

The logo for SPIM (Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques) is displayed in large, light grey letters across the top of the page. The letters are stylized and partially overlapping.

# SPIM

Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques

UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

## **Effet de projection de pelletes bioxygénées sur la qualité de revêtements élaborés par la projection thermique**

 SHUJUAN DONG

 SPIM

■ École doctorale SPIM - Université de Technologie Belfort-Montbéliard  
F - 90010 Belfort Cedex ■ tél. +33 (0)3 84 58 31 39  
■ [ed-spim@univ-fcomte.fr](mailto:ed-spim@univ-fcomte.fr) ■ [www.ed-spim.univ-fcomte.fr](http://www.ed-spim.univ-fcomte.fr)



**Université de Technologie de Belfort-Montbéliard**  
**Ecole Doctorale Sciences Physiques pour l'Ingénieur et**  
**Microtechniques**

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en**  
**Sciences pour l'Ingénieur**

par

**Shujuan DONG**

**Effet de projection de pelletes bioxygénées sur la**  
**qualité de revêtements élaborés par la projection**  
**thermique**

Soutenue le 11 décembre 2013 devant le jury composé de

**Rapporteurs**

Monsieur Michel JEANDIN, Directeur de Recherche, MINES ParisTech  
Monsieur Xiaolu GONG, Professeur des Universités, LASMIS, Université de  
Technologie de Troyes

**Examineurs**

Monsieur Pierre MILLE, Professeur des Universités, INSA Strasbourg  
Monsieur Gérard GUELDRY, Directeur général de HMRexpert  
Monsieur Christian CODDET, Professeur des Universités, Université de Technologie  
de Belfort Montbéliard  
Monsieur Hanlin LIAO, Professeur des Universités, Université de Technologie de  
Belfort Montbéliard



## Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux et les Procédés et les Surfaces (IRTES-LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) sous la direction de Monsieur le Professeur Hanlin LIAO et Monsieur le Professeur Christian CODDET.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Ghislain MONTAVON, directeur de l'institut de recherche IRTES, et Madame Cécile LANGLADE, directrice du laboratoire IRTES-LERMPS, de m'avoir accueilli au sein de leur équipe et pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans d'excellentes conditions. Je leur suis reconnaissante de la confiance qu'ils m'ont accordée pour mener à bien mes recherches.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Monsieur le Professeur Hanlin LIAO et Monsieur le Professeur Christian CODDET qui m'ont soutenue et conseillée tout au long de cette étude. En travaillant avec eux, j'ai appris beaucoup aussi bien sur le plan des connaissances scientifiques que sur un plan plus comportemental, ces deux aspects étant importants pour mes futurs projets. Je leur suis extrêmement reconnaissante de l'aide technique qu'ils m'ont apportée et toujours empreinte de gentillesse quotidienne.

Je remercie Monsieur le Professeur Pierre MILLE de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Messieurs les Professeurs Xiaolu GONG et Michel JEANDIN pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également Monsieur Gérard GUELDRY pour avoir participé au jury.

Je tiens à remercier spécialement mon mari Bo SONG pour son aide dans mes travaux et ma vie au cours de ces trois années. Je remercie Monsieur Pierre-Laurent CODDET et Mesdames Pascale HOOG et Marie-Pierre PLANCHE pour leur relecture attentive de ma thèse. J'adresse enfin toute mon amitié aux collègues du laboratoire IRTES-LERMPS pour leurs encouragements.

Merci tout particulièrement à mes parents pour leur amour de chaque instant.



## Sommaire

<b>Liste des Figures</b> .....	<b>IX</b>
<b>Liste des Tableaux</b> .....	<b>XV</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Contexte général de l'étude</b> .....	<b>5</b>
<b>I.1 Rappel sur la projection thermique</b> .....	<b>5</b>
<i>I.1.1 Principe de la projection thermique</i> .....	5
<i>I.1.2 Principaux types de projection thermique</i> .....	6
<i>I.1.3 Projection plasma atmosphérique (APS)</i> .....	7
<b>I.2 Méthodes principales de refroidissement pendant le procédé APS</b> .....	<b>8</b>
<b>I.3 Revêtements métalliques élaborés par APS</b> .....	<b>10</b>
<i>I.3.1 Caractéristiques générales</i> .....	10
<i>I.3.2 Quelques techniques de recherches en vue de l'amélioration des caractéristiques des revêtements métalliques</i> .....	12
I.3.2.1 Projection à la flamme supersonique (HVOF) .....	12
I.3.2.2 Projection à froid (GDCCS) .....	13
I.3.2.3 Projection sous pression réduite .....	15
<b>I.4 Revêtements céramiques élaborés par projection thermique</b> .....	<b>16</b>
<i>I.4.1 Formation de porosité</i> .....	16
<i>I.4.2 Adhérence</i> .....	17
<i>I.4.3 Contrainte résiduelle</i> .....	18
<b>I.5 Projection de glace carbonique</b> .....	<b>19</b>
<i>I.5.1 Propriétés de dioxyde de carbone</i> .....	19
<i>I.5.2 Principe de la projection de glace carbonique</i> .....	20
<i>I.5.3 Applications actuelles</i> .....	22
<i>I.5.4 Intérêts potentiels de la projection de glace carbonique pendant le procédé de projection thermique</i> .....	22

<b>I.6 Objectifs de la thèse</b> .....	<b>23</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre I</b> .....	<b>25</b>
<b>Chapitre II. Présentation des moyens expérimentaux et des techniques de modélisation</b> .....	<b>31</b>
<b>II.1 Matériaux utilisés</b> .....	<b>31</b>
<i>II.1.1 Matériaux métalliques</i> .....	31
<i>II.1.2 Matériaux céramiques</i> .....	33
<i>II.1.3 Procédures de préparation des substrats</i> .....	35
<b>II.2 Elaboration des dépôts</b> .....	<b>35</b>
<i>II.2.1 Paramètres d'élaboration des dépôts métalliques</i> .....	35
<i>II.2.2 Paramètres d'élaboration des dépôts céramiques</i> .....	36
<b>II.3 Paramètres de la projection de la glace carbonique</b> .....	<b>37</b>
<i>II.3.1 Des paramètres</i> .....	37
<i>II.3.2 Utilisation de la glace carbonique en cours de projection thermique</i> .....	40
<i>II.3.3 Mesures des températures au cours du processus</i> .....	41
<b>II.4 Techniques d'étude de la structure des dépôts</b> .....	<b>41</b>
<i>II.4.1 Préparation métallographique</i> .....	41
<i>II.4.2 Observation microstructurale</i> .....	42
<i>II.4.3 Etude des morphologies par analyse d'image</i> .....	42
<i>II.4.4 Rugosité et profil de surface</i> .....	43
<i>II.4.5 Mesure de l'angle de contact</i> .....	43
<i>II.4.6 Identification des phases par diffraction de rayons X (DRX)</i> .....	43
<b>II.5 Tests d'étude de propriétés des dépôts</b> .....	<b>43</b>
<i>II.5.1 Microdureté Vickers</i> .....	43
<i>II.5.2 Adhérence des dépôts</i> .....	44
<i>II.5.3 Détermination des contraintes</i> .....	45
<i>II.5.4 Essais tribologiques</i> .....	47
<i>II.5.5 Comportement aux chocs thermiques</i> .....	48

---

<b>II.6 Outils de modélisation</b> .....	<b>49</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre II</b> .....	<b>50</b>
<b>Chapitre III. Modélisation de la projection de glace carbonique</b> .....	<b>51</b>
<b>III.1 Modèle numérique de la buse pour la projection de glace carbonique</b> .....	<b>51</b>
<i>III.1.1 Buse de projection des pelletes de CO<sub>2</sub></i> .....	<i>51</i>
<i>III.1.2 Protocole</i> .....	<i>53</i>
<b>III.2 Effet de la configuration de la buse sur la vitesse des pelletes de glace carbonique</b> .....	<b>55</b>
<b>III.3 Effet de la pression du gaz propulsif sur la vitesse des pelletes</b> .....	<b>58</b>
<b>III.4 Effet des propriétés des pelletes de CO<sub>2</sub> sur leur vitesse</b> .....	<b>59</b>
<b>III.5 Conclusions du chapitre III</b> .....	<b>60</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre III</b> .....	<b>61</b>
<b>Chapitre IV. Etude sur les dépôts métalliques élaborés par APS et projection de glace carbonique</b> .....	<b>63</b>
<b>IV.1 Dépôt de CoNiCrAlY</b> .....	<b>63</b>
<i>IV.1.1 Détails d'élaboration</i> .....	<i>63</i>
<i>IV.1.2 Etude des dépôts de CoNiCrAlY</i> .....	<i>64</i>
<b>IV.2 Dépôt d'acier</b> .....	<b>68</b>
<i>IV.2.1 Introduction et détails d'élaboration</i> .....	<i>68</i>
<i>IV.2.2 Etude des dépôts d'acier</i> .....	<i>68</i>
<b>IV.3 Dépôt d'aluminium</b> .....	<b>72</b>
<i>IV.3.1 Détails d'élaboration</i> .....	<i>72</i>
<i>IV.3.2 Comparaison des microstructures</i> .....	<i>72</i>
<i>IV.3.3 Etude des phases</i> .....	<i>75</i>
<i>IV.3.4 Propriétés mécaniques</i> .....	<i>76</i>
<b>IV.4 Conclusions du chapitre IV</b> .....	<b>78</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre IV</b> .....	<b>79</b>

<b>Chapitre V. Etude sur les dépôts céramiques élaborés par APS et projection de glace carbonique</b>	<b>81</b>
<b>V.1 Dépôt <math>Al_2O_3</math></b>	<b>81</b>
<i>V.1.1 Microstructure et adhérence des dépôts <math>Al_2O_3</math></i>	81
<i>V.1.2 Détermination des contraintes résiduelles</i>	83
<b>V.2 Dépôt <math>Cr_2O_3</math></b>	<b>85</b>
<i>V.2.1 Comparaison des microstructures</i>	85
<i>V.2.2 Comparaison des propriétés</i>	91
V.2.2.1 Estimation de l'adhérence des dépôts	91
V.2.2.2 Comportement tribologique	92
<b>V.3 Revêtements de type barrières thermiques (TBCs): cas du système multicouches</b>	<b>96</b>
<i>V.3.1 Comparaison des microstructures</i>	96
<i>V.3.2 Comparaison des rugosités de la couche de liaison nue</i>	103
<i>V.3.3 Comparaison des adhésions relatives au système multicouches</i>	103
<i>V.3.4 Comparaison des propriétés de comportement aux chocs thermiques</i>	105
<b>V.4 Conclusions du chapitre V</b>	<b>112</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre V</b>	<b>113</b>
<b>Chapitre VI. Etude des mécanismes d'action de la projection de glace carbonique au cours de la projection thermique</b>	<b>117</b>
<b>VI.1 Effets de projection de glace carbonique sur l'état de surface des substrats</b>	<b>117</b>
<i>VI.1.1 Détails d'élaboration</i>	117
<i>VI.1.2 Substrat sablé</i>	118
<i>VI.1.3 Substrat poli</i>	121
<b>VI.2 Etude sur la formation des particules écrasées</b>	<b>124</b>
<i>VI.2.1 Effet de la durée de projection de glace carbonique</i>	124
VI.2.1.1 Particule métallique écrasée et analyse statistique	124
VI.2.1.2 Particule céramique écrasée	132
<i>VI.2.2 Effet de la combinaison de la projection de glace carbonique et du préchauffage du substrat</i>	136

VI.2.2.1 Morphologie des particules écrasées .....	137
VI.2.2.2 Analyse statistique .....	138
<b>VI.3 Conclusions du chapitre VI .....</b>	<b>140</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre VI .....</b>	<b>141</b>
<b>Conclusions Générales et Perspectives .....</b>	<b>143</b>
<b>Glossaire .....</b>	<b>147</b>
<b>Liste de publication .....</b>	<b>149</b>



## Liste des Figures

Figure I.1. Schéma du procédé de projection thermique [2].	6
Figure I.2. Frontières des paramètres des différentes techniques de projection [6].	6
Figure I.3. Schéma d'une torche de projection plasma atmosphérique [6].	8
Figure I.4. Schéma d'un dépôt élaboré par projection thermique [6].	11
Figure I.5. Schéma du procédé de projection à la flamme supersonique (HVOF) [6].	13
Figure I.6. Schéma de principe du système de projection à froid [6].	14
Figure I.7. Configuration du système VLPPS de Sulzer-Metco [45].	16
Figure I.8. (a) la structure lamellaire de revêtement (b) les interfaces non liées et les fissures verticales [46, 47].	17
Figure I.9. Diagramme de phase de dioxyde de carbone [56].	20
Figure I.10. Schéma du procédé de production des pelletes de CO <sub>2</sub> et de projection de glace carbonique [59].	21
Figure I.11. Mécanismes d'action de projection de glace carbonique [58].	22
Figure II.1. Images MEB et distributions granulométriques des trois poudres métalliques: (a)-(b) acier, (c)-(d) CoNiCrAlY et (e)-(f) aluminium.	32
Figure II.2. Images MEB et distributions granulométriques de trois poudres céramiques: (a)-(b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c)-(d) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et (e)-(f) 8YSZ.	34
Figure II.3. Photo d'installation de projection plasma atmosphérique.	36
Figure II.4. Configuration actuelle du système de projection de glace carbonique.	38
Figure II.5. Configuration de l'installation de projection plasma atmosphérique coupée avec un pistolet de projection de glace carbonique.	39
Figure II.6. Couplage géométrique des zones d'impact sur la surface traitée: (a) vue aérienne et (b) vue en face de l'échantillon.	40
Figure II.7. Principe de la dureté Vickers.	44
Figure II.8. Schéma de mesure de l'adhérence entre dépôt et substrat.	45
Figure II.9. Schéma de la flèche finale de la pièce revêtue et déformée.	47
Figure II.10. Schéma de principe du test de frottement.	48
Figure II.11. Photos du (a) four de cyclage et (b) plateau porte échantillons.	49
Figure III.1. Configuration de la buse de projection de glace carbonique (HMRExpert) (a) modèle CATIA du contour extérieur, (b) différentes composantes, (c) photo du montage de la buse.	52
Figure III.2. (a) Schéma du modèle 3D de simulation et (b) définition des paramètres du modèle de la buse à section transversale.	54
Figure III.3. Effet des dimensions de la buse sur la vitesse des pelletes de glace sèche: (a) longueur de la partie divergente, (b) rapport d'expansion, (c) rapport $l_{ig}/l_{co}$ , (d) diamètre de la partie convergente et (e) diamètre d'entrée du gaz.	57

Figure III.4. Contours des distributions (a) de pression (unité/Pa) et (b) des vitesses de gaz propulsif (unité/m.s <sup>-1</sup> ). .....	58
Figure III.5. Vitesse de pelletes de glace sèche en fonction de la pression du gaz propulsif. ....	59
Figure III.6. Effet de (a) la morphologie des pelletes de glace sèche et (b) du débit massique sur leur vitesse. ....	60
Figure IV.1. Morphologies de coupes transversales des dépôts de CoNiCrAlY: (a) C01, (b) C02, (c) C03, (d) C04, et (e) C05. ....	65
Figure IV.2. (a) Micrographie MEB d'un revêtement CoNiCrAlY: le point 1 correspond à l'oxyde, le point 2 est une contamination, le point 3 correspond à un pore et le point 4 correspond à la phase Cr <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> , (b) analyses SDE correspondant aux positions 1 et 4 marquées dans la Figure IV.2a. ....	66
Figure IV.3. Evolution des températures en cours de projections: (a) C01, (b) C02, (c) C03, (d) C04, et (e) C05. ....	67
Figure IV.4. Comparaison de l'adhérence des dépôts de CoNiCrAlY projetés sous différentes conditions. ....	68
Figure IV.5. Morphologies de coupes transversales et images binaires des dépôts d'acier: (a) et (b) CO <sub>2</sub> /APS (A01); (c) et (d) prétraitement CO <sub>2</sub> suivi de CO <sub>2</sub> /APS (A02); (e) et (f) APS/air comprimé(A03). ....	69
Figure IV.6. Evolutions de températures au cours des élaborations des dépôts d'acier: (a) A01, (b) A02 et (c) A03. ....	70
Figure IV.7. (a) rugosité du revêtement d'acier déposé par APS avec projection de CO <sub>2</sub> (A02) et (b) rugosité du revêtement d'acier déposé par APS classique (A03). ....	71
Figure IV.8. Comparaison de l'adhérence des dépôts d'acier. ....	72
Figure IV.9. Microstructures en coupe des revêtements d'aluminium sur des substrats en aluminium: (a)-(b) CO <sub>2</sub> /APS (B01), (c)-(d) APS classique (B02). ....	73
Figure IV.10. Comparaison des rendements pour l'élaboration des revêtements d'Al en APS avec et sans projection de glace sèche sur différents substrats. ....	74
Figure IV.11. Comparaison entre (a) la rugosité de revêtement d'aluminium déposé par APS avec projection de CO <sub>2</sub> (B01) et (b) la rugosité du revêtement d'aluminium déposé par APS classique (B02). ....	75
Figure IV.12. Spectres DRX obtenus sur la poudre et les dépôts d'aluminium. ....	76
Figure IV.13. Adhérence des revêtements d'Al projetés par APS sans et avec projection de CO <sub>2</sub> sur 2 substrats différents. ....	77
Figure IV.14. (a) surface d'aluminium polie; et (b) surface d'aluminium polie et traitée par projection de CO <sub>2</sub> ; (c) surface d'acier inoxydable polie; (d) surface d'acier inoxydable polie et traitée par projection de CO <sub>2</sub> . ....	77
Figure V.1. Microstructures transversales de revêtements Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> élaborés par APS: (a)-(b) avec et (c)-(d) sans projection de CO <sub>2</sub> . ....	82

Figure V.2. Comparaison de l'adhérence de revêtements $\text{Al}_2\text{O}_3$ élaborés par APS sans et avec projection de $\text{CO}_2$ .	83
Figure V.3. Détection in situ des températures pendant l'élaboration de revêtement $\text{Al}_2\text{O}_3$ élaboré sans et avec projection de $\text{CO}_2$ .	83
Figure V.4. Contraintes résiduelles de revêtements $\text{Al}_2\text{O}_3$ calculées à partir de la courbure.	84
Figure V.5. Micrographies de coupes transversales de revêtements $\text{Cr}_2\text{O}_3$ élaborés par projection plasma (a)-(b) sans et (c)-(d) avec projection de $\text{CO}_2$ .	86
Figure V.6. Observation binoculaire des échantillons élaborés (a) sans et (b) avec le traitement de projection de glace carbonique.	87
Figure V.7. Image MEB de la substance brune dans la Figure. 6a et analyse chimique par cartographie.	89
Figure V.8. Schéma des processus actifs de projection de glace carbonique: (a) effet du nettoyage de projection de glace carbonique sur le substrat, (b) effet de la dilatation du gaz $\text{CO}_2$ sur les particules évaporées.	90
Figure V.9. Comparaison de l'adhérence de revêtements $\text{Cr}_2\text{O}_3$ élaborés par APS sans et avec projection de $\text{CO}_2$ .	91
Figure V.10. Comparaison du coefficient de frottement moyen et du taux d'usure de revêtements $\text{Cr}_2\text{O}_3$ élaborés par APS: (a) sans et (b) avec projection de $\text{CO}_2$ .	93
Figure V.11. Images MEB des rayures de revêtements $\text{Cr}_2\text{O}_3$ élaborés par APS: (a) sans et (b) avec projection de $\text{CO}_2$ .	93
Figure V.12. (a) Micrographie (BSE) à fort grossissement correspondant à la Figure V.11a et (b) analyse cartographique de la partie inférieure de rainure.	94
Figure V.13. (a) Micrographie (BSE) à fort grossissement correspondant à la Figure V.11b et (b) analyse cartographique de la partie inférieure de rainure.	95
Figure V.14. Micrographies MEB des surfaces usées des billes WC-Co en contact avec des revêtements $\text{Cr}_2\text{O}_3$ élaborés par APS: (a) sans et (b) avec projection de $\text{CO}_2$ .	95
Figure V.15. Micrographies de coupes transversales de TBC-AA composé de la couche liaison en APS et la couche YSZ en APS: (a) vue entière, (b) image MO de la couche liaison CoNiCrAlY avec la porosité et les inclusions d'oxydes et images BSE indiquant (c) couche de liaison CoNiCrAlY, (d) couche YSZ.	97
Figure V.16. Micrographies de coupes transversales de TBC-CA composé de la couche liaison en APS avec projection de $\text{CO}_2$ et de la couche YSZ en APS: (a) vue entière, (b) image MO de la couche liaison CoNiCrAlY avec porosité et inclusions d'oxyde et images BSE indiquant (c) une couche de liaison CoNiCrAlY, et (d) une couche YSZ.	98
Figure V.17. Micrographies de coupes transversales de TBC-CC composé de la couche liaison en APS avec projection de $\text{CO}_2$ et la couche YSZ en APS avec projection de $\text{CO}_2$ : (a) vue entière, (b) image MO de la couche liaison CoNiCrAlY avec porosité et inclusions d'oxyde et images BSE indiquant (c) une couche de liaison CoNiCrAlY, et (d) une couche YSZ.	99
Figure V.18. Orientation des fissures – Définition des classes angulaires [15].	100

Figure V.19. Images binaires de la séparation des deux types de porosité de la couche YSZ de TBC-AA: (a) pores totaux, (b) pores globulaires et (c) microfissures. ....	100
Figure V.20. Images binaires de la séparation des deux types de porosité de la couche YSZ de TBC-CA: (a) pores totaux, (b) pores globulaires et (c) microfissures. ....	101
Figure V.21. Images binaires de la séparation des deux types de porosité de la couche YSZ de TBC-CC: (a) pores totaux, (b) pores globulaires et (c) microfissures. ....	102
Figure V.22. Résultats statistiques de (a) porosités différentes pour la couche YSZ de TBC-AA, TBC-CA et TBC-CC, (b) proportion d'orientation des microfissures. ....	102
Figure V.23. Adhésion relative du système TBCs élaboré sous conditions différentes. ....	105
Figure V.24. Photos des échantillons ( $\Phi 25$ ) après les tests de traction: (a) TBC-AA, (b) TBC-CA et (c) TBC-CC. ....	105
Figure V.25. Courbe de température en temps réel (50 cycles). ....	106
Figure V.26. Photos des échantillons ( $\Phi 25$ ) après les tests de cycle thermique (50 cycles): (a) TBC-AA, (b) TBC-CA et (c) TBC-CC. ....	107
Figure V.27. Observation MEB de surface des échantillons après les tests de choc thermique (50 cycles): (a) TBC-AA, (b) TBC-CA et (c) TBC-CC. ....	108
Figure V.28. Observation MEB de microstructures en coupe transversale des échantillons après les tests de choc thermique (50 cycles): (a) TBC-AA, (b) TBC-CA et (c) TBC-CC, montrant le type de la couche d'oxyde (TGO) et le style de la propagation des fissures. ....	110
Figure V.29.(a) Microstructure typique à fort grossissement de TGOs de TBC-CA et analyse SDE correspondant à la position marquée par (b) A et (c) B. ....	111
Figure VI.1. (a) Photo et (b) schéma du système expérimental: vue de côté et (c) schéma 3D, (d) photo des échantillons. ....	118
Figure VI.2. Profils 3D des substrats d'aluminium et d'acier inoxydable: (a) aluminium sablé, et (b) aluminium sablé et traité par projection de CO <sub>2</sub> après 4 double-passes, (c) acier inoxydable sablé, et (d) acier inoxydable sablé et traité par projection de CO <sub>2</sub> après 4 double-passes. ....	119
Figure VI.3. Schéma de principe de la mesure de la dimension fractale. ....	120
Figure VI.4. Morphologie typique des dimensions fractales: (a) A-S, (b) A-SC, (c) I-S, (d) I-SC. ....	121
Figure VI.5. Images d'angle de contact des substrats sous différentes conditions: (a) A-P, (b) A-PP and (c) A-PPC. ....	123
Figure VI.6. Comparaison des caractéristiques du substrat et des morphologies des particules écrasées CoNiCrAlY: (a) sans et (b) avec le prétraitement par projection de CO <sub>2</sub> . ....	125
Figure VI.7. Schéma d'évaluation du profil d'une particule écrasée [12]. ....	126
Figure VI.8. Morphologies typiques obtenues par MO et MEB de particules écrasées CoNiCrAlY sur échantillons: (a)-(a') WT, (b)-(b') R0, (c)-(c') R1, et (d)-(d') R3. ....	129
Figure VI.9. (a) Distribution, (b) densité et diamètre équivalent et (c) taux d'éclaboussure des différentes particules écrasées CoNiCrAlY déposées sur les substrats WT, R0, R1 et R3. ....	131

---

Figure VI.10. Courbes d'évolution de la température au cours de la projection plasma obtenues à l'aide du système de mesure par infrarouge.....	132
Figure VI.11. Morphologies typiques de particules écrasées $\text{Al}_2\text{O}_3$ collectées sous différentes conditions: (a) I-P, (b) I-PP et (c) I-PPC.....	133
Figure VI.12. Morphologies typiques de particules écrasées $\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenues sur la surface du substrat poli traité par projection de glace sèche de différentes durées: (a) 0 s, (b) 1 s, et (c) 3 s. (Note: '0 s' représente le balayage de la projection de $\text{CO}_2$ sans durée d'attente).....	135
Figure VI.13. Courbes de température pendant le processus de collecte de particules écrasées $\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenues à l'aide du système de mesure par infrarouge. ....	136
Figure VI.14. (a) Photo et (b) schéma du système expérimental pour collecter les particules écrasées. ....	137
Figure VI.15. Morphologies typiques obtenues par MO et MEB de particules écrasées $\text{CoNiCrAlY}$ collectées sur le substrat d'acier inoxydable possédant différentes températures: (a)-(a') $-50^\circ\text{C}$ , (b)-(b') $+6^\circ\text{C}$ et (c)-(c') $+20^\circ\text{C}$ (vs. température du point de rosée est de $+9^\circ\text{C}$ ).....	138
Figure VI.16. (a) Densité et diamètre équivalent et (b) taux d'éclaboussure de particules écrasées $\text{CoNiCrAlY}$ correspondant à la Figure VI.15. ....	139



---

**Liste des Tableaux**

<b>Tableau II.1. Données concernant les trois poudres métalliques.....</b>	<b>33</b>
<b>Tableau II.2. Données concernant les trois poudres céramiques. ....</b>	<b>34</b>
<b>Tableau II.3. Paramètres de projection retenus pour les trois dépôts métalliques.....</b>	<b>36</b>
<b>Tableau II.4. Paramètres de projection retenus pour les trois dépôts céramiques.....</b>	<b>37</b>
<b>Tableau II.5. Débit massique de pelletes de CO<sub>2</sub> en fonction niveau de régulation.....</b>	<b>38</b>
<b>Tableau III.1. Principales propriétés physiques des pelletes de CO<sub>2</sub> utilisés dans la simulation. ....</b>	<b>55</b>
<b>Tableau IV.1. Paramètres de dépôt APS et projection de glace carbonique pour élaborer les dépôts CoNiCrAlY et des résultats.....</b>	<b>64</b>
<b>Tableau IV.2. Paramètres et résultats pour les dépôts d'acier.....</b>	<b>68</b>
<b>Tableau IV.3. Paramètres et résultats pour les dépôts d'aluminium.....</b>	<b>72</b>
<b>Tableau V.1. Configurations pour élaborer la couche liaison (CoNiCrAlY) et la couche YSZ par APS et projection de glace carbonique. ....</b>	<b>96</b>
<b>Tableau V.2. Rugosité de surface de la couche de liaison nue des échantillons TBCs élaborés sous conditions différentes.....</b>	<b>103</b>
<b>Tableau VI.1. Topographie de surface des substrats sous conditions différentes.....</b>	<b>120</b>
<b>Tableau VI.2. Angles de contact de substrats sous conditions différentes.....</b>	<b>123</b>



# **Introduction**



## Introduction

La technologie de projection par plasma sous atmosphère (APS) est une solution robuste et polyvalente pour différentes applications industrielles dans les domaines de l'aéronautique, de l'énergétique, de l'automobile, voire du biomédical, et de l'industrie nucléaire. Les recherches sur cette technologie confirment que les microstructures et propriétés mécaniques des revêtements dépendent non seulement de la méthode de dépôt, mais aussi du choix des paramètres de fonctionnement du procédé pour un procédé donné. Ces paramètres comprennent en général la puissance du plasma d'arc, les gaz plasmagène, la distance de dépôt, la vitesse de transport de la poudre, mais aussi les techniques auxiliaires comme la préparation de surface, le préchauffage, le refroidissement et même le post-traitement des pièces revêtues. Toutes modifications des paramètres de processus peuvent entraîner des changements importants dans la microstructure du revêtement.

Le refroidissement des pièces joue également un rôle important au cours du processus APS. Lorsqu'une particule impacte le substrat, la chaleur transférée, pendant un temps très court, chauffe le substrat. L'apparition de surchauffe locale peut entraîner des fractures voire même un décollement du revêtement du substrat en raison d'une libération des contraintes pendant le refroidissement à cause de la différence des coefficients de dilatation entre le substrat et le revêtement. D'autre part, une oxydation des particules fondues peut se produire durant leurs écrasements et leurs solidifications sur le substrat en quelques millisecondes au maximum. La présence d'oxyde sur la particule fusionnée affecte le mouillage de cette particule sur le substrat, et le processus d'écrasement. En particulier, pour les revêtements métalliques, les oxydes générés sont fragiles, et le coefficient de dilatation thermique est très différent de celui du métal environnant. Ce phénomène a une incidence sur la cohésion entre les particules écrasées le long des surfaces de contact, perturbant l'homogénéité chimique des surfaces exposées à un environnement corrosif par exemple. Cela réduit la résistance et la ductilité du dépôt en raison de la couche d'oxyde fragile au niveau des interfaces. Actuellement, il existe plusieurs systèmes de

refroidissement disponibles pendant le procédé APS; comme le refroidissement à air comprimé qui est un procédé peu efficace mais simple à mettre en œuvre. Il existe également des procédés utilisant des gaz à l'état liquide, tel que le refroidissement à l'argon liquide, au CO<sub>2</sub> liquide et au N<sub>2</sub> liquide qui sont très efficaces mais plus difficiles à utiliser. L'effet de refroidissement n'a pas d'effet mécanique. En outre, les revêtements élaborés par APS présentent certaines limitations qui peuvent sérieusement altérer la durée de vie des dépôts utilisés lorsqu'une grande résistance mécanique et/ou chimique est requise. Par exemple, il peut y avoir la présence de pores et une mauvaise adhérence entre le dépôt et le substrat. Il s'avère donc nécessaire de trouver des solutions pour corriger ces problèmes. Bien que d'autres technologies de projection, dans certains cas, puissent présenter de meilleures solutions pour remplacer la projection APS, beaucoup de dépôts par APS sont toujours utilisés. Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles voies pour améliorer la qualité des dépôts par APS pour la réduction de la porosité et l'augmentation de l'adhérence.

Dans cette thèse, la technique de la projection de glace carbonique a été proposée et testée comme un procédé en combinaison à l'APS. L'objectif de ce travail de thèse consiste donc à étudier l'effet de la projection de glace carbonique sur la qualité des revêtements élaborés par la projection APS.

Cette thèse s'organise en six chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du procédé de projection plasma sous atmosphère, mentionnant en particulier les caractéristiques des revêtements obtenus par ce type de projection, leurs limitations et ainsi que les méthodes de refroidissement généralement utilisées. De plus, il montre le procédé de projection de glace carbonique comme une méthode innovante combiné à la méthode APS classique.
- Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés et les paramètres de projection APS et de projection de glace carbonique.
- Le troisième chapitre s'intéresse à l'étude de la buse de projection de glace carbonique et la vitesse des pellettes CO<sub>2</sub>. La vitesse des pellettes joue un rôle très

important dans le procédé. Pour étudier l'effet de vitesse d'impact de pellette, il est inévitable d'étudier la forme de la buse. Le logiciel FLUENT a été utilisé pour cette partie.

- Le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration de dépôt métallique en utilisant la projection de glace carbonique et leurs caractéristiques. L'acier, l'alliage CoNiCrAlY, et l'aluminium ont été choisis pour étudier l'effet de la projection de glace sèche sur l'adhérence. L'optimisation des paramètres de projection de la glace carbonique, au cours du processus de projection APS, en caractérisant les revêtements métalliques a été réalisée. Différents paramètres pour constituer différents dépôts ont été caractérisés.

- Le cinquième chapitre présente l'étude sur les revêtements céramiques avec l'application de projection de glace carbonique. Parmi les revêtements céramiques largement utilisés, l'alumine ( $Al_2O_3$ ), l'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ) et le revêtement de barrière thermique (TBC) de type zircone yttria ont été étudiés.

- Le sixième chapitre se concentre sur l'étude des mécanismes d'action de la projection de glace carbonique au cours de la projection thermique. Les modifications des caractéristiques des substrats (brute, sablé ou poli) ont donné des morphologies de particules écrasées (métalliques et céramiques) sur les substrats différents. Les traitements de surface ont été examinés avec pour objectif de clarifier l'effet de la projection glace sèche pendant la projection thermique sur la morphologie des particules écrasées.

Cette étude conduit à une conclusion générale et ouvre sur des perspectives envisageables suite aux résultats.



# **Chapitre I. Contexte général de l'étude**



## Chapitre I. Contexte général de l'étude

*L'objectif de ce premier chapitre est de présenter globalement les études bibliographiques et les objectifs de recherche. Un panorama concernant la projection thermique, la projection plasma atmosphérique, les méthodes de refroidissement, les caractéristiques des revêtements et la génération de défauts lors de projection est introduit.*

### **I.1 Rappel sur la projection thermique**

La projection thermique fait partie des techniques de traitement de surface par voie sèche. Cette technique permet de réaliser des revêtements épais (généralement de quelques dizaines de micromètres à quelques centaines) de natures très variées sur des substrats (pièce à revêtir) tout aussi variés.

#### **I.1.1 Principe de la projection thermique**

Tous les systèmes de projection thermique possèdent un gaz vecteur servant à accélérer et transporter jusqu'au substrat de fines particules (typiquement 5 à 100 micromètres) qui peuvent être à l'état liquide, pâteux voir solide [1]. Ce gaz vecteur peut être aussi source enthalpique, permettant de chauffer ces particules jusqu'au point de fusion. D'autres procédés utilisent un arc électrique pour fondre le matériau.

Les particules ainsi projetées sur le substrat s'écrasent selon leur vitesse, état physique, température etc., puis se solidifient lors du refroidissement. L'accumulation des particules sur le substrat permet de réaliser un revêtement, comme illustré sur la [Figure I.1](#).

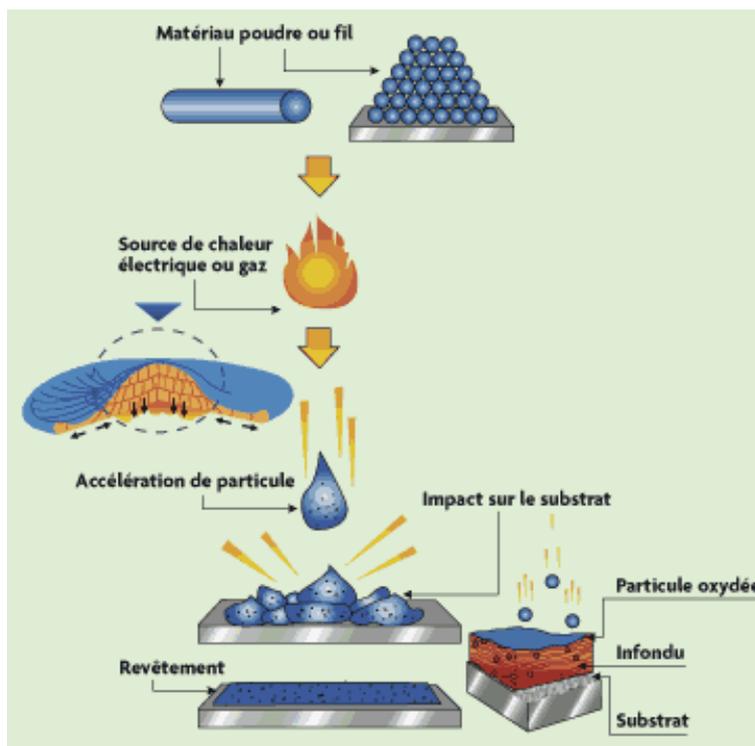


Figure I.1. Schéma du procédé de projection thermique [2].

### I.1.2 Principaux types de projection thermique

La projection thermique regroupe de nombreuses techniques mais une des plus couramment implantées dans l'industrie est la projection plasma atmosphérique (APS, Atmospheric Plasma Spraying) grâce à son rendement relativement élevé, sa large gamme de température (Figure I.2) et sa haute flexibilité [3-5].

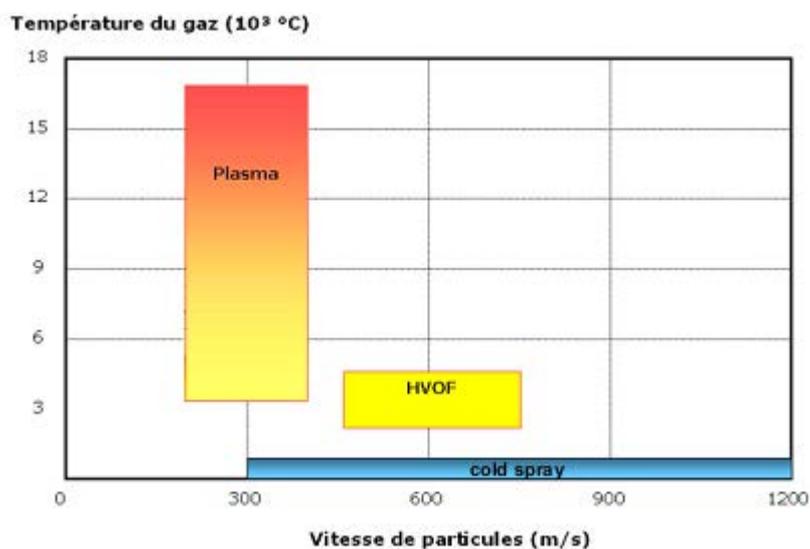


Figure I.2. Frontières des paramètres des différentes techniques de projection [6].

### I.1.3 Projection plasma atmosphérique (APS)

Les “plasmas” de projection travaillant à l’air ambiant représentent environ 95% des installations. Le plasma, parfois baptisé quatrième état de la matière, a été introduit par Langmuir en 1928, pour désigner les gaz ionisés. L’énergie d’excitation nécessaire à la production du plasma est généralement fournie par des sources qui peuvent être soit un générateur électrique à courant continu ou alternatif, soit une génératrice radiofréquence, soit un générateur de micro-ondes. Dans le domaine de la projection thermique, la plupart des générateurs sont à courant continu. Le critère de développement de la torche à plasma a été d’augmenter la puissance de la source d’énergie et aussi d’obtenir des températures plus élevées.

La [Figure I.3](#) montre les éléments essentiels d’une torche de projection à plasma. Entre une cathode axiale généralement en tungstène et une anode en cuivre normalement en forme de tuyère, toutes deux refroidies par circulation d’eau, un arc électrique est amorcé par haute fréquence et entretenu par une source de courant à basse tension dans un flux de gaz plasmagène soufflé. La nature des gaz joue un rôle important. Le mélange de gaz généralement utilisé pour former l’atmosphère plasmagène est constitué d’argon (ou d’azote) et d’hydrogène (ou d’hélium). L’argon est préféré en raison de sa faible énergie d’ionisation. L’énergie contenue dans le gaz se libère différemment avec l’augmentation de la chaleur si le gaz est diatomique ou monoatomique. L’addition dans un plasma de gaz monoatomique d’un gaz diatomique amènera un refroidissement rapide du plasma par le processus de dissociation [7]. Pour développer beaucoup d’énergie avec une température moyenne, des gaz diatomiques ( $N_2$  ou  $H_2$ ) sont choisis, alors que pour une température élevée, des gaz monoatomiques sont préférés (Ar ou He).

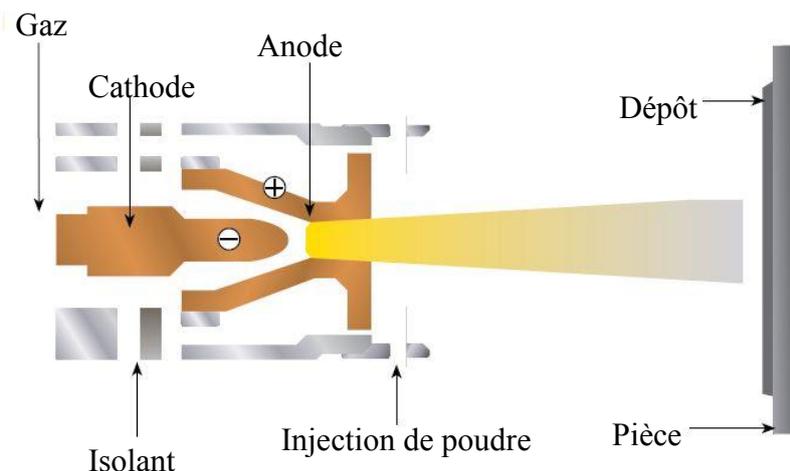


Figure I.3. Schéma d'une torche de projection plasma atmosphérique [6].

Dans la tuyère anode (relativement longue), il y a un échange de chaleur quasi complet entre l'arc et le gaz utilisé. Le jet de plasma, constitué de gaz dissociés et partiellement ionisés, émerge de la tuyère à grande vitesse (plusieurs centaines de mètre par seconde) et à haute température (10 000 jusqu'à 20 000K), permettant d'obtenir une bonne fusion et un bon étalement des particules lors de l'impact sur le projectile.

La projection plasma atmosphérique en utilisant les propriétés de ce plasma permette de projeter des matériaux purs, des alliages métalliques, des céramiques et voire des plastiques. Les matériaux d'apport se présentent sous forme de poudres qui sont minutieusement préparées et caractérisées. Elles sont, avec la torche et le distributeur de poudre, la clé déterminante pour réaliser un dépôt de bonne qualité. Ces poudres élaborées par électro-fusion, frittage ou atomisation peuvent également se présenter sous forme de mélanges ou de grains enrobés. Il est possible en les sélectionnant correctement en fonction de leurs caractéristiques principales, de résoudre de nombreux problèmes: résistance à l'usure, à la corrosion, isolation thermique ou électrique.

## I.2 Méthodes principales de refroidissement pendant le procédé APS

De nombreuses études ont montré l'effet des paramètres du procédé de projection

plasma atmosphérique sur les microstructures des dépôts [8-14]. Il a été confirmé que les propriétés mécaniques et microstructures des revêtements dépendent non seulement de la méthode de dépôt, mais aussi du choix des paramètres de fonctionnement du procédé. Ces paramètres comprennent en général la puissance du plasma d'arc, la nature du gaz plasmagène, la distance de dépôt, la vitesse de transport de la poudre, et ainsi de suite. Toute modification des paramètres de processus peut entraîner des changements importants dans la microstructure du revêtement [15-18]. D'autres études ont aussi montré le rôle important du refroidissement des pièces sur la qualité des revêtements.

En fait, le refroidissement du substrat ou le refroidissement de la couche déposée précédemment a également un effet significatif sur les propriétés du revêtement via sa microstructure. Lorsqu'une particule impacte le substrat, la chaleur transférée pour un temps très court chauffe le substrat. Tout d'abord, l'apparition d'une surchauffe locale peut entraîner des fractures du revêtement et même un détachement du substrat en raison d'une libération des contraintes pendant le refroidissement, contraintes résultant de la disparité des coefficients de dilatation entre le substrat et le revêtement. Qui plus est, l'oxydation des particules fondues peut se produire même si leur aplatissement et la durée de solidification sur le substrat sont de quelques millisecondes au maximum, à l'exception de l'oxydation en vol se produisant dans l'atmosphère. La relativement plus grande quantité de chaleur présente à la surface du substrat ou dans la couche précédemment déposée va favoriser la formation d'oxydes sur les couches métalliques. Deshpande *et al.* ont comparé l'oxydation du Ni-5wt.% Al au cours de projection APS, à l'arc électrique et HVOF; ils ont montré que une partie de l'oxydation se produit en vol et l'autre après l'impact sur le substrat [19]. Sobolev et Guilemany ont également regardé l'effet de l'oxydation sur l'écrasement du matériau et le comportement des particules écrasées [20]. Deux processus de transfert de masse se produisent au cours de l'interaction de la particule de métal liquide avec l'oxygène de l'environnement: le développement d'oxydes dû à des réactions chimiques entre la surface de la phase liquide et de l'oxygène et la diffusion de l'oxygène dans le liquide. Cette oxydation a une influence marquée sur la

gouttelette écrasée et sur les interactions entre particule écrasée et substrat qui sont importantes pour la formation du revêtement. La présence d'oxygène dissout dans le matériau affecte le mouillage du substrat qui influe sur le processus d'écrasement. En particulier, pour les revêtements métalliques, les oxydes métalliques générés sont fragiles, et leur coefficient de dilatation thermique est très différent du celui de métal environnant. Ceci aura une incidence sur la cohésion entre particules écrasées et réduira la résistance et la ductilité du dépôt en raison de la couche d'oxyde fragile au niveau des interfaces [21, 22]. Il a été clairement établi que les oxydes dans le revêtement, en particulier les revêtements métalliques, modifient la composition des phases, la microstructure, les propriétés et donc les performances des revêtements projetés, telles que l'adhérence, la dureté et la résistance à la corrosion, etc. Par conséquent, le refroidissement du substrat ou le refroidissement de la couche déposée précédemment jouent un rôle important au cours du processus APS.

Actuellement, il existe plusieurs systèmes de refroidissement disponibles pendant le procédé APS: refroidissement à l'air comprimé [23-25], à l'argon liquide [26], au CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> liquides [27-30], etc. Le refroidissement simple à l'air comprimé est largement utilisé en raison de son faible coût par rapport à l'utilisation de gaz liquides. Bien que l'argon liquide puisse conduire à un refroidissement très efficace, ce système est cher et ne peut pas être largement utilisé [26, 28]. Quant au refroidissement par N<sub>2</sub> liquide (<-196°C), la difficulté à maîtriser la température empêche le développement de son utilisation en cours de projection thermique. Parmi les autres possibilités existantes pour refroidir une pièce pendant la projection, l'utilisation du CO<sub>2</sub> liquide est l'un des plus attractifs. Toutefois, la condensation de l'humidité de l'air à la sortie de la buse d'atomisation limite aussi le développement de ce système [28].

### **I.3 Revêtements métalliques élaborés par APS**

#### **I.3.1 Caractéristiques générales**

Les revêtements élaborés par APS sont constitués d'une structure en couches, telle que montrée sur la Figure I.4. La projection plasma permet de réaliser des dépôts épais de 300 µm en moyenne [31]. Les dépôts sont formés par l'empilement successif

de lamelles individuelles formées suite à l'écrasement et à la solidification sur la surface du substrat de gouttelettes préalablement fondues, pour former un dépôt [32].

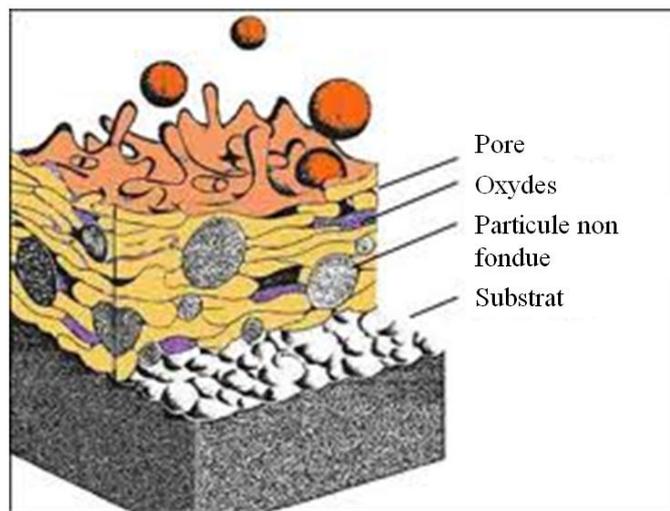


Figure I.4. Schéma d'un dépôt élaboré par projection thermique [6].

La microstructure des dépôts et donc leurs propriétés dépendent essentiellement des mécanismes d'étalement de la matière fondue sur le substrat, de sa cinétique de refroidissement et de solidification et du contact des lamelles avec le substrat et entre elles [32]. Néanmoins, dans le cas des métaux on peut observer des taux d'oxydes élevés ( $\geq 2500$  ppm) aussi bien que des pores:

- En ce qui concerne les oxydes, ils peuvent être classés comme ayant lieu en vol, à la surface de particule écrasée et entre les passages de projection. En raison des températures élevées des gaz environnants pendant projection plasma, les particules de poudre sont généralement fondues à l distance de projection, et la phase liquide peut réagir avec l'oxygène. Deux processus de transfert de masse se produisent au cours de l'interaction de la particule liquide et l'oxygène: le développement d'oxydes est dû à la réaction chimique entre la surface de la phase liquide et l'oxygène et à la diffusion de l'oxygène dans le liquide. Pendant le processus d'étalement des gouttelettes, la surface supérieure de particule écrasée est exposée à l'atmosphère riche en oxygène et est oxydée pendant le temps de solidification lorsque cette surface reste liquide. Le processus d'oxydation est semblable à celui mentionné précédemment pour l'oxydation en vol des

particules. La diffusion de l'oxygène peut également avoir lieu. Normalement, les particules écrasées s'oxydent aussi sur le substrat chauffé. La température de substrat joue un rôle important dans l'oxydation de particule écrasée. Une augmentation de cette température accélère la cinétique d'oxydation due à une augmentation de la teneur en chaleur de particule écrasée.

- La porosité est une caractéristique commune dans les revêtements élaborés par APS. En générale, il a été supposé qu'il existe trois types de porosités: des pores globulaires ou irréguliers causés par un contact imparfait des particules ou des particules partiellement fondues, des pores inter-lamellaires dues à l'emprisonnement du gaz et d'autres, ainsi que les fissures intra-lamellaires dues à relaxation de contrainte. En plus, l'entraînement de poussière, des saletés ou contaminants dans le dépôt provoque des pores supplémentaires.

Afin de pallier ces inconvénients, on fera appel aux autres projections.

