ceux obtenus lorsque l'analyse est faite selon le type de mécanisme d'usure.

$$T.U. = \frac{10,886}{HV^{3,8} K_{IC}^{2,3}} + 4 \times 10^{-5} \quad (\text{Équation 65})$$

Selon l'Équation 65, le taux d'usure est inversement proportionnel à la dureté et à la ténacité à la fracture des dépôts, ce qui semble logique en tenant en compte que l'abrasion et le détachement des particules ou de couches des dépôts par fatigue ou par déformation fragile sont les mécanismes causant l'usure. Il semble que globalement, la dureté a un effet supérieur à celui de la ténacité à la fracture, cependant, comme il a été préalablement démontré, cela dépend du mécanisme provoquant l'usure.

III.5.1.2 Résistance à l'usure sans la présence des débris d'usure sur le sillon

Afin d'extraire les débris du sillon et par conséquent réduire leur effet sur les mécanismes d'usure et le taux d'usure, les essais tribologiques ont été réalisés en appliquant un jet d'azote de 5 L/mn sur le sillon. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-12.

Selon le Tableau III-12, les dépôts de composition hypo eutectique (AT-13) ont une résistance à l'usure supérieure à ceux de composition hyper eutectique (AT-45), avec dans ce cas de tests, la résistance à l'usure est supérieure pour les dépôts obtenus à partir des poudres de particules nanométriques agglomérées comparés aux autres dépôts (cf. Figure III-22).

Le taux d'usure élevé des dépôts A-SG_F-I4 et A-SG_F-I5, comparé à celui des autres dépôts de composition hypo eutectique, peut être relié à la présence des titanates d'aluminium résiduels (Al₂TiO₅ et Al₆Ti₂O₁₃), néanmoins, le même effet de ces phases sur l'usure n'a pas été observé dans tous les échantillons qui en contiennent.

Le coefficient de frottement produit par le contact entre la sphère d'alumine et la surface des dépôts hypo eutectiques élaborés par projection plasma à partir des particules nanométriques agglomérées est inférieur (de 0,56 à 0,64) à celui des dépôts élaborés par projection flamme et par projection plasma de particules micrométriques (0,68 à 0,91). Ceci peut être dû à la présence de particules partiellement fondues dans la structure de ces dépôts, ayant une géométrie sphérique favorisant le mouvement relatif entre la sphère et la surface du dépôt.

Tableau III-12. Caractéristiques tribologiques des dépôts d'Al₂O₃-TiO₂ obtenus sans la présence des débris d'usure

Code échantillon	Taux d'usure du dépôt 1.10 ⁻⁴ [mm ³ /N.m]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
A-SG _g -E5	0,40 ± 0,06	0,84 ± 0,19	usure par abrasion et fatigue
A-SG _g -E6	0,751 ± 0,16	0,91 ± 0,90	
A-SG _g -I4	1,03 ± 0,10	0,83 ± 0,13	
A-SG _g -I5	0,30 ± 0,04	0,81 ± 0,12	
A-SG _f -E5	0,01 ± 0,00	0,70 ± 0,08	
A-SG _f -E6	N.M.	0,77 ± 0,13	
A-SG _f -I4	3,01 ± 0,32	0,83 ± 0,11	
A-SG _f -I5	1,57 ± 0,17	0,87 ± 0,06	
A-M _N -E5	0,03 ± 0,01	0,63 ± 0,18	usure abrasive
A-M _N -E6	N.M.	0,64 ± 0,03	
A-I _N -E5	N.M.	0,56 ± 0,17	
A-I _N -E6	N.M.	0,57 ± 0,07	
A-SG _f -F _C	N.M.	0,68 ± 0,02	
A-SG _f -F _P	N.M.	0,70 ± 0,14	
B-SG _g -E5	5,69 ± 0,87	0,75 ± 0,20	usure par déformation fragile
B-SG _g -E6	5,01 ± 0,87	0,94 ± 0,04	
B-SG _g -I4	9,63 ± 2,35	0,95 ± 0,06	
B-SG _g -I5	5,42 ± 0,93	0,90 ± 0,04	
B-SG _f -E5	3,53 ± 0,90	0,92 ± 0,04	
B-SG _f -E6	4,52 ± 0,66	0,91 ± 0,03	
B-SG _f -I4	4,92 ± 1,04	0,94 ± 0,04	
B-SG _f -I5	2,64 ± 0,59	0,90 ± 0,01	
B-SG _f -F _C	12,80 ± 2,30	0,81 ± 0,04	
B-SG _f -F _P	14,10 ± 4,82	0,83 ± 0,06	

* N.M. signifie non mesurable avec le profilomètre utilisé

Sur le sillon d'usure des dépôts hypo eutectiques élaborés par projection plasma avec les poudres micrométriques SG-107TM (A-SG_f-E5, A-SG_f-E6) et avec les particules nanométriques agglomérées Neoxid A-103TM et S2613STM Nanox, (A-M_N-E5, A-M_N-E6, A-I_N-E5, A-I_N-E6), les marques de frottement sont très visibles (cf. Figure III-23 a). Cependant la profondeur de l'usure abrasive produite dans certains de ces dépôts est faible et non mesurable (N.M.). Pour les dépôts dont la dureté est faible (A-SG_f-E6, A-M_N-E5, A-M_N-E6, A-I_N-E5), le taux d'usure diminue (cf. Figure III-24) lorsque les débris sont soufflés du sillon par un jet d'azote, ce qui indique que ces débris ont un effet abrasif important sur l'usure de ces dépôts.

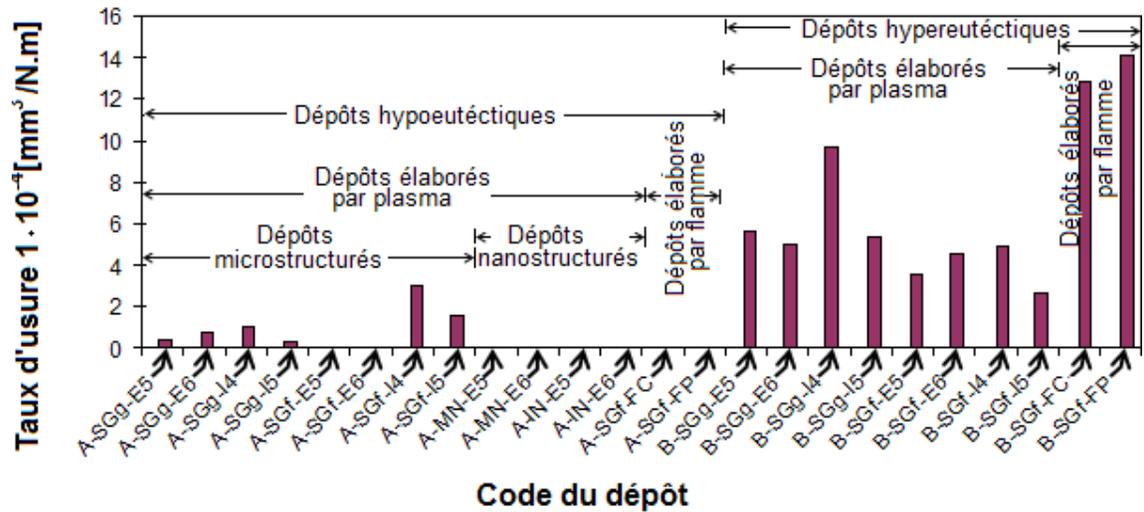


Figure III-22. Taux d'usure des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ par contact élastique avec la bille d'alumine frittée, sans la présence des débris d'usure.

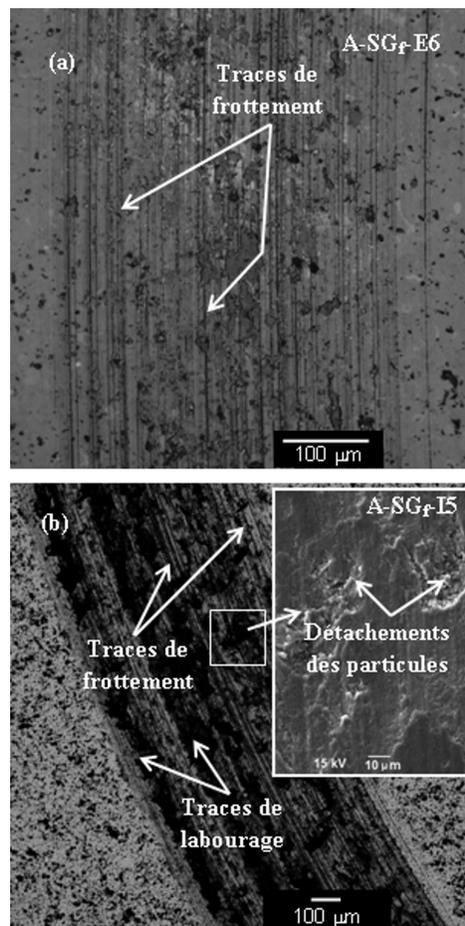


Figure III-23. Caractéristiques typiques du sillon de frottement des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ de composition hypo eutectique (AT-13) :

(a) usure abrasive. (b) usure par fatigue et par abrasion.

Dans le sillon de tous les dépôts hypo eutectiques réalisés par projection plasma à partir de la poudre SG-106TM et ceux réalisés par injection interne de la poudre SG-107TM (A-SG_F-14, A-SG_F-15) les marques de frottement étaient accentuées, les creux et les traces de labourage produits par le détachement des particules étaient très visibles (cf. Figure III-23 b). Ces caractéristiques sont typiques de l'usure par fatigue, alors que les marques de frottement sont produites par abrasion. Le taux d'usure de ces dépôts est supérieur (cf. Figure III-24) à celui tests des dépôts réalisés en présence des débris d'usure sans jet d'azote, et qui ont subi une usure par fatigue et par abrasion. Ceci confirme que la couche des débris produite sur les sillons et qui n'a pas été soufflée avec l'azote distribue les contraintes appliquées sur la surface du dépôt et la protège des effets abrasifs.

