

N° Ordre : 13/2014-M/G.M

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
En GENIE MECANIQUE

Spécialité : Génie des surfaces et de l'environnement

Par : Abbas DJERADI

THEME

**ÉTUDE ET CARACTERISATION D'UNE INTERFACE (DEPOT
SUBSTRAT) D'UN REVETEMENT A BASE DE STELLITE SUR UN
ACIER ORDINAIRE**

Soutenu publiquement le : 11/12/2014, devant le jury composé de :

M. S.LBAILI	Professeur à l'USTHB	Président du jury
Melle. K.KHENFER	Maître de conférences à l'USTHB	Directrice de thèse
Mme. L.CHOUKRANE	Maître de conférences à l'USTHB	Examinatrice
M. D.MIROUD	Maître de conférences à l'USTHB	Examinateur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma mère qui ma pousser, motiver, et encourager pour continuer ce travail et finaliser cette thèse, puis je tiens à remercier la directrice de cette thèse, Dr. KHENFER Khadîdja, pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais, puis pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé, et aussi pour sa grande patience.

Mes remerciements vont également à M. le Dr. DJERIDANE Mohamed Ali, le chef de laboratoire De science des matériaux de la direction de maintenance de Laghouat DML/SONTRACH Pour la gentillesse et la patience qu'il a manifestées à mon égard durant cette thèse, pour tous les conseils, pour l'hospitalité dont il a fait.

Je ne sais comment exprimer ma gratitude à ces deux personnes autrement qu'en leur promettant d'agir comme eux avec des étudiants dans ma situation, si un jour l'occasion m'en est donnée.

Je remercie Dr. ALLAOUI Omar, directeur du laboratoire science des matériaux du centre de recherche de l'université de AMMAR THELIDJI Laghouat, ainsi que le Dr. FEKIR Khaled responsable du laboratoire de Physique, et Mlle. Souad BENARRACHE responsable du laboratoire DRX pour m'avoir accueilli, et pour les conseils stimulants que j'ai eu l'honneur de recevoir de leur part.

Je remercie aussi tout les techniciens du département mécanique service maintenance et fabrication, surtout les responsables de la projection thermique

Je remercie tous ceux qui sans eux cette thèse ne serait pas ce qu'elle est aussi bien par les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec eux, leurs suggestions ou contributions, Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer La qualité de ce mémoire, et je leur en suis très reconnaissant.

DEDICACE

*Je dédie ce travail a celle qui m'a sacrifié sa vie après m'avoir
Donner la vie, a celle qui ne sait ni lire ni écrire mais elle m'a appris
Tous ce que je sais, et à elle je dédie ma vie et mon amour.*

A ma chère mère.

*A l'âme de mon père qui a toujours espérer me voir un homme et que je
soit quelqu'un de bien et d'important.*

A mes frères et sœurs surtout Zeineb et Taib Imadeddin.

A tous mes amis.

A ma famille.

& Abbas Djeradi &

RESUME

Les stellites existent déjà depuis plusieurs années, ce sont des alliages à base de cobalt avec des additions métalliques et non métalliques et ils sont les premiers alliages utilisés en rechargement durs (revêtement), comme de nombreux matériaux métalliques, le cobalt et ces alliages ont fait l'objet d'un nombre considérable de recherches dans le domaine des traitements de surface, en particulier pour améliorer leurs propriétés tribologiques. Cet engouement répond à un besoin urgent des applications industrielles et stratégiques, où l'on cherche en premier lieu à profiter des avantages que représente ce matériau.

Les stellites ont marqué un grand intérêt pour les technologies de pointe comme les implantations de puissance nucléaire, les soupapes, les turbines, les pompes...etc. Ces alliages à base de cobalt ont une très grande résistance à l'usure par frottement et à la corrosion.

Cette étude consiste tout d'abord, à une mise en forme par une projection thermique de plusieurs dépôts de stellite de composition variable, à la surface d'un acier ordinaire, nous nous intéresserons ensuite à l'étude et la caractérisation des interfaces (Dépôt substrat) obtenue. La microstructure de l'interface dépend à la fois de la composition du consommable (poudre), et de la technique du dépôt utilisée.

Le procédé de revêtement désigné pour ce travail est la projection thermique par torche.

Nous avons vu dans un premier temps que le choix des matériaux était justifié, et que le cobalt et ses alliages (les stellites) sont des matériaux adaptés pour leurs excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Le choix du procédé a permis d'obtenir une bonne adhérence sur le substrat grâce à la grande vitesse de projection des particules et le refroidissement rapide réduisant l'apparition des macroporosités sources de lacunes et des fissures de la structure. Cependant les propriétés du revêtement peuvent avoir une influence sur l'écart des contraintes des deux matériaux. Nous avons vu que le taux de dilution est faible, l'apparition de la macroporosité est quasi-nulle et la zone affectée thermiquement est réduite.

SUMMARY

Stellites already existed for several years, they are a cobalt based alloys with metallic and nonmetallic additions and they are the first hard alloys used in reloading (coating), as many metallic materials, cobalt and its alloys have the subject of considerable research in the field of surface treatments, especially to improve their tribological properties. This infatuation meets an urgent need of industrial and strategic applications, we seek first to enjoy the benefits that this material is .

Stellites have marked a great interest in technologies such as nuclear power locations , valves, turbines, pumps ... etc.. These cobalt based alloys have a very high resistance to abrasion and corrosion.

This study is first of all, a formatting by thermal spraying of several deposits of stellites with variable compositions on the surface of ordinary steel, we will then discuss, study and characterization of interfaces (Filing substrate) obtained. The microstructure of the interface is dependent on both the composition of the consumable (powder) , and the deposition technique used .

The process of coating designated for this work is the thermal projection by a torch.

We saw at first that the choice of materials was justified and that the cobalt and its alloys (Stellites) are suitable materials for their excellent mechanical and thermal properties. The choice of method yielded a good adhesion to the substrate through the high-speed particle projection and rapid cooling reduces the appearance of macro-porosities sources of gaps and cracks in the structure. However the properties of the coating may have an influence on the stress difference of the two materials. We have seen that the dilution rate is low, the appearance of the macro-porosities is almost zero and the heat affected zone is reduced.

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1.1 : une des formes possibles de minerai de cobalt.....	4
Figure I.1.2 : Évolution de la dureté en fonction de la température pour le Stellite vis-à-vis de l'acier rapide.....	10
Figure I.2.1 : Epaisseurs de dépôts et température de substrat en fonction de la technique utilisée.....	17
Figure I.2.2 : Principe de la projection thermique.....	19
Figure I.2.3 : Méthodologie à suivre pour la sélection d'un matériau et d'un procédé de projection pour réaliser un revêtement.....	20
Figure I.2.4 : Classement des morphologies d'étalements des particules à l'impact sur un substrat.....	23
Figure I.2.5 : Température de transition morphologique des lamelles projetées sur un substrat d'acier inoxydable et variation de la force d'adhérence en fonction de T_s où T_s est la température du substrat.....	24
Figure I.2.6 : forme des structures.....	24
Figure I.2.7 : la coupe d'un dépôt par projection thermique.....	26
Figure I.2.8 : Etalement d'un grain de silice.....	27
Figure I.2.9 : Coalescence de grains.....	27
Figure I.2.10 : Formation d'une flaque à l'épaisseur critique.....	27
Figure I.2.11 : Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre.....	32
Figure I.2.12 : Projection flamme-poudre sur moule de verrerie.....	32
Figure I.2.13 : Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil.....	33
Figure I.2.14 : Schéma de principe d'un pistolet HVOF.....	33
figure I.2.15 : Canon a détonation.....	34
Figure I.2.16 : Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc.....	35
Figure I.2.17 : Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique.....	36
Figure I.2.18 : Représentation schématique d'une flamme oxyacétylénique.....	40
Figure I.2.19 : Evolution de la température maximale de la flamme en fonction de sa stoechiométrie.....	41
Figure II.3.1 : Flamme oxyacétylénique.....	44
Figure II.3.2 : Schéma de fonctionnement de la torche DS8000 (source : Eutectic Castolin)	44
Figure II.3.3 : Schéma de fonctionnement du distributeur à lit fluidisé.....	45
Figure II.3.4 : Dispositif de projection thermique à la flamme.....	46
Figure II.3.5 : Schéma de fonctionnement d'une tour d'atomisation.....	49

Figure II.4.1 : Schéma de fonctionnement de la préparation des échantillons : a) coupe, b) polissage (source : G.Montavon)	52
Figure II.4.2 : Schéma de fonctionnement d'un MEB couplé à une analyse X.....	55
Figure II.4.3. : (a) Mesure de la pente à la décharge sur un essai "classique" d'après (Charleux, 2006), (b) Schéma de la mesure par méthode C.S.....	56
Figure II.4.4 : Topologie de l'essai d'indentation pour un indenteur conique.....	56
Figure II.5.1 : Observation micrographique (MEB) de la poudre stellite6.....	59
Figure II.5.2 : Analyse de la composition chimique dans les stellites 6 et 21.....	61
Figure II.5.3 : Micrographie d'une coupe du stellite 6.....	63
Figure II.5.4 : coupe transversale de la stellite6 et l'interface rectiligne.....	64
Figure II.5.5 : (a) Diffractogramme RDX de laboratoire de stellite 6, (b) rayonnement synchrotron de la stellite 6 et stellite 21 lors de la déposition PT.....	65
Figure II.5.6 : mesure de micro-dureté sur un bloc rechargé de la stellite6 par torche à 25°C.....	68

LISTE DES TABLAUX :

Tableau I.1.1 : propriétés du cobalt article de Wikipédia.....	5
Tableau I.1.2 : Composition chimique et traitements thermiques d'alliages à base de cobalt.....	11
Tableau I.1.3 : Compositions des Stellites et Tantung utilisés pour les outils à bois (% en masse)	12
Le Tableau I.1.4 : les compositions en pourcentages massiques d'alliages dentaires Co-Cr disponibles commercialement.....	13
Tableau I.1.5 : Propriétés mécaniques des alliages Co-Cr.....	15
Tableau I.1.6 : Coefficient d'expansion thermique des alliages non précieux.....	15
Tableau I.1.7 : Températures de fusion et de coulée des alliages non précieux	16
Tableau I.1.8 : Propriétés des principaux types de rechargement.....	21
Tableau I.2.9 : Principales caractéristiques des différents procédés de projection	30
Tableau II.5.1 : Composition chimique moyenne de stellite6 et 21 (wt %).....	58
Tableau II.5.2 : Composition chimique moyenne de l'acier X38CrMoV5 (wt %).....	59
Tableau II.5.3 : Paramètres utilisés pour le rechargement.....	60
Tableau II.5.4 : Mesure du module de Young dans la ZAT.....	67

SOMMAIRE

Remerciement

Dédicace

résumé

Liste Des Figures	A
Liste Des Tableaux	B
Sommaire	C
INTRODUCTION GENERALE	1

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE1: LE COBALT ET SES ALLIAGES

I.1.1. Le Cobalt et ses alliages.....	4
I.2. Les superalliages.....	6
I.2.1. Métallurgie des superalliages	7
I.2.2. Superalliages à base de cobalt.....	7
I.2.2.a. Description générale.....	7
I.2.2.b. Traitements de recuit et de précipitation/stabilisation.....	8
I.2.3. Les alliages cobalt-chrome.....	9
I.2.4. Composition et classification.....	10
I.2.4.a. Composition.....	10
I.2.4.b. Classification.....	13
I.2.5. Rôles des constituants.....	14
I.2.5.a. Eléments constituant la matrice dendritique et inter-dendritique.....	14
I.2.5.b. Eléments participant à la formation des précipités dans la matrice.....	14
I.2.5.C. Propriétés mécaniques et physiques des alliages Co-Cr.....	14
I.3. Aptitudes à la liaison céramo-métallique.....	16

I.4. Corrosion.....	16
I.5. Biocompatibilité - toxicité- allergie.....	16

CHAPITRE2: PROCEDES DE PROJECTION THERMIQUE

II.1. Généralités sur les techniques de couverture des surfaces.....	17
II.2. Projection thermique.....	18
II.2.a. Introduction	18
II.2.b. Principe général.....	19
II.3. Place de la projection thermique.....	20
II.4. Mécanismes de formation des dépôts.....	
II.4.1. Mécanisme classique.....	22
II.4.1. Caractéristiques générales des dépôts.....	25
II.4.1.a. Structure métallurgique.....	25
II.4.1.b. Cas particulier de la projection de silice	26
II.4.2. Mécanismes d'adhésion des dépôts au substrat.....	28
II.4.2.a. Ancrage mécanique	28
II.4.2.b. Adsorption	28
II.4.2.c. Chimisorption.....	28
II.4.2.d. Physisorption.....	29
II.4.2.e. Adhésion électrostatique.....	29
II.4.2.f. Diffusion.....	29
II.4.3. Adhérence.....	29
II.4.4. Les procédés de projection thermique.....	29
II.4.5. Constituants principaux d'une installation.....	31
II.5. Différents procédés de projection thermique.....	31
II.5.1. Flamme.....	31
II.5.2. Flamme supersonique.....	33
II.5.2.a. HVOF (High Velocity Oxy-fuel)	33

II.5.2.b. Canon à détonation.....	34
II.5.2.c. Plasma d'arc.....	35
II.5.2.d. Arc-fil.....	36
II.5.3.a. Caractéristiques de la flamme diffusante oxyacétylénique.....	38
II.5.2.b. Intérêt de la projection à la flamme diffusante oxyacétylénique	41

PARTIEII: PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

CHAPITRE3: APPAREILLAGE DE PROJECTION

II.3.1.1 Torche oxyacétylénique.....	43
II.3.1.2 Distributeur de poudres à lit fluidisé.....	45
II.3.1.3 Porte-échantillons (dispositif cinématique)	46

CHAPITRE4 : ELABORATION ET CARACTERISATION DES POUDRES

II.4.1 Elaboration des poudres par le procédé d'agglomération-frittage.....	47
II.4.2 Analyse du substrat et des couches.....	49
II.4.2.1 Substrats.....	49
II.4.2.2 préparation des échantillons.....	49
II.4.3. Techniques d'analyses et de contrôle.....	52
II.4.3.1. Microscope optique.....	52
II.4.3.2. Analyse des structures par diffraction des Rayons X.....	52
II.4.3.3. Microscopie Electronique à Balayage.....	53
II.4.3.4 Micro-dureté.....	55
II.4.3.5 Essais de nano-indentation.....	55
II.4.4 Conclusion.....	57

CHAPITRE 5 : CARACTERISATION DE LA STRUCTURE GLOBALE DU REVETEMENT

II.5.1 Matériaux de base.....	58
II.5.1.1 Poudre utilisée.....	58
II.1.2. Substrat.....	59
II.2. procédé de projection par torche.....	59

II.2.1. Torche plasma.....	59
II.3. Analyse micrographique.....	60
II.5.3.1. Microscopie électronique à balayage.....	60
II.5.3.2. Caractérisation microstructurale.....	62
II.5.4. Analyse de la structure par DRX.....	64
II.5.5. Micro-dureté	66
II.5.5.1. Essais de nano indentation	66
II.5.5.2. Essais de micro-dureté	67
II.6 Conclusion	68
Conclusion Générale	69
Bibliographie	71

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a pour but d'étudier et de caractériser les interfaces créées par projection thermique lors d'un revêtement d'un acier ordinaire par des poudres à base de cobalt (stellite) de composition variable.

Les stellites existent déjà depuis plusieurs années, ce sont des alliages à base de cobalt avec des additions métalliques et non métalliques et ils sont les premiers alliages utilisés en rechargement durs (revêtement), comme de nombreux matériaux métalliques, le cobalt et ces alliages ont fait l'objet d'un nombre considérable de recherches dans le domaine des traitements de surface, en particulier pour améliorer leurs propriétés tribologiques.

Cet engouement répond à un besoin urgent des applications industrielles et stratégiques, ou l'on cherche en premier lieu à profiter des avantages que représente ce matériau.

Les stellites ont marqué un grand intérêt pour les technologies de pointe comme les implantations de puissance nucléaire, les soupapes, les turbines, les pompes...etc. Ces alliages à base de cobalt ont une très grande résistance à l'usure par frottement et à la corrosion.

Cette étude consiste tout d'abord, à une mise en forme par projection thermique de plusieurs dépôts de stellite de composition variable, à la surface d'un acier ordinaire, nous nous intéresserons ensuite à l'étude et la caractérisation des interfaces (Dépôt substrat) obtenue. La microstructure de l'interface dépend à la fois de la composition du consommable (poudre), et de la technique du dépôt utilisée.

Le procédé de revêtement désigné pour ce travail est la projection thermique par torche.

La projection thermique est un terme générique qui regroupe un ensemble de procédés utilisés pour déposer des matériaux métalliques et non métalliques sur une pièce à revêtir. Ces revêtements sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels : nucléaire (modérateurs), aéronautique (ailettes de turbines fixes, chambre de combustion, pièces d'usure et d'abrasion,...), automobile (têtes de soupape, pales de turbocompresseur, pistons,...), industrie papetière, minière,

chimique,...

Ils permettent de modifier les propriétés de la pièce et de lui conférer des propriétés spécifiques en surface comme une bonne résistance à la corrosion et à l'usure ou des propriétés fonctionnelles (chimique, électrique, magnétique).

Parmi les procédés de projection thermique, la projection par torche à flamme oxyacétylénique (dénommée également « projection par plasma ») se caractérise par un rendement de dépôt élevé et des coûts d'investissement, de fonctionnement et de maintenance très inférieurs à ceux des dispositifs des autres types de projection.

La poly constitution de l'alliage choisi pour cette réalisation, laisse devenir les différentes phases intermétalliques engendrées entre le dépôt et le substrat. Cette recherche se consacre à l'étude de la nature, la morphologie, et les dimensions de l'interface, ainsi qu'à la dispersion et la caractérisation physico-chimique des différentes phases formées dans cette zone de cohésion.

Ce modeste travail se compose de deux parties ; la première partie est consacrée à l'étude bibliographique, elle est composée de deux chapitres dont le premier chapitre nous introduit sur le cobalt et les stellites, un deuxième chapitre est dédié au procédés de projection thermiques.

La deuxième partie se compose de trois chapitres : le troisième chapitre est consacré à l'appareillage de projection, le quatrième chapitre nous introduit à l'élaboration et la caractérisation des poudres, et à la fin le cinquième chapitre qui est dédié à la caractérisation de la structure globale du revêtement.

PARTIE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette partie est dédiée à l'étude bibliographique des matériaux mis en jeu d'une part, et au procédé de projection thermique d'autre part. Il s'agit en effet de rappeler ici les compositions chimiques, les moyens d'élaboration et de mise en forme ainsi que les caractéristiques principales qui font l'intérêt des poudres à base de cobalt. La projection thermique est également présentée dans son ensemble, puis la projection par flamme oxyacétylénique est plus particulièrement détaillée. Les mécanismes de dépôts principalement rencontrés sont évoqués, et un état de l'art de la projection des matériaux est effectué.

CHAPITRE 1

LE COBALT ET SES ALLIAGES

I. 1.1. Le Cobalt et ses alliages :

On connaît le cobalt depuis l'antiquité grâce à ses composés qui colorent le verre d'un bleu intense. Jusqu'au XVIII^{ème} siècle, le terme de « cobalt » [1] (même mot que kobold) désigne le minéral contenant cet élément. En 1735, le chimiste suédois Georg Brandt (1694-1768) extrait de ce minerai un « semi-métal » nouveau qu'il nomme « cobalt ». En 1745, il démontre que le cobalt est la cause de la couleur bleue que le minerai de cobalt communique aux verres [2], alors que l'on attribuait précédemment celle-ci soit au bismuth, soit au fer et à l'arsenic [3]. En 1938, John Livingood et Glenn Seaborg découvrirent le cobalt [4]. La figure (I.1) représente une des formes possibles de minerai de cobalt.



La figure I.1.1 : Une des formes possibles de minéral de cobalt

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
CHAPITRE 1: LE COBALT ET SES ALLIAGES

Le Tableau I.1.1 représente les informations générales et définit les différentes propriétés du cobalt.

Tableau I.1.1 : propriétés du cobalt article de Wikipédia					
Informations générales		Propriétés atomiques		Propriétés physiques	
Nom, Symbole, Numéro	Cobalt, Co, 27	Masse atomique	58,933195 ± 0,000005 u ¹	État ordinaire	solide (ferromagnétique)
Série chimique	métaux de transition	Rayon atomique	135 pm (152 pm)	Point de fusion	1 495 °C ¹
Groupe, Période, Bloc	9, 4, d	Rayon de covalence	1,26 ± 0,03 Å (low spin) ³ 1,50 ± 0,07 Å (high spin) ³	Point d'ébullition	2 927 °C ¹
Masse volumique	8,9 g·cm ⁻³ (20 °C) ¹	Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	Énergie de fusion	16,19 kJ·mol ⁻¹
Dureté	5	Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 15, 2	Énergie de vaporisation	376,5 kJ·mol ⁻¹
Couleur	Blanc argenté, reflet gris	État(s) d'oxydation	+1, +2, +3, +4	Volume molaire	6,67×10 ⁶ m ³ ·mol ⁻¹
N° CAS	7440-48-4 ²	Oxyde	Amphotère	Pression de vapeur	175 Pa à 1 494,85 °C
N° EINECS	231-158-0	Structure cristalline	Hexagonale	Vitesse du son	4 720 m·s ⁻¹ à 20 °C

I.1.2. Utilisations :

- Dans les alliages, tels que :
 - Les superalliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz ;
 - Les alliages résistants à la corrosion ;
 - Les carbures ;
 - Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe) ;
 - Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple).
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique ;
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière ;
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres ;
- Pour certaines électrodes de batterie d'accumulateurs (électrodes positives de nickel pour accumulateurs alcalins Ni-Cd, Ni-MH et Ni-Zn, et électrodes d'accumulateurs au lithium)
- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de B₁₂ [5], Comme matière première pour la production

par fermentation bactérienne de vitamine B₁₂ destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine.

