



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**ÉTUDE TRIBOLOGIQUE À HAUTES TEMPÉRATURES DE
MATÉRIAUX CÉRAMIQUES STRUCTURÉS À DIFFÉRENTES
ÉCHELLES**

Autor(es)

Iván David Franco Correa

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Dirección de Postgrados

Medellín, Colombia

2020



Étude tribologique à hautes températures de matériaux céramiques structurés à différentes échelles

Iván David Franco Correa

Tesis de grado
como requisito para optar al título de:
Doctor en Ingeniería de Materiales

Directores(as).

Fabio Vargas Galvis, PhD, Profesor del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de
Materiales de la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

Esperanza López Gómez, PhD, Profesor del Departamento de Ingeniería Metalúrgica
y de Materiales de la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

Hélène Ageorges, PhD, Maestro de Conferencias de la Universidad de Limoges,
Laboratorio CNRS-IRCER, Limoges, Francia

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Dirección de Postgrados
Medellín, Colombia
2020

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)**
Institut de Recherche sur les Céramiques - IRCER

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par :
Iván David FRANCO CORREA
Le 25 novembre 2019

Étude tribologique à hautes températures de matériaux céramiques structurés à différentes échelles

Directeurs

Mme. Hélène AGEORGES, PhD, Maître de Conférences de l'Université de Limoges,
Laboratoire CNRS-IRCER, Limoges, France

Mme. Esperanza LÓPEZ, PhD, Professeur du Département d'Ingénierie Métallurgique
et des Matériaux, Université d'Antioquia, Medellin, Colombie

M. Fabio VARGAS, PhD, Professeur du Département d'Ingénierie Métallurgique et des
Matériaux, Université d'Antioquia, Medellin, Colombie

Jury

Président

M. Alain DENOIRJEAN, PhD, Directeur de Recherche, Laboratoire CNRS-IRCER,
Limoges, France

Rapporteurs

M. John HENAO, PhD, Professeur du Conseil National de la Science et de la
Technologie, CONACYT, Queretaro, México

M. Luca LUSVARGHI, PhD, Professeur de l'Université de Modena e Reggio Emilia,
UNIMO, Modène, Italie

M. Erick MEILLOT, PhD, Chercheur au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux
Énergies Alternatives, CEA Le Ripault, France

À Lorena, ma belle et inconditionnelle épouse ... ainsi qu'à mon cher frère Luis Fernando qui est mort pendant mon séjour en France ...

Remerciements

Je remercie vivement tous les rapporteurs, Docteurs Luca LUSVARGHI, Erick MEILLOT, et John HENAO, ainsi que le président de jury, Docteur Alain DENOIRJEAN, pour leurs commentaires et recommandations, mais surtout, pour avoir partagé leurs connaissances avec moi dans ce chemin de formation.

D'autre part, je remercie mes directeurs de thèse, particulièrement les Docteurs Esperanza LOPEZ et Hélène AGEORGES. La première pour son aide méthodologique, son expérience, et amitié inconditionnelle, ce qui a signifié pour moi un grand soutien. Et la deuxième, parce qu'elle m'a donné l'opportunité de vivre dans un grand pays comme la France, l'opportunité d'étudier et de travailler dans un grand laboratoire de renommée mondiale, pour le grand amour et esprit du travail qu'elle montre, pour son engagement avec les étudiantes et bien sûr, pour sa patience et son aide avec mon Français. Finalement, merci infiniment au Docteur Fabio VARGAS pour son aide technique constant, professionnelle et généreuse, pour son aptitude scientifique et humaine toujours positives qui le caractérise, mais surtout, parce que il est le meilleur directeur, maître, mentor, personne, exemple et ami que quelqu'un peut connaître et avoir.

Spécialement, je remercie ma famille et bien sûr, ma belle et inconditionnelle épouse qui m'a suivi et soutenu dans toutes mes décisions, même si cela a signifié de déménager en France, renoncer au travail et en général laisser la famille, le pays, les amis, etc. De la même façon, je veux remercier mes familles d'accueil, les familles MOURIER, FAUCONNET et DUMAS, car ils ont fait de la France un endroit merveilleux, plein de bons souvenirs et de personnes que m'ont beaucoup aidé et appris.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui ont été impliquées, tant directement comme indirectement, dans le développement de cette thèse : le technicien de l'IRCER, les collègues et les amies.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

Remerciements	5
Droits d'auteurs	6
Table des matières	7
Liste des figures	9
Liste des tableaux	15
Introduction	18
Chapitre I. Révision bibliographique et état de l'art	20
I.1. La tribologie	20
I.1.1. Les généralités	20
I.1.2. Le frottement	21
I.1.3. La mécanique du contact glissant.....	21
I.1.4. L'usure des matériaux céramiques	27
I.1.5. Les propriétés mécaniques des matériaux céramiques : leur comportement et influence sur la tribologie à haute température	33
I.2. Les matériaux d'intérêt dans le contexte de la tribologie à haute température	40
I.2.1. L'alumine (Al_2O_3)	40
I.2.2. La zirconie (ZrO_2)	41
I.2.3. La mullite ($3Al_2O_3-2SiO_2$)	43
I.2.4. Le système alumine- zirconie-silice (AZS).....	44
I.3. La structure des matériaux céramiques et son influence sur la tribologie à haute température	45
I.3.1. L'échelle	45
I.3.2. La configuration des matériaux.....	47
I.4. Les procédés d'élaboration des matériaux céramiques structurés à différentes échelles	48
I.4.1. La projection thermique pour élaborer les revêtements céramiques finement et microstructurés.....	48
I.4.2. L'électrofusion pour élaborer les réfractaires à échelle submillimétrique.....	56
I.5. Les matériaux résistants à haute température	57
I.5.1. Les réfractaires céramiques	57
I.5.2. Les alliages d'Inconel	59
I.6. État de l'art de la tribologie à haute température des matériaux céramiques.....	59
Chapitre II. La méthodologie expérimentale, les procédés de projection thermique, les tests d'usure et les techniques de caractérisation	71
II.1. Description générale de la méthodologie	71
II.2. Les procédés et paramètres d'élaboration des dépôts céramiques par projection thermique.....	72
II.2.1. La projection plasma à pression atmosphérique.....	72
II.2.2. La projection par flamme oxyacétylénique.....	75
II.3. Techniques de caractérisation	78
II.3.1. Caractérisation de la composition chimique.....	78
II.3.2. Caractérisation des phases	78
II.3.3. Caractérisation morphologique.....	79