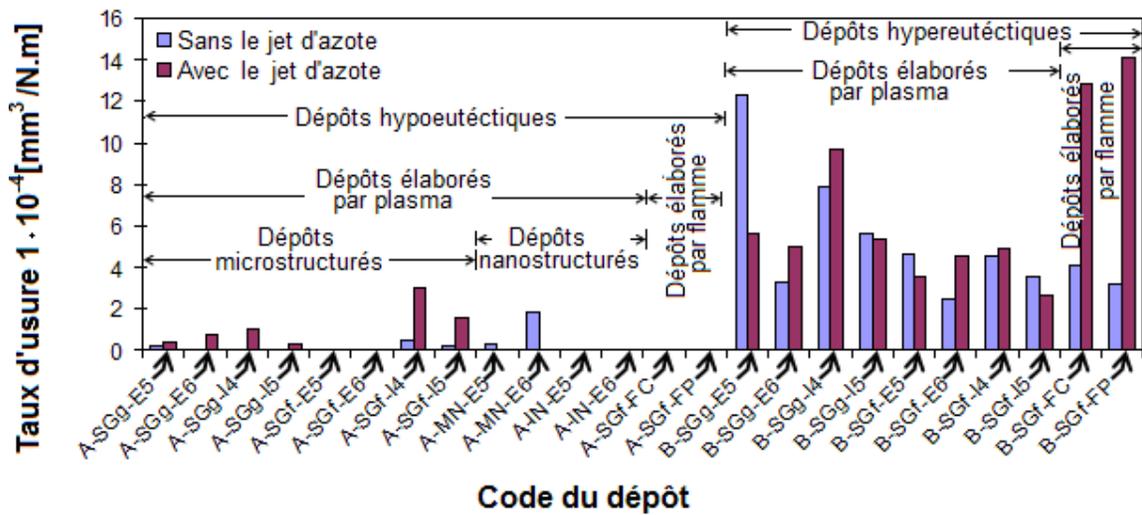


Figure III-24. Taux d'usure des dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$ par contact élastique avec la bille d'alumine frittée, avec et sans la présence des débris d'usure.

Les dépôts de composition hyper eutectiques (AT-45) présentent un important détachement des particules et des couches du dépôt, caractéristique de l'usure par déformation fragile (cf. Figure I-32 b et Figure III-25).

Il n'a pas été détecté un effet direct des débris sur le taux d'usure des dépôts, ce qui indique que la présence des particules dans le sillon est négligeable par rapport à la propagation des fissures et au détachement des particules qui sont produites par déformation fragile.

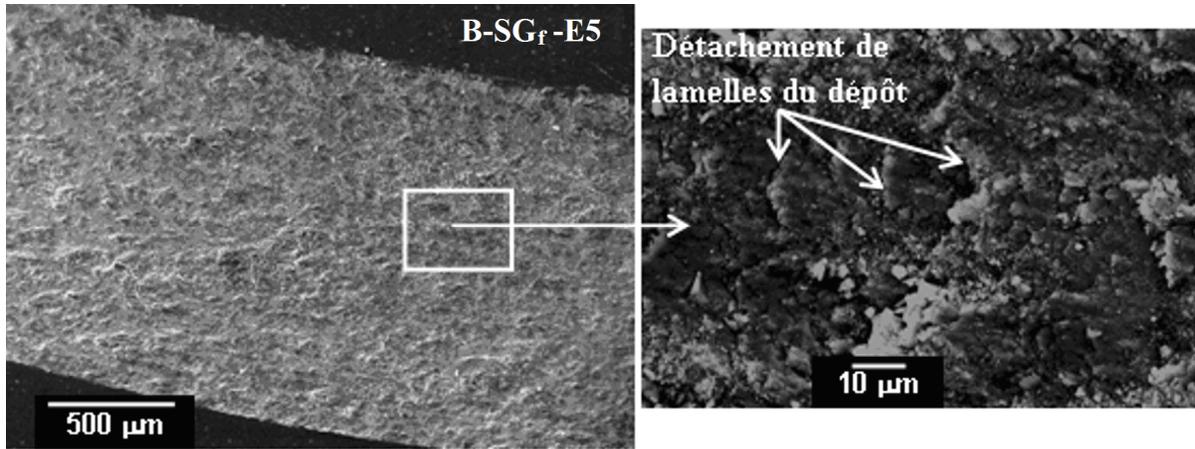


Figure III-25. Caractéristiques typiques du sillon des dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$ de composition hyper eutectique (AT-45).

L'analyse par régression des moindres carrés réalisée pour établir le rapport entre le taux d'usure et les propriétés mécaniques des dépôts lorsque les débris d'usure sont retirés de la piste de frottement est présentée sur la Figure III-26. Celle-ci indique que dans les dépôts de composition hypo eutectique (AT-13) le taux d'usure est inversement proportionnel à la dureté et à la ténacité à la fracture (cf. Equation 66). Il existe un effet de la dureté plus important, ce qui est logique compte tenu d'un mécanisme d'usure, d'abrasion et de fatigue, identifié dans ces dépôts, qui dépendent respectivement de la dureté et de la ténacité. L'équation 66 présente une bonne corrélation ($R^2 = 0,90$) entre le taux d'usure et les propriétés mécaniques de ces dépôts.

$$T.U. = \frac{1,25 \times 10^{-2}}{HV^{0,11} K_{IC}^{0,03}} - 8,8 \times 10^{-3} \quad (\text{Équation 66})$$

L'équation 67 présente le rapport entre les propriétés mécaniques et le taux d'usure des dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$ de composition hyper eutectique (AT-45), en éliminant les débris d'usure du sillon avec un jet d'azote. Dans ces dépôts le taux d'usure par déformation fragile est inversement proportionnel aux propriétés mécaniques, avec un effet de la ténacité à la fracture plus important par rapport à la micro dureté (cf. Figure III-26 b et l'Équation 67). Ceci indique qu'en l'absence de débris, le taux d'usure est plus affecté par le détachement des particules et des lamelles, détachement dû à la faible ténacité, que par l'usure abrasive due à une faible dureté.

$$T.U. = \frac{0,423}{HV^{2,2} K_{IC}^{3,8}} + 4 \times 10^{-4} \quad (\text{Équation 67})$$

L'équation 67 a un facteur de corrélation inférieur ($R^2 = 0,82$) à celui obtenu en présence des débris, ce qui est dû à la faible reproductibilité de l'usure faite par le détachement des particules et des lamelles des dépôts à partir de la propagation des fissures.

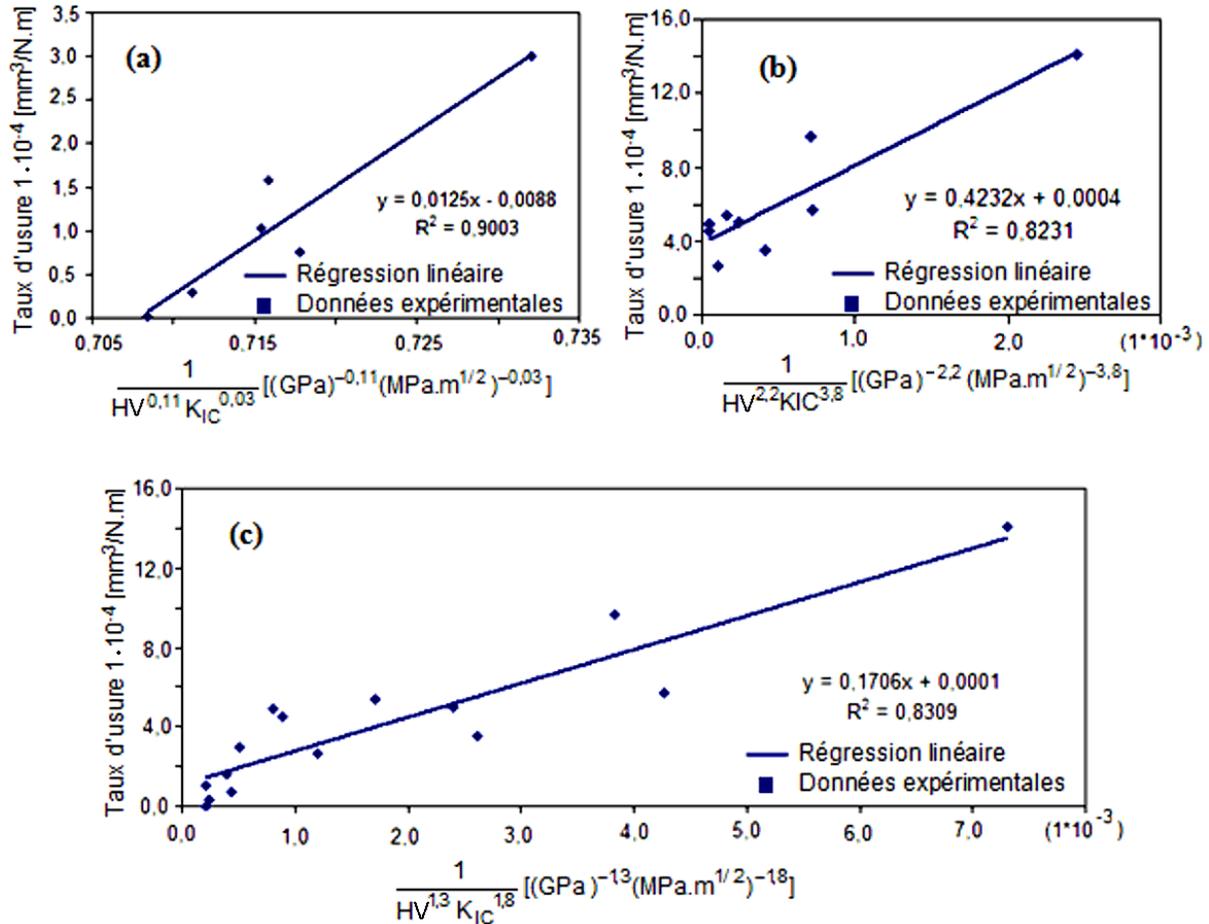


Figure III-26. Effet des propriétés mécaniques sur le taux d'usure des dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$ produit en éliminant les débris d'usure du sillon :

(a) usure par abrasion et fatigue dans dépôts AT-13 (b) usure par déformation fragile dans dépôts AT-45 (c) usure des dépôts AT-13 et AT-45.