Les qualités du cobalt en font l'une des huit matières premières stratégiques considérées comme indispensables en temps de guerre comme en temps de paix[6]. Sa structure cristalline est (HC) à basse température ($T < 417^{\circ}\text{C}$) et (CFC) à ($T > 417^{\circ}\text{C}$), ce qui lui donne à l'ambiante une très faible ductilité (quelques %) associée à une faible résistance mécanique (R_m de l'ordre de 250 MPa). Il est ferromagnétique jusqu'à ($T = 1121^{\circ}\text{C}$). C'est un matériau rare (production mondiale inférieure à 30 000 tonnes), utilisé surtout dans des alliages complexes :

- Alliages pour aimants permanents : « alnicos » associant Co, Ni et Al, qui doivent être moulés car ils ne sont ni forgeables, ni usinables ; « cunicos » associant Co, Ni et Cu, qui sont ductiles et usinables ;
- Alliages à perméabilité élevée : « hyperco » (33Co-64Fe-1Cr) et « permindur » (50Co-50Fe) ;
- Alliages pour outils et pièces résistant à l'abrasion, du type « Stellite » : ce sont des superalliages, où le cobalt augmente considérablement la dureté à chaud. Ils contiennent une grande quantité de carbures durs enrobés dans une matrice résistante de Co-Cr.

I.2. Les superalliages :

Le terme de superalliages est donné à des alliages à haute performance présentant une excellente résistance mécanique et une bonne résistance au fluage à haute température (typiquement 0,7 à 0,8 fois sa température de fusion), une bonne stabilité surfacique ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Les superalliages présentent typiquement une structure cristalline cubique à face centrée de type austénitique. Les éléments d'alliages à la base d'un superalliage sont le plus souvent le nickel, le cobalt et le fer, mais aussi le titane ou l'aluminium. Le développement des superalliages s'est appuyé à la fois sur des innovations dans les domaines de la chimie et des processus de fabrication, réalisées dans les domaines de l'aérospatial et de l'énergie. Les superalliages trouvent leurs applications habituelles dans les turbines des moteurs d'avion (aubes de turbine des veines chaudes des turboréacteurs), les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine.

Comme exemples de superalliages, on peut citer : Hastelloy, Inconel, Waspaloy, Rene alloys (notamment Rene 41, Rene 80, Rene 95), Haynes alloys, Incoloy, MP98T, TMS alloys, Phynox, Stellite, Carboloy, et les alliages monocristallins CMX. Dans ses centres de recherche tels que l'ONERA, la France a développé divers superalliages comme les alliages de la série AM (AM1, etc.) utilisés dans le moteur du chasseur Rafale.

Les superalliages contenant :

- du cobalt sont utilisés dans l'industrie et dans les moteurs à turbine des avions.
- de l'acier (acier de cobalt) sont employés dans la fabrication d'aimants permanents.
- du carbure de tungstène et du cobalt (Carboloy) fournissent un matériau à haute dureté utilisé pour couper et usiner l'acier.
- du chrome et du cobalt (Stellite) sont employés dans l'usinage de l'acier.

I.2.1. Métallurgie des superalliages :

La base du superalliage est le métal constituant principal : Ni, Co ou Fe. Les superalliages ont une bonne résistance à la fatigue thermique, à la corrosion à chaud, à la pression hydrodynamique et à la torsion. On ajoute aussi des additifs aux constituants principaux : Cr et/ou Mo et/ou W et/ou Al et/ou Ta et/ou Ti et/ou V.

I.2.2. Superalliages à base de cobalt :

I.2.2.a. Description générale :

Les superalliages à base de cobalt ne sont pas, contrairement à ceux à base de fer et de fer-nickel, durcis par précipitation d'une phase intermétallique ordonnée cohérente. Ce sont des matériaux à matrice cubique à faces centrées stabilisés à basse température par le nickel formant avec le cobalt une solution solide durcie par des atomes lourds (Mo, W, C...) et renforcée par une précipitation de fins carbures intra-granulaires.

Leurs propriétés mécaniques ne peuvent donc qu'exceptionnellement être améliorées par un simple traitement thermique.

Un effet de durcissement supplémentaire peut être recherché par le biais d'un très fort taux d'écroissage, suivi d'un traitement de revenu précipitant des phases intermétalliques ou non finement dispersées sur les dislocations : cas des alliages multi-phases MP 35 N et MP 159.

Les microstructures sont plus simples : la matrice est CFC formant avec le cobalt et le nickel une solution solide durcie par Mo, W, C ; cette matrice est renforcée par une précipitation de fins carbures inter-granulaires. Le traitement thermique est un recuit d'adoucissement, suivi d'un traitement de précipitation des carbures.

Ces superalliages à base cobalt contiennent environ 20 % Cr, 10 à 20 % Ni, 0,1 à 0,5 % C, 7 à 15 % W, 1 % Fe. La contrainte de fluage (rupture en 1000 h) est de l'ordre de 130 MPa à 850°C , et de l'ordre de 50 MPa à 1 000°C. Leur résistance à la corrosion par les gaz de combustion est supérieure à celle des superalliages à base de nickel.

I.2.2.b. Traitements de recuit et de précipitation/stabilisation :

La plupart des alliages à base de cobalt forgés sont utilisés à l'état recuit suivi ou non d'un traitement de précipitation (stabilisation des carbures). La première partie du traitement permet d'adoucir le matériau, de relaxer les contraintes et de recristalliser. La seconde est utilisée pour précipiter le maximum de carbures sous une composition chimique et selon une distribution choisie, pour éviter l'apparition à moyenne température de fins précipités aux joints de grains et de macles. Ces derniers précipités, en effet, réduisent fortement la ductilité et peuvent être attaqués préférentiellement par certains milieux corrodants.

Les traitements recommandés se situent dans la plage de 700 à 980°C, selon la nature chimique du matériau et/ou les objectifs de fonctionnement : il n'est en effet pas rare que le domaine de fonctionnement nécessitant l'emploi d'un alliage de cobalt (haute température et milieu oxydant, par exemple) ne corresponde qu'à une partie du temps d'exploitation de la pièce.

Les pièces ayant fonctionné dans le domaine de précipitation des fins carbures devront subir une mise en solution avant toute opération de soudage, formage ou

attaque chimique (cas des réparations précédées d'un décapage chimique, par exemple).

Les alliages de cobalt moulés seront par contre utilisés préférentiellement sans recuit, pour éviter la précipitation pendant le refroidissement lent de gros carbures nuisibles en fatigue. Cependant, s'il s'avère nécessaire pour certaines pièces d'effectuer un conformage après moulage ou un rechargement par soudure, il est alors préférable de réaliser cette opération de recuit/détente.

I.2.3. Les alliages cobalt-chrome :

Improprement désignés sous le nom commercial déposé de "stellites" ont été utilisés dans leur première application odontalgique dans la confection des châssis métalliques de prothèse amovible partielle et en orthopédie dent-faciale, en raison de leur excellente rigidité sous faible épaisseur et de leur bonne tolérance biologique. C'est en raison de cette dernière propriété que leur usage s'est étendu aux constructions prothétiques fixées entièrement métalliques ou céramo-métalliques, se substituant ainsi aux alliages nickel-chrome, mis en cause en raison de la toxicité et des risques d'allergies liés à l'utilisation du nickel. Ils sont souvent utilisés dans toutes les réalisations prothétiques fixes ou amovibles, à la fois pour des raisons mécaniques et économiques évidentes.

Une des caractéristiques du Stellite est de conserver à chaud ses qualités mécaniques. La figure I.1.2 met en évidence que la dureté du Stellite (47 à 52 HRC) est à froid nettement inférieure à celle de l'acier, mais qu'elle se conserve particulièrement bien lorsque la température s'élève, alors que celle de l'acier chute considérablement. Sachant également que les matériaux de base de cet alliage sont résistants à la corrosion, on comprend aisément que sa résistance à l'usure soit remarquable.

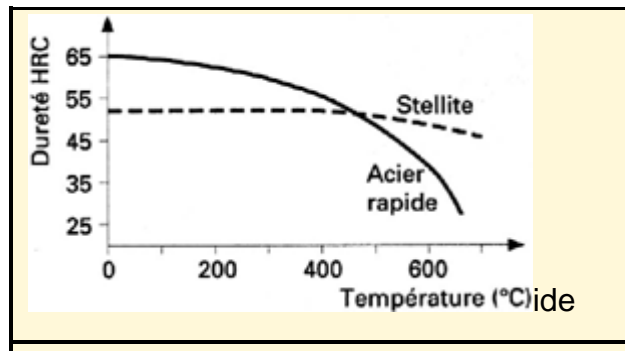


Figure I.1.2 : Évolution de la dureté en fonction de la température pour le Stellite vis-à-vis de l'acier rapide.

I.2.4. Composition et classification :

I.2.4.a. Composition :

Les compositions pondérales des différents alliages précieux sont variables selon les fabricants. les principales propriétés mécaniques. La norme NF EN ISO 22674 pour les alliages précieux s'applique aussi aux alliages non précieux.

Le Tableau I.1.2 représente les compositions chimiques et traitements thermiques usuels de quelques superalliages à base de cobalt.

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
CHAPITRE 1: LE COBALT ET SES ALLIAGES

Tableau I.1.2 : Composition chimique et traitements thermiques d'alliages à base de cobalt

Appellation Usuelle	L605 (HS25)	HA188	S816	X40(HS31)	Mar M 509	MP 159	
Désignation Afnor	KC20WNx	KCN22W	KCN20DN6 W	KC 25 NW	KC24NWTa	KN26 CFeD	
Type de mise en œuvre	Corroyé	Corroyé	Corroyé	Moulé	Moulé	Corroyé Ec	
Composition chimique nominale (% massique)	C	0,1	0,1	0,38	0,5	0,6	0,02
	Cr	20	22	20	25,5	23,1	19
	Ni	10	22	20	10,5	10	26
	Mo			4			7
	W	15	14,5	4	7,5	7	
	Nb			4			0,5
	Ta					3,5	
	Ti					0,2	3
	B		0,07		0,004		0,015
	Zr					0,4	
	Fe	1,5	1,5	4	1	1	9
	Mn	1,5	0,6	1,2	0,5	0,05	0,1
	La		0,07				
	Si	0,2	0,35	0,4	0,5	0,15	0,1
Co	Base	Base	Base	Base	Base	Base	
Traitements thermiques usuels (1)	1230°C/10à 15 Min /RA ou 1175°C/10à 15 min/RA (produits de faible épaisseur)	1175° ou 1205°C (2) /10 à 15 min/RE ou RA	1175 à 1230° C/1h/RE + 760 à 815°C/16h/RA	Sans traitement ou 1150°C/ 30 min/RA	Sans traitement ou 1230°C/6h/RA	660° C/4h/arrêt air	
(1) RA refroidissement à l'air ; RE refroidissement à l'eau ; il n'y a ni mise en solution, ni traitement d'adoucissement. En principe, on revient à l'ambiante entre chaque traitement.							
(2) Fluage amélioré.							

Parmi les différentes nuances (appelées grades) de Stellites, seules deux sont couramment utilisées pour les outils à bois : les grades 1 et 12 ; leurs compositions figurent dans le Tableau I.1.3 :

Composition	Stellite		Tantung
	grade 1	grade 12	
Chrome	33	29	27 à 32
Cobalt	50	58	45 à 50
Carbone	2,4	1,9	2 à 4
Tungstène	13	9	14 à 19
Silicium	0,8	0,8	–
Tantale	–	–	2 à 7
Manganèse	–	–	1 à 3
Fer	–	–	2 à 5
Divers	0,8	1,3	–

Le Stellite est très utilisé en scierie, car il sert à la préparation des lames à ruban. Il est déposé par fusion sur la pointe des dents de scies.

Pour les autres outils à bois, on utilise le Tantung, un alliage voisin. Cet alliage se présente sous forme de barreaux, qui sont tronçonnés et profilés par le fabricant d'outils avant d'être brasés sur un corps en acier. Il existe deux sortes de Tantung, mais une seule est utilisée dans l'industrie du bois. Sa composition est donnée dans le tableau I.1.3. Sa dureté à froid est voisine de celle de l'acier, de l'ordre de 60 à 65 HRC, mais elle se conserve remarquablement jusqu'à des températures supérieures à 700 °C.

Les qualités des alliages chrome-cobalt sont les suivantes :

- une bonne résistance à l'usure ;
- une bonne arête de coupe ;
- une mise en œuvre très facile soit par fusion, soit par brasage ;
- une facilité d'affûtage par la meule vitrifiée.

Leurs domaines d'application privilégiés sont :

- En scierie, où la tenue de coupe des rubans en acier est souvent une limite à la rentabilité des investissements, alors que ceux à pastilles rapportées en carbure de tungstène sont d'emploi et d'entretien quasi impossibles ;

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
CHAPITRE1: LE COBALT ET SES ALLIAGES

• en menuiserie, spécialement pour l'usinage de bois de faible ou moyenne dureté, mais abrasifs. Toutefois, les évolutions récentes des outils en carbure de tungstène limitent ces cas d'application.

I.2.4.b. Classification :

Le Tableau I.1.4 représente les compositions en pourcentages massiques d'alliages dentaires Co-Cr disponibles commercialement (liste non exhaustive)

Le Tableau I.1.4 les compositions en pourcentages massiques d'alliages dentaires Co-Cr disponibles commercialement															
1. Alliages pour la technique céramo-métallique (TCM) en prothèse conjointe															
	Ni	Co	Cr	Mo	Fe	Nb	Be	Si	C	Al	Ta	Mn	Ce	W	N
WirobondLfc		33,0	30,0	5,0	29,0			1,0	0,3			1,5			0,2
Argeloy n.p. special		59,5	31,5	5,0				2,0				1,0			
Remanium cd		61,0	25,0	7,0				1,5							
Remanium 2000		61,0	25,0	7,0				1,5						5,0	
Dtx n.p.	x	63,0	23,0	5,5			x							6,0	
Cobral q		63,3	21,0	6,5	x	1,0		x				x		6,0	
2. Alliages pour châssis de prothèses partielles adjointes (PAP)															
	Ni	Co	Cr	Mo	Fe	Nb	Be	Si	C	Al	Ta	Mn	Ce	W	N
Dtxeconomy (shot)	x	61,0	29,0	6,0			x							x	
Remaniumqm 700		61,0	32,0	5,0				x	x			x			x
Remaniumgm 2000		61,0	25,0	7,0				1,5	x			x	x	5,0	x
Dtxneoloy 'n'	x	61,3	29,2	5,5										x	
Wironium plus		62,5	29,5	5,0	0,5			1,0	0,2		0,5	0,5			0,3
Remaniumqm 800		63,3	30,0	5,0				x	x			x			x
Dtxpdn	1,0	63,5	27,0	5,5			x							x	
Argeloy partial		64,0	28,0	6,0											
Dtx partial	x	64,0	28,0	6,0			x							x	
Remaniumqm 380		64,6	29,0	4,5			x	x			x			x	

X : l'élément est présent, mais dont la concentration est inconnue.

I.2.5. Rôles des constituants :

Les alliages cristallisent en donnant des structures dendritiques. Parfois au sein de cette matrice dendritique peuvent apparaître des précipitations plus ou moins fines de composés intermétalliques. Les zones inter-dendritiques sont constituées par des précipités massifs ou par des eutectiques lamellaires. C'est à leur niveau que l'on observe des ruptures de type fragile. Les joints de grains peuvent aussi être le siège d'un phénomène de précipitation.

I.2.5.a. Eléments constituant la matrice dendritique et inter-dendritique :

Le Cobalt constitue avec le chrome et le molybdène la matrice dendritique et inter-dendritique des alliages Co-Cr-Mo, sous la forme d'une solution solide de substitution. Il en est de même pour le Nickel au sein des alliages Ni-Cr-Mo.

I.2.5.b. Eléments participant à la formation des précipités dans la matrice :

Ces éléments sont le molybdène, le chrome, le silicium, le bore, le carbone et l'aluminium :

- Le molybdène associé au nickel et au chrome participe à la formation des phases intermédiaires qui se forment dans les zones inter-dendritiques des alliages base Ni-Co.
- Le carbone participe également avec le chrome et le molybdène à la formation des carbures principalement du type M_23C_6 . Ces carbures peuvent également précipiter aux joints de grains et modifient ainsi les propriétés mécaniques de l'alliage.
- Le silicium, peut également former avec le cobalt des précipités très fins $Co_3B-Co_5Si_2$ dans ces zones. Il améliore la coulabilité.
- Le bore forme avec le cobalt des composés intermétalliques Co_3B qui contribuent à abaisser le point de fusion de l'alliage.
- Le chrome va conférer à l'alliage la résistance à haute température.

I.2.5.C. Propriétés mécaniques et physiques des alliages Co-Cr :

Les propriétés des alliages Co-Cr sont reportées dans le tableau I.1.5 Ces valeurs, très variables d'un alliage à l'autre, ont un intérêt essentiellement comparatif.

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
CHAPITRE 1: LE COBALT ET SES ALLIAGES

Aussi est-il fortement conseillé aux utilisateurs de consulter la fiche technique de l'alliage pour des informations plus précises sur ces données. Il faut également ajouter que celles-ci sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration par fonderie. Cette procédure associe un ensemble de phénomènes comme la solidification, la diffusion, et éventuellement des traitements thermiques. Tous ces phénomènes interfèrent sur la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces coulées.

Tableau I.1.5. Propriétés mécaniques des alliages Co-Cr					
Types d'alliages	Limite élastique (MPa)	Limite de rupture (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement (%)	Dureté (Vickers)
a) Alliages pour la PAP Co - Cr – Mo	495-690	640-825	186-228	1,5-10	300-380
b) Technique céramo-métallique Co - Cr – Mo	460-640	520-820	145-220	6-15	330-465

Parmi les propriétés thermiques, le coefficient d'expansion thermique (CET) intéresse plus particulièrement les alliages destinés à la technique céramo-métallique (tableau I.1.6). Les valeurs du CET sont comparables à celles des alliages précieux et permettent donc l'utilisation des mêmes céramiques.

Tableau I.1.6 : Coefficient d'expansion thermique (CET) des alliages non précieux	
Matériaux	CET (10-6/°C)
Or	14,3
Dentine	8,4
Email	11,2
Alliages Ni-Cr 25 à 600 °C	13,9 à 15,5
Alliages Co-Cr	13 à 15

Les intervalles de fusion et les températures de coulée figurent dans le tableau I.1.7. Ces dernières ne constituent plus des difficultés particulières si elles sont comparées à celles des alliages précieux, les systèmes de chauffe actuels permettant d'atteindre aisément ces températures.

Types d'alliages	Intervalles de fusion (°C)	Température de coulée (°C)
Alliages NiCr	940 - 1430	1000 - 1500
Alliages CoCr	1250 - 1500	1300 - 1600

Pour les châssis destinés à la prothèse amovible, les propriétés des alliages cobalt-chrome ne peuvent être ni améliorées ni contrôlées par un traitement thermique. En revanche, il est possible de faciliter le travail et la finition des alliages nickel-chrome par un recuit à 982°C pendant 15 minutes, suivi par un durcissement à 704°C pendant 15 minutes et une trempe pour améliorer la résistance.

I.3. Aptitudes à la liaison céramo-métallique :

La valeur d'adhésion céramo-métallique, définie dans la norme ISO-DIS 9693, se situe aux alentours de 25 MPa. L'utilisation d'un bonding, matériau pour favoriser l'adhésion sur les alliages Co-Cr, est nécessaire.

I.4. Corrosion :

Chrome est le principal responsable de la passivité des alliages cobalt-chrome en milieu buccal. A partir d'une teneur suffisante (13%), c'est le recouvrement complet de la surface de l'alliage par une fine pellicule d'oxyde qui lui confère cette propriété. La présence de molybdène augmente la résistance du nickel à la corrosion dans des solutions d'acides (chlorhydrique et sulfurique) ou dans des solutions salines (chlorures de sodium) ou salivaires artificielles.

I.5. Biocompatibilité - toxicité- allergie :

Malgré les interrogations concernant l'innocuité des alliages Co-Cr et en particulier sur leur potentiel allergisant, on peut admettre aujourd'hui que les alliages contenant plus de 20 % de chrome peuvent être considérés comme stables en milieu buccal, tout comme les alliages cobalt-chrome. Certains alliages nickel-chrome sont actuellement commercialisés avec des certificats de biocompatibilité.

CHAPITRE 2:

PROCEDES DE PROJECTION THERMIQUE

II.1. Généralités sur les techniques de couverture des surfaces

Différentes technologies de dépôts permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Hormis l'application d'une couche de produits organiques (peinture), peuvent être cités parmi les techniques les plus utilisées : l'électro-dépôt, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur (notés respectivement PVD et CVD) et la projection thermique. Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique, etc.) [7]. La Figure I.2.1 montre les différentes épaisseurs obtenues ainsi que les températures de substrat atteintes en cours de procédé en fonction de la technique utilisée.