### **I.3.2 Quelques techniques de recherches en vue de l'amélioration des caractéristiques des revêtements métalliques**

#### **I.3.2.1 Projection à la flamme supersonique (HVOF)**

La projection à la flamme supersonique (HVOF, High Velocity Oxy-Fuel) a été inventée par Browning qui a développé le procédé JET-KOTE [33]. Dans la projection HVOF, l'énergie nécessaire à la fusion et à l'accélération du produit d'apport est obtenue par la combustion d'un carburant sous forme gazeuse (propane, propylène, hydrogène, acétylène, gaz naturel) ou liquide (kérosène) et d'oxygène. Les gaz brûlés dans une chambre de combustion s'écoulent dans une buse où ils sont accélérés pour atteindre une vitesse supersonique en sortie de buse (Figure I.5). Les températures et les vitesses atteintes par la flamme permettent de fondre la poudre et de la projeter à grande vitesse sur le projectile. Cette technique se distingue par un meilleur accrochage des particules sur le substrat et une faible porosité des dépôts [34]. La relativement basse température (3000°C) amène des avantages pour certains matériaux, par exemple, moins de décarburation pour les poudres de carbures et moins d'oxydation pour les poudres métalliques. Ceci permet d'obtenir d'excellentes

propriétés mécaniques du revêtement: haute densité [35], forte adhérence [36], très bonne résistance à l'usure [37] ainsi qu'à la corrosion [38].

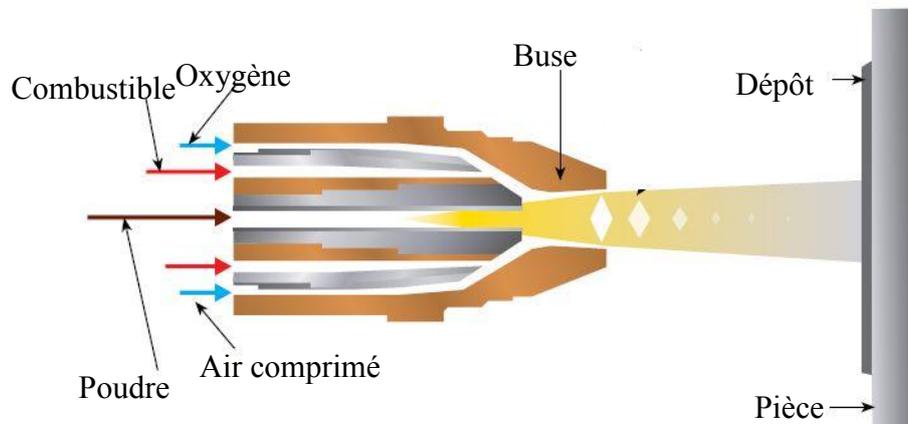


Figure I.5. Schéma du procédé de projection à la flamme supersonique (HVOF) [6].

Cependant, certaines limites peuvent apparaître avec des dépôts HVOF et notamment une forte élévation de la température dû subjectile.

### I.3.2.2 Projection à froid (GDCS)

Le principe de base du procédé de projection à froid ou “Gas Dynamic Cold Spray” (GDCS) consiste à accélérer un gaz à des vitesses supersoniques dans une buse du type “De Laval”. La poudre est introduite dans la partie haute pression (entre 10 et 30 bar) de la buse et projetée à l'état “non fondu” vers le substrat (Figure I.6). Le dépôt est constitué d'une superposition de particules ayant impacté le substrat à une température inférieure à la température de fusion ( $T_{\max} < 800^{\circ}\text{C}$ ), conservant ainsi un état pseudo solide. A une certaine vitesse (vitesse critique), caractéristique pour chaque matériau projeté, les particules forment un revêtement dense et adhérent. Pour cela les particules doivent subir une déformation plastique. Le choix des conditions de tir (température, pression et granulométrie des particules) est très important pour réaliser le dépôt à une température la plus basse possible ( $T < T_{\text{fusion}}$ ).

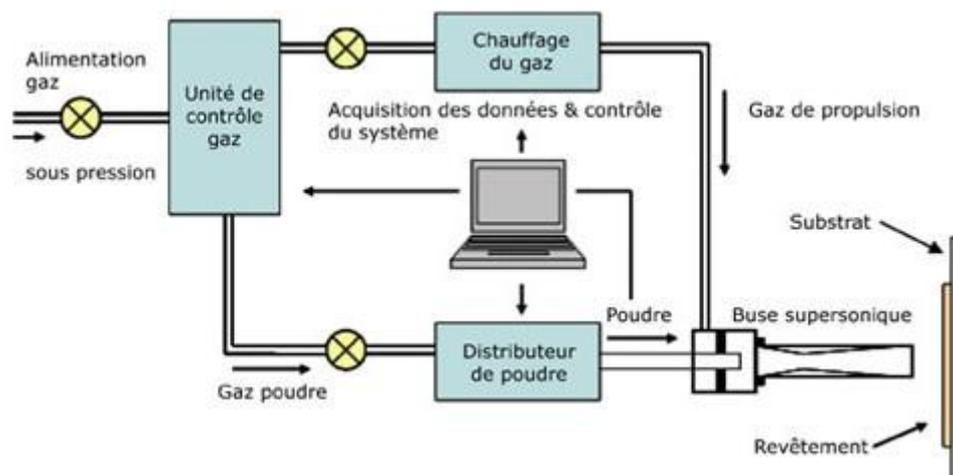


Figure I.6. Schéma de principe du système de projection à froid [6].

Le CGSM permet le dépôt de métaux, alliages, plastiques et composites sur une large variété de substrats (métalliques, céramiques, plastiques...), dans une large gamme d'épaisseur.

La formation d'un revêtement de particules dans l'état solide élimine ou minimise les effets nuisibles communs aux techniques traditionnelles de projection thermique, tels que l'oxydation à haute température, l'évaporation, la fusion, la cristallisation, les contraintes résiduelles, la libération de gaz, etc.

L'avantage majeur est la faible teneur en oxygène qui n'excède pas en général la teneur en oxygène de la poudre. De ce fait, les revêtements présentent une plus haute conductivité thermique et électrique et les poudres résiduelles peuvent être réutilisées.

La déformation plastique à l'impact provoque aussi une rupture des films superficiels (couches d'oxydes) et permet une instabilité structurelle entraînant une liaison métallurgique du dépôt avec le substrat au-dessus d'une vitesse critique [39]. D'ailleurs, seuls les matériaux suffisamment ductiles (métaux et polymères) sont déposables avec cette technique, alors que les matériaux fragiles (céramiques) ne peuvent être déposés que par co-projection avec un matériau ductile jouant le rôle de matrice dans laquelle s'insèrent les particules fragiles [40].

### I.3.2.3 Projection sous pression réduite

Pour éviter l'oxydation des matériaux projetés et améliorer d'autres propriétés, par exemple la densité, la projection plasma sous faible pression (LPPS, Low Pressure Plasma Spraying) et celle sous très faible pression (VLPPS, Very Low Pressure Plasma Spraying) ont été développées et commercialisées. Elles sont basées sur la technologie de projection thermique par plasma d'arc soufflé avec des conditions particuliers en termes de pression (généralement de 20 à 800 mbar pour le procédé LPPS [41-43] et de 1 à 10 mbar pour le procédé VLPPS) et de nature du milieu de protection (généralement argon). La [Figure I.7](#) présente le système VLPPS commercial fabriqué par Sulzer-Metco. Ce système peut être utilisé dans la gamme de pression du LPPS avec une distance de projection plus courte. Les pompes à vide peuvent couvrir des conditions de fonctionnement jusqu'à une pression de quelques mbar ou même moins.

La projection sous pression réduite et l'atmosphère contrôlée permettent d'éviter l'oxydation ou la contamination des poudres et des dépôts. Par ailleurs les propriétés du jet (sa longueur, son diamètre, sa densité, etc.) sont directement influencées par la pression régnant dans la chambre et ont un impact sur les caractéristiques des particules au niveau de leur vitesse, température ou encore trajectoire [44].

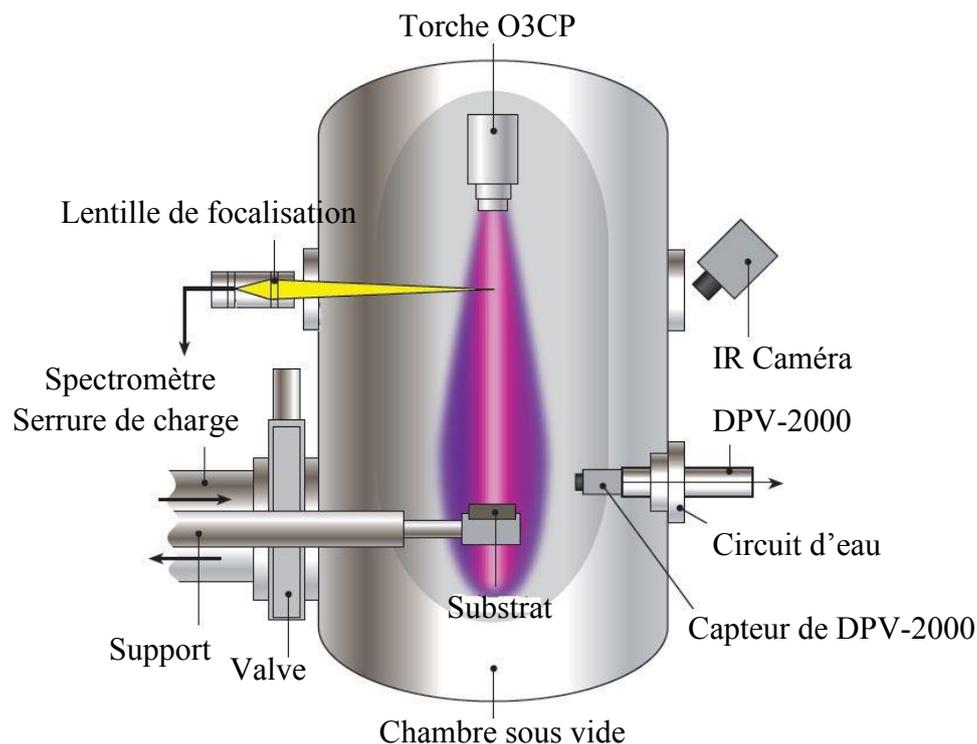


Figure I.7. Configuration du système VLPPS de Sulzer-Metco [45].

#### I.4 Revêtements céramiques élaborés par projection thermique

Les revêtements céramiques sont très utilisés pour les applications à haute température, d'isolation électrique, d'antifriction et anti-usure, etc. Mais il existe toujours certains défauts dans le dépôt céramique élaboré par la projection thermique, notamment, la porosité, la fissure, etc.

##### I.4.1 Formation de porosité

Pour les matériaux céramiques avec un point de fusion élevé, la projection APS est la méthode principale de préparation de dépôt. Lors de leur solidification, les particules fondues forment un réseau imparfait de lamelles qui génèrent un réseau de porosités interconnectées, anisotrope et tridimensionnel. C'est à dire les pores, les fissures inter-lamellaires et intra-lamellaires. Les pores tridimensionnels proviennent d'un écrasement insuffisant des particules ainsi que l'emprisonnement du gaz. Les fissures inter-lamellaires parallèles au plan des lamelles sont dues à des contacts hétérogènes

entre les lamelles par un mauvais mouillage du substrat ou de la lamelle inférieure. Les fissures intra-lamellaires, perpendiculaires au plan des lamelles, sont dues à la relaxation des contraintes résiduelles à cause de la fragilité du matériau. Ohmori et Li [46, 47], par une méthode d'électro-dépôt de cuivre, ont révélé la structure en couches de revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$  élaborés par APS (Figure I.8), où la partie blanche correspond au cuivre déposé dans les pores du revêtement. Le revêtement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a une structure similaire à celle de briques, les particules plates empilées formant la structure en couches du revêtement. Une zone limitée entre les particules plates montre le réseau de pores interconnectés. Il existe également un grand nombre de fissures verticales. Elles sont aussi interconnectées. Finalement cette porosité détermine les propriétés mécaniques et physiques [47-49].

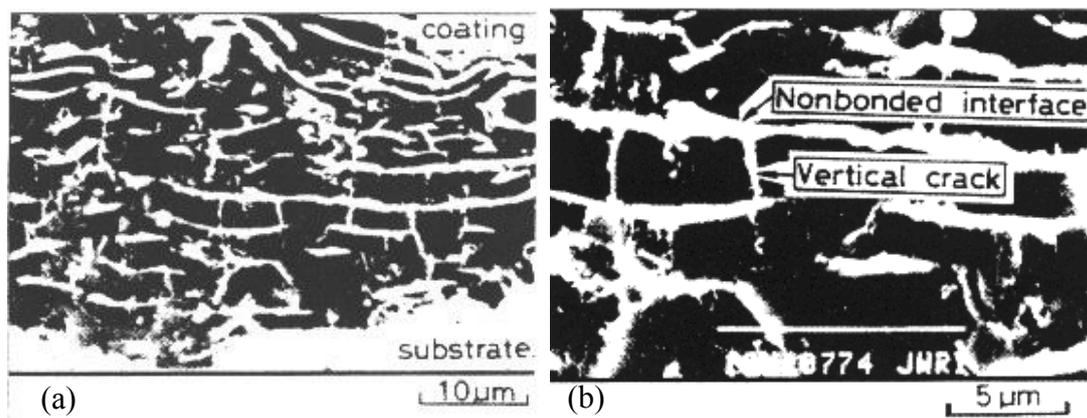


Figure I.8. (a) la structure lamellaire de revêtement (b) les interfaces non liées et les fissures verticales [46, 47].

#### I.4.2 Adhérence

L'adhérence du revêtement céramique au substrat est probablement le paramètre le plus important à considérer pour les applications mécaniques de matériaux revêtus par projection thermique. De nombreuses expériences [48, 50, 51] ont montré que l'échec de revêtements céramiques peut se produire facilement aux interfaces dans le système de revêtement/substrat en raison de la grande différence de coefficient de dilatation thermique entre le revêtement céramique et le substrat métallique et de la présence de poussière, des saletés ou contaminants sur le substrat; par conséquent le revêtement se

décolle en service ce qui conduit à une exposition directe de la surface du substrat à l'environnement d'exploitation. Ainsi, l'adhésion devient l'une des propriétés les plus importantes et de nombreuses recherches ont été effectuées pour améliorer l'adhérence des revêtements céramiques.

Alors que les mécanismes d'adhésion peuvent mettre en jeu de la diffusion, des forces électrostatiques, voire des liaisons chimiques, la projection thermique ne fait apparaître majoritairement qu'un accrochage mécanique. Cette adhésion mécanique dépend de l'état des surfaces de contact: l'adhérence croît de façon quasi-linéaire avec la rugosité de la surface jusqu'à une certaine limite. Pour obtenir un accrochage maximal, il faut donc traiter préalablement la surface de la pièce à revêtir de manière à créer une forte rugosité. Généralement les substrats à revêtir sont dégraissés à l'aide de solvants non chlorés (acétone et éthanol) puis sablés avec de l'alumine de type corindon. Un autre facteur semble influencer aussi l'accrochage mécanique des particules sur le substrat et donc l'adhérence du dépôt: la température. En effet, une augmentation de la température du substrat conduit à un meilleur mouillage donc à une meilleure adhérence des dépôts [52]. Mais plusieurs phénomènes négatifs dû à l'échauffement de pièces doivent aussi être notés, par exemple, l'oxydation de la surface ou la déformation du substrat.

### **I.4.3 Contrainte résiduelle**

Dans les processus de projection thermique, les contraintes résiduelles proviennent principalement de deux sources différentes [53, 54]: (i) contraction des particules projetées au cours de la solidification (processus de refroidissement primaire) et (ii) des différences de coefficient de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat (processus de refroidissement secondaire).

La première source est le refroidissement rapide à laquelle les particules sont soumises, i.e., un processus de refroidissement qui commence à partir de la température de fusion et chute à la température atteinte par le substrat pendant le processus de dépôt (refroidissement primaire). Ces contraintes sont appelées «contraintes de trempe» ou «contraintes intrinsèques». La seconde source est provoquée par la différence de

coefficients de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat, ce qui conduit aux contraintes résiduelles induites par le décalage de la contraction thermique lors du processus de refroidissement de la température du processus (température moyenne atteinte par le système de revêtement/substrat après dépôt) à la température ambiante. Quand les matériaux céramiques sont projetés sur des substrats métalliques, surtout lorsque la température de la pièce est trop haute pendant le processus de dépôt, il est facile de produire une contrainte thermique.

La projection thermique présente donc certaines limitations qui peuvent sérieusement altérer la durée de vie des dépôts utilisés lorsqu'une grande résistance mécanique et/ou chimique est requise. Il s'avère donc nécessaire de trouver des solutions pour corriger ces problèmes.

## **I.5 Projection de glace carbonique**

### **I.5.1 Propriétés de dioxyde de carbone**

Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) est un gaz inodore, incolore et non toxique. En outre, il est électriquement non conducteur, chimiquement inerte, non inflammable et bactériostatique [55, 56]. Les caractéristiques spécifiques de  $\text{CO}_2$  peuvent être observées sur le diagramme de phase (Figure I.9). Le dioxyde de carbone ne peut être que à l'état gazeux ou à l'état solide à la pression atmosphérique, où l'état solide est désigné comme la neige de  $\text{CO}_2$  ou la glace carbonique (ou glace sèche). Le changement de phase de l'état solide à l'état gazeux se passe directement par la sublimation. Cette propriété est un avantage majeur de ces procédés de projection, parce qu'il n'y a rien supplémentaire à éliminer.

D'une part, le dioxyde de carbone n'est pas toxique, mais d'autre part, il remplace l'oxygène portant le risque d'asphyxie en particulier dans les endroits clos. A une concentration de  $\text{CO}_2$  de 3-5 vol.%, la fréquence cardiaque et la respiration peut être affectée et il peut causer des étourdissements et des maux de tête. A une concentration de plus de 7 vol.%, il peut provoquer une perte de conscience et à la concentration croissante il peut conduire à la mort [56].

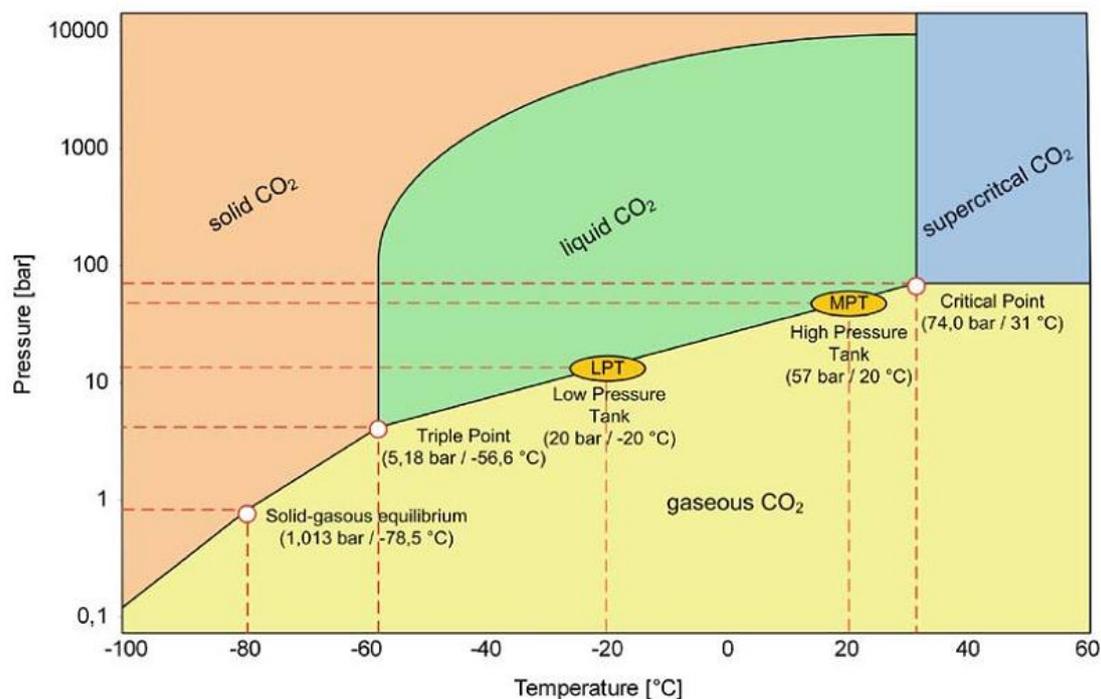


Figure I.9. Diagramme de phase de dioxyde de carbone [56].

Un tiers de dioxyde de carbone, qui est utilisé dans l'industrie et aussi pour la projection de glace sèche, est produit à partir de sources naturelles. Les deux tiers restants sont un sous-produit de processus chimiques. La production de dioxyde de carbone par la combustion de combustibles fossiles était une pratique courante jusqu'aux années 1970 [57]. Le dioxyde de carbone pour des applications techniques n'est pas fabriqué par cette voie, ce qu'on utilise pour la plupart d'applications industrielles est le CO<sub>2</sub> déjà existé dans la nature. Ceci signifie que le processus est neutre pour l'environnement. Ainsi, l'utilisation du CO<sub>2</sub> comme l'agent de projection est une étape bénéfique entre la production et la libération de CO<sub>2</sub> et donc il n'a aucune incidence supplémentaire sur le réchauffement climatique.

### I.5.2 Principe de la projection de glace carbonique

La projection de glace carbonique est un procédé d'accélération de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) solide (dit glace sèche ou glace carbonique) sous la forme de pelletes par de l'air comprimé sous pression élevée (Figure I.10) [58]. Le gaz propulsif passe à l'intérieur d'une buse possédant une section convergente et une section divergente

(dite buse de Laval) de manière à obtenir une forte vitesse d'écoulement en sortie de buse. Le convergent et les zones de la gorge ont une section transversale circulaire, tandis que la zone divergente présente une section transversale rectangulaire. Le dispositif d'alimentation en  $\text{CO}_2$  solide est placé au début de la zone convergente sous un angle de  $30^\circ$  par rapport à l'axe de buse. Les pelletes de  $\text{CO}_2$  (température de  $-78,58^\circ\text{C}$ ) sont entraînés sous une pression négative par le gaz porteur et entrent dans l'écoulement de la buse de Laval. Le fonctionnement général est similaire au sablage, ou au grenailage où une matière sous forme pulvérulente est accélérée dans un flux d'air comprimé sur une surface à préparer.



Figure I.10. Schéma du procédé de production des pelletes de  $\text{CO}_2$  et de projection de glace carbonique [59].

Le fondement de production de l'agent de projection est le  $\text{CO}_2$  liquide qui peut être obtenu en tant que sous-produit de nombreux processus industriels, voire comme produit naturel volcanique. La neige carbonique se développe par détente du dioxyde de carbone à une pression de 1 bar à la température de  $-78,5^\circ\text{C}$  [60]. Cette neige est ensuite pressée sous forme d'un diamètre typique de 3 mm et de longueur de 5-15 mm. Ces pelletes sont non-toxiques, et à la fois peu coûteux et faciles à stocker sur les lieux de travail. Les pelletes de  $\text{CO}_2$  ont une dureté de 2-3 Mohs [61]. En raison de cette faible dureté par rapport aux autres agents de grenailage tels que le corindon, les paramètres de traitement des substrats peuvent être choisis de façon à ce qu'aucun dommage de surface n'intervient. Par ailleurs, les pelletes de  $\text{CO}_2$  ne sont pas

corrosifs.

### I.5.3 Applications actuelles

La projection de glace sèche est largement appliquée dans le domaine du nettoyage de pièces délicates, le nettoyage et la décontamination des centrales nucléaires, des fuselages d'avions, l'industrie maritime et ferroviaire, l'enlèvement de la rouille et même des peintures, ainsi que l'élimination des résines et des huiles [58, 62-64].

Le mécanisme d'action est basé sur une combinaison d'effets thermique, mécanique et d'expansion [63]. Lors de leur impact, les pelletes de CO<sub>2</sub> avec une température de -78,58°C conduisent à un refroidissement instantané (Figure I.11). Cela conduit d'une part à une fragilisation et à la contraction des contaminations avec développement de fissures. D'autre part les pelletes de CO<sub>2</sub> se subliment et leur passage direct de l'état solide à gazeux, entraîne une expansion de volume instantané d'env. 600-800 fois [58, 64]. Les couches de contamination se détachent partiellement du substrat après le dépassement de l'énergie adhésive en raison des différences de coefficients de dilatation thermique. Les fragments détachés sont éliminés par l'effet mécanique résultant de l'énergie cinétique des pastilles de glace sèche et de l'écoulement de l'air comprimé. L'effet thermique est considéré comme contribuant à 60% du processus d'élimination, tandis que les 40% restants résultent de la sublimation et de l'énergie cinétique [63].

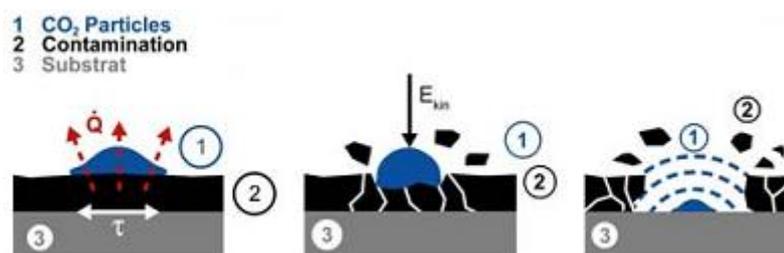


Figure I.11. Mécanismes d'action de projection de glace carbonique [58].

### I.5.4 Intérêts potentiels de la projection de glace carbonique pendant le procédé de projection thermique

Comme mentionné ci-dessus, le dépôt élaboré avec APS présente toujours certains

défauts, provenant de surchauffe des pièces en projection, d'entraînement de poussière dans le plasma et ensuite dans le dépôt, des saletés ou suies sur le substrat etc. Pour cela, il est intéressant de «nettoyer» la pièce simultanément avec la projection plasma. L'air comprimé, CO<sub>2</sub> liquide, même N<sub>2</sub> liquide sont utilisés industriellement pour ce fait. Mais ces médias sont efficace pour refroidir les pièces et n'ont pas un effet mécanique.

L'idée d'utilisation de projection de CO<sub>2</sub> solide en projection est de profiter non seulement l'efficacité de refroidissement mais aussi l'effet mécanique ; comme un grenailage.

On pense que la projection de glace sèche peut potentiellement nettoyer la surface du substrat, refroidir efficacement la pièce pendant la projection, réduire l'oxyde et la porosité, et voire d'améliorer l'adhérence, de réduire la pollution dans la cabine, etc.

## **I.6 Objectifs de la thèse**

La projection de glace sèche pendant la projection plasma a été initialisée par la société Snecma, mais il y a peu de publication. Les effets propices sont vérifiés sur certains matériaux mais peu de détail théorique a été révélé. Par conséquent, une étude systématique sur ce sujet est nécessaire.

Cette thèse a donc pour le but d'étudier l'effet de projection de glace sèche en projection plasma et d'investiguer le mécanisme de cet effet.

Les travaux de la thèse sont divisés en plusieurs parties:

- Étude de la buse de projection de glace carbonique. La vitesse de pelletes joue un rôle très important dans le procédé. Pour étudier l'effet de la vitesse d'impact des pelletes, il est nécessaire d'étudier la forme de la buse. Le logiciel FLUENT a été utilisé pour cette partie du travail.
- Examen des caractéristiques des revêtements métalliques après l'application de la projection de glace carbonique. Concernant les revêtements d'acier inoxydable, une faible porosité et un faible taux d'oxydation sont très importants pour une application de résistance à la corrosion. Il est aussi communément admis que la qualité des revêtements MCrAlY déposés par APS est faible en raison de

l'oxydation partielle. Par conséquent, l'acier et l'alliage CoNiCrAlY et l'aluminium, un élément très oxydable ont été choisis pour étudier l'effet de la projection de glace carbonique sur le contrôle du taux d'oxydation des dépôts.

- Examen des caractéristiques de revêtements céramiques produits avec l'application de la projection de glace carbonique. Parmi les revêtements céramiques, l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est un matériau typique avec des applications dans le textile, l'électronique, l'aérospatiale et de nombreux autres domaines en raison de ses propriétés diélectriques, et de résistance à l'usure. Des revêtements d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et de barrières thermiques ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) ont aussi été considérés.
- Étude des mécanismes d'action de la glace carbonique au cours de la projection thermique. Les changements dans le caractère du substrat brut, sablé ou poli, la morphologie des particules écrasées métalliques et céramiques et le niveau des contraintes résiduelles ont été déterminés pour tenter de déterminer le rôle précis de la glace sèche pendant la projection thermique.

**Références bibliographiques du chapitre I**

- [1] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Projection\\_thermique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Projection_thermique)
- [2] <http://www.tcpp.fr>
- [3] C.V Pan, X.R. Xu, Microstructural characteristics in plasma sprayed functionally graded ZrO<sub>2</sub>/NiCrAl coatings, *Surf. Coat. Technol.* 162 (2003) 194-201.
- [4] P. Diaz, M.J. Edirisinghe, B. Ralph, Microstructural changes and phase transformations in a plasma-sprayed zirconia-yttria-titania thermal barrier coating, *Surf. Coat. Technol.* 82 (1996) 284-290.
- [5] K. Ramachandran, V. Selvarajan, P.V. Ananthapadmanabhan, K.P. Sreekumar, Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and alumina–titania coatings, *Thin Solid Films* 315 (1998) 144-152.
- [6] <http://www.advanced-coating.com>
- [7] G. Laroche. Les plasmas dans l'industrie, DOPEE 85, Electricité de France, 1991.
- [8] C.J. Li, B. Sun, Effects of spray parameters on the microstructure and property of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings sprayed by a low power plasma torch with a novel hollow cathode, *Thin Solid Films* 450 (2004) 282-289.
- [9] C. Tekmen, Y. Tsunekawa, M. Okumiya, Effect of plasma spray parameters on in-flight particle characteristics and in-situ alumina formation, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 223-228.
- [10] O. Sarikaya, Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process, *Surf. Coat. Technol.* 190 (2005) 388-393.
- [11] C.J. Li, C.X. Li, M. Wang, Effect of spray parameters on the electrical conductivity of plasma-sprayed La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> coating for the cathode of SOFCs, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 278-282.
- [12] A. Kucuk, C.C. Berndt, U. Senturk, R.S. Lima, Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: Four point bend test, *Mater. Sci. Eng. A*, 284 (2000) 29-40.

- [13] A. Kucuk, C.C. Berndt, U. Senturk, R.S. Lima, Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. II: Acoustic emission response, *Mater. Sci. Eng. A*, 284 (2000) 41-50.
- [14] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, Spray parameters and particle behavior relationships during plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 2 (1993) 79-91.
- [15] S. Guessasma, G. Montavon, and C. Coddet, Modeling of the APS plasma spray process using artificial neural networks: basis, requirements and an example, *Comput. Mater. Sci.* 29 (2004) 315-333.
- [16] F. Azarmi, T.W. Coyle, and J. Mostaghimi, Optimization of atmospheric plasma spray process parameters using a design of experiment for alloy 625 coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 144-155.
- [17] S. Sampath, X. Jiang, A. Kulkarni, J. Matejcek, D.L. Gilmore, and R.A. Neiser, Development of Process Maps for Plasma Spray: Case Study for Molybdenum, *Mater. Sci. Eng. A*, 348 (2003) 54-66.
- [18] J.F. Li, H.L. Liao, C.X. Ding, C. Coddet, Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments, *Mater. Process. Technol.*, 160 (2005) 34-42.
- [19] S. Deshpande, S. Sampath, H. Zhang, Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings—Case study for Ni–Al, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5395-5406.
- [20] V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, Effect of oxidation on droplet flattening and splat-substrate interaction in thermal spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 8 (1999) 523-530.
- [21] K. Volenik, V. Novak, J. Dubsy, P. Chraska, K. Neufuss, Properties of Alloy Steel Coatings Oxidized During Plasma Spraying, *Mater. Sci. Eng. A*, 234-236 (1997) 493-496.
- [22] M.P. Planche, H.L. Liao, C. Coddet, Oxidation control in atmospheric plasma spraying coating, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 69-76.
- [23] C. Coddet, On the use of auxiliary systems during thermal spraying, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1969-1974.

- [24] C. Tekmen, Y. Tsunekawa, M. Okumiya, Effect of plasma spray parameters on in-flight particle characteristics and in-situ alumina formation, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 223-228.
- [25] Y. Takeshita, T. Sawada, T. Handa, Y. Watanuki, T. Kudo, Influence of air-cooling time on physical properties of thermoplastic polyester powder coatings, *Prog Org Coat* 75 (2012) 584-589.
- [26] M. Ducos, L. Bertamini, S. Sturlese, 9th ITSC, Orlando (Florida USA), 1992, pp 499-503.
- [27] H.D. Steffens, Z. Babiak, M. Gramlich, Some aspects of thick thermal barrier coating lifetime prolongation, *J. Therm. Spray Technol.* 8(1999) 517-522.
- [28] V. Gourlaouen, B. Hansz, F. Remy, C. Coddet, CO<sub>2</sub> cooling in thermal spraying, 15<sup>th</sup> ITSC, Nice (France), 1998, pp 1293-1297.
- [29] Z. Zurecki, R. Ghosh, T. Mebrahtu, M.J. Thayer, S.R. Stringer, Automated substrate cooling system for HVOF coating operations, ITSC, Maastricht (The Netherlands) 2008, pp 9-14.
- [30] Miguel R.O. Panão, António L.N. Moreira, Intermittent spray cooling: A new technology for controlling surface temperature, *International Journal of Heat and Fluid Flow* 30 (2009) 117-130
- [31] Yamina Mebdoua, Etude Numérique des Phénomènes Thermiques Contrôlant la Solidification d'une Lamelle en Projection Thermique: Application à la Formation du Dépôt. Thèse de l'Université de Limoges (2008).
- [32] S. Sampath, H.Herman, Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition, *J. Therm. Spray Technol.* 5(4) (1996) 445-456.
- [33] H. Keye, Characteristics of coatings produced by high velocity flame spraying, 12<sup>th</sup> ITSC, Londres, 1989 pp. 24, 1-9.
- [34] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons Ltd. (2008).
- [35] Manpreet Kaur, Harpreet Singh, Satya Prakash, High-Temperature Corrosion Studies of HVOF-Sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr Coating on SAE-347H Boiler Steel, *J. Therm. Spray Technol.* 18 (2009) 619-632.

- [36] Christophe Lyphout, Per Nylén, Lars Östergren, Relationships Between Process Parameters, Microstructure, and Adhesion Strength of HVOF Sprayed IN718 Coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 76-82
- [37] R.S. Lima, C. Moreau, B. R. Marple, HVOF-Sprayed Coatings Engineered from Mixtures of Nanostructured and Submicron Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Powders: An Enhanced Wear Performance, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 866-872.
- [38] B. Wielage, A. Wank, H. Pokhmurska, T. Grund, C. Rupprecht, G. Reisel, E. Friesen, Development and trends in HVOF spraying technology, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2032-2037.
- [39] F. Raletz, Contribution au développement d'un procédé de projection dynamique à froid (P.D.F.) pour la réalisation de dépôts de nickel. Thèse de l'Université de Limoges (2005).
- [40] B. Jodoin, P. Richer, G. Bérubé, L. Ajdelsztajn, A. Erdi-Betchi, M. Yandouzi, Pulsed-Gas Dynamic Spraying: Process analysis, development and selected coating examples, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7544-7551.
- [41] A. Refke, G. Barbezat, J.L. Dorier, M. Gindrat, Ch. Hollenstein, Characterization of LPPS processes under various spray conditions for potential applications, *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology*, (Ed.) C. Moreau and B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 581-588.
- [42] Elizabeth J. Young, U, Eli Mateeva, John J. Moore, Brajendra Mishra, Michael Lochb, Low pressure plasma spray coatings, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 788-792.
- [43] W. Cai, H. Liu, A. Sickinger, E. Muehlberger, D. Bailey, and E.J. Lavernla, Low-Pressure Plasma Deposition of Tungsten, *J. Therm. Spray Technol.* 3(2) (1994) 135-141.
- [44] A. Refke, M. Gindrat, K. von Niessen, R. Damani, LPPS Th in Film: A Hybrid Coating Technology between Thermal Spray and PVD for Functional Thin Coatings and Large Area Applications, *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, pp. 705-710.

- [45] L. Zhu, Etude de la projection thermique à la torche à plasma sous très faible pression (in French). Thèse de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (2011).
- [46] A. Ohmori, C.J. Li, Quantitative characterization of the structure of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating by using copper electroplating, *Thin Solid Films* 201 (1991) 241-252.
- [47] C.J. Li, A. Ohmori, Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits, *J Therm Spray Technol* 11 (2002) 365-374.
- [48] A. Ohmori, C.J. Li, Y. Arata, Influence of plasma spray conditions on the structure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings, *Trans Jpn Weld Res Inst* 19 (1990) 259-270.
- [49] A. Ohmori, C.J. Li, Y. Arata, Structure of plasma-sprayed alumina coatings revealed by using copper electroplating//Bernecki TF. Proceedings of the 4th National Thermal Spray Conference. Pittsburgh: ASM International, 1991, 105-113.
- [50] C.J. Li, W.Z. Wang, H. Yong, Dependency of fracture toughness of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings on lamellar structure, *J. Therm. Spray Technol.* 13 (2003) 425-431.
- [51] S. Costil, S. Lukat, C. Verdy, C. Coddet, Influence of the surface state on the adherence of the coating: case of an alumina coating plasma sprayed on SiC composites, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 68-75.
- [52] V. Pershin, M. Lufitha, S. Chandra, J. Mostaghimi, Effect of Substrate Temperature on Adhesion Strength of Plasma-Sprayed Nickel Coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 12 (2003) 370-376.
- [53] S. Kuroda, T.W. Clyne, The quenching stress in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films* 200 (1991) 49-66.
- [54] T. W. Clyne and S.C. Gill, Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: A review of recent work, *J. Therm. Spray Technol.* 5 (1996) 401-418.
- [55] Book: Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, edited by Michele Aresta. Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (ISBN: 978-3-527-32475-0).
- [56] [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_dioxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide).

- [57] E. Uhlmann, M. Kretzschmar, F. Elbing, V. Mihotovic, Deburring with CO<sub>2</sub> snow blasting, J.C. Aurich, D. Dornfeld (eds.), Burrs-Analysis, Control and Removal, DOI 10.1007/978-3-642-00568-8\_19, (2010) 181-187.
- [58] E. Uhlmann, A.E. Mernissi, Pre-treatment by dry ice blasting for adhesive bonding. *Prod. Eng. Res. Devel.* 2 (2008) 133-138.
- [59] <http://www.hmrexpert.com>.
- [60] R. Steiner, Carbon dioxide's expanding role, *Chem. Eng.*, 100 (1993) 114.
- [61] F. Elbinga, N. Anagreh, L. Dorn, E. Uhlmann, Dry ice blasting as pretreatment of aluminum surfaces to improve the adhesive strength of aluminum bonding joints, *Int. J. Adhes. Adhes.* 23 (2003) 69-79.
- [62] T. Donnelly, Dry ice blasting: a new technology for corebox cleaning, *Modern Casting*, 81 (1991) 30.
- [63] G. Spur, E. Uhlmann, F. Elbing, Dry-ice blasting for cleaning: process, optimization and application, *Wear*, 233-235 (1999) 402-411.
- [64] S. Stratford, Dry ice blasting for paint stripping and surface preparation, *Metal Finishing*, 100 (2002) 554-560.

**Chapitre II.**  
**Présentation des**  
**moyens expérimentaux**  
**et des techniques de**  
**modélisation**



## Chapitre II. Présentation des moyens expérimentaux et des techniques de modélisation

*Ce deuxième chapitre est divisé en six parties. Tout d'abord, les images MEB et les diagrammes de distributions granulométriques des poudres sont présentés pour les matériaux utilisés par la suite. Dans les deuxième et troisième parties, les équipements utilisés pour la projection plasma atmosphérique et la projection de glace carbonique sont détaillés. Enfin, les dernières parties présentent les méthodes de mesure, les techniques d'étude de structure et des propriétés, ainsi que les outils logiciels utilisés pour la modélisation du pistolet de projection de glace carbonique.*

### II.1 Matériaux utilisés

Puisqu'il s'agit de la première thèse sur ce sujet, on a tenté de considérer plusieurs matériaux, pour voir les effets sur le type de matériaux. Les matériaux métalliques et de céramiques couramment utilisés ont été choisis.

#### II.1.1 Matériaux métalliques

Trois poudres disponibles commercialement ont été choisies comme matériaux métalliques dans cette étude: acier (Amdry XPT 512), CoNiCrAlY (Amdry 9951) et aluminium pur (Metco 54 NS-1).

La [Figure II.1](#) présente les images MEB et les distributions granulométriques mesurées par un système commercial MASTERSIZER 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK), pour les trois poudres métalliques et le [Tableau II.1](#) récapitule les informations. Les trois poudres présentent une forme sphérique. Les valeurs du diamètre médian  $d(0,5)$  des particules d'acier, de CoNiCrAlY et d'aluminium ont été mesurées à 25,60, 21,80, et 63,57  $\mu\text{m}$ .

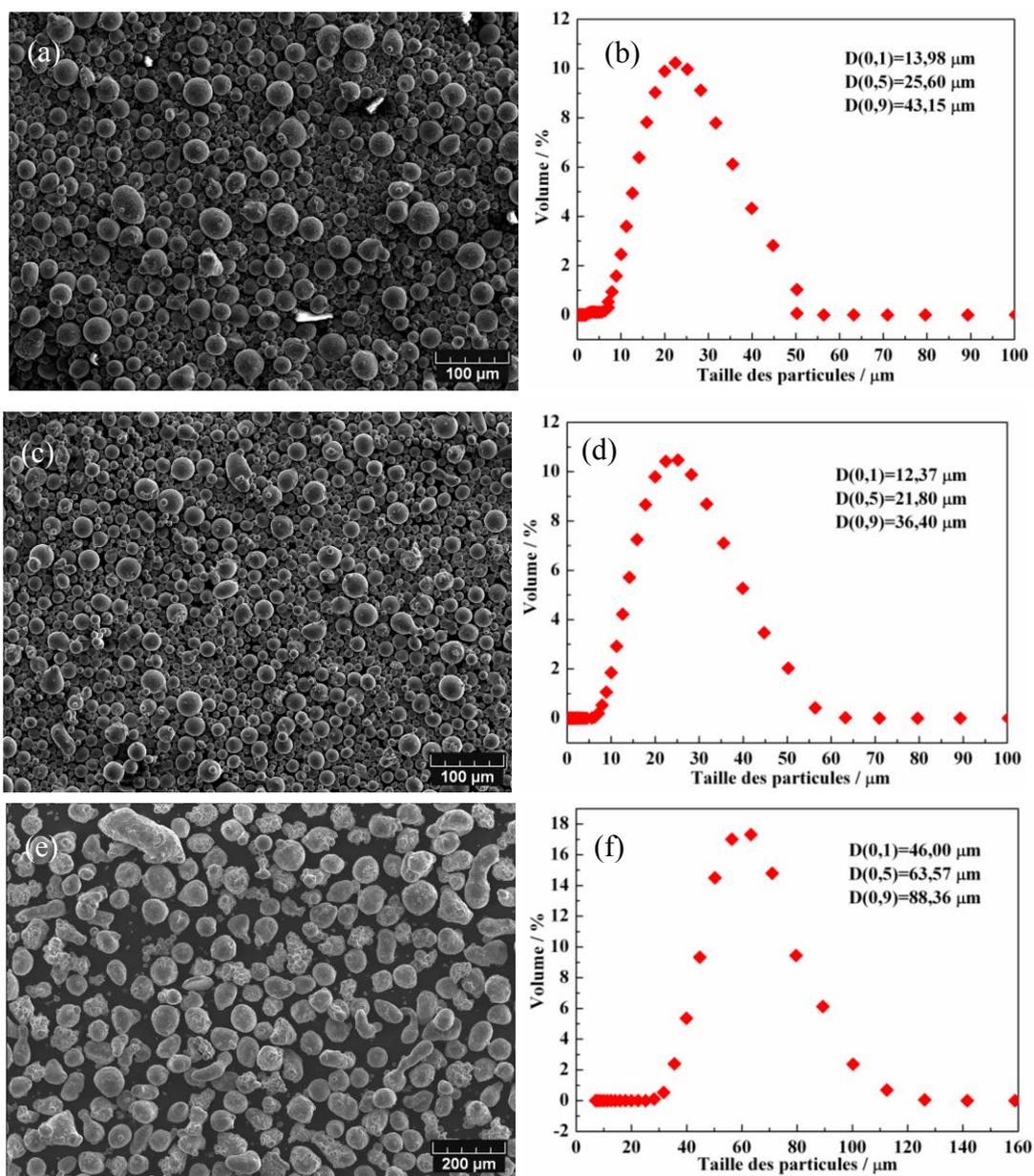


Figure II.1. Images MEB et distributions granulométriques des trois poudres métalliques: (a)-(b) acier, (c)-(d) CoNiCrAlY et (e)-(f) aluminium.

Tableau II.1. Données concernant les trois poudres métalliques.

Nature	Fabricant (Référence)	Forme	Compositions	Diamètre moyen $d(0,5)$ ; $\mu\text{m}$
Acier	Sulzer-Metco (Amdry XPT 512)	sphérique	Fe-1,4Cr-1,4Mn- 1,2C	25,60
CoNiCrAlY	Sulzer-Metco (Amdry 9951)	sphérique	Co-32Ni-21Cr- 8Al-0,5Y	21,80
Aluminium	Sulzer-Metco (Mecto 54NS-1)	sphérique	Al 99%	63,57

### II.1.2 Matériaux céramiques

Trois poudres disponibles commercialement ont également été choisies dans cette étude: l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Medipure 13/08), l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Amdry 6410) et la zircone stabilisée à l'yttrine ( $\text{ZrO}_2$ -8wt.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Plasmatex 1086).

La [Figure II.2](#) présente les images MEB et les distributions granulométriques pour les trois poudres céramiques et le [Tableau II.2](#) liste les données correspondantes ces trois poudres présentent une forme irrégulière. Les valeurs du diamètre médian  $d(0,5)$  des particules  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 8YSZ ont été mesurées à 34,28, 35,24, et 31,08  $\mu\text{m}$ .

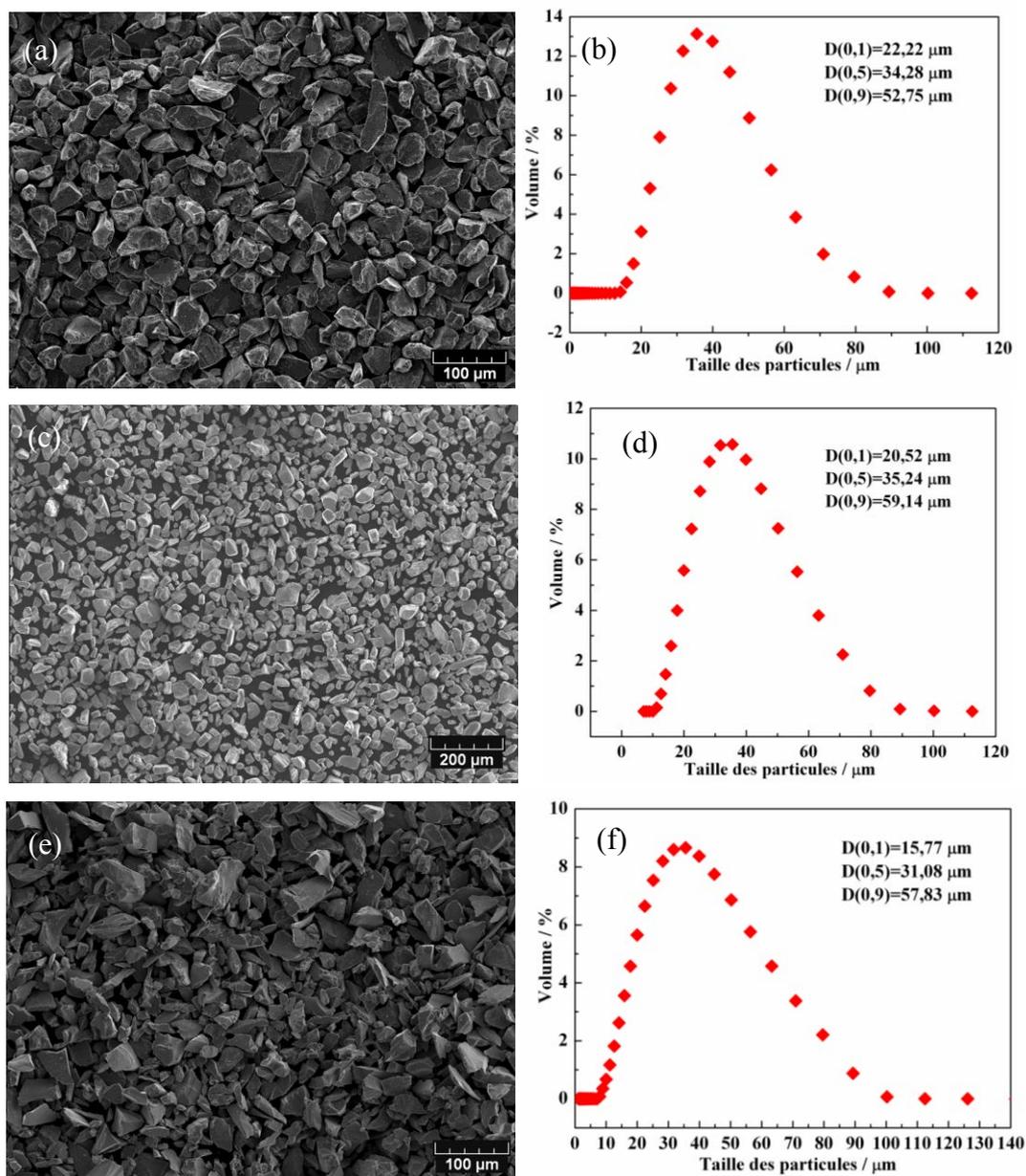


Figure II.2. Images MEB et distributions granulométriques de trois poudres céramiques: (a)-(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)-(d)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et (e)-(f) 8YSZ.

Tableau II.2. Données concernant les trois poudres céramiques.

Nature	Fabricant (Référence)	Forme	Diamètre moyen $d(0,5)$ ; $\mu\text{m}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Medipure (13/08)	irrégulière	34,28
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Sulzer-Metco (Amdry 6410)	irrégulière	35,24
8YSZ	Sulzer-Metco (Plasmatex 1086)	irrégulière	31,08

### II.1.3 Procédures de préparation des substrats

Des plaques rectangulaires de dimensions 60×34×2 mm en acier inoxydable (316L) et aluminium ont été utilisées comme substrats pour préparer des revêtements. De plus, des substrats en forme de disques ( $\Phi 25$ ) en acier 25CrMo4 et aluminium 1050 ont été utilisés pour les essais de traction permettant la réalisation des mesures d'adhérence.

Ces substrats ont été dégraissés par immersion dans une cuve à ultrasons contenant de l'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) et ensuite sablés au corindon blanc à une pression de 2 bars pour les substrats d'acier et de 1,5 bar pour le substrat d'aluminium, de sorte à obtenir une surface propre et rugueuse à revêtir permettant d'augmenter l'ancrage mécanique du dépôt sur le substrat.