II.3.4. Caractérisation de la taille des particules.....	80
II.3.5. Caractérisation mécanique.....	80
II.4. Caractérisation tribologique.....	81
Chapitre III. Caractérisation des matériaux de départ.....	83
III.1. Les réfractaires électrofondus en volume à échelle submillimétrique utilisés comme références.....	83
III.2. Les substrats utilisés pour l'élaboration des revêtements céramiques	84
III.2.1. Le réfractaire silico-alumineux	84
III.2.2. L'inconel 718	86
III.3. Les poudres utilisées pour l'élaboration des revêtements céramiques	86
Chapitre IV. Caractérisation de revêtements céramiques structurés à différentes échelles et comparaison avec les matériaux de référence.....	94
IV.1. Les matériaux d'alumine	94
IV.1.1. Analyse de la structure.....	94
IV.1.2. Analyse des phases	98
IV.1.3. Propriétés mécaniques.....	101
IV.1.4. Caractérisation tribologique.....	103
IV.2. Les matériaux à base de zircon	111
IV.2.1. Analyse de la structure.....	111
IV.2.2. Analyse des phases	116
IV.2.3. Propriétés mécaniques.....	122
IV.2.4. Caractérisation tribologique.....	124
IV.3. Les matériaux de mullite : bicouche mullite/ Al_2O_3	132
IV.3.1. Analyse de la structure.....	132
IV.3.2. Analyse des phases	134
IV.3.3. Propriétés mécaniques.....	136
IV.3.4. Caractérisation tribologique.....	137
Conclusions.....	142
Références bibliographiques	147
Annexes	160
Annexe 1. Tribologie à haute température des revêtements d' Al_2O_3 réalisés par flamme oxyacétylénique sur un substrat céramique	161
Annexe 2. Tribologie à hautes températures des revêtements d' Al_2O_3 réalisés par projection plasma sur un substrat métallique	169
Annexe 3. Les matériaux de mullite : revêtements bicouche mullite/ $ZrO_2-Al_2O_3$ et mullite/ $ZrO_2-Y_2O_3$	177

Liste des figures

Figure 1. 1. Contact entre les aspérités pendant le glissement. Figure modifiée de : G.W. Stachowiak, <i>et al.</i> [27].	22
Figure 1. 2. Distribution des contraintes produites pendant un contact élastique entre une sphère et une surface plane sous une force normale FN . Figure modifiée de : K. Zum Gahr [28].	25
Figure 1. 3. Distribution des contraintes produites pendant un contact élastique entre une sphère et une surface plane sous une force normale et tangentielle. Figure modifiée de : K. Zum Gahr [28].	26
Figure 1. 4. Distribution des contraintes produites pendant un contact élastique, élastique-plastique et plastique dans et sous la zone de contact pour une sphère en contact avec une surface plane. Figure modifiée de : K. Zum Gahr [28].	27
Figure 1. 5 Mécanismes d'usure par contact glissant des matériaux céramiques : a) déformation ductile et b) déformation fragile. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [27].	28
Figure 1. 6. Mécanismes d'usure pour des revêtements : a) conditions de contact et b) mécanismes d'usure. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [16].	30
Figure 1. 7. Types d'usure abrasive par contact glissant : a) usure à deux corps et b) usure à trois corps. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [27].	31
Figure 1. 8. Mécanismes d'usure abrasive par contact glissant : a) coupure, b) fissuration, c) fatigue et d) détachement des particules. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [27].	31
Figure 1. 9. Déformation plastique due à une particule d'usure. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [27].	32
Figure 1. 10. Variation de : a) taux d'usure et b) coefficient de frottement en fonction de la température pour quelques matériaux céramiques. Figures modifiées de : M. Woydt, <i>et al.</i> [30], C. S. Yust, <i>et al.</i> [32] et Y. An, <i>et al.</i> [37] respectivement.	33
Figure 1. 11. Géométrie des indenteurs : a) Vickers et b) Knoop. Figures modifiées de : ASTM C1327 [43] et ASTM C1326 [44] respectivement.	35
Figure 1. 12. Effet de la charge sur la mesure de la dureté par indentation. Figure modifiée de : J. M. Meza, <i>et al.</i> [45].	36
Figure 1. 13. Modes de fracture des matériaux céramiques. a) mode I ou de traction, b) mode II ou de glissement et c) mode III ou de déchirement. Figure modifiée de : E. Rocha-Rangel, <i>et al.</i> [46].	37
Figure 1. 14. Vue sur la surface et en section transversale : a) modèle « Palmqvist » et b) modèle « Median/Radial crack ». Figure modifiée de : P. Fauchais [42].	39
Figure 1. 15. Diagramme des phases de l' Al_2O_3 . Figure modifiée de : P. Souza-Santos, <i>et al.</i> [67].	40
Figure 1. 16. Diagramme de phases du système ZrO_2 - Y_2O_3 . Figure modifiée de : L Pawlowski [75].	42

Figure 1. 17. Diagramme de phases du système ZrO_2 - Al_2O_3 Figure modifiée de : F. Terasi [79].	43
Figure 1. 18. Diagramme d'équilibre des phases du système Al_2O_3 - SiO_2 . Figure modifiée de : C. Schacht [80].	44
Figure 1. 19. Diagramme d'équilibre des phases du système Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 . Figure modifiée de : T. Chraska, <i>et al.</i> [84].	45
Figure 1. 20. Influence de la taille de grains et de la température : a) structures de l'alumine évaluée, b) taux d'usure, c) coefficient de frottement et d) fissure fragile. Figure modifiée de : T. Senda <i>et al.</i> [86].	46
Figure 1. 21. Formation d'une structure bimodale. Figure modifiée de : R. S. Lima, <i>et al.</i> [90].	49
Figure 1. 22. Schéma typique d'une torche à plasma à pression atmosphérique. Figure modifiée de : L. Pawlowski [75].	50
Figure 1. 23. Enthalpie de dissociation et d'ionisation en fonction de la température des principaux gaz plasmagènes. Figure modifiée de : P. Fauchais [42].	51
Figure 1. 24. Chaleur spécifique de dissociation et d'ionisation en fonction de la température pour Ar, He, N_2 et H_2 . Figure modifiée de : P. Fauchais [42].	52
Figure 1. 25. Schéma de la projection par flamme. Figure modifiée de : L. Pawlowski [75].	52
Figure 1. 26. Température de flamme pour la combustion de différents combustibles avec de l'oxygène. Figure modifiée de : P. Fauchais [42].	54
Figure 1. 27. Vitesse de flamme pour la combustion de différents combustibles avec de l'oxygène. Figure modifiée de : P. Fauchais [42].	54
Figure 1. 28. Distribution de la température dans chaque zone d'une flamme oxyacétylénique. Figure modifiée de Catalogue LINDE [104].	55
Figure 1. 29. Types de flammes [38].	56
Figure 1. 30 . Classification des réfractaires selon H. Walker [106].	57
Figure 1. 31. Diagramme de transition de l'usure pour l'alumine montrant quatre régions distinctes selon le coefficient de frottement (f) et le taux d'usure (K). Figure modifiée de X. Dong, <i>et al.</i> [36].	60
Figure 1. 32. Effet de la taille de grain et de la température sur : a) coefficient de frottement et b) taux d'usure. Figure modifiée de T. Senda, <i>et al.</i> [86].	61
Figure 1. 33. Propriétés des dépôts d' Al_2O_3 /Al en fonction de la température : a) taux d'usure, b) coefficient de frottement et c) propriétés mécaniques. Figure modifiée de : Y. Xu, <i>et al.</i> [112].	62
Figure 1. 34. Taux d'usure en fonction de la température des revêtements en : a) alumine et b) PSZ avec un contre-corps d'alumine. Figure modifiée de C.S. Yust, <i>et al.</i> [32]	63
Figure 1. 35. Courbes d'usure en fonction de la température : a) coefficient de frottement et b) taux d'usure. Figure modifiée de G. W. Stachowiak, <i>et al.</i> [35].	64
Figure 1. 36. Courbes tribologiques de dépôt de mullite en fonction de la température: a) coefficient de frottement et b) taux d'usure. Figure modifiée de T. Senda, <i>et al.</i> [113].	65

Figure 1. 37. Performance tribologique en fonction de la température de revêtements de mullite : a) taux d'usure et b) coefficient de frottement. Figure modifiée de Y. An, *et al.* [37].66