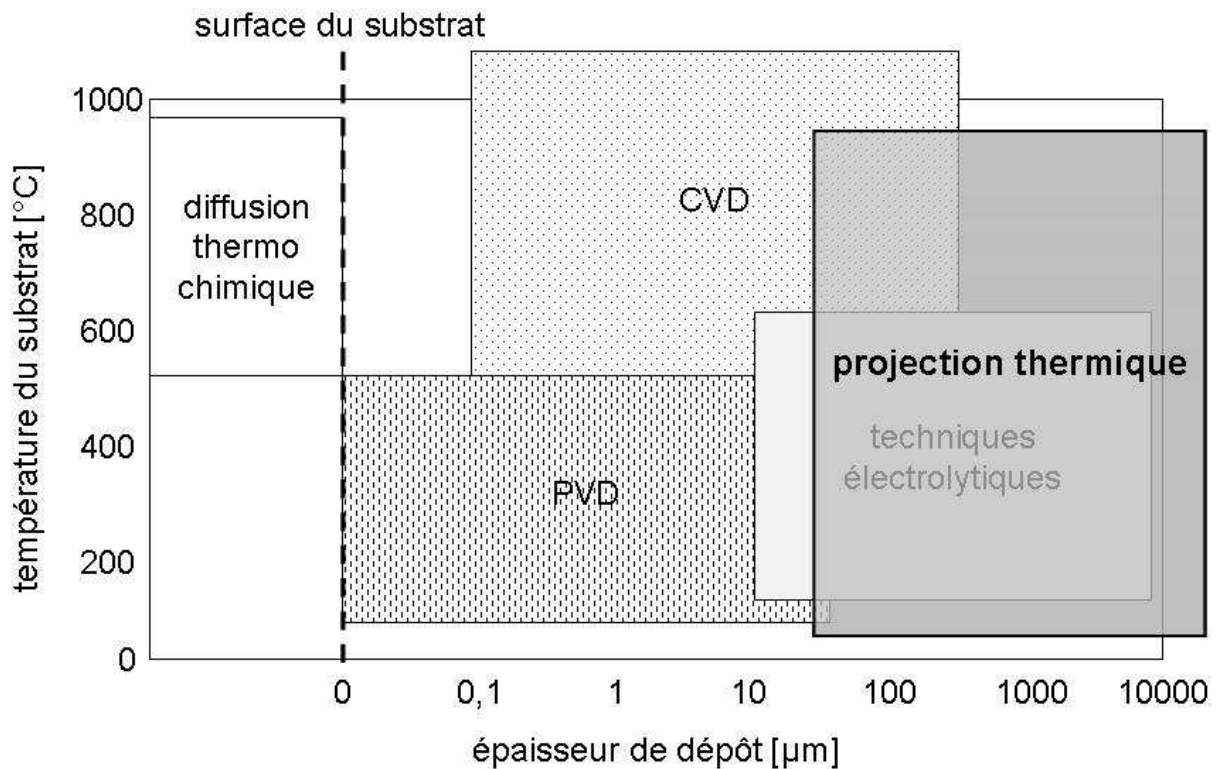


Figure I.2.1 : Epaisseurs de dépôts et température de substrat en fonction de la technique utilisée [7].

II.2. Projection thermique

II.2.a. Introduction

L'apparition des revêtements par projection thermique date depuis 1909 avec l'invention du Schoop portant sur la projection de plomb fondu à l'aide d'un vaporisateur, puis de plomb en poudre à travers une flamme. Les premières applications industrielles sont apparues en 1914 dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), dans celui de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium), ou encore en décoration (dépôts de bronze). Dès 1914 également des essais de projection par arc électrique furent réalisés.

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

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

Aujourd'hui les objectifs techniques et économiques des industriels de tous les secteurs vont dans le sens de la réduction des coûts et de l'amélioration des performances. Les pièces constitutives de machines ou équipements, de dimensions de plus en plus réduites, doivent résister à des sollicitations nombreuses :

- sollicitations internes : contraintes mécaniques, fatigue, fluage...
- sollicitations externes : frottement, abrasion, température, érosion, fretting...
- Sollicitations environnementales : corrosion, oxydation, attaque chimique, chaleur...

La projection thermique va permettre de conférer à chaque zone la propriété de surface nécessaire à son fonctionnement, tout en autorisant des choix des matériaux de base compatibles avec les propriétés à cœur recherchées.

Tous les secteurs d'activité sont aujourd'hui concernés par la projection thermique, Si la protection anticorrosion reste le cas d'application le plus fréquent, certains secteurs comme l'automobile présentent des applications multiples parmi lesquelles on peut citer à titre d'exemples : soupapes, segments de piston, anneaux

de synchro, disques d'embrayage, sondes lambda, cylindres, pompes, platines d'alternateurs, plaquettes de freins...

II.2.b. Principe général

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté à l'aide d'un gaz vecteur sur la surface à revêtir, sur laquelle il se solidifie. La matière à déposer, sous forme de poudre, de fil ou de baguette, est fondue totalement ou partiellement dans la source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Ces techniques permettent de projeter une grande gamme de matériaux : métaux et alliages, cermets, céramiques, et, dans certaines conditions, des polymères (Figure I.2.2).

La projection thermique peut donc être décomposée en trois étapes principales :

- le matériau du revêtement désiré est injecté dans une source chaude (flamme, plasma ou arc électrique) sous forme pulvérulente ou sous forme de fil ;
- le matériau est alors fondu sous forme de fines gouttelettes qui sont accélérées par les gaz de la source pour s'écraser à grande vitesse (quelques dizaines à quelques centaines de mètres par seconde) sur le substrat à revêtir ;
- celles-ci se refroidissent extrêmement rapidement en cédant leurs calories au substrat ou aux couches précédemment déposées[7].



Figure I.2.2 : Principe de la projection thermique (d'après [7]).

En choisissant judicieusement le matériau et la technique de projection, le dépôt obtenu présente des caractéristiques mécaniques (résistance à l'abrasion, à

l'érosion, à la corrosion, remise aux côtes, etc.), thermiques (résistance à la corrosion, à l'oxydation, modification du transfert thermique et de la diffusivité thermique) et physiques (isolation/conduction électrique, propriétés électro-magnétiques, biocompatibilité, résistance aux acides, etc.) diverses. Les paramètres à considérer pour la réalisation d'un revêtement par cette technique sont résumés sur la Figure I.2.3 [7].

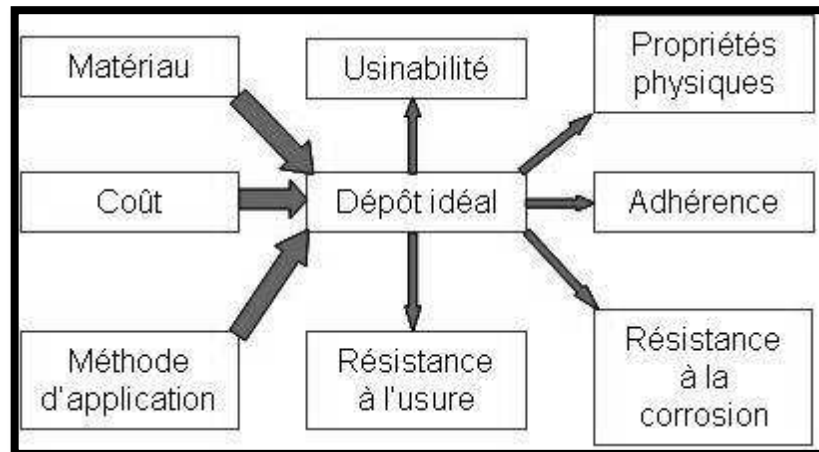


Figure I.2.3 : Méthodologie à suivre pour la sélection d'un matériau et d'un procédé de projection pour réaliser un revêtement.

II.3. Place de la projection thermique

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

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

Partie I : Etude Bibliographique
CHAPITRE2: Procédés De Projection Thermique

Le tableau I.1.8 donne les propriétés et caractéristiques des revêtements :

Tableau I.1.8 Propriétés des principaux types de rechargement						
Type de dépôt	Principe	Liaison	Épaisseur mm	Porosité moyenne (%)	Interaction avec le substrat	
Électrolytique	Réduction par courant électrique	Mécanique	0,02 à 0,2	0	Non	
Chimique	Réduction chimique dans un sel dissous	Mécanique	0,1	0	Non	
Par immersion	Métal en fusion	Mécanique	0,03	0	Non	
Placage	Laminage	Mécanique	5 à 10	0	Non	
projection thermique	Flamme	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,05 à 2	5 à 15	Non
	Arc électrique	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,5 à 3	5 à 15	Non
	Plasma	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,1 à 1	2 à 10	Non
	HVOF (§ 2.5.2)	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,1 à 1	< 3	Non
	Canon à détonation (§ 2.5.1)	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,1 à 1	< 3	Non
	Projection avec refusion (§ 2.4)	Refusion sur support après projection	Mécanique + diffusion	0,5 à 1,5	< 2	Diffusion
Soudage	Flamme	Fusion métal apport	Métallurgique	1 à 2	0	Fusion
	Arc, atmosphère réductrice	Fusion métal apport	Métallurgique	2 à 7	0	Fusion
	Arc, atmosphère inerte	Fusion métal apport	Métallurgique	2 à 7	0	Fusion
	Plasma, arc transféré	Fusion métal apport	Métallurgique	1 à 5	0	Fusion
Phase vapeur	PVD	Évaporation métal d'apport	Diffusion	0,01	0	Non
	CVD	Évaporation métal d'apport	Diffusion	0,005	0	Non

Le choix d'un procédé est directement issu d'un certain nombre de facteurs parmi lesquels on peut citer :

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

II.4. Mécanismes de formation des dépôts

II.4.1. Mécanisme classique

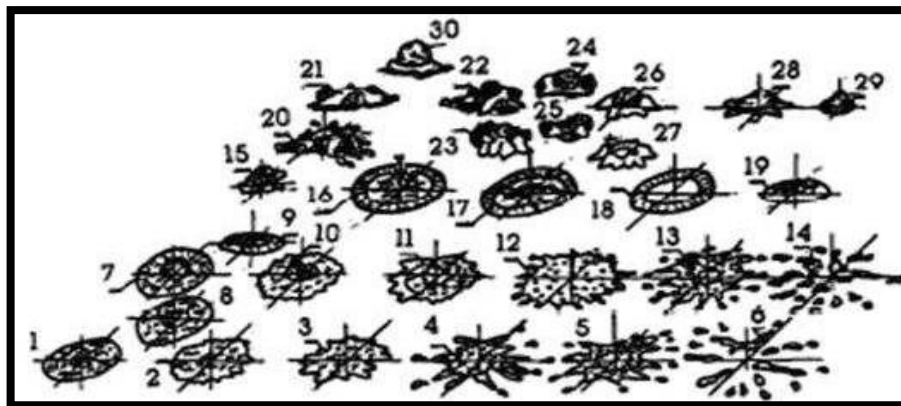
La formation du revêtement est obtenue par l'empilement des particules fondues impactant le substrat. Classiquement, les particules, après avoir été fondues et accélérées dans la flamme, s'écrasent sur le substrat sous une forme lamellaire. Cet étalement est lié au transfert de l'énergie cinétique en énergie d'écoulement visqueux et en énergie de tension de surface. Le passage des particules fondues en vol aux lamelles solidifiées sur le substrat peut être divisé en deux étapes qui peuvent être corrélées entre elles en fonction de la cinétique de refroidissement de la lamelle : l'impact initial, l'étalement de la particule et sa solidification par refroidissement par conduction. La plus grande difficulté réside dans l'enchaînement de cette séquence. Dans le cas idéal, les lamelles prennent une forme de disque lorsqu'elles sont projetées sur un substrat poli porté à une température supérieure à une température critique appelée température de transition. Kudinov et Al ont proposé en 1989 un bilan de ces différentes morphologies (Figure I.2.4).

Toutefois, de nombreuses autres morphologies peuvent être identifiées. L'origine de cette grande diversité se trouve au niveau des propriétés du substrat (température, rugosité, mouillabilité, propriétés thermiques, présence d'adsorbats et condensats, etc.) et des caractéristiques des particules à l'impact (viscosité, quantité de mouvement, physicochimie de la surface de la particule, etc.). Par exemple, en diminuant le diamètre des particules fondues ou leur vitesse ou en augmentant la tension de surface du matériau, il est possible de limiter les "éclaboussures" observables à l'impact. Une température de transition a été définie comme la température pour laquelle les lamelles écrasées passent d'une forme éclatée à une forme de disque. Ces études conduites sur des substrats polis ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) ont été indirectement confirmées sur des substrats rugueux. En effet, lorsque ces derniers

sont préchauffés au dessus de la température de transition, l'adhérence des dépôts peut être multipliée par un facteur 2 à 5 par rapport à ce qui est obtenu avec un substrat non préchauffé. Il faut toutefois veiller à ne pas dépasser un certain seuil de température, pour continuer à contrôler les contraintes résiduelles qui limitent l'adhérence au substrat du dépôt entre autres effets.

L'influence de la température de préchauffage du substrat (notée T_s) intervient à différents niveaux :

- La première explication réside dans la présence en surface d'adsorbats et de condensats au moment du préchauffage, qui lors de l'impact des particules fondues se volatilise et perturbe l'étalement de la particule.
- La deuxième explication est relative à la mouillabilité : la nature et l'épaisseur des oxydes formés en surface des substrats métalliques influent sur la mouillabilité statique de la particule fondue sur le substrat. La phase de préchauffage initiale favorise la formation d'oxyde sur le substrat et améliore la mouillabilité jusqu'à un seuil. En effet, la mouillabilité, suivant les oxydes formés, leur épaisseur et leur rugosité, peut augmenter ou diminuer. Par exemple, pour de l'alumine sur du fer, si l'oxyde formé est Fe_2O_3 l'adhésion est très faible ; si c'est FeO , elle devient excellente.



- 1 à 4 : totalement fondu
- 7 à 11 : totalement fondu avec des inclusions de gaz
- 12 à 14 : surchauffé, phénomène d'évaporation
- 15 à 19 : couronne périphérique fondue, mais noyau solide
- 20, 21 et 30 : couronne solidifiée et noyau fondu
- 22 à 27 : couronne solidifiée, interface fondue et noyau solide
- 28 et 29 : particules solides (hautes vitesses d'accélération)

Figure I.2.4 : Classement des morphologies d'étalements des particules à l'impact sur un substrat [8].

L'examen de l'interface particule écrasée-substrat poli ($R_a < 0,05\mu\text{m}$) montre que lorsque $T_s > T_t$ où T_t est température de transition, le contact représente plus de 50-60% de la surface de la lamelle alors que si $T_s < T_t$ l'interface est fortement poreuse et elle représente moins de 30% de cette surface. La conséquence est que la vitesse de refroidissement de la lamelle est dans le premier cas ($T_s > T_t$) 5 à 10 fois plus élevée que dans le second. En terme thermique, on peut dire que dans le premier cas la résistance thermique de contact est inférieure à $10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ alors que dans le second elle est supérieure à $10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$.

La figure I.2.5 représente la température de transition morphologique des lamelles de Nickel projetées sur un substrat d'acier inoxydable et variation de la force d'adhérence en fonction de T_s où T_s est la température du substrat.

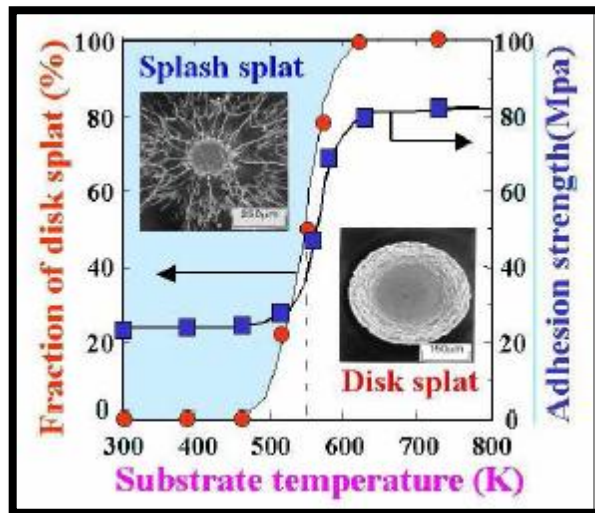
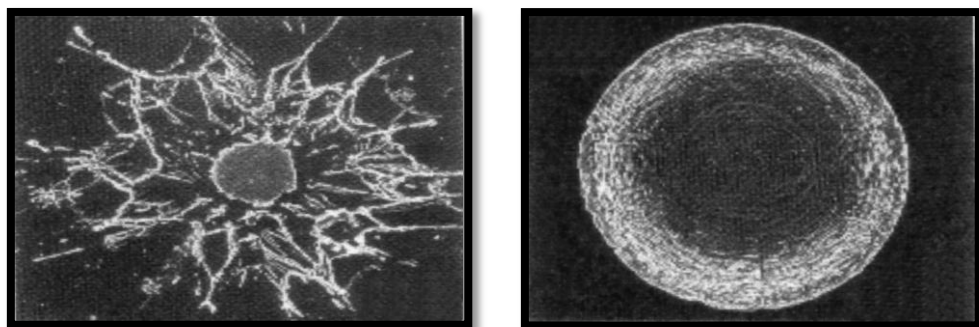


Figure I.2.5 : Température de transition morphologique des lamelles projetées sur un substrat d'acier inoxydable et variation de la force d'adhérence en fonction de T_s où T_s est la température du substrat [9].

Deux formes de structures existent après impact (**figure I.2.6**) :



F

figure I.2.6 : Formes de structures

- une structure « fragmentée », constituée d'un disque central de faible diamètre et de ramifications dirigées vers l'extérieur, et reliées ou non à celui-ci ;
- une structure en forme de disque, constituée à partir d'un écoulement continu et stable du liquide, allant du point d'impact de la particule vers la périphérie.

Alors en dessous d'une température appelée température de transition la structure obtenue est du type « fragmentée ». Ce phénomène est attribué à un temps de germination plus important quand l'interface particule/substrat est maintenue à une certaine température. L'état liquide est ainsi conservé pendant toute la durée de l'impact. D'autres facteurs, tels que la mouillabilité et la conductibilité thermique du matériau de base, influent également sur cette structure :

- La vitesse de refroidissement des particules au contact du métal de base est généralement supérieure à 10⁶ K/s,
- le temps de solidification étant compris entre 0,5 et 2,5 ms.
- La formation d'un dépôt résulte de la combinaison du phénomène d'écrasement et de solidification rapide des particules fondues sur le substrat et du balayage de la surface à traiter.
- La réaction chimique des particules avec les gaz environnants et les transferts de chaleur avec le substrat (ou la couche précédemment déposée) vont affecter la qualité du dépôt, et en particulier le taux de porosité, le taux d'impuretés, les contraintes résiduelles et la structure métallurgique.

II.4.1. Caractéristiques générales des dépôts

II.4.1.a. Structure métallurgique

Les dépôts sont généralement stratifiés, s'ils ne sont pas traités a posteriori. Ils sont poreux, la porosité provenant soit de microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes, soit de gaz enfermés pendant la solidification. Le taux de porosité varie de moins de 1 % à 25 % suivant les procédés et les matériaux utilisés. Les dépôts comportent des inclusions telles que des oxydes ou encore d'autres matériaux provenant des chalumeaux eux-mêmes, des particules infondues ou partiellement fondues n'ayant pas subi un cycle thermique complet (en raison de leur taille ou de leur cheminement dans la source de chaleur).

La figure I.2.7 représente la coupe d'un dépôt :

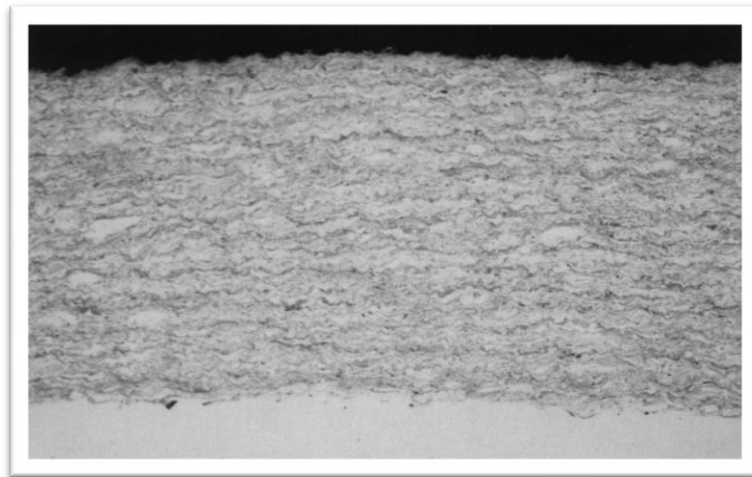


Figure I.2.7 : la coupe d'un dépôt par projection thermique

En raison de la très grande vitesse de refroidissement des particules au contact du substrat, leur structure métallurgique est du type trempée, généralement à phase unique. Ceci permet d'expliquer que la structure d'origine du matériau peut se trouver modifiée après dépôt. À titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alumine, projetée sous forme alpha et qui se retrouve sous forme gamma dans le dépôt. Une autre conséquence de ces cycles thermiques sévères est la présence possible de microfissures intra-granulaires à l'intérieur des dépôts. Enfin, lors des projections réalisées dans l'air, les particules et le substrat sont soumis au phénomène d'oxydation. Il n'est ainsi pas rare de constater une augmentation du taux d'oxygène pendant la projection (par exemple, le tungstène projeté par plasma atmosphérique à partir de poudre contenant 200 ppm d'oxygène voit ce taux passer à 5 000 ppm dans le dépôt).