L'équation 68 décrit l'effet combiné de la dureté et de la ténacité à la fracture sur le taux d'usure des dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$ de composition hypo eutectique (AT-13) et hyper eutectique (AT-45) en éliminant les débris d'usure. Pour cette équation, le facteur de corrélation ($R^2 = 0,83$) avec les données expérimentales est légèrement supérieur à celui obtenu avec la présence des débris dans les sillons (0,80).

$$T.U. = \frac{0,171}{HV^{1,3} K_{IC}^{1,8}} + 1 \times 10^{-4} \quad (\text{Équation 68})$$

Selon l'Équation 68, lorsque les débris d'usure sont éliminés du sillon d'usure, le taux d'usure globale des dépôts de composition hypo eutectique (AT-13) et hyper eutectique (AT-45) est inversement proportionnel aux propriétés mécaniques, avec un effet supérieur de la ténacité. Ceci indique qu'en l'absence de débris, ces dépôts sont plus sensibles à l'usure par détachement des particules et des lamelles qu'à l'usure par abrasion.

III.5.2 Évaluation de la résistance à l'usure par contact plastique.

Les résultats de la résistance à la coupure et à l'abrasion par contact plastique induit par perforation avec un foret en acier de haute résistance mécanique de 12,5 mm de diamètre, des échantillons représentatifs de chaque groupe de dépôts d'Al₂O₃-TiO₂ étudiés sont présentés dans le Tableau III-13.

Les résultats indiquent que les dépôts d'Al₂O₃-TiO₂ élaborés par projection flamme sont moins résistants à la coupure et à l'abrasion produites par perforation (dépôts perforés) que les dépôts élaborés par projection plasma. De même, les dépôts hyper eutectiques (AT-45) élaborés par projection plasma sont moins résistants à la perforation (profondeur de perforation ≤ 215 μm et ≤ 680 μm pour un temps de perforation respectivement de 10 et 300 s) que les dépôts hypo eutectiques (AT-13) (profondeur de perforation < à 250 μm pour un temps de perforation de 300 s). Par conséquent les dépôts hypo eutectiques réalisés par projection plasma sont les plus résistants dans les conditions de perforation utilisées (cf. La pente des lignes de perforation versus temps de perforation présentées dans la Figure III-27).

La faible résistance à la perforation des dépôts hyper eutectiques est liée à leur faible micro dureté et à la fragilité des phases Al₂TiO₅ et Al₆Ti₂O₁₃ qu'ils contiennent. De plus pour les dépôts réalisés par projection à la flamme, la perforation est facilitée par la faible cohésion des lamelles. Lors de la perforation, les contraintes de cisaillement élevées appliquées entre ou sur les lamelles produisent une coupure plus importante dans les dépôts qui ont une faible résistance entre les lamelles.

Tableau III-13. Profondeur de la perforation réalisée dans les dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$.

Code échantillon	Profondeur de la perforation [μm]	
	Temps de perforation [s]	
	10	300
A-SG _g -I4	116 ± 15	191 ± 6
A-SG _f -E5	79 ± 19	135 ± 4
A-SG _f -E6	73 ± 14	150 ± 13
A-M _N -E5	74 ± 13	158 ± 24
A-M _N -E6	84 ± 4	140 ± 30
A-I _N -E5	85 ± 18	248 ± 57
A-I _N -E6	64 ± 22	107 ± 30
A-SG _f -F _C	164 ± 31	Dépôt perforé
A-SG _f -F _P	184 ± 85	
B-SG _g -I4	176 ± 49	680 ± 61
B-SG _f -E5	215 ± 30	677 ± 35
B-SG _f -F _C	313 ± 28	Dépôt perforé
B-SG _f -F _P	274 ± 65	

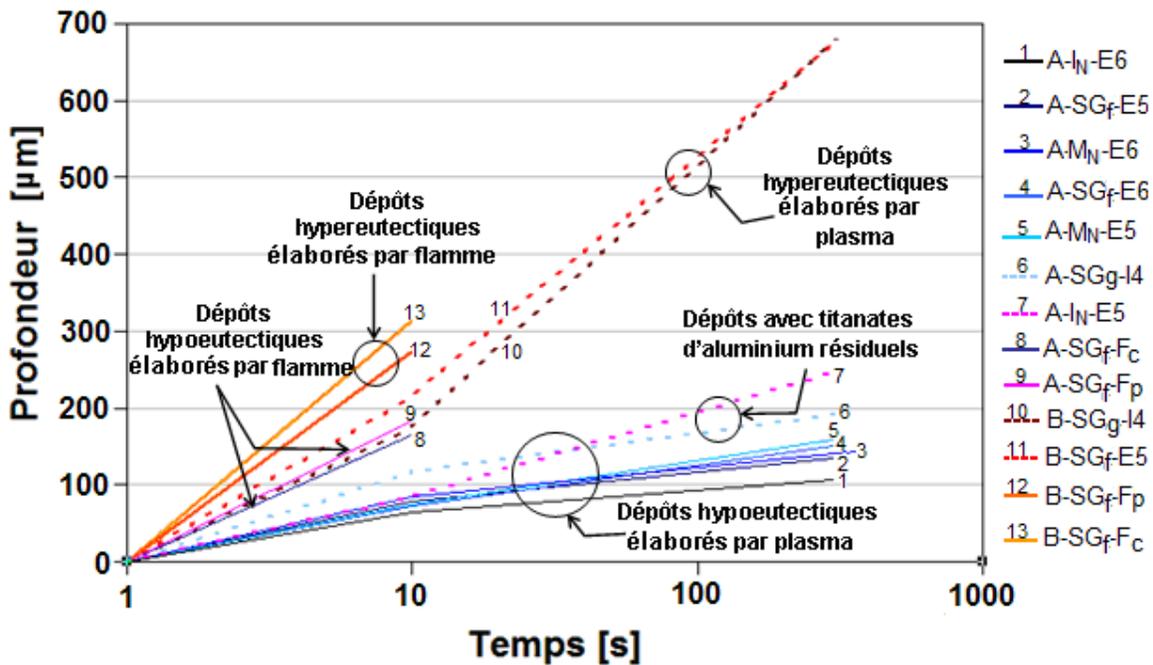


Figure III-27. Profondeur des perforations réalisées dans les dépôts d' $Al_2O_3-TiO_2$ par un foret d'acier de haute résistance mécanique.

Dans les dépôts hypo eutectiques, réalisés par projection plasma, ceux ayant une plus grande micro dureté (A-I_N-E6, A-SG_f-E5, A-M_N-E6, A-SG_f-E6, A-M_N-E5) sont les plus résistants à la perforation avec une profondeur de perforation inférieure à 160 μm pour un temps de perforation de 300 s (cf. Tableau III-8 et Tableau III-13). Cependant les dépôts (A-SG_g-I4 et A-I_N-E5) contenant

des titanates d'aluminium résiduels (Al_2TiO_5 et/ou $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$) sont les moins résistants (profondeur de perforation de 190 et 250 μm respectivement, pour un temps de perforation de 300 s).

L'analyse de la surface des dépôts hypo eutectiques (AT-13) élaborés par projection plasma et par projection flamme lors des essais de perforation a permis d'identifier des marques d'écaillage, de petites fissures produites par la coupure et des marques de frottement produites par l'abrasion entre la surface du dépôt et le foret (cf. Figure III-28 a). De plus dans les dépôts A-SG_g-I4 et A-I_N-E5, qui contiennent des titanates d'aluminium résiduels (Al_2TiO_5 et/ou $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$), les fissures sont plus accentuées et un léger détachement des lamelles est observé (cf. Figure III-28 b). Ceci est lié à la fragilité de ces phases résiduelles et s'explique par l'augmentation de la profondeur du trou de perforation dans ces dépôts.

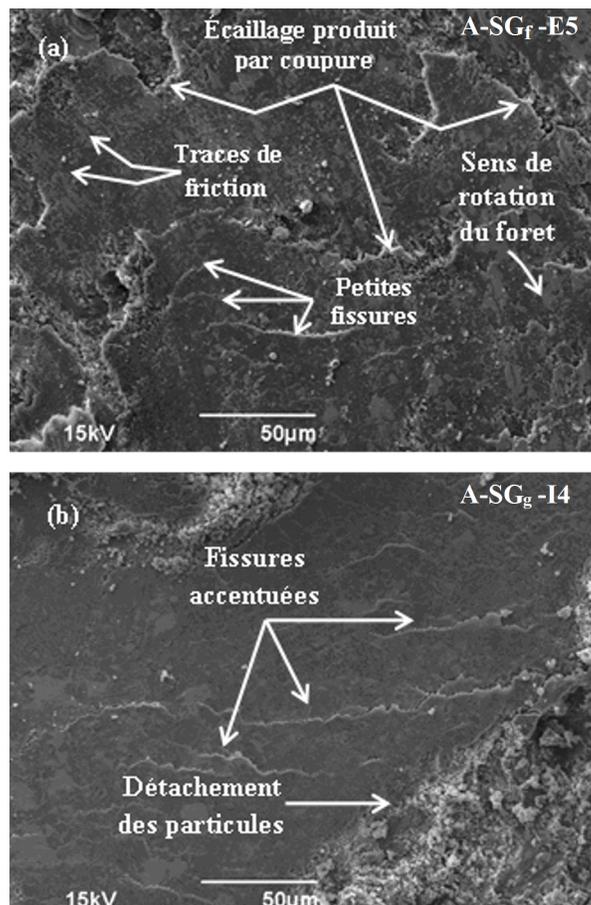


Figure III-28. Caractéristiques de la surface produite après les essais de perforation des dépôts d' Al_2O_3 - TiO_2 hypo eutectiques élaborés par projection plasma

(a) caractéristiques générales des dépôts

(b) caractéristiques particulières des

dépôts contenant des titanates d'aluminium résiduels.