## II.2 Elaboration des dépôts

### II.2.1 Paramètres d'élaboration des dépôts métalliques

La projection APS a été effectuée sous atmosphère ambiante à l'aide de torches Sulzer Metco F4 en utilisant les paramètres de projection spécifiés dans le [Tableau II.3](#). Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon de diamètre 200 mm animé d'une vitesse de rotation constante (120 tr/min). La torche balaye verticalement avec une vitesse de 12 mm/s (pas de balayage de 6 mm). La [Figure II.3](#) présente une photo de l'installation de projection plasma atmosphérique.

Tableau II.3. Paramètres de projection retenus pour les trois dépôts métalliques.

Paramètres/Unité	CoNiCrAlY	Acier	Al
Intensité du courant d'arc /A	600	600	550
Tension /V	66,9	67,8	61,5
Débit d'argon / SLPM	60	60	55
Débit d'hydrogène /SLPM	11	9	6
Distance torche/pièce /mm	115	115	115
Diamètre de l'injecteur de poudre /mm	1,8	1,8	1,8
Position de l'injecteur de poudre par rapport à l'axe de la torche /mm	6	6	6
Débit du gaz porteur de poudre /SLPM	2,0	2,0	3,5
Débit de poudre /g.min <sup>-1</sup>	43,8	51,3	16,8

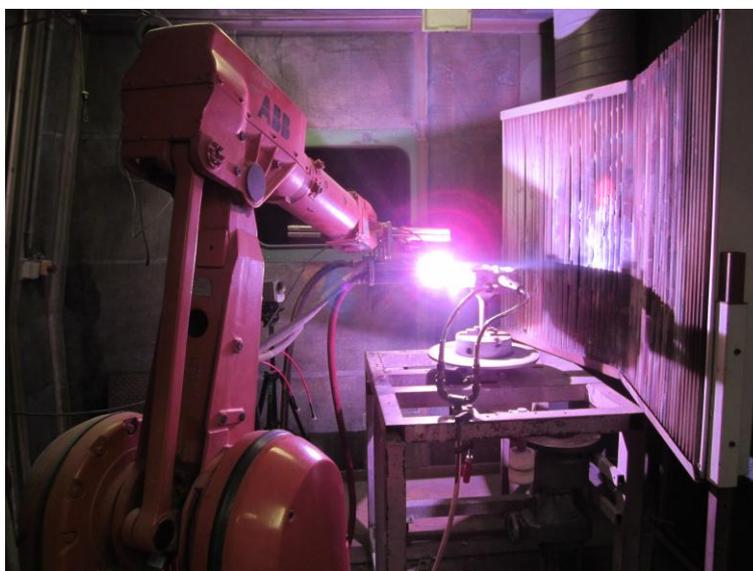


Figure II.3. Photo d'installation de projection plasma atmosphérique.

### II.2.2 Paramètres d'élaboration des dépôts céramiques

Pour les trois dépôts céramiques, la projection est également effectuée sous

atmosphère ambiante à l'aide d'une torche Sulzer-Metco F4. Les paramètres de projection sélectionnés sont répertoriés dans le [Tableau II.4](#).

Tableau II.4. Paramètres de projection retenus pour les trois dépôts céramiques.

Paramètres/Unité	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	YSZ
Intensité du courant d'arc /A	630	630	630
Tension /V	65,0	68,0	65,0
Débit d'argon / SLPM	30	32	30
Débit d'hydrogène /SLPM	11	12	11
Distance torche/pièce /mm	115	115	115
Diamètre de l'injecteur de poudre /mm	1,8	1,8	1,8
Position de l'injecteur de poudre par rapport à l'axe de la torche /mm	6	6	6
Débit du gaz porteur de poudre / SLPM	3,0	3,4	3,0
Débit de poudre /g.min <sup>-1</sup>	26,9	34,7	29,2

Les échantillons sont également placés sur un porte-échantillon de diamètre 200 mm animé d'une vitesse de rotation constante (120 tr/min). La torche balaye verticalement avec un pas de balayage de 6 mm.

## **II.3 Paramètres de la projection de la glace carbonique**

### **II.3.1 Des paramètres**

Les projections de glace carbonique ont été effectués avec un dispositif mobile (ic4000 system, HMRExpert, France), qui comprend une buse de Laval (dimension de sortie rectangulaire de 9×40 mm), un régulateur de débit massique actionné par un moteur pneumatique, un réservoir et une alimentation en air comprimé ([Figure II.4](#)). Ce système comporte six niveaux de débit massique de pelletes de CO<sub>2</sub> ([Tableau II.5](#)).

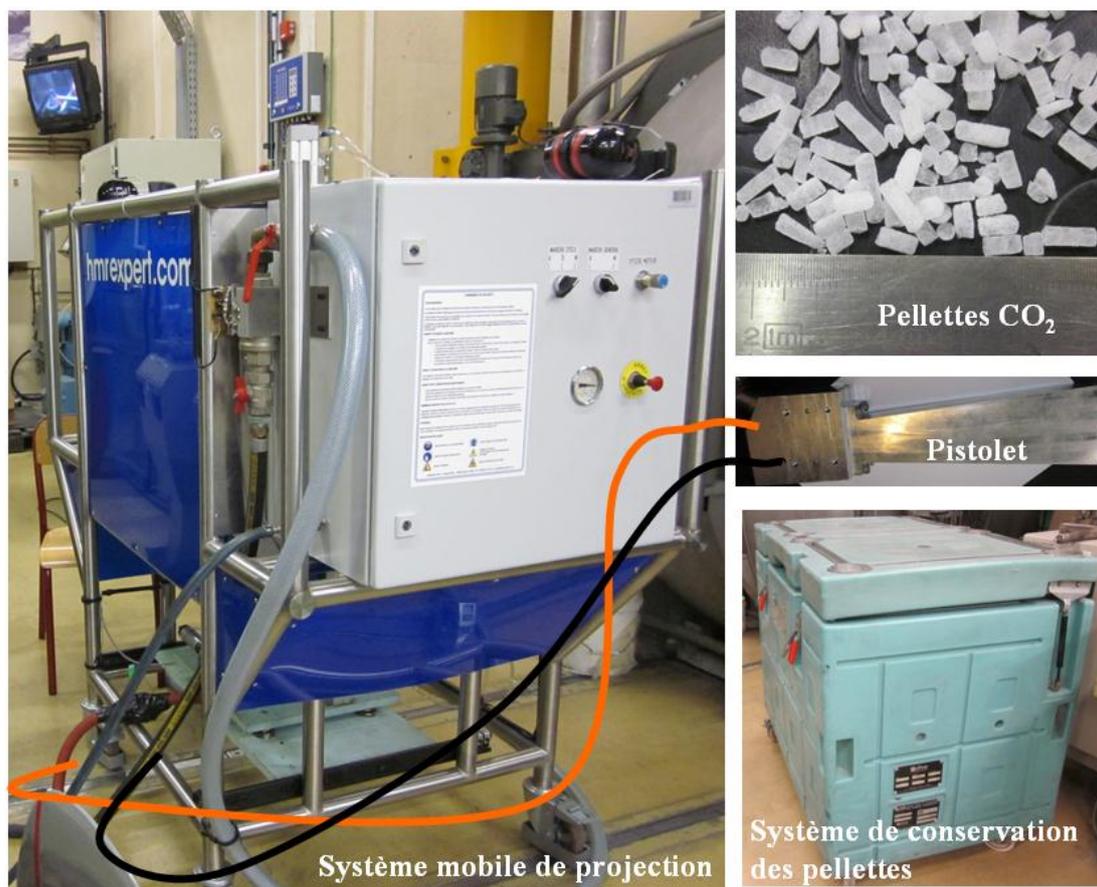


Figure II.4. Configuration actuelle du système de projection de glace carbonique.

Tableau II.5. Débit massique de pelletes de CO<sub>2</sub> en fonction niveau de régulation.

Niveau de régulation	1	2	3	4	5	6
Débit massique de pelletes de CO <sub>2</sub> / kg.h <sup>-1</sup>	—	32	39	42	46	49

Pour cette étude, le débit massique des pelletes de CO<sub>2</sub> a été fixé à 42 kg.h<sup>-1</sup> sous une pression de gaz de 0,6-0,8 MPa. Les torches de projection à plasma et de projection de glace carbonique sont installées sur le poignet d'un robot (ABB, Suède) qui assure le déplacement transversal en face des échantillons, comme schématiquement illustré dans les [Figures II.5 et II.6](#). La disposition relative de la torche de projection à plasma et le pistolet de projection de glace carbonique est une configuration décalée. La distance entre les deux zones d'impact est d'environ 20 mm. Les axes de la torche à plasma et du pistolet de CO<sub>2</sub> sont disposés de façon à ce que ceux-ci soit pratiquement

perpendiculaires à la surface de l'échantillon traité. La distance entre la sortie de la buse de projection de glace carbonique et le substrat est fixée à environ 25 mm.

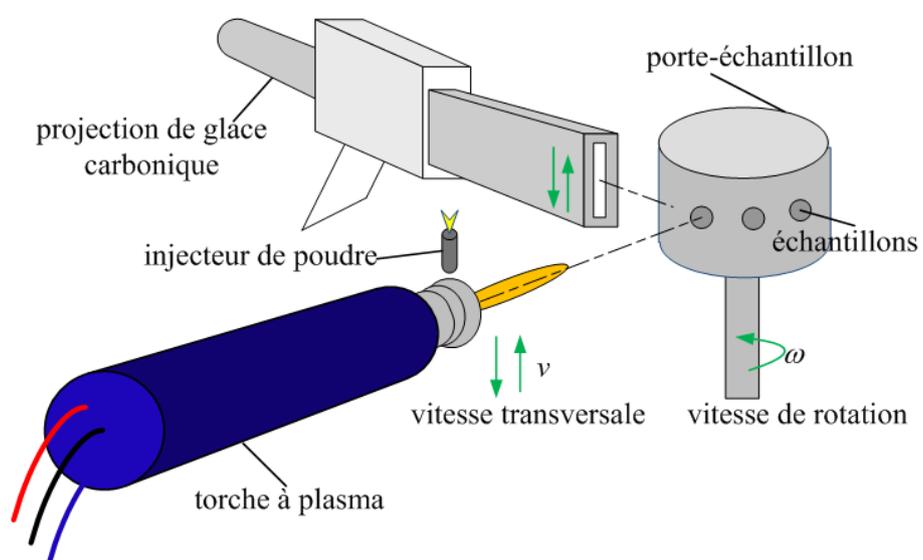


Figure II.5. Configuration de l'installation de projection plasma atmosphérique coupée avec un pistolet de projection de glace carbonique.

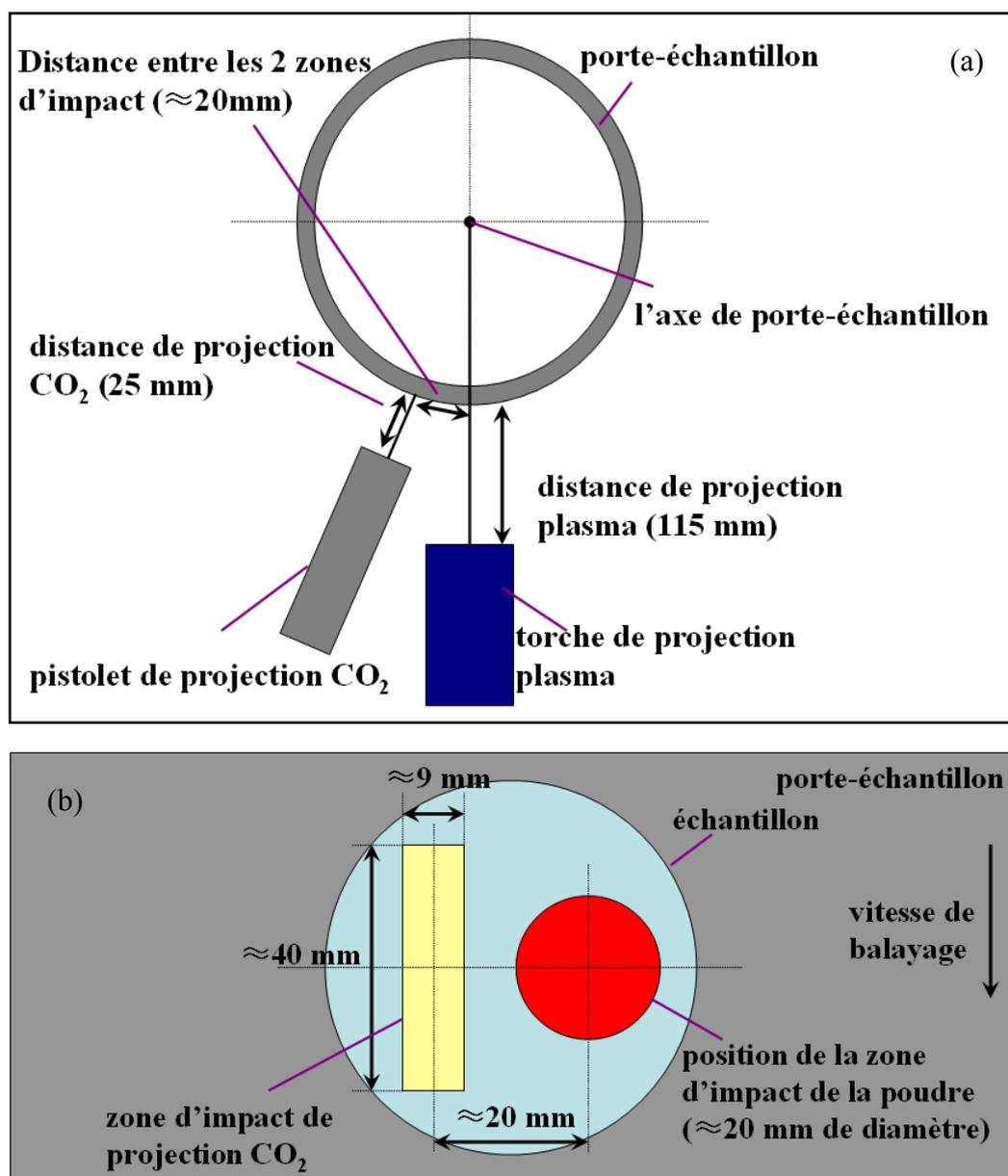


Figure II.6. Couplage géométrique des zones d'impact sur la surface traitée: (a) vue aérienne et (b) vue en face de l'échantillon.

### II.3.2 Utilisation de la glace carbonique en cours de projection thermique

La projection de glace carbonique peut être utilisée avant la phase de projection (prétraitement) ou en cours de projection.

En premier lieu, la projection de glace carbonique et la projection plasma atmosphérique ont été effectuées de façon synchrone. L'objectif est ici d'étudier les modifications morphologiques du dépôt induites par la projection de CO<sub>2</sub>.

La projection de glace carbonique a aussi été employée pour prétraiter les substrats sablés. L'objectif de ces essais est surtout de définir l'effet de la projection de glace carbonique sur l'adhérence des dépôts résultants, par exemple, d'un changement de la topographie.

Ainsi, différentes stratégies d'élaboration des dépôts ont été testées, en ajustant la direction de rotation du mandrin et d'autres paramètres:

- A. **CO<sub>2</sub>/APS**: permettant le traitement par la projection de CO<sub>2</sub> puis la formation d'une couche de dépôt;
- B. **APS/CO<sub>2</sub>**: permettant la formation d'une couche de dépôt puis le traitement par la projection de CO<sub>2</sub>;
- C. **Prétraitement CO<sub>2</sub>/APS sans alimentation des poudres suivi d'une projection CO<sub>2</sub>/APS**: pour cela, les substrats sablés étaient prétraités pendant 4 double passes verticales par projection de glace carbonique; en même temps que le jet de plasma était allumé mais ne fournissant pas de poudre afin d'éviter la condensation d'eau pouvant résulter du traitement de projection de CO<sub>2</sub>. Ensuite, la projection est effectuée selon le processus A.

Bien entendu, des éprouvettes comparables ont également été préparées par projection plasma atmosphérique sans l'application de la glace carbonique.

### **II.3.3 Mesures des températures au cours du processus**

Au cours du processus de dépôt, la température de surface est surveillée par un pyromètre à infrarouge (CS655, FLIR, US) et une caméra d'imagerie thermique (60 valeurs de sortie par seconde). Dans certains cas, un thermocouple auto-adhésif (SA1XL, Omega, France) a également été fixé sur la surface du substrat afin de mesurer plus précisément la température (temps de réponse de 0,1 seconde).

## **II.4 Techniques d'étude de la structure des dépôts**

### **II.4.1 Préparation métallographique**

Pour examiner les microstructures, on coupe, on enrobe et on poli les échantillons. La

découpe a été effectuée à l'aide d'une micro-tronçonneuse STRUERS Accutom-5. La vitesse de rotation de la meule (Struers, référence 356 CA pour les dépôts métalliques et 330 CA pour les dépôts céramiques) est de  $300 \text{ tr.min}^{-1}$ . La vitesse d'avance est de  $0,020 \text{ mm.s}^{-1}$  et la charge moyenne appliquée de 40 N.

Afin de ne pas dégrader les revêtements métalliques découpés, l'enrobage se fait à température ambiante et sous basse pression avec une résine époxyde. La pression est maintenue à  $-100 \text{ kPa}$  par rapport à la pression atmosphérique par une pompe à vide pendant toute la durée de polymérisation de la résine. Pour les revêtements céramiques, l'enrobage se fait par imprégnation à chaud utilisant une résine phénolique.

Ensuite, un pré-polissage mécanique sur papier abrasif SiC suivi d'un polissage de finition à la poudre de diamant ont été effectués afin d'obtenir un état spéculaire de la surface, en utilisant une polisseuse automatique (Buehler Vanguard) afin de garantir une bonne reproductibilité de l'opération.

#### **II.4.2 Observation microstructurale**

Les observations des coupes métallographiques des dépôts et de la morphologie des particules écrasées ont été effectuées à l'aide d'un microscope optique (MO) de marque Nikon (Japon) et d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-5800LV (Japon) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (SDE) permettant de faire des analyses qualitatives ou semi-quantitatives en plein écran, en local, sur un profil, etc., et de réaliser des cartographies élémentaires. Pour les poudres et dépôts isolants, une métallisation préalable à l'or ou une évaporation de carbone (appareil SCD005/CEA035, Baltec) sont effectuées préalablement à l'observation.

#### **II.4.3 Etude des morphologies par analyse d'image**

L'analyse structurale à l'aide du logiciel Scion Image NIH (logiciel du domaine public développé au Département de la Santé américain et disponible par chargement à distance sur le serveur FTP Internet [zippy.nimh.nih.gov](http://zippy.nimh.nih.gov)), technique de métallographie quantitative, permet de déterminer les caractéristiques structurales

d'une microstructure [1-3]. Dans cette étude, l'épaisseur moyenne, la répartition et le taux de porosité, ainsi que la teneur en oxydes des revêtements métalliques ont été mesurés.

#### **II.4.4 Rugosité et profil de surface**

Afin d'étudier l'influence de la projection de glace carbonique sur l'état de surface des revêtements, des mesures de rugosité ont été réalisées grâce à un profilomètre Altisurf 500 (Altimet). Les échantillons ont été caractérisés par leur rugosité moyenne (Ra) [2, 3] et/ou leur rugosité tridimensionnelle moyenne (Sa) de surface.

#### **II.4.5 Mesure de l'angle de contact**

Pour approcher l'état physico-chimique de certains substrats polis, l'angle de contact entre la surface du substrat et une goutte d'eau a été mesuré en utilisant la méthode de la goutte sessile (DIGIDROP contact angle meter, GBX scientific instruments).

#### **II.4.6 Identification des phases par diffraction de rayons X (DRX)**

Un diffractomètre de rayons X a été utilisé pour la caractéristique des dépôts et des poudres. L'équipement, de marque Bruker AXS D8 Focus (Allemagne), équipé d'un compteur courbe, permet de faire des mesures sous une incidence fixe de 4°. Ce diffractomètre était équipé d'une anticathode de Co K $\alpha$  ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ). Dans le cas d'une identification simple des phases, un domaine angulaire de 20 à 80° (en 2 $\theta$ ) a été balayé par pas de 0,02°.

### **II.5 Tests d'étude de propriétés des dépôts**

#### **II.5.1 Microdureté Vickers**

Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de normes précises [4], comme par exemple les duretés de Mohs, de Brinell, de Vickers, de Knoop, de Rockwell B et C, etc. Pour les films ou dépôts minces, les duretés Vickers et Knoop sont fréquemment utilisées.

Dans cette étude, la dureté Vickers a été choisie pour caractériser la dureté des revêtements en utilisant un microduromètre Vickers (Leitz, Allemagne). La mesure se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à  $136^\circ$ , comme indiqué dans la [Figure II.7](#). Les conditions spécifiques d'essai correspondent à l'utilisation d'une charge de 300 g et à des temps d'exposition identiques de 30 s. Tout d'abord, au moins dix indentations ont été réalisées au hasard. Ensuite, les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  ont été mesurées pour chaque indentation à l'aide d'un microscope optique. La dureté Vickers (HV) est alors calculée à l'aide de la formule suivante :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \quad (\text{Eq. II.1})$$

où  $F$  est la force appliquée (N),  $d$  est la moyenne des diagonales de l'empreinte (mm), et  $g$  est l'accélération terrestre ( $\text{m s}^{-2}$ ) (9.80665).

Finalement, la dureté moyenne a été utilisée pour l'évaluation de la dureté du dépôt.

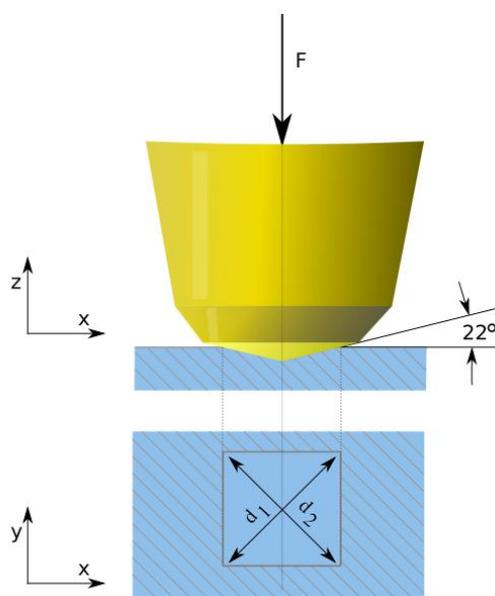


Figure II.7. Principe de la dureté Vickers.

### II.5.2 Adhérence des dépôts

Pour mesurer l'adhérence entre le dépôt et le substrat, le test de traction standard ASTM C-633-01 a été utilisé. Le principe de test de traction est montré dans la [Figure](#)

II.8. Un adhésif commercial (FM 1000) a été retenu, l'épaisseur du dépôt était comprise entre 200  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$  et la vitesse de traction de 1,26  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pour chaque essai, cinq éprouvettes ont été utilisées. Après l'essai de traction, les échantillons ont été examinés à l'aide d'une coupe binoculaire afin de déterminer le type de rupture. L'adhérence ( $G$ , Gpa) est alors calculée à l'aide de la formule suivante:

$$G = \frac{F_{\text{rupture}}}{S} \quad (\text{Eq. II.2})$$

où  $F_{\text{rupture}}$  est la force de rupture de dépôt (kN) et  $S$  est la surface arrachée de dépôt ( $\text{mm}^2$ ).

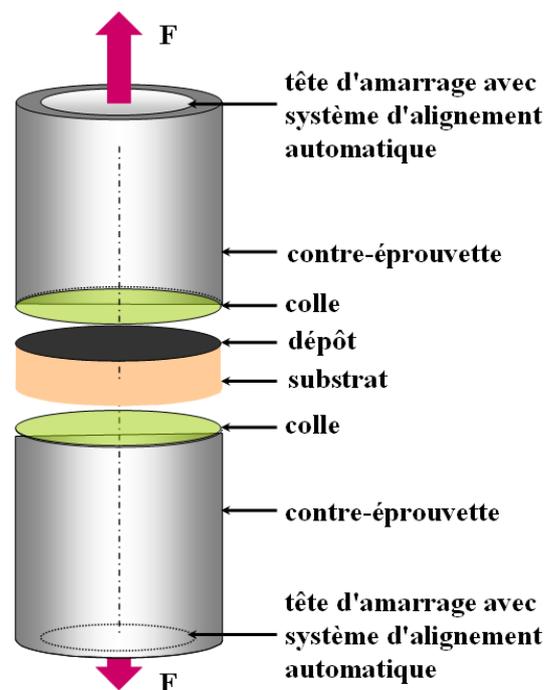


Figure II.8. Schéma de mesure de l'adhérence entre dépôt et substrat.

### II.5.3 Détermination des contraintes

Les contraintes dans un revêtement peuvent être déterminées la méthode de la flèche, la méthode du trou et la diffraction des rayons X [5]. Dans ce travail, la méthode basée sur la mesure de la flèche finale a été choisie (Figure II.9).

Les pièces utilisées pour la mesure de la flèche sont des plaquettes en acier

inoxydable (304) de dimensions 100×15×1.5 mm. En projection APS, les éprouvettes ont été fixées sur un support par une extrémité pour laisser libre l'autre extrémité. Les flèches ont été mesurées après le sablage et après projection, en utilisant un profilomètre à laser (LISTA Derby). Pour cela, la pièce est mise sur un marbre et la flèche est mesurée tous les trois millimètres le long de la pièce. La différence entre deux valeurs de la flèche (avant et après projection) est définie comme le résultat de la contrainte résiduelle de projection. Le rayon de courbure ( $r$ ) peut être estimé à l'aide de la formule suivante [6]:

$$\frac{1}{r} \approx \frac{8f}{L^2 + 4f^2} \quad (\text{Eq. II.3})$$

où  $f$  est la flèche mesurée (mm) et  $L$  est la longueur de l'éprouvette (mm).

La contrainte résiduelle moyenne dans le revêtement ( $\sigma$ , MPa) en fonction du rayon de courbure peut être déterminée par l'équation [7]:

$$\sigma = \frac{E_d e_d^3 + E_s e_s^3}{6e_d(e_s + e_d)} \cdot \frac{1}{r} \quad (\text{Eq. II.4})$$

où  $e_s$  est l'épaisseur de substrat ( $\mu\text{m}$ ),  $e_d$  est l'épaisseur de dépôt ( $\mu\text{m}$ ),  $E_s$  est module d'Young de substrat (GPa),  $E_d$  est module d'Young de dépôt (GPa) et  $r$  est le rayon de courbure ( $\text{mm}^{-1}$ ). Si le revêtement se trouve à la face concave comme montré dans la [Figure II.9](#), la contrainte résiduelle dans le dépôt sera positive, c'est-à-dire que le dépôt sous traction. Si le dépôt se trouve à côté de convexe, il sera soumis alors une contrainte de compression.

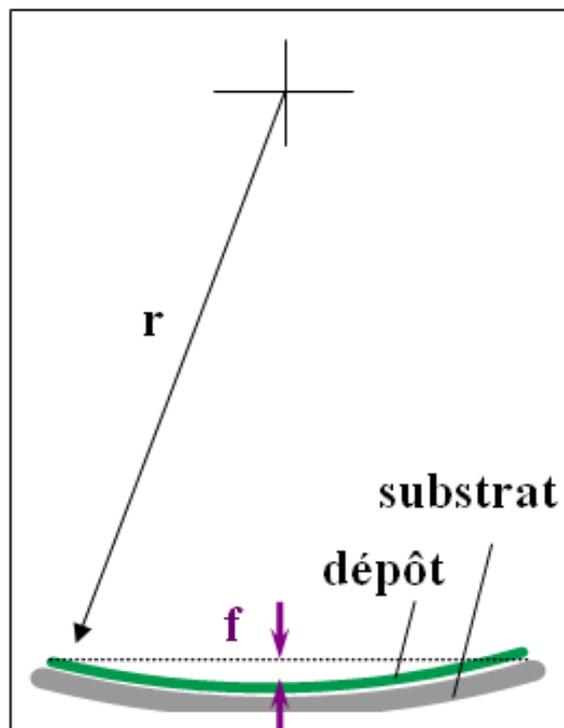


Figure II.9. Schéma de la flèche finale de la pièce revêtue et déformée.

#### II.5.4 Essais tribologiques

Les tests en frottement ont été effectués par essai BOD (Ball On Disc) avec un tribomètre CSEM (Suisse) sous atmosphère ambiante. Le schéma de principe est donné dans la [Figure II.10](#). Au préalable à ces tests de frottement, toutes les surfaces des revêtements ont été polies en papier abrasif SiC suivi d'une finition à la poudre de diamant pour obtenir une rugosité moyenne (Ra) d'environ 1,6-2,2  $\mu\text{m}$ .

Ils sont appliqués pour des revêtements d'oxyde de chrome. La contrepartie est une bille en WC-Co de diamètre 6 mm avec une surface finie miroir. La force de frottement est mesurée en continu par un capteur et enregistrée dynamiquement sur ordinateur. Le coefficient de frottement est calculé en effectuant le rapport entre la force de frottement et la charge appliquée. La charge appliquée et la vitesse de glissement étaient respectivement 5 N et 0,1  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La distance de glissement est de 1000 m.

Le taux d'usure est défini comme un volume usé par unité de charge appliquée et par distance de glissement. L'inverse du taux d'usure peut alors être considéré comme une

résistance à l'usure.

Les superficies des sections transversales des pistes après une distance parcourue par la bille de 1000 m ont été mesurées par profilomètre. Le volume d'usure total (en  $m^3$ ) est calculé en multipliant la superficie de la section transversale des traces d'usure (en  $m^2$ ) et le périmètre de la piste de glissement (en m) [8-10]. En complément, les morphologies de surface des traces d'usure ont été observées au MEB et analysées par SDE.

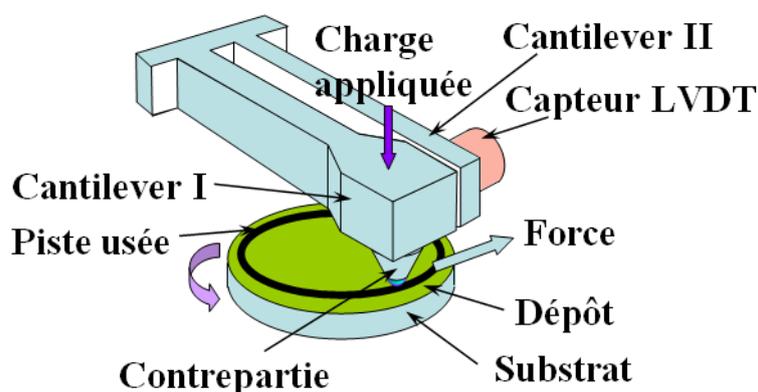


Figure II.10. Schéma de principe du test de frottement.

### II.5.5 Comportement aux chocs thermiques

Des revêtements de barrières thermiques (TBC) composés d'une couche de liaison en CoNiCrAlY et une couche céramique YSZ ayant été élaborés, des tests de comportement aux chocs thermiques correspondant à leur utilisation principale ont été réalisés à l'aide d'un four de cycle sous haute température. La Figure II.11 présente les photos du four de cycle thermique et le plateau d'échantillons de diamètre de 6 cm. Le processus des essais de choc thermique est contrôlé par un programme qui permet l'enregistrement de la température vue par les échantillons en temps réel [11].

Les caractéristiques microstructurales des dépôts après traitement thermique ont été observées par MEB et SDE.

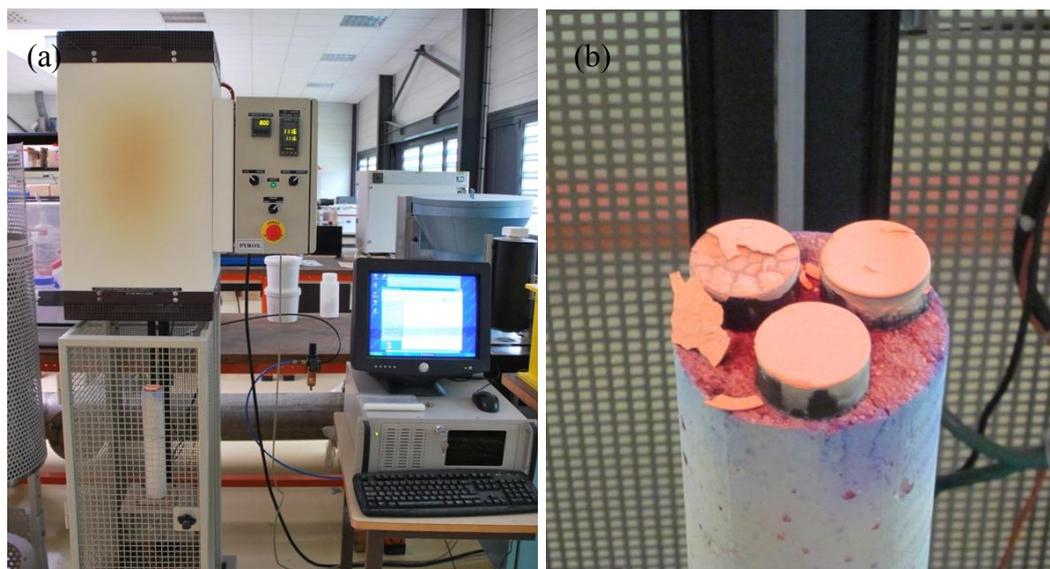


Figure II.11. Photos du (a) four de cyclage et (b) plateau porte échantillons.

## II.6 Outils de modélisation

En principe, la vitesse des pelletes de  $\text{CO}_2$  fournit une certaine énergie à l'impact; elle devrait donc avoir un effet sur le processus. La vitesse des pelletes de  $\text{CO}_2$  accélérés par une buse de Laval a donc été étudiée par une méthode de modélisation afin d'envisager une optimisation des dimensions de la buse pour ajuster la vitesse des pelletes.

En premier lieu, le logiciel GAMBIT (édité par la société ANSYS), a été utilisé pour effectuer le maillage et localiser les limites avant l'analyse par éléments finis (ou volumes finis).

Ensuite, le logiciel FLUENT (édité par la société ANSYS), a été employé pour calculer la vitesse des pelletes de  $\text{CO}_2$  accélérés par la buse Laval. L'un des intérêts de ce logiciel de simulation généraliste est qu'il dispose d'un nombre relativement important de modèles, pouvant faire face à divers aspects de la mécanique des fluides: écoulements diphasiques, turbulence, combustion, transport de particules, écoulements en milieux poreux, maillages mobiles et dynamiques avec reconstruction du maillage, etc. Les schémas numériques temporels et spatiaux peuvent être modifiés pour améliorer la convergence.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Manuel de l'image NIT.
- [2] G. Antou, Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes (in French), Thèse de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (2004).
- [3] N. Serres, Réalisation et caractérisation de revêtements épais éco-respectueux réalisés par voie sèche destinés à remplacer des dépôts électrolytiques, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2010.
- [4] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Dureté\\_\(matériau\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dureté_(matériau)).
- [5] H.L. Liao, Etude de l'influence des conditions de projection thermique sur les propriétés mécaniques de revêtements de cermets. Thèse de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (1994).
- [6] T.W. Clyne, S.C. Gill, Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: a review of recent work , J. Therm. Spray Technol., 5 (1996) 401-418
- [7] C.C. Chiu, Residual stresses in ceramic coatings as determined from the curvature of a coated strip, Materials Science and Engineering A., 150(1992) 139-148.
- [8] J.F. Li, H.L. Liao, X.Y. Wang, B. Normand, V. Ji, C.X. Ding, C. Coddet, Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder, Tribol. Int. 37 (2004) 77-84.
- [9] G. Zhang, H. Yu, C. Zhang, H. Liao, C. Coddet, Temperature dependence of the tribological mechanisms of amorphous PEEK (polyetheretherketone) under dry sliding conditions, Acta Mater. 56 (2008) 2182–2190
- [10] W.Y. Li , G. Zhang, H.L. Liao, C. Coddet, Characterizations of cold sprayed TiN particle reinforced Al2319 composite coating, J. Mater. Process. Technol. 202 (2008) 508-513.
- [11] L. Zhu, Etude de la projection thermique à la torche à plasma sous très faible pression. Thèse de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (2011).

**Chapitre III.**  
**Modélisation de la**  
**projection de glace**  
**carbonique**



## Chapitre III. Modélisation de la projection de glace carbonique

*Dans ce chapitre la vitesse de pelletes de CO<sub>2</sub> accélérées par une buse de projection de glace carbonique conçue par HMRExpert a été modélisée. L'effet de la configuration de buse sur la vitesse des pelletes a été analysé et l'effet des conditions de gaz propulsif et des propriétés des pelletes de glace carbonique ont aussi été étudiés.*

### III.1 Modèle numérique de la buse pour la projection de glace carbonique

#### III.1.1 Buse de projection des pelletes de CO<sub>2</sub>

La [Figure III.1a](#) présente la configuration CATIA d'un pistolet de la projection de glace carbonique. Ce pistolet est divisé en quatre parties ([Figure III.1b](#)): un tube pour l'entrée des pelletes de CO<sub>2</sub>, un cône pour l'entrée du gaz, une tête buse et une buse correspondante à la partie divergente d'expansion d'une buse de Laval. Une photo de la buse réelle est montrée dans la [Figure III.1c](#).

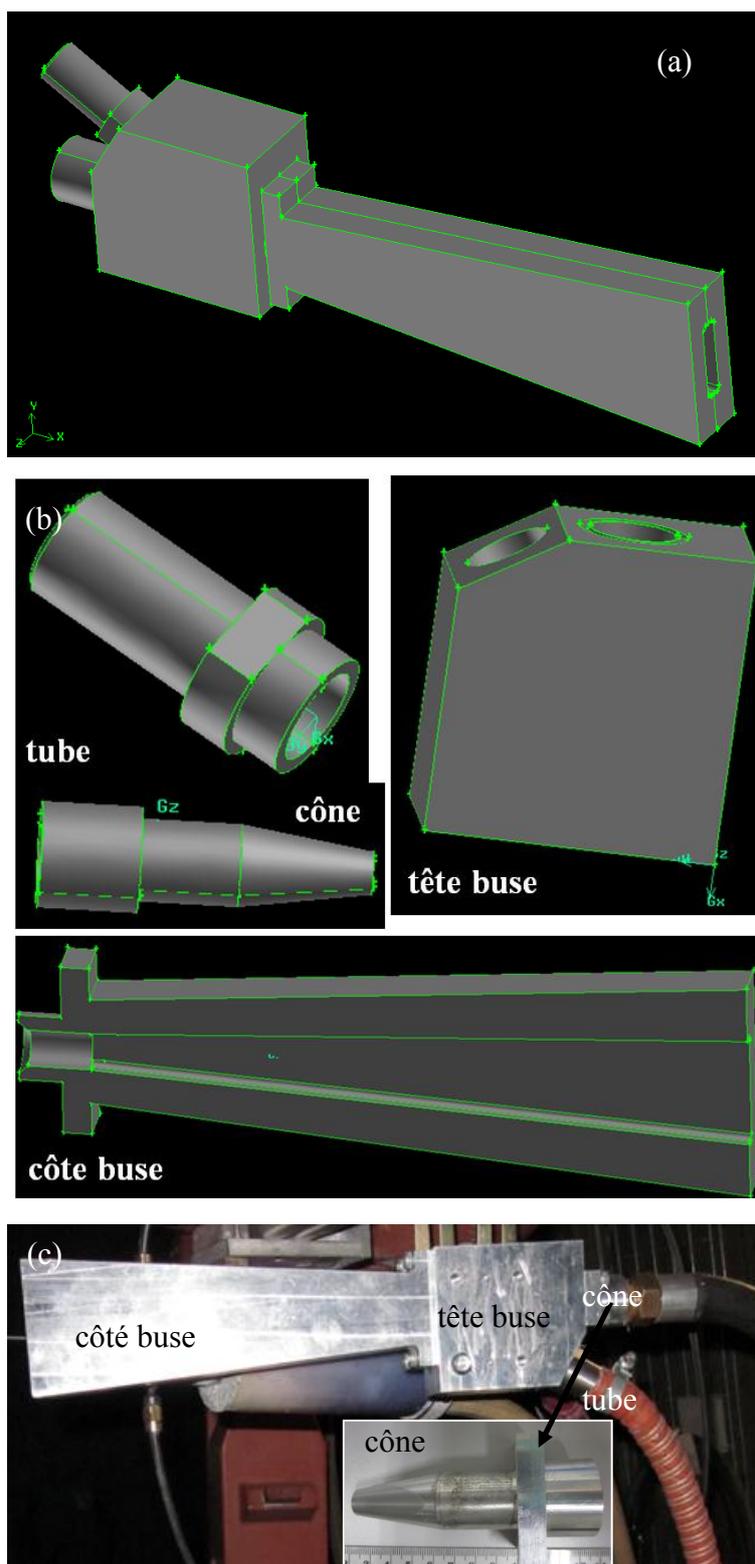


Figure III.1. Configuration de la buse de projection de glace carbonique (HMRExpert)

(a) modèle CATIA du contour extérieur, (b) différentes composantes, (c) photo du montage de la buse.

### III.1.2 Protocole

La vitesse des pelletes de  $\text{CO}_2$  peut être probablement mesurée expérimentalement par exemple avec l'utilisation d'une caméra à haute vitesse avec un éclairage spéciale. Cependant, ce type de mesure prend beaucoup de temps et son coût est élevé. Les progrès dans les calculs de dynamique des fluides (CFD) permettent aujourd'hui de simuler l'écoulement de jet diphasique gaz-solide avec haute précision [1-4].

Dans cette thèse, en raison de l'orientation et de l'emplacement du dispositif d'alimentation des pelletes de glace sèche, placé sur une périphérie de la buse, une simulation bidimensionnelle n'est pas suffisante pour caractériser l'ensemble des éléments du champ d'écoulement et les trajectoires des pelletes. Par conséquent, la vitesse des pelletes de  $\text{CO}_2$  a été calculée selon un modèle 3D à l'aide de logiciel FLUENT.

#### ● Modèle et définition des paramètres

Pour la modélisation dans le logiciel FLUENT, la buse a été schématisée selon le modèle présenté dans la [Figure III.2](#). La partie divergente a une section transversale rectangulaire, et la partie convergente, le col et les entrées ont des sections transversales circulaires.

Les paramètres géométriques principaux de la buse sont le diamètre de l'entrée des pelletes de  $\text{CO}_2$  ( $d_{ip}$ ), le diamètre de l'entrée du gaz ( $d_{ig}$ ), la longueur de la partie convergente ( $l_{co}$ ) et le diamètre de la partie convergente ( $d_{co}$ ), le diamètre du col ( $d_{th}$ ), la largeur de la section transversale en sortie ( $w_{ex}$ ), la hauteur de la section transversale en sortie ( $h_{ex}$ ), la longueur de la partie divergente ( $l_{di}$ ), et la longueur de l'injecteur d'air comprimé intégré dans la partie convergente ( $l_{ig}$ ), comme montré sur la [Figure III.2b](#). Le ratio de l'aire de sortie ( $S_{ex}$ ) et du col ( $S_{th}$ ) est défini comme le ratio d'expansion ( $R_e$ ).

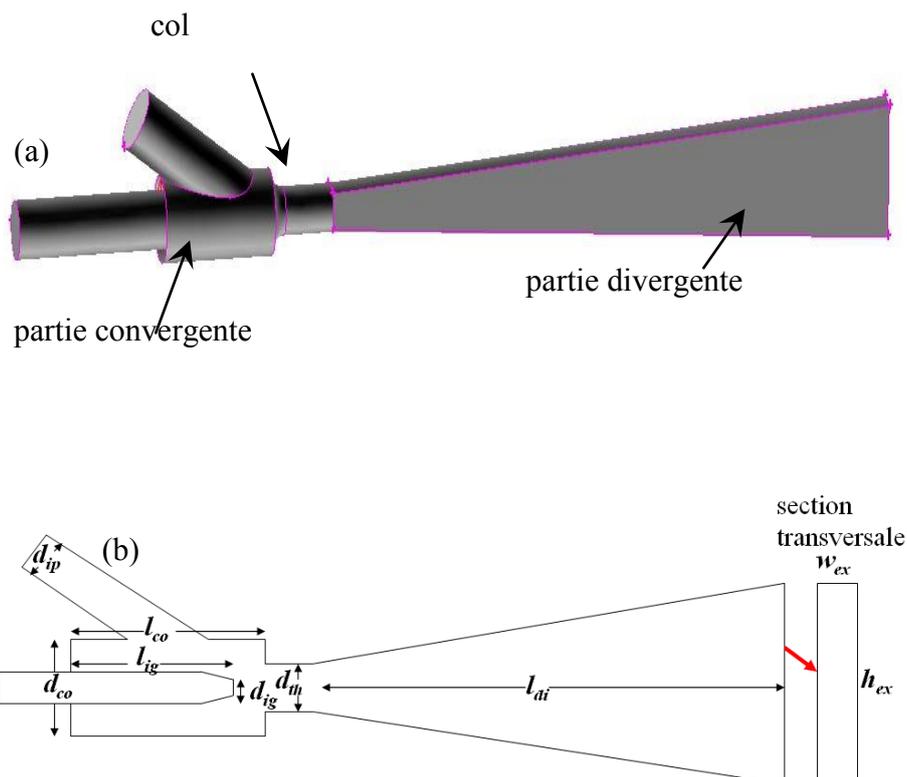


Figure III.2. (a) Schéma du modèle 3D de simulation et (b) définition des paramètres du modèle de la buse à section transversale.

### ● Conditions aux limites et détails de simulation

Le domaine de calcul a été maillé en cellules hybrides hexaédriques et tétraédriques. Les éléments tétraédriques sont utilisés dans les régions d'asymétrie et de rapport d'aspect élevé.

La condition limite sur l'entrée du gaz et sur l'entrée de la particule (pellette) est donnée directement par la pression. La sortie du domaine de calcul a été traitée comme une sortie de pression. Les phénomènes de transfert de chaleur entre le gaz et la paroi de la buse n'ont pas été pris en compte. Ainsi tous les pellettes de  $\text{CO}_2$  sont injectés de façon aléatoire sur la surface d'entrée avec une vitesse négligeable.

Le gaz a été considéré comme un gaz parfait avec une masse volumique supposée constante. Une méthode couplée implicite a été utilisée pour résoudre le champ d'écoulement considéré dans un état d'équilibre. Enfin, le modèle standard de turbulence K- $\epsilon$  a été utilisé pour prendre en compte les effets relatifs à un écoulement

turbulent.

L'accélération des pelletes a été calculée en utilisant la modélisation des phases discrètes (DPM). Les principales propriétés physiques des pelletes de CO<sub>2</sub> sont indiquées sur le [Tableau III.1](#). Des pelletes cylindriques avec un diamètre de 3 mm sont utilisés. Le transfert de chaleur entre le gaz et les particules, les interactions entre pelletes ainsi que les effets des pelletes sur la phase de gaz ont été pris en compte.

Les équations qui régissent le débit de gaz contiennent les lois physiques de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et d'énergie. Les modèles décrivant le comportement dynamique des particules en vol au cours de l'écoulement diphasique sont documentés dans le manuel FLUENT [5].

Tableau III.1. Principales propriétés physiques des pelletes de CO<sub>2</sub> utilisés dans la simulation.

Paramètres /Unité	Valeurs
Température /°C	-78,50
Densité /kg.m <sup>-3</sup>	1560
Chaleur spécifique /J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	519,16
Conductivité thermique /W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	0,0107

### III.2 Effet de la configuration de la buse sur la vitesse des pelletes de glace carbonique

L'effet de la configuration de la buse sur la vitesse des pelletes de CO<sub>2</sub> est présenté sur la [Figure III.3](#). Quand on fait varier un paramètre, les autres paramètres sont fixés. Il est constaté que la vitesse des pelletes de CO<sub>2</sub> augmente significativement avec l'augmentation de la longueur de la partie divergente en dessus de 230 mm. Au-delà elle se stabilise puis diminue pour les conditions considérées par ailleurs.

Par ailleurs, on constate que le rapport d'expansion a un effet significatif sur la vitesse des pelletes de CO<sub>2</sub>. Il apparaît clairement que leur vitesse augmente avec l'augmentation de rapport d'expansion et atteint une valeur maximale lorsque le rapport d'expansion est égal à 1,75. Au-delà de cette valeur, la vitesse diminue. Le

rapport d'expansion optimale donc est d'environ 1,75 du point de vue de la vitesse des pellettes de glace sèche.

Selon des études antérieures sur la buse De Laval [6-14], la longueur de la partie convergente a peu d'effet sur la vitesse des particules solides. La Figure III.3c montre l'effet du rapport de longueur de la partie d'entrée d'air comprimé ( $l_{ig}$ ) à celle de la partie convergente ( $l_{co}$ ) sur la vitesse des pellettes de CO<sub>2</sub>. Il est clair que la vitesse des pellettes de CO<sub>2</sub> augmente considérablement lorsque la valeur de ce rapport augmente. L'incrément de vitesse est alors d'environ 20 m/s, lorsque ce rapport augmente de 0 à 0,9. Ainsi, une partie intégrée d'entrée d'air plus longue est bénéfique pour l'accélération de la glace sèche. Par ailleurs, la Figure III.3d présente l'influence du diamètre de la partie convergente ( $d_{co}$ ) sur la vitesse des pellettes de glace sèche. On remarque que la vitesse diminue légèrement quand le diamètre devient supérieur à 25 mm.

Il est nécessaire d'étudier l'effet du diamètre d'entrée d'air comprimé sur la vitesse des pellettes de CO<sub>2</sub>, parce que les pellettes de glace sèche étant aspirés par un gradient de pression dans cette buse (effet venturi). Il est intéressant d'observer que la vitesse des particules de glace sèche présente une relation linéaire avec le diamètre d'entrée d'air sous une pression de gaz de 0,6 MPa (Figure III.3e).