II.4.1.b. Cas particulier de la projection de silice

- **Formation d'un cordon :**

La projection de silice reste encore assez mal maîtrisée : en effet, il est nécessaire de respecter des conditions opératoires particulières. Dans le cas contraire, soit le dépôt reste sous forme de billes (effet " d'émouillage " important), soit la silice se dissocie, car c'est un oxyde volatil. Lorsqu'un grain de silice arrive sur un substrat dans les conditions de projection thermique, trois phénomènes peuvent donc survenir :

- L'étalement du grain est faible : la tension de surface tend à conformer la particule en forme de sphère en minimisant son énergie. Le grain sphérique n'adhère pas à la surface, et par conséquent le dépôt ne peut pas se former (Figure I.2.8) ;

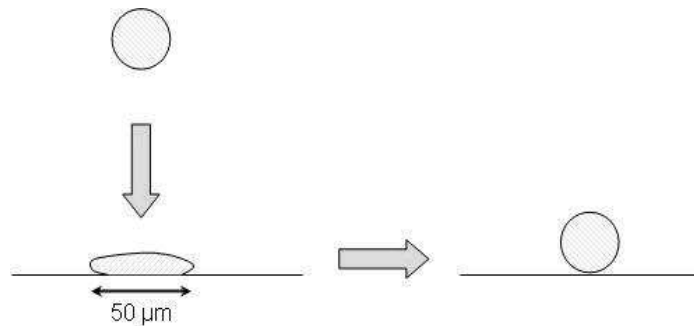


Figure I.2.8 : Etalement d'un grain de silice (d'après P. G. de GENNES [10]).

- plusieurs grains forment par coalescence une flaque relativement volumineuse et épaisse, mais la tension de surface tend toujours à conformer cette flaque sous la forme d'une sphère :
la force motrice est alors inférieure à la force de friction (Figure I.2.9). L'épaisseur de la flaque est inférieure à une épaisseur critique ;

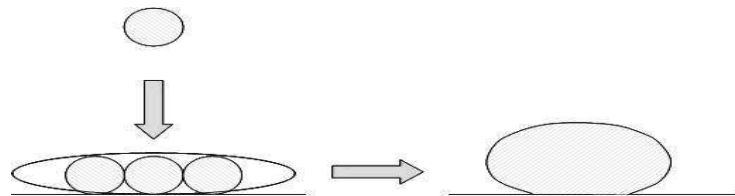


Figure I.2.9 : Coalescence de grains (d'après P. G. de GENNES [10]).

Quand la densité de grains arrivant à la surface permet de former une flaque d'épaisseur supérieure à l'épaisseur critique, celle-ci adhère et le dépôt est ainsi constitué. Ces conditions sont remplies lorsque la viscosité est assez faible et quand le débit de poudre augmente et/ou la vitesse de projection diminue (Figure I.2.10).



Figure I.2.10 : Formation d'une flaque à l'épaisseur critique (D'après P. G. de GENNES [10]).

Les étapes d'évolution qui conduisent à la formation par projection thermique d'un cordon à base de silice sont donc les suivantes :

- aucune accroche ;
- accrochage de quelques gouttes puis éjection de ces gouttes ;
- cordon partiel ;
- cordon entier.

La formation du cordon est également favorisée par une diminution de la distance torche-substrat. L'évolution de tous ces paramètres contribue en effet à modifier la température du substrat et du dépôt, et donc la viscosité de la flaque fondue.

II.4.2. Mécanismes d'adhésion des dépôts au substrat

L'adhésion assure la formation et la cohésion de l'interface entre deux solides (le dépôt et le substrat). Elle est induite par les forces d'attraction entre les matériaux. Les mécanismes d'adhésion peuvent être de plusieurs types :

II.4.2.a. Ancrage mécanique :

Les particules fondues sont ancrées dans les aspérités de la surface du substrat (relief, fissures, porosité débouchantes) par effet "Velcro". Pour qu'un tel mécanisme soit possible, il faut une topologie de surface favorable (distribution symétrique des hauteurs, faible effet d'anse, etc.), ainsi que des propriétés rhéologiques et des caractéristiques de mouillabilité des particules projetées particulières : ce phénomène ne peut avoir lieu entre deux surfaces planes. Ce mécanisme est le plus fréquent, notamment dans le cas de dépôts céramiques [11] ;

II.4.2.b. Adsorption :

Il s'agit d'une adhésion "chimique" allant de la chimisorption (liaisons chimiques "faibles") à la physisorption (liaisons chimiques "fortes") ;

II.4.2.c. Chimisorption :

Ce phénomène a lieu pour une tension de surface du liquide inférieure à la tension de surface de mouillage du solide. Caractérisé par des forces faibles ($0,05$ à 5 kJ.mol^{-1}), qui correspondent aux forces de Van der Waals, aux liaisons hydrogène et aux interactions acide-base de Lewis. La chimisorption se traduit par des zones de défauts, de mauvais contact et d'irrégularités géométriques.

II.4.2.d. Physisorption :

Il se crée des liaisons chimiques de fortes énergies (5 à 1000 kJ. mol⁻¹) : ce sont des forces covalentes et ioniques ;

II.4.2.e. Adhésion électrostatique :

Cela se traduit par une variation de l'électronégativité au niveau de l'interface, par transferts d'électrons : il se forme alors une double couche de charges de signes opposés ;

II.4.2.f. Diffusion :

La diffusion, au voisinage de l'interface substrat/dépôt, peut être moléculaire (cas des polymères) ou atomique (cas des alliages). L'accrochage avec le substrat peut être favorisé si celui-ci a été préalablement préparé. Une préparation non satisfaisante peut être pénalisante pour l'adhésion du revêtement sur son substrat. En effet, la nature, la température et la préparation de surface du substrat agit notamment sur les transferts thermiques. Le substrat doit donc être préalablement traité pour adapter sa rugosité, de façon à créer des points d'ancrage mécanique pour les particules projetés. Il est néanmoins nécessaire de ne pas créer une rugosité trop importante, qui diminuerait les vitesses de refroidissement et d'étalement des particules, en augmentant localement la résistance thermique de contact.

II.4.3. Adhérence :

Les dépôts adhèrent au substrat par un phénomène mécanique. Suivant les procédés et les matériaux, l'adhérence varie de 20 à 115 MPa. Dans les cas où elle s'avère insuffisante (cas des projections d'oxydes par exemple), on utilise des sous-couches d'accrochage, parmi lesquelles on peut citer l'aluminure de nickel, le molybdène, ou encore les alliages du type Ni-Cr (80/20) ou MCrAlY (M désignant Ni, Co ou Ni-Co).

II.4.4. Les procédés de projection thermique

Tous les procédés utilisent le même principe : fondre un matériau, puis le projeter grâce à un gaz vecteur. Deux types d'énergie sont utilisés comme source de chaleur:

- la flamme ;
- l'arc électrique.

Partie I : Etude Bibliographique
CHAPITRE2: Procédés De Projection Thermique

L'autre caractéristique commune à l'ensemble des procédés est la liaison avec le substrat qui est entièrement mécanique, avec cependant, dans quelques cas particuliers, inter-diffusion entre dépôt et substrat.

Le tableau I.2.9 résume les principales caractéristiques de ces procédés :

Caractéristiques	Projection flamme-poudre	Projection flamme-fil	Arc électrique	Plasma	HVOF	Canon à détonation
Source de chaleur	flamme oxyacétylénique	flamme oxyacétylénique	arc électrique	Plasma	flamme oxyacétylénique	flamme oxyacétylénique
Température de flamme (°C)	3 000	3 000	6 000	12 000	3 000	3 000
Transport des particules	gaz flamme	air comprimé	air comprimé	(Ar/H)	gaz flamme	gaz flamme
Vitesse des particules (m/s)	40	150	250	200	700	950
Forme du produit d'apport	Poudre	fil-cordon	fil	Poudre	poudre	Poudre
Taux horaire de dépôt (kg/h)	1 à 3	1 à 20	5 à 30	1 à 4	3 à 5	3 à 5
Rendement moyen (1)(%)	50	70	80	70	70	70
Force d'adhérence (MPa)	20 à 40	20 à 40	40	30 à 70	50 à 80	50 à 80
Taux de Porosité (%)	10 à 20	10 à 20	8 à 15	1 à 10	0,5 à 2	0,5 à 2
Épaisseur déposée (mm)	0,1 à 1,5	0,1 à 1,5	0,2 à 3	0,05 à 1,5	0,05 à 1	0,05 à 1
	- métaux	- métaux		- métaux	- métaux	- carbures
Exemples de matériaux d'apport	- céramiques	- céramiques	- métaux	- céramiques	- carbures	- céramiques
	- carbures dans matrice métallique	- carbures dans matrice métallique		- carbures		

(1) Pourcentage de poudre projetée qui adhère au matériau.

II.4.5. Constituants principaux d'une installation

Les constituants principaux d'une installation de projection thermique sont similaires pour l'ensemble des procédés, leur degré de sophistication et de coût étant toutefois variables. Les constituants de base sont :

- une source de chaleur (gaz, générateurs électriques) ;
- un chalumeau dans lequel sont réalisées les opérations de fusion du matériau projeté, et d'acquisition d'énergie cinétique par les particules ;
- un dispositif de régulation et de contrôle de l'énergie calorifique (simples débitmètres pour une installation de base de projection flamme, ou armoire automatique, par exemple) ;
- un dispositif d'alimentation en produit d'apport.

II.5. Différents types de projection thermique

II.5.1. Flamme

Le procédé de projection par flamme est basé sur la combustion d'un carburant sous forme gazeuse avec l'oxygène de l'air. Dans la technologie dite flamme-poudre, le matériau est introduit sous forme de poudre dans la flamme diffusante qui le véhicule jusqu'au substrat (figure I.2.11).

Les températures de la flamme sont de l'ordre de 3000 °C, et donc les températures atteintes par les particules à projeter ne dépassent pas environ 2000 °C.

La vitesse des particules projetées par la flamme est faible (~50m/s) et c'est pourquoi elles sont souvent accélérées avec de l'air.

La distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 et 200 mm afin que les particules de poudre aient un temps de séjour suffisamment long pour être fondues.

Ce procédé permet d'obtenir des dépôts de quelques dixièmes à quelques centièmes de millimètre d'épaisseur, à des taux horaires de dépôt d'environ 2 à 3kg/h, sans échauffement important du substrat ($T < 250^{\circ}\text{C}$). Les matériaux les plus utilisés restent les alliages auto-fusibles (alliages à base Nickel ou Cobalt contenant des éléments de petite taille tels que le bore et/ ou le silicium et charges éventuellement en carbures), qui sont réchauffés à 1150°C après dépôt pour améliorer l'adhérence, éliminer en partie les oxydes et diminuer la porosité du dépôt.

Notons que cette température exclut l'usage de substrats a base d'aluminium. La projection d'acier, d'alliages a bas point de fusion ou de polymères est également possible par le procédé flamme-poudre.

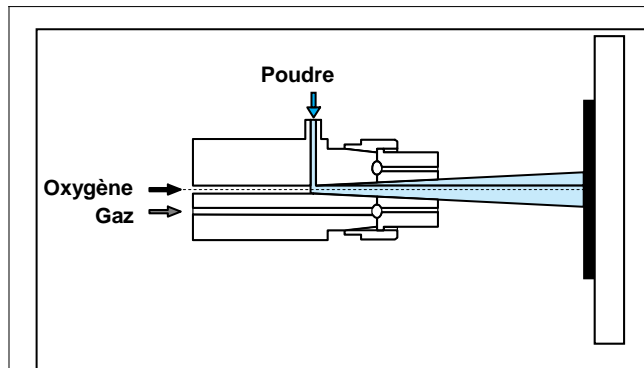


Figure I.2.11: Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre [7]

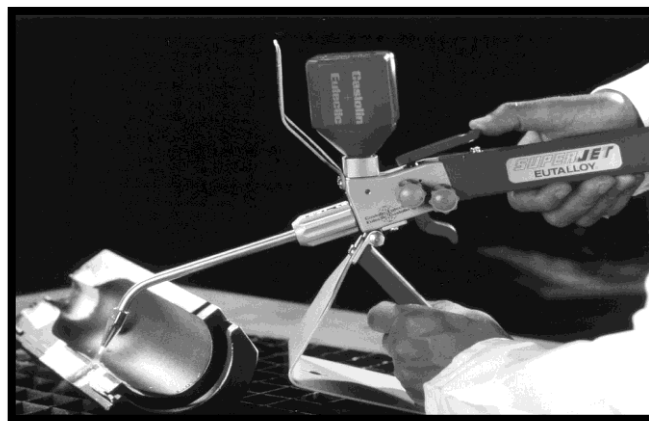


Figure I.2.12 Projection flamme-poudre sur moule de verrerie

Il existe également un procédé appelé projection flamme-fil ou le matériau d'apport est sous forme de fil, de baguette ou de cordon. Il utilise les mêmes gaz que ceux utilisés en projection flamme-poudre (oxygène+gaz combustible) auxquels s'ajoute de l'air comprimé servant à l'atomisation de l'extrémité fondue des fils. La vitesse des particules est plus élevée (environ 150m/s). La température de l'extrémité du fil ou de la tige peut atteindre 0,95 fois la température de la flamme ce qui permet de projeter des céramiques. Les taux horaires varient de 1 kg/h à plus de 30 kg/h en fonction du

matériau, des diamètres de fil ou de baguette utilisé et des propriétés des dépôts recherchées.

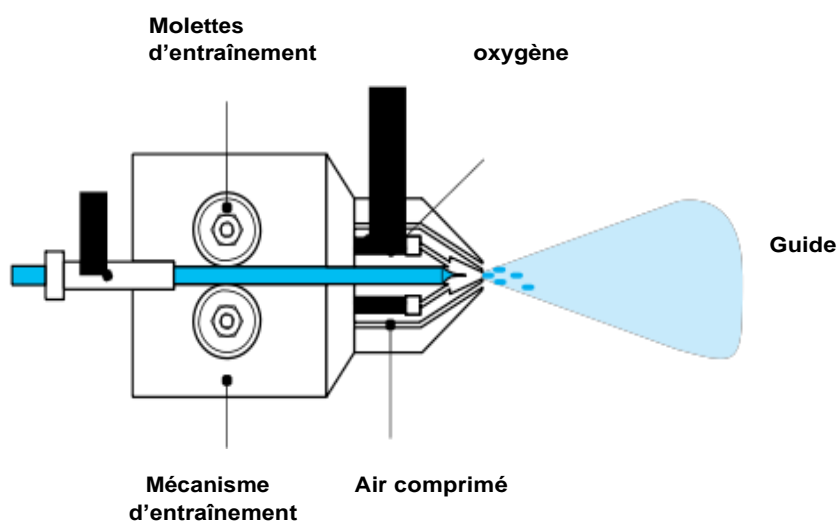


Figure I.2.13 Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil

II.5.2 Flamme supersonique

II.5.2.a. HVOF (High Velocity Oxy-fuel Flame)

La projection à la flamme supersonique utilise également une torche à flamme mais la géométrie spéciale de la tuyère et l'ajout d'une chambre de combustion (où règne une pression de 0,5 à 0,7MPa), suivie d'une tuyère convergente-divergente, permet à la flamme d'atteindre des vitesses supersoniques. Le matériau à projeter se présente généralement sous forme de poudre. Il est injecté à l'aide d'un gaz neutre dans la flamme ou il est fondu et accéléré dans la tuyère à une vitesse de 300-600 m/s (figure I.2.14).

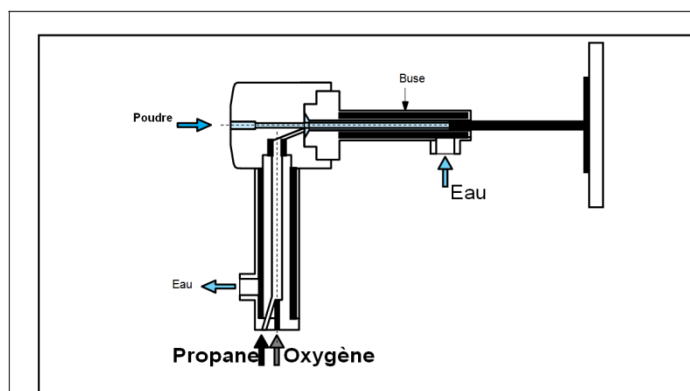


Figure I.2.14 : Schéma de principe d'un pistolet HVOF

Les pressions importantes atteintes dans le pistolet n'autorisent pas l'utilisation de L'acétylène comme gaz combustible (risque d'explosion). Pendant leur temps de séjour très court (quelques dixièmes de millisecondes) dans la flamme, les particules sont généralement Chauffées a l'état pâteux, l'énergie cinétique (vitesse>300m/s) acquise permettant cependant la réalisation de dépôts caractérisés par une faible porosité (<2%), une bonne adhérence (70-100MPa) et une faible rugosité de surface. Les principales applications de ce procédé sont la projection de cermets (WC-Co, Cr3-C7-Co ou Ni-Cr), de métaux, d'alliages et d'alliages auto fusibles.

II.5.2.b. Canon a détonation

Cette technique de projection consiste a introduire le matériau d'apport sous forme de poudre, dans un tube fermé a une extrémité, en même temps que les gaz de combustion (généralement oxygène et acétylène). Ce mélange détou grâce a une étincelle, les gaz brules sont balayés par de l'azote et les gaz explosifs frais réinjectes a la fréquence de 6 a 60 allumages par seconde. La poudre est chauffée et éjectée a très grande vitesse (950m/s) par l'onde de choc qui se propage dans le tube avec une surpression de l'ordre de 2 MPa (cf. figure I.2.15). Le régime de projection est discontinu. Les particules impactent dans un état plastique donc avec une oxydation très faible (moins de 0,1 % en poids). La densification du dépôt est excellente compte tenu de la vitesse d'impact.

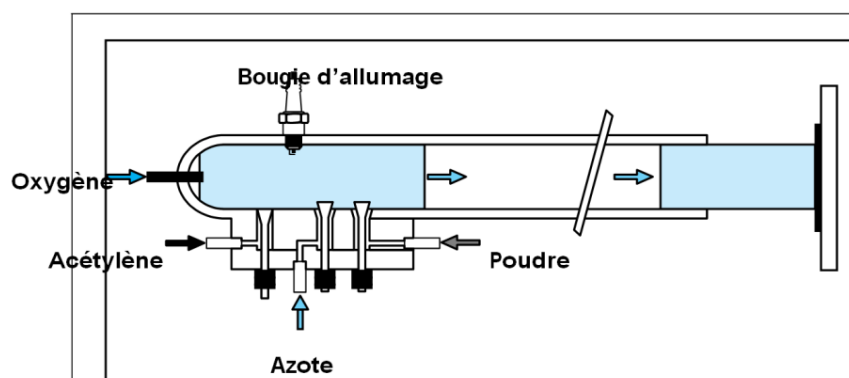


Figure I.2.15 : Canon a détonation

Ce procédé permet d'obtenir des dépôts très denses (porosité inférieure a 1%), avec une adhérence élevée (souvent supérieure a 80 MPa) et une rugosité faible

($R_a=3\mu\text{m}$). Les taux de dépôt sont compris entre 2 et 5 kg/h. Il est, cependant, peu répandu du fait de la complexité et du prix du matériel. Les revêtements par canon à détonation sont réservés aux pièces techniques nécessitant une qualité de dépôt optimale. Les matériaux les plus fréquemment utilisés sont les carbures de chrome ou de tungstène avec un liant métallique (Ni ou Co), l'alumine et l'oxyde de chrome. Une des principales applications de cette technique est la protection de rouleaux d'imprimerie par le cermet WC-Co et le revêtement de têtes de foreuses.

II.5.2.c. Plasma d'arc

La source de chaleur utilisée est un plasma thermique créé par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène. Le jet de plasma est caractérisé par des températures comprises entre 10000 et 14000°K. Celles-ci dépendent essentiellement de la composition du gaz plasmagène et de son enthalpie spécifique. Les vitesses de l'écoulement sont typiquement de l'ordre de 800 à 2200m/s en sortie de tuyère avec un plasma ayant une très faible densité (1/30 à 1/40 du gaz froid). Cependant, l'écoulement reste subsonique du fait des vitesses élevées du son à ces températures. Ainsi, elle est supérieure à 2800 m/s à 14000 K pour les mélanges Ar-H₂ qui sont très utilisés pour la projection des matériaux réfractaires.

Les particules de poudre sont introduites dans le jet de plasma à l'aide d'un gaz porteur, généralement de l'argon en raison de sa masse molaire élevée (cf. figure I.2.16).

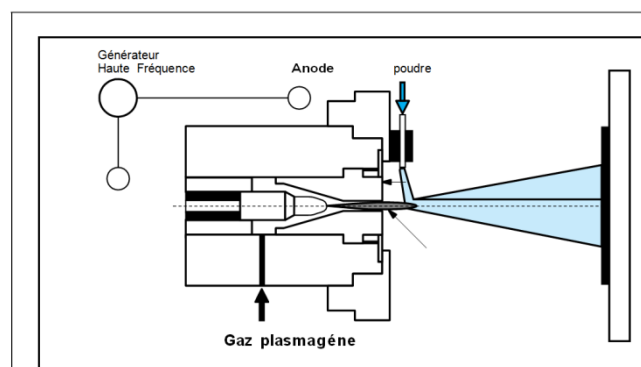


Figure I.2.16 : Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc

Les dépôts réalisés avec cette technique ont de nombreuses applications : barrières thermiques, protection contre l'oxydation et la corrosion, résistance au

frottement et à l'usure, revêtements conducteurs électriques et isolants, implants médicaux, etc.