Figure 2. 1. Schéma de la méthodologie expérimentale de cette étude.....	71
Figure 2. 2. Equipements de projection plasma : a) vue d'ensemble, b) torche Sulzer-Metco PTF4™ et c) électrodes.....	72
Figure 2. 3. Schéma général du dispositif de projection plasma à pression atmosphérique : a) torche Sulzer-Metco PTF4™, b) circuit d'eau de refroidissement de la torche, c) armoire de contrôle, d) boîtier de surveillance, e) distributeur de poudres, f) pupitre de commandes, g) unité de communication, h) centre de commande du processus et armoire de contrôle de gaz, i) gaz plasmagène (Ar-H ₂), j) gaz porteur des poudres, k) débitmètre à flotteur pour le gaz porteur des poudres, l) compresseur d'air pour le refroidissement des échantillons, m) débitmètre à flotteur pour le refroidissement, n) porte-échantillon et o) échantillons.....	74
Figure 2. 4. Equipement de projection thermique par flamme : a) ensemble du dispositif, b) pistolet Eutectic - Castolin Terodyn 2000™ et c) système de refroidissement et buse du pistolet.....	75
Figure 2. 5. Schéma général du dispositif de projection par flamme oxyacétylénique : a) pistolet Eutectic Castolin Terodyn 2000™, b) compresseur d'air pour le refroidissement, c) distributeur de poudres, d) gaz de combustion (C ₂ H ₂ -O ₂), e) gaz porteur des poudres, f) débitmètre à flotteur et manomètre pour la combustion, g) débitmètre à flotteur et manomètre pour le refroidissement des échantillons. h) débitmètre à flotteur et manomètre pour le gaz porteur de la poudre, i) porte-échantillon et j) échantillons.....	77
Figure 2. 6. Tribomètre et profilomètre utilisés pour cette recherche.	81
Figure 3. 1. Phases cristallines du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.	85
Figure 3. 2. Analyse structurale de la surface du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.....	85
Figure 3. 3. Phases cristallines des poudres de départ : a) Al ₂ O ₃ (CERlikon-Metco 6103™), b) Al ₂ O ₃ (CERlikon-Metco Amdry 6062™), c) Al ₂ O ₃ (CERlikon-Metco105SPF™), d) ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Eutectic Castolin 25088™), e) ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Tosoh TZ-3Y20A™), f) ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (H.C. Starck Amperit 827.423™), g) ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (H.C. Starck Amperit 825.1™) et h) mullite (Medicoat – Medipure 13/14-08™).....	90
Figure 3. 4. Distribution granulométrique des poudres de départ : a) Al ₂ O ₃ (CERlikon-Metco 6103™), b) Al ₂ O ₃ (CERlikon-Metco Amdry 6062™), c) Al ₂ O ₃ (CERlikon-Metco105SPF™), d) ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Eutectic Castolin 25088™), e) ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Tosoh TZ-3Y20A™), f) ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (H.C. Starck Amperit 827.423™), g) ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (H.C. Starck Amperit 825.1™) et h) mullite (Medicoat – Medipure 13/14-08™).	92
Figure 3. 5. Micrographies des poudres de départ utilisées pour l'élaboration des dépôts céramiques par projection thermique. a) Al ₂ O ₃ (CERlikon-Metco 6103™), b) Al ₂ O ₃ (CERlikon-Metco Amdry 6062™), c) Al ₂ O ₃ (CERlikon-Metco105SPF™), d) ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Eutectic Castolin 25088™), e) ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Tosoh TZ-3Y20A™), f) ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (H.C. Starck Amperit 827.423	

TM), g) ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (H.C. Starck Amperit 825.1 TM) et h) mullite (Medicoat – Medipure 13/14-08 TM).	93
---	----

Figure 4. 1. Analyse structurale du revêtement d'Al ₂ O ₃ finement structuré obtenu avec la poudre agglomérée et frittée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	96
--	----

Figure 4. 2. Analyse structurale du revêtement d'Al ₂ O ₃ microstructuré obtenu avec la poudre fondue et broyée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	96
---	----

Figure 4. 3. Analyse structurale de la surface du réfractaire électrofondu d'Al ₂ O ₃ à échelle submillimétrique.	97
--	----

Figure 4. 4. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des matériaux d'Al ₂ O ₃ pendant les essais tribologiques : a) revêtement finement structuré, b) revêtement microstructuré et c) réfractaire électrofondu structuré à échelle submillimétrique.	99
---	----

Figure 4. 5. Morphologie des pistes d'usure à 25 °C : a-b) revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃ , c-d) revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃ , e-f) réfractaire électrofondu d'Al ₂ O ₃	106
---	-----

Figure 4. 6. Morphologie des pistes d'usure à 500 °C : a-b) revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃ , c-d) revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃ , e-f) réfractaire électrofondu d'Al ₂ O ₃	107
--	-----

Figure 4. 7. Morphologie des pistes d'usure à 750 °C : a-b) revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃ , c-d) revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃ , e-f) réfractaire électrofondu d'Al ₂ O ₃	108
--	-----

Figure 4. 8. Morphologie des pistes d'usure à 1000 °C : a-b) revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃ , c-d) revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃ , e-f) réfractaire électrofondu d'Al ₂ O ₃	109
---	-----

Figure 4. 9. Analyse structurale du revêtement de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ finement structuré obtenu avec la poudre agglomérée et frittée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.....	113
--	-----

Figure 4. 10. Analyse structurale du revêtement de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ microstructuré obtenu avec la poudre fondue et broyée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	113
---	-----

Figure 4. 11. Analyse structurale du revêtement de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ finement structuré obtenu avec la poudre agglomérée et frittée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	114
---	-----

Figure 4. 12. Analyse structurale du revêtement de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ microstructuré obtenu avec la poudre fondue et broyée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale	114
--	-----

Figure 4. 13. Analyse structurale de la surface du réfractaire électrofondu d'AZS à échelle submillimétrique.	115
--	-----

Figure 4. 14. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ pendant les essais tribologiques : a) finement structuré et b) microstructuré.	117
---	-----

Figure 4. 15. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ pendant les essais tribologiques : a) finement structuré et b) microstructuré.....	118
---	-----

Figure 4. 16. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage du réfractaire électrofondu d'AZS pendant les essais tribologiques.....	119
Figure 4. 17. Morphologie des pistes d'usure à 25 °C : a-b) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, c-d) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, e-f) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Y_2O_3$, g-h) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Y_2O_3$ et i-j) réfractaire électrofondu d'AZS.....	126
Figure 4. 18. Morphologie des pistes d'usure à 500 °C : a-b) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, c-d) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, e-f) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Y_2O_3$, g-h) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Y_2O_3$ et i-j) réfractaire électrofondu d'AZS.....	127
Figure 4. 19. Morphologie des pistes d'usure à 750 °C : a-b) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, c-d) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, e-f) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Y_2O_3$, g-h) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Y_2O_3$ et i-j) réfractaire électrofondu d'AZS.....	128
Figure 4. 20. Morphologie des pistes d'usure à 1000 °C : a-b) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, c-d) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, e-f) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Y_2O_3$, g-h) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Y_2O_3$ et i-j) réfractaire électrofondu d'AZS.....	129
Figure 4. 21. Analyse structurale du revêtement de mullite/ Al_2O_3 finement structuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	133
Figure 4. 22. Analyse structurale du revêtement de mullite/ Al_2O_3 microstructuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	133
Figure 4. 23. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de mullite/ Al_2O_3 pendant les essais tribologiques : a) revêtement de mullite/ Al_2O_3 finement structuré et b) revêtement de mullite/ Al_2O_3 microstructuré.....	135
Figure 4. 24. Morphologie des pistes d'usure des revêtements de mullite/ Al_2O_3 finement structuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.	139
Figure 4. 25. Morphologie des pistes d'usure des revêtements de mullite/ Al_2O_3 microstructuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.....	140
Figure A1. 1. Analyse structurale du revêtement d' Al_2O_3 finement structuré par projection flamme : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	162
Figure A1. 2. Analyse structurale du revêtement d' Al_2O_3 microstructuré par projection flamme : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	162
Figure A1. 3. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements d' Al_2O_3 obtenus par projection flamme : a) finement structuré et b) microstructuré.....	163
Figure A1. 4. Morphologie des pistes d'usure du revêtement finement structuré d' Al_2O_3 obtenus par projection flamme : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.....	166
Figure A1. 5. Morphologie des pistes d'usure du revêtement microstructuré d' Al_2O_3 obtenus par projection flamme : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.	167