Sur la surface des dépôts hyper eutectiques (AT-45) élaborés par projection plasma, ont été identifiés un détachement important des particules par écaillage et une fissuration accentuée. Ceci est dû à la fragilité des titanates d'aluminium qui les constituent et explique l'importante profondeur de perforation (cf. Figure III-29)

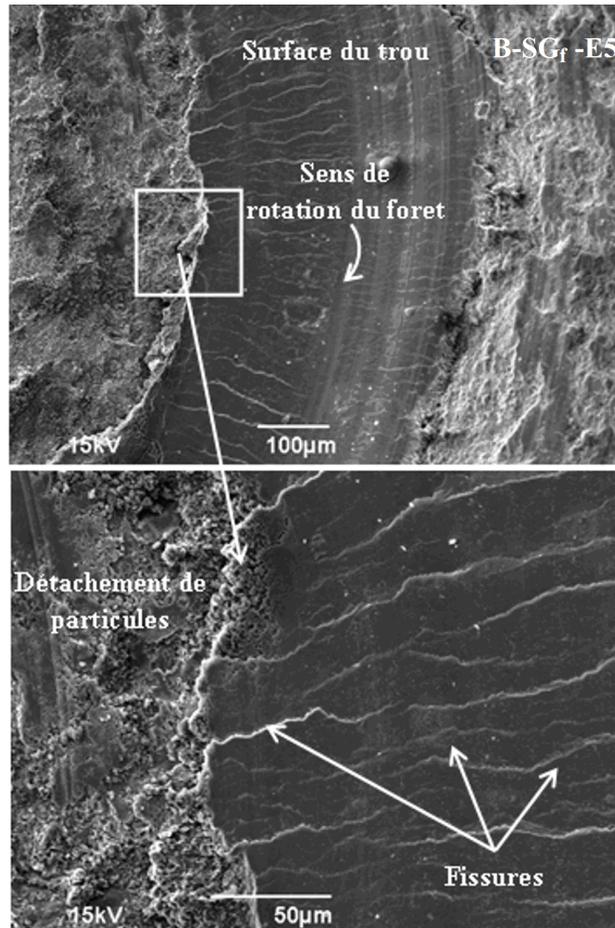


Figure III-29. Caractéristiques de la surface produite lors des essais de perforation réalisés aux dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ hyper eutectiques élaborés par projection plasma

IV. CONCLUSIONS

Au cours de cette thèse, des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ont été réalisés par projection thermique et leur résistance à l'usure a été corrélée à leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, elles-mêmes corrélées aux conditions de projection.

Pour cette étude, deux types de projections thermiques ont été utilisés : la projection plasma à pression atmosphérique et la projection à la flamme oxyacétylénique et deux types de mises en forme des matériaux de départ ont été projetés : des poudres et des cordons.

Deux types de compositions $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ont été étudiés : une composition hypo eutectique contenant 13% en masse de TiO_2 (AT-13) et une composition hyper eutectique contenant 45% en masse de TiO_2 (AT-45). Deux poudres micrométriques, de granulométrie différente (15 – 45 μm et 5 - 30 μm) et un cordon contenant des poudres micrométriques (10 - 45 μm) ont été utilisées pour chaque composition AT-13 et AT-45.

De plus, deux poudres de composition chimique hypo eutectique (AT-13) constituées par des particules nanométriques (200 – 500 nm et 50 – 500 nm) agglomérées en poudres micrométriques (1 – 45 μm et 1 – 10 μm respectivement) ont également été projetées par plasma. L'une de ces poudres présentait une faible agglomération de sorte que la poudre résultante montrait à l'analyse granulométrique, une distribution bimodale en taille de particules d'ordre nanométrique et micrométrique.

Pour l'élaboration des dépôts par projection plasma un mélange d'argon et d'hydrogène (45/15 L/mn) a été utilisé comme gaz plasmagène. L'intensité de courant utilisé était comprise entre 400 et 600 ampères conduisant à une tension variant entre 67 et 54 volts pour une tuyère anode de 7 mm de diamètre interne. Avant la projection, les substrats, préalablement sablés, ont été préchauffés à une température de surface de 300 °C. les poudres étaient injectées avec un débit massique de 30 g/mn et véhiculées par de l'argon comme gaz porteur. La distance de projection entre la sortie de la tuyère et le substrat était fixée à 100 mm.

Pour l'élaboration des dépôts par projection flamme, un mélange d'oxygène et d'acétylène a été utilisé. Un débit de 45/26 L/mn (avec des pressions d'oxygène et d'acétylène de $4,3 \cdot 10^5$ Pa et

1,4.10⁵ Pa respectivement) pour la projection à la flamme des cordons a été utilisé, alors que le débit pour la projection à la flamme des poudres a été de 37/21 L/mn (avec des pressions d'oxygène et d'acétylène de 3.10⁵ Pa et 0,8.10⁵ Pa respectivement). La distance de tir était fixée à 100 mm pour la projection des cordons et à 75 mm pour la projection des poudres. La vitesse d'avancement des cordons était de 40 cm/mn; le débit de poudre était de 25 g/mn avec de l'air comprimé comme gaz porteur.

Les dépôts élaborés par projection plasma et par flamme à partir de poudres micrométriques ou nanométriques agglomérées de composition hypo eutectique (AT-13) étaient constitués principalement par les phases Al₂O₃- γ (phase majoritaire) et Al₂O₃- α (phase minoritaire résiduelle). Le pourcentage de l'Al₂O₃- α résiduelle diminuait avec l'augmentation de l'enthalpie de l'écoulement et avec la réduction en taille des particules. La présence de la phase Al₂O₃- α résiduelle dans les dépôts élaborés en utilisant des poudres micrométriques était due à la vitesse insuffisante de solidification et de refroidissement des particules pour produire la transformation totale de l'Al₂O₃- α en l'Al₂O₃- γ . Dans les dépôts élaborés à partir des particules nanométriques agglomérées, cette phase était due aux particules partiellement fondues qui restent dans leur structure de départ. Dans certains dépôts, d'autres phases résiduelles comme l'Al₂TiO₅, l'Al₆Ti₂O₁₃, TiO₂, Ce_{0,5}O₂Zr_{0,5}, ZrO_{2M} et le ZrO_{2C} ont été observées.

Au contraire, les dépôts réalisés par projection plasma et flamme à partir des poudres et du cordon de composition hyper eutectique (AT-45), étaient constitués principalement par l'Al₂TiO₅ et l'Al₆Ti₂O₁₃. Le pourcentage d'Al₆Ti₂O₁₃ était plus important dans les dépôts élaborés avec une enthalpie élevée ou par injection des particules à l'intérieur de la tuyère anode (injection interne) du fait de l'augmentation de l'enthalpie fournie aux particules. D'autres phases comme l'Al₂O₃- γ et TiO₂ rutile, solidifiés et refroidis rapidement à partir de hautes températures, ont été observées minoritairement dans les dépôts.

Les dépôts élaborés par projection plasma et par combustion oxyacétylénique à partir de matériaux de composition hypo eutectique (AT-13), avaient une porosité supérieure à ceux élaborés dans des conditions similaires en utilisant des poudres ou un cordon de composition hyper eutectique (AT-45). Ceci est dû à la température de fusion plus basse des matériaux hyper eutectiques, plus proche du point eutectique, ce qui permet aux particules fondues d'avoir une fluidité supérieure et un empilement plus homogène au cours de l'impact avec la surface et par conséquent les dépôts étaient plus compacts.

Dans la structure des dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres de particules nanométriques agglomérées de composition hypo eutectique, des particules partiellement fondues étaient présentes et elles ont conservé les caractéristiques structurales et les phases (principalement l' Al_2O_3 - α résiduelle) des poudres de départ.

La rugosité (R_a) supérieure de la surface des dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres de particules nanométriques agglomérées, par rapport à celle des dépôts obtenus dans des conditions similaires en utilisant des poudres micrométriques (cf. Tableau III-1), a été associée aux particules partiellement fondues. De plus parmi les dépôts élaborés avec des poudres nanométriques agglomérées, l'échantillon élaboré à partir de la poudre Neoxid A-103 avec une intensité de courant de 500 A (A-M_N-E5) présentait la quantité la plus faible de particules partiellement fondues et de la phase Al_2O_3 - α résiduelle dans leur structure ainsi que la plus faible rugosité de la surface. La présence des particules partiellement fondues a été associée à la faible conductivité thermique des particules nanométriques agglomérées dû à la porosité élevée des agglomérats.

Les fissures présentes dans la structure des dépôts élaborés par projection plasma à partir des poudres micrométriques de composition chimique hypo eutectique (AT-13) étaient plus accentuées que celles présentes dans les dépôts élaborés dans des conditions similaires avec des poudres de composition hyper eutectique (AT-45). Ceci peut être associé à la faible dilatation thermique du titanate d'aluminium (Al_2TiO_5), qui est une des phases principales des dépôts de composition hyper eutectique. Par conséquent les contraintes produites pendant la solidification et le refroidissement de ces dépôts étaient inférieures à celles produites dans les dépôts de composition chimique AT-13.

Les dépôts élaborés par projection plasma et par flamme oxyacétylénique de composition chimique hypo eutectique (AT-13) avaient des propriétés mécaniques (micro dureté Vickers, module d'élasticité et ténacité à la fracture), supérieures à celles des dépôts de composition hyper eutectique (AT-45). Ceci est dû au fait que les dépôts hypo eutectiques étaient constitués principalement par les phases Al_2O_3 - γ et par l' Al_2O_3 - α résiduelle dont des propriétés mécaniques sont supérieures par rapport à celles des titanates d'aluminium (Al_2TiO_5 et $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$) contenus dans les dépôts de composition hyper eutectique. L'augmentation de la ténacité des dépôts contenant des particules partiellement fondues élaborés avec de particules nanométriques agglomérées n'était pas significative, ce qui a été être attribué à la propagation instable des fissures

produites par le contact plastique entre le dépôt et l'indenteur Vickers utilisé pour calculer cette propriété.

Les caractéristiques structurales (lamelles, pores, fissures, particules et lamelles partiellement fondues), ont un effet important sur les propriétés mécaniques des dépôts élaborés à partir de la même composition chimique, mais qui ont été élaborés avec différentes conditions de projection thermique. Selon ce qui a été vu précédemment, les dépôts élaborés avec des poudres micrométriques de distribution en taille de particules plus fine (dont les caractéristiques de la structure est plus fine), ont de meilleures propriétés par rapport aux dépôts élaborés avec des particules micrométriques plus grosses ou avec des particules nanométriques agglomérées. Il en va de même pour les dépôts élaborés par flamme oxyacétylénique, qui en plus présentent une faible homogénéité structurale.