II.5.2.d. Arc-fil

La projection arc-fil est une technique de revêtement de surface relativement économique qui compte de nombreuses applications industrielles. Elle est utilisée industriellement en Europe depuis 1945 [16-18]. Le principe consiste à faire éclater un arc électrique entre deux fils ductiles consommables et à atomiser le matériau aussi fondu par un jet de gaz comprimé (généralement de l'air) qui le projette sur le substrat (figure I.2.17). Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu avec des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des intensités de courant allant de 100 à 500 A. Ils sont essentiellement constitués de deux parties :

- La première sert à l'entraînement des fils ;
- La seconde assure la fusion et la projection du métal fondu ;

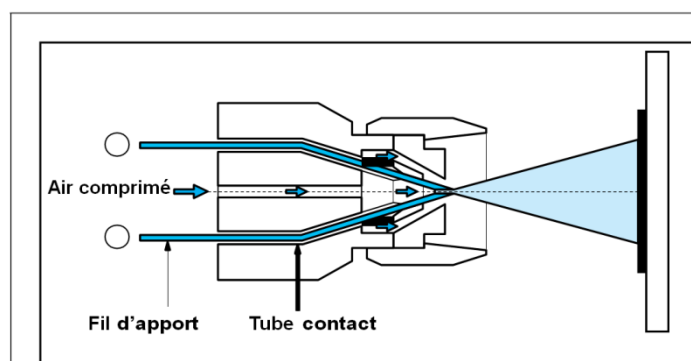


Figure I.2.17: Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique

Les fils sont conditionnés en bobines et sont tirés, au travers de gaines souples, par des molettes d'entraînement intégrées au pistolet et mues par des moteurs électriques. Dans le cas de fils très rigides ou de grandes distances entre le pistolet et les bobines (supérieures à 5m), il est nécessaire d'adjoindre à l'installation un système d'entraînement des fils par poussée à l'entrée des gaines. Ce type d'équipement est communément appelé (pousse-tire). A l'intérieur du pistolet, les fils sont guidés par deux tubes permettant, d'une part, le positionnement du fil avant son entrée dans la zone de fusion et, d'autre part, la transmission du courant électrique aux fils. Une buse située derrière le point d'intersection des fils, dirige un flux de gaz

comprime a grande vitesse sur l'extrémité des fils en fusion, et propulse le matériau atomise sur le substrat.

La température de l'arc, d'environ 6000K dans l'aire a pression ambiante, est au-dessus du point de fusion des matériaux projetés, ce qui peut entrainer une vaporisation relativement importante et un chauffage excessif des gouttelettes. Cependant, ce dernier peut aider a créer des zones d'interaction métallurgique dans le dépôt ou a l'interface dépôt-substrat et des zones de diffusion améliorant, ainsi, sensiblement l'adhérence et la cohésion des dépôts.

L'avance des fils a vitesse constante permet la projection en continue avec des débits de matière élevées (jusqu'à 20 kg/h), ceci en dépit du caractère discontinu qu'induit la création et l'extinction de l'arc électrique lors de la formation et de l'atomisation des gouttelettes de matériau fondu.

L'utilisation d'un gaz d'atomisation secondaire (gaz de gainage) conduit a une meilleure canalisation du jet des particules et a l'augmentation de leurs vitesses a l'impact sur le substrat, ce qui améliore les propriétés du dépôt. Le gaz d'atomisation secondaire permet aussi de réduire l'entraînement de l'air ambiant et l'oxydation du dépôt.

En effet, l'air comprimé utilisé comme gaz d'atomisation ainsi que l'air ambiant provoquent une oxydation des gouttelettes métalliques surchauffées.

L'inclusion d'oxydes dans le dépôt métallique a pour effet de diminuer la ductilité du dépôt et d'augmenter la dureté du matériau, ce qui peut être un inconvénient pour certaines applications, en particulier celles qui nécessitent un ré-usinage, mais un avantage dans les cas où une résistance a l'usure est recherchée. Elle peut aussi affecter la cohésion du dépôt. Cette oxydation est diminuée en utilisant un gaz d'atomisation neutre (azote, par exemple).

La plupart des matériaux métalliques tels que le zinc, le cuivre, l'aluminium, le bronze, l'acier ainsi que de nombreux alliages peuvent être projetés par cette technique. En raison d'une température d'arc élevée, la variété des matériaux métalliques déposés n'est limitée que par la fabrication des fils. Récemment, l'émergence de fils fourrés ductiles, composés d'une gaine métallique remplie de poudre de matériaux non ductiles a permis de projeter une gamme plus large de matériaux, ce qui rend cette technique concurrente de la projection à la torche a

plasma ou à la flamme pour certaines applications et, en particulier, pour le revêtement de grandes surfaces.

Un autre intérêt de la technique de projection à l'arc réside dans son coût de mise en œuvre relativement peu élevée par rapport aux procédés à la torche à plasma ou à la flamme en raison d'une conception particulièrement simple ne nécessitant qu'une maintenance réduite et l'utilisation de gaz courants comme l'air comprimé ou l'azote à un degré de pureté inférieur à celui nécessaire en projection plasma pour garantir une durée de vie correcte des électrodes.

Par ailleurs, le coût de l'équipement de tir seul est de plus d'un ordre de grandeur plus faible que celle d'un dispositif de projection par plasma d'arc ou HVOF. La technique de projection à l'arc tire également sa compétitivité d'une productivité très élevée. Celle-ci peut aller jusqu'à 40 kg/h pour certains modèles de pistolet, mais va jusqu'à 15 kg/h pour les modèles courants ce qui permet de réduire de 3 à 6 fois les temps de cycle par rapport aux torches flamme ou plasma.

II.5.3.a. Caractéristiques de la flamme diffusante oxyacétylénique

Il s'agit d'une flamme diffusante : les deux gaz (dioxygène et acétylène) diffusent l'un dans l'autre. Cette zone de mélange correspond à la zone de réaction chimique. À enthalpie égale, l'énergie disponible augmente quand la taille de la zone de mélange diminue. La réaction chimique est exothermique (production de chaleur). La stœchiométrie de la flamme traduit les proportions en comburant et carburant. Elle est donnée par le rapport des coefficients stœchiométriques des réactifs (Équation 1). Dans le cas général d'une combustion stœchiométrique ($S = 1$), la réaction chimique peut s'écrire comme présenté dans l'Équation 2 :

Équation 1

—

Équation 2

ΔH : L'énergie produite

Par application de cette équation à l'acétylène, la réaction stœchiométrique obtenue est celle de l'Équation 3 :

Equation 3

L'énergie produite est alors de : $\Delta H = - 1300 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

On parle de combustion sur-stœchiométrique quand le comburant est en excès, et sous stœchiométrique quand le carburant est en excès. Dans ce type de flamme, la combustion n'est pas instantanée mais se réalise en deux temps qui font apparaître dans la flamme trois zones distinctes (Figure I.2.18) :

- **Zone 1** : elle se présente sous l'aspect d'un dard éblouissant de forme généralement conique, correspondant au début de la réaction du mélange oxygène/acétylène créé au niveau de l'injecteur des gaz. La réaction incomplète qui se produit forme un mélange très réducteur d'oxyde de carbone CO et de dihydrogène H₂. Cette combustion dite "primaire" porte les produits de combustion à une température très élevée (généralement, la température maximale de la flamme (~3100°C) se situe au voisinage immédiat de l'extrémité du dard) ;

- **Zone 2** : elle correspond à une courte zone bleue, essentiellement réductrice par sa composition (2 CO + H₂), dont les contours sont moins nets que la zone primaire. Il s'agit de la zone active de la flamme. C'est l'endroit le plus chaud, car une très grande partie de l'énergie se trouve disponible dans cette zone du fait de la première combustion ;

- **Zone 3** : appelée panache, cette zone est beaucoup moins lumineuse. Elle correspond au volume occupé par les gaz brûlés, rendus visibles en raison de leur température, et auxquels vient se mêler l'air ambiant. Cet air ambiant abaisse progressivement la température des gaz brûlés au fur et à mesure qu'on s'éloigne du dard. A une certaine distance de celui-ci, le mélange cesse d'être visible et le panache disparaît, mais généralement, la combustion primaire est incomplète et, dans ce cas, le panache est le siège de combustions secondaires avec l'oxygène de l'air ambiant comme carburant. Ce phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur, compense, au moins dans une certaine zone enveloppant le dard, l'effet refroidissant de l'air ambiant décrit ci-dessus.

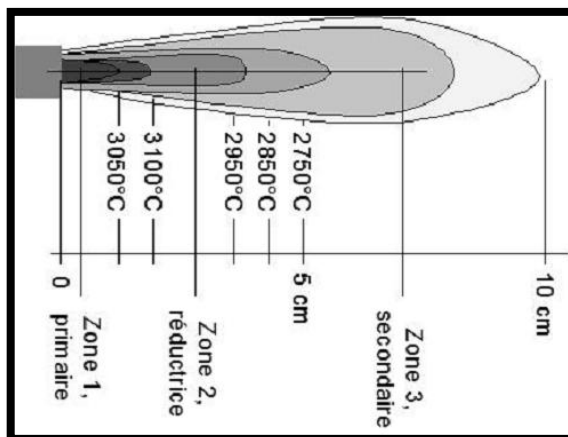


Figure I.2.18 : Représentation schématique d'une flamme oxyacétylénique.

Il est possible de changer la température maximale de la flamme en modifiant les proportions relatives des gaz introduits à volume constant : suivant la réaction chimique, l'enthalpie est différente, et donc la température de la flamme évolue (Figure I.2.19). Le dioxygène de l'air ambiant contribue à entretenir la réaction et à modifier la stœchiométrie de la flamme :

Dans le cas d'un excès de dioxygène, la flamme est dite oxydante : la quantité d'énergie libérée est plus importante, la flamme devient plus puissante, et sa température s'élève légèrement. Le panache et le dard sont raccourcis, la flamme émet un sifflement, le panache est plus volumineux, cet excès se distingue par une couleur bleuâtre de la flamme. Cette flamme est adaptée à la projection des oxydes céramiques ; dans le cas d'une proportion plus importante d'acétylène, la flamme est dite carburante. Il se libère alors du carbone pur, le panache et le dard sont augmentés avec des formes irrégulières. La flamme est légèrement moins chaude (~3050°C), une partie de l'énergie servant à échauffer ce carbone libre qui émet, à la température où il est porté, une vive lumière. Un excès d'acétylène rend la flamme "fuligineuse", de couleur jaunâtre avec un panache allongé. Le carbone libre n'étant plus brûlé dans la flamme secondaire (~2750°C), se dépose sous la forme d'une poussière noire (noir d'acétylène). La flamme est dite neutre ou normale si le rapport stœchiométrique est de 1.

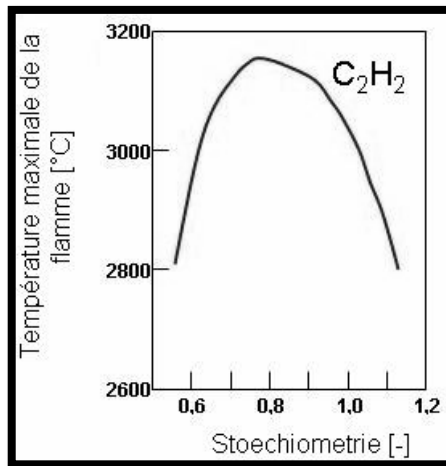


Figure I.2.19 : Evolution de la température maximale de la flamme en fonction de sa stœchiométrie (d'après le logiciel Jets&Poudres).

II.5.2.b. Intérêt de la projection à la flamme diffusante oxyacétylénique :

La projection par flamme oxyacétylénique semble adaptée au cas considéré ici :

La température de la flamme peut en effet atteindre 3000°C, alors que le matériau projeté présente des températures de transition de l'ordre de 1000°C. Par ailleurs, les caractéristiques des dépôts obtenus par cette technique sont suffisantes pour l'application visée (barrière de diffusion). Il est possible de plus d'ajuster facilement l'épaisseur de dépôt (de 300 à 800 µm). Ce procédé présente l'avantage d'être "peu coûteux" en investissement et en utilisation (dix fois moins cher que la projection thermique par plasma d'arc soufflé par exemple. Il s'agit de coûts estimatifs, les prix des consommables pouvant varier fortement en fonction des quantités commandées et des formulations.

Cette technique, légèrement plus coûteuse que les revêtements par simple peinture par, reste relativement économique, mais présente surtout l'avantage de se révéler plus durable dans le temps, de plus elle apporte des qualités esthétiques au revêtement qu'une peinture ne peut rendre.

PARTIE II

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

PARTIEII: PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Cette partie a pour but d'introduire tous les protocoles expérimentaux utilisés au cours de l'étude, tant pour la projection thermique que pour l'élaboration, la mise en forme et la caractérisation des dépôts et des substrats. Les techniques d'analyses des dépôts et de contrôle du procédé sont aussi développées.

CHAPITRE 3

Appareillage de Projection

CHAPITRE3: Appareillage de projection

Un banc dédié de projection, incluant la torche de projection (chalumeau oxyacétylénique) et sa ligne de distribution des gaz, un porte-échantillon, un distributeur de poudre à lit fluidisé ainsi qu'un dispositif cinématique permettant les réglages des mouvements relatifs entre la torche et les échantillons à revêtir.

II.3.1.1 Torche oxyacétylénique

La torche à flamme oxyacétylénique de type DS8000 (CastoDyn, Lausanne, Suisse). Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres à billes spécifiques au dioxygène et à l'acétylène. Les pressions sont mesurées en entrée et en sortie des débitmètres, par des manomètres adaptés (plages:0-5.10⁵ Pa, sensibilité:0,1.10⁵ Pa).

Le fonctionnement de la torche est plus particulièrement détaillé sur la Figure II.3.2. L'apport thermique est fourni par une flamme oxyacétylénique au centre de laquelle la poudre à projeter est amenée par un gaz de transport non-combustible : dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur l'argon. En effet, en plus de présenter un caractère inerte qui ne modifie pas la stœchiométrie de la flamme, l'argon comporte une viscosité (et un coefficient de traînée) supérieure à l'air comprimé ou à un autre gaz neutre comme l'azote par exemple (2,099.10⁻⁵ Pa.s pour l'argon, contre 1,716.10⁻⁵ Pa.s pour l'air et 1,657.10⁻⁵ Pa.s pour l'azote, dans les conditions standard) [12]. Les deux gaz réactifs (dioxygène comme comburant et acétylène comme carburant) sont injectés séparément au sein de la buse de distribution et diffusent l'un dans l'autre en sortie de buse : la flamme obtenue est ainsi une flamme diffusante. La réaction est initiée par une étincelle. A enthalpie massique égale, l'énergie augmente quand le volume de cette zone diminue. Les particules y sont fondues et simultanément accélérées. Lorsque les particules sortent de la zone de mélange, elles sont portées à

Une température et une vitesse supérieures à celles du fluide environnant et subissent de fait une décélération ainsi qu'un refroidissement. Une zone de mélange, caractérisée par de nombreuses turbulences et l'entraînement d'air environnant au sein des produits de réaction est observable (par développement d'instabilité de Rayleigh-Taylor en périphérie du jet formé par les produits de réaction). Ce phénomène est visible sur la Figure II.3.1.



Figure II.3.1 : Flamme oxyacétylénique.

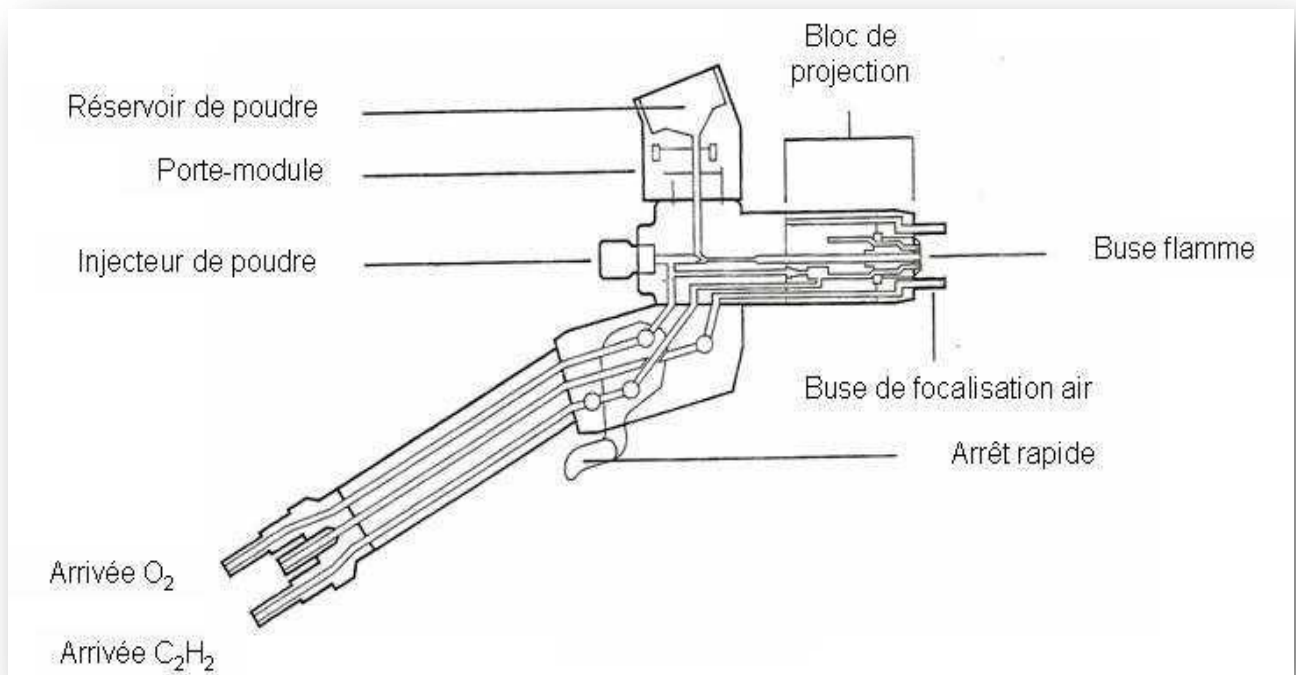


Figure II.3.2 : Schéma de fonctionnement de la torche DS8000 (source: Eutectic Castolin).

La buse utilisée (SSM30) présente une géométrie adaptée aux matériaux à hauts points de fusion. Elle permet en effet d'augmenter la densité de puissance au sein de la flamme en restreignant son expansion.

II.3.1.2 Distributeur de poudres à lit fluidisé

Un distributeur à lit fluidisé de type Sulzer 5MPE (Sulzer-Metco, Wohlen, Suisse) distribue à la torche un jet fluidisé de particules stable et de débit massique ajustable et constant dans le temps. Le principe de fonctionnement de ce dispositif est le suivant : le gaz porteur est séparé en entrée de dispositif en deux circuits (Figure II.3.3). Dans le premier, il permet la mise sous pression de la trémie. Il conduit également à la fluidisation locale de la poudre au point d'injection dans le circuit de distribution.

La différence de pression existant entre les deux circuits permet d'entraîner par effet Venturi la poudre ; en parallèle, une sole vibrante permet de limiter la formation de congglomérats de particules de poudre au sein de la trémie et participe ainsi à une meilleure stabilité du débit massique distribué.

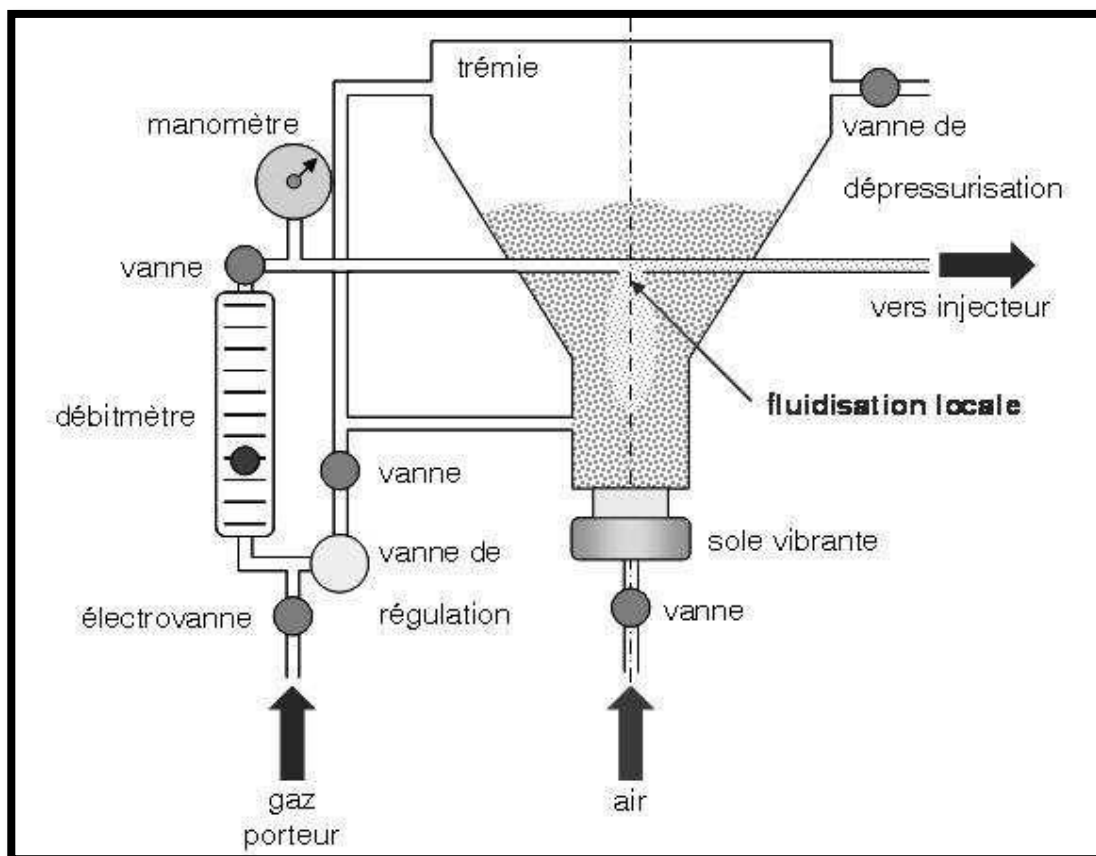


Figure II.3.3 : Schéma de fonctionnement du distributeur à lit fluidisé.