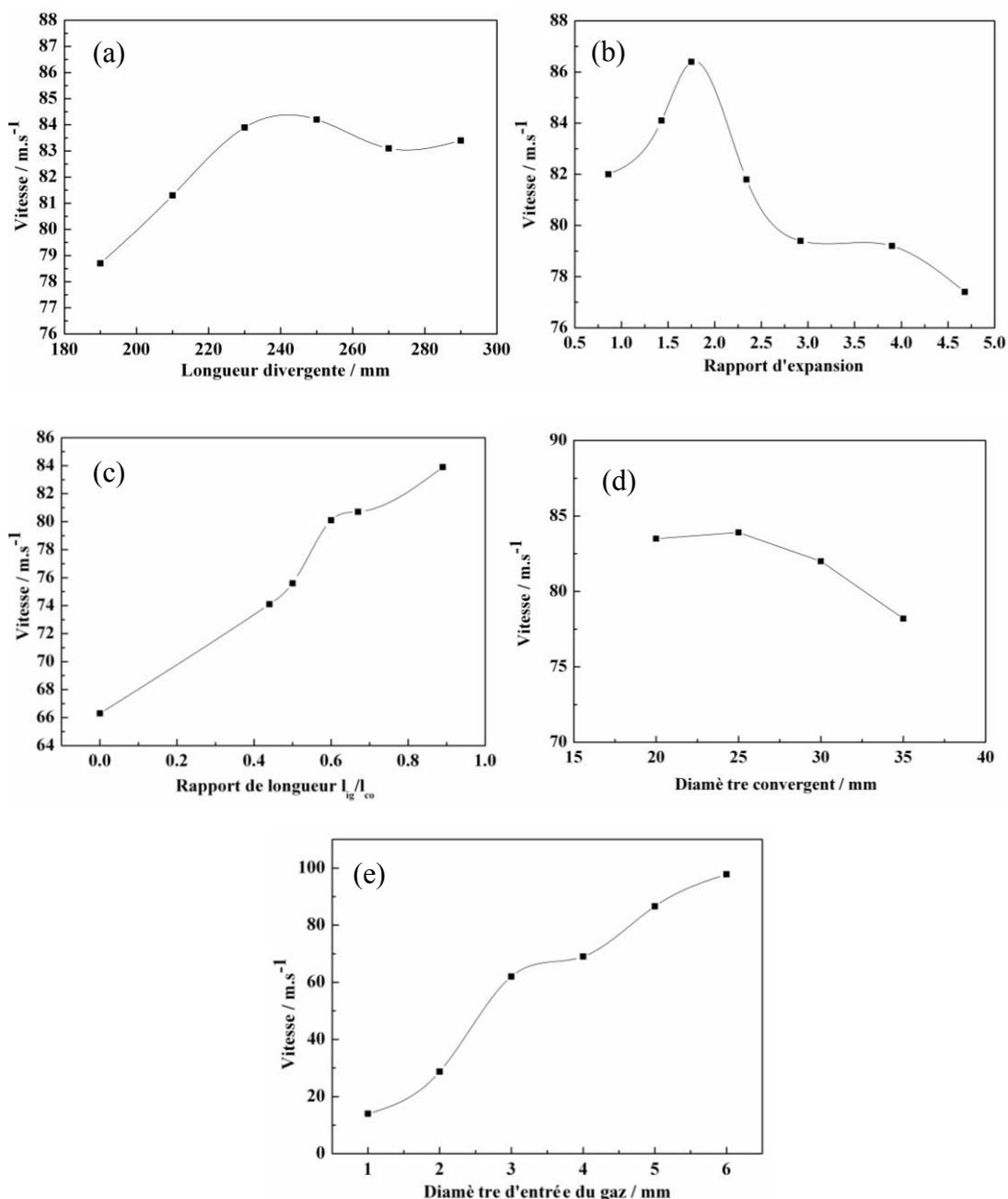


Figure III.3. Effet des dimensions de la buse sur la vitesse des pellets de glace sèche: (a) longueur de la partie divergente, (b) rapport d'expansion, (c) rapport  $l_{ig}/l_{co}$ , (d) diamètre de la partie convergente et (e) diamètre d'entrée du gaz.

La [Figure III.4](#) illustre l'apparition d'une pression négative à l'entrée de pellets de glace sèche et montre un exemple de la distribution des vitesses du gaz propulsif.

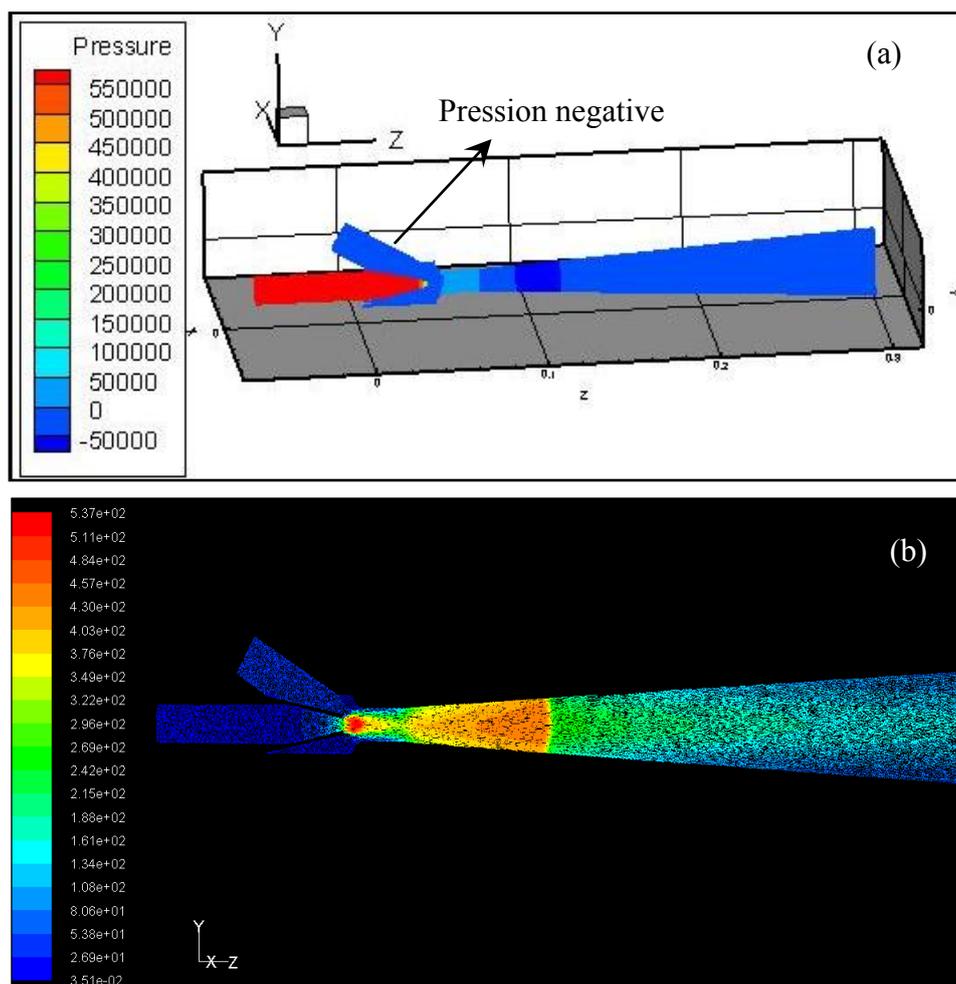


Figure III.4. Contours des distributions (a) de pression (unité/Pa) et (b) des vitesses de gaz propulsif (unité/m.s<sup>-1</sup>).

### III.3 Effet de la pression du gaz propulsif sur la vitesse des pelletes

La Figure III.5 montre l'effet de la pression du gaz propulsif sur la vitesse des pelletes pour un diamètre d'entrée du gaz de 5 mm. Quand la pression du gaz est augmentée, bien que la vitesse du gaz change peu à l'intérieur de la buse, les pelletes peuvent être accélérés à une vitesse plus élevée en raison de la plus grande densité de gaz.

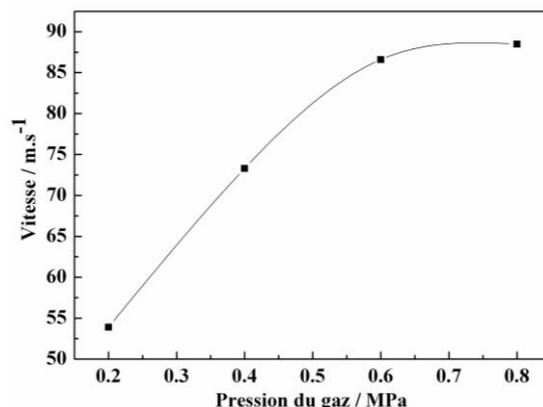


Figure III.5. Vitesse de pelletes de glace sèche en fonction de la pression du gaz propulsif.

#### III.4 Effet des propriétés des pelletes de CO<sub>2</sub> sur leur vitesse

La [Figure III.6](#) montre l'effet de la morphologie des pelletes de CO<sub>2</sub> sur leur vitesse pour un diamètre d'entrée de gaz de 5 mm. Les valeurs de facteur de forme sont calculées à partir du rapport d'aire superficielle d'une particule sphérique ayant un volume identique aux formes utilisées et de celle de la particule utilisée. Par exemple, un facteur de forme de 0,76 correspond à une pellette cylindrique avec un diamètre de 3 mm et une longueur de 10 mm, comparé avec celui de 1 de la particule sphérique. On observe que la vitesse des pelletes de CO<sub>2</sub> présente une relation linéaire avec le facteur de forme. Les pelletes de forme irrégulière peuvent donc être accélérés plus facilement, ce qui s'explique simplement par le coefficient élevé de traînée d'une pellette irrégulier.

L'effet du débit massique des pelletes sur leur vitesse pour un diamètre d'entrée de gaz de 5 mm est montré dans la [Figure III.6b](#). On observe que la vitesse diminue légèrement avec l'augmentation du débit massique.

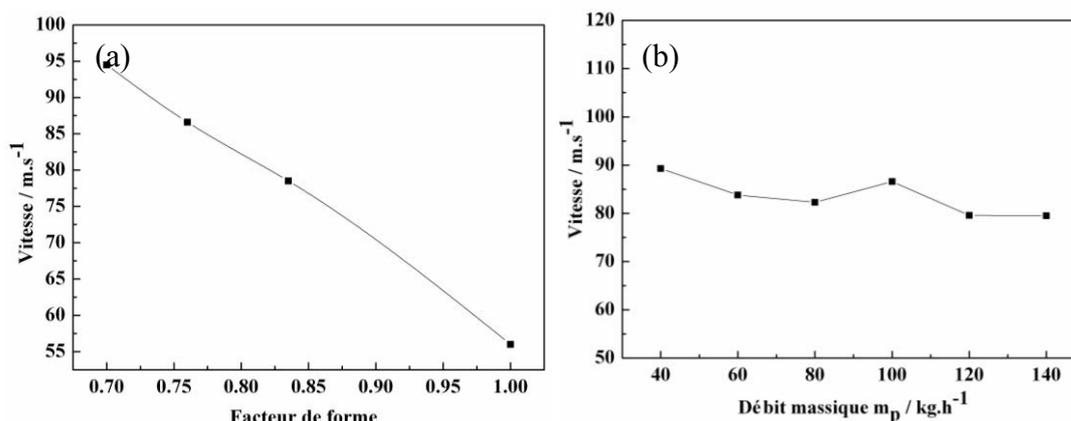


Figure III.6. Effet de (a) la morphologie des pelletes de glace sèche et (b) du débit massique sur leur vitesse.

### III.5 Conclusions du chapitre III

A partir des simulations effectuées, il a été constaté que de nombreux facteurs influencent la vitesse des pelletes de CO<sub>2</sub> parmi ceux-ci: la longueur de la partie divergente ( $l_{di}$ ), le rapport d'expansion ( $Re$ ), le rapport de la longueur intégrée de la partie d'entrée d'air comprimé à celle de la partie convergente, le diamètre de l'entrée du gaz ( $d_{ig}$ ) et la pression du gaz propulsif sont les plus importants. Pour l'équipement utilisé, les valeurs optimales de  $l_{di}$ ,  $Re$ ,  $l_{ig}$ ,  $d_{co}$  et  $d_{ig}$  sont respectivement de 230 mm, 1,75, 40 mm, 25 mm et 5 à 6 mm. Par ailleurs, les pelletes de forme irrégulière sont préférables.

D'après ces résultats, on constate que le pistolet actuel est conforme à la configuration presque optimale, c'est pour cette raison, on a utilisé ce pistolet sans modification pour les travaux de la thèse.

**Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] D.L. Gilmore, R.C. Dykhuizen, R.A. Neiser, M.F. Smith, T.J. Roemer, Particle velocity and deposition efficiency in the cold spray process, *J Therm Spray Technol* 8 (1999) 576-582.
- [2] B. Jodoin, Cold spray nozzle mach number limitation, *J Therm Spray Technol* 11 (2002) 496-507.
- [3] B. Jodoin, F. Raletz, M. Vardelle, Cold spray modeling and validation using an optical diagnostic method, *Surf Coat Technol* 200 (2006) 4424-4432.
- [4] K. Sakaki, N. Huruhashi, K. Tamaki, Y. Shimizu, Effect of nozzle geometry on cold spray process, in: E. Lugscheider, C.C. Berndt (Eds.), *ITSC*, Essen (Germany), 2002, pp. 385–389.
- [5] Fluent Inc., *FLUENT 6.1 User's Guider*, NH, 2003.
- [6] R.C. Dykhuizen, F.M. Smith, Gas dynamic principles of cold spray. *J. Therm. Spray. Technol.*, 7 (1998) 205-212.
- [7] M. Grujicic, C.L. Zhao, C. Tong, W.S. Derosset, D. Helfritch, Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process, *Mater. Sci. Eng. A* 368 (2004) 222-230.
- [8] W.Y. Li, C.J. Li, Optimization of spray conditions in cold spraying based on numerical analysis of particle velocity, *Trans. Non-ferrous. Met. Soc. China*, 14 (2004) 43-48.
- [9] T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets, J.J. Moleski, D.W. Gorkiewicz, R.P. Tison, D.R. Marantz, K.A. Kowalsky, W.L. Riggs II, P.H. Zajchowski, B. Pilsner, R.C. McCune, K.J. Barnett, Kinetic spray coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 111 (1999) 62-71.
- [10] A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev, S.V. Klinkov, The features of cold spray nozzle design, *J. Therm. Spray. Technol.*, 10 (2001) 375-381.
- [11] T. Stoltenhoff, H. Kreye, H.J. Richter, An analysis of the cold spray process and its coatings, *J. Therm. Spray. Technol.*, 11 (2002) 542-550.
- [12] W.Y. Li, C.J. Li, Optimal design of a novel cold spray gun nozzle at a limited space, *J. Therm. Spray. Technol.*, 14 (2005) 391-396.
- [13] W.Y. Li, H.L. Liao, G. Douchy, C. Coddet, Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder, *Mater. Des.*, 28 (2007) 2129-2137.

[14] W.Y. Li, H.L. Liao, H.T. Wang, C.J. Li, G. Zhang, C. Coddet, Optimal design of a convergent-barrel cold spray nozzle by numerical method, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 708-713.

**Chapitre IV. Etude sur  
les dépôts métalliques  
élaborés par APS et  
projection de glace  
carbonique**



## Chapitre IV. Etude sur les dépôts métalliques élaborés par APS et projection de glace carbonique

*Ce quatrième chapitre présente les dépôts métalliques élaborés par APS et projection de glace carbonique. Dans cette étude, trois matériaux, acier, CoNiCrAlY et aluminium pur, ont été utilisés. Afin d'examiner l'effet de la projection de glace carbonique, une comparaison entre les dépôts projetés avec APS avec CO<sub>2</sub> et ceux avec APS sans CO<sub>2</sub> a été effectuée. Premièrement, les microstructures des dépôts ont été examinées par MEB. Ensuite, les principales caractéristiques comme la porosité, la teneur en oxyde, la rugosité, la microdureté et l'adhérence des dépôts sur les substrats ont été évalués.*

### IV.1 Dépôt de CoNiCrAlY

#### IV.1.1 Détails d'élaboration

Afin de trouver la meilleure manière d'utiliser la projection de glace carbonique en cours du procédé APS, cinq configurations ont été utilisées pour la réalisation des dépôts Co-32Ni-21Cr-8Al-0,5Y (Tableau IV.1): C01 correspond à la configuration APS/CO<sub>2</sub>, signifiant que le pistolet de projection de pellette de CO<sub>2</sub> est installé après la torche APS, c'est-à-dire que la projection de pellette de CO<sub>2</sub> se fait juste après la projection plasma. Cela permet de traiter tout de suite par CO<sub>2</sub> la couche déposée par plasma, comme présenté dans la section II.3.2; C02 correspond à la configuration CO<sub>2</sub>/APS, signifiant que la projection de pellette de CO<sub>2</sub> se passe avant la projection plasma, c'est-à-dire que l'on prépare la surface de substrat ou de dépôt formé antérieure juste avant la projection d'une nouvelle couche de matière (cf. section II.3.2); C03 est similaire à 'C02', en utilisant une distance plus courte entre la torche à plasma et le pistolet de projection de glace carbonique (cf. Figure II.6); C04 correspond à la configuration 'Prétraitement (CO<sub>2</sub>/APS sans alimentation des poudres) suivi d'une projection CO<sub>2</sub>/APS', signifiant que tous les substrats sablés sont prétraités pendant 4 double passes verticaux par la projection de glace carbonique et la flamme de plasma sans alimentation de poudre, i.e., prétraitement par CO<sub>2</sub>/plume

plasma, avant la réalisation de la configuration C02. Pendant la procédure de prétraitement des substrats, la projection de pellette de CO<sub>2</sub> également se passe devant la projection plasma (cf. section II.3.2). Pour comparaison, un échantillon a été élaboré par le processus APS avec un refroidissement à l'air comprimé (dénommé 'C05').

Tableau IV.1. Paramètres de dépôt APS et projection de glace carbonique pour élaborer les dépôts CoNiCrAlY et des résultats.

Référence	Détails	Distance entre les 2 zones d'impact /mm	Rendement /%	Rugosité Ra / $\mu$ m	Porosité /%	Teneur en oxyde /%	Microdureté Hv <sub>0,3</sub>	Température de surface /°C
C01	APS/CO <sub>2</sub>	30	62,4±0,9	5,65±0,28	0,14±0,01	11,1±1,2	240±27	70
C02	CO <sub>2</sub> /APS	30	56,3±1,9	5,46±0,32	0,21±0,08	15,9±1,1	296±10	73
C03	CO <sub>2</sub> /APS	22	54,6±1,1	5,41±0,31	0,29±0,06	13,7±2,0	252±20	80
C04	Prétraitement CO <sub>2</sub> suivi de CO <sub>2</sub> /APS	30	57,1±1,5	5,34±0,30	0,12±0,02	10,1±2,2	240±15	97
C05	APS/air comprimé	/	64,0±0,8	6,39±0,24	0,28±0,10	20,9±2,4	303±24	159

#### IV.1.2 Etude des dépôts de CoNiCrAlY

Les microstructures typiques des dépôts de CoNiCrAlY élaborés sont présentées dans la Figure IV.1. Sur les micrographies, les phases grises correspondent aux oxydes. Comme illustré dans la Figure IV.2, il apparaît que ces revêtements affichent une structure lamellaire avec la présence de particules de poudre non fondues, des pores et des inclusions d'oxydes en forme de bandes. Des valeurs statistiques de la teneur en oxydes et de la porosité sont listées dans le Tableau IV.1. On constate que les microstructures des revêtements de CoNiCrAlY traités par projection de glace sèche, peu importe le type de traitement, présentent moins d'oxydes par rapport à celui déposé par APS classique.

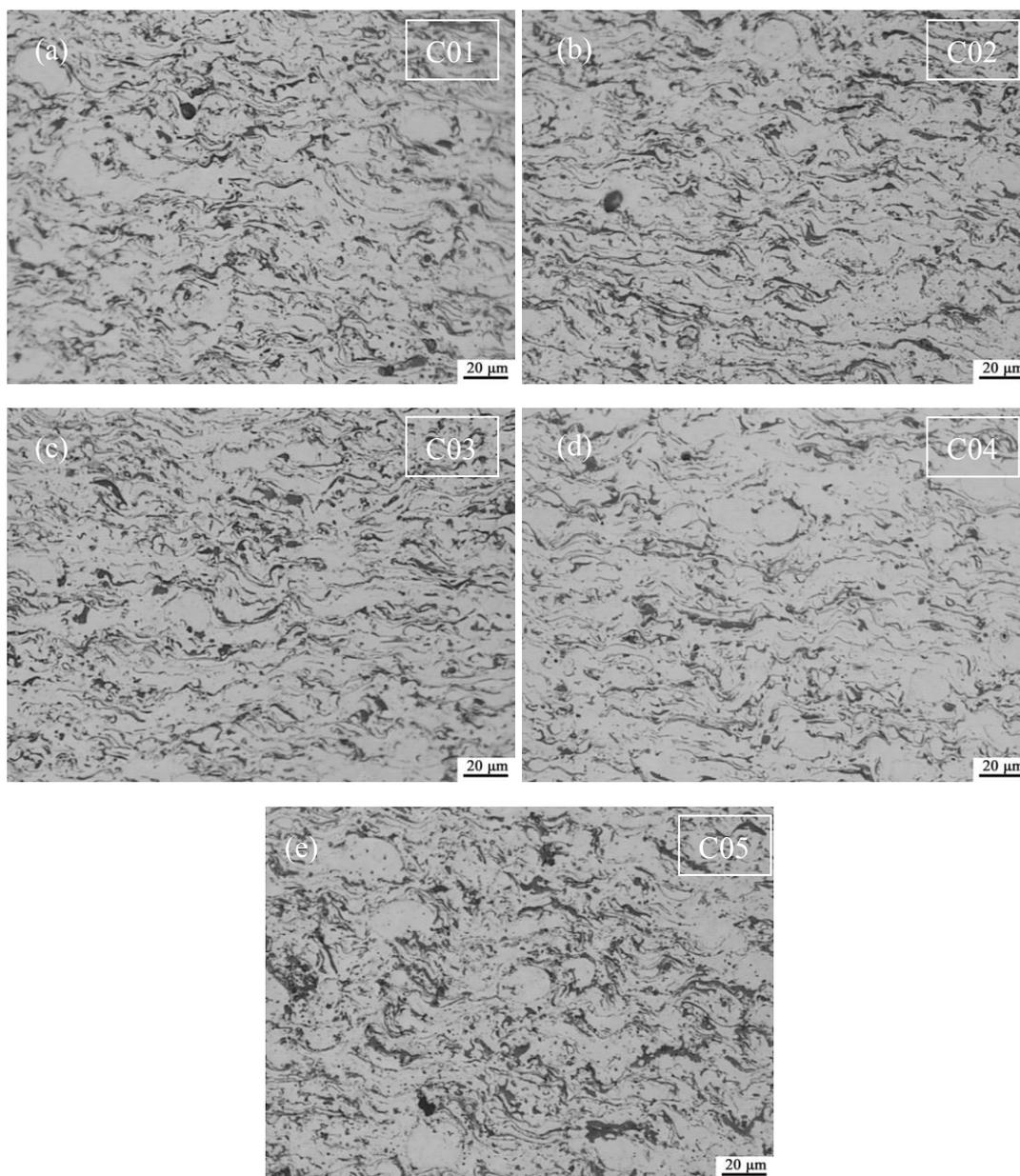


Figure IV.1. Morphologies de coupes transversales des dépôts de CoNiCrAlY: (a) C01, (b) C02, (c) C03, (d) C04, et (e) C05.

Cette diminution de la teneur en oxyde pourrait être associée à l'effet de refroidissement des pelletes de glace sèche comme on peut l'observer globalement dans la [Figure IV.3](#); il est en effet considéré que les matériaux métalliques projetés continuent à s'oxyder sur le substrat si la température de la pièce est élevée pendant le processus d'élaboration [1]. La température observée par une mesure en ligne affiche une évolution périodique, qui correspond aux passages de la torche de projection, mais on peut néanmoins déduire une température moyenne du substrat. L'observation

des températures en fonction du temps en cours d'élaboration (Figure IV.3), montre ainsi que la projection de glace carbonique permet de diminuer la température de 159°C (C05) à 68-97°C (C01-04) et donc de limiter l'oxydation du matériau déposé. De plus, il semble que l'échantillon C01 soit moins oxydé que l'échantillon C02, malgré une température moyenne du substrat en cours de projection était quasi identique. Un refroidissement de la surface après le dépôt semble donc naturellement plus favorable à une réduction de l'oxydation. Par ailleurs, on observe que l'application de la projection de glace carbonique avant le dépôt conduit à une réduction du rendement de projection (Tableau IV.1). Il est connu qu'une surface froide n'est pas favorable au mouillage et à l'étalement des gouttelettes fondues pendant l'élaboration des dépôts [2-4]. Les mesures de microdureté (Tableau IV.1) sont en accord avec les teneurs observées en oxydes. Ainsi, les revêtements traités par la projection de glace carbonique présentent une dureté inférieure par rapport au dépôt classique.

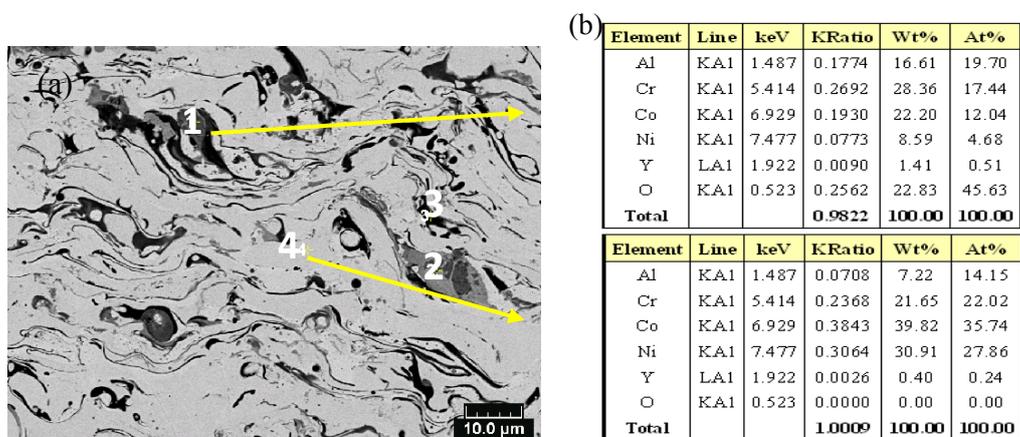


Figure IV.2. (a) Micrographie MEB d'un revêtement CoNiCrAlY: le point 1 correspond à l'oxyde, le point 2 est une contamination, le point 3 correspond à un pore et le point 4 correspond à la phase Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, (b) analyses SDE correspondant aux positions 1 et 4 marquées dans la Figure IV.2a.

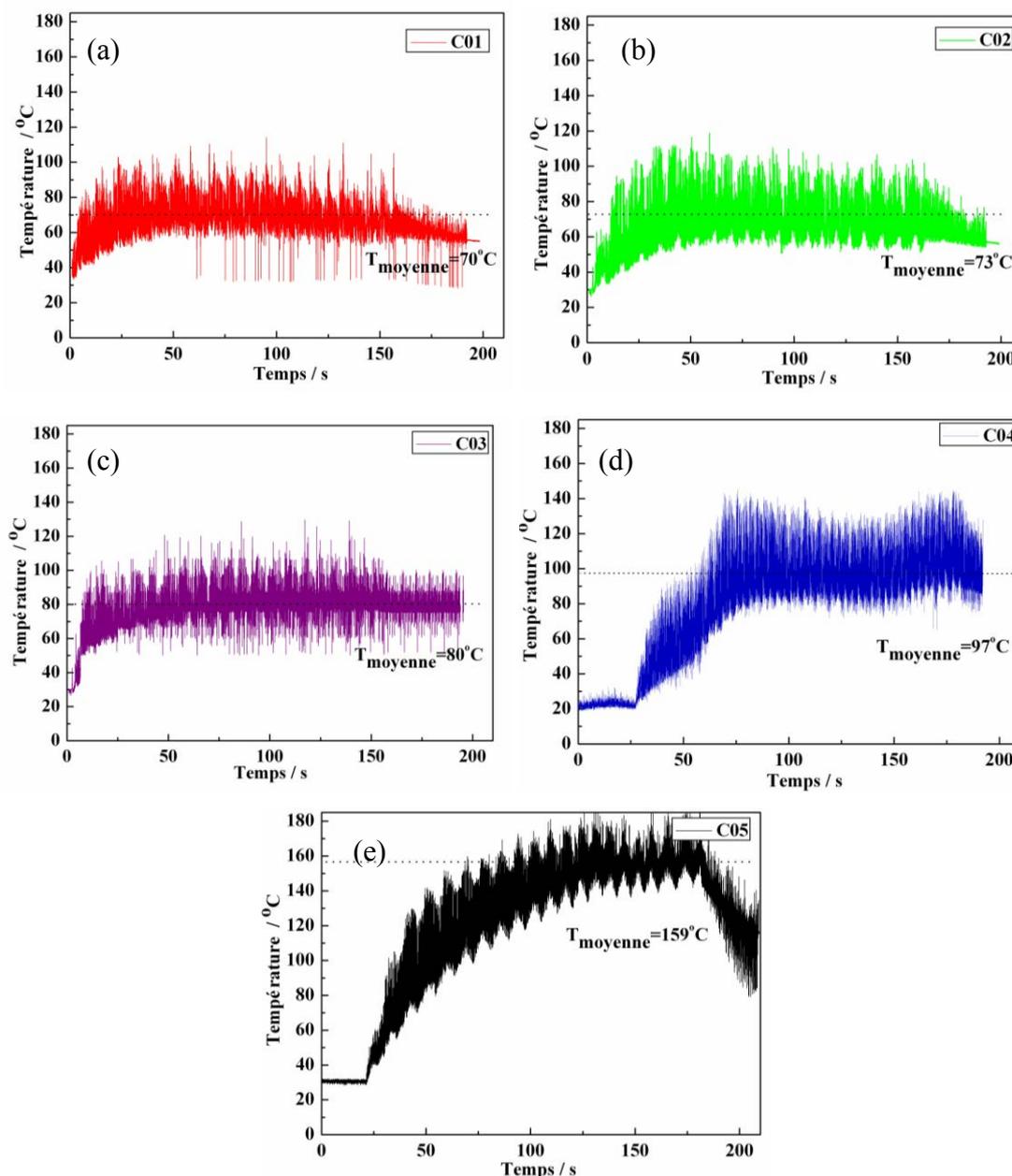


Figure IV.3. Evolution des températures en cours de projections: (a) C01, (b) C02, (c) C03, (d) C04, et (e) C05.

Des essais de traction ont été également effectués, pour mesurer l'adhérence des dépôts sur le substrat (Figure IV.4). Dans les conditions étudiées, l'adhérence du dépôt est plutôt légèrement réduite en moyenne, ce qui correspond aux observations généralement effectuées quand à une projection sur une surface froide. Toutefois une légère amélioration est observée dans le cas d'un prétraitement de la surface par les pelletes de CO<sub>2</sub>.

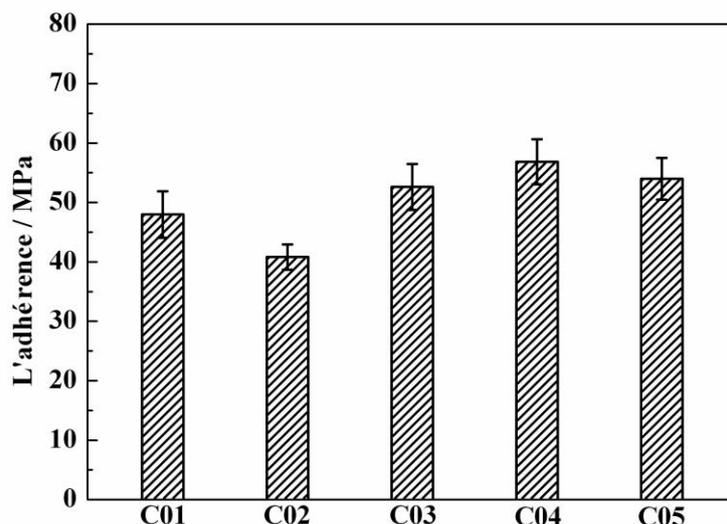


Figure IV.4. Comparaison de l'adhérence des dépôts de CoNiCrAlY projetés sous différentes conditions.

## IV.2 Dépôt d'acier

### IV.2.1 Introduction et détails d'élaboration

Pour les dépôts d'acier, la distance entre les points d'impact des faisceaux a été fixée à 20 mm (Tableau IV.2) et les paramètres sont identiques à ceux présentés dans les sections II.2 et II.3.

Tableau IV.2. Paramètres et résultats pour les dépôts d'acier.

Référence	Procédé	Distance entre les 2 zones d'impact /mm	Rendement /%	Porosité /%	Teneur en oxide /%	Rugosité Ra / $\mu$ m	Température / $^{\circ}$ C
A01	CO <sub>2</sub> /APS	22	66,1 $\pm$ 3,7	0,23 $\pm$ 0,06	4,2 $\pm$ 0,2	5,3 $\pm$ 2,0	85
A02	Prétraitement CO <sub>2</sub> suivi de CO <sub>2</sub> /APS	22	67,3 $\pm$ 3,1	0,19 $\pm$ 0,04	5,1 $\pm$ 0,7	7,2 $\pm$ 1,5	112
A03	APS/air comprimé	/	71,7 $\pm$ 3,2	0,55 $\pm$ 0,10	9,5 $\pm$ 1,1	16,5 $\pm$ 2,4	174

### IV.2.2 Etude des dépôts d'acier

La Figure IV.5 présente les morphologies typiques des revêtements d'acier (Fe-1,4Cr-1,4Mn-1,2C) déposés en APS. L'utilisation de la glace carbonique (Figure IV.5a-5d),

il permet d'obtenir des structures plus denses avec moins d'oxydes et de pores interlamellaires. La microstructure correspondant au refroidissement par air comprimé est dominée par la présence d'oxydes (Figure IV.5e et 5f). L'estimation de la porosité et de la teneur en oxyde de ce revêtement, basée sur l'analyse d'images, donne des valeurs de 0,55% et 9,47%, respectivement.

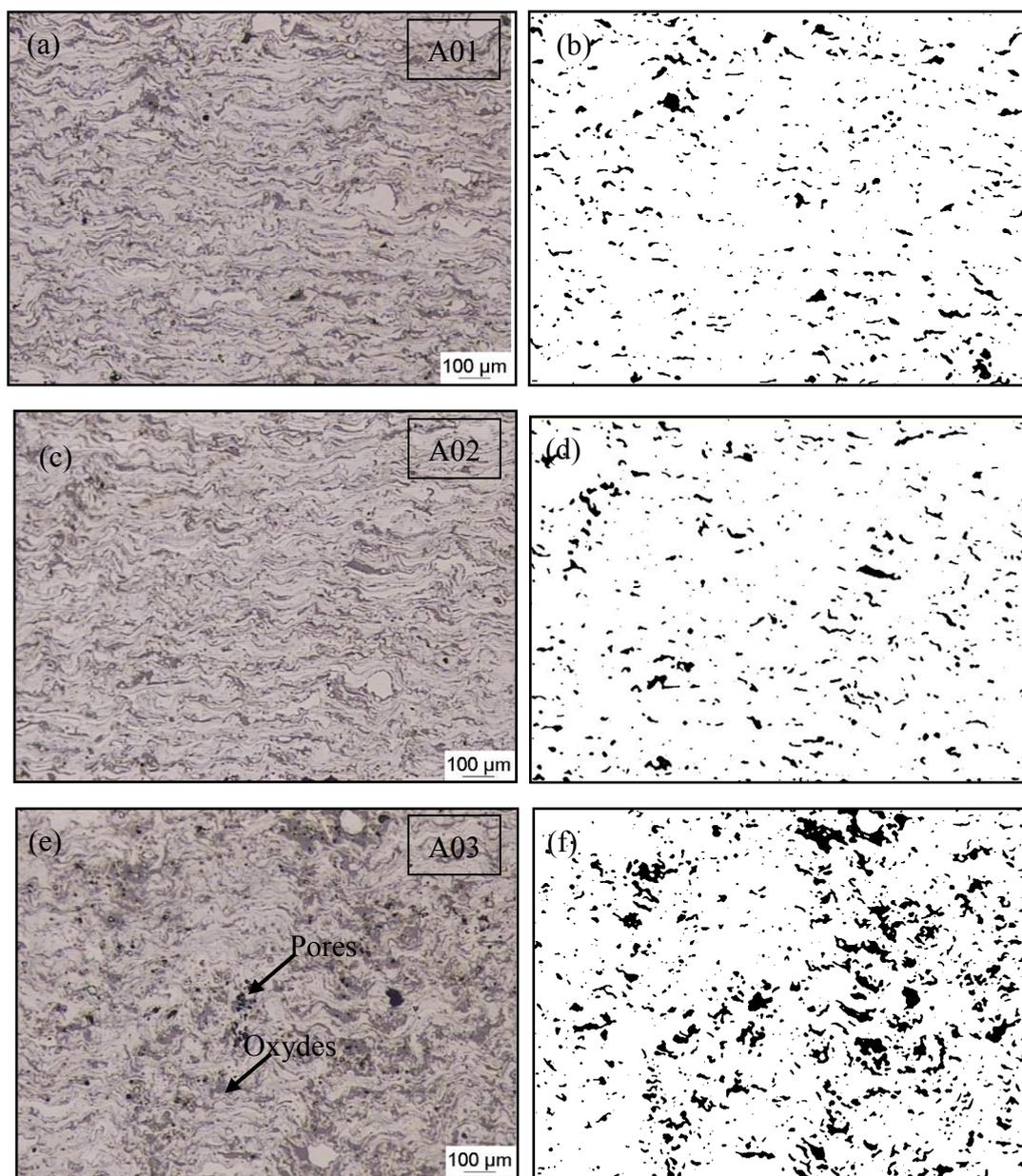


Figure IV.5. Morphologies de coupes transversales et images binaires des dépôts d'acier: (a) et (b) CO<sub>2</sub>/APS (A01); (c) et (d) prétraitement CO<sub>2</sub> suivi de CO<sub>2</sub>/APS (A02); (e) et (f) APS/air comprimé(A03).

Les analyses donnent une porosité et une teneur en oxyde de 0,19% et 5,1% respectivement dans le cas du dépôt A02 ('Prétraitement CO<sub>2</sub> suivi de CO<sub>2</sub>/Plasma') et des valeurs similaires (0,23% et 4,2%) pour le dépôt A01. La diminution de la teneur en oxyde, est attribuée au meilleur effet de refroidissement avec la projection de pelletes de CO<sub>2</sub>, comme montré dans la [Figure IV.6](#). La diminution de la porosité quand à elle pourrait être expliquée par l'effet mécanique de la projection de CO<sub>2</sub>, similaire au grenailage ou au sablage. E. Uhlmann *et al.* [5, 6] ont étudié ce phénomène et montré que la force d'impact des pelletes de CO<sub>2</sub> à travers une buse Laval sous une pression de 12 bars et un débit volumique d'air propulsant de 11 m<sup>3</sup>/min pourrait atteindre une valeur de 150 N. Une partie des oxydes superficiels pourrait donc être éliminée par cet effet mécanique et les aspérités réduites ce qui favoriserait la compacité et réduisait la rugosité.

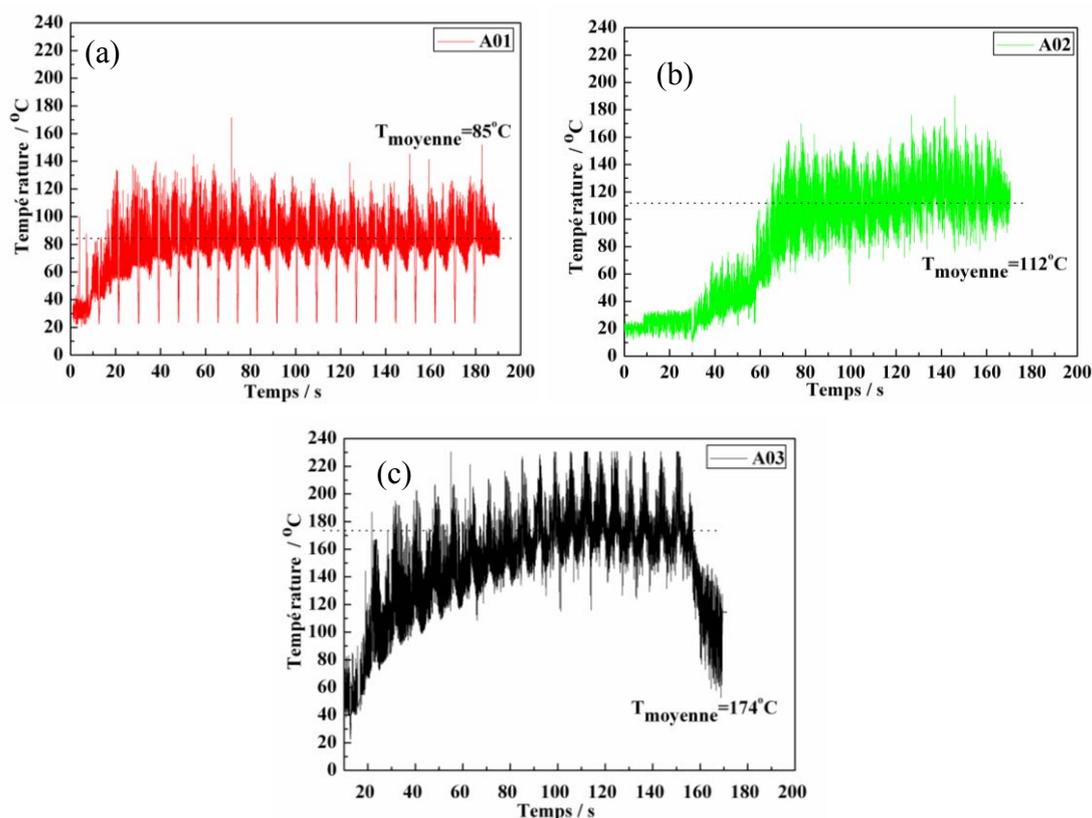


Figure IV.6. Evolutions de températures au cours des élaborations des dépôts d'acier:  
(a) A01, (b) A02 et (c) A03.

Les profils de rugosité sont présentés dans la [Figure IV.7](#). Pour le revêtement A03, la valeur Ra atteint 16,5  $\mu\text{m}$ , alors que celle du revêtement 'Prétraitement CO<sub>2</sub> suivi de

CO<sub>2</sub>/APS' est d'environ 5,3 μm (7,2 μm pour 'CO<sub>2</sub>/APS'). Cette différence correspond bien aux microstructures avec la disparition des 'grappes' d'oxydes et la réduction des porosités. Ainsi, les revêtements d'acier déposés avec co-projection de CO<sub>2</sub> présente une surface plus lisse.

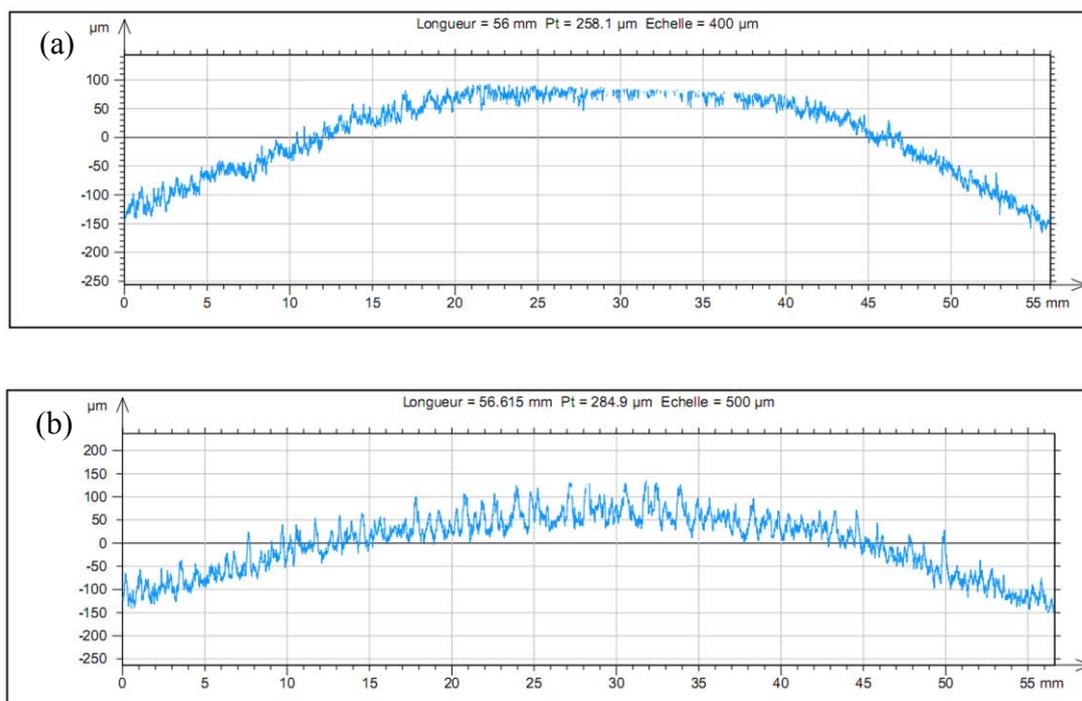


Figure IV.7. (a) rugosité du revêtement d'acier déposé par APS avec projection de CO<sub>2</sub> (A02) et (b) rugosité du revêtement d'acier déposé par APS classique (A03).

Des essais de traction ont également été effectués pour évaluer l'adhérence des dépôts (Figure IV.8). Les résultats sont assez similaires à ceux obtenus pour les dépôts de CoNiCrAlY. En effet, on constate que le prétraitement de la surface à la glace sèche également conduit à une légère amélioration de l'adhérence (+14%) tandis qu'il n'y a pas d'effet pour le dépôt élaboré avec projection de CO<sub>2</sub> mais sans prétraitement. Il semble donc se confirmer qu'un prétraitement de la surface à la glace sèche a un impact significatif sur le substrat.

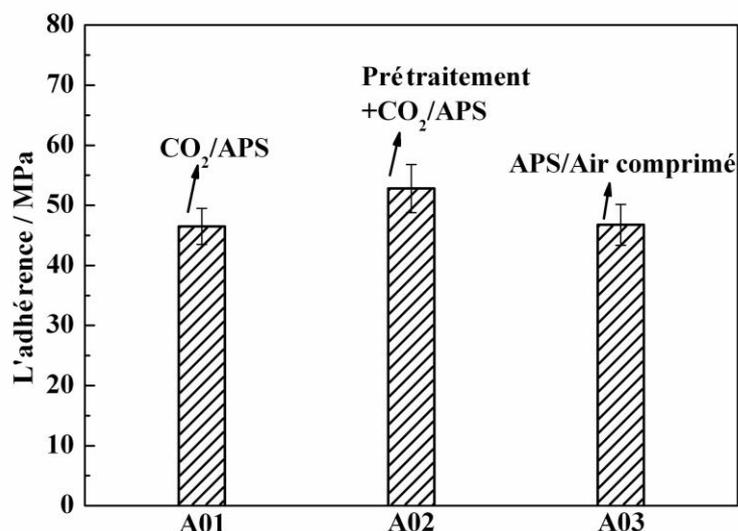


Figure IV.8. Comparaison de l'adhérence des dépôts d'acier.

### IV.3 Dépôt d'aluminium

#### IV.3.1 Détails d'élaboration

Les résultats obtenus précédemment confirment que le prétraitement du substrat sablé par la projection de glace sèche peut améliorer l'adhérence entre le revêtement et le substrat. Ainsi, dans la suite des essais, toutes les manipulations seront faites avec la configuration prétraitement avec CO<sub>2</sub>/plume plasma (Tableau IV.3).

Tableau IV.3. Paramètres et résultats pour les dépôts d'aluminium.

Référence	Procédé	Distance entre les 2 zones d'impact /mm	Porosité /%
B01	Prétraitement CO <sub>2</sub> suivi de CO <sub>2</sub> /APS	22	0,35±0,02
B02	APS/air comprimé	/	3,45±0,31

#### IV.3.2 Comparaison des microstructures

La Figure IV.9 montre les microstructures transversales de revêtements d'Al élaborés en APS. Pour le revêtement élaboré par APS et projection de glace carbonique (Figure IV. 9a et 9b), on peut voir que les particules d'aluminium sont fortement déformées et complètement 'intégrées' dans la couche de revêtement.

Avec la projection APS "classique", une structure lamellaire typique peut être

observée avec la présence de pores et de particules non fondues (Figure IV.9c et 9d). Les particules écrasées dans la zone supérieure du dépôt peuvent être plus facilement distinguées et le dépôt inférieure ou près du substrat est plus dense car il existe un effet d'impact mécanique des particules sur les couches dessous. Ceci conduit également à la présence de beaucoup de pores de taille micrométrique dans la couche supérieure (Figure IV.9c).

Les mesures de porosité effectuées par analyse d'images sur ces deux dépôts montrent que la porosité du dépôt élaboré en APS est de  $3,45 \pm 0,31\%$ , contre  $0,35 \pm 0,02\%$  pour celui élaboré en APS avec projection de glace carbonique. La porosité beaucoup plus faible obtenue avec la projection de glace carbonique semble donc confirmer l'effet mécanique de l'impact des pelletes pendant le processus d'élaboration du revêtement. Cet effet pourrait être d'autant plus prononcé que le matériau projeté est 'mou'.

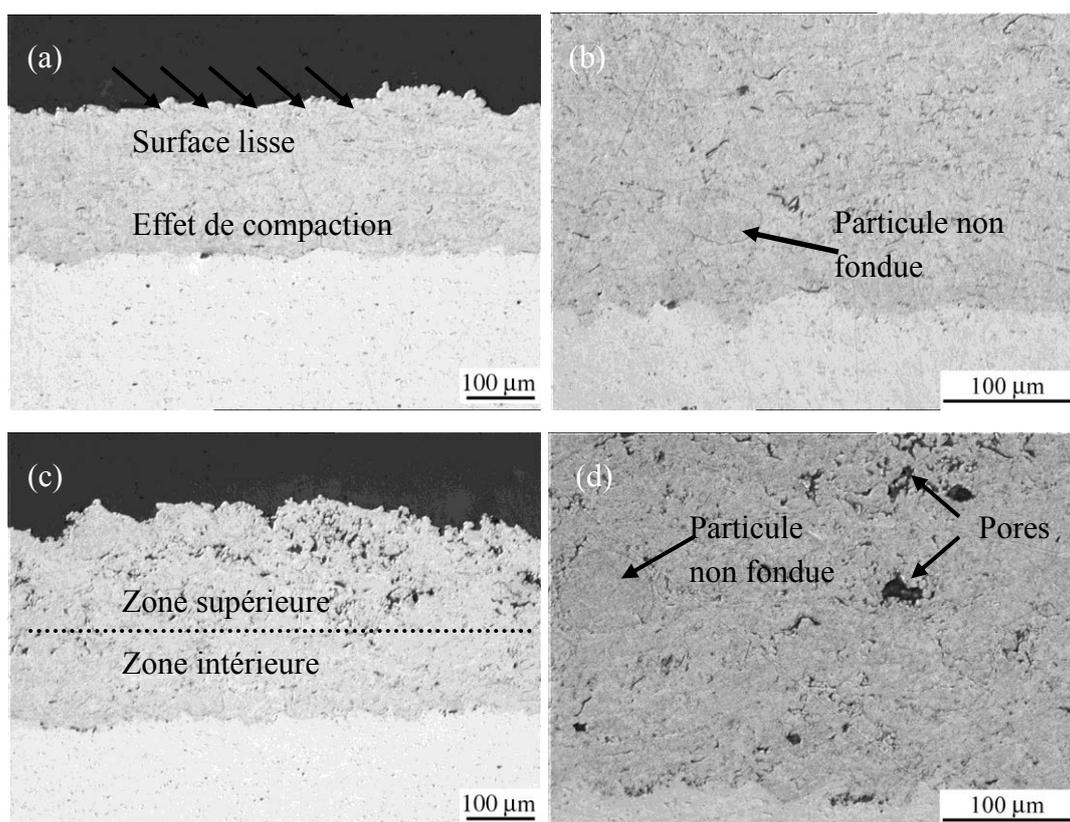


Figure IV.9. Microstructures en coupe des revêtements d'aluminium sur des substrats en aluminium: (a)-(b) CO<sub>2</sub>/APS (B01), (c)-(d) APS classique (B02).