Figure A2. 1. Analyse structurale du revêtement d'Al ₂ O ₃ finement structuré sur un substrat métallique par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.....	170
Figure A2. 2. Analyse structurale du revêtement d'Al ₂ O ₃ microstructuré sur un substrat métallique par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.....	170
Figure A2. 3. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements d'alumine réalisés sur un substrat métallique : a) finement structurés et b) microstructurés.	171
Figure A2. 4. Morphologie des pistes d'usure du revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃ réalisé sur un substrat métallique : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.....	174
Figure A2. 5. Morphologie des pistes d'usure du revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃ réalisé sur un substrat métallique : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.....	175
Figure A3. 1. Analyse structurale du revêtement de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ finement structuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	178
Figure A3. 2. Analyse structurale du revêtement de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ microstructuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	178
Figure A3. 3. Analyse structurale du revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ finement structuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	179
Figure A3. 4. Analyse structurale du revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ microstructuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.	179
Figure A3. 5. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de mullite déposés sur : a) ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ finement structuré et b) ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ microstructuré.	181
Figure A3. 6. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de mullite déposés sur : a) ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ finement structuré et b) ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ microstructuré.....	182
Figure A3. 7. Morphologie des pistes d'usure du revêtement de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ finement structuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.	187
Figure A3. 8. Morphologie des pistes d'usure du revêtement de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ microstructuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.....	188
Figure A3. 9. Morphologie des pistes d'usure du revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ finement structuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.	189
Figure A3. 10. Morphologie des pistes d'usure du revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ microstructuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.....	190

Liste des tableaux

Tableau 1. 1. Énergies d'ionisation et dissociation des principaux gaz plasmagènes [42]. ...	51
Tableau 1. 2. Principaux types d'inconel [10].....	59
Tableau 1. 3. Principaux travaux réalisés sur la tribologie à haute température de matériaux céramiques à différentes échelles et avec différentes configurations.....	67
Tableau 2. 1. Paramètres de projection par plasma à pression atmosphérique.....	73
Tableau 2. 2. Paramètres de projection par flamme oxyacétylénique.....	76
Tableau 2. 3. Fiches COD pour la quantification Rietveld.....	79
Tableau 3. 1. Composition massique chimique des réfractaires électrofondus en volume à échelle submillimétrique utilisés comme références.	83
Tableau 3. 2. Composition massique chimique du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.....	84
Tableau 3. 3. Pourcentage massique des phases cristallines du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.	84
Tableau 3. 4. Propriétés mécaniques du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.....	85
Tableau 3. 5. Composition massique chimique de l'alliage d'INCONEL 718 utilisé comme substrat.	86
Tableau 3. 6. Poudres utilisées pour élaborer les revêtements céramiques par projection thermique.....	86
Tableau 3. 7. Composition chimique des poudres de départ utilisées pour élaborer les revêtements céramiques par projection thermique.	87
Tableau 3. 8. Pourcentage massique des phases cristallines des poudres de départ utilisées pour élaborer les revêtements céramiques par projection thermique.....	88
Tableau 3. 9. Distribution de la taille des particules des poudres de départ utilisées pour élaborer les revêtements céramiques par projection thermique.....	91
Tableau 4. 1. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les matériaux d'Al ₂ O ₃	97
Tableau 4. 2. Pourcentages massiques des phases cristallines détectées avant et après les essais tribologiques pour les matériaux à base d'Al ₂ O ₃	100
Tableau 4. 3. Propriétés mécaniques des matériaux d'Al ₂ O ₃ mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.....	102
Tableau 4. 4. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les matériaux d'Al ₂ O ₃ pour les tests d'usure à différentes températures.	110

Tableau 4. 5. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les matériaux à base de ZrO_2 .	115
Tableau 4. 6. Pourcentage massique des phases cristallines détectées avant et après les essais tribologiques pour les matériaux à base de ZrO_2 .	119
Tableau 4. 7. Propriétés mécaniques des matériaux à base de ZrO_2 mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.	123
Tableau 4. 8. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les matériaux à base de ZrO_2 pour les tests d'usure à différentes températures.	130
Tableau 4. 9. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les revêtements de mullite/ Al_2O_3 .	134
Tableau 4. 10. Pourcentage massique des phases cristallines détectées avant et après les essais tribologiques pour les revêtements de mullite/ Al_2O_3 .	136
Tableau 4. 11. Propriétés mécaniques des revêtements de mullite / Al_2O_3 mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.	137
Tableau 4. 12. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les revêtements de mullite/d' Al_2O_3 pour les test d'usure à différentes températures.	141
Tableau A1. 1. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les revêtements d'alumine réalisés par projection flamme sur le substrat céramique.	163
Tableau A1. 2. Pourcentage massique des phases cristallines détectées dans les revêtements d' Al_2O_3 obtenus par projection flamme, avant et après les essais tribologiques à différentes températures.	164
Tableau A1. 3. Propriétés mécaniques des revêtements d' Al_2O_3 obtenus par projection flamme mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.	165
Tableau A1. 4. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les revêtements d' Al_2O_3 réalisés par flamme pour les tests d'usure à différentes températures.	168
Tableau A2. 1. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les revêtements d'alumine réalisés sur un substrat métallique par plasma.	171
Tableau A2. 2. Pourcentage massique des phases cristallines des revêtements d'alumine réalisés sur un substrat métallique, détectées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.	172
Tableau A2. 3. Propriétés mécaniques des revêtements d' Al_2O_3 réalisés sur un substrat métallique mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.	173
Tableau A2. 4. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les revêtements d' Al_2O_3 déposés sur un substrat métallique pour les tests d'usure à différentes températures.	176

Tableau A3. 1. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les revêtements de mullite/ $ZrO_2-Al_2O_3$ et de mullite/ $ZrO_2-Y_2O_3$ par plasma.	180
Tableau A3. 2. Pourcentage massique des phases cristallines détectées dans les revêtements de mullite/ $ZrO_2-Al_2O_3$ et mullite/ $ZrO_2-Y_2O_3$, avant et après les essais tribologiques à différentes températures.....	183
Tableau A3. 3. Propriétés mécaniques des revêtements de mullite/ $ZrO_2-Al_2O_3$ et mullite/ $ZrO_2-Y_2O_3$ mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.	185
Tableau A3. 4. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les revêtements de mullite/ $ZrO_2-Al_2O_3$ et mullite/ $ZrO_2-Y_2O_3$ pour les tests d'usure à différentes températures.....	191