II.3.1.3 Porte-échantillons (dispositif cinématique)

Pour élaborer les couches, l'échantillon est déplacé suivant deux axes en vis-à-vis de la torche de projection qui est maintenue fixe. L'ensemble cinématique est donc composé d'un système de translation lente (axe1) et d'un système de rotation rapide (axe 2). Chaque axe est constitué d'un moteur de type "brushless" (Kollmorgen, Danaher Corporate, Washington, Etats-Unis), couplé à un réducteur, afin d'obtenir les gammes de vitesses désirées (de 1.10^{-5} à 4.10^{-2} m.s⁻¹). La cinématique des échantillons qui décrivent ainsi un mouvement hélicoïdal devant la torche. L'installation ainsi mise en place est représentée sur la Figure II.3.4.

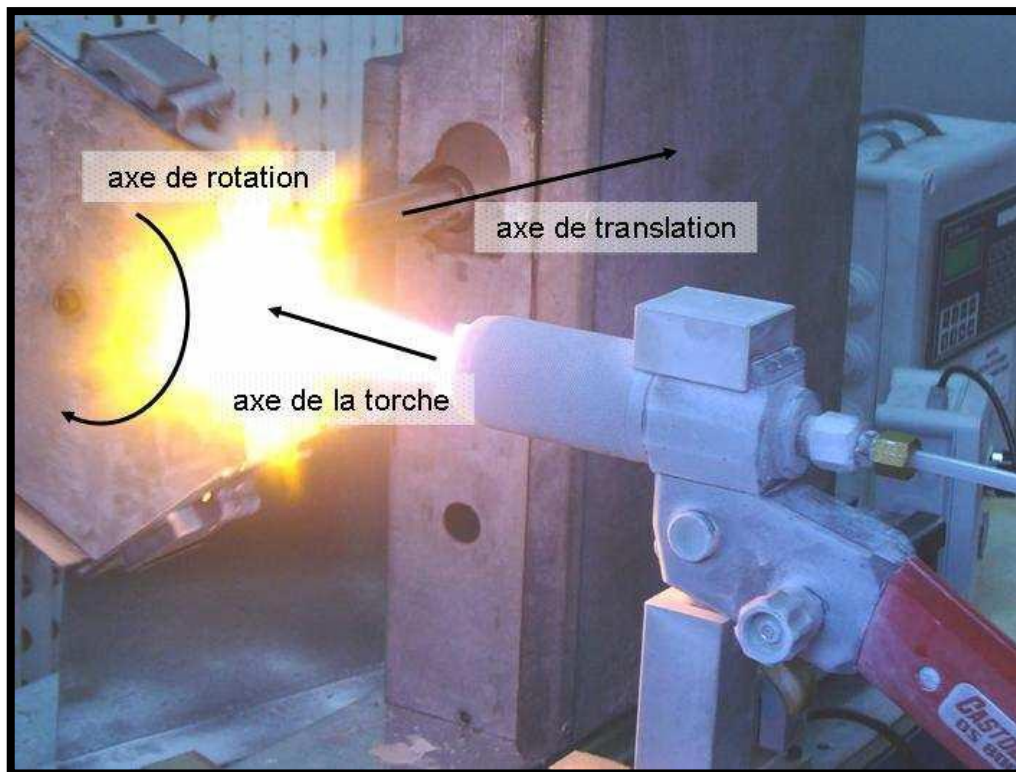


Figure II.3.4 : Dispositif de projection thermique à la flamme

CHAPITRE 4

ELABORATION ET CARACTERISATION DES POUDRES

CHAPITRE4 : Elaboration et Caractérisation des Poudres

II.4.1 . Elaboration des poudres par le procédé d'agglomération-frittage

Les poudres utilisées dans le cadre de cette étude ont été élaborées par agglomération-frittage: ce procédé de mise en forme, couramment employé pour les poudres, est divisé en plusieurs étapes successives:

- **élaboration de la composition :**

la composition chimique de la poudre définit les propriétés physiques finales du produit (température de couverture, tension superficielle, coefficient linéaire de dilatation notamment). C'est pourquoi, elle doit être définie avec soin : des modèles thermodynamiques, tels que les modèles de Lengersdorff [13], de Dietzel [14] et de Happen [15], permettent de prévoir respectivement la température de couverture, la tension superficielle et le coefficient linéaire d'expansion thermique d'une composition donnée. Il est donc possible d'adapter la composition de la poudre d'une part aux contraintes éventuelles du procédé et d'autre part à l'application finale envisagée.

- **pesée des matières premières :**

il s'agit de prélever les matières premières dans les proportions définies à l'étape précédente. Les matières premières se présentent sous forme de poudres de divers distributions granulométriques ;

- **préparation d'une barbotine :**

Cette phase consiste à mettre les poudres en suspension. Les différentes matières premières sont mélangées par co-broyage en milieu aqueux. La stabilité d'une suspension repose sur les propriétés de surface des poudres et notamment sur l'aptitude des grains à ne pas s'agglomérer. Il faut donc pour ce faire prendre en compte les effets stériques (suivant leur "encombrement" dans l'espace, des molécules peuvent se rapprocher suffisamment pour qu'il y ait adsorption en surface des particules) et électrostatiques (les particules présentent des charges de surface : si elles sont de signes opposés, les particules s'attirent). La nature du dispersant dépend par conséquent de la nature des particules à disperser, sachant que la charge de surface d'une particule de poudre dépend du pH de la solution :

elle est positive pour des pH faibles, négative pour des pH élevés, et s'annule pour une valeur de pH appelée le Point de Charge Nulle (PCN). Le but de l'ajout de dispersants est de détruire les agglomérats présents dans la poudre de départ et d'empêcher leur ré-agglomération. Il permet de plus d'augmenter la concentration en matière solide sans altérer la viscosité apparente de la suspension. Le procédé d'agglomération nécessite aussi l'ajout d'un liant organique, comme de la gomme arabique par exemple, qui permet de conférer aux agglomérats issus de l'atomisation une tenue mécanique suffisante pour permettre leur stockage et leur transport ;

- **granulation par atomisation :**

L'objectif de cette étape est d'accroître le diamètre des particules par agglomération, afin d'améliorer leur écoulement dans les dispositifs de distribution et d'ajuster leur taille au procédé de mise en œuvre visé. La technique utilisée est l'atomisation. Elle consiste à pulvériser la suspension dans un dispositif parcouru par de l'air chauffé à quelques centaines de degrés Celsius (à co-courant ou contre-courant de la pulvérisation), qui, en séchant les gouttes de barbotine par évaporation du solvant, conduit à la formation des agglomérats. L'atomiseur fonctionne sur le principe décrit sur la Figure II.3.5 : la barbotine est acheminée vers une buse d'atomisation secondaire (un gaz additionnel, de l'air comprimé dans le cas considéré ici). La suspension est ainsi fragmentée en fines gouttelettes (de quelques dizaines de micromètres de diamètre moyen) sous forme d'un brouillard dans la chambre d'atomisation. Un courant d'air chaud envoyé à contre-courant sèche les gouttelettes de poudre, qui forment alors des agglomérats de poudre. Ces agglomérats sont récupérés dans un cyclone qui permet une séparation en classes de taille, permettant de discriminer les particules agglomérées (plus forts diamètres moyens de la distribution) de celles qui ne le sont pas (plus faibles diamètres moyens de la distribution) ;

- **Consolidation des particules par frittage :**

L'objectif de cette étape est de renforcer la cohésion des particules, d'en réduire la porosité et éviter ainsi la formation de fines néfastes pour la suite du procédé. Lors de ce traitement thermique, il est nécessaire de veiller à ce que les poudres ne forment pas d'agrégats : il s'agit en effet de conserver la qualité granulométrique obtenue à l'étape précédente. Il faut donc tout d'abord déterminer le cycle

thermique adapté. Pour cela, des analyses dilatométriques sont conduites sur des barreaux des particules à fritté pressés à froid. Cela permet de déterminer la température de début de densification. Il est par ailleurs conseillé de porter les granules à une température supérieure à celle de début de densification pour obtenir la consolidation souhaitée. Cette étape, appelée couramment étape de calcination, permet également d'éliminer le liant organique introduit lors de l'atomisation dès lors que sa température de décomposition est généralement très inférieure à celle de consolidation des particules du matériau [16].

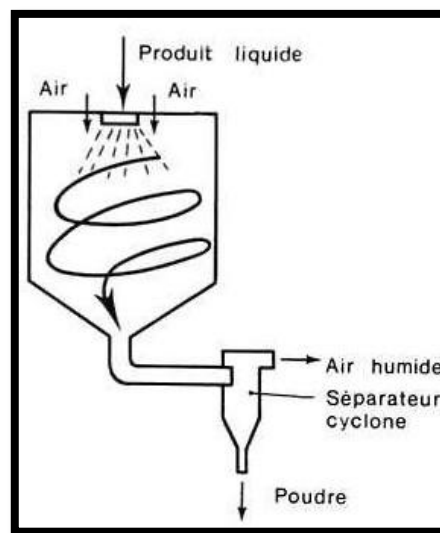


Figure II.3.5 : Schéma de fonctionnement d'une tour d'atomisation

II.4.2 Analyse du substrat et des couches :

II.4.2.1 Substrats :

L'acier X38CrMoV5, est utilisé comme substrat pour la réalisation des dépôts obtenus par le procédé de projection thermique. Le tableau II.5.2 montre la composition chimique du substrat.

II.4.2.2 préparation des échantillons :

Pour permettre l'observation des structures des couches, une préparation des surfaces des échantillons est indispensable. Elle consiste en leurs découpes, leur enrobage et leur polissage.

- **Le sablage :**

Cette opération est effectuée à l'aide d'une sableuse à dépression en utilisant de l'alumine de type corindon d'une granulométrie moyenne de 400 μm . Pour ce faire, les substrats sont fixés sur un porte-échantillons de diamètre 110 mm animé d'une vitesse de rotation de 90tr/min. La pression dans la buse de sablage, de diamètre interne 8mm, est de 0,6 MPa et la vitesse de translation de la buse est de 0,045m/s. Le sablage est effectué perpendiculairement aux substrats pendant 2min. Les substrats ainsi préparés subissent un dégraissage et un nettoyage à l'acétone dans une cuve à ultrasons pendant 5min. La surface sablée et nettoyée (par les ultrasons et l'acétone) est alors prête à recevoir un revêtement. La rugosité (R_a) de la surface des échantillons sains préparés est généralement comprise entre 5 et 7 μm .

- **coupe (Figure II.4.1 a) :**

La coupe consiste en un tronçonnage abrasif (micro-tronçonneuse IsoMet® 4000, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne). Il s'agit d'obtenir un échantillon représentatif, avec une surface plane, et de limiter les déformations. C'est pourquoi la coupe est réalisée en mettant en compression la couche à découper et en limitant les contraintes de cisaillement qui conduisent à la délamination de la couche et à des arrachements. Le choix de la nature de la meule est important pour obtenir une qualité de coupe compatible avec l'étape de polissage. Dans cette étude, une meule diamant à liant laiton est employée. Une optimisation des conditions opératoires a conduit à fixer la vitesse d'avance à 13 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ et la vitesse de rotation de la meule à 2500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

- **Enrobage:**

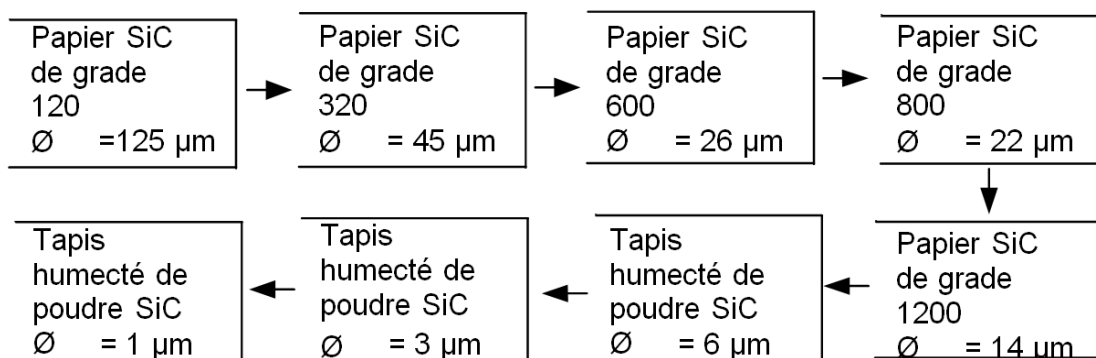
Son but est de faciliter la manipulation de l'échantillon et obtenir des bords nets. Il peut être réalisé à chaud (dépôts denses et non-friables) ou à froid (dépôts poreux et friables). Il a été utilisé un dispositif d'enrobage à froid sous dépression (Système CastN'Vac1000, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne), ce qui permet d'imprégner la porosité ouverte de l'échantillon avec l'agent d'enrobage et d'augmenter de ce fait sa cohésion. La résine d'enrobage est une résine très fluide à prise lente et à retrait faible de type époxyde (Epothin, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne) afin d'obtenir la meilleure imprégnation possible;

- **pré-polissage (voir Figure II.4.1.b) :**

L'observation microscopique nécessite un polissage fin de la surface ou de la coupe du dépôt à observer. Le polissage mécanique, obtenu manuellement dans notre cas, vise à rendre les surfaces uniformes. Il consiste à abraser la surface, sous une charge constante, à l'aide de papiers revêtus de carbure de silicium (SiC) de grade progressif, montés sur des tourets de polissage dont la vitesse est de 300tr/min. La diminution de la taille des grains d'abrasif d'un papier à l'autre permet d'affiner progressivement l'état de polissage et de diminuer la rugosité moyenne. Compte tenu de la différence de dureté existant entre le carbure et la matrice métallique (2500 HV5 pour SiC et 180HV5 pour l'acier), la Surface à polir se couvre de rayures de plus en plus fines, caractéristiques des sillons laissés par les grains de SiC.

Chaque séquence dure environ 5 minutes. Les échantillons ainsi polis (surface ou coupe des dépôts) peuvent alors être observés au microscope. La résine utilisée est de type phénolique, elle permet d'enrober une poudre étas sure une bonne conduction électronique.

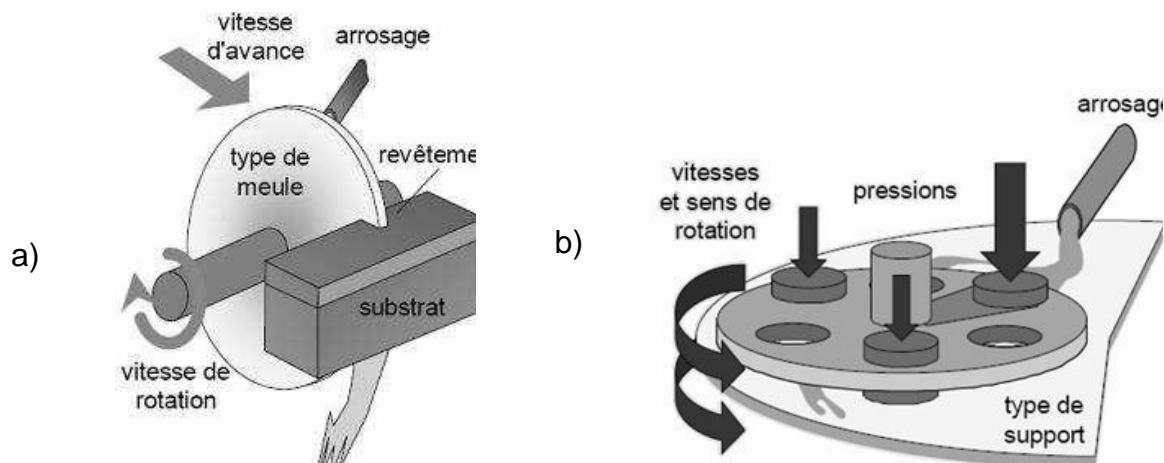
Un nettoyage à l'acétone et un séchage par flux d'air chaud terminent le polissage mécanique. Notons aussi que cette même procédure a été suivie pour préparer les échantillons sur les quels les mesures de dureté ont été effectuées.



- **polissage de finition :**

Il permet de faire disparaître les dommages et les déformations de la surface, pour obtenir une surface plane avec un poli spéculaire ("effet miroir": la rugosité moyenne de la surface est alors inférieure en première approximation à 300 nm, valeur moyenne, correspondant à la plus faible longueur d'onde du spectre de la lumière visible). Il est effectué avec des solutions diamantées de particules monocristallines de diamètres moyens décroissant de 9 à 3 µm.

Les étapes de pré-polissage et polissage sont effectuées au moyen d'une polisseuse Power ProTM4000 (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne), utilisée en pression individuelle.



**Figure II.4.1 : Schéma de fonctionnement de la préparation des échantillons:
a) coupe ,b) polissage (source: G.Montavon)**

II.4.3. Techniques d'analyses et de contrôle

II.4.3.1. Microscope optique

Un microscope métallographique de type NEOPHOT32 permet l'observation des échantillons, avec un grossissement qui varie de 5 à 1000. Ce microscope est accompagné d'une caméra, d'un téléviseur et d'une imprimante de photo de type SONY. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.

Mais compte tenu de sa faible résolution, il n'est pas possible de l'utiliser pour une observation fine d'objets rugueux de petite taille; la microscopie électronique à balayage est alors mieux adaptée.

II.4.3.2 Analyse des structures par diffraction de Rayons X

Les études par diffraction de rayons X sont conduites au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000 Kristalloflex (Siemens, Munich, Allemagne) en configuration Bragg-Brentano [17]. Dans ce type de diffractomètre, un faisceau de rayons X de longueur

d'onde λ est dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé au moyen d'un compteur à scintillations recueillant l'intensité du signal diffracté pour chaque angle d'incidence. La loi de Bragg (Équation 4) décrit la corrélation entre les distances réticulaires d (distances entre les plans de diffraction) de l'échantillon cristallin avec l'angle d'incidence du faisceau θ , la longueur d'onde λ étant fixée. La diffraction du rayonnement se manifeste alors par des pics d'intensités variables à des angles θ caractéristiques correspondant donc à une distance réticulaire d particulière [17].

(Équation 4)

Dans le cadre de cette étude, la tension et l'intensité de travail sont respectivement de 45 kV et 25 mA. Les longueurs d'onde utilisées sont celles correspondant aux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre (anticathode de cuivre). Un détecteur linéaire couplé à un monochromateur graphite arrière permet d'éliminer la raie $K\beta$ du cuivre et de fait une éventuelle fluorescence de l'échantillon. Le logiciel EVA (Siemens, Munich, Allemagne) permet d'interpréter les diagrammes de diffraction à l'aide d'une base de données JCPDS.

II.4.3.3 Microscopie Electronique à Balayage :

a. Principe de la technique :

Un faisceau d'une vingtaine de nanomètres de diamètre d'électrons monocinétique mis en forme par une succession de lentilles électromagnétiques balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Celui-ci contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. Le microscope à balayage électronique (MEB) peut donc être comparé en première approximation à un système de télévision en circuit fermé. La source d'électrons est constituée d'un fil amant de tungstène parcouru par un courant de chauffage (Figure II.3.2).

Trois types d'interactions électrons-matière créant des ionisations en surface des échantillons sont utilisés dans cette technique d'analyse:

- Certains électrons sont éjectés de l'échantillon : ils sont appelés *électrons secondaires*, (en anglais Secondary Electrons, SE) et sont collectés par un détecteur approprié. La quantité d'électrons émise est liée à la topographie de la surface de l'échantillon et aussi à sa composition. En balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau d'électrons, l'image de cette surface est reconstituée

pixel par pixel. La valeur des niveaux de gris correspond à l'intensité collectée par le détecteur d'électrons secondaires. C'est principalement ce type d'analyse qui est utilisée dans cette étude, à l'aide d'un appareil Philips XL30 (Koninklijke Philips Electronics N.V, Eindhoven, Pays Bas). La tension d'accélération maximale des électrons est de 30 kV sur cet appareil. Néanmoins une tension est 20 kV est en général utilisée pour les échantillons analysés.

- *Les électrons rétrodiffusés* (en anglais Back Scattered Electrons, BSE) sont des électrons issus du faisceau primaire entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Les électrons sont alors réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. La résolution atteinte avec les électrons rétro diffusés est relativement faible (grandissement de l'ordre de 4000 fois maximum). Cependant, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Ainsi, les atomes les plus lourds (ceux ayant un numéro atomique élevé) réémettent plus d'électrons que es atomes de nombres atomiques plus faibles. Les zones formées d'atomes avec un numéro atomique élevé apparaissent plus brillantes que les autres. Cette méthode permet donc de mettre en évidence l'homogénéité chimique d'un échantillon ainsi qu'une analyse qualitative.
- par couplage avec un spectromètre à *rayons X*, une analyse chimique élémentaire peut être effectuée. En effet, l'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome au niveau d'une couche interne. La désexcitation (le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique) se produit alors avec émission de rayons X. L'analyse est effectuée en dispersion d'énergie (spectrométrie dispersive en énergie, SDE) [18].

Dans le cadre de cette étude, les grossissements utilisés varient de 50 à 2000 (résolution X-Y de 20 nm), cette technique d'analyse est également utilisée pour caractériser la morphologie des poudres et des substrats.

Le MEB étant basé sur l'analyse de l'interaction électrons-matière, il est nécessaire que les échantillons à analyser soient conducteurs électroniques. C'est pourquoi, un traitement de surface préalable des échantillons s'avère indispensable. Dans le cas étudié, les échantillons sont métallisés par pulvérisation cathodique d'un alliage d'or et de palladium.