Corrélativement, l'épaisseur du revêtement passe de  $269 \pm 19 \mu\text{m}$  en APS seul à

environ  $219 \pm 6 \mu\text{m}$  avec projection de  $\text{CO}_2$  pour des conditions de projection thermique identique.

Pendant le processus d'élaboration, des parties fragmentées ou des éclaboussures, qui se forment habituellement autour de particules écrasées, sont défavorables pour les performances de revêtement. En effet, la projection de  $\text{CO}_2$  peut non seulement jouer un rôle de compression pendant le processus de préparation, mais aussi semble enlever par l'effet d'impact de ces particules infondues ou des éclaboussures ayant une mauvaise liaison avec la couche précédente. Ainsi, l'enlèvement de ces-ci contribue naturellement à une baisse du rendement (Figure IV.10). La réduction de rendement, mesurée selon la méthode de différence de masse, est d'environ 8% (sur le substrat d'aluminium) alors que la réduction de l'épaisseur du revêtement après le même nombre de passages est de 19%. La différence entre ces deux valeurs confirme donc que la projection de glace sèche peut conduire à une densification du revêtement.

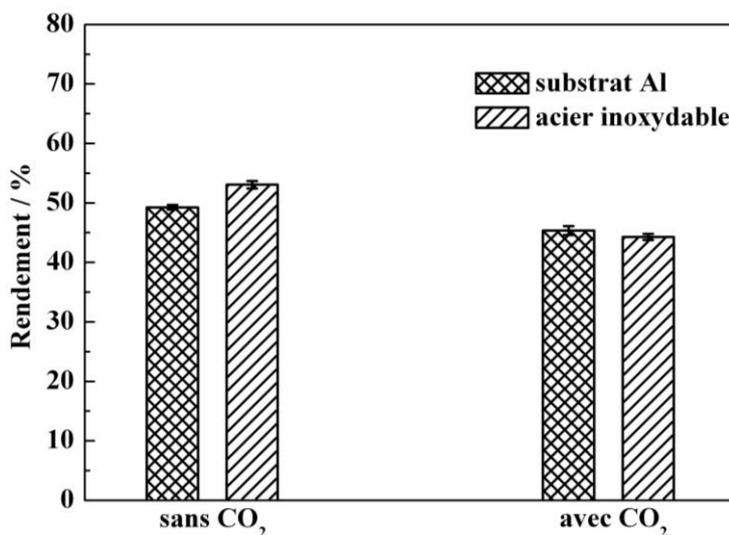


Figure IV.10. Comparaison des rendements pour l'élaboration des revêtements d'Al en APS avec et sans projection de glace sèche sur différents substrats.

En ce qui concerne la rugosité, une  $R_a$  valeur de  $18,08 \mu\text{m}$  est obtenue pour le revêtement élaboré en APS classique contre  $11,14 \mu\text{m}$  pour celui réalisé avec projection de  $\text{CO}_2$  (Figure IV.11).

Dans les deux cas, une bonne liaison est observée entre le revêtement et le substrat.

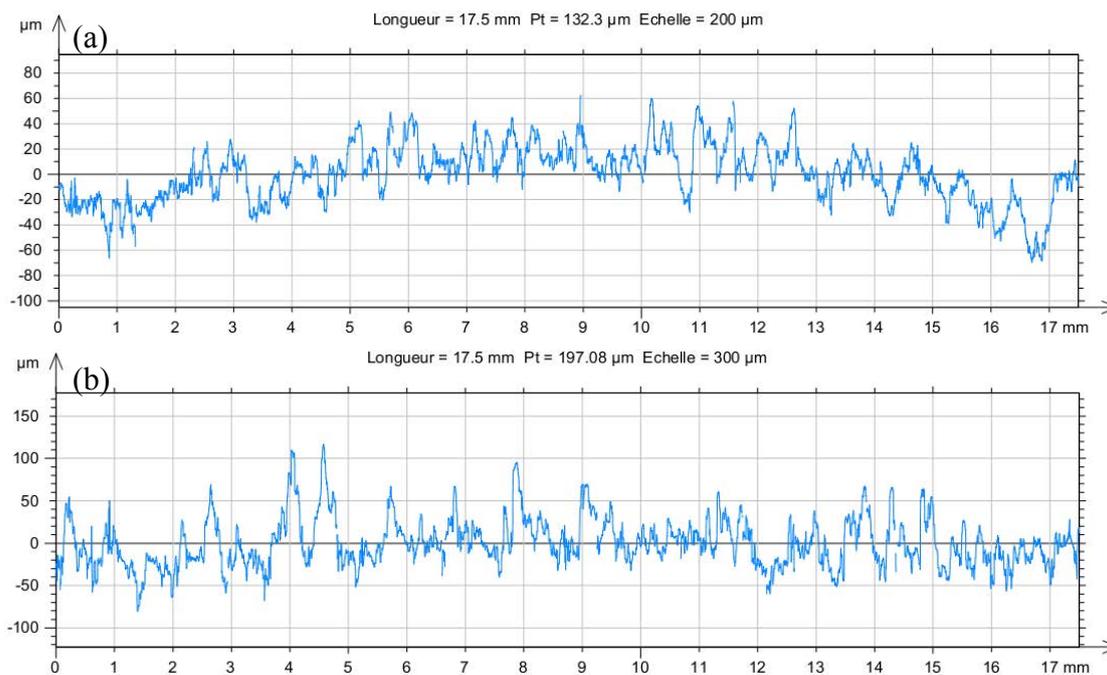


Figure IV.11. Comparaison entre (a) la rugosité de revêtement d'aluminium déposé par APS avec projection de CO<sub>2</sub> (B01) et (b) la rugosité du revêtement d'aluminium déposé par APS classique (B02).

### IV.3.3 Etude des phases

L'analyse des revêtements par diffraction des rayons X montre essentiellement des pics correspondant à la phase Al ce qui indique qu'il n'y a pas beaucoup d'oxyde dans les revêtements d'Al (Figure IV.12).

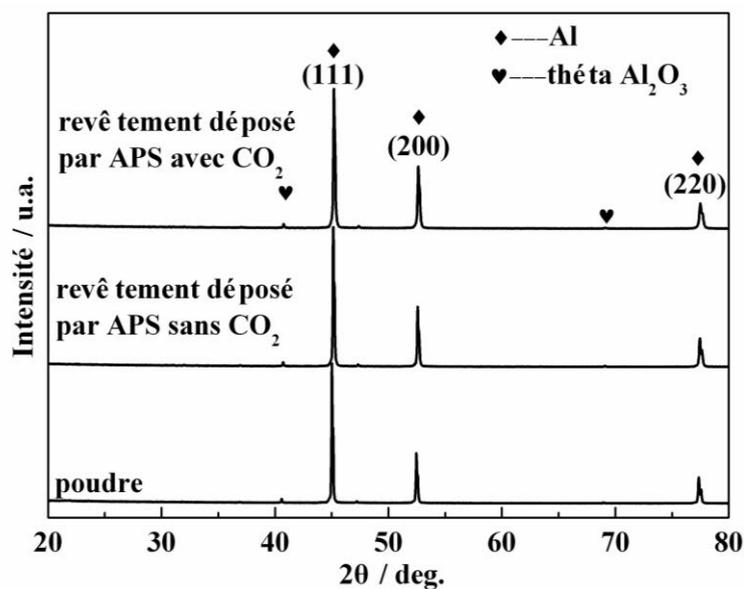


Figure IV.12. Spectres DRX obtenus sur la poudre et les dépôts d'aluminium.

#### IV.3.4 Propriétés mécaniques

Des essais de traction ont été réalisés pour estimer l'adhérence entre les revêtements d'Al et les substrats. La [Figure IV.13](#) présente l'adhérence de revêtements d'Al projetés par APS sur un substrat en Al et un substrat en acier. Tout d'abord, il peut être constaté que l'adhérence entre le revêtement d'aluminium et le substrat en acier est supérieure à celle entre le revêtement et le substrat en aluminium. Dans les deux cas, l'adhérence est améliorée (+52% pour le substrat en Al et +25% pour le substrat en acier) avec l'application de glace sèche pendant le processus d'élaboration. La projection de glace carbonique conduit donc dans ce cas à une amélioration de l'adhérence entre le revêtement et le substrat. Cet effet pourrait être lié à une élimination de la couche d'oxydes superficielle et/ou à une modification de la topographie. La dureté du substrat en aluminium étant relativement inférieure à celle du substrat en acier, cet effet est naturellement plus marquant. La [Figure IV.14](#) révèle ainsi les cratères d'impact qui apparaissent sur la surface polie d'un substrat d'aluminium sous l'effet de la projection des pelletes de CO<sub>2</sub>, alors aucun changement évident ne peut être vu sur la surface polie en acier.

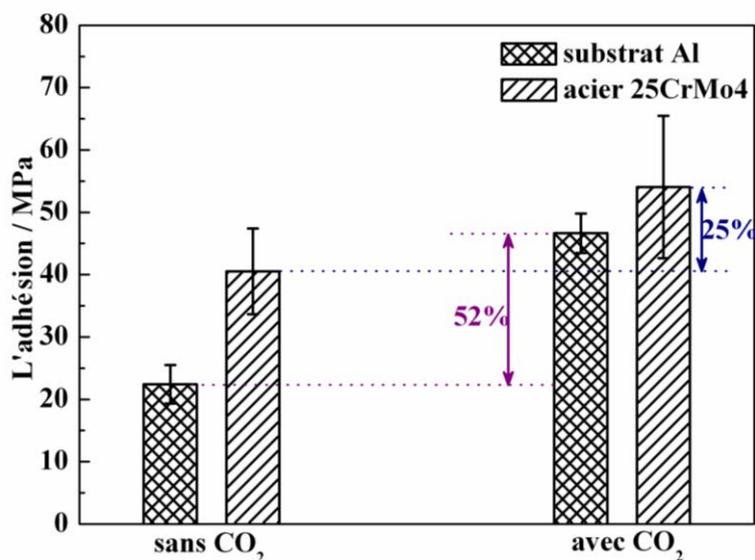


Figure IV.13. Adhérence des revêtements d'Al projetés par APS sans et avec projection de CO<sub>2</sub> sur 2 substrats différents.

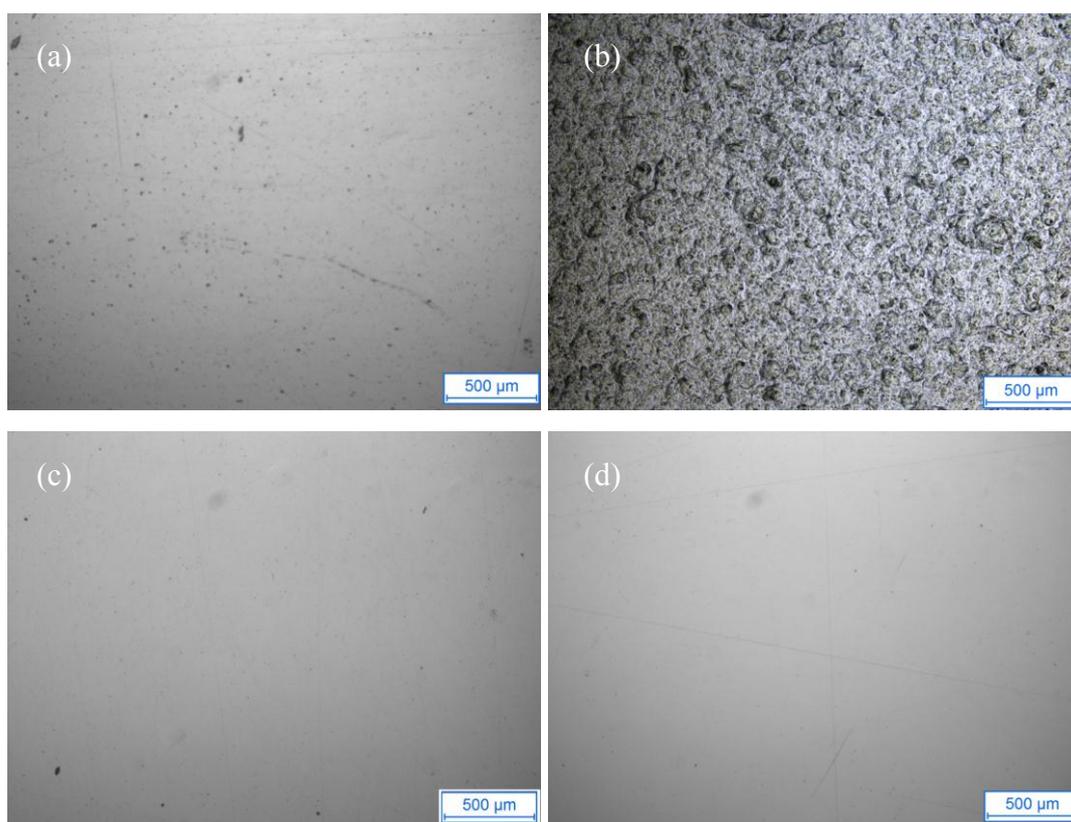


Figure IV.14. (a) surface d'aluminium polie; et (b) surface d'aluminium polie et traitée par projection de CO<sub>2</sub>; (c) surface d'acier inoxydable polie; (d) surface d'acier inoxydable polie et traitée par projection de CO<sub>2</sub>.

#### **IV.4 Conclusions du chapitre IV**

Afin d'examiner l'effet de la projection de glace carbonique, trois revêtements métalliques (acier, CoNiCrAlY et aluminium pure) ont été élaborés. Plusieurs paramètres de projection de glace carbonique ont été considérés, tels que la priorité entre APS et projection de CO<sub>2</sub>, un prétraitement de la surface et la distance entre le point d'arrivée du dépôt APS et celui de la projection de glace carbonique.

Les résultats permettent de constater que les microstructures des revêtements métalliques réalisés avec projection de glace sèche présentent moins d'oxydes et moins de porosité par rapport à ceux déposés par APS de façon classique. Dans certains cas l'adhérence peut aussi être améliorée. Un refroidissement efficace du substrat ainsi qu'une modification de la micro-géométrie de la surface avant et pendant la projection ont été identifiés comme les phénomènes responsables des évolutions constatées.

### Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, Effect of oxidation on droplet flattening and splat-substrate interaction in thermal spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 8 (1999) 523-530.
- [2] K. Shinoda, K. Nagashio, H. Murakami, S. Kuroda, K. Kuribayashi, In situ observation of impact phenomena of zirconia molten drops in millimeter scale via aerodynamic levitator, *Thermal Spray 2010: Global Solutions for Future Application*, ASM International, May 3-5, 2010 (Singapore), 2010, 657.
- [3] M. Pasandideh-Fard, V. Pershin, S. Chandra, J. Mostaghimi, Splat shapes in a thermal spray coating process: simulations and experiments, *J. Therm. Spray Technol.* 11 (2002) 206-217.
- [4] M. Fukumoto, E. Nishioka, T.i Nishiyama, New criterion for splashing in flattening of thermal sprayed particles onto flat substrate surface, *Surf. Coat. Technol.* 161 (2002) 103-110.
- [5] E. Uhlmann, A.El. Mernissi, Pre-treatment by dry ice blasting for adhesive bonding, *Prod. Eng. Res. Devel.* 2 (2008) 133-138.
- [6] G. Spur, E. Uhlmann, F. Elbing, Dry-ice blasting for cleaning: process, optimization and application, *Wear* 233-235 (1999) 402-411.



**Chapitre V. Etude sur  
les dépôts céramiques  
élaborés par APS et  
projection de glace  
carbonique**



## Chapitre V. Etude sur les dépôts céramiques élaborés par APS et projection de glace carbonique

*Ce cinquième chapitre présente les études des dépôts céramiques élaborés par les procédés APS et projection de glace carbonique incluant le processus de prétraitement. Dans cette étude, trois revêtements,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , et de barrière thermique (TBC) type zircone yttrée, ont été élaborés. Afin d'examiner l'effet de la projection de glace carbonique, trois dépôts ont été également élaborés par les procédés APS uniquement, combinés avec le refroidissement de l'air comprimé souvent utilisé. Tout d'abord, les microstructures des dépôts ont été examinées par MEB. Ensuite, les caractéristiques comme la porosité, la microdureté et l'adhérence entre dépôts et substrats, etc., ont été évaluées en détail.*

### V.1 Dépôt $Al_2O_3$

#### V.1.1 Microstructure et adhérence des dépôts $Al_2O_3$

La [Figure V.1](#) montre les microstructures transversales de revêtements  $Al_2O_3$  élaborés par APS sous des conditions différentes. Dans le cas de la projection APS avec projection de  $CO_2$ , aucune fissure à l'interface n'est observée, mais des pores sont présents à l'intérieur du revêtement ([Figures V.1a et b](#)).

A titre de comparaison, le revêtement  $Al_2O_3$  a également été élaboré par APS en utilisant un refroidissement d'air conventionnel. Les microstructures typiques de ce type de revêtement ont été observées par MEB et sont présentées dans les [Figures V.1c et d](#). Il est observé que des pores plus apparents cette fois sont présents dans la microstructure transversale de ces revêtements. La porosité apparente estimée, basée sur l'analyse d'image, est de 9,3% pour ce revêtement contre 6,8% pour le revêtement élaboré par APS avec projection de glace sèche. Par ailleurs, certaines fissures peuvent être trouvées à l'interface entre le revêtement  $Al_2O_3$  et le substrat en cas de refroidissement de l'air conventionnel.

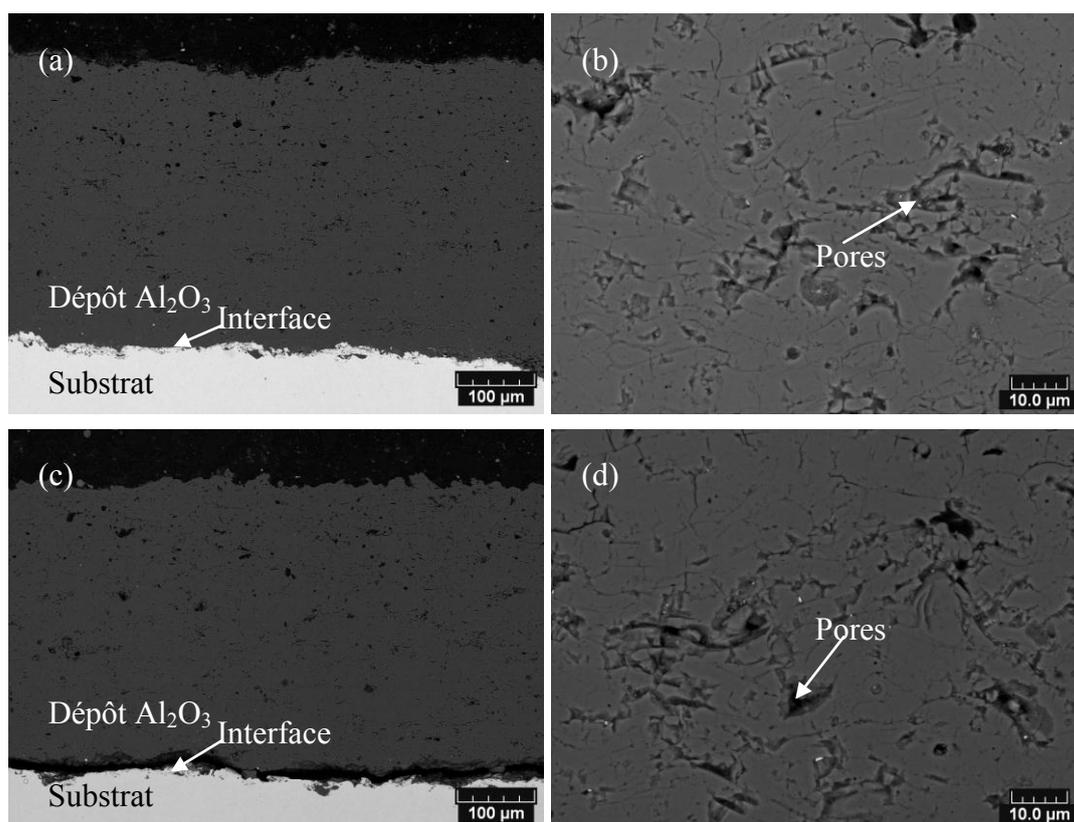


Figure V.1. Microstructures transversales de revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$  élaborés par APS: (a)-(b) avec et (c)-(d) sans projection de  $\text{CO}_2$ .

Les résultats des tests d'adhérence sont présentés dans la [Figure V.2](#). L'adhérence du revêtement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  élaboré avec projection de  $\text{CO}_2$  atteint 60 MPa, ce qui correspond à une augmentation d'environ 30% par rapport à celle du revêtement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  élaboré sans projection de  $\text{CO}_2$ . En outre, l'examen des surfaces de rupture montre que les deux spécimens se fracturent à l'interface entre revêtement et substrat. Ce qui signifie aussi que les valeurs mesurées représentent l'adhérence réelle entre dépôt/substrat dans les deux cas.

Les évolutions de la température pendant la projection sont présentées en [Figure V.3](#). La température moyenne obtenue en ligne diminue d'environ  $160^\circ\text{C}$  à  $95^\circ\text{C}$  grâce à l'utilisation de projection de  $\text{CO}_2$ . La projection de glace carbonique a donc un effet de refroidissement plus efficace.

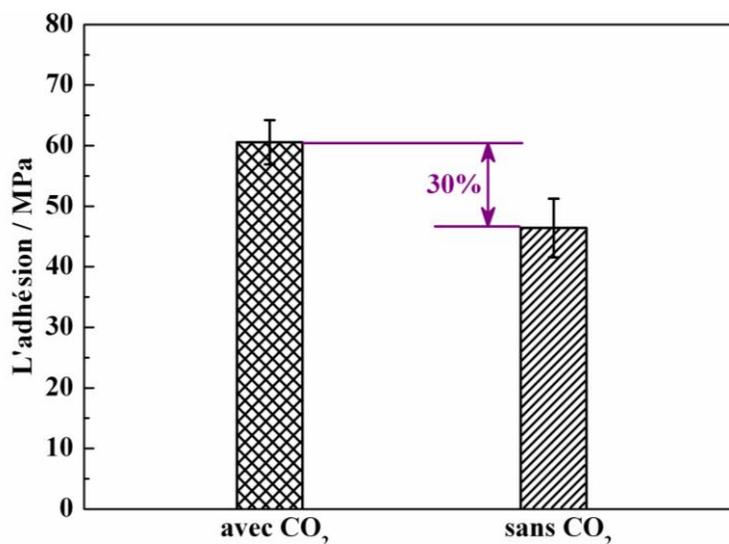


Figure V.2. Comparaison de l'adhérence de revêtements Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborés par APS sans et avec projection de CO<sub>2</sub>.

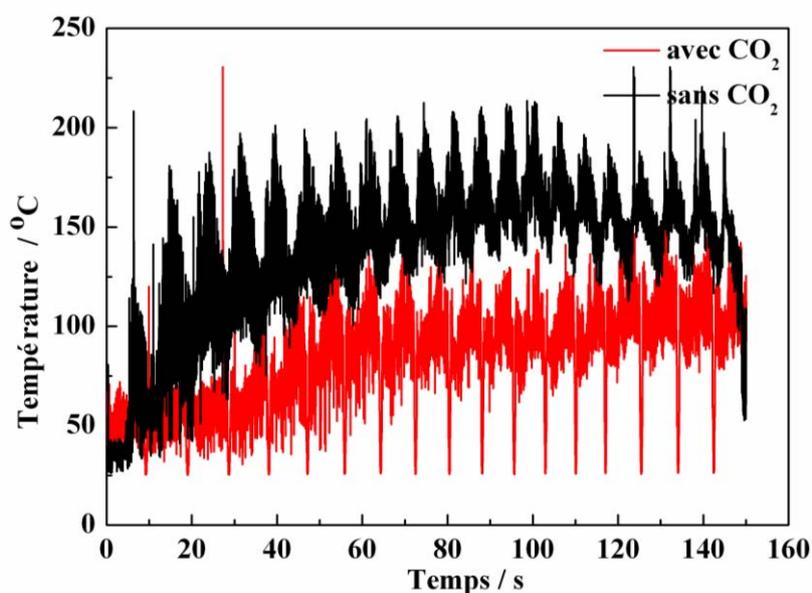


Figure V.3. Détection in situ des températures pendant l'élaboration de revêtement Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaboré sans et avec projection de CO<sub>2</sub>.

### V.1.2 Détermination des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles de revêtements céramiques Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborés par APS avec et sans projection de glace sèche ont été estimées pour comprendre l'effet de la projection de glace sèche.

Ces contraintes résiduelles ont été estimées par la méthode de flèche, comme décrite dans la [section II.6.3](#).

Tous les échantillons présentent une valeur négative, c'est-à-dire, la surface revêtue se trouve du côté convexe, ce qui indique une contrainte résiduelle de compression dans le revêtement, comme montré sur la [Figure V.4](#). Ceci est d'accord avec les résultats des travaux de Kuroda *et al.* [1] selon lesquels les contraintes de non-concordance thermiques qui sont induites pendant le processus de refroidissement (température moyenne atteinte par le système revêtement/substrat après la projection) à température ambiante, seraient dominantes, parce que la contrainte de trempe est très faible et qu'il existe une grande différence de dilatation thermique entre le revêtement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et un substrat métallique. Les raisons de la très faible contrainte de trempe pour la céramique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fragile s'expliquent encore par Kuroda *et al.* [1] comme étant due à la relaxation des contraintes par microfissurations générées dans les particules écrasées.

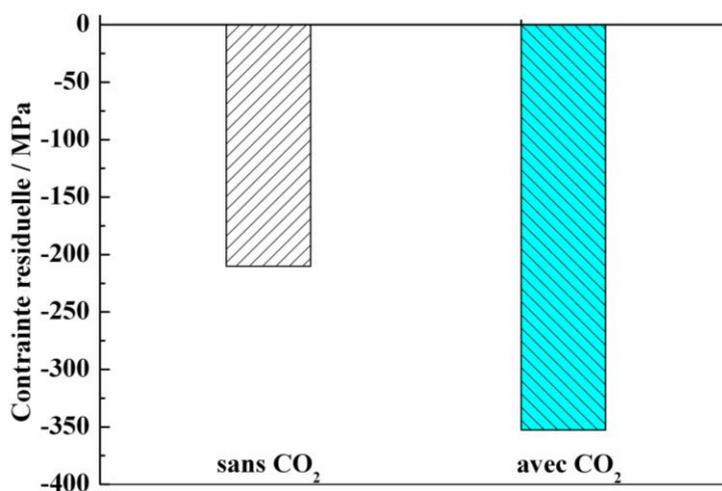


Figure V.4. Contraintes résiduelles de revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calculées à partir de la courbure.

En outre, il peut être noté dans la [Figure V.4](#) qu'après le prétraitement et le refroidissement par projection de  $\text{CO}_2$ , la contrainte résiduelle de compression du revêtement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente. Ici, il faut noter qu'une température plus basse de

l'échantillon est induite par projection de glace sèche, ce qui a été confirmé par les courbes de température. Ceci affecte sans aucun doute l'état de contrainte d'un système revêtement/substrat. La contrainte de trempe cumulée au cours de la fabrication du dépôt (récemment nommée "contrainte évolutive" par Shinoda *et al.* [2]) diminuerait avec une diminution de la température du substrat, car la force de cohésion des particules écrasées diminue avec la réduction de la température [1]. Compte tenu de la dureté de matériau céramique, l'effet de grenailage ou d'impact de pelletes de CO<sub>2</sub> et de gaz accéléré jusqu'à une vitesse élevée sur les revêtements céramiques n'est pas clairement évident. L'augmentation de la contrainte de compression peut être principalement attribuée à l'introduction de contraintes de compression dans le substrat sablé au début de la projection [3]. Comme indiqué par E. Uhlmann *et al.* [4], la force de l'impact des pelletes de CO<sub>2</sub> passant au travers d'une tuyère de Laval à une pression de jet de 12 bars et un débit volumique maximal d'air de 11 m<sup>3</sup>/min pourrait atteindre une valeur de 150 N. Des résultats similaires de contrainte induite par l'impact des particules semi-solides ont également été rapportés très récemment dans les procédés de type HVOF ou "warm spraying" [3, 5]. L'agent de grenailage frappant le matériau provoque une déformation plastique de l'échantillon et conduit à une augmentation des contraintes résiduelles de compression. Il est nécessaire de faire des études plus approfondies pour vérifier cet argument, de faire également l'analyse des contraintes résiduelles du substrat après sablage et après prétraitement d'une projection de CO<sub>2</sub> sans projection finale par exemple.

## V.2 Dépôt Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### V.2.1 Comparaison des microstructures

La Figure V.5 représente les microstructures transversales de revêtements Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborés par APS sans et avec projection de glace sèche. Il est surprenant de constater la différence marquée entre ces deux structures. Pour le revêtement Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaboré par APS sans projection de CO<sub>2</sub> (Figures V.5a et b), un grand nombre de pores peut être observé, comme indiqué par la flèche dans la Figure V.5b. Les pores ont parus dans toute la section transversale polie du revêtement. Cette caractéristique structurelle est

étroitement liée aux caractéristiques de projection APS, où un dépôt est constitué par l'accumulation de gouttelettes fondues. Il existe donc indubitablement beaucoup de pores dans le revêtement en raison de l'infiltration et du remplissage incomplet de la gouttelette fondue, de la dissipation d'une partie des particules semi-fondues par rebond, de l'implication du gaz, et ainsi de suite.

Cependant, après l'application de projection de glace sèche pendant le procédé APS, le revêtement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  présente une structure beaucoup plus dense (Figures V.5c et d). L'analyse statistique de la porosité par le logiciel Image J indique une valeur de  $2,0 \pm 0,1\%$  pour le revêtement élaboré par APS avec projection de  $\text{CO}_2$ , alors qu'il indique  $6,6 \pm 1,1\%$  pour celui déposé sans projection de  $\text{CO}_2$ . Ce résultat indique que la projection de glace sèche a un effet significatif sur la porosité de revêtement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La réduction de la porosité, après l'application de la projection de  $\text{CO}_2$  pendant le procédé APS, peut être expliquée à partir de deux aspects.

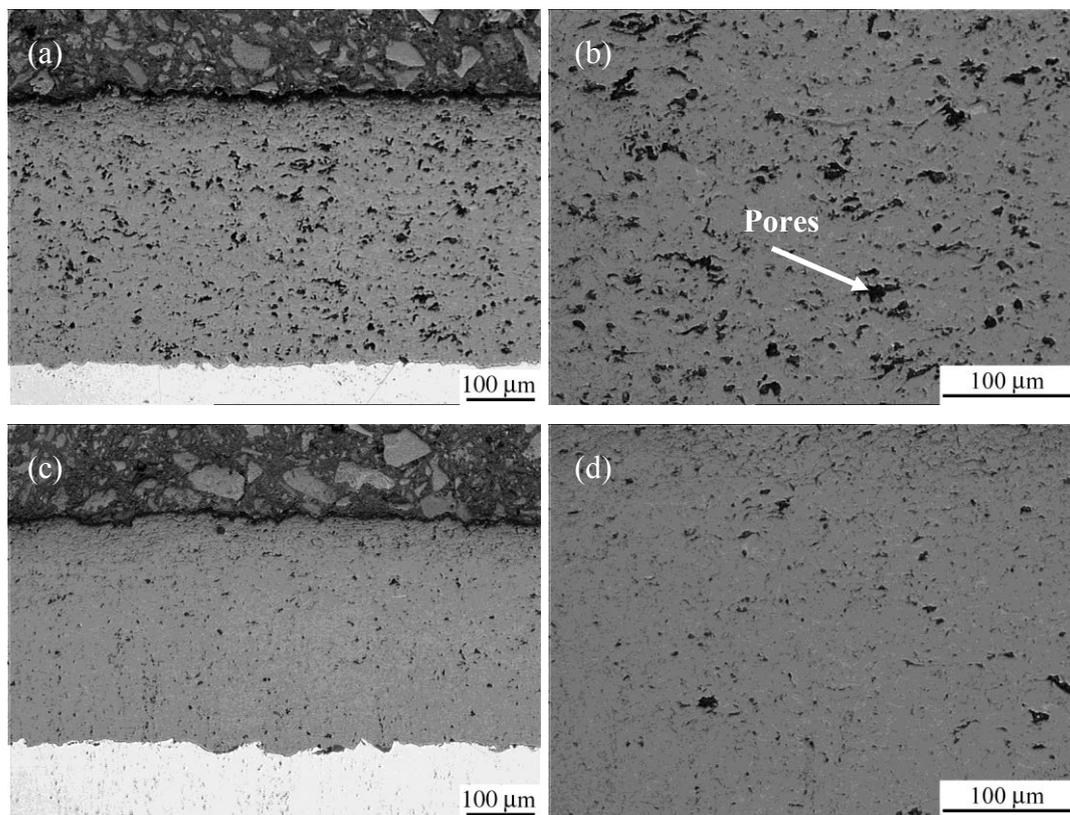


Figure V.5. Micrographies de coupes transversales de revêtements  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  élaborés par projection plasma (a)-(b) sans et (c)-(d) avec projection de  $\text{CO}_2$ .

D'une part, l'effet de nettoyage de pelletes de  $\text{CO}_2$  des suies de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  condensées joue un rôle important sur la diminution de la porosité. Cet effet peut être confirmé par l'observation visuelle des échantillons. La [Figure V.6](#) montre les macrophotographies de deux échantillons avec revêtement partiel déposé sur le substrat en acier par APS sans et avec projection de  $\text{CO}_2$ . On voit clairement à partir des images du cadre jaune à très fort grossissement que la majorité du substrat est recouverte d'une couche de substance brune sans projection de  $\text{CO}_2$ , mais qu'après application de projection de glace sèche le substrat est relativement propre. Une confirmation supplémentaire par microscopie MEB combinée avec une analyse cartographique indique que la substance brune correspond à une particule d'oxyde de chrome qui s'est formée au cours du processus APS. Ceci est dû à la condensation de vapeur, comme présenté dans la [Figure V.7](#).

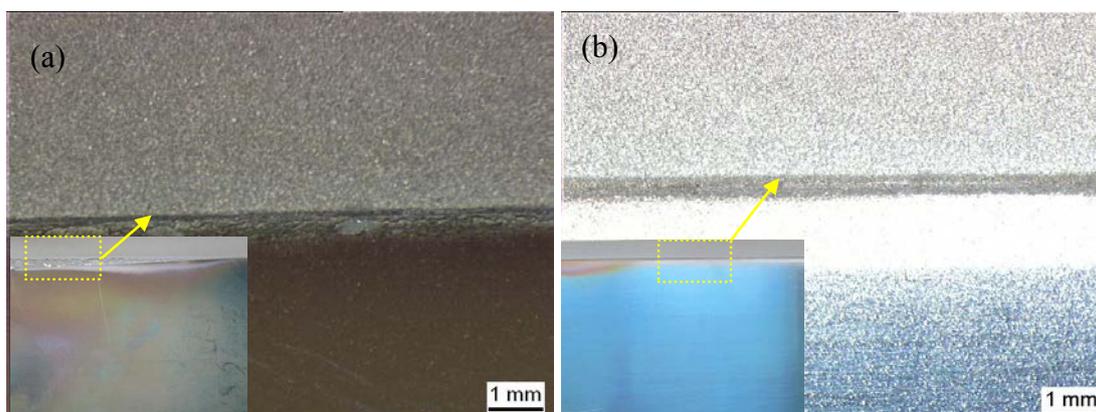


Figure V.6. Observation binoculaire des échantillons élaborés (a) sans et (b) avec le traitement de projection de glace carbonique.

Pour le procédé d'élaboration des revêtements de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , l'oxyde de chrome peut être facilement évaporé [6, 7], puisque la température est de l'ordre de 10,000 K au cours du procédé. L'oxyde de chrome évaporé peut être alors entraîné comme une particule non fondue dans le revêtement. En effet, les particules entraînées conduisent facilement à des pores entre les lamelles et même tombent du revêtement en raison de leur faible adhérence. Ceci peut ainsi expliquer la forte porosité dans le revêtement

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  élaboré par APS. Cependant, après l'application de la projection de  $\text{CO}_2$  pendant le procédé APS, l'oxyde de chrome évaporé serait balayé et emporté par le gaz  $\text{CO}_2$  dû aux effets d'expansion et de flux d'air comprimé. Comme décrit ci-dessus, avant la projection plasma, les pelletes de  $\text{CO}_2$  ont été employées pour traiter le substrat et les pré-revêtements. Les pelletes de  $\text{CO}_2$  se subliment lors de l'impact et l'état d'agrégation change directement de l'état solide à gazeux, comme illustré dans la [Figure V.7](#). Ceci est connu comme la sublimation du dioxyde de carbone. La sublimation implique une expansion instantanée du volume d'environ 600 à 800 fois la valeur initiale [4, 8], ce qui pourrait enlever l'oxyde de chrome évaporé formé dans le processus d'élaboration. Par conséquent, les pores qui ont été amenés par les oxydes de chrome évaporés diminueraient. D'autre part, la diminution de la porosité après l'application de projection de glace sèche peut être expliquée en partie par l'effet de nettoyage par projection de  $\text{CO}_2$  sur le substrat et pré-revêtements. Cet effet est basé sur trois effets différents: un effet thermique, un effet mécanique et un effet expansif, parce que ce processus se déroule à haute vitesse pouvant atteindre 100 m/s [9] et à très basse température. Avant que les gouttelettes fondues ou semi-fondues arrivent sur le substrat ou les pré-revêtements, les volumes convexes des micro- et nano-échelles qui adhèrent au substrat ou les pré-revêtements ont été nettoyés ([Figure V.8](#)). Le nombre des pores pourrait diminuer en raison de la réduction de ces volumes convexes comme les contaminants dans le revêtement.

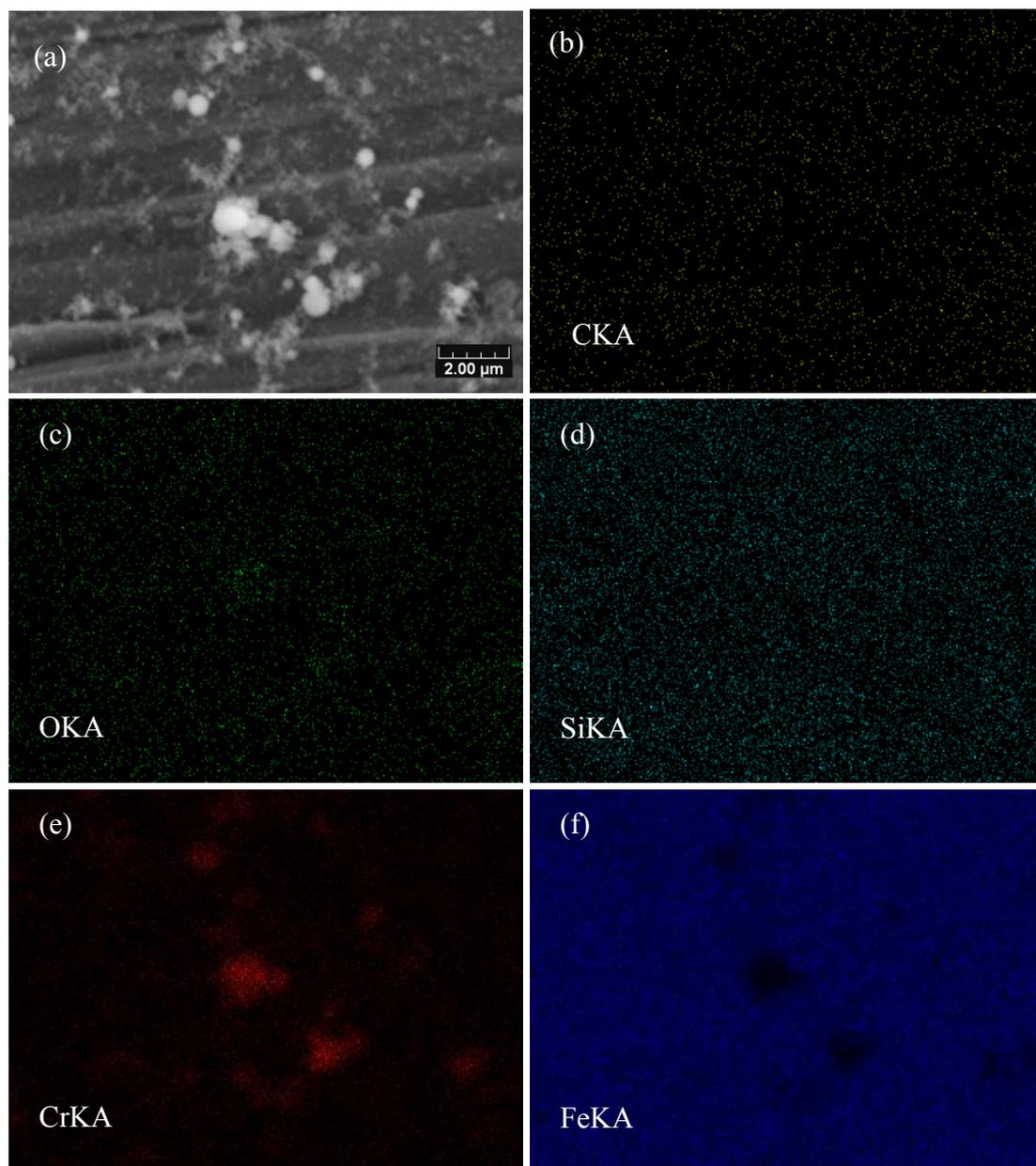


Figure V.7. Image MEB de la substance brune dans la [Figure. 6a](#) et analyse chimique par cartographie.

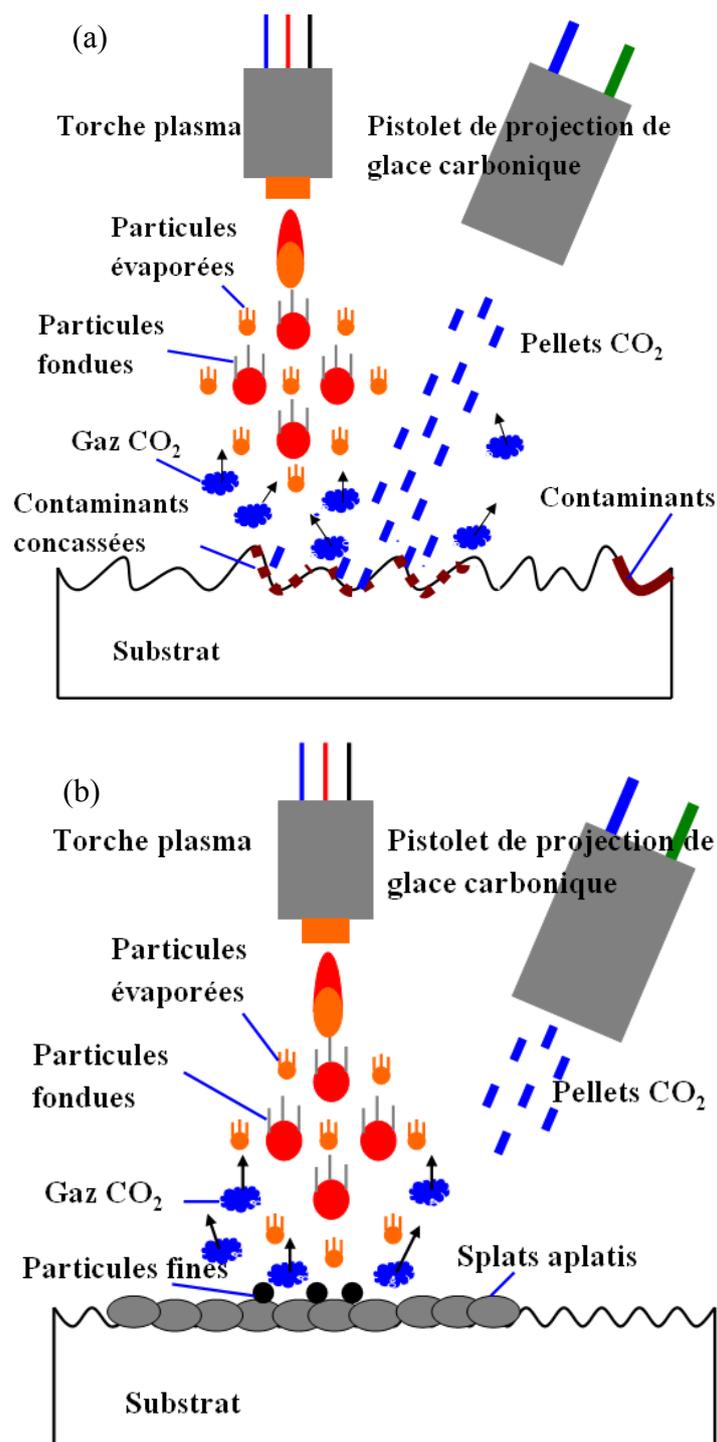


Figure V.8. Schéma des processus actifs de projection de glace carbonique: (a) effet du nettoyage de projection de glace carbonique sur le substrat, (b) effet de la dilatation du gaz CO<sub>2</sub> sur les particules évaporées.

## V.2.2 Comparaison des propriétés

### V.2.2.1 Estimation de l'adhérence des dépôts

La Figure V.9 présente l'adhérence de revêtements  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  élaborés avec et sans projection de glace sèche. Comme prévu, le revêtement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par APS seul présente une très mauvaise adhérence avec le substrat. Sans l'application de projection de  $\text{CO}_2$  pendant le procédé APS, le revêtement a une valeur d'adhérence de seulement  $13 \pm 2$  MPa. Il est très intéressant de constater que la projection de  $\text{CO}_2$  conduit à une remarquable amélioration de l'adhérence entre les revêtements  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et le substrat 25CrMo4. L'adhérence est de  $46 \pm 5$  MPa après l'application de projection de glace sèche au cours de la projection APS. L'augmentation de l'adhérence est d'environ 33 MPa, ce qui représente près de trois fois l'adhérence initiale. Ceci est étroitement lié à la microstructure. Avant que les gouttelettes fondues ou semi-fondues n'arrivent sur le substrat, les contaminants micrométriques et nanométriques ont été nettoyés, ce qui conduirait alors à améliorer l'adhérence entre substrat et revêtement. En outre, l'oxyde de chrome évaporé a été enlevé par le gaz inerte en expansion, ce qui évite ainsi le dépôt de particules pré-solidifiées sur le substrat, ce qui n'est pas bénéfique pour l'adhérence entre substrat et revêtement.

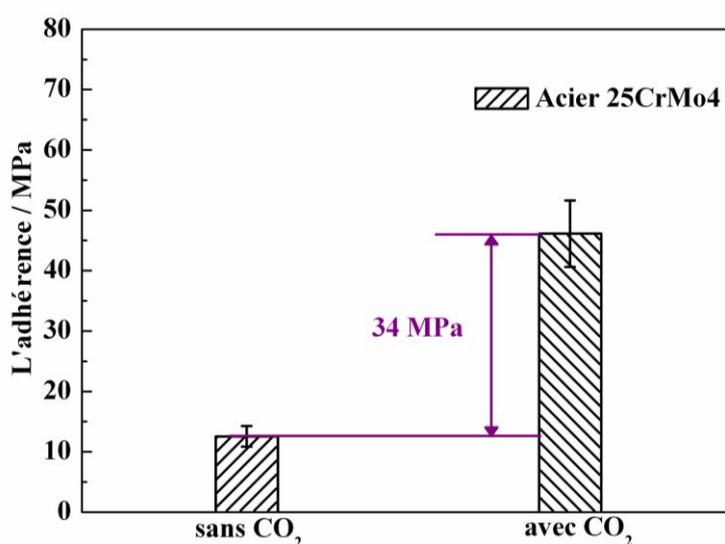


Figure V.9. Comparaison de l'adhérence de revêtements  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  élaborés par APS sans et avec projection de  $\text{CO}_2$ .

### V.2.2.2 Comportement tribologique

Les coefficients de frottement moyens et les taux d'usure de revêtement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , comme indiqués dans la [Figure V.10](#), ont été utilisés pour comparer le comportement en frottement. Il peut être révélé qu'il y a très peu de différence de coefficients de frottement entre les deux revêtements. En ce qui concerne le taux d'usure, il peut être constaté que le revêtement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  élaboré avec projection de glace sèche a une meilleure résistance à l'usure. Après tout, le taux d'usure est étroitement lié à la microstructure du revêtement parce que si la cohésion entre les lamelles et l'adhérence entre le dépôt et le substrat sont faibles, le revêtement s'écaille assez rapidement et le processus de détérioration s'en trouve grandement accéléré [10].

La [Figure V.11](#) montre les micrographies MEB des surfaces usées des deux revêtements. La [Figure V.11a](#) montre qu'il y a des fragments de fracture et des petits débris sur la surface usée du revêtement déposé sans projection de  $\text{CO}_2$ . Tandis que pour le revêtement déposé avec projection de  $\text{CO}_2$  dans la [Figure V.11b](#), le revêtement est dans la période initiale du rodage avec la même distance de glissement et il n'y a presque pas de débris, ceux-ci ont été détruits. Une partie du revêtement était décollée en raison de la fissuration par fatigue et de la faible adhérence à la surface sous-jacente. On prévoit que le processus suivant doit avoir lieu à savoir le retrait de la couche de délamination comme débris d'usure. Quelques plis compacts verticaux à la direction de glissement sont également visibles. La présence des échelles indique que l'écaillage des lamelles induit par l'adhérence domine le comportement tribologique des revêtements  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En d'autres termes, l'usure des revêtements  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  semble être fortement dépendante de l'adhérence et de la cohésion du revêtement ainsi que de sa résistance à la fatigue. Les défauts de taille micrométrique des revêtements, tels que les pores, pourraient agir comme les origines de fissuration pendant le glissement. Quand il y a des défauts de taille micrométrique dans le revêtement, l'écaillage a lieu facilement, comme rapporté dans la littérature [11]. En conséquence, l'amélioration de la résistance à l'usure du revêtement élaboré avec projection de  $\text{CO}_2$  peut être attribuée à la diminution des défauts.

L'examen MEB du fond de rainure des rayures dans les [Figures V.12 et 13](#) révèle

qu'avec l'application d'efforts répétés, un frottement de fatigue a lieu avec de nombreuses fissures, qui sont perpendiculaires aux lamelles. Il est clair que presque toute la surface du fond de la rainure est pleine de microfissures. La rupture fragile typique a lieu pendant le processus de glissement. Ce résultat est déterminé par le caractère fragile élevé de l'oxyde de chrome.