Malgré la structure plus irrégulière et une cohésion des lamelles plus faible dans les dépôts AT-13 élaborés par projection flamme par rapport à ceux de composition chimique similaire élaborés par projection plasma, la diminution de leur résistance à l'usure n'a pas été clairement démontrée. Ceci indique que les caractéristiques structurales ont un faible effet sur la fatigue et l'abrasion produites par les contraintes principalement compressives appliquées par le contact élastique glissant entre la sphère d'alumine et la surface des dépôts.

Les dépôts de composition hypo eutectiques (AT-13) sont plus résistants à l'usure par contact élastique glissant à sec avec une sphère d'alumine, par rapport aux dépôts de composition hyper eutectique (AT-45). L'abrasion et la fatigue sont les mécanismes d'usure des dépôts AT-13, alors que la déformation fragile est celui des dépôts AT-45.

Les débris présents dans les sillons des dépôts AT-13 ont deux effets différents selon leur dureté. Dans les dépôts plus durs, les débris ont colmaté les pores ouverts de la surface en produisant une couche, qui distribue la charge appliquée par le contact avec la sphère et augmente ainsi leur résistance à l'usure. Dans les dépôts moins durs (y compris les dépôts réalisés à partir de particules nanométriques agglomérées), les débris d'usure augmentent le taux d'usure dû à l'abrasion qu'ils produisent, alors qu'en absence de ces débris, les dépôts moins durs peuvent avoir une usure faible (non-mesurable avec le profilomètre utilisé pour déterminer la profondeur des sillons d'usure).

La présence des débris dans les sillons des dépôts hyper eutectiques AT-45 dont la dureté est faible, favorise la déformation fragile par usure abrasive, alors qu'en l'absence de ces débris, le taux d'usure est plus affecté par le détachement des particules et des couches, dû à la faible ténacité de ces dépôts.

L'analyse générale réalisée sur l'ensemble des résultats expérimentaux des dépôts AT-13 et AT-45, permet d'établir qu'avec la présence des débris d'usure, l'effet de la dureté sur le taux d'usure est plus significatif que celui de la ténacité. Ceci indique que l'abrasion est plus importante que le détachement des particules ou des couches. Par contre en absence de ces débris, l'effet de la ténacité est plus important que celui de la dureté, du fait que dans ces conditions le détachement des particules et des couches à partir de la propagation des fissures est le mécanisme qui a le plus d'effet sur le taux d'usure.

La résistance à la coupure et à l'abrasion par contact plastique des dépôts hypo eutectiques (AT-13) est supérieure à celle des dépôts hyper eutectiques (AT-45). De plus les dépôts élaborés par projection plasma étaient plus résistants que ceux réalisés par projection à la flamme oxyacétylénique. Par conséquent les dépôts hypo eutectiques réalisés par projection plasma sont les plus résistants dans les conditions de perforation utilisées. La faible résistance à la perforation des dépôts hyper eutectiques est liée à la faible dureté et à la fragilité des phases Al_2TiO_5 et $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ qui les constituent, alors que, celle des dépôts élaborés par projection flamme est liée à la faible cohésion des lamelles. Lors de la perforation, les hautes contraintes de cisaillement qui sont appliquées entre ou sur les lamelles produisent une coupure plus importante dans les dépôts qui ont une faible résistance entre les lamelles.

Dans les dépôts hypo eutectiques réalisés par projection plasma, les plus durs étaient les plus résistants à la perforation, alors que, ceux contenant des titanates d'aluminium résiduels (Al_2TiO_5 et/ou $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$) étaient les moins résistants.

Finalement, on peut conclure que les dépôts de composition hypo eutectique (AT-13) sont plus résistants à l'usure produite par contact élastique avec une sphère d'alumine et par contact plastique par perforation avec un foret, que ceux de composition hyper eutectique (AT-45). Ceci est dû aux faibles duretés et ténacités des titanates d'aluminium contenus dans les dépôts AT-45. En dépit de la résistance à l'usure par contact élastique similaire à celle présentée par les dépôts AT-13 élaborés par projection flamme oxyacétylénique par rapport à ceux qui sont réalisés par projection plasma de

composition chimique similaire, la faible cohésion lamellaire peut diminuer leur résistance dans des conditions de contact plus sévères. Cela a été mis en évidence dans les essais de perforation par contact plastique. La bonne résistance à l'usure et à la perforation des dépôts élaborés utilisant les poudres de particules nanométriques agglomérées est probablement due à la capacité qu'ils ont à redistribuer les contraintes. La bonne distribution des contraintes dans la structure homogène des dépôts obtenus par projection plasma des poudres hypo eutectiques de distribution en taille de particules micrométriques fines (5–30 μm) serait une des raisons pour laquelle ces dépôts ont une bonne résistance à l'usure. Néanmoins il est important de déterminer les conditions de projection pour lesquelles on peut éviter la présence des phases fragiles comme les titanates d'aluminium diminuant la résistance à l'usure par contact élastique ou à la perforation par contact plastique.

ANNEXE 1:

AI.1 Calcul de la dureté à partir de la fonction charge (P) – profondeur (h)

Le comportement d'un matériau pendant l'indentation peut être déterminé par la relation entre la charge appliquée (P) et la profondeur de la pénétration de l'indenteur dans la zone d'essai (h). Cette relation est connue comme « courbe caractéristique P-h » et est obtenue en deux étapes : la première pendant l'application de la charge ou étape de charge, et la deuxième pendant l'enlèvement de la charge ou étape de décharge. Généralement, la réponse d'un matériau pendant la charge comprend une déformation élastique et une déformation plastique qui obéit à la loi de Kich, (cf. Équation 69) [35].

$$P = k h^2 \quad (\text{Équation 69})$$

P est la charge, h est la profondeur de pénétration mesurée depuis la surface, et k est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur et des propriétés mécaniques du matériau étudié.

Un matériau qui présente un comportement préférentiellement élastique récupérera une grande partie de la déformation, alors qu'un matériau qui a un comportement plastique aura une faible récupération. Figure AI-1 présente le comportement caractéristique des métaux (Figure AI-1 a) et des céramiques (Figure AI-1 c).

La forme des courbes charge – profondeur (P-h), dépend du rayon de la pointe de l'indenteur. Avec un indenteur pointu le matériau subit une déformation élastique et plastique à partir d'une charge faible (cf. Figure AI- 2).

Les valeurs caractéristiques des courbes de charge et décharge sont la charge maximale (P_{max}), la profondeur de pénétration maximale (h_{max}), la profondeur de pénétration résiduelle après la décharge (h_r) et la pente de la partie supérieure de la courbe de décharge (r). Le paramètre r, s'appelle la « rigidité du contact élastique » ou simplement « rigidité du contact ». Il est déterminé par la pente de la tangente à la courbe de décharge adjacente à la zone de charge maximale. La

dureté du matériau est déterminée par la courbe caractéristique $P - h$ en utilisant l'Équation suivante :

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (\text{Équation 70})$$

P est la charge et A_c est l'aire de contact projetée, correspondant à la charge P .

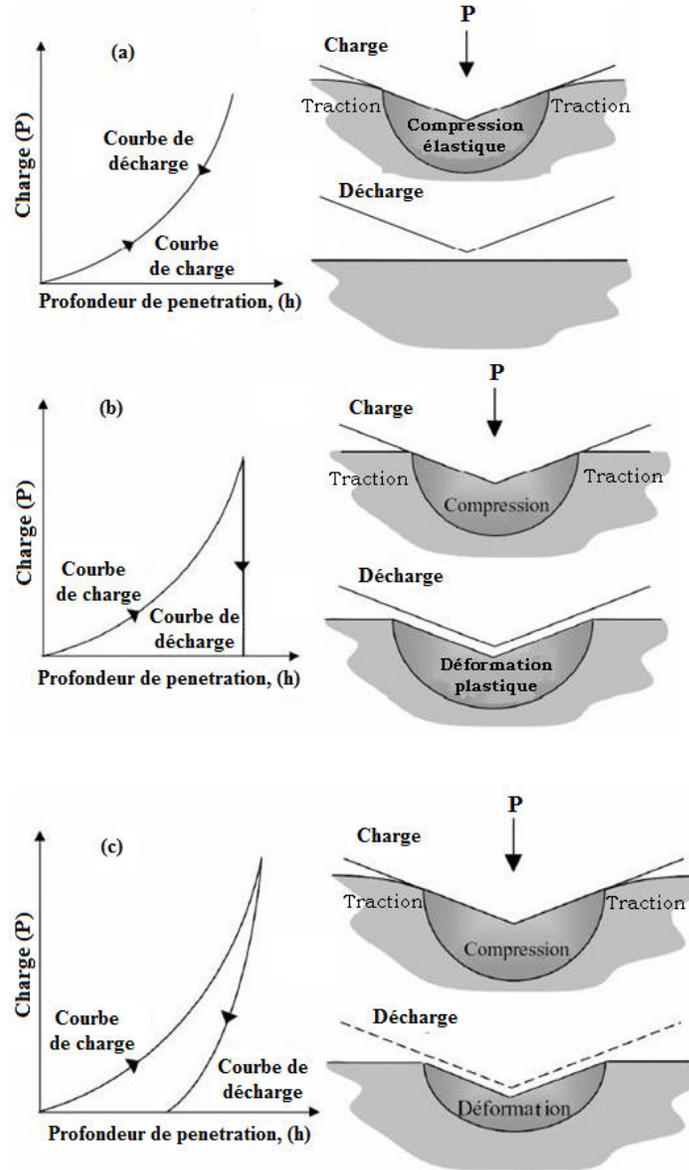


Figure AI-1. Courbes caractéristiques $P-h$ de trois comportements différents.

(a) Comportement élastique. (b) Comportement plastique.

(c) Comportement élastique plastique [44].