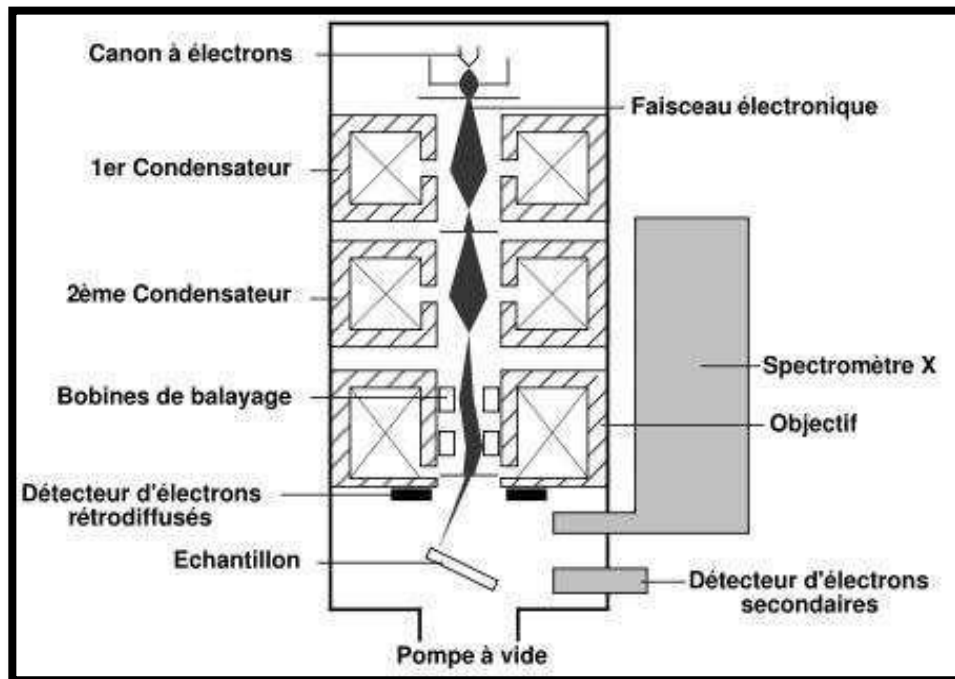


Figure II.4.2 : Schéma de fonctionnement du MEB
(Source: J.Pokorny).

II.4.3. 4 Micro-dureté

Cet essai consiste à mesurer l'empreinte faite dans une partie du dépôt. Ceci est utile pour estimer la résistance à l'usure et étudier la structure du dépôt. Les mesures de la micro-dureté des dépôts ont été effectuées sur des surfaces ou des coupes polies. Elles ont été réalisées avec un indenteur de type Vickers.

II.4.3.5 Essais de nano-indentation

Concernant la nano-indentation, l'indenteur utilisé est un Nano-Indenteur permettant de réaliser des mesures de module d'élasticité. Cette méthode se base sur l'ajout d'un signal de chargement oscillant, au chargement global, comme le montre la figure II.4.3 (b). Cette méthode revient à réaliser de multiples charges décharges dont chaque pente à la décharge permet de mesurer le module d'élasticité (figure II.4.3 (a)).

La courbe d'indentation présente la charge P appliquée à l'indenteur en fonction de la pénétration h de ce dernier. On obtient alors deux phases caractéristiques qui sont :

PARTIE II : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX
CHAPITRE 4 : ELABORATION ET CARACTERISATION DES POUDRES

La phase de charge jusqu'au couple de valeurs (P_{max} ; h_{max}), et la phase de décharge caractérisée par la valeur h_f (profondeur de l'empreinte résiduelle cf. figure II.4.3(a) et II.4.4).

Les aires sous la courbe représentent, classiquement, les travaux dissipés en plasticité W_{ir} et les travaux réversibles W_{rev} caractéristiques du retour élastique du matériau. La pente à la décharge est alors donnée par S sur la figure II.4.3(a) et permet, moyennant le calcul de l'aire de l'empreinte sous charge, de calculer le module d'élasticité (Oliver et Pharr).

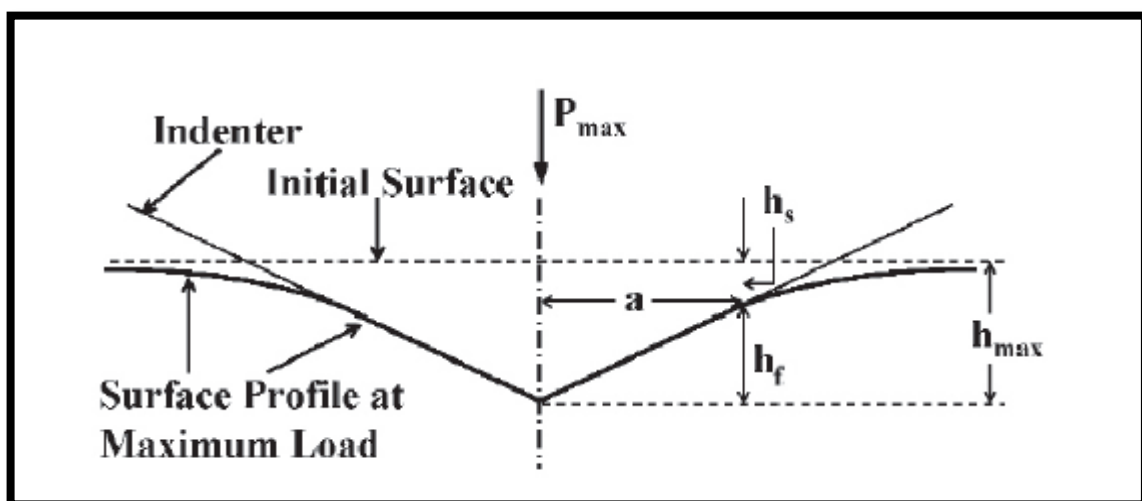
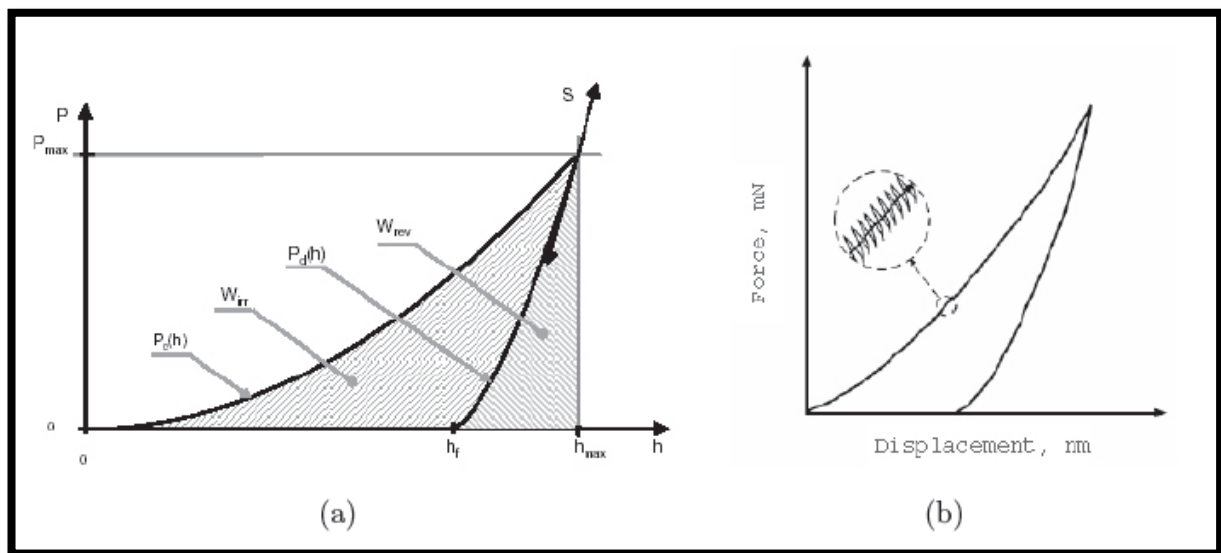


Figure II.4.4: Topologie de l'essai d'indentation pour un indenteur conique.

II.4.4 Conclusion :

Nous avons présenté, dans ce quatrième chapitre, les diverses techniques d'élaboration des poudres utilisées, la préparation du substrat des échantillons, et aussi pour mesurer les caractéristiques et étudier les propriétés des dépôts correspondants. A partir des travaux présentés dans la littérature, nous avons défini des paramètres de projection permettant d'obtenir une large relativement gamme de caractéristiques des particules (taille, morphologie, vitesse,...). Les propriétés des dépôts sont caractérisées par différentes techniques (analyse au MEB, RX, dureté, etc.) qui nécessite une préparation des échantillons (polissage, nettoyage, rectification,...) dont la procédure a été soigneusement définie.

Outre la présentation des diverses techniques de mesure, d'analyse et de caractérisation des dépôts réalisés, ce chapitre décrit le dispositif expérimental de projection par Torche oxyacétylénique qui est utilisé pour la réalisation des dépôts d'alliages métalliques a base de cobalt.

CHAPITRE 5
CARACTERISATION DE LA STRUCTURE
GLOBALE DU REVETEMENT

CHAPITRE 5 : Caractérisation de la Structure Globale Du Revêtement

Introduction :

Ce chapitre fait le point sur la nature des matériaux utilisés, les caractéristiques et les conditions de la projection, la poudre utilisée ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation ; analyse de la microstructure; analyses et caractérisation des propriétés mécaniques du dépôt.

II.5.1 Matériaux de base

Dans le but d'élaborer des dépôts par projection métallique, nous nous sommes intéressés à des poudres métalliques dont des propriétés thermomécaniques et physico- chimiques sont adéquates avec la réalisation des pièces utilisées dans l'industrie pétrolière.

Les contraintes techniques couplées avec des aspects économiques, nous ont conduit à choisir des alliages à base de cobalt (stellite 6 ou stellite 21) pour les métaux d'apport et l'acier X38CrMoV5 pour le substrat. Ces deux types de matériaux présentent un grand intérêt dans le domaine des industries pétrolières, avec des propriétés mécaniques et thermiques qualitatives permettant des sollicitations à haute température et supportant les chocs thermiques.

II.5.1.1 Poudre utilisée

Les poudres utilisées sont la stellite 6 et 21, de granulométrie 163 μm , de marque STELLORIC.

Ces poudres ont été réalisées par agglomération frittage, ce qui leur confère une morphologie anguleuse comme le montre la Figure II.5.1. La composition chimique de la poudre fournie par le fabricant est donnée dans le tableau II.5.1 suivant:

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe	W	Mo	Co
Stellite6	1.1	2.0	2.0	-	-	30	3	3	4.5	1.5	Bal
Stellite21	1.1	2.0	2.0	-	-	28	3	3	4.5	3.5	Bal

Tableau II.5.1 : Compositions chimiques moyennes des stellite6 et 21 (wt %)

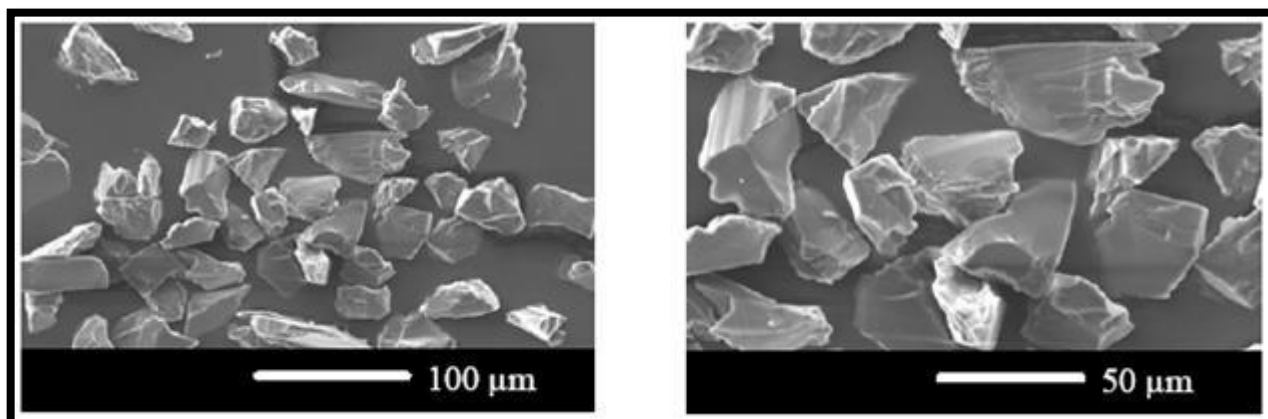


Figure II.5.1: Observation micrographique (MEB) de la poudre stellite 6.

II.5.1.2. Substrat

L'acier X38CrMoV5, est utilisé comme substrat pour la réalisation des dépôts obtenus par le procédé de projection thermique. Le tableau II.5.2 montre la Composition chimique du substrat.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe	V	Mo	Co
X38CrMoV5	0.38	0.5	-	0.0025	0.005	5.3	-	Bal	0.4	1.3	-

Tableau II.5.2 : Composition chimique moyenne de l'acier X38CrMoV5 (wt %).

II.5.2. procédé de projection par torche

II.5.2.1. Torche plasma

Lors du rechargement, en plus de la création du Plasma et la fusion de la poudre. Il amène la surface de la pièce à recharger à sa température de fusion et assure la fusion complète de la poudre, ce qui permet la formation d'un bain de métal en fusion de grande qualité métallurgique.

La qualité du dépôt dépend en fait essentiellement de l'état de fusion et de la vitesse des particules au moment de leur impact sur le substrat [19, 20, 21]. Le procédé de projection Thermique fournit aux particules les quantités de chaleur et de mouvement nécessaires à leur fusion et à leur accélération. Les transferts de ces quantités, entre le plasma et les particules, contrôlent les trajectoires de ces dernières et leur état de fusion.

PARTIE II : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX
CHAPITRE 5: CARACTERISATION DE LA STRUCTURE GLOBALE DU REVETEMENT

Les conditions expérimentales et les paramètres utilisés pour le rechargement pendant la déposition sont reportés dans le tableau II.5.3:

Paramètres	Conditions de déposition de stellite 6 et 21
Diamètre de la torche (mm)	10
Gaz plasmagène	Ar
Gaz porteur	Ar
Débit de poudre (g/min)	45
Vitesse de déplacement (mm/min)	40
Taille de la tête (mm)	2.2

Tableau II.5.3 : Paramètres utilisés pour le rechargement

II.5.3. Analyse micrographique

Notre analyse est réalisée sur des échantillons de dimension 20x15x10 mm³ dont l'épaisseur du dépôt est de 6mm.

Les techniques de la microscopie électronique nous permettent d'acquérir des images matricielles (256 niveaux de gris) de la microstructure.

II.5.3.1. Microscopie électronique à balayage

Le microscope, couplé à une sonde d'analyse X à dispersion en énergie, a été utilisé pour les observations en microscopie électronique à balayage (MEB).

La méthodologie employée a consisté à observer les échantillons en image d'électrons secondaires (SE). L'analyse EDS a été réalisée en mode d'électrons rétrodiffusés (BSE) (Figure II.5.2) afin d'augmenter le rapport signal/bruit des éléments. La microanalyse permet de détecter les éléments présents dans la stellite.

PARTIE II : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX
CHAPITRE 5 : CARACTERISATION DE LA STRUCTURE GLOBALE DU REVETEMENT

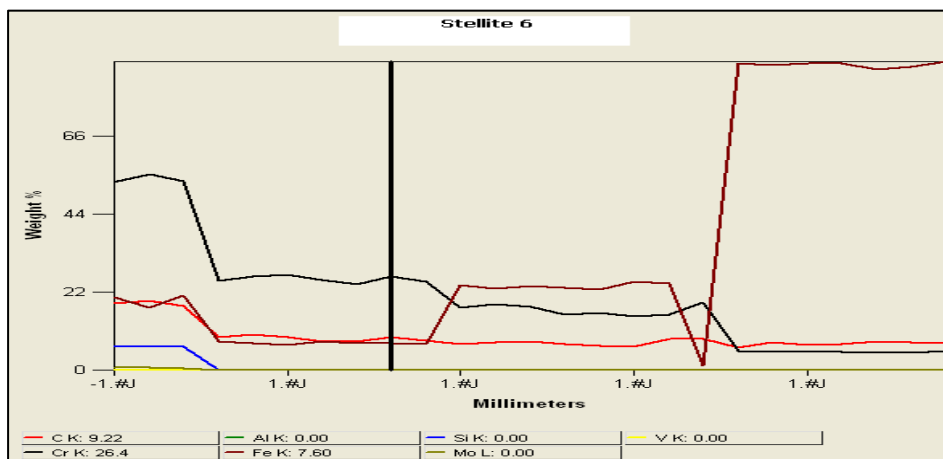
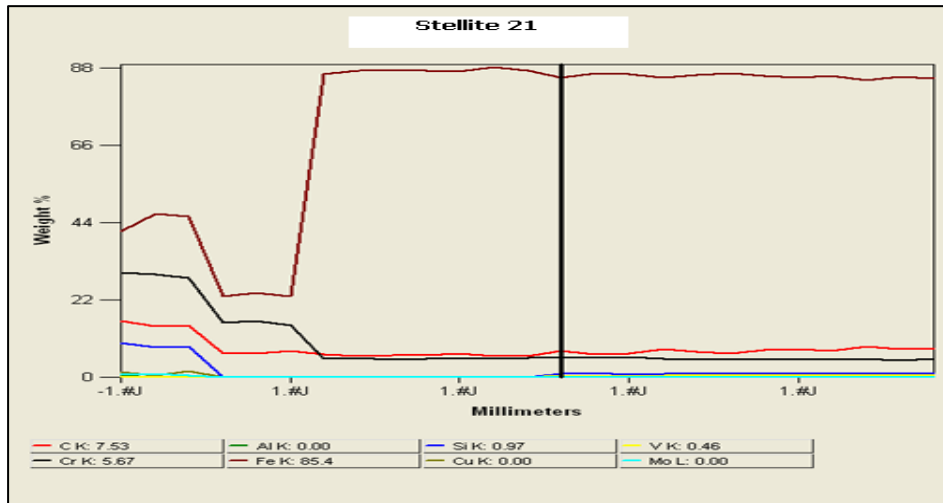
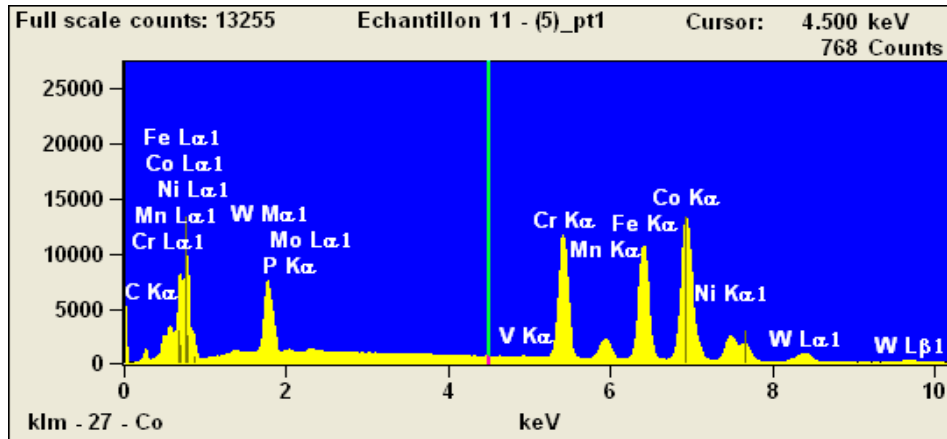


Figure II.5.2: Analyse de la composition chimique dans les stellites 6 et 21.

II.5.3.2. Caractérisation microstructurale

Une coupe transversale d'un échantillon de stellite6 (Figure II.5.3) fait apparaître un revêtement d'épaisseur assez uniforme ne contenant que quelques porosités et exempt de fissures. L'étude micrographique montre également une fusion du substrat sur une épaisseur de 6 mm assurant une bonne adhérence avec le substrat. Cette fusion des particules montre une variation de la composition chimique moyenne par rapport à celle de la poudre projetée (Tableau II.5.1). Les profils de concentration des principaux éléments (Co, Cr, Mo) sur la surface du revêtement (Figure II.5.3) révèlent par ailleurs une bonne homogénéité de composition chimique dans toute l'épaisseur de la couche déposée. Ces profils montrent le changement brutal de composition à l'interface substrat-revêtement. Au final, la liaison entre le revêtement et la pièce est améliorée, ce qui lui confère des caractéristiques optimales, une grande homogénéité, l'absence de macroporosité et un faible taux de dilution (Figure II.5.3).

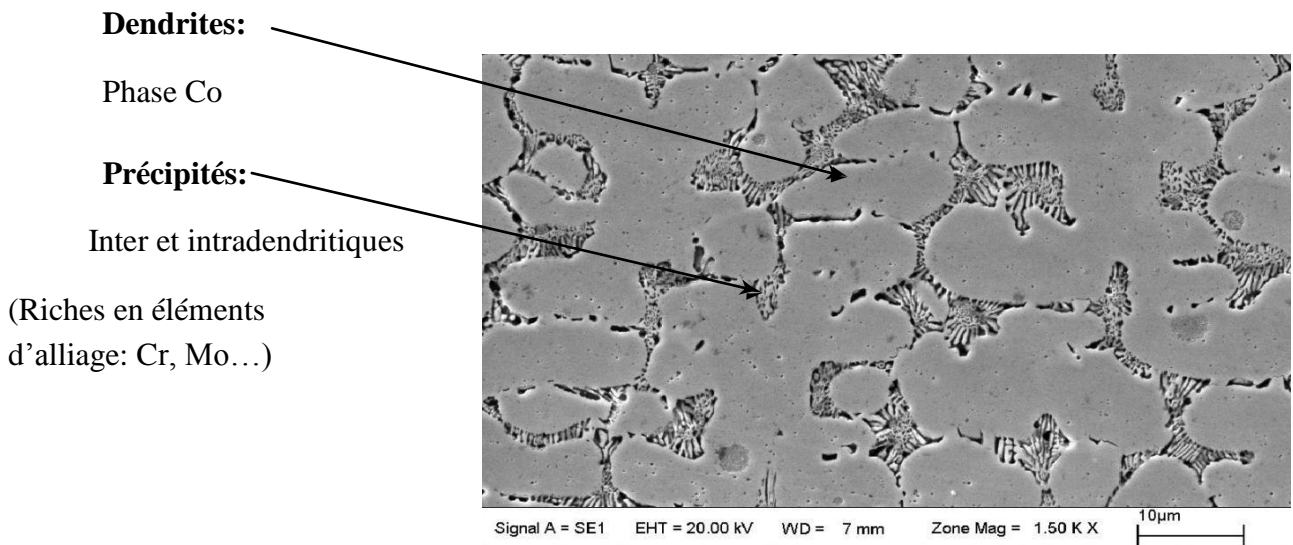


Figure II.5.3: Micrographie d'une coupe du stellite 6.