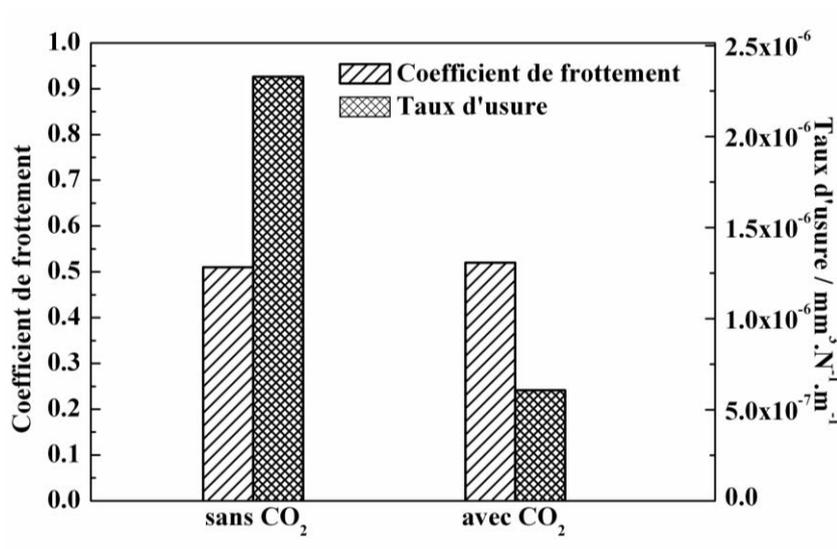


Figure V.10. Comparaison du coefficient de frottement moyen et du taux d'usure de revêtements Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborés par APS: (a) sans et (b) avec projection de CO<sub>2</sub>.

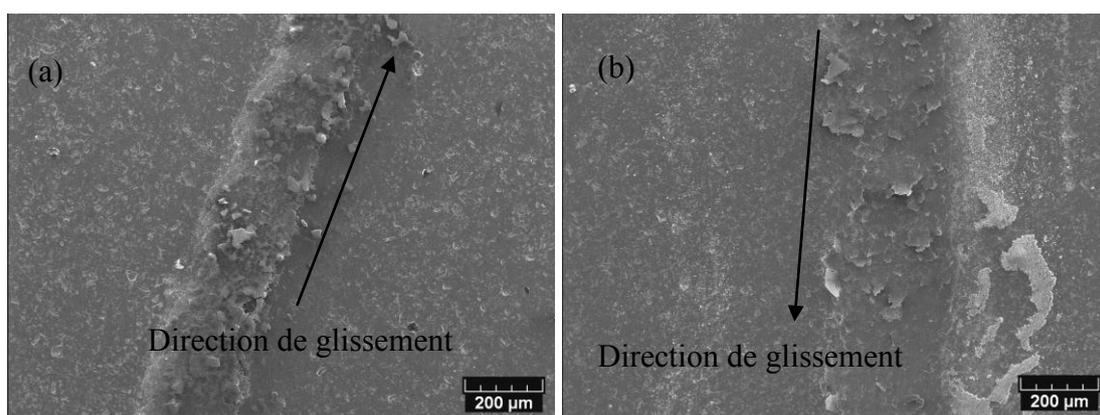


Figure V.11. Images MEB des rayures de revêtements Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborés par APS: (a) sans et (b) avec projection de CO<sub>2</sub>.

Combiné avec la cartographie chimique dans les [Figures V.12 et 13](#), il peut être observé que la surface usée contient du matériel transféré des billes WC-Co

accouplées.

La Figure V.14 présente les micrographies MEB des surfaces usées par des billes WC-Co roulant sur les revêtements  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  élaborés par APS avec et sans projection de  $\text{CO}_2$ , respectivement. La surface d'usure de la bille WC-Co accouplée au revêtement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  élaboré par APS sans projection de  $\text{CO}_2$  présente principalement une déformation plastique et des rainures (Figure V.14a), tandis que presque aucun débris usé évident ne pourrait être trouvé à la surface de la bille WC-Co en contact avec le revêtement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  élaboré par APS avec projection de  $\text{CO}_2$  (Figure V.14b).

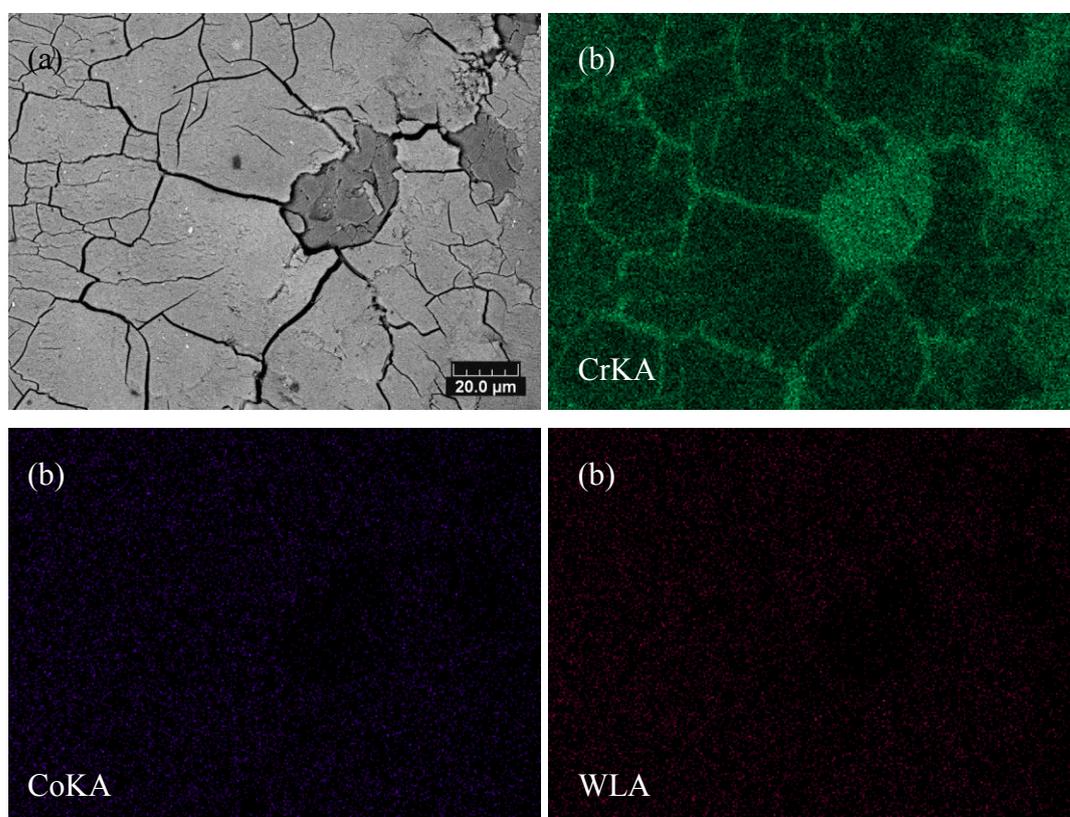


Figure V.12. (a) Micrographie (BSE) à fort grossissement correspondant à la Figure V.11a et (b) analyse cartographique de la partie inférieure de rainure.

En d'autres termes, le fait qu'il y avait moins de pores correspond à l'amélioration de la microdureté du revêtement de  $1211 \pm 105$  à  $1460 \pm 108 \text{ HV}_{0,3}$ . Des résultats similaires ont été rapportés dans l'étude précédente [12]. L'augmentation de la microdureté est une des raisons de l'amélioration de la résistance à l'usure; la dureté devant être un

facteur favorable de la bonne résistance à l'usure dans les revêtements, comme décrit dans la littérature [13].

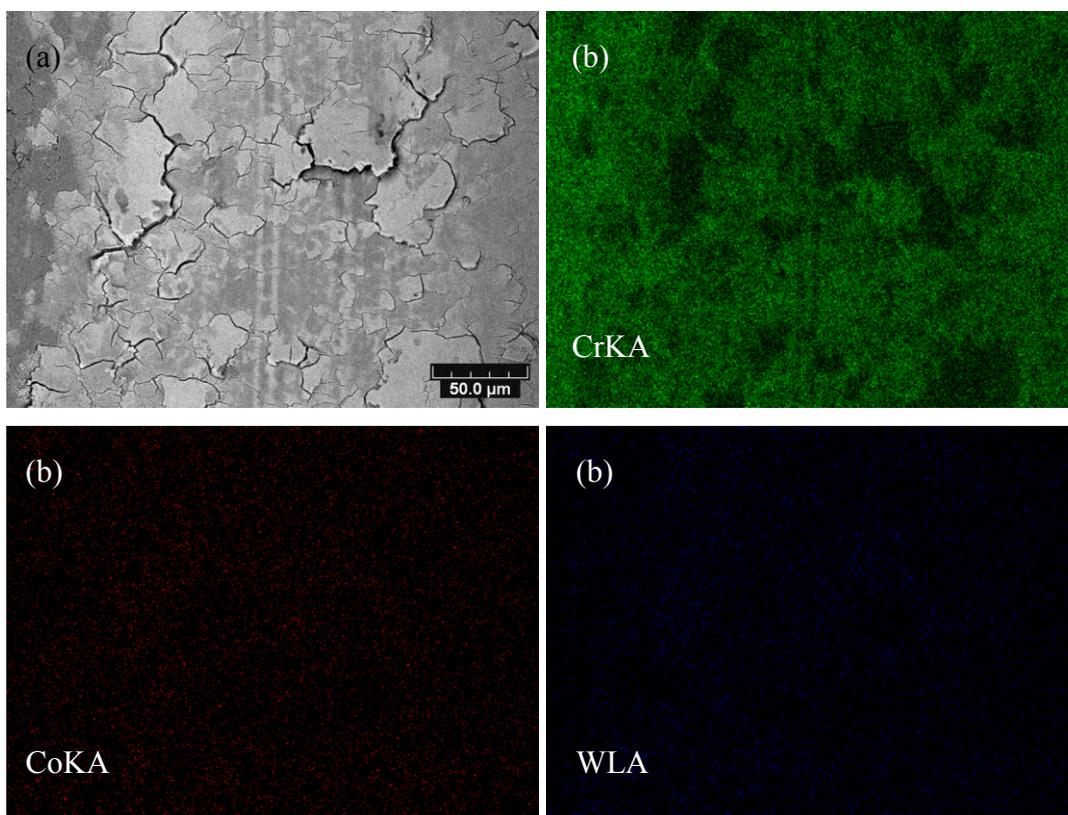


Figure V.13. (a) Micrographie (BSE) à fort grossissement correspondant à la Figure V.11b et (b) analyse cartographique de la partie inférieure de rainure.

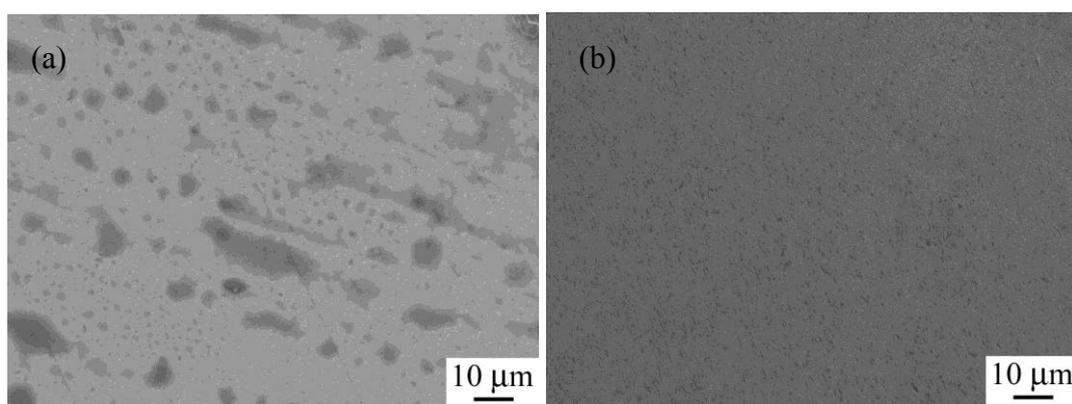


Figure V.14. Micrographies MEB des surfaces usées des billes WC-Co en contact avec des revêtements  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  élaborés par APS: (a) sans et (b) avec projection de  $\text{CO}_2$ .

### V.3 Revêtements de type barrières thermiques (TBCs): cas du système multicouches

#### V.3.1 Comparaison des microstructures

Pour élaborer la couche liaison et la couche YSZ, les configurations montrées dans le [Tableau V.1](#) ont été utilisées pour comparer les différents dépôts.

Tableau V.1. Configurations pour élaborer la couche liaison (CoNiCrAlY) et la couche YSZ par APS et projection de glace carbonique.

Référence	CoNiCrAlY	YSZ
TBC-AA	APS sans CO <sub>2</sub>	APS sans CO <sub>2</sub>
TBC-CA	APS avec CO <sub>2</sub>	APS sans CO <sub>2</sub>
TBC-CC	APS avec CO <sub>2</sub>	APS avec CO <sub>2</sub>

Les microstructures typiques de l'échantillon TBC-AA composé d'une couche liaison en APS et une couche céramique en APS sont présentées dans les photographiques ([Figures V.15a et b](#)), et images obtenues par la technique d'électrons-rétrodiffusés (BSE) ([Figures V.15c et d](#)), respectivement. De la microstructure transversale du système TBC-AA ([Figure V.15a](#)), il peut être constaté que l'épaisseur de la couche liaison (BC) est d'environ 200  $\mu\text{m}$  et celle de la couche céramique (TC) est d'environ 600  $\mu\text{m}$ . La couche liaison CoNiCrAlY ([Figures V.15b et c](#)) contient un niveau élevé de porosité et d'oxydes entraînés en raison de l'oxydation de Al et Y au cours de la projection par APS. Pour la couche céramique, des pores différents peuvent également être observés dans la [Figure V.15d](#), i.e., des pores sphériques ou presque sphériques tridimensionnels (appelés aussi pores globulaires), l'espace planaire bidimensionnel entre des particules écrasées (aussi appelées microfissures horizontales), et les fissures intérieures perpendiculaires aux lamelles (aussi appelées microfissures verticales). Certaines fissures dans le système TBC, telles que, des fissures perpendiculaires aux particules écrasées d'une part sont utiles pour améliorer la résistance à la propagation des fissures le long de la direction de l'interface BC/TC; D'autre part, elles

contribuent à améliorer la capacité de la relaxation des contraintes du revêtement et conduisent à augmenter la durée de vie de ce revêtement.

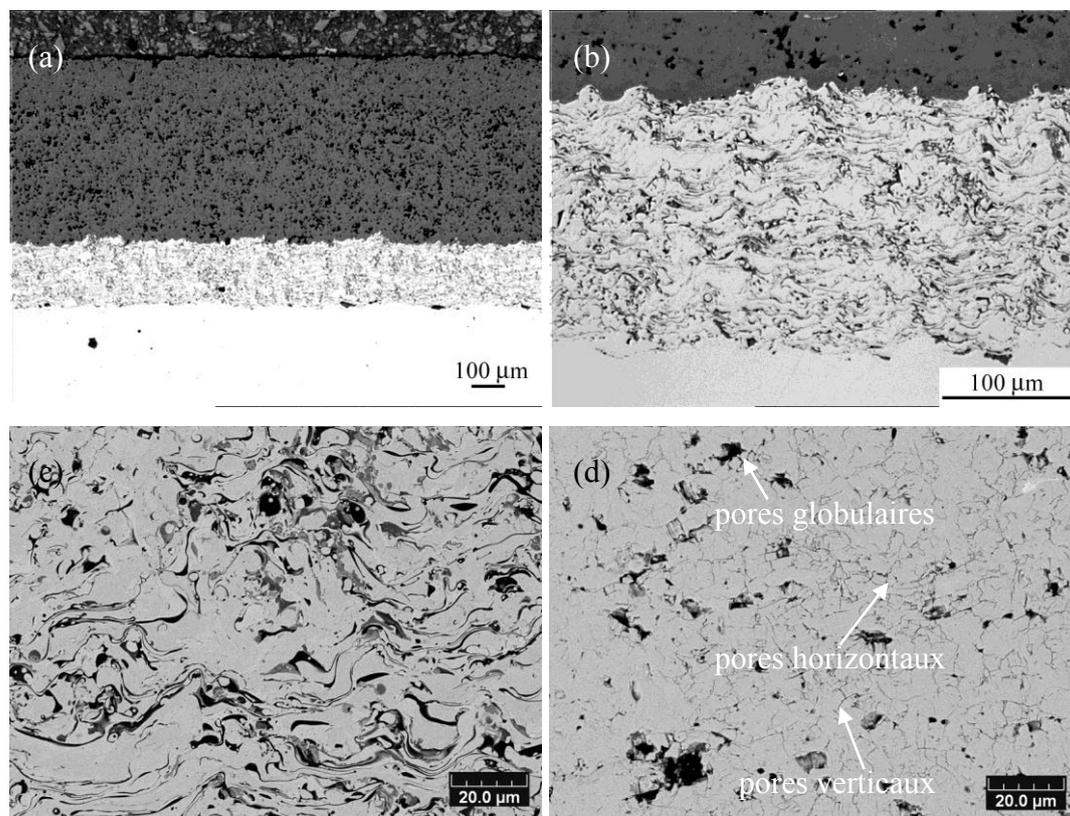


Figure V.15. Micrographies de coupes transversales de TBC-AA composé de la couche liaison en APS et la couche YSZ en APS: (a) vue entière, (b) image MO de la couche liaison CoNiCrAlY avec la porosité et les inclusions d'oxydes et images BSE indiquant (c) couche de liaison CoNiCrAlY, (d) couche YSZ.

La [Figure V.16](#) montre les microstructures typiques de l'échantillon TBC-CA composé d'une couche liaison en APS et d'une couche céramique en APS avec la projection de glace carbonique. L'épaisseur BC est également d'environ 200  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur TC reste d'environ 600  $\mu\text{m}$ . Bien que la projection de  $\text{CO}_2$  avait été utilisée au cours du procédé APS pour la fabrication de la couche liaison, les oxydes ne sont pas considérablement réduits. Cela est dû à l'apparition de phénomène d'oxydation, provenant du flux de chaleur pendant l'élaboration de la couche céramique sans l'application de projection de  $\text{CO}_2$ . En d'autres termes, la couche liaison continue d'être oxydée au cours du procédé de dépôt de la couche céramique.

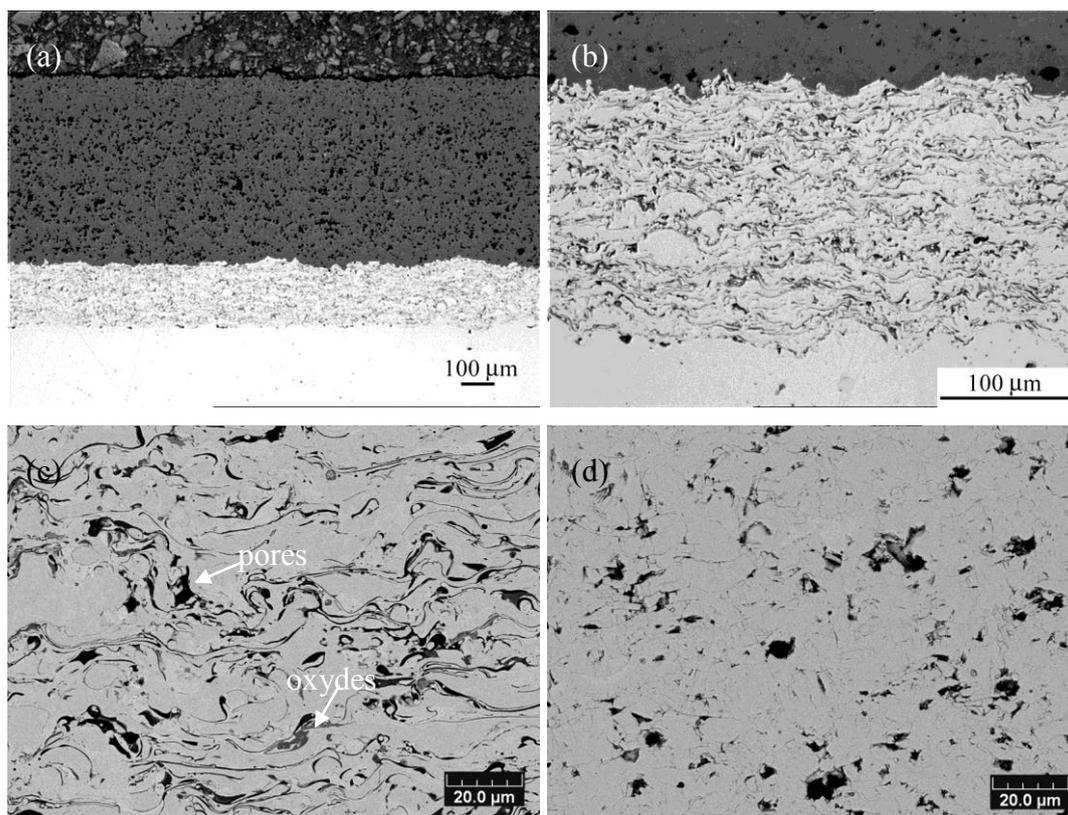


Figure V.16. Micrographies de coupes transversales de TBC-CA composé de la couche liaison en APS avec projection de  $\text{CO}_2$  et de la couche YSZ en APS: (a) vue entière, (b) image MO de la couche liaison CoNiCrAlY avec porosité et inclusions d'oxyde et images BSE indiquant (c) une couche de liaison CoNiCrAlY, et (d) une couche YSZ.

Dans le cas du système TBC-CC, [Figure V.17](#), la projection de glace sèche a été utilisée à la fois dans le procédé d'élaboration de la couche liaison et dans le procédé d'élaboration de la couche céramique. La couche de liaison possède une épaisseur d'environ  $200\ \mu\text{m}$  et la couche céramique d'environ  $600\ \mu\text{m}$ . La couche liaison affiche clairement une structure lamellaire typique avec une densité relativement élevée et sans inclusions évidentes d'oxydes. La microstructure dense est attribuée à l'impact successif de projection de  $\text{CO}_2$ . Ainsi, la quantité d'oxydes internes et de pores dans la couche liaison peut être considérablement réduite en employant la projection de  $\text{CO}_2$ . Des résultats similaires ont été rapportés dans le rapport précédent [\[14\]](#).

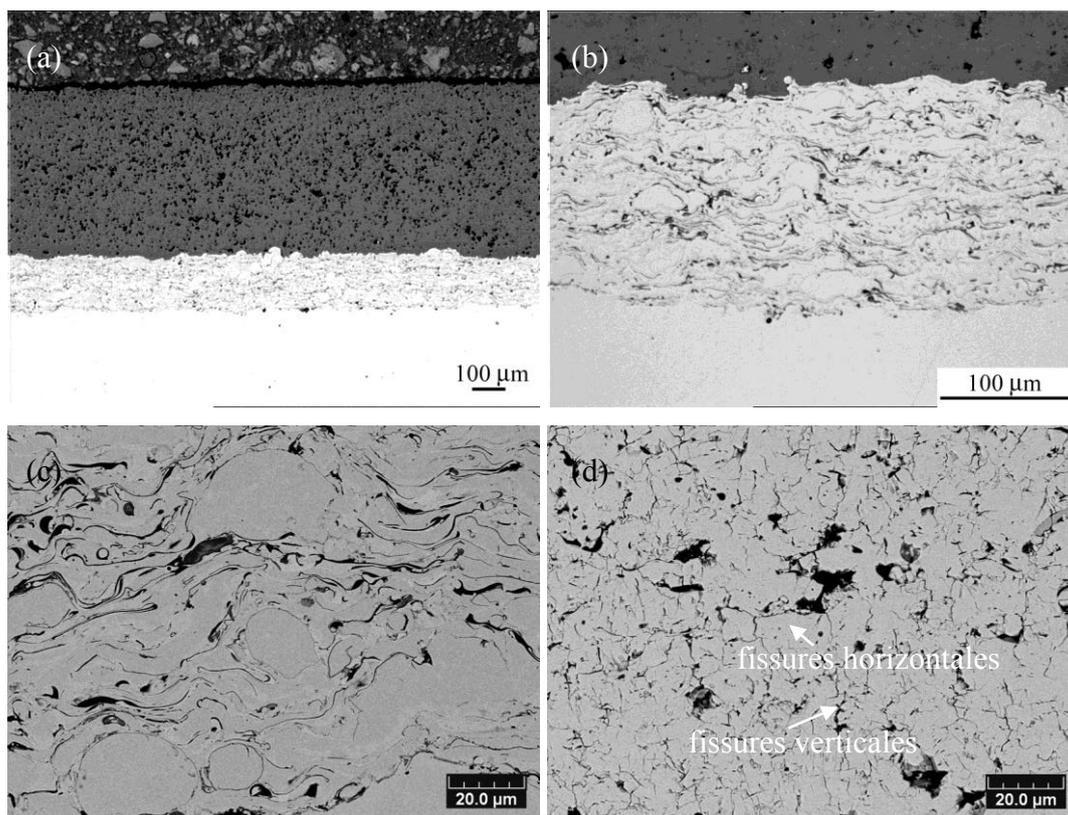


Figure V.17. Micrographies de coupes transversales de TBC-CC composé de la couche liaison en APS avec projection de  $\text{CO}_2$  et la couche YSZ en APS avec projection de  $\text{CO}_2$ : (a) vue entière, (b) image MO de la couche liaison CoNiCrAlY avec porosité et inclusions d'oxyde et images BSE indiquant (c) une couche de liaison CoNiCrAlY, et (d) une couche YSZ.

Toute la série d'images sélectionnées de la couche céramique est ensuite traitée à l'aide du logiciel d'analyse d'images NIH. Les images binaires ainsi obtenues ont permis d'accéder, pour chaque champ, aux grandeurs globales suivantes: taux de porosité total, taux de porosité globulaire et taux de porosité associée à la microfissuration. Une procédure a également été automatisée afin d'obtenir des informations sur l'orientation des microfissures, i.e., la proportion de microfissures horizontales et celle de microfissures verticales. L'axe de référence ( $0^\circ$ ) étant l'axe horizontal de l'image, orienté selon la surface du revêtement, deux classes angulaires ont été définies (Figure V.18):

$$\text{Alpha } 0 = [0^\circ, 45^\circ[ \cup [135^\circ, 180^\circ] \quad (\text{Eq. V.3.1})$$

$$\text{Alpha } 1 = [45^\circ, 135^\circ[ \quad (\text{Eq. V.3.2})$$

Où Alpha 0 correspond aux microfissures horizontales et Alpha 1 représente les microfissures verticales.

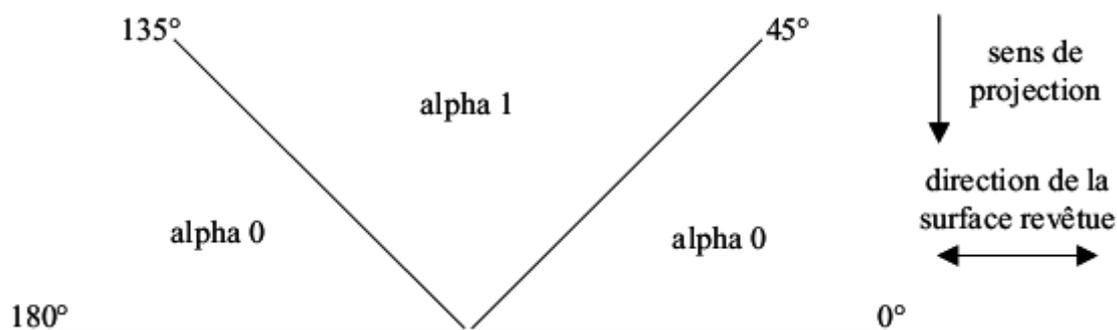


Figure V.18. Orientation des fissures – Définition des classes angulaires [15].

Selon la méthode présentée ci-dessus, trois groupes d'images binaires ont été obtenus directement à partir des images originales de la couche céramique de l'échantillon TBC-AA, TBC-CA et TBC-CC, comme illustré dans les Figures V.19-21.

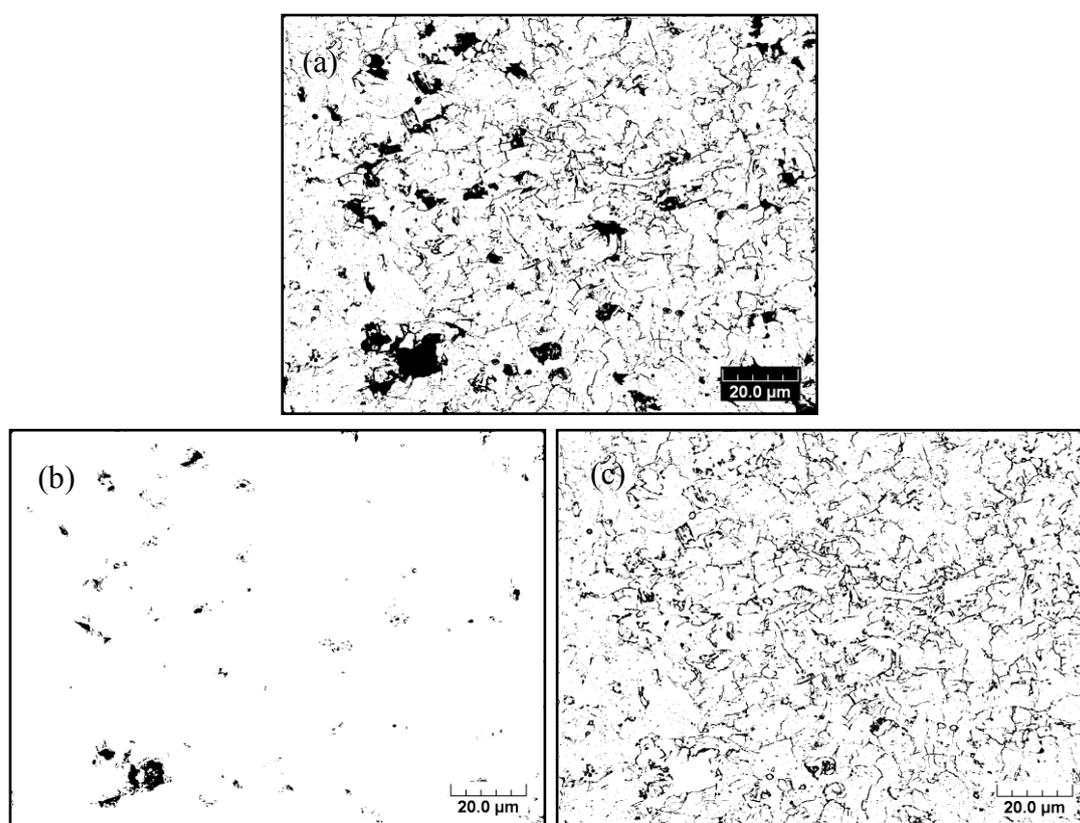


Figure V.19. Images binaires de la séparation des deux types de porosité de la couche YSZ de TBC-AA: (a) pores totaux, (b) pores globulaires et (c) microfissures.

Les Figures V.19a, 20a et 21a sont les images binaires de la microstructure originale, i.e., pores totaux pour les trois échantillons, et les deux autres images de chaque groupe correspondent aux images binaires des pores globulaires et microfissures.

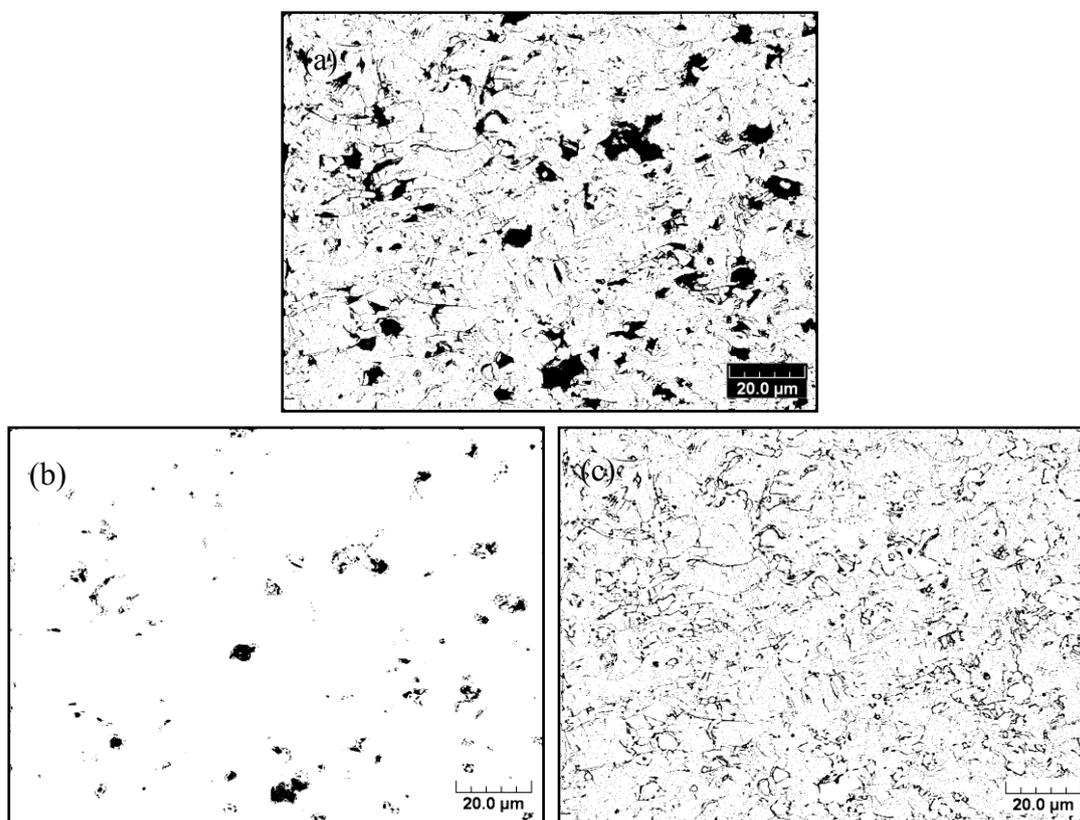


Figure V.20. Images binaires de la séparation des deux types de porosité de la couche YSZ de TBC-CA: (a) pores totaux, (b) pores globulaires et (c) microfissures.

Sur un plan quantitatif, comme indiqué dans la Figure V.22, ces trois revêtements TBCs ont des niveaux différents de porosité pour la couche céramique mesurée par l'analyse d'images: l'échantillon TBC-AA (TC avec  $18,98 \pm 0,6\%$  de la porosité), l'échantillon TBC-CA (TC avec  $15,01 \pm 0,6\%$  de porosité) et l'échantillon TBC-CC (TC avec  $20,11 \pm 1\%$  de porosité); et des porosités et teneurs différentes en oxyde pour la couche liaison: l'échantillon TBC-AA (BC avec  $17,2 \pm 1\%$  de l'oxyde et de  $5,5\%$  de porosité), l'échantillon TBC-CA (BC avec  $15,6 \pm 1\%$  de l'oxyde et de  $2,6\%$  de porosité) et de l'échantillon TBC-CC (BC avec  $8,3 \pm 1\%$  et d'oxyde  $0,6\%$  de porosité). Par ailleurs, il est constaté que l'échantillon TBC-CC possède l'orientation la plus élevée

de microfissures verticales.

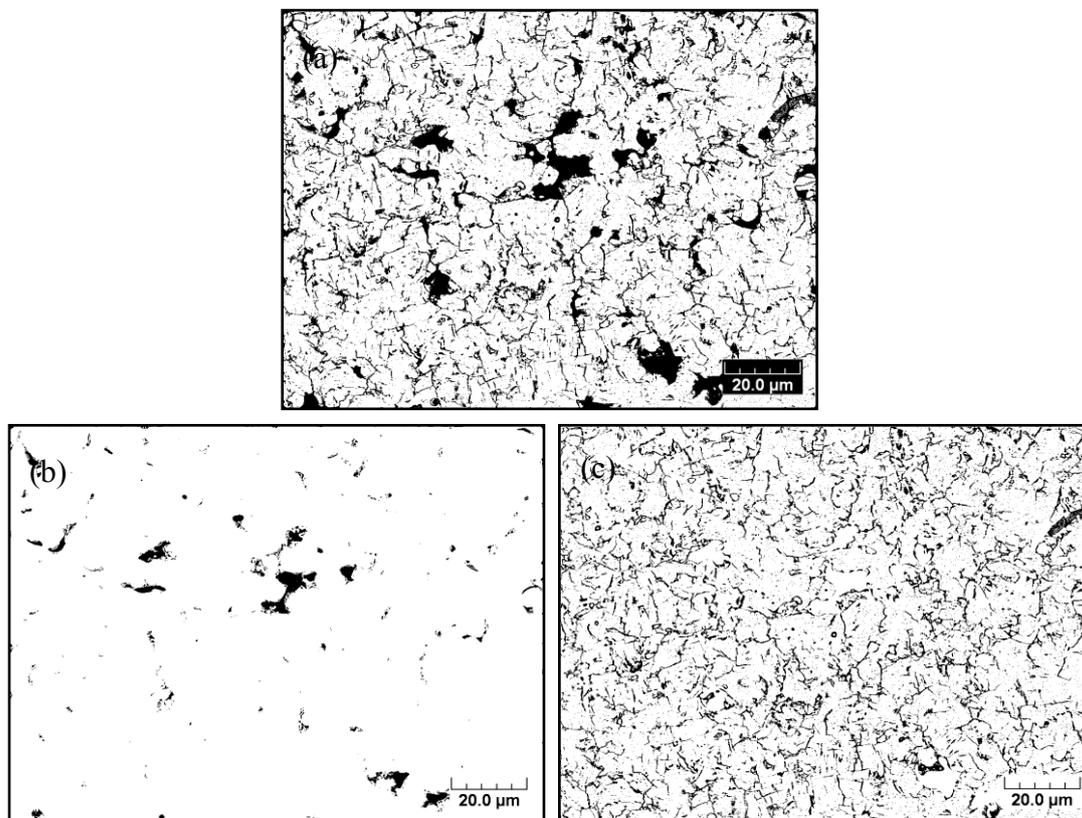


Figure V.21. Images binaires de la séparation des deux types de porosité de la couche YSZ de TBC-CC: (a) pores totaux, (b) pores globulaires et (c) microfissures.

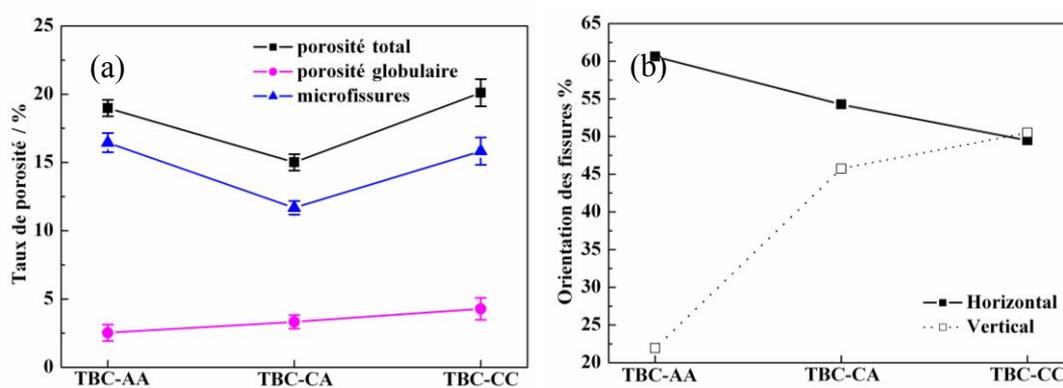


Figure V.22. Résultats statistiques de (a) porosités différentes pour la couche YSZ de TBC-AA, TBC-CA et TBC-CC, (b) proportion d'orientation des microfissures.

### V.3.2 Comparaison des rugosités de la couche de liaison nue

Il y a une différence de rugosité de la surface moyenne ( $R_a$ ) de la couche liaison (Tableau V.2) ainsi que de légères différences sur les écarts-types. Cela suggère qu'il peut y avoir des différences de rugosité de surface. La surface de la couche de liaison TBC-CC semble être un peu plus régulière que les autres surfaces. D'une part, la diminution de la rugosité peut être attribuée à l'effet de grenailage dû à la projection de glace sèche sur les particules écrasées CoNiCrAlY qui ont été accumulées pour former un revêtement pendant le procédé APS. D'autre part, les éclaboussures issues des particules écrasées lors de l'impact des gouttelettes pendant le procédé APS peuvent exister, et pourraient conduire à une morphologie très irrégulière, ce qui pourrait être limité par la projection de  $CO_2$ . Ceci peut être clairement observé d'après les résultats présentés dans les travaux précédents [16, 17].

Tableau V.2. Rugosité de surface de la couche de liaison nue des échantillons TBCs élaborés sous conditions différentes.

Couche liaison	TBC-AA	TBC-CA	TBC-CC
$R_a$ ( $\mu m$ )	6,54	5,30	5,21
Ecart type	0,24	0,21	0,20

Par conséquent, le comportement au choc thermique de revêtement de type TBCs avec la couche de liaison et la couche céramique élaborées par APS avec projection de  $CO_2$ , peut être considérablement différent des autres revêtements en raison des morphologies trouvées qui sont bien différentes.

### V.3.3 Comparaison des adhésions relatives au système multicouches

Pour déterminer les valeurs d'adhésion des multicouches de revêtements TBCs, des essais de traction ont été effectués. Les résultats des tests de traction sont présentés graphiquement dans la Figure V.23. Les résultats sont représentés par les valeurs moyennes de cinq échantillons testés avec chaque barre de dispersion respective. La

valeur la plus élevée se trouve pour l'échantillon TBC-CA (43,3 MPa), l'échantillon TBC-CC (34,0 MPa) correspond à la deuxième et l'échantillon TBC-AA (31,9 MPa) à la plus basse.

Après les essais de traction, les surfaces de rupture ont été examinées. En général, après avoir appliqué la force de traction qui dépasse l'adhésion du système TBC, la rupture se produit à l'interface entre la couche de liaison et la couche céramique, également appelée 'rupture cohérente'. Dans certains cas, d'autres types de mécanismes de rupture sont observés après les essais de traction, comme la rupture adhésive et mixte. Pour la rupture adhésive, cela signifie que la défaillance se produit à l'interface entre le substrat et la couche de liaison [18-20]. La [Figure V.24](#) montre les surfaces de rupture des échantillons testés qui sont représentatifs de leurs comportements distinctifs de rupture. La caractéristique de rupture de l'échantillon TBC-AA qui a eu lieu à l'interface entre la couche de liaison et la couche céramique indique la rupture cohésive, tandis que les défaillances observées étaient principalement adhésives pour les échantillons TBC-CA et TBC-CC. Cela signifie qu'une cohésion plus élevée pourrait probablement être trouvée à l'interface entre la couche de liaison et la couche céramique pour les échantillons traités par projection de glace sèche. Le type de défaillance peut être associé aux contraintes résiduelles, aux défauts des particules écrasées, et à la rugosité de surface du substrat ou de la couche de liaison, etc. après l'application de projection de glace sèche.

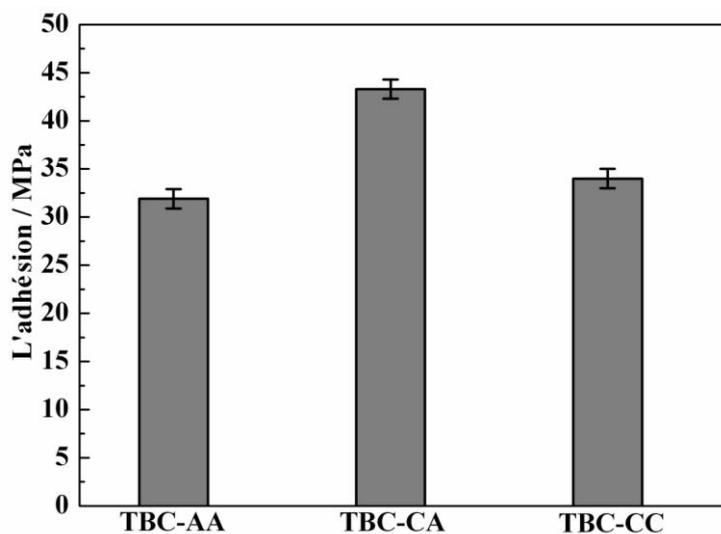


Figure V.23. Adhésion relative du système TBCs élaboré sous conditions différentes.

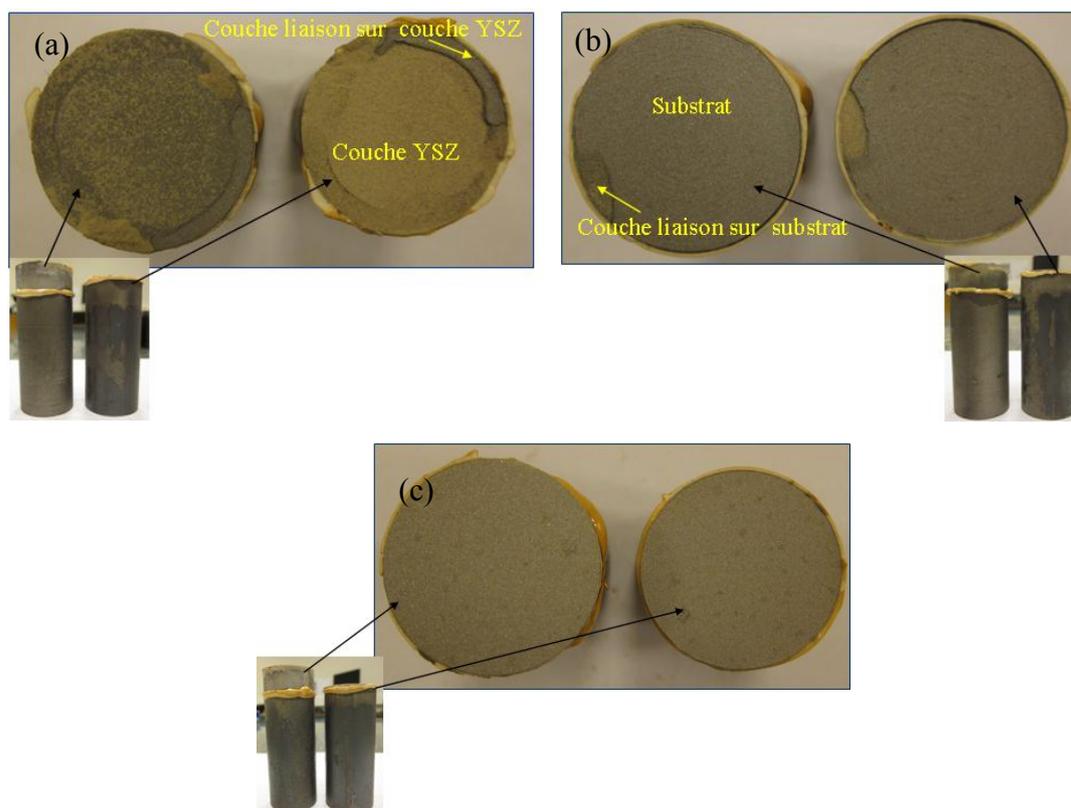


Figure V.24. Photos des échantillons ( $\Phi 25$ ) après les tests de traction: (a) TBC-AA, (b) TBC-CA et (c) TBC-CC.

### V.3.4 Comparaison des propriétés de comportement aux chocs thermiques

Dans cette étude, une température de 1423 K a été retenue et des échantillons

présentent un diamètre de 25 mm. Tout d'abord, le four a été chauffé à la température de travail pendant 3 heures. Cinquante cycles ont été réalisés (Figure V.25). Pour chaque cycle, le dépôt a été maintenu dans le four pendant 0,5 h à 1423 K puis à l'extérieur à température ambiante pendant 0,2 h. La défaillance du revêtement est définie comme le détachement de plus de 50% du dépôt.

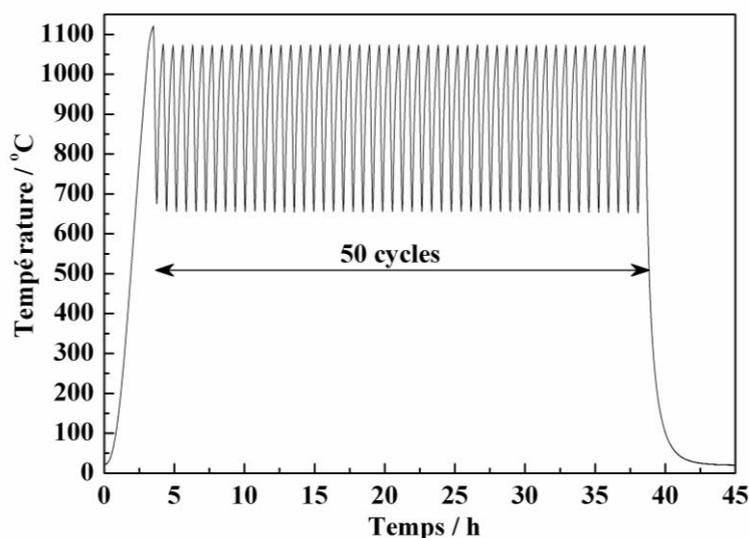


Figure V.25. Courbe de température en temps réel (50 cycles).

Les tests de comportement aux chocs thermiques de spécimens TBC à 1423 K révèlent des différences significatives dans les durées de vie des revêtements TBCs après l'application de projection de glace sèche. En comparant ces durées de vie, on peut considérer que l'échantillon TBC-CC est le plus durable et possède une nette supériorité comparé aux échantillons TBC-AA et TBC-CA. La durée de vie de l'échantillon TBC-CC est augmentée d'au moins 10 fois.

La Figure V.26 montre la macromorphologie des revêtements TBCs après 50 cycles du test de choc thermique à 1150°C. Au cours des essais de chocs thermiques, il y a une tendance commune démontrant qu'une première fissure a été observée sur les bords extrêmes de tous les échantillons, qui s'est peu à peu propagée autour de l'échantillon avec l'augmentation des cycles de chocs thermiques. Après 50 cycles, il apparaît que les échantillons TBC-AA et TBC-CA sont presque complètement délaminés, tandis que la décohésion de l'échantillon TBC-CC n'est pas évidente (à

l'exception du domaine de défaillance sur le bord, qui a été significativement affecté par les contraintes provenant des bords de l'échantillon).