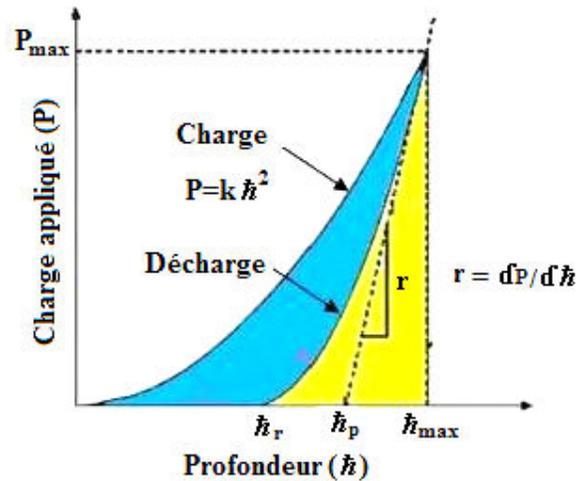


Figure AI- 2. Courbe $P-h$ pendant un cycle complet de charge et décharge [36].

La définition de la dureté fournie par l'Équation 70, ainsi que la résistance à la charge, calculée à partir de celle appliquée par unité d'aire de contact projetée, ne doit pas être confondue avec la définition traditionnelle de la dureté, définie comme la charge par unité d'aire de l'empreinte résiduelle obtenue pour l'indentation. Ces deux définitions produisent des valeurs similaires lorsque le contact plastique est prédominant et que l'on obtient une empreinte permanente.

Néanmoins, les résultats sont très différents lorsque le contact prédominant est élastique, car l'aire de l'empreinte résiduelle est assez petite et fournit une dureté infinie si on se base sur la définition traditionnelle.

Cette différence est particulièrement importante pour des indentations réalisées avec les indenteurs sphériques, avec lesquels généralement on a des contacts purement élastiques, ou lorsqu'on utilise des indenteurs pointus à des profondeurs de pénétration assez petites dont, malgré l'acuité de la pointe on peut obtenir un contact élastique important. Sous ces conditions, la définition traditionnelle de la dureté fournit des valeurs supérieures aux valeurs obtenues avec l'Équation 70. [37].

AI.1.1 Rigidité du contact et aire de contact :

Le calcul de la dureté à partir des données des courbes $P - h$ en utilisant l'Équation 70, requiert une mesure précise de la rigidité du contact élastique (r) et de l'aire de contact projetée (A_c) sous la charge P .

Pour déterminer l'aire de contact, la géométrie de l'indenteur doit être connue, c'est-à-dire, la fonction de l'aire $A = f(\bar{h})$, qui relie l'aire à la section transversale de l'indenteur avec la distance depuis la pointe. Cette fonction d'aire est aussi connue comme « fonction de forme » ou « fonction de pointe ». Un autre paramètre à considérer est la profondeur de contact lors de la charge maximale, qui peut être déterminée à partir de l'Équation 71:

$$\bar{h}_p = \bar{h}_{\max} - \bar{h}_s \quad (\text{Équation 71})$$

\bar{h}_p est la profondeur du contact, \bar{h}_{\max} est la profondeur maximale de pénétration, déterminée à partir de la courbe de charge – profondeur de pénétration, et \bar{h}_s est la déflexion de la surface par périmètre de contact représentée par l'Équation 72.

$$\bar{h}_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{r} \quad (\text{Équation 72})$$

ε est une constante géométrique dont la valeur est 0,72 pour un cône, 0,75 pour une parabole de révolution comme pour l'indenteur Berkovitch, et 1 pour un pointeau plat. r est la rigidité du contact qui peut s'obtenir à partir de la partie linéaire de la courbe de décharge [35, 36, 37, 38], ou avec la dérivée de l'Équation 73 à la profondeur maximale (\bar{h}_{\max}) (cf. Équation 74).

$$P = B A_c (\bar{h} - \bar{h}_r)^n \quad (\text{Équation 73})$$

B et n sont des paramètres déterminés empiriquement, et \bar{h}_r est la profondeur finale après la décharge complète, ou bien déterminé à partir de la courbe charge (P) – profondeur (\bar{h}).

$$r = \left(\frac{dP}{d\bar{h}} \right)_{\bar{h}=\bar{h}_{\max}} = B n (\bar{h}_{\max} - \bar{h}_r)^{n-1} \quad (\text{Équation 74})$$

L'expérience a montré que l'Équation 74 ne fournit pas toujours une description adéquate de la courbe de décharge, particulièrement pour les dépôts sur des substrats. Dans ce cas, l'utilisation des paramètres de la courbe de décharge peuvent conduire à de grandes erreurs pour la valeur de la dureté à partir de l'Équation 70. Donc il vaut mieux déterminer la rigidité du contact à partir des données de la section supérieure de la courbe de décharge. L'étape suivante est donc la

détermination de la profondeur de contact, \hat{h}_p (cf. Figure AI- 2). Cette profondeur peut s'obtenir à partir de l'Équation 75 qui résulte de la combinaison des Équations 71 et 72. Cette équation a été établie en considérant que le contact est élastique – plastique, mais elle ne considère pas les phénomènes d'empilement, car dans le contact strictement élastique il y a toujours des enfoncements.

$$\hat{h}_p = \hat{h} - \varepsilon \left(\frac{P}{r} \right) \quad (\text{Équation 75})$$

La dernière étape dans l'analyse est le calcul de l'aire projetée pour évaluer la fonction d'aire de l'indenteur, ($A = f(\hat{h})$ établie empiriquement) à une profondeur de contact (\hat{h}_p) en utilisant l'Équation 76:

$$A = f(\hat{h}_p) \quad (\text{Équation 76})$$

AI.1.2 Influence de l'empilement

La procédure précédemment décrite, calcule la dureté totalement basée sur des modèles d'indentation de contact élastique, néanmoins, lors de l'utilisation d'indenteurs pointus comme les Berkovitch ou Vickers, ou bien encore les indenteurs sphériques de grandes charges, l'indentation a des composantes élastique et plastique dont la composante plastique a parfois des conséquences importantes qui ne peuvent pas être expliquées par le modèle élastique.

Le phénomène plastique le plus important est l'empilement, lorsque le matériau est déformé plastiquement autour de l'empreinte produite par le contact comme le montre la Figure AI- 3.

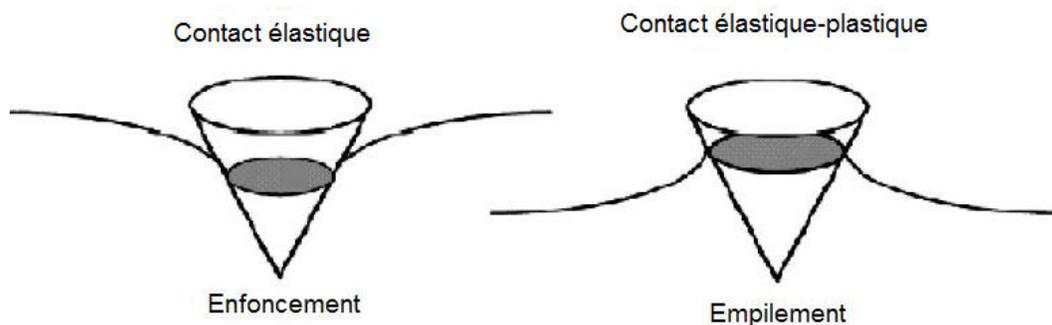


Figure AI- 3. Réponse d'un matériau selon le type de contact.

L'empilement n'intervient pas sur tous les matériaux, cependant lorsqu'il se produit, l'aire de contact est plus grande que celle prédite par la théorie de contact élastique (matériau affaissé pendant le contact purement élastique) et en conséquence la dureté est surestimée en raison de son évaluation, dépendant de l'aire de contact déduite à partir des données de charge – déplacement et considérée dans l'Équation 70. Dans ce cas la dureté déterminée en utilisant des indenteurs Berkovitch ou Vickers est surestimée en plus de 60%.

Les types des matériaux et les conditions pour lesquelles l'empilement est le plus probable, ont été analysés : les propriétés fondamentales du matériau qui affectent l'empilement sont la limite élastique, le module d'Young sous la forme Y_s/E et le coefficient de durcissement par déformation [39].

En général, l'empilement est plus important pour des matériaux qui présentent un faible rapport Y_s/E et également une capacité faible ou nulle de durcissement par déformation comme c'est le cas des métaux doux déformés à froid avant l'indentation. La capacité de durcissement par déformation inhibe l'empilement pendant la déformation en restreignant le flux du matériau vers l'extérieur de la surface.

Pour un indenteur conique à avec un demi angle de $70,3^\circ$ (angle qui présente la même relation profondeur – aire que les indenteurs Berkovich et Vickers), il a été démontré que l'empilement n'est pas important et est indépendant de la valeur du coefficient de durcissement par déformation lorsque la relation Y_s/E est inférieure à 0,03. Cependant il est difficile de connaître a priori la valeur de Y_s/E , mais on connaît la relation entre la profondeur de pénétration après la décharge et la profondeur maximale sous charge (h_r/h_{max}) à partir des données de la courbe charge – déplacement ($P - h$). Ce qui peut fournir des valeurs utiles pour déterminer si l'empilement est important.

Les résultats obtenus démontrent que l'empilement est minimal lorsque le rapport h_r/h_{max} est inférieur à 0,7 cependant l'empilement dans ce cas peut ou non être significatif selon le comportement du durcissement par déformation. Les matériaux typiques pour lesquels le rapport h_r/h_{max} est inférieur à 0,7 sont les céramiques et les métaux de haute dureté. Une approche similaire a été développée, elle est basée sur la relation des pentes des courbes de charge et décharge pour lesquelles la détermination de la rigidité dynamique est importante.

Pour les indentateurs Berkovich et Vickers, les sommets des projections des empreintes d'indentation ont différentes apparences car les faces des empreintes résiduelles se déforment vers l'extérieur. Si l'empilement est important, la mesure de la dureté obtenue à partir de la courbe charge – déplacement n'est pas précise et on doit recourir à l'image de l'empreinte résiduelle [37, 40].