Introduction

Dans certaines applications, les matériaux céramiques utilisés sont soumis à des conditions extrêmes de température et d'usure mécanique produites par leur interaction avec des flux convectifs de gaz chauds et avec des particules solides pouvant favoriser l'abrasion [1-3] et leur dégradation. Par exemple, pour la fabrication du verre et du ciment, les matières premières sont chauffées, respectivement, entre 1450 et 1530 °C, et, entre 1300 et 1450 °C [4-6]. Afin de minimiser les actions de la haute température et de l'abrasion, l'utilisation de solutions en volume ont été nécessaires telles que des réfractaires électrofondus de type $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha/\beta$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (AZS) avec des porosités très faibles et des phases cristallines très résistantes à l'usure [6], mais aussi à des coûts très élevés [1-2, 7]. Par ailleurs, des solutions en surface ont également été utilisées comme des revêtements céramiques à base d' Al_2O_3 et/ou de SiO_2 projetés thermiquement par plasma à pression atmosphérique sur des réfractaires [1, 2], afin d'augmenter leur performance et leur durée de vie.

D'autre part, les éléments métalliques des turbines utilisées par l'industrie aéronautique sont soumis à des températures et des vitesses élevées dans des atmosphères agressives susceptibles de favoriser l'abrasion [8, 9] et provoquant leur dégradation prématurée. Dans les conditions d'utilisation, ces métaux sont exposés à des températures supérieures à 500°C [10] sous des atmosphères oxydantes ou réductrices en fonction des gaz utilisés pour la combustion [11]. Dans ce cas, des superalliages résistants aux températures élevées comme l'Inconel, sont revêtus par des barrières thermiques TBC (*en Anglais : Thermal Barrier Coating*) fabriquées principalement par projection thermique par plasma à pression atmosphérique à partir d'une sous-couche métallique et d'une couche à base de ZrO_2 [12] pour les chambres de combustion et par EBPVD (*en Anglais : Electron Beam Physical Vapor Deposition*) pour les aubes mobiles.

Cette dernière décade, des progrès significatifs sur les technologies ont vu le jour pour réaliser des dépôts avec de hautes performances comme des revêtements multi-couches avec des propriétés mécaniques et chimiques élevées. Ils permettent aux systèmes revêtement/substrat d'être conçus de telle sorte que la combinaison fonctionne de manière optimale [13]. Ainsi, différents types de compositions et de phases, de multi-couches et d'échelles structurales pour des revêtements ont été utilisés [14-15].

La littérature montre quelques recherches pour augmenter la durée de vie des matériaux soumis à haute température et usure mécanique, mais les études tribologiques à haute température restent limitées et ce domaine n'a pas été largement étudié, encore moins pour les revêtements céramiques déposés par projection thermique par flamme sur des substrats céramiques. Il serait souhaitable de mieux comprendre les mécanismes d'usure et du contact glissant entre les surfaces fonctionnant à hautes températures [13] pour optimiser les propriétés des matériaux.

En tenant compte de l'état de l'art, les objectifs principaux de cette thèse sont d'évaluer la performance et de comprendre les mécanismes d'usure à haute température qui ont lieu lorsque différentes compositions chimiques (Al_2O_3 , ZrO_2 , mullite), échelles (finement structuré, microstructuré et submillimétrique) et configurations (monocouche, bicouche et volume) de revêtements réalisés par projection plasma à pression atmosphérique sur un réfractaire silico-alumineux, et de réfractaires électrofondus commerciales, interagissent, car à hautes températures, l'effet de ces compositions, échelles et configurations sur l'usure abrasive par contact glissant, n'a pas été suffisamment étudié. Les revêtements d' Al_2O_3 , de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et

de ZrO_2 - Y_2O_3 correspondent à la configuration monocouche, aussi qu'aux échelles finement structurée et microstructurée, tandis que les revêtements de mullite/ Al_2O_3 , de mullite/ ZrO_2 - Al_2O_3 et de mullite/ ZrO_2 - Y_2O_3 correspondent à la configuration bicouche, où la couche extérieure de mullite est microstructurée et les sous-couches peuvent correspondre aux échelles finement et microstructurées. De la même façon, les réfractaires électrofondus d' Al_2O_3 et d'AZS correspondent à la configuration en volume et à l'échelle submillimétrique qui ont été aussi utilisées comme références en raison de la haute résistance à l'usure qu'ils montrent en service. Pour les essais tribologiques à haute température, ces matériaux seront exposés à des conditions d'usure par contact glissant (5 N, 20000 tours et 0,10 m.s⁻¹) avec un tribomètre de type bille sur disque aux températures de 25, 500, 750 et 1000°C. Il est important de mentionner que les compositions chimiques, les échelles, les configurations, la technique de projection et en général toutes les conditions utilisées, ont aussi pour but d'évaluer les revêtements céramiques développés comme un moyen possible de protection des réfractaires soumis à des conditions d'usure abrasive extrêmes. Par exemple, la protection des réfractaires dans les ports de combustion et de charge des matières premières des fours actuellement utilisés par les industries de fabrication du verre et du ciment, mais qui n'ont pas de fonctions structurales et qui ne sont pas en contact direct avec le verre ou le ciment.

D'autres résultats complémentaires sont présentés dans les annexes de cette thèse. Les résultats des taux et les mécanismes d'usure de revêtements d' Al_2O_3 , finement et microstructurés, réalisés par projection à la flamme oxyacétylénique sur le même substrat silico-alumineux qui ont été étudiés aux mêmes conditions d'usure et de température préalablement mentionnées, sont présentés afin de comparer l'influence des deux techniques de projection sur le comportement tribologique de ce matériau à températures élevées. De même, une étude a également été faite sur un revêtement d'alumine réalisé sur un substrat métallique d'Inconel 718, afin de déterminer si le comportement tribologique à haute température est influencé par le substrat, mais aussi pour évaluer les revêtements comme moyen possible de protection contre l'usure à hautes températures de superalliages actuellement utilisés par l'industrie spatial et aéronautique.

Chapitre I. Révision bibliographique et état de l'art

I.1. La tribologie

I.1.1. Les généralités

En raison des conditions tribologiques et des hautes températures auxquelles certains matériaux réfractaires et superalliages sont soumis, il est fréquent que les mécanismes d'usure soient développés par des actions thermiques, mécaniques et chimiques simultanées. Les actions mécaniques agissant sur l'usure sont régies par la déformation et la fissuration des matériaux. La fissuration joue un rôle majeur dans l'usure des céramiques, tandis que la déformation a un rôle majeur dans l'usure des matériaux métalliques [16]. Pour sa part, l'action chimique dans l'usure est régie principalement par le taux de croissance d'une couche chimique qui peut être accéléré mécaniquement par friction, dans ce cas le mécanisme de détérioration du matériau est appelé tribochimique [16]. Quant à l'action thermique dans l'usure, elle est principalement régie par la fusion localisée dans les points de contact des matériaux [16].