Les revêtements réalisés avec la poudre à base de cobalt (stellite6), associée à la présence de la ferrite dans ces revêtements, semble confirmer l'existence d'une microfissuration si la structure de solidification n'est pas totalement homogène (Figure II.5.3). En outre, les micrographies présentent un revêtement ayant une microstructure assez homogène, caractérisée par plusieurs morphologies dendritiques, avec absence de fissures et de porosités.

L'observation au microscope à balayage électronique des coupes transversales révèle notamment l'interface rectiligne entre les zones fondues (ZF) et affectée thermiquement (ZAT) (Figure II.5.4).

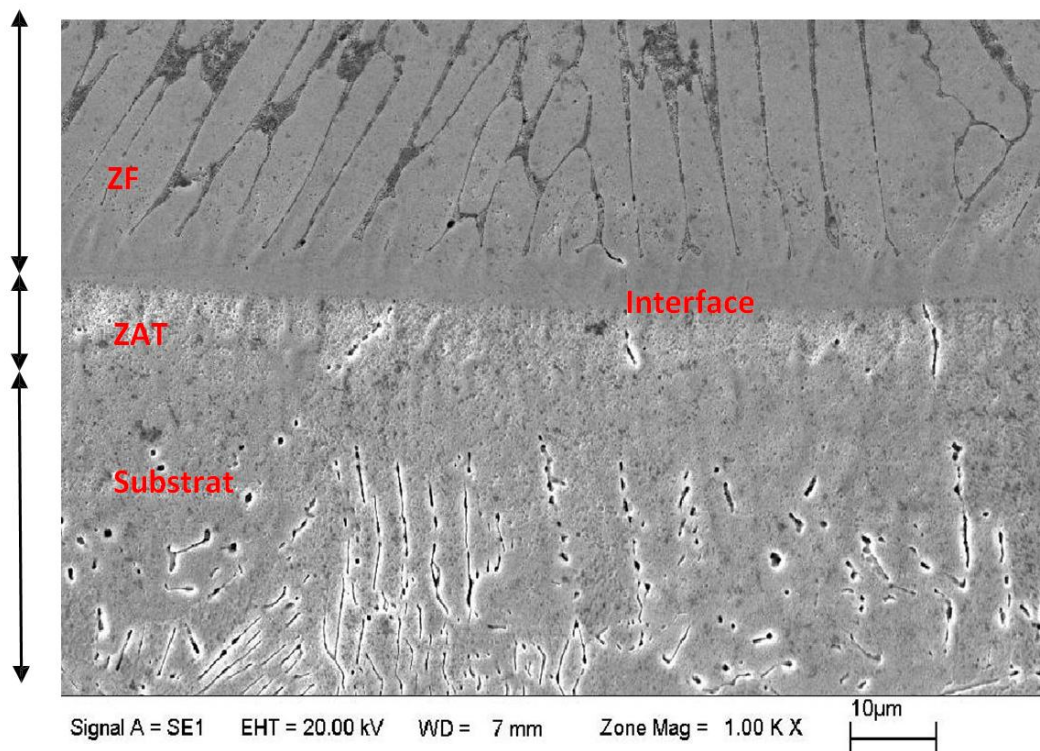


Figure II.5.4: coupe transversale de la stellite 6 et l'interface rectiligne

II.5.4. Analyse de la structure par DRX

Nous avons étudié le revêtement aux rayons X sous 30 kV et 35 mA avec le rayonnement monochromatique de cobalt $K\alpha_1$. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de 2θ , typiquement entre 30° et 130° . Le temps de comptage par pas est de 3 secondes.

Après l'analyse effectuée par DRX, on observe la présence (après déposition) d'une structure cubique à face centrée (C.F.C) et que le carbone de la stellites est combiné au chrome et au fer durant la solidification, pour former des précipités de carbures de chrome (et/ou de carbures mixtes), de type M_7C_3 ou $M_{23}C_6$.

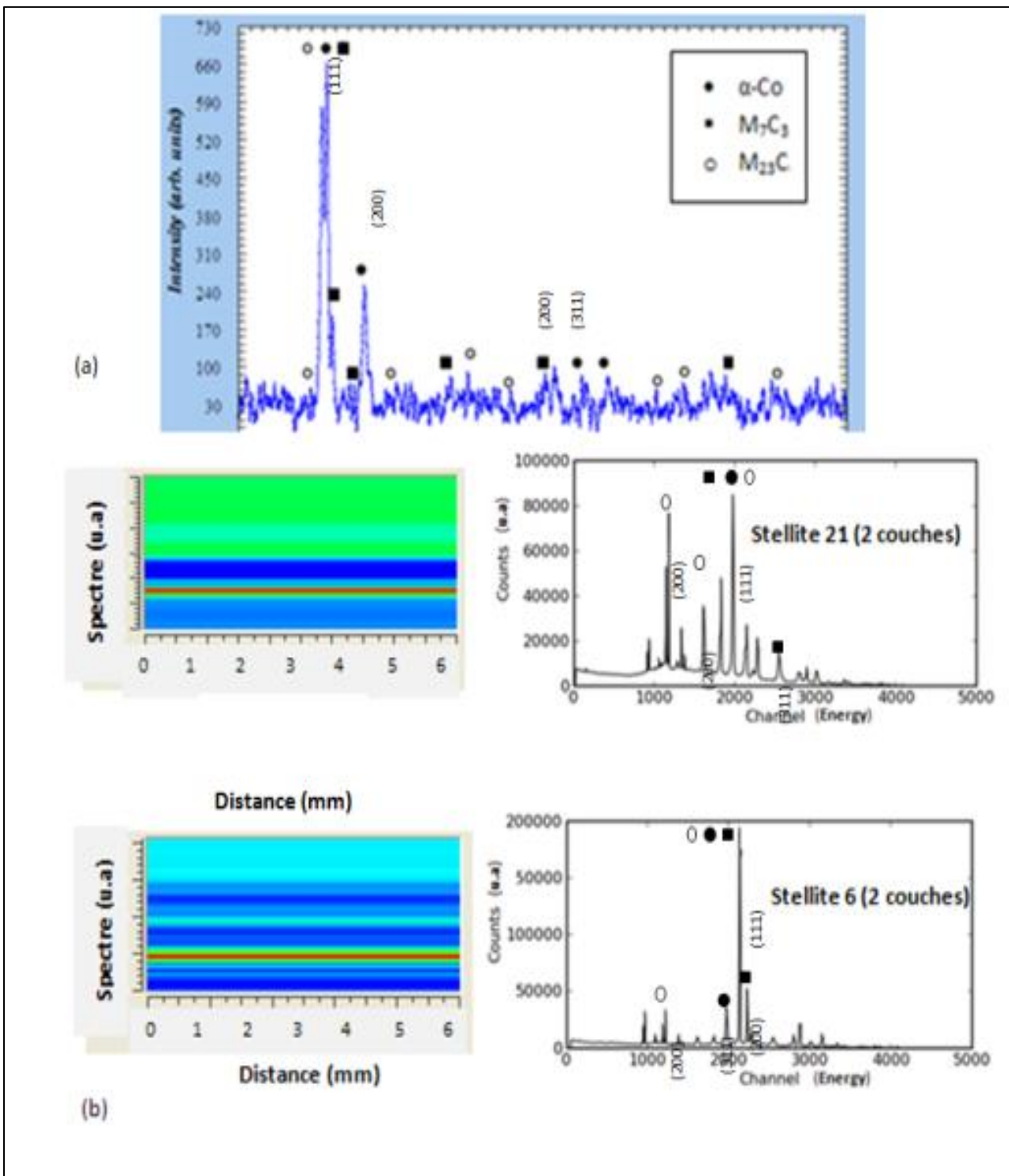


Figure II.5.5:(a) Diffractogramme RDX de laboratoire de stellite 6,
 (b) rayonnement synchrotron de la stellite 6 et stellite 21.

Le Diffractogramme du revêtement de stellite est obtenu au rayonnement synchrotron à haute énergie confirment la présence de la phase α -Co et des carbures (M₇C₃ et M₂₃C₆) sur l'ensemble du revêtement de 6 mm (Figure II.6).

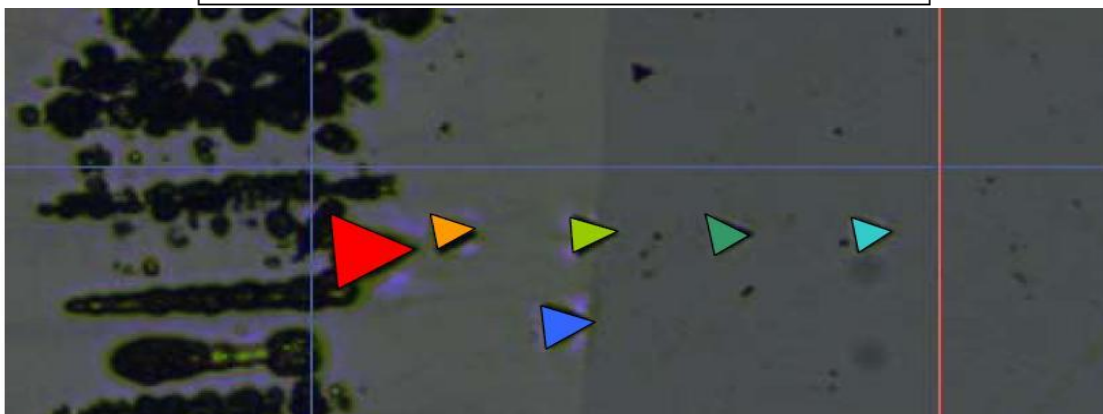
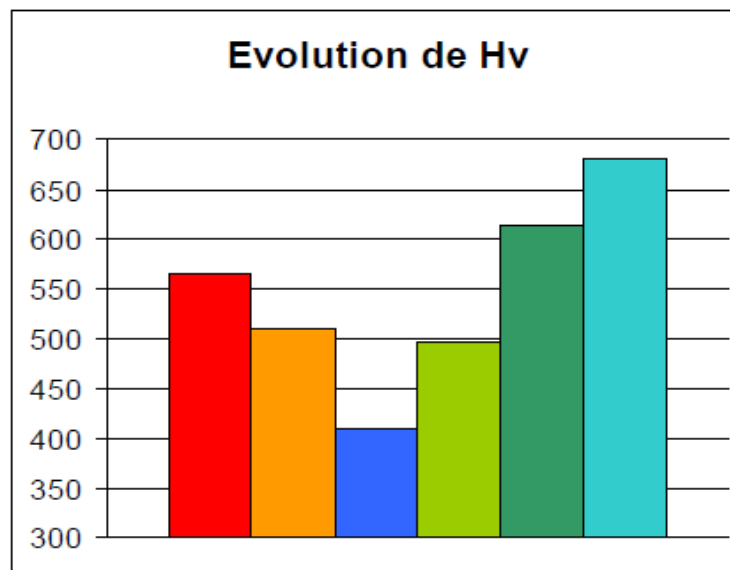
II.5.5. Micro-dureté

II.5.5.1. Essais de nano indentation

Les mesures effectuées du nano-indenteur donnent des valeurs du module de Young dans différentes zones de la ZAT (voir le tableau II.5.4).

Tableau II.5.4: Mesure du module de Young dans la ZAT

	1	2	3	4	5	6
Hv en Vickers	566	510	497	614	679	409
Eit en Gpa	203	215	211	222	216	212



En effectuant une moyenne sur la zone indentée, on obtient un module de young correspondant à une valeur de 216 G.pa.

II.5.5.2. Essais de micro-dureté

Concernant l'essai de micro-dureté, les mesures sont présentées sur la figure II.5.6, elles permettent de réaliser un profil de mesure entre le matériau de base et le revêtement. Le profil de micro-dureté permet de mettre en évidence une ZAT de plusieurs mm pour deux couches déposées et une micro ZAT correspondant à 250 μm pour 6 couches déposées.

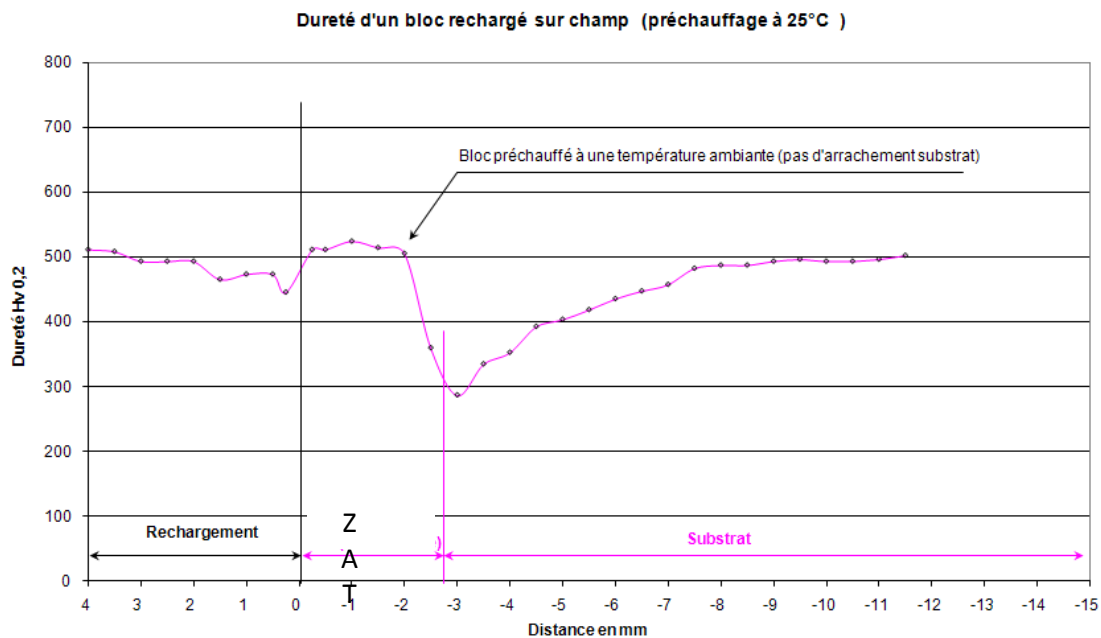
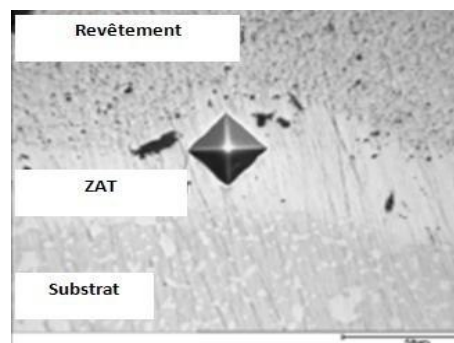


Figure II.5.6: mesure de micro-dureté sur un bloc rechargé du stellite 6 par torche à 25°C.

II.5.6 Conclusion :

La technique d'élaboration des dépôts par projection thermique a permis d'obtenir des revêtements de bonne qualité, exempts de macro-fissures, présentant une bonne adhérence avec le substrat.

La microstructure très fine est de type dendritique ou cellulaire, la phase α étant localisée dans les espaces intercellulaires. La solidification primaire de ferrites apparaît bien comme un élément déterminant pour éviter la fissuration des revêtements d'acier.

Les investigations expérimentales sur la ZAT ont permis de caractériser le comportement mécanique de l'interface.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Ce travail a permis de caractériser mécaniquement des revêtements à base de cobalt. Particulièrement les couches près de l'interface. Ces caractérisations permettent de comprendre la raison pour laquelle des fissures se manifestent provoquant des ruptures à ce niveau pour mieux prédire la durée de vie de ce type de revêtement.

Nous avons vu dans un premier temps que le choix des matériaux était justifié, et que le cobalt et ses alliages (les stellites) sont des matériaux adaptés pour leurs excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Le choix du procédé a permis d'obtenir une bonne adhérence sur le substrat grâce à la grande vitesse de projection des particules et le refroidissement rapide réduisant l'apparition des macroporosités sources de lacunes et des fissures de la structure. Cependant les propriétés du revêtement peuvent avoir une influence sur l'écart des contraintes des deux matériaux. Nous avons vu que le taux de dilution est faible, l'apparition de la macroporosité est quasi-nulle et la zone affectée thermiquement est réduite.

Enfin, nous avons pu remarquer que :

- L'influence de la vitesse d'impact dépendait fortement de la sensibilité du matériau à la vitesse de déformation.
- L'apparition des contraintes résiduelles dans le revêtement est fortement liée au chargement thermique répété des couches déposées.
- La vitesse de refroidissement atténue les contraintes en surface du revêtement, la différence du coefficient de dilation thermique du substrat et du matériau d'apport est à l'origine du grand écart des contraintes résiduelles.
- les revêtements à base de cobalt contenant des gradients de composition chimiques augmentant la résistance du dépôt, réduisant le taux de fissuration et diminuant les microporosités :
- des contraintes résiduelles dues au procédé utilisé pour le revêtement et mettant en jeu d'importants chocs thermiques ;
- la projection par torche augmente les contraintes de compression de la surface du substrat;

- l'adhérence des dépôts à la surface est très satisfaisante puisque la résistance du substrat est inférieure à celle de l'interface dépôt-substrat;
- La préparation de surface du substrat est nécessaire. Les conditions opératoires doivent être optimisées;
- Les dépôts obtenus présentent une esthétique intéressante;
- l'épaisseur et la structure des dépôts ont pu être contrôlées par la réalisation d'un plan d'expériences, mais il reste à affiner les paramètres opératoires sur les poudres pour compenser les modifications de propriétés physiques.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Brandt, *Dissertatio de Semi-Metallis*, Acta literaria et scientiarum Sueciae, vol. IV, 1735, pp. 1-12. Uppsala, 1742.
2. G. Brandt, *Cobalti nova species examinata et descripta*, Acta Societatis regia escientiarum upsa liensis, 1742, pp. 33-41. Stockholm, 1748.
3. F. Delamare, *Saffre, smalt, bleu d'es mail et azur*, in *Bleus en poudres, de l'Art à l'Industrie*, Mines Paris, Paris Tech, Les Presses, 2008, pp. 71-122.
4. G.Maeder, J.L.le brunet J.M.Sprauel, "Matériaux Mise en forme pièces formées,
5. 1987, le d'Oléron.
6. «Avis scientifique sur l'utilisation de composés du cobalt en tant qu'additifs dans l'alimentation animale» [archive], European Food Safety Authority, 2009.
7. (alliages spéciaux extrêmement rares). (Christine Ockrent, comte de Marenches, Dans le secret des princes, éd. Stock, 1986, p; 193.)
8. S.NOUROUZI, "Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive", thèse de l'Université de Limoges, 2004.
9. V.V.KUDINOV, P.Yu.PEKSHEV, V.A.SAFIYLLIN, High.Temp.Dust.Laden Jets, Solonen koand Fedorchenko (eds.), 381(1989)
10. (FUKUMOTO M, 2004
11. P.G.de GENNES, F.BROCHARD-WYART, D.QUERE, "Gouttes, bulles, perles et ondes", Belin, Paris, France, 2002, 252p.
12. D.BERNARD, "Projection par plasma de la couche céramique de barrières thermiques Zr-O₂-7Y₂-O₃ étude des différents paramètres entrant en jeu", Thèse de l'Université de Limoges, 1990.
13. B.LENEINDRE, "Viscosité des gaz à pression atmosphérique", Techniques de l'Ingénieur, K480, mai 2005.
14. R.LDUMITRACHE, I.TEOREANU, A.VOLCEANOV, Limit molecular formulas and target formulas determination for felds path porcelain lazes, J. Eur.Ceram. Soc., 27(2007) pp.1697-1701.
15. C.W.PARMELEE, P.E.BUCKLES, Study of glaze and body interface, J. Ame.Ceram.Soc, 25(1942)pp.
16. A.ESCARDINO, J. DE LA TORRE, A.BLASCO, Lead release from a bisilicate

- glazein acid media–Kinetic model for all the reaction period, Brit. Ceram., 86 (1987),pp.118-123.
17. S.BAKLOUTI, "Pressage de poudres d'alumine atomisées: influence des liants organiques sur l'aptitude au pressage", Thèse de troisième cycle, Université de Limoges, 1996, 118p.
 18. R.GUINE BRETIÈRE, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins instrumentation et étude de la microstructure, Ed. Lavoisier, Paris, France, 2006, 330 p.
 19. POKORNY, A.POKORNY, "Métallographie optique et électronique", Techniques de l'Ingénieur, M90, 1994.
 20. P.FAUCHAIS, A.VARDELLE, B.Dussoubs, «Quo Vadis Thermal Spraying», Journal of Thermal Spray Technology, 10(1), p. 44-66, 2001.
 21. S.GUESSASMA, G.MONTAVON, C.CODDET, «Effect of injection parameter on velocity and temperature distributions of alumina-titania in-flight particles in atmospheric plasma-spraying», Advanced Engineering Materials, 6, p. 689-693, 2004.
 22. S.BRES, J.M. JOLION, F.LEBOURGEOIS, «Traitement et analyse des images numériques», Hermès sciences, Lavoisier éd., Paris, 2003.