AI.2 Mesure du module de Young

Les résultats de la courbe caractéristique ($P - \dot{h}$) obtenue à partir de nano indentations ont été utilisés par Oliver et Pharr pour déterminer le module d'Young des matériaux céramiques isotropes, pour lesquels la déformation est indépendante du temps, ce qui signifie que le matériau ne présente pas de fluence par déformation (« creep ») ou viscoélasticité. Cette méthodologie est basée sur le comportement élastique- plastique de ces matériaux pendant l'indentation. La courbe caractéristique ($P - \dot{h}$) est interprété en prenant en compte les observations faites par Doerner, Nix, Sneddon et Hertz [35, 36, 37].

La méthode consiste à déterminer la charge maximale (P_{max}), la profondeur maximale de pénétration (\dot{h}_{max}), la profondeur résiduelle (\dot{h}_r) après la décharge et la pente initiale de la courbe de décharge, r , (Figure AI- 2). Pour des indentateurs axisymétriques, la pente initiale de la région de décharge, r , peut être reliée au module élastique de contact (E^*) par l'Équation 77 [35, 37].

$$r = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\beta} E^* \sqrt{A_c} \quad (\text{Équation 77})$$

A_c est l'aire de contact projetée qui peut s'établir de façon indirecte à partir de la géométrie de l'indentateur et des paramètres directement mesurés sur la courbe ($P - \dot{h}$). β est un facteur de correction géométrique de l'indentateur et vaut $\beta=1$ pour les indentateurs sphériques, $\beta=1,034$ pour les Berkovich et $\beta=1,012$ pour les Vickers.

Pour l'indentateur Vickers, l'aire A_c est exprimée par l'équation suivante :

$$A_c = 24,5 \left(\dot{h}_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{r} \right)^2 \quad (\text{Équation 78})$$

ε est une constante qui depend de l'indenteur et vaut 0,72 pour l'indenteur Vickers et 0,75 pour le Berkovich.

Le module élastique de contact (E^*), peut être relié au module élastique du matériau par l'Équation 79.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{Équation 79})$$

E_d et ν_d sont respectivement le module élastique et le coefficient de Poisson du dépôt. E_i et ν_i sont le module élastique et le coefficient de Poisson de l'indenteur en diamant, soit 1,140 et 0,07 GPa respectivement.

ANNEXE 2

Détermination expérimentale du Module d'élasticité à partir de la fonction charge (P) – profondeur (h)

Afin de vérifier le module d'élasticité des dépôts hyper eutectiques on a réalisé un essai de micro indentation instrumentée au dépôt B-SG_g-I4 projeté par plasma avec les poudres SG-108™, en utilisant un appareil de référence Scratch MTR3/50-50/NI. Les indentations ont été réalisées en appliquant un taux de charge constant de 4 N/mn jusqu'à une valeur maximale de 2 N et en maintenant cette charge pendant 10 secondes, puis une décharge à même taux de charge a été réalisée. Le module d'élasticité a été calculé à partir de la courbe caractéristique P – h et en utilisant les Équations 77, 78 et 79. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure AII- 1 et dans le Tableau AII- 1.

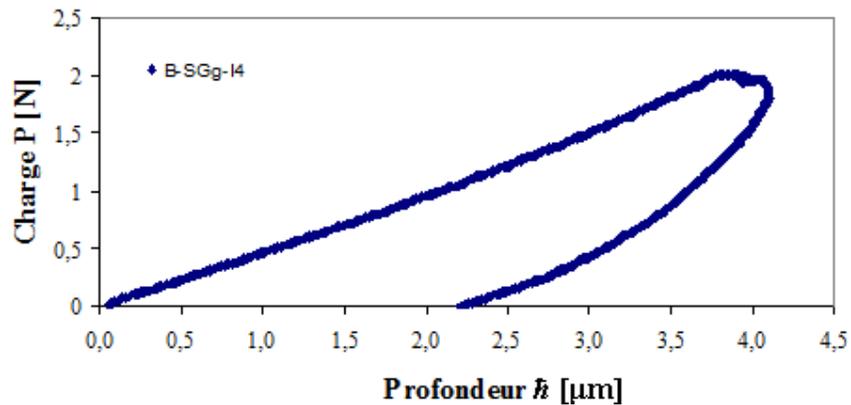


Figure AII- 1. Courbe caractéristiques P – h du dépôt B-SGg-I4.

Tableau AII- 1. Résultats du calcul du module d'élasticité.

Paramètres	Courbe caractéristiques P – h	Module d'élasticité calculé à partir de l'empreinte résiduelle [GPa]
Charge maximale-Pm [N]	2	89,6
Profondeur maximale-hm [µm]	3,82	
aire de contact projetée-Ac [µm ²]	203,2	
profondeur de contact par indentation- hp [µm]	2,9	
Pente-r	1,53	
Module d'élasticité [GPa]	92,8	

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. V. FERVEL, B. NORMAND, C. CODDET, Tribological behavior of plasma sprayed Al_2O_3 -based cermet coatings, *Wear*, 230 (1999) pp. 70-77.
2. K. A. HABIB, J.J. SAURA, C. FERRE, M. S. DAMRA, E. GIMÉNEZ, L. CABEDO, Comparison of flame sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior, *Surface & Coating Technology*, 201 (2006) pp. 1436–1443.
3. R. S. LIMA, C MOREAU, B. R MARPLE, HVOF-sprayed coatings engineered from mixtures of nanostructured and submicron $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ powders: An enhanced wear performance, *Journal of Thermal Spray Technology* 5-6, (2007) pp. 866 – 872.
4. M. WANG, L. SHAW, Effects of the powder manufacturing method on microstructure and wear performance of plasma sprayed alumina-titania coatings, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2007) pp. 34-44.
5. W. TIAN, Y. WANG, Y. YANG, Fretting wear behaviour of conventional and nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13 \text{ wt. } \% \text{ TiO}_2$ coatings fabricated by plasma spray, *Wear*, 265 (2008) pp. 1700-1707.
6. J. AHN, B. HWANG, E. P. SONG, S. LEE, N. J. KIM, Correlation of Microstructure and wear resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ coating plasma sprayed with nanopowders, *Metallurgical and Material Transaction A*, 37 (2006) pp. 1851- 1861.
7. L. PAWLOWSKI, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, second edition, John Wiley and Sons, 2008, pp. 67-100, 167-213 and 221-283.
8. A. MCWILLIAMS, *High-performance ceramic coatings: Markets and Technologies*, Business Communications Company Inc.-BCC research, 2007.
9. P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying. *Int. J. Therm. Sci.*, 39 (2000) pp. 852-870.
10. A. PRONER, “Revêtements par projection thermique”, *Techniques de l’ingénieur*, M1645, 1999.
11. V. DEBOUT, “Contribution à l’Etude des Propriétés Optiques de Dépôts Plasma de Zircône Yttriée : Influences de leurs Caractéristiques Microstructurales et Physico-chimiques”, Thèse Université de Limoges, 2007.
12. F. E. GARCÍA COSTALES, J. M. CUETOS MEJIDO, Recubrimientos de proyección por plasma, Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación Universidad de Oviedo, Encuentro de Tribología 2001.
13. P. FAUCHAIS, *Les plasmas thermiques, leur production et leurs applications, cours de formation continue*, Université de Limoges (2007).
14. CATALOGUE LINDE, Acetylene...there is no better fuel gas for oxy-fuel gas processes.

15. A. ARCONDÉGUY. “Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables”, thèse de l'Université de Limoges, 2008.
16. L. BIANCHI “Projection par plasma d’arc et plasma inductif de dépôts de céramiques: Mécanisme de formation de la première couche et relations avec les propriétés mécaniques des dépôts”. Thèse de l’Université de Limoges, 1995.
17. L. BIANCHI, A. DENOIRJEAN, F. BLEIN, P. FAUCHAIS. Microstructural investigation of plasma-sprayed ceramics splats, *Thin Solid Films*, 299 (1997) pp. 125-135.
18. L. BIANCHI, A. LEGER. M. VARDELLE, A. VARDELLE, P. FAUCHAIS, Splat formation and cooling of plasma sprayed zirconia, *Thin Solid Films*, 305 (1997) pp. 35-47.
19. P. FAUCHAIS. M. FUKUMOTO, A. VARDELLE, M. VARDELLE, Knowledge concerning splat formation: An invited review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 13 (2004) pp. 337-360.
20. P. FAUCHAIS. Understanding plasma spraying, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (2004), R86–R108.
21. D. GOBERMAN, Y. H. SOHN, L. SHAW, E. JORDAN, M. GELL, Microstructure Development of Al₂O₃ - 13wt.% TiO₂ plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders, *Acta Materialia*, 50 (2002), pp. 1141-1152.
22. W. DONGSHENG, T. ZONGJUN, S. LIDA, L. ZHIDONG, H. YINHUI, Microstructural characteristics and formation mechanism of Al₂O₃-13 wt.% TiO₂ coating plasma-sprayed with nanostructured agglomerated powders, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 1298-1303.
23. R. McPHERSON, A Review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings, *Surface and Coating Technology*, 39-40 (1989) pp.173-181.
24. R. McPHERSON AND B. V. SHAFFER, Interlamellar contact within plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films*, 97 (1982) pp. 201-204.
25. R. McPHERSON, The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coatings, *Thin Solid Films*, 83 (1981) pp. 297-310.
26. R. McPHERSON, A model for the thermal conductivity of plasma sprayed ceramic coating, *Thin Solid Films*, 112 (1984) pp. 89-95.
27. S. KURODA AND T. W. CLYNE. The quenching stress in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films*, 200 (1991) pp. 49-66.
28. S. Q. ATMSTER, J. P. DELPLANQUE, M. REIN, E. J. LAVERNIA, Thermo-fluid mechanisms controlling droplet based materials processes, *Int. Mater. Rev*, 7 (2002) pp.265-301.