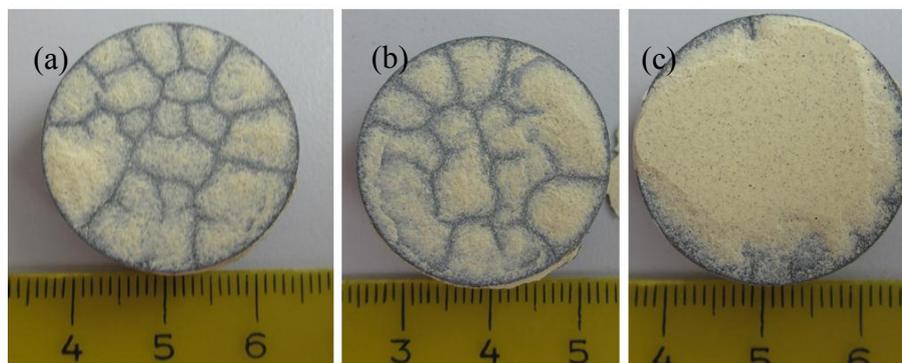


Figure V.26. Photos des échantillons ( $\Phi 25$ ) après les tests de cycle thermique (50 cycles): (a) TBC-AA, (b) TBC-CA et (c) TBC-CC.

La caractéristique des surfaces des revêtements TBCs après le test de choc thermique dans la [Figure V.27](#) indique des modes similaires de dégradation pour l'échantillon TBC-AA et l'échantillon TBC-CA. La microstructure de fracture présente une structure fragile typique avec quelques débris de particules plates et lisses et des particules fondues à micro-échelles. En fait, les débris de particules plates et lisses correspondent à la zone d'interface non-liante dans la couche YSZ. L'extension de la fissure dans ce domaine s'est produite facilement, i.e., car cela correspond à la voie rapide pour la propagation de la fissure. Sa présence permet de réduire la résistance à la fracture de la couche YSZ, conduisant ainsi à la croissance rapide des fissures dans la couche YSZ. Cela implique que la porosité horizontale de couche céramique YSZ est associée à la propagation des fissures au cours de l'essai de choc thermique. La diminution remarquable de la porosité horizontale peut probablement être responsable de la durée de vie prolongée de l'échantillon TBC-CC. Pour l'échantillon TBC-CC, la fissure avec une plus grande dimension est localisée après 50 cycles sur la surface de l'échantillon, même dans les zones non-déaminées.

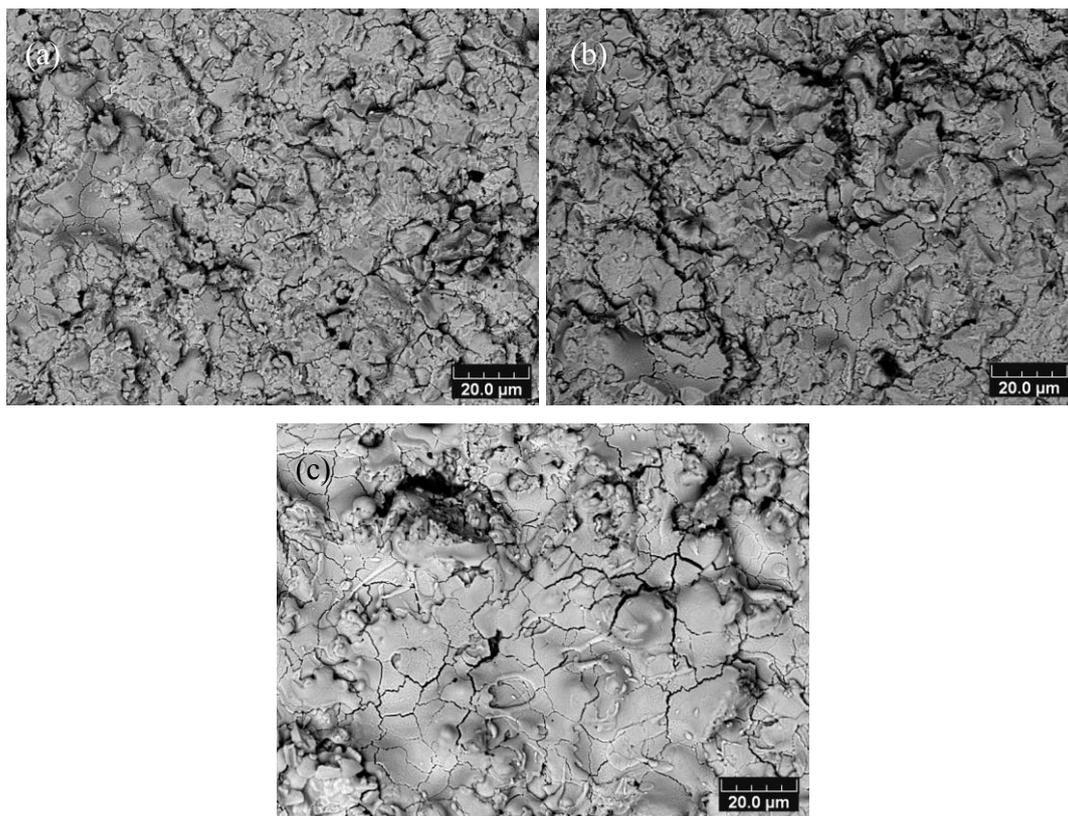


Figure V.27. Observation MEB de surface des échantillons après les tests de choc thermique (50 cycles): (a) TBC-AA, (b) TBC-CA et (c) TBC-CC.

L'examen de la morphologie transversale du revêtement TBC après le test de choc thermique révèle que la croissance d'une couche d'oxyde à croissance thermique (TGO) était une copie de profilage, les rainures sinusoïdales et périodiques étaient presque maintenues pour les trois échantillons, comme indiqué dans la [Figure V.28](#). En outre, il peut être considéré que les deux types de fissures ([Figures V.28a et b](#)) sont présents dans le dépôt YSZ et à l'interface YSZ/TGO pour les échantillons TBC-AA et TBC-CA. Ce confirme le mode de dégradation de fracture et de délaminage de la couche YSZ près, mais généralement au-dessus de l'interface de la couche de liaison. Ces fissures résultent d'une TGO saillante et se propagent suivant l'interface lamellaire dans la couche YSZ. Comme rapporté par Li *et al.* [21, 22], l'augmentation de TGO à l'interface entre la couche YSZ et la couche de liaison provoque l'expansion localisée ce qui conduit par conséquent à une tension supplémentaire de la couche céramique YSZ. Lorsque l'intensité de la tension est supérieure à la force de

cohésion des lamelles YSZ, la fissure se propage dans la zone d'interface de collage suivant la zone d'interface de non-liaison entre les lamelles et, probablement aux particules YSZ poreuses non-fondues. Cela provoquerait l'écaillage de la couche céramique comme observé dans les [Figures V.28a et b](#).

En outre, pour les trois échantillons TBCs, des morphologies et compositions différentes de TGO ont été observées dans les TBCs après le test de choc thermique. Il existe principalement deux contrastes dans les images BSE. Analysée avec les résultats SDE de la [Figure V.29](#), la partie grise claire présentée dans les revêtements correspond aux oxydes à base de spinelle. Le gris foncé correspond aux oxydes à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dont le taux de croissance n'est que la moitié de celui des oxydes à base de spinelle. Dans les échantillons TBC-AA et TBC-CA, l'oxyde à base de spinelle dominante suivit l'interface de la couche de liaison/couche YSZ, comme indiqué dans les [Figures V.28a et b](#), tandis qu'une proportion d'oxydes à base  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uniforme et continue et une faible proportion d'oxydes à base de spinelle saillantes locaux ont été trouvées dans l'échantillon TBC-CC.

Ainsi, on peut supposer que cet oxyde à base de spinelle joue un rôle important dans la durée de vie du revêtement TBC. Ceci est en accord avec le résultat selon lequel les compositions de TGO et leurs ratios de couverture contribuent à des vies thermiques différentes, comme rapporté par Li *et al.* [23]. Selon la littérature, le taux élevé de croissance chez le spinelle est préjudiciable à la durée de vie des TBC. Avec l'augmentation de la couverture de la surface de spinelles, la durée de vie diminue rapidement. Une durée de vie importante a été associée à la réduction de taux de couverture de spinelle. Les différences dans la composition de TGO et leurs réparations de couverture dans cette étude pourraient être expliquées par les morphologies différentes des couches de liaison pour les échantillons TBC-AA, TBC-CA et TBC-CC. L'oxydation sévère des couches de liaison pour les échantillons TBC-AA et TBC-CA conduirait à l'appauvrissement d'Al sur la couche de liaison. En outre, les pores de la couche de liaison provoquent l'oxydation interne à la température élevée, et donc également conduit à l'appauvrissement d'Al. Les spinelles se forment dans cette couche, comme rapporté dans de nombreux articles [22, 24]. La couche

d'oxydes uniforme pour l'échantillon TBC-CC peut être attribuée à la surface relativement lisse de la couche de liaison résultant de l'effet de grenailage.

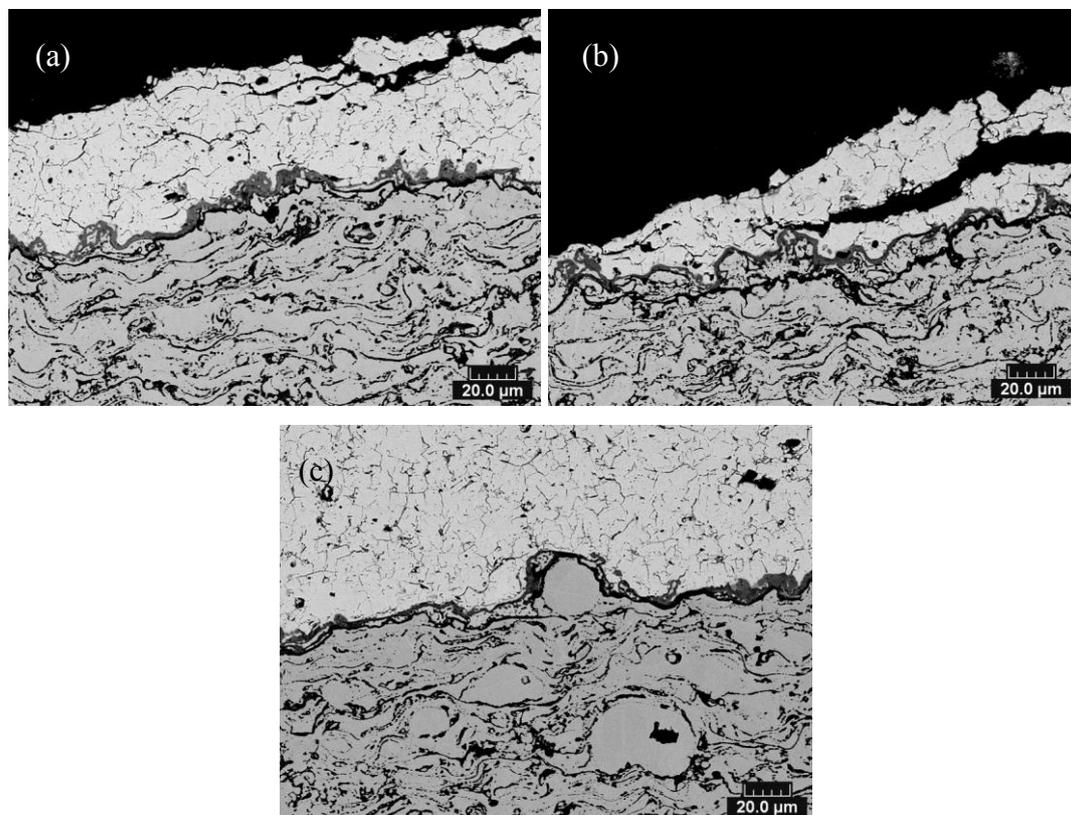


Figure V.28. Observation MEB de microstructures en coupe transversale des échantillons après les tests de choc thermique (50 cycles): (a) TBC-AA, (b) TBC-CA et (c) TBC-CC, montrant le type de la couche d'oxyde (TGO) et le style de la propagation des fissures.

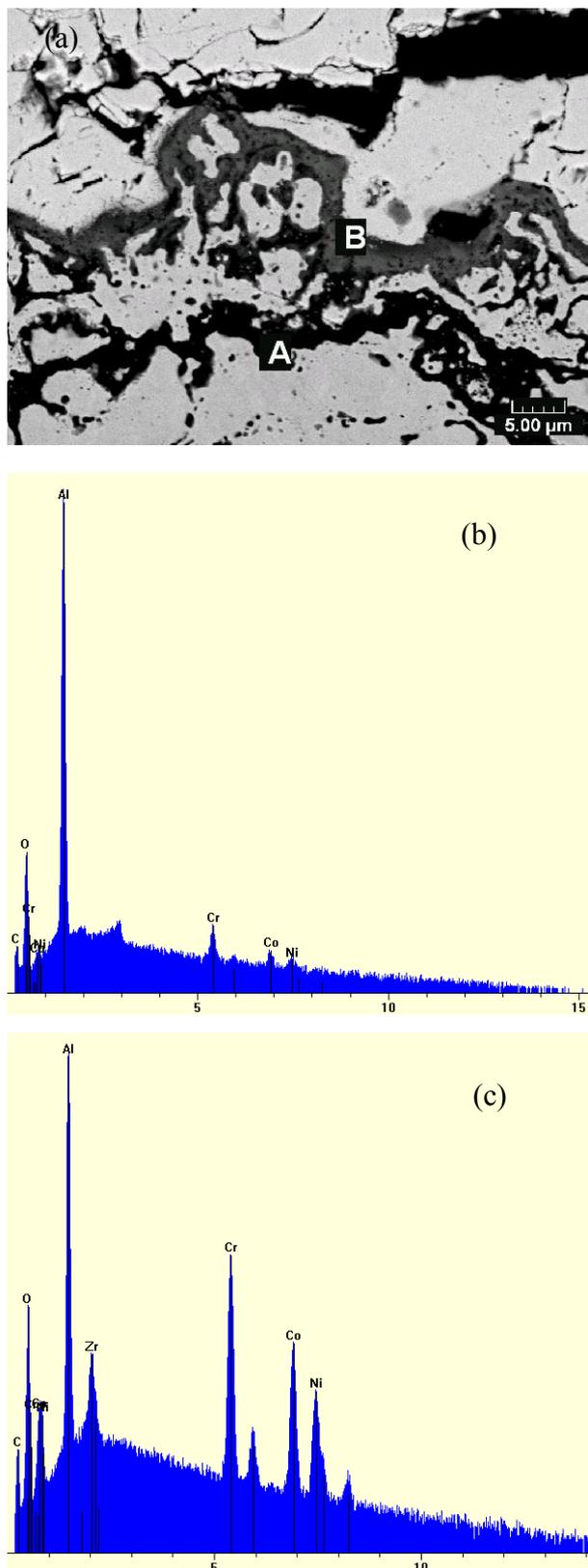


Figure V.29.(a) Microstructure typique à fort grossissement de TGOs de TBC-CA et analyse SDE correspondant à la position marquée par (b) A et (c) B.

En bref, l'augmentation de la durée de vie des revêtements TBC-CC est le résultat de l'amélioration de la microstructure et de la cohésion entre la couche de liaison et la couche céramique YSZ.

#### **V.4 Conclusions du chapitre V**

Trois revêtements céramiques,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , TBC, ont été élaborés afin d'examiner l'effet de la projection de glace carbonique. Une étude des microstructures et des propriétés mécaniques a permis d'observer une réduction de la porosité ainsi qu'une amélioration significative de l'adhérence des revêtements. Pour le dépôt de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , surtout utilisé comme barrière thermique, une amélioration de la résistance aux chocs thermiques a été atteinte en utilisant des paramètres spécifiques.

### Références bibliographiques du chapitre V

- [1] S. Kuroda, T.W. Clyne, The quenching stress in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films* 200 (1991) 49-66.
- [2] K. Shinoda, J. Colmenares-Angulo, A. Valarezo, and S. Sampath, Effect of deposition rate on the stress evolution of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia, *J. Therm. Spray Technol.* DOI: 10.1007/s11666-012-9807-5.
- [3] S. Kuroda, Y. Tashiro, H. Yumoto, S. Taira, H. Fukanuma, and S. Tobe, Peening action and residual stresses in high-velocity oxygen fuel thermal spraying of 316L stainless steel, *J. Therm. Spray Technol.* 10 (2001) 367-374.
- [4] G. Spur, E. Uhlmann, F. Elbing, Dry-ice blasting for cleaning: process, optimization and application, *Wear* 233-235 (1999) 402-411.
- [5] S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe and H. Katanoda, Warm spraying—a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 1-17.
- [6] Produit fritte à base d'oxyde de chrome dopé (Brevet: WO2012110923 A1), PCT/IB2012/050590, (2012).
- [7] Anne-Marie HUNTZ-AUBRIOT, Bernard PIERAGGI, Oxydation des matériaux métalliques: comportement à haute température ; *Traité MIM, série Mise en forme des métaux*, (2003) 200.
- [8] E. Uhlmann, A. El Mernissi, Pre-treatment by dry ice blasting for adhesive bonding, *Prod. Eng. Res. Devel.* 2 (2008) 133-138.
- [9] S.J. Dong, B. Song, B. Hansz, H.L. Liao, C. Coddet, Modelling of dry ice blasting and its application in thermal spray, *Mater Res Innov* 66 (2012) 289-291.
- [10] C.S. Richard, J. Lu, G. Beranger, F. Decomps, Study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. Part I. Microstructures and modulus, *J. Therm. Spray Technol.* 4 (1995) 342-346.
- [11] J.F. Li, H.L. Liao, X.Y. Wang, B. Normand, V. Ji, C.X. Ding, C. Coddet, Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder, *Tribol. Int.* 37 (2004) 77-84.
- [12] S.J. Dong, B. Song, B. Hansz, H.L. Liao, C. Coddet, Improvement in the microstructure and property of plasma sprayed metallic, alloy and ceramic coatings by

pre-/during-treatment of dry-ice blasting, *Surf. Coat. Technol.* 220 (2013) 199-203.

[13] G.S.A.M. Theunissen, Wear coatings for magnetic thin film magnetic recording heads, *Tribol. Int.* 31 (1998) 519-523.

[14] S.J. Dong, B. Song, B. Hansz, H.L. Liao, C. Coddet, Improvement in the properties of plasma-sprayed metallic, alloy and ceramic coatings using dry-ice blasting, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10828-10833.

[15] G. Antou, Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes (in French), Thèse de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (2004).

[16] S.J. Dong, B. Song, B. Hansz, H.L. Liao, C. Coddet, Study on the mechanism of adhesion improvement using dry-ice blasting for plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, *J. Thermal. Spray. Technol.* 2013, DOI: 10.1007/s11666-012-9872-9.

[17] S.J. Dong, B. Song, B. Hansz, H.L. Liao, C. Coddet, Combination effect of dry-ice blasting and substrate preheating on plasma-sprayed CoNiCrAlY splats, *J. Thermal. Spray. Technol.* 22 (2013) 61-68.

[18] C.R.C. Lima, J.M. Guilemany. Adhesion improvements of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 4694-4701.

[19] C.C. Berndt, Instrumented tensile adhesion tests on plasma sprayed thermal barrier coatings, *J Mater Eng* (1989) 275-282.

[20] Abdullah C. Karaoglanli, Hasan Dikici, Yilmaz Kucuk, Effects of heat treatment on adhesion strength of thermal barrier coating systems, *Eng Fail Anal* 32 (2013) 16-22.

[21] Y. Li, C.J. Li, Q. Zhang, G.J. Yang, C.X. Li, Influence of TGO composition on the thermal shock lifetime of thermal barrier coatings with cold-sprayed MCrAlY bond coat, *J. Thermal. Spray. Technol.* 19 (2010) 168-177.

[22] Y. Li, C.J. Li, Q. Zhang, L.K. Xing, G.J. Yang, Effect of chemical compositions and surface morphologies of MCrAlY coating on its isothermal oxidation behavior, *J. Thermal. Spray. Technol.* 20 (2011) 121-131.

[23] W.R. Chen, X. Wu, D. Dudzinski, Influence of thermal cycle frequency on the

TGO growth and cracking behaviors of an APS-TBC, *J. Thermal. Spray. Technol.* 21 (2012) 1294-1299.

[24] C. Giolli, A. Scrivani, G. Rizzi, F. Borgioli, G. Bolelli, L. Lusvarghi, Failure mechanism for thermal fatigue of thermal barrier coating systems, *J. Thermal. Spray. Technol.* 18 (2009) 223-230.



**Chapitre VI. Etude  
des mécanismes  
d'action de la  
projection de glace  
carbonique au cours  
de la projection  
thermique**



## Chapitre VI. Etude des mécanismes d'action de la projection de glace carbonique au cours de la projection thermique

*Ce sixième chapitre présente les études des mécanismes d'action de projection de glace carbonique appliquée au cours du procédé APS, puisqu'elle aide à élaborer des revêtements métalliques ou céramiques de bonne qualité. Premièrement, les changements relatifs à l'état de surface du substrat sablé ou poli après le traitement de projection de CO<sub>2</sub> ont été étudiés. Deuxièmement, les caractéristiques des particules écrasées ont été examinées en fonction de la durée de traitement de projection de CO<sub>2</sub>. Enfin, la projection de CO<sub>2</sub> a été étudiée en couplage à un préchauffage du substrat de manière à contrôler la température de ce substrat et de manière à éviter l'apparition de condensation. La contrainte résiduelle de revêtement élaboré par APS à l'aide de projection de CO<sub>2</sub> a été étudiée par la méthode de la flèche et comparée à celle de revêtements déposés sans projection de CO<sub>2</sub>.*

### VI.1 Effets de projection de glace carbonique sur l'état de surface des substrats

#### VI.1.1 Détails d'élaboration

La [Figure VI.1](#) présente une photo ainsi que deux schémas du système expérimental utilisé pour traiter les substrats et pour collecter les particules écrasées sur ces substrats traités. Le pistolet de projection de CO<sub>2</sub> est perpendiculaire au substrat. Quand la projection de glace carbonique est utilisée pour traiter ces substrats, la torche à plasma n'est pas allumée. Ici, l'objectif est d'évaluer l'effet de la projection de glace carbonique sur les substrats de duretés différentes et possédant des états de surface différents aussi.

Pour la collecte des particules écrasées par ce système, le débit de poudre est réduit à 1~2 g/min, les autres paramètres APS restant identiques à ceux définis de la [section II.2](#). Le pistolet de projection de CO<sub>2</sub> et la torche à plasma sont solidarisés et sont

montés sur le robot qui permet les déplacements de l'ensemble ainsi form (Figure VI.1c). Grâce à ce dispositif, le nettoyage de l'éprouvette par CO<sub>2</sub> est réalisé au préalable à la projection par APS. Au cours du traitement de substrat puis de l'impact de particules écrasées, la température a été contrôlée par pyromètre infrarouge (60 valeurs enregistrées par seconde) à la surface de l'échantillon.

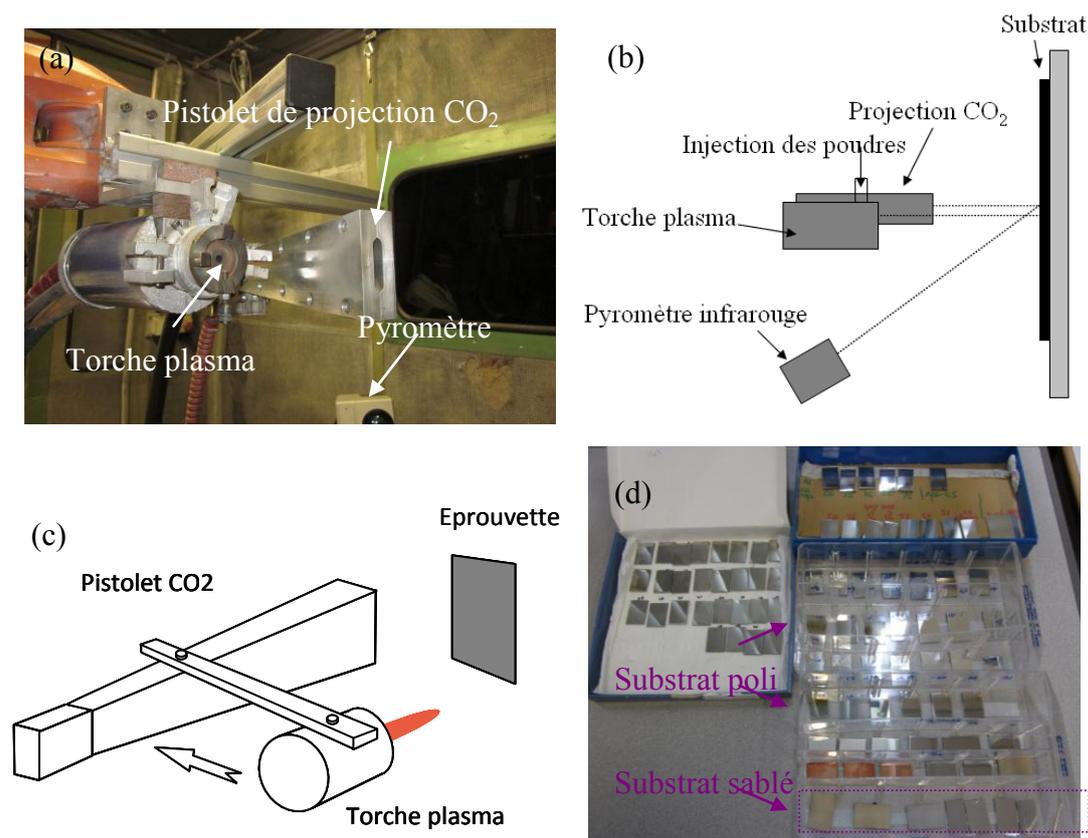


Figure VI.1. (a) Photo et (b) schéma du système expérimental: vue de côté et (c) schéma 3D, (d) photo des échantillons.

### VI.1.2 Substrat sablé

Pour examiner si la projection de glace sèche modifie la surface du substrat, les substrats en aluminium et en acier inoxydable ont été choisis pour être traités par projection de CO<sub>2</sub>. La rugosité, Sa, a été comparée à celle de l'échantillon de référence, un substrat sablé sans aucun autre traitement. A partir des résultats des mesures listés dans le Tableau VI.1, il s'avère que la projection de glace sèche permet

de lisser légèrement la surface du substrat. Malgré tout, la topographie de surface reste peu changée, comme indiqué dans la [Figure VI.2](#); Après tout, la dureté des pellettes de CO<sub>2</sub> est plus importante que celle d'autres agents de projection tels que le corindon et duroplast (un composite plastique thermodurcissable). Comme indiqué dans d'autres articles [1], les pellettes de CO<sub>2</sub> ont une dureté de 2-3 Mohs.

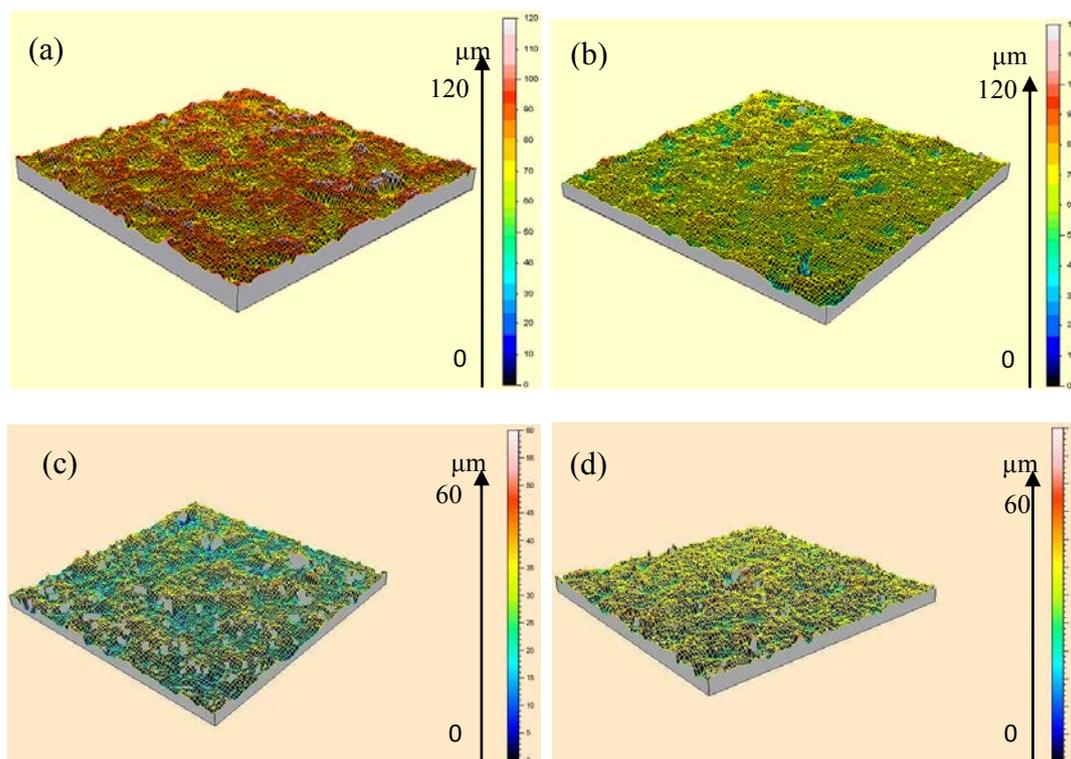


Figure VI.2. Profils 3D des substrats d'aluminium et d'acier inoxydable: (a) aluminium sablé, et (b) aluminium sablé et traité par projection de CO<sub>2</sub> après 4 double-passes, (c) acier inoxydable sablé, et (d) acier inoxydable sablé et traité par projection de CO<sub>2</sub> après 4 double-passes.

Tableau VI.1. Topographie de surface des substrats sous conditions différentes.

Éprouvette	Détails	Rugosité $S_a$ / $\mu\text{m}$	Ratio $\kappa$
A-S	Substrat Al sablé (1,5 bars)	6,07	1,20±0,05
A-SC	Substrat Al sablé (1,5 bars) et après traité par projection de $\text{CO}_2$	5,39	1,16±0,04
I-S	Substrat acier inoxydable sablé (2,0 bars)	4,45	1,18±0,06
I-SC	Substrat acier inoxydable sablé (2,0 bars) et après traité par projection de $\text{CO}_2$	3,95	1,17±0,05

En addition à ces mesures de rugosité, la dimension fractale de la microstructure transversale a également été évaluée. La dimension fractale est déterminée à partir de la microstructure originale obtenue par analyse d'image J, comme illustré dans la [Figure VI.3](#). La longueur linéaire,  $L1$ , et la longueur de la courbe,  $L2$ , ont été mesurées en utilisant le logiciel et enfin un rapport  $\kappa$  a été déduit, défini par:

$$\kappa = \frac{L2}{L1} \quad (\text{Eq. VI.1})$$

Les résultats finaux sont répertoriés dans le [Tableau VI.1](#). Le rapport  $\kappa$  de l'échantillon de référence (le substrat seulement sablé) est légèrement plus grand que celui du substrat sablé et après traitement par projection de  $\text{CO}_2$ . Ceci signifie que le substrat sablé et traité par projection de  $\text{CO}_2$  présente une surface plus lisse. Ce résultat concorde avec les valeurs de rugosité de surface évoquées plus tôt.

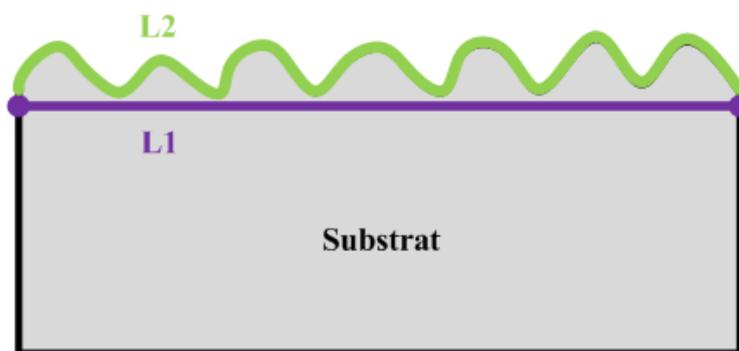


Figure VI.3. Schéma de principe de la mesure de la dimension fractale.

La Figure VI.4 montre les micrographies transversales typiques des substrats d'aluminium et d'acier inoxydable sous conditions différentes. Ces micrographies confirment qu'une surface du substrat plus lisse peut être obtenue par projection de glace sèche.

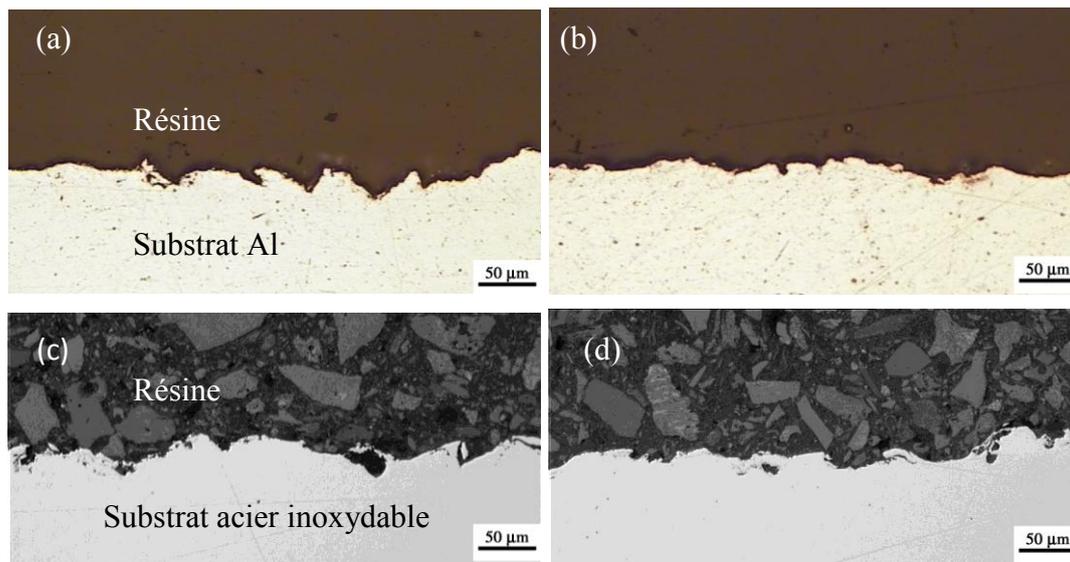


Figure VI.4. Morphologie typique des dimensions fractales: (a) A-S, (b) A-SC, (c) I-S, (d) I-SC.

### VI.1.3 Substrat poli

Pour plus précisément étudier l'effet de la projection de  $\text{CO}_2$  sur l'état de surface du substrat, à savoir par exemple, sa mouillabilité et sa topographie de surface, la projection de  $\text{CO}_2$  a été utilisée pour prétraiter un substrat poli. Avant cette étape, le glycérol, un polluant chimique, a été déposé sur une série de substrats polis.

Le Tableau VI.2 présente les angles de contact correspondant à différentes opérations. Comme attendu, la mesure d'angle de contact donne  $90,5^\circ$  pour la surface polie d'un substrat en aluminium (valeur initiale), tandis que l'angle de contact est de  $26,8^\circ$  pour la surface polluée par le glycérol. Bien que cette pollution soit hydrophile avec le liquide utilisé (eau distillée) pendant le test de l'angle de contact, de nombreuses études [2-4] ont confirmé qu'elle empêche la nucléation hétérogène sur la partie

inférieure de la particule écrasée et qu'elle détériore la formation d'une forme idéale de cette particule écrasée. Cela se produit parce que le film contaminant se vaporise lorsque les gouttes fondues arrivent à sa surface et que la vaporisation provoque instantanément des éclaboussures. Toutefois, l'angle de contact de la surface d'aluminium glycérol-polluée et après traitement par projection de CO<sub>2</sub> augmente pour atteindre 87,3°, très proche de celui du substrat poli initial. Dans le cas d'un substrat d'acier inoxydable, on obtient une tendance similaire pour ces angles de contact. Comme indiqué dans la [Figure VI.5](#), il est évident que la surface polluée par le glycérol présente une surface très différente comparée aux autres.

Cette tendance est probablement associée au nettoyage de la pollution par projection de CO<sub>2</sub> ou au changement de la topographie du substrat. En combinant les résultats de la [section IV.3.4.1](#) après traitement par projection de CO<sub>2</sub> sur le substrat poli, aucun changement évident n'a pu être constaté sur la surface polie de l'acier ([Figure IV.15](#)). Il indique que le nettoyage de la pollution de la surface du substrat a été réussi par projection de glace sèche. Cet effet de nettoyage est basé sur une combinaison d'effet thermique, d'énergie cinétique et de sublimation de pelletes de glace sèche [5, 6]. D'ailleurs, l'effet du nettoyage par projection de glace sèche sur différentes pollutions adsorbées en surface des substrats facilitera l'étalement de particules fondues. En fait, cette substance organique peut également être nettoyée par le préchauffage du substrat jusqu'à certaines températures. Néanmoins ce préchauffage qui est plus élevé en température que le point d'ébullition (environ 290°C) de la substance organique, tel que rapporté dans d'autres publications [4]. Cependant, plusieurs phénomènes négatifs doivent être notés, comme par exemple, l'oxydation de surface ou la déformation du substrat.

Tableau VI.2. Angles de contact de substrats sous conditions différentes.

Éprouvette	Détails	Angle de contact / °
A-P	Surface Al polie initiale	90,5
A-PP	Surface Al polie et polluée par glycérol	26,8
A-PPC	Surface Al polie et polluée par glycérol, puis traitée par projection de CO <sub>2</sub>	87,3
I-P	Surface d'acier inoxydable polie initiale	72,6
I-PP	Surface d'acier inoxydable polie et polluée par glycérol	10,8
I-PPC	Surface d'acier inoxydable polie et polluée par glycérol, puis traitée par projection de CO <sub>2</sub>	69,9

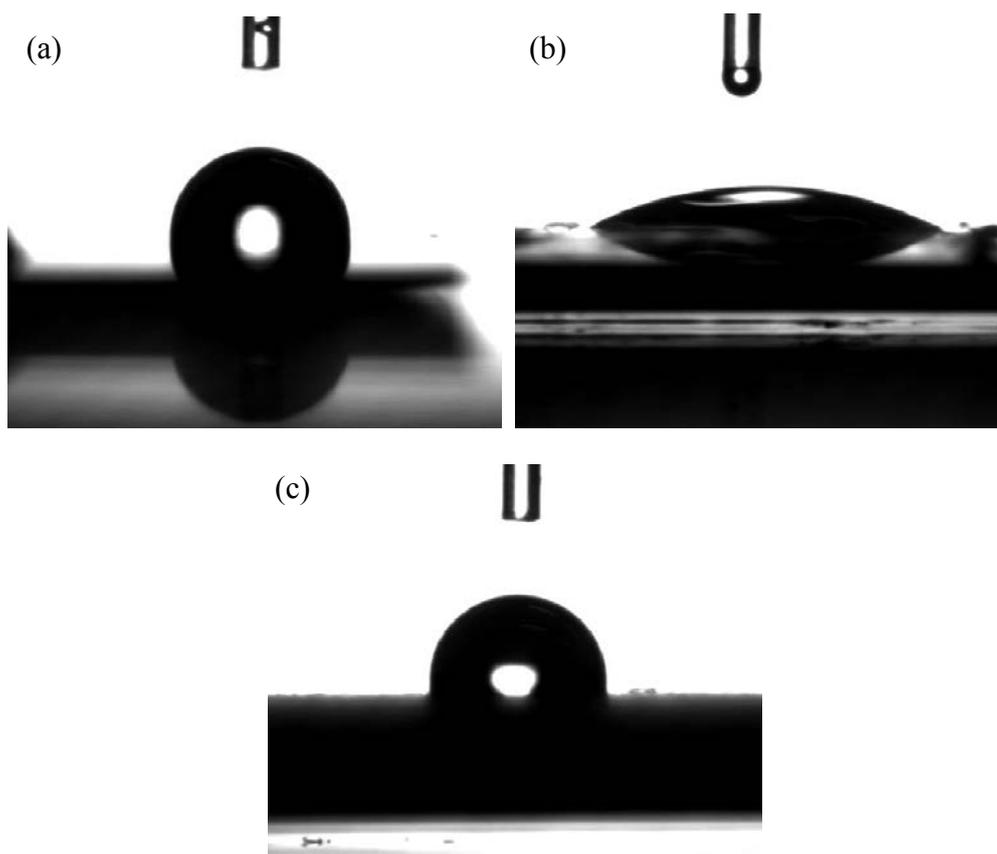


Figure VI.5. Images d'angle de contact des substrats sous différentes conditions: (a) A-P, (b) A-PP and (c) A-PPC.

## **VI.2 Etude sur la formation des particules écrasées**

### **VI.2.1 Effet de la durée de projection de glace carbonique**

#### **VI.2.1.1 Particule métallique écrasée et analyse statistique**

La [Figure VI.6](#) montre des morphologies des particules écrasées CoNiCrAlY, qui ont été déposées sur le substrat glycérol-pollué sans et avec le prétraitement par projection de CO<sub>2</sub>. L'objectif de collecte des particules écrasées sur les substrats glycérol-pollués est de vérifier l'effet du nettoyage des contaminations de surface par projection de glace carbonique. Sans le prétraitement par projection de glace sèche, on peut observer qu'il n'y a pas de formation de particules écrasées sur le substrat glycérol-pollué mais des marques d'impact ont été observées comme indiqué par les flèches noires en [Figure VI.6a](#). Avec le prétraitement par projection de CO<sub>2</sub> (durée de 3 secondes), certaines "particules écrasées en forme de donut halo" ont été trouvées sur la surface du substrat, qui correspondent aux particules écrasées en forme de disque rond avec un trou central en forme de bulle ayant un diamètre supérieur à 4 µm (identiques aux rapports de Tran *et al.* [7, 8]). Néanmoins, des éclaboussures se produisent également sur le substrat prétraité, parce que les "particules écrasées en forme de donut halo" forment quelques débris au lieu d'une forme de disque, ce qui est causé par la condensation de l'humidité de l'air après traitement par projection de CO<sub>2</sub>.

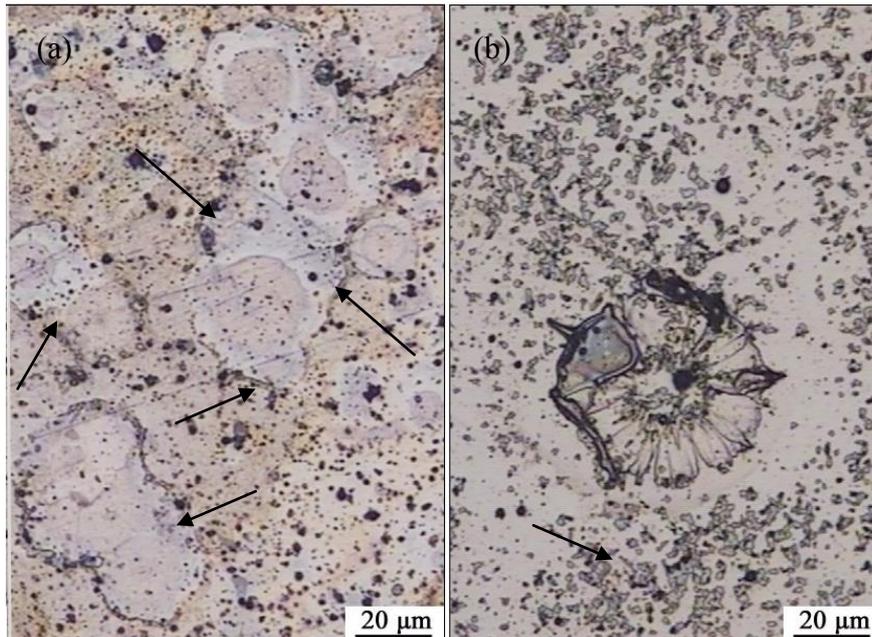


Figure VI.6. Comparaison des caractéristiques du substrat et des morphologies des particules écrasées CoNiCrAlY: (a) sans et (b) avec le prétraitement par projection de  $\text{CO}_2$ .

Afin d'observer plus précisément l'effet d'un prétraitement par projection de glace sèche sur la morphologie des particules écrasées, la projection de glace sèche de différentes durées a été utilisée pour prétraiter les substrats à revêtir juste avant de projection des particules. La durée du traitement par projection de  $\text{CO}_2$  sur la surface du substrat a été contrôlée par le programme de robot (portant le pistolet de projection de  $\text{CO}_2$ ), comme illustré dans la [Figure VI.1c](#). La vitesse de déplacement du robot de droite à gauche est de 300 mm/s. Un substrat d'acier inoxydable poli, sans traitement par projection de  $\text{CO}_2$  a été désigné comme "WT". D'autres échantillons polis ont été traités par projection de glace sèche pour la durée de 0 seconde (dénommé "R0"), 1 seconde (dénommé "R1") et 3 secondes (dénommé "R3"), respectivement.

Les caractéristiques des particules écrasées ont été mesurées à l'aide des appareils MO et MEB. Environ 20 images à faible grossissement ont été acquises prises aléatoirement sur chaque échantillon. Un minimum de 250 particules écrasées ont été analysées pour obtenir les informations. Ensuite, le logiciel Image J a été utilisé pour

analyser qualitativement et quantitativement les particules écrasées collectées. En apprenant la méthode d'analyse rapportée par Tran *et al.* [7-11], la densité de particules écrasées (nombre de particules écrasées par unité de surface) et le pourcentage de chaque type de particule écrasée ont été statistiquement évalués. En outre, le diamètre équivalent,  $D^*$ , et le taux d'éclaboussure,  $\eta$ , ont été utilisés pour décrire quantitativement la morphologie des particules écrasées. Le diamètre équivalent correspond au diamètre d'un cercle ayant la même surface que l'objet sélectionné, comme rapporté par Amada et Montavon *et al.* [4, 12, 13]:

$$D^* = \left( \frac{4 \cdot A}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq.VI.2})$$

où A est l'aire de l'objet sélectionné.

Le taux d'éclaboussure a été exprimé comme suit [12]:

$$\eta = \frac{L}{\pi D^*} \quad (\text{Eq.VI.3})$$

où L est la longueur périphérique de la particule écrasée,  $D^*$  est le diamètre équivalent (Figure VI.7). ' $\eta = 1$ ' représente une particule écrasée en forme de disque idéal, et augmente si la forme périphérique de la particule écrasée est plus compliquée.

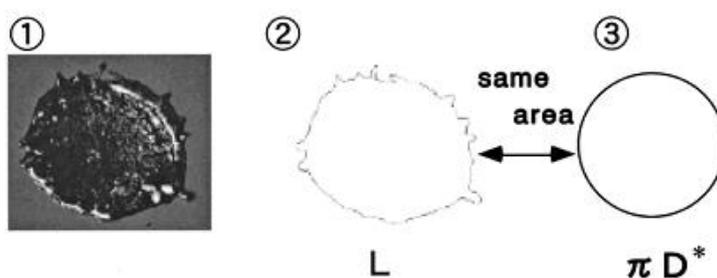


Figure VI.7. Schéma d'évaluation du profil d'une particule écrasée [12].

Cinq types de particules écrasées ont été observés sur les échantillons WT, R0, R1 et R3 (Figure VI.8). Les résultats peuvent être résumés comme suit:

- Les particules écrasées en forme de disque possèdent des éclaboussures ou pas;
- Les particules écrasées en forme de halo ont une bulle centrale avec un diamètre inférieur à 4  $\mu\text{m}$ ;
- Les particules écrasées en forme de donut halo ont une bulle centrale avec un diamètre supérieur à 4  $\mu\text{m}$ ;
- Les particules écrasées fragmentées ont une forme irrégulière.

En fonction de l'état du substrat avec le prétraitement par projection de  $\text{CO}_2$  pendant différentes durées, différents types de particules écrasées ont pu être observés, [Figure VI.8](#). Sur le substrat "WT", la plupart de ces particules est de type "particules écrasées en forme de donut halo" (le diamètre d'un halo central en forme de bulle est supérieur à 4  $\mu\text{m}$ ). Des particules écrasées en forme de halo (dont le diamètre d'un halo central en forme de bulle est inférieur à 4  $\mu\text{m}$ ) et certaines particules écrasées en forme de disque sans éclaboussures peuvent également être trouvées sur le substrat "WT". Les résultats de l'analyse d'images par Image J, [Figure VI.9](#) affichent la proportion de 63% de particules écrasées en forme de donut halo. Sur le substrat R0, 81% des particules écrasées présentent une forme de disque avec des éclaboussures et 15% de ces particules écrasées sont sous forme de disque sans éclaboussures. La proportion de particules écrasées en forme de donut halo diminue jusqu'à 4%, comparée à celle obtenue sur le substrat WT. Dans l'ensemble, la proportion de particules écrasées en forme de disque augmente largement. En d'autres termes, certaines particules écrasées en forme de donut halo se transforment en particules écrasées sous forme de disque après le prétraitement par projection de glace sèche. L'effet du nettoyage par projection de glace sèche est responsable de ce changement comme expliqué ci-dessus. Cependant, les particules en forme de donut halo sont présentes le substrat R1, avec une proportion atteinte de 83%. Sur le substrat R3, aucune particule écrasée en forme de disque, ni aucune particule écrasée en forme de halo ou forme de donut halo n'ont pu être observées. Seulement des particules écrasées fragmentées apparaissent sur ce substrat, ce qui indique le très mauvais contact entre le substrat et la particule écrasée. Ainsi, la durée du traitement par

projection de glace sèche avant la projection APS conduit différents à types de particules écrasées et à des proportions différentes aussi.

Pour la densité de particules écrasées montrée sur la [Figure VI.9b](#), elle augmente pour le substrat R0 comparée à celle pour le substrat WT. En revanche, celle-ci diminue fortement pour les substrats R1 et R3.

Une tendance similaire a également été trouvée pour le diamètre équivalent, [Figure VI.9b](#). Pour les particules écrasées en forme de disque avec des éclaboussures et les particules écrasées en forme de halo, la partie du disque central seule a été considérée pour l'analyse du diamètre équivalent, (en excluant les éclaboussures, les débris ou fragments, comme rapporté par Tran *et al.* [7]). Pour les particules écrasées en forme de donut halo, le diamètre a été compté pour toute la partie centrale, y compris la dimension de la bulle intérieure. Aucune donnée n'était disponible pour l'échantillon R3, car seulement les particules écrasées fragmentées peuvent être observées.

Il est constaté que le substrat R3 présente un taux d'éclaboussure supérieur à celui des autres éprouvettes ([Figure VI.9c](#)), alors que l'échantillon R1 possède le taux le plus faible dû aux bulles centrales qui ne sont pas comptées pour ce calcul. L'échantillon R0 a un taux d'éclaboussure un peu plus haut que l'échantillon WT, dû aussi à la présence de particules écrasées avec des éclaboussures.