Dans l'usure des matériaux, l'usure abrasive provoquée par le contact glissant est définie comme les dégâts causés par des particules dures ou des protubérances dures contre une surface solide avec un déplacement longitudinal [16-17]. De plus, il est commun pour des systèmes composés de deux corps en frottement, que les débris restants dans la piste d'usure produisent un système tribologique à trois corps pouvant être bénéfique ou non, contre l'usure en fonction de la nature des débris et des conditions d'usure. Ainsi, non seulement la caractérisation des mécanismes d'usure est importante, mais aussi la quantification du taux d'usure. Pour les matériaux fragiles comme les céramiques, le modèle d'Evans-Marshall est l'un des plus connus et utilisés pour calculer le taux d'usure V_W selon l'Équation 1:

$$V_W = k^* \frac{F_N^{9/8}}{K_{IC}^{1/2} H_V^{5/8}} \left(\frac{E}{H_V} \right)^{4/5} d_W \quad (\text{Équation 1})$$

Où k^* est une constante de proportionnalité, K_{IC} est la ténacité à la fracture, F_N est la charge normale appliquée, d_W est la distance de glissement, E est le module d'élasticité et H_V est la dureté Vickers.

La littérature propose de nombreux modèles pour estimer et prévoir les caractéristiques tribologiques d'un système, chacun avec leurs avantages et leurs inconvénients. Par exemple, le modèle d'Evans-Marshall est utilisé pour prédire l'usure abrasive avec un contact glissant en mode sec, mais il ne fonctionne qu'à température ambiante et nécessite de connaître des propriétés mécaniques telles que K_{IC} et H_V ; ce qui est un inconvénient en raison de la complexité à mesurer ces propriétés pour certains matériaux céramiques hétérogènes.

Les céramiques et particulièrement les revêtements céramiques sont une classe spéciale de matériaux qui généralement possèdent une dureté élevée et par conséquent une forte résistance à l'usure [16]. Ces matériaux sont complexes et leurs performances tribologiques dépendent de facteurs comme les compositions chimique et cristalline, les propriétés superficielles (porosité, fissuration et rugosité), la vitesse et la charge du contact, l'atmosphère et la température de travail, entre autres. Pour ces raisons, R.S. Lima, *et al.* [18], L. Latka, *et al.* [19], D. Chicot, *et al.* [20], B. R. Lawn, *et al.* [21], G. R. Anstis, *et al.* [22], P. Chantikul, *et al.* [23] et D. B. Marshall, *et al.* [24], ont contribué à l'élaboration d'un ensemble de méthodes qui

permettent de mesurer et de calculer la dureté, le module d'élasticité, la ténacité à la fracture et le taux d'usure des revêtements céramiques à température ambiante.

I.1.2. Le frottement

Le frottement est la résistance au mouvement d'un corps lorsqu'il se déplace sur un autre par glissement ou par roulement [16-17]. La force tangentielle qui se forme dans la direction opposée au mouvement est appelée force de frottement (F_f) [16-17]. Cette force est divisée en deux composantes: la force de frottement statique (F_s), définie comme la force tangentielle requise pour initier le mouvement, et la force de frottement dynamique (F_k), définie comme la force tangentielle requise pour maintenir le mouvement relatif entre les deux corps.

Le frottement est gouverné pour les lois de Coulomb :

- le frottement statique doit être supérieur au frottement dynamique,
- le frottement est indépendant de la vitesse de glissement,
- la force de frottement est proportionnelle à la charge appliquée.

Mathématiquement, le frottement est représenté par le coefficient de frottement, μ , défini par l'Équation 2 :

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad (\text{Équation 2})$$

Où F_f est la force de frottement et F_N est la force normale appliquée. Il est important de mentionner que le frottement n'est pas une propriété du matériau, mais une réponse du système tribologique.

Deux formes de dissipation d'énergie influent sur la résistance au mouvement par contact glissant. La première correspond au travail réalisé pour casser les liens adhésifs formés entre les points de contact des surfaces glissantes (contact entre des crêtes), aussi appelée la composante adhésive. La deuxième est associée à la force résistive liée à la déformation cyclique des corps, c'est la composante mécanique. Cette dernière dépend des propriétés mécaniques des corps en contact, de la géométrie des surfaces en contact, des forces impliquées dans le contact, et en général des conditions du contact. Cette composante peut être étudiée par la mécanique du contact, cependant, sous des conditions d'application de la charge de manière symétrique sur un système avec des corps de même élasticité, la déformation est similaire et par conséquent l'énergie de dissipation pour les deux corps, selon la composante mécanique, sera égale à zéro, mais quand le système est composé par des corps avec différentes élasticités, il y aura dissipation d'énergie à travers cette composante [25-26].

I.1.3. La mécanique du contact glissant

Quand deux corps sont mis en contact, une distorsion de leur surface, par des déformations élastiques et/ou plastiques, se crée avec des changements permanents aux échelles macroscopique et microscopique sur la surface des corps en contact. Bien que les deux surfaces en contact soient considérées planes au niveau macroscopique, au niveau microscopique cette situation n'est pas réelle et par conséquent le contact se fera sur les

aspérités des surfaces (cf. Figure 1.1), sur lesquelles les charges sont transmises et des déformations sont produites, et définissent le comportement tribologique [27].

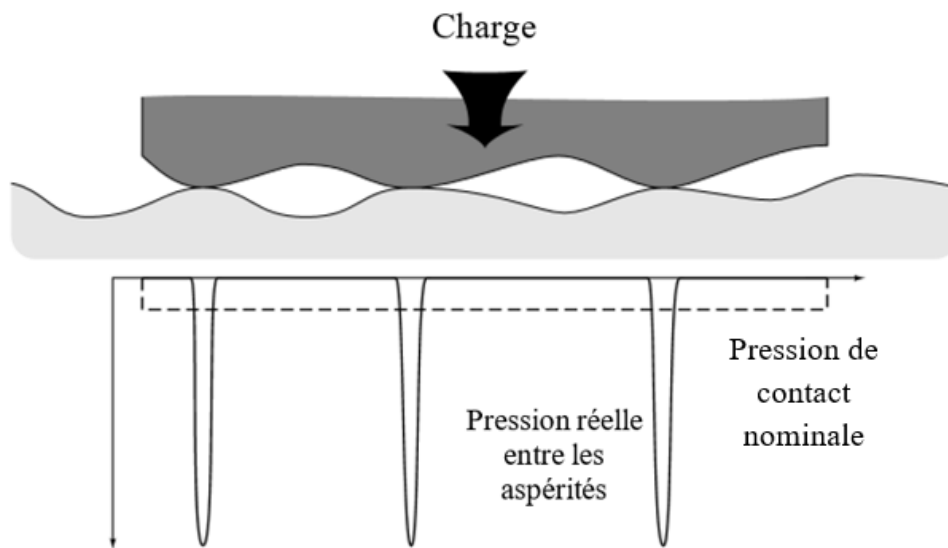


Figure 1. 1. Contact entre les aspérités pendant le glissement. Figure modifiée de : G.W. Stachowiak, *et al.* [27].

I.1.3.1. Les contraintes produites à la surface de contact

Il est possible de définir l'usure des matériaux comme : "la réponse à des contraintes localisées causées par une force normale qui maintient les deux corps en contact, et par le frottement qui est produit à l'interface" [16, 27]. Bien que la mécanique classique du contact suppose que les déformations des matériaux soient isotropes et homogènes, ce qui peut être appliqué au contact global entre deux surfaces ; dans le contact réel, les déformations sont produites par les contraintes imposées aux aspérités (cf. Figure 1.1), qui sont triaxiales, hétérogènes et déterminées par les forces macroscopiques engendrées par la micro-géométrie du contact des aspérités microscopiques qui modifie de façon significative la mécanique du contact. Ce phénomène est d'autant plus important pour des matériaux céramiques ; les contraintes locales aux points de contact sont supérieures aux contraintes Hertiennes calculées à partir de la géométrie macroscopique. Lorsque les contraintes produites sous la surface augmentent avec la charge appliquée, la contrainte produite dans chaque aspérité atteint la plus grande intensité [27].