29. R. S. LIMA, B. R. MARPLE, High Weibull modulus HVOF titania coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 12 (2002) 240-249.
30. I. C. McCOLM, *Ceramic Hardness*, Plenum Press New York and London, 1990.
31. A. VALENCIA, *Introducción al comportamiento mecánico de los materiales*. Capitulo 18. 1999.
32. P. OSTOJIC, R. McPHERSON, A review of indentation fracture theory: its development, principles and limitations, *Internacional Journal of Fracture*, 33 (1987) pp. 297-312.
33. N. CHIBA, N. OGASAWARA, Plastic properties identification with plural sharp indenters. XXI ICTAM, (2004) pp. 15–21.
34. R. S. LIMA, S. KRUGER, G. LAMOUCHE, B. R. MARPLE, Elastic modulus measurements via laser-ultrasonic and Knoop indentation techniques, in thermally sprayed coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 14 (2005) pp. 52-60.
35. J. M. MEZA, C. CHAVES, J. M. VÉLEZ, Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas, *Revista Dyna*, 73 – 149 (2006) pp. 81-93.
36. M. F. DOERNER, W.C. Nix, “A method for interpreting the data depth-sensing indentation instruments”, *J. Mater.*, (1986) pp. 601-609.
37. W.C. OLIVER, G.M. PHARR, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res*, 7 (1992) pp. 1564-1583.
38. J. B. QUINN, G. D. QUINN, Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) pp. 4331-4346.
39. W. N. NIX, Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques, *Mater. Sci. Eng. A234-236* (1997) pp. 37-44.
40. J.T. HAGAN, Micromechanism of cracknucleation during indentation, *Journal of Material Science*, 14 (1979) pp. 2975-2980.
41. B. R. LAWN, T. R. WILSHAW, Indentation fracture: principles and applications, *Journal of Material Science*, 10 (1975) pp. 1049-1081.
42. L. PAWLOWSKI. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coating Vol 1*, New York: Wiley, 1995 p. 412.
43. K. DUAN, W. STEINBRECH ROLF, Influence of sample deformation and porosity on mechanical properties by instrumented microindentation technique, *Journal of European Ceramics Society*, 18 (1998), pp. 87-93.
44. A. M. GOMEZ, “Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros”, tesis Universidad de Barcelona – Departamento de Física aplicada y optica (2005).

45. D. B. MARSHALL, T. NOMA, A. G. EVANS, "A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using Knoop indentation Measurements," *Communication of the Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) C175-C176.
46. T. NAKAMURA, G. QIAN, C. C. BERNDT, Effects of pores on mechanical properties of plasma-sprayed ceramic coatings, *Journal of American Ceramics Society*, 83-3 (2000) pp. 578-584.
47. Standard ASTM C1161-02 Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
48. R. VENKATARAMAN, R. KRISHNAMURTHY, Evaluation of fracture toughness of plasma sprayed alumina-13wt. % titania coatings by micro-indentation techniques, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006), pp. 3075 – 3081.
49. B. R. LAWN, A. G. EVANS D. B. MARSHALL, Elastic/Plastic indentation damage in ceramics: The medial/radial crack system, *Journal of Amer. Ceram. Soc.* 63 (1980) pp. 574-581.
50. A. ROMAN, D. CHICOT, J. LESAGE, Indentation test to determine the fracture toughness of nickel phosphorous coatings, *Surface and Coating Technology*, 155 (2002) pp. 161-168.
51. D. CHICOT, G. DUARTE, A. TRICOTEAUX, B. JORGOWSKI, A. LERICHE, J. LESAGE, Vickers indentation fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings, *Materials Science and Engineering A.*, 527 (2009) pp. 65-76.
52. P.J. CALLUS, C.C. BERNDT, Relationships between the mode II fracture toughness and microstructure of thermal spray coatings, *Surface and Coatings Technology*, 114 (1999) pp. 114–128.
53. J.M. GUILMANY, J.M. MIGUEL, S. VIZCAÍNO, Evaluación de propiedades mecánicas en recubrimientos obtenidos por proyección térmica, VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía (2002) pp. 443-450.
54. H. LIU, S. M. HSU, Modeling of microfracture-induced wear transition in sliding of polycrystalline alumina ceramics, *Wear*, 195 (1996) pp. 169-177.
55. K. KATO, K. ADASHI, *Modern Tribology Handbook - Volume 2 Section 3 - Chap. 21, Metals and Ceramics*, CRC Press LLC, 2001.
56. Y. WANG, S. M. Hsu, Wear and wear transition mechanisms of ceramics, *Wear*, 195 (1996) pp.112-122.
57. I. M. HUTCHINGS, *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*. Elsevier, London.
58. ASM INTERNATIONAL, *Metals Handbook: Friction, Lubrication and Wear technology Volume 18*, (1992).

59. I.G. GORYACHEVA, Contact Mechanics in Tribology, Chap 3, Friction and sliding contact, Kluwer Academic Publishers, (1998) pp. 60-63.
60. J. A. WILLIAMS, R. S. DWYER-JOYCE, Modern Tribology Handbook - Volume 1 - Chap.3, Contact Between Solid Surfaces, CRC Press LLC, 2001.
61. G. W. STACHOWIAK, A. W. BATCHELOR, Engineering Tribology, Chap. 10, Fundamentals of contact between solids, Butterworth Heinemann, Team LRN, (2001) pp. 461-467.
62. Z. GAHR, K. HEINZ. Microstructure and wear of materials. Holanda, Elsevier, (1987), pp. 48 - 75.
63. G. W. STACHOWIAK, A. BATCHELOR, Engineering Tribology Chap 16, Wear of non metallic materials, Butterworth Heinemann, pp. 650 – 656.
64. G. W. STACHOWIAK, A. W. BATCHELOR, Engineering Tribology, Chap. 11, Abrasive, erosive and cavitation wear Butterworth Heinemann, Team LRN, (2001) pp. 483-486.
65. Y. WANG, S.M. HSU, Wear and Wear Transition Modeling of Ceramics, Wear, 195 (1996) pp. 35-46.
66. G. CANO, S. DOSTA, J. R. MIGUEL, J. M. GUILMANY, Production and characterization of metastable $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ceramic materials, Journal of Materials Science, 42 (2007) pp. 9331-9335.
67. M. H. BERGER, A. SAYIR, Directional solidification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ system, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) pp. 2411–2419.
68. V. LAVASTE, M. H. BERGER, A. R. BUNSELL, J. BESSON, Microstructure and mechanical characteristics of alpha-alumina-based fibres, Journal of Materials Science, 30 (1995) pp. 4215-4225.
69. C. T. LYNCH, Handbook of materials science Volume II, Metals components and refractory materials, CRC Press, 1990, pp. 358.
70. R. YILMAZ, A.O. KURT, A. DEMIR, Z. TATLI, Effect of TiO_2 on the mechanical properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ plasma sprayed coatings, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) pp. 1319-1323.
71. J. ILAVSKI, C. C. BERNDT, H. HERMAN, P. CHRASKA, J. DUBSKY, Alumina-base plasma-sprayed materials-Part II: Phase transformations in aluminas, Journal of Thermal Spray Technology, 6 (1997) pp. 439-444.
72. R. VENKATARAMAN, B. RAVIKUMAR, R. KRISHNAMURTHY, D.K. DAS, A study on phase stability observed in as sprayed Alumina-13 wt.% Titania coatings grown by detonation gun and plasma spraying on low alloy steel substrates, Surface & Coating Technology, 201 (2006) pp. 3087-3095.
73. R. VENKATARAMAN, S. PABLA SINGH, B. VENKATARAMAN, D. K. DAS, L. C. PATHAK, S. GOSH CHOWDHURY, R. N. GHOSH, D. RAVICHANDRA, G. V.

- NARASIMA RAO, KEASAVAN NAIR, RAJESH KATHIRKAR, A scanning electron microscopy study to observe the changes in the growth morphology of the α -phase Alumina-13 wt.% titania coatings during plasma spraying, *Surface & Coating Technology*, 202 (2008) pp. 5074-5083.
74. M. LASSINANTTI, M. PRUDENZIATI, A. F. GUALTIERI, Quantitative determination of the amorphous phase in plasma sprayed alumina coatings using the Rietveld Method, *Surface and coating Technology*, 201 (2006) pp. 2984-2989.
 75. XINHUA LIN, YI ZENG, XIAMING ZHOU, CHUANXIAN DING, Microstructure of alumina - 3wt.% titania coatings by plasma spraying with nanostructured powders, *Materials Science & Engineering A*, 357 (2003) pp. 228-234.
 76. N. DEJANG, S. PITSAMAI, S. WIROJANUPATUMP, S. JIANSIRISOMBOON, Microstructure and phase analyses of flame sprayed Al_2O_3 -40wt% TiO_2 coating. CP03.
 77. S. HOFFMANN, S. T. NORBERG, M. YOSHIMURA, Structural models for intergrowth structures in the phase system Al_2O_3 - TiO_2 , *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) pp. 2897-2906.
 78. C. BAUDIN, A. SAYIR, M. H. BERGER, Mechanical behaviour of directionally solidified alumina/aluminum titanate ceramics, *Acta Materialia* 54 (2006) pp. 3835-3841.
 79. Standard ASTM E1920-03, Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings.
 80. Standard ASTM E2109. Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings.
 81. Standard ASTM C1327-99. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics.
 82. G. ANTOU, G. MONTAVON, F. HLAWKA, A. CORNET and C. CODDET, Exploring thermal spray gray alumina coating pore network architecture by combining stereological protocols and impedance electrochemical spectroscopy, *Journal of Thermal Spray Technology*, 15 (2006), pp. 765-772.
 83. I. IORDANOVA, M. SURTCHEV AND K.S. FORCEY, Metallographic and SEM investigation of the microstructure of thermally sprayed coatings on steel substrates, *Surface and Coatings Technology*, 139 (2001), pp.118-126.
 84. N. DEJANG, A. WATCHARAPASORN, S. WIROJUPATUMP, P. NIRANATLUMPONG AND S. JIANSIRISOMBOON, Fabrication and properties of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite coatings: A role of nano-sized TiO_2 addition, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010), pp. 1651-1657.
 85. G. R. ANSISTIS, P. CHANTIKUL, B. R. LAWN and D. B. MARSHALL. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness-I, direct crack measurement. *J. Am Ceram. Soc.*, 64 (1981), pp. 533-538.

86. S. ASGHARI, M. SALIMI, M. SALEHI, Modeling non linear elastic behavior of plasma sprayed ceramics and its evolution with sintering, *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010), pp. 4241-4249.
87. T.E. FISCHER, Z. ZHU, H. KIM, D.S. SHIN, Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics, *Wear* 245 (2000), pp. 53–60.