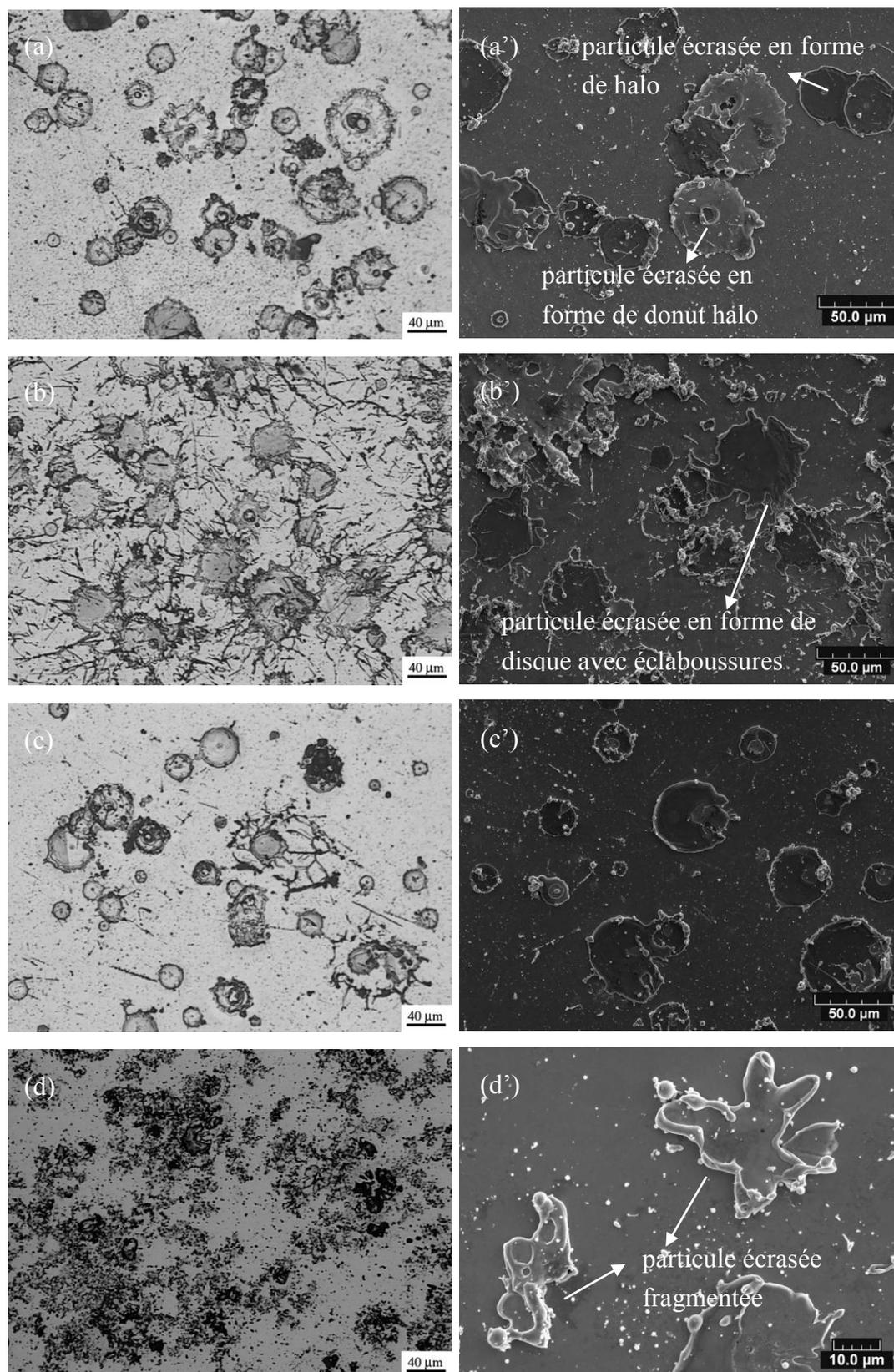
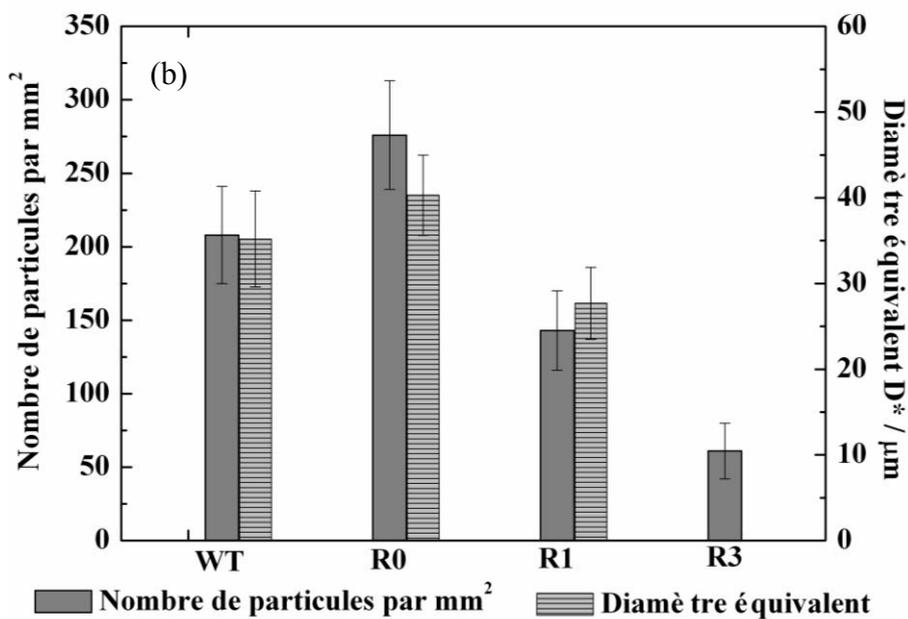
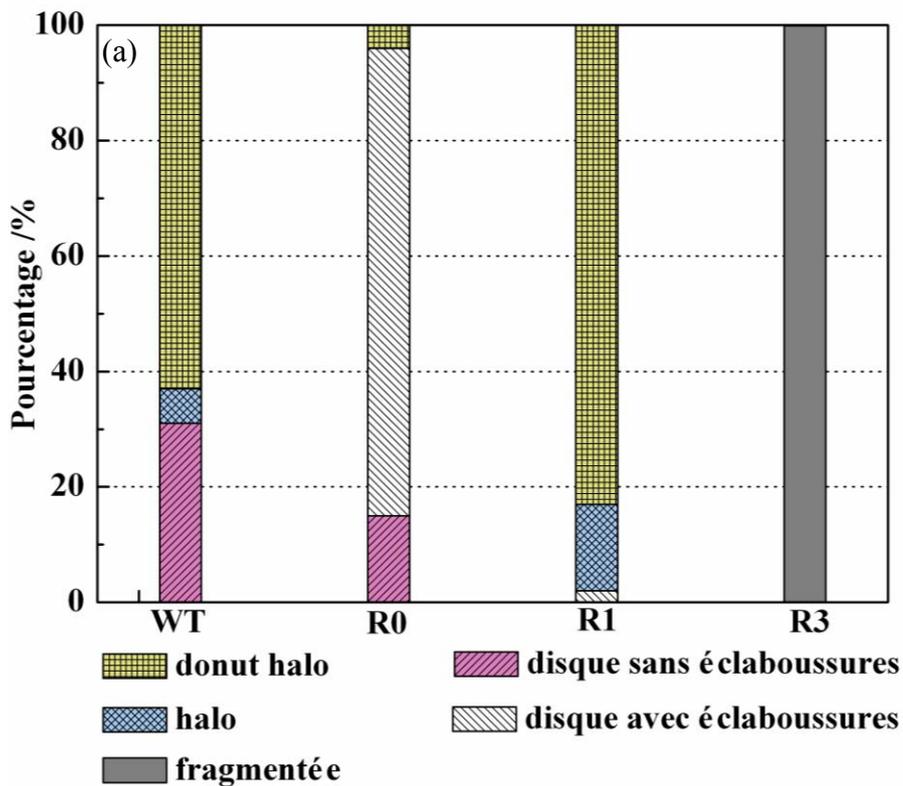


Figure VI.8. Morphologies typiques obtenues par MO et MEB de particules écrasées CoNiCrAlY sur échantillons: (a)-(a') WT, (b)-(b') R0, (c)-(c') R1, et (d)-(d') R3.



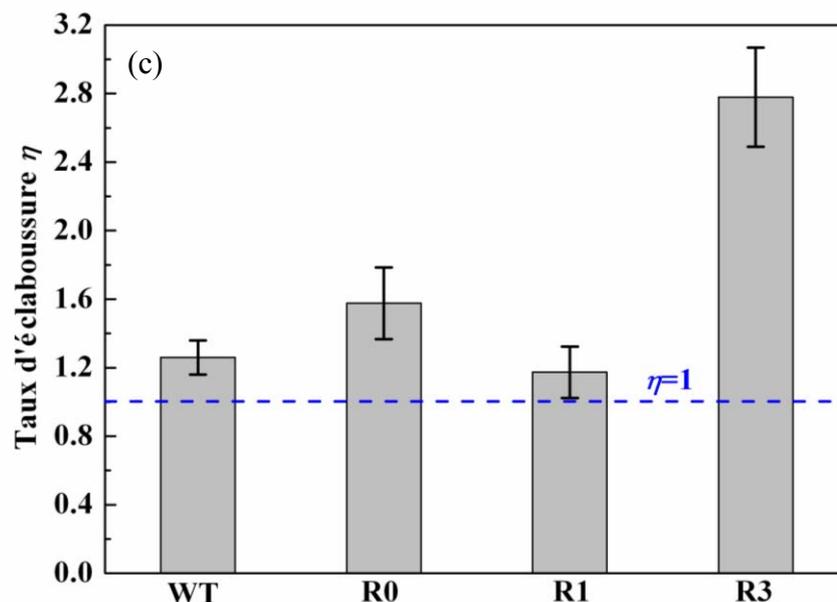


Figure VI.9. (a) Distribution, (b) densité et diamètre équivalent et (c) taux d'éclaboussure des différentes particules écrasées CoNiCrAlY déposées sur les substrats WT, R0, R1 et R3.

Toutes ces valeurs indiquent que la projection de glace carbonique comporte non seulement des avantages, par exemple l'effet du nettoyage de surface de la substance contaminante, mais également quelques inconvénients. Basée sur l'observation visuelle après projection, le phénomène de condensation a eu lieu avec le traitement par projection de CO<sub>2</sub>, entraînant une baisse de la température du substrat, inférieure à la température du point de rosée, comme représenté par la discontinuité (observée juste avant le pic sur la courbe de température enregistrée au cours de l'expérience, [Figure VI.10](#)). Ceci s'avère défavorable pour la formation de particules écrasées en forme de disque. La température maximale est atteinte au cours de la projection APS correspondant aussi à la collecte des particules écrasées CoNiCrAlY. On constate que la température finale de l'échantillon avec projection de glace sèche est inférieure à celle de l'échantillon WT. Et avec l'augmentation de la durée du traitement par projection de CO<sub>2</sub>, la température finale de l'échantillon diminue progressivement. Cela implique que la projection de glace sèche permet de refroidir plus efficacement l'échantillon et permet de maintenir la température à une valeur

plus basse et plus stable. L'oxydation de la gouttelette sur le substrat peut être entravée. Cette évolution est comparable aux courbes d'évolution des températures mesurées pendant la préparation des revêtements. Après avoir consulté le tableau d'humidité relative et du point de rosée, il peut être observé que la température du point de rosée est d'environ 9°C comparé à la température ambiante à la pression atmosphérique. Lorsque les gouttelettes fondues impactent le substrat, l'éclaboussure peut se produire en raison de l'évaporation de l'eau de condensation induite par le chauffage rapide. Avec l'augmentation de la durée de traitement par projection de CO<sub>2</sub>, la condensation est alors plus forte et en conséquence, la densité des particules écrasées devient de moins en moins forte.

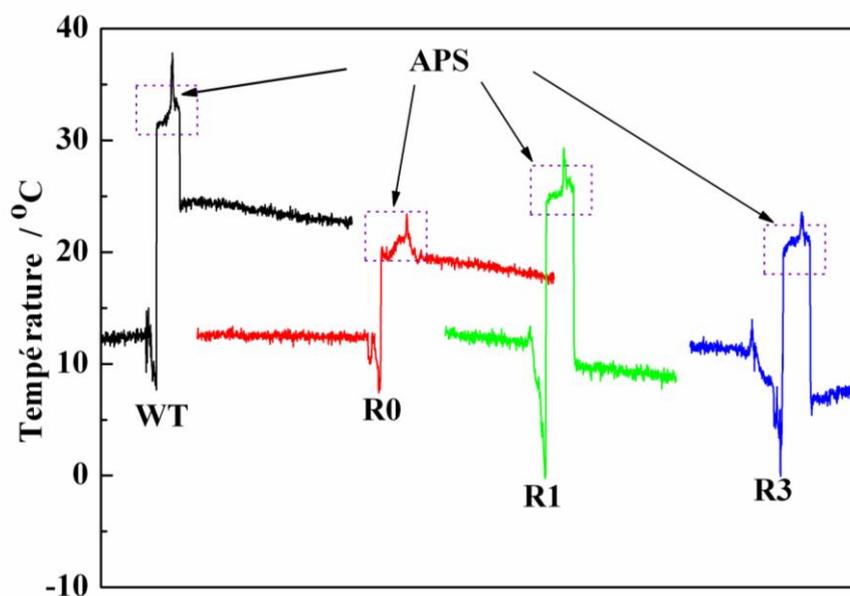


Figure VI.10. Courbes d'évolution de la température au cours de la projection plasma obtenues à l'aide du système de mesure par infrarouge.

### VI.2.1.2 Particule céramique écrasée

La Figure VI.11 présente les morphologies typiques de particules Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> écrasées et collectées sur les surfaces de substrats d'acier inoxydable sous différentes conditions. Les gouttelettes complètes s'écrasent sur la surface polie avec un taux d'éclaboussures important (Figure VI.11a). Il est difficile d'obtenir sur ce type de substrat une forme

disque sans l'éclaboussure lorsque la particule est complètement fondue. Sur la surface polluée (Figure VI.11b), la plupart des particules  $Al_2O_3$  ont rebondi et aucune particule écrasée adhérant sur le substrat n'a pu être trouvée. Ceci représente une situation extrême en raison de la forme liquide de la substance organique. Ces résultats ont également confirmé que la substance organique adsorbée sur la surface du substrat joue un rôle dominant dans la morphologie de la particule écrasée. Bien que ces contaminations aient entièrement été éliminées par l'application de projection de glace sèche (Figure VI.11c), il s'avère que plutôt qu'une particule écrasée sous la forme de disque soit formée, seule une petite fraction de cette particule écrasée adhère au substrat, ce qui est similaire à une "particule écrasée en forme de donut halo" dans les études de Tran *et al.* [7, 8]. Ceci est également attribué au traitement par glace sèche qui permet non seulement l'action d'un nettoyage efficace, mais qui apporte aussi un problème de condensation sur le substrat lorsque le temps de traitement est long. Comme rapporté par Tran *et al.* [7], la très forte accumulation de vapeur d'eau libérée induit une "particule écrasée en forme de donut halo".

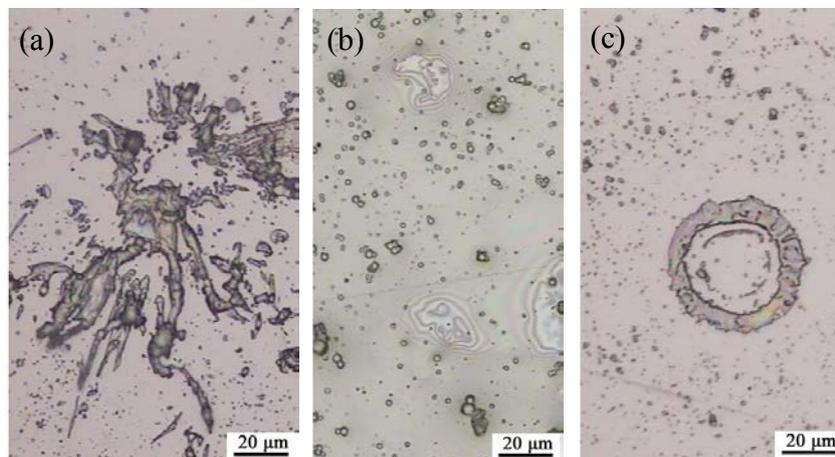


Figure VI.11. Morphologies typiques de particules écrasées  $Al_2O_3$  collectées sous différentes conditions: (a) I-P, (b) I-PP et (c) I-PPC.

La Figure VI.12 représente des particules écrasées  $Al_2O_3$  typiques déposées sur la surface du substrat d'acier inoxydable polie et traitée par projection de glace sèche pendant des durées différentes. Quand la projection de glace sèche a été utilisée sur

des périodes de traitement extrêmement courtes, des particules écrasées relativement régulières avec quelques éclaboussures ont été observées (Figure VI.12a). Cette morphologie indique évidemment que la zone de contact entre la particule écrasée et le substrat augmente après l'introduction d'une projection de CO<sub>2</sub>. Cela est à attribuer à l'effet du nettoyage par projection de glace sèche sur les substances organiques recouvrant le substrat. Cependant, avec l'augmentation de la durée du traitement par projection de CO<sub>2</sub>, par exemple 1 s, un phénomène d'éclaboussures intensif peut être observé sur la particule écrasée résiduelle (Figure VI.12b). Et lorsqu'on augmente le temps de traitement à 3 s, seule une petite fraction des gouttelettes adhère à la surface du substrat; des particules Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont alors distribuées de manière sporadique sur le substrat, ce qui résulte de l'éclaboussement complet au cours de l'aplatissement des gouttelettes (Figure VI.12c). Ceci est dû au traitement par projection de CO<sub>2</sub> pendant une longue période. Cela conduit inévitablement à la condensation de l'humidité de l'air, qui empêche la formation des particules écrasées en forme de disque. La présence de la condensation vient du fait que la température du substrat pendant le traitement par grenailage de glace sèche est inférieure à la température du point de rosée (9°C), comme représenté par la discontinuité observable juste avant le pic sur la courbe de température, Figure VI.13. La température maximale correspond à la température au cours de la projection des particules par APS. Avec l'augmentation du temps de traitement par projection de CO<sub>2</sub>, le refroidissement devient plus fort et la température finale de l'échantillon devient a contrario de plus en plus basse.

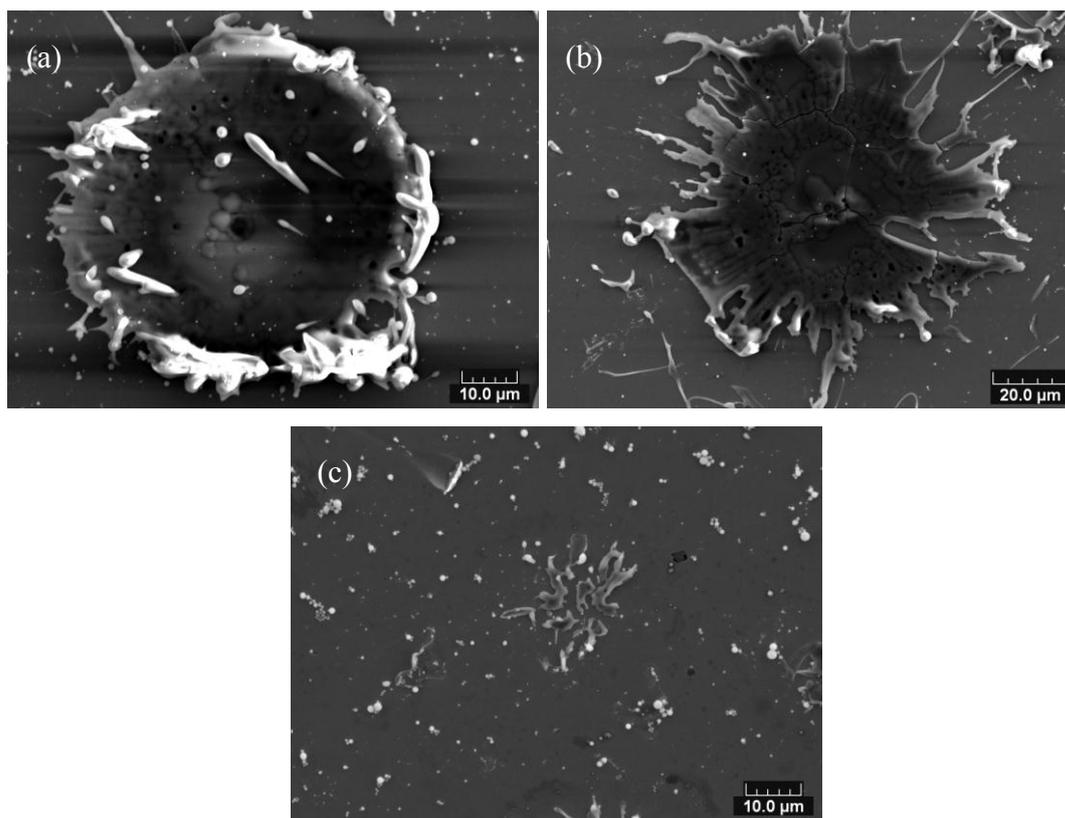


Figure VI.12. Morphologies typiques de particules écrasées  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues sur la surface du substrat poli traité par projection de glace sèche de différentes durées: (a) 0 s, (b) 1 s, et (c) 3 s. (Note: '0 s' représente le balayage de la projection de  $\text{CO}_2$  sans durée d'attente).

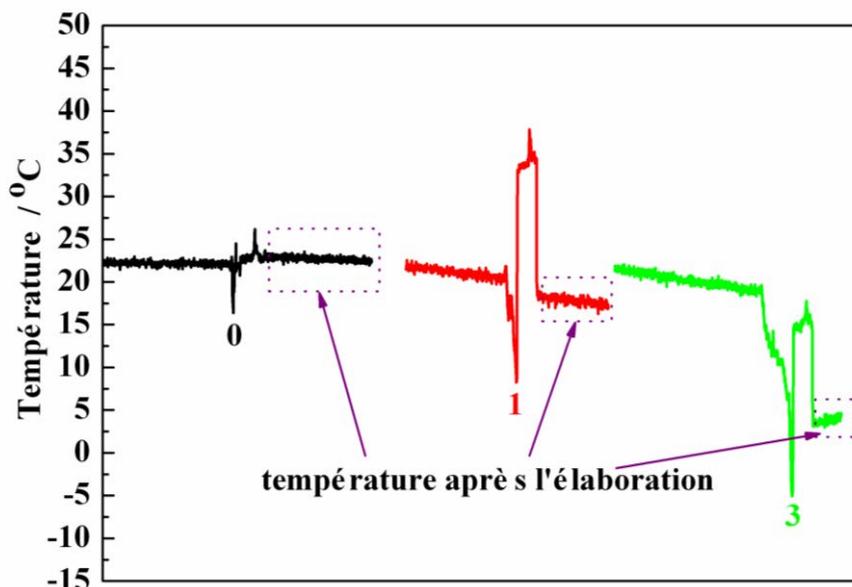


Figure VI.13. Courbes de température pendant le processus de collecte de particules écrasées  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues à l'aide du système de mesure par infrarouge.

### VI.2.2 Effet de la combinaison de la projection de glace carbonique et du préchauffage du substrat

Afin de supprimer le phénomène de condensation qui résulte de la projection de glace sèche et qui facilite les éclaboussures des gouttelettes écrasées pendant le procédé de projection thermique, le substrat est au préalable préchauffé à environ  $100^\circ\text{C}$ , puis traité par projection de glace sèche pour assurer que la température du substrat soit légèrement supérieure à la température du point de rosée. Le préchauffage du substrat a été réalisé par une torche flamme placée à l'arrière du substrat et sa température a été contrôlée par le même pyromètre infrarouge. Dans le même temps, un thermocouple (SA1XL produit par la société Omega, temps de réponse 0,1 s) a également été fixé sur la surface du substrat afin de mesurer plus précisément les évolutions de la température. Pour éviter l'endommagement du thermocouple par le flux de la flamme, la position pour fixer ce thermocouple a été soigneusement sélectionnée comme montré dans la [Figure VI.14](#).

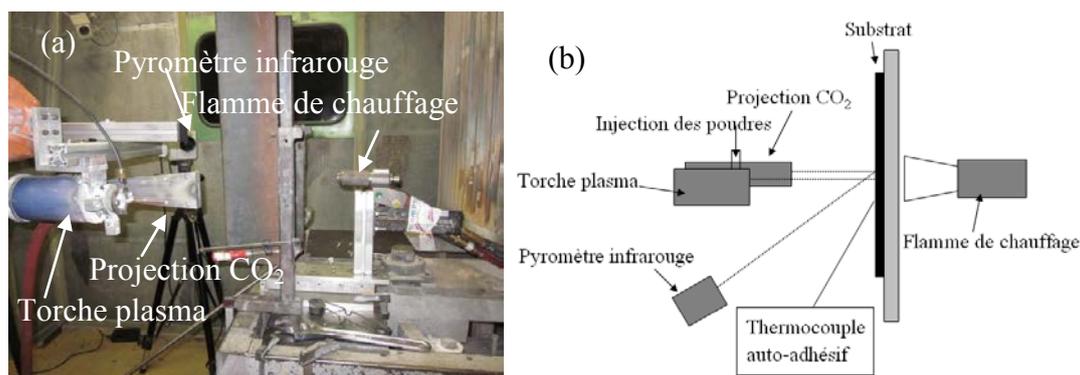


Figure VI.14. (a) Photo et (b) schéma du système expérimental pour collecter les particules écrasées.

### VI.2.2.1 Morphologie des particules écrasées

La [Figure VI.15](#) représente les morphologies typiques obtenues par MO et MEB des particules écrasées CoNiCrAlY projetées sur une surface possédant des températures différentes (projection de glace sèche et préchauffage du substrat). Il peut être conclu que lorsque la température du substrat est à  $-50^{\circ}\text{C}$  ([Figures VI.15a-a'](#)), la condensation de l'humidité de l'air se produit fortement et les particules écrasées fragmentées sont majoritaires. Cette morphologie évidemment indique que les phénomènes d'éclaboussure se sont produits au cours de l'écrasement des gouttelettes. Cette morphologie est presque identique au cas de R3. Par la suite, toutes les particules écrasées de forme irrégulière se forment plus facilement sur le substrat ayant une forte condensation. Avec l'augmentation de la température du substrat jusqu'à  $+6^{\circ}\text{C}$  ([Figures VI.15b-b'](#)), la plupart des particules écrasées sont des particules écrasées en forme de donut halo qui ont une bulle centrale (diamètre supérieur à  $4\ \mu\text{m}$ ). Ceci est identique au cas de WT et R1, excepté que la proportion de particules écrasées est différente. Cependant, les particules écrasées en forme de disque sans éclaboussures ([Figures VI.15c-c'](#)) sont visibles sur le substrat à une température de  $+20^{\circ}\text{C}$ , température qui dépasse le point de rosée. La morphologie des particules écrasées est meilleure que dans le cas R0, parce qu'il n'y a presque aucun autre type de particules écrasées, comme par exemple, des particules écrasées en forme de disque avec des éclaboussures.

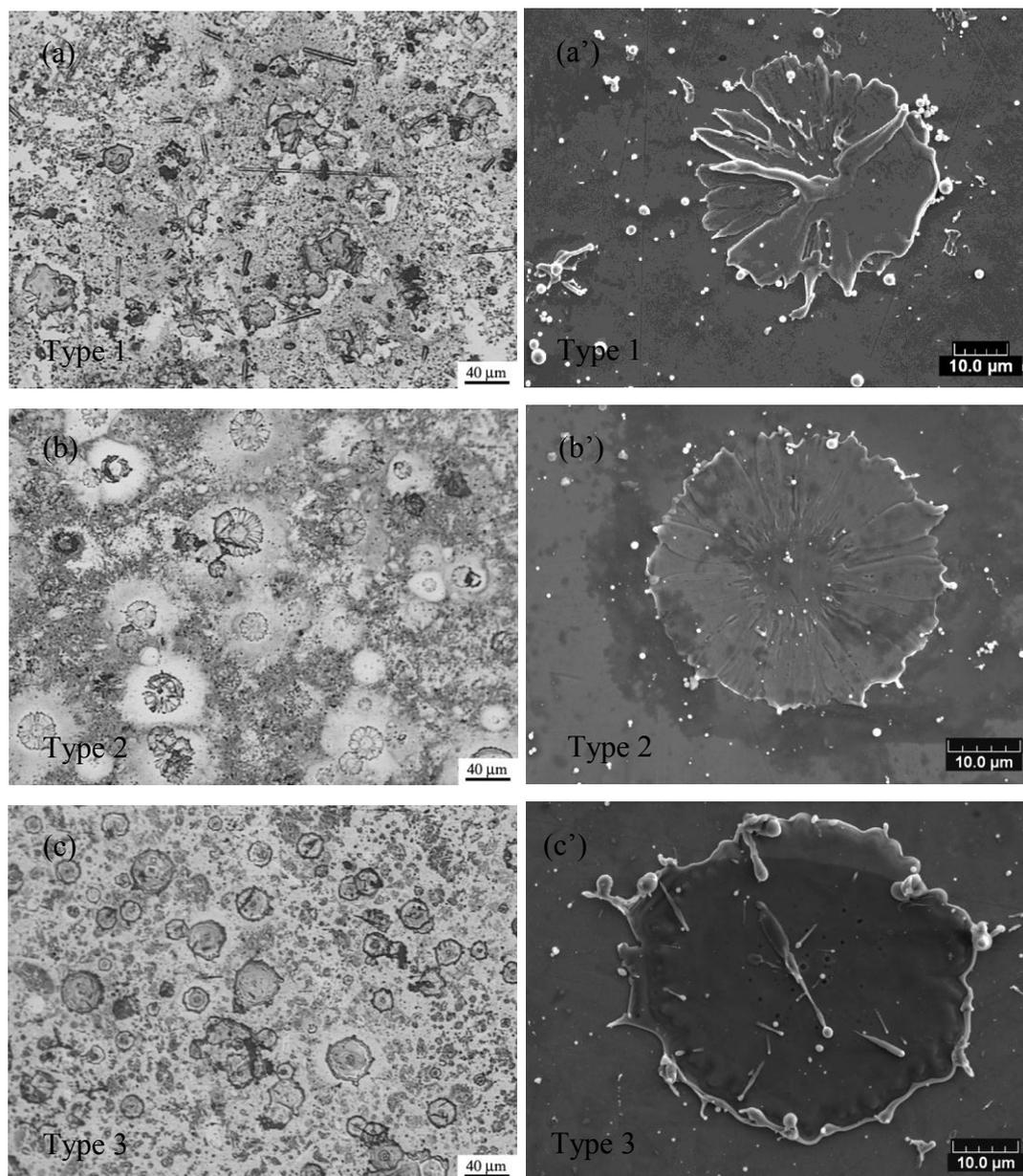


Figure VI.15. Morphologies typiques obtenues par MO et MEB de particules écrasées CoNiCrAlY collectées sur le substrat d'acier inoxydable possédant différentes températures: (a)-(a')  $-50^{\circ}\text{C}$ , (b)-(b')  $+6^{\circ}\text{C}$  et (c)-(c')  $+20^{\circ}\text{C}$  (vs. température du point de rosée est de  $+9^{\circ}\text{C}$ ).

### VI.2.2.2 Analyse statistique

Évidemment, chaque condition correspond logiquement à un type de particule écrasée. La [Figure VI.16](#) montre les résultats statistiques de la densité, du diamètre équivalent et du taux d'éclaboussure des particules écrasées de CoNiCrAlY déposées sur des

substrats soumis à des températures différentes. Ici, l'analyse statistique du diamètre équivalent découle de la méthode décrite dans la [section VI.2.1.1](#). Aucune donnée n'était disponible pour l'échantillon de type 1, car seulement des particules écrasées fragmentées se sont formées. Il a été constaté que, avec l'augmentation de la température du substrat, la densité et le diamètre équivalent de particules écrasées augmentent, et que le taux des particules écrasées CoNiCrAlY diminue.

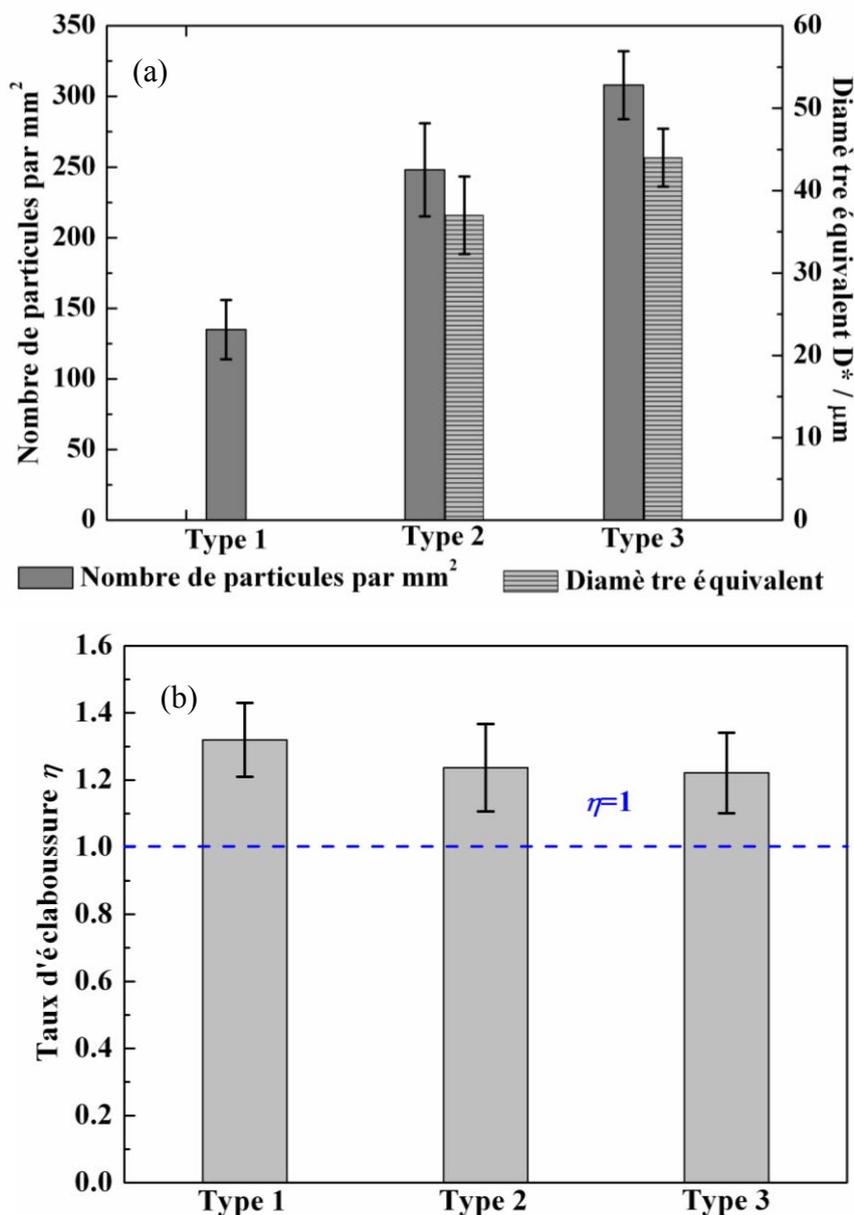


Figure VI.16. (a) Densité et diamètre équivalent et (b) taux d'éclaboussure de particules écrasées CoNiCrAlY correspondant à la [Figure VI.15](#).

En conséquence, on peut considérer que la température du substrat est d'une grande importance pour la formation et les caractéristiques de particules écrasées de CoNiCrAlY. La condensation résultant de la projection de CO<sub>2</sub> peut être compensée par un léger préchauffage du substrat. Cela évite également les phénomènes défavorables résultant du préchauffage du substrat à très haute température, comme l'oxydation de surface, ou encore la déformation du substrat.

### **VI.3 Conclusions du chapitre VI**

Les mécanismes dûs à l'action de la projection de glace carbonique au cours de projection APS ont été évalués en examinant les changements sur les caractéristiques de surface de substrats sablés ou polis, sur les caractéristiques d'écrasement des particules sur ces substrats ainsi que sur l'évolution du niveau des contraintes résiduelles dans le revêtement en fonction de la durée du traitement de CO<sub>2</sub>. Il a été notamment constaté que la projection de CO<sub>2</sub> permet de légèrement lisser la surface des substrats de faible dureté et donc permet de nettoyer les pollutions superficielles sur le substrat et ainsi conduire à une contrainte de compression plus élevée. Il est à noter toutefois qu'un problème de condensation de la vapeur d'eau peut intervenir dans le cas d'un refroidissement intense du substrat. Le couplage de la projection de CO<sub>2</sub> avec le préchauffage du substrat a été effectué pour contrôler la température du substrat et pour éviter l'apparition de condensation. Lorsque la température du substrat dépasse le point de rosée, les particules écrasées présentent un faible taux d'éclaboussure et un diamètre équivalent élevé.

## Références bibliographiques du chapitre VI

- [1] T. Donnelly, Dry ice blasting: a new technology for corebox cleaning, *Modern Casting* 81 (1991) 30-31.
- [2] K. Shinoda, K. Nagashio, H. Murakami, S. Kuroda, K. Kuribayashi, In situ observation of impact phenomena of zirconia molten drops in millimeter scale via aerodynamic levitator, *Thermal Spray 2010: Global Solutions for Future Application*, ASM International, May 3-5, 2010 (Singapore), 2010, 657.
- [3] H. Li, S. Costil, H.L. Liao, C.J. Li, M. Planche, C. Coddet, Effects of surface conditions on the flattening behavior of plasma sprayed Cu splats, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5435-5446.
- [4] C.J. Li, J.L. Li, Evaporated-gas-induced splashing model for splat formation during plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.* 184 (2004) 13-23.
- [5] G. Spur, E. Uhlmann, F. Elbing, Dry-ice blasting for cleaning: process, optimization and application, *Wear* 233-235 (1999) 402-411.
- [6] E. Uhlmann, A. El Mernissi, Pre-treatment by dry ice blasting for adhesive bonding, *Prod. Eng. Res. Devel.* 2 (2008) 133-138.
- [7] A.T.T. Tran, M.M. Hyland, Kentaro Shinoda, Sanjay Sampath, Influence of substrate surface conditions on the deposition and spreading of molten droplets, *Thin Solid Films* 519 (2011) 2445-2456.
- [8] A.T.T. Tran, M.M. Hyland, T. Qiu, B. Withy, and B.J. James, Effects of surface chemistry on splat formation during plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 637-645.
- [9] S. Brossard, P.R. Munroe, A.T.T. Tran, M.M. Hyland, Study of the effects of surface chemistry on splat formation for plasma sprayed NiCr onto stainless steel substrates, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1599-1607.
- [10] S. Brossard, P.R. Munroe, A.T.T. Tran, M.M. Hyland, Study of the splat formation for plasma sprayed NiCr on aluminum substrate as a function of substrate condition, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2647-2656.
- [11] A.T.T. Tran, M.M. Hyland, Kentaro Shinoda, Sanjay Sampath, Inhibition of

molten droplet deposition by substrate surface hydroxides, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1283-1292.

[12] S. Amada, K. Imagawa, S. Aoki, Splat profile of impinging droplets on rough substrates: influence of surface roughness, *Surf. Coat. Technol.* 154 (2002) 27-33.

[13] G. Montavon, S. Sampath, C.C. Berndt, H. Herman, C. Coddet, Effects of vacuum plasma spray processing parameters on splat morphology, *J. Therm. Spray Technol.* 4 (1995) 67-73.

# **Conclusions Générales et Perspectives**



## Conclusions Générales et Perspectives

Ce travail avait pour objectif d'étudier des effets de l'utilisation de projection de glace carbonique en cours de projection thermique (APS) afin d'examiner ses influences sur les revêtements élaborés par APS et de déterminer ses mécanismes d'intervention dans l'amélioration des caractéristiques des revêtements.

En premier lieu, des simulations numériques ont été réalisées, qui ont permis de constater que les dimensions de la buse de projection de glace carbonique, la pression du gaz propulsif, et les propriétés des pelletes de  $\text{CO}_2$  influencent sensiblement la vitesse des pelletes de  $\text{CO}_2$ . A partir de ces éléments, des dimensions optimales ont été évaluées.

Afin d'examiner l'effet de la projection de glace carbonique sur les revêtements réalisés par projection thermique, plusieurs types de matériaux ont été considérés, trois métalliques (acier, CoNiCrAlY et aluminium pur) et trois céramiques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ).

En ce qui concerne les revêtements métalliques, il a été montré que les microstructures des revêtements métalliques réalisés avec projection de glace sèche présentent moins d'oxydes et moins de porosité par rapport à ceux déposés par APS de façon classique. Dans certains cas l'adhérence peut être aussi améliorée. Un refroidissement plus efficace des pièces pendant la projection ainsi qu'une modification de la micro-géométrie de la surface avant et pendant la projection ont été identifiés comme les phénomènes responsables des évolutions constatées.

A propos des revêtements céramiques, une étude des microstructures et des propriétés mécaniques a permis d'observer une réduction de la porosité ainsi qu'une amélioration significative de l'adhérence des revêtements lors d'application de  $\text{CO}_2$ . Pour le dépôt de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , surtout utilisé comme barrière thermique, une

amélioration de la résistance aux chocs thermiques a été atteinte en utilisant des paramètres spécifiques.

Les mécanismes d'action de la projection de glace carbonique en cours de projection APS ont aussi été évalués en examinant les changements dans les caractéristiques de surface de substrats sablés ou polis, les caractéristiques de l'écrasement des particules sur les substrats ainsi que l'évolution du niveau des contraintes résiduelles dans le revêtement en fonction de la durée du traitement de CO<sub>2</sub>. Il a été notamment constaté que la projection de CO<sub>2</sub> peut légèrement déformer la surface des substrats de faible dureté, nettoyer les pollutions superficielles sur le substrat et conduire à une contrainte de compression plus élevée. Il est à noter toutefois qu'un problème de condensation de la vapeur d'eau peut intervenir en cas de refroidissement intense du substrat. Le couplage de projection de CO<sub>2</sub> et préchauffage du substrat a été effectué pour contrôler la température du substrat et pour éviter l'apparition de condensation. Lorsque la température contrôlé du substrat dépasse le point de rosée, les particules écrasées présente un faible taux d'éclaboussure et un diamètre équivalent élevé.

En général, on peut donc conclure que les dépôts métalliques et céramiques élaborés en APS avec une co-projection de glace carbonique présentent une meilleure qualité que leurs homologues classique.

À travers ces travaux, quelques facteurs apparaissent donc comme très importants pour les microstructures et les propriétés mécaniques des dépôts de haute qualité réalisés avec la projection de glace carbonique: l'effet de refroidissement, l'effet mécanique de l'impact et l'effet de nettoyage, etc.

Il s'agit la première thèse sur ce sujet, il existe bien sur de nombreuses questions et beaucoup de points à investiguer prochainement, il est nécessaire d'affiner les études sur les conditions de projections comme l'angle de projection, la distances de projection, positionnement de point d'impact, etc. et sur l'influence de température

moyenne, pour chaque matériau à projeter.

Il faudrait par ailleurs augmenter la précision de la détermination des contraintes, si possible, par la méthode de flèche en temps réel avec une caméra ou un capteur de déplacement, parce qu'il est important de confirmer l'évolution de contraintes résiduelles de pièce en cours d'élaboration par APS combinée avec la projection de glace carbonique.

Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse de pelletes de CO<sub>2</sub> en utilisant une injection à plus haute pression sera probablement utile pour renforcer le rôle mécanique dans certains cas.

La combinaison de la projection de glace carbonique et la projection thermique nous parait une technique très prometteuse, qui ouvre une nouvelle voie pour améliorer la qualité de revêtements et mérite à continuer de développer.



# **Glossaire**



---

## Glossaire

**APS** Atmospheric Plasma Spraying

**BC** Bond Coat / Couche de Liaison

**BOD** Ball On Disc

**BSE** Backscattered Spectroscopy Electron

**CFD** Computational Fluid Dynamics

**DPM** Discrete Phase Model

**DRX** Diffraction des Rayons X

**GDCS** Gas Dynamic Cold Spray

**HVOF** High Velocity Oxy-Fuel

**LPPS** Low Pressure Plasma Spraying

**MEB** Microscope Electronique à Balayage

**MO** Microscope Optique

**SDE** Spectromètre Dispersif en Energie

**SE** Secondary Electron

**SLPM** Standard Liter Per Minute

**TBC** Thermal Barrier Coating

**TC** Top Coat

**TGO** Thermally Grown Oxide / Oxyde à croissance thermique

**VLPPS** Very Low Pressure Plasma Spraying



# Liste de publication



---

## Liste de publication

Ce travail de thèse a été valorisé par des publications dans des revues internationales à comité de lecture:

1. **Shujuan Dong**, Bo Song, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Improvement in the microstructure and property of plasma sprayed metallic, alloy and ceramic coatings by pre-/during-treatment of dry-ice blasting. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 220, 199-203.
2. **Shujuan Dong**, Bo Song, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Microstructure and properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating deposited by plasma spraying and dry-ice blasting. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 225, 58-65.
3. **Shujuan Dong**, Bo Song, Genshu Zhou, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Multi-layered thermal barrier coatings fabricated by plasma-spraying and dry-ice blasting: Microstructure characterization and prolonged lifetime. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 236, 557-567.
4. **Shujuan Dong**, Bo Song, Xiaofeng Zhang, Chunming Deng, Nouredine Fenineche, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Fabrication of FeSiB magnetic coatings with improved saturation magnetization by plasma spray and dry-ice blasting. *Journal of Alloys and Compound*. 2014, 584, 254-260.
5. **Shujuan Dong**, Bo Song, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Improvement of adhesion of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by using dry-ice blasting. *Materials Letters*. 2012, 66(1), 289-291.
6. **Shujuan Dong**, Bo Song, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Improvement in the properties of plasma-sprayed metallic, alloy and ceramic coatings using dry-ice blasting. *Applied Surface Science*. 2011, 257(24), 10828-10833.
7. **Shujuan Dong**, Bo Song, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Combination Effect of Dry-Ice Blasting and Substrate Preheating on Plasma-

- Sprayed CoNiCrAlY Splats. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2013, 22(1), 61-68.
8. **Shujuan Dong**, Bo Song, Genshu Zhou, Changjiu Li, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Preparation and corrosion behavior of aluminum coatings by atmospheric plasma spraying and dry-ice blasting. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2013, 22(7), 1222-1229.
9. **Shujuan Dong**, Bo Song, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Study on the Mechanism of Adhesion Improvement Using Dry-Ice Blasting for Plasma-Sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2013, 22(2-3), 213-220.
10. **Shujuan Dong**, Bo Song, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Modelling of dry ice blasting and its application in thermal spray. *Materials Research Innovations*. 2012, 16(1), 61-66.
11. **Shujuan Dong**, Bo Song, Bernard Hansz, Hanlin Liao, Christian Coddet. Effect of Dry-ice Blasting on the Microstructure and Properties of Plasma-sprayed CoNiCrAlY Coating. *Materials Science Forum*. 2013, 750, 268-275.
12. Bo Song, **Shujuan Dong**, Pierre Coddet, Bernard Hansz, Thierry Grosdidier, Hanlin Liao, and Christian Coddet. Oxidation Control of Atmospheric Plasma Sprayed FeAl Intermetallic Coatings Using Dry-Ice Blasting. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2013, 22(2-3), 345-351.
13. Bo Song, **Shujuan Dong**, Hanlin Liao, Christian Coddet. Effect of Dry-Ice Blasting on Structure and Magnetic Properties of Plasma-Sprayed Fe-40Al Coating from Nanostructured Powders. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2014, 23(1-2), 227-235.

## Résumé

La technologie de projection plasma atmosphérique (APS) est largement utilisée pour des applications industrielles. Les revêtements élaborés par APS présentent généralement certains défauts. Les travaux effectués dans cette étude ont consisté à étudier et à développer un nouveau moyen pour assurer à la fois un refroidissement efficace au cours de procédé de projection APS et une adaptation des conditions superficielles en vue d'élaborer des revêtements de haute qualité. Ce moyen consiste à la projection de glace carbonique (glace sèche ou dioxyde de carbone solide) en association avec la projection plasma. Des simulations numériques ont été réalisées, qui ont permis de constater que les dimensions de la buse de projection de glace carbonique, la pression du gaz propulsif, et les propriétés des pelletes de CO<sub>2</sub> influencent sensiblement la vitesse des pelletes de CO<sub>2</sub>. A partir de ces éléments, des dimensions optimales ont été évaluées. Afin d'examiner l'effet de la projection de glace carbonique sur les revêtements réalisés par projection thermique, plusieurs types de matériaux ont été considérés, trois métalliques (acier, CoNiCrAlY et aluminium pur) et trois céramiques (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les microstructures des revêtements métalliques réalisés avec projection de glace sèche présentent moins d'oxydes et moins de porosité par rapport à ceux déposés par APS classique. Dans certains cas l'adhérence peut aussi être améliorée. Pour les revêtements céramiques, une réduction de la porosité ainsi qu'une amélioration significative de l'adhérence des revêtements ont été constatés. Pour le dépôt de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la résistance aux chocs thermiques a été améliorée en utilisant des paramètres spécifiques. La projection de CO<sub>2</sub> peut légèrement déformer la surface des substrats de faible dureté, et nettoyer les pollutions superficielles sur le substrat et conduire à une contrainte de compression plus élevée et à un refroidissement efficace. Il est à noter toutefois qu'un problème de condensation de la vapeur d'eau peut intervenir en cas de refroidissement du substrat trop important.

**Mots-clés:** Projection thermique; Projection plasma atmosphérique (APS); Projection de glace carbonique; CO<sub>2</sub>; Microstructure; Rugosité; Adhérence; Microdureté

## Abstract

The technology of atmospheric plasma spraying (APS) is widely used for industrial applications. The coatings produced using APS generally exhibit defects. The work was conducted to investigate and develop a new method to ensure both an effective cooling during the APS process and the adaptation of the surface condition in order to develop high quality coatings. This solution is dry ice (CO<sub>2</sub>) blasting in combination with thermal spraying. Firstly, numerical simulations were carried out which revealed that the nozzle size of dry ice blasting, the propellant pressure and the properties of CO<sub>2</sub> pellets, significantly affect the velocity of CO<sub>2</sub> pellets. From these elements, the optimal dimensions were evaluated. To examine the effects of dry ice blasting on the coatings produced via thermal spraying, several types of materials were considered, three metals (steel, CoNiCrAlY and pure aluminum) and three ceramics (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The microstructure of metal coatings produced using dry ice blasting show fewer oxides and less porosity compared to those deposited using conventional APS. In some cases the adhesion can be improved. Regarding ceramic coatings, a porosity reduction and a significant improvement in the coating adhesion were observed. For the deposition of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, an improvement in thermal shock resistance was achieved using specific parameters. Dry-ice blasting may slightly impact the surface of the substrates with low hardness and could clean the surface pollutant on the substrate and lead to a higher compressive stress and an effective cooling. However, it is noted that a condensation problem can occur in case of intense cooling of the substrate.

**Keywords:** Thermal spraying; Atmospheric plasma spraying (APS); Dry ice blasting; CO<sub>2</sub>; Microstructure; Roughness; Adherence; Microhardness