Lorsque deux corps avec des aspérités de différents rayons de courbure sont mis en contact, initialement, ils se toucheront sur un point ou sur une ligne où se produit une déformation élastique sous l'application d'une charge faible distribuée sous forme de pression. La première analyse de cette situation a été présentée par Heinrich Hertz en 1881 et repose sur les hypothèses suivantes [28] :

- les surfaces sont continues, lisses et sans frottement,
- la taille de la zone du contact est faible par rapport à la taille des corps,
- chaque solide se comporte comme un demi-espace élastique au voisinage de la zone du contact,
- et l'intervalle (h) entre les surfaces non déformées peut être approché par une expression de forme parabolique décrit par l'Équation 3 :

$$h = AX^2 + BY^2 \quad (\text{Équation 3})$$

Où X et Y sont les coordonnées orthogonales situées dans le plan tangent commun aux deux surfaces.

Des profils de surface paraboliques sont nécessaires pour l'analyse hertzienne, cependant, cette théorie peut être utilisée pour modéliser le contact entre des sphères, des cylindres et des ellipsoïdes [28]. Dans cette thèse, le contact entre une sphère et un plan a été utilisé, et de cette façon, ce type de contact sera détaillé en profondeur.

1.1.3.2. Les types du contact non lubrifié

Dans un système non lubrifié, lorsque deux corps sont en contact, des déformations élastique et plastique sont produites de façon plus ou moins importantes selon les matériaux. Afin de décrire le type de contact, plastique ou élastique du système, l'indice de plasticité (Ψ) est présenté dans les [Équations 4 et 5](#) [28].

$$\Psi = \frac{E'}{H} \sqrt{\frac{S}{R}} \quad (\text{Équation 4})$$

$$E' = \frac{E_d E_b}{E_b(1 - \nu_d^2) + E_d(1 - \nu_b^2)} \quad (\text{Équation 5})$$

Où, H est la dureté du matériau le moins dur, E' est le module d'élasticité réduit, E_d et ν_d ainsi que E_b et ν_b sont les modules d'élasticité et les coefficients de Poisson des deux matériaux en contact. Dans les conditions d'un contact sphère sur plan (ou bille sur disque), R est le rayon de la partie supérieure de l'aspérité (avec la supposition que toutes les aspérités ont le même rayon) et S est la distribution Gaussienne des hauteurs de toutes les aspérités.

Ainsi, si $\Psi < 0,6$, le contact est dit élastique, si $\Psi > 1,0$, le contact est dit plastique. En général, le contact entre les surfaces de matériaux céramiques tend à être élastique car le rapport (E'/H) est faible.

Cependant, dû au fait que toutes les aspérités sont supposées avoir le même rayon, la plasticité peut être sous-estimée. Aussi, un autre facteur de plasticité, plus général, Ψ^* , a été défini par [l'Équation 6](#) [28] et prend en compte la distribution des rayons de courbure à l'extrémité des aspérités.

$$\Psi^* = \left(\frac{E'}{H}\right) \left(\frac{S^*}{\beta'}\right) \quad (\text{Équation 6})$$

Où S^* est la moyenne quadratique de la rugosité RMS (*en Anglais : Root Mean Square*) de la surface de l'échantillon et β' est le facteur de distance entre les surfaces décrit par K. Zum Gahr [28].

En déterminant les caractéristiques de la structure superficielle, la dureté et les constantes élastiques, il est possible d'en déduire le type de contact des aspérités pendant l'interaction de deux corps grâce aux [Équations 4 à 6](#).

Par ailleurs, il a été montré que la charge normale appliquée sur les surfaces n'a pas d'influence directe sur la transition de la déformation élastique à la déformation plastique. De plus, le type de contact existant dans un couple tribologique peut varier au cours du test et par conséquent un contact élastique peut se transformer en contact plastique [28].

I.1.3.2.1. Le contact élastique

La rugosité superficielle affecte le type de contact, dans le cas où une aspérité est considérée comme un contact individuel, la déformation élastique et les contraintes du contact peuvent être estimées à partir de l'équation de Hertz en utilisant les Équations 7 à 9 pour un contact entre une sphère rigide et une surface plane.

$$\sigma_{max} = (1 - 2\nu)\sigma_{normal} \quad (\text{Équation 7})$$

$$\sigma_{normal} = \frac{F_N}{\pi(a^*)^2} \quad (\text{Équation 8})$$

$$a^* = \left(\frac{3F_N r_b}{4E'}\right)^{1/3} \quad (\text{Équation 9})$$

Où σ_{max} est la contrainte maximale appliquée par la sphère sur la surface plane, σ_{normal} est la contrainte normale, ν est le coefficient de Poisson, F_N est la charge normale appliquée sur la sphère, a^* est le rayon du cercle de contact, r_b est le rayon de la sphère et E' est le module élastique réduit décrit par l'Équation 5.

Dans le cas où les deux corps en contact sont composés du même matériau céramique $E_b = E_d = E$, $\nu = \nu_b = \nu_d = 0,3$, le rayon de contact (a^*) est donné par l'Équation 10 et la contrainte maximale du contact est décrite par l'Équation 11.

$$a^* = 1,11 \left(\frac{F_N r_b}{E}\right)^{1/3} \quad (\text{Équation 10})$$

$$\sigma_{max} = -0,388 \left(\frac{F_N E^2}{r_b^2}\right)^{1/3} \quad (\text{Équation 11})$$

Sous des conditions statiques, les contraintes sont produites par l'application d'une force normale (F_N).

D'autre part, une contrainte de cisaillement maximale (τ_{max}) est produite à une profondeur $Z_m = 0,47a^*$ sous la zone du contact comme elle est représentée sur la Figure 1.2, avec $\tau_{max} = 0,31\sigma_{max}$

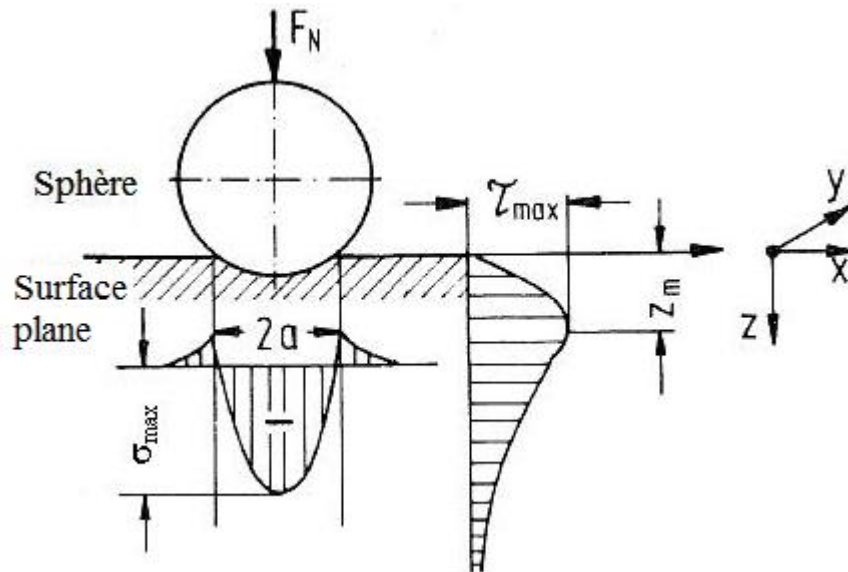


Figure 1. 2. Distribution des contraintes produites pendant un contact élastique entre une sphère et une surface plane sous une force normale F_N . Figure modifiée de : K. Zum Gahr [28].

Il est à noter que les contraintes de la zone de contact sont en compression, alors que les contraintes de la zone extérieure sont en traction.

Dans le cas d'un contact dynamique, en plus de la force normale (F_N), une force tangentielle (F_f) permet de développer des contraintes de traction sur la surface périphérique de la zone de contact. La contrainte maximale de cisaillement (τ_{max}) est donnée sur la surface entre les corps en contact et elle dépend du coefficient de frottement μ [28]. La contrainte maximale de traction (σ_{Tmax}) sous contact glissant peut être calculée selon les Équations 12 et 13.

$$\sigma_{Tmax} = \frac{1 - 2\nu}{2} \frac{F_N}{\pi a^2} (1 + c' \mu) \quad (\text{Équation 12})$$

$$c' = \frac{3}{8} \pi \frac{(4 + \nu)}{1 - 2\nu} \quad (\text{Équation 13})$$

Pour des valeurs de $F_f = 0,3F_N$, il est possible d'obtenir la distribution des contraintes schématisée sur la Figure 1.3.

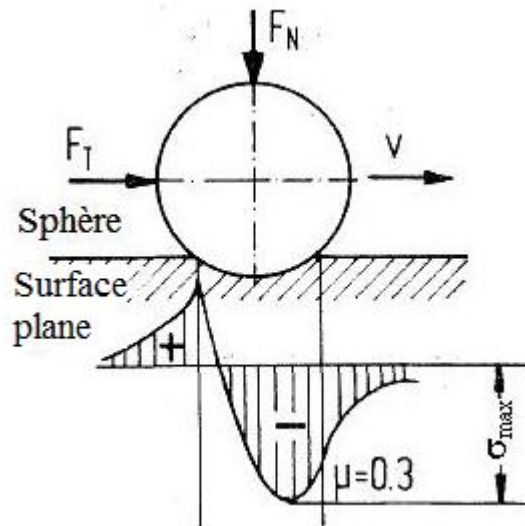


Figure 1. 3. Distribution des contraintes produites pendant un contact élastique entre une sphère et une surface plane sous une force normale et tangentielle. Figure modifiée de : K. Zum Gahr [28].

I.1.3.2.2. Le contact plastique

Si une sphère et une surface plane sont mis en contact sous une charge faible, le contact est purement élastique, mais si la force normale est supérieure à une valeur critique appelé : la limite élastique, une zone plastique est développée sur la zone du contact. La valeur critique est calculée en utilisant l'Équation 14.

$$\sigma = 1,85 Y_s \quad (\text{Équation 14})$$

Où σ est la contrainte de contact et Y_s est la limite élastique sous les conditions de cisaillement pure.

D'autre part, dans un contact élastique, la pression de la pointe de contact est 1,5 fois la pression moyenne de la zone de contact, cependant, si la charge augmente, le contact devient élastique-plastique et la distribution des contraintes est plus uniforme. Finalement la condition de plasticité complète est donnée par l'Équation 15 :

$$\sigma \approx C^* Y_s \quad (\text{Équation 15})$$

Où $C^* \approx 6$ en utilisant le critère de Tresca, et $C^* \approx 5,2$ en utilisant le critère de Von Mises [26].

La Figure 1.4 montre la progression de la distribution des contraintes en contact en commençant avec le contact élastique, en continuant avec le contact élastique-plastique et en finissant avec le contact plastique. En augmentant la plasticité, la contrainte est distribuée avec une pression maximale sur un point ou au centre du contact élastique qui se transforme progressivement en une pression uniformément distribuée sur une zone de contact hémisphérique dans le cas plastique.

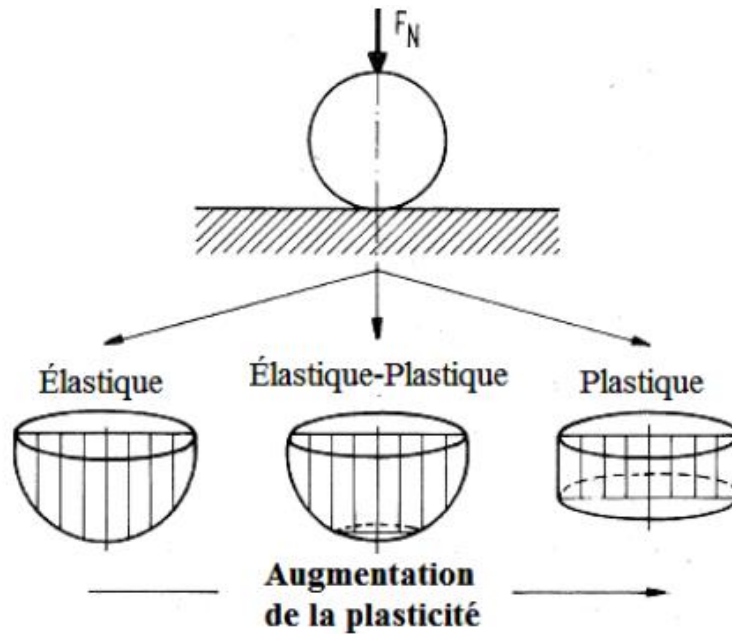


Figure 1. 4. Distribution des contraintes produites pendant un contact élastique, élastique-plastique et plastique dans et sous la zone de contact pour une sphère en contact avec une surface plane. Figure modifiée de : K. Zum Gahr [28].

Un état quasi-plan entre deux corps en contact se forme avec des cycles de charge-décharge qui produisent des changements de la géométrie du contact en raison du flux plastique inhérent au travail de durcissement et au développement de contraintes pendant le processus. Cette limite peut s'obtenir avec l'Équation 16.

$$\sigma^* \approx 3,69Y_s \quad (\text{Équation 16})$$

Par analogie, la contrainte produite par le contact élastique-plastique d'une particule ou d'un indenteur pointu (σ^*) peut être calculée à partir de l'Équation 17.

$$\sigma^* \approx \sigma_y \left(0,49 + 0,577 \ln \left(\frac{E_d \cot \theta'}{\sigma_y (1 - \nu_d^2)} \right) \right) \quad (\text{Équation 17})$$

Où σ^* est la limite élastique sous une charge normale, E_d et ν_d sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson de l'échantillon (dans le cas de la thèse : le dépôt) et θ est l'angle de la pointe de l'indenteur pyramidal.

Enfin, il est important de noter que la principale différence entre les indenteurs sphériques et coniques réside dans l'application d'une charge faible ; un indenteur sphérique produit un contact élastique, alors qu'un indenteur pyramidal produit un contact plastique.

1.1.4. L'usure des matériaux céramiques

Les matériaux céramiques ont en général une dureté élevée et une bonne résistance chimique, y compris à haute température, cependant leur ténacité est faible. Leurs caractéristiques tribologiques sont complexes et dépendent de plusieurs facteurs tels que,

entres autres : la composition des matériaux, l'environnement, la vitesse de frottement, la charge appliquée, la température et le type du contre-corps en contact [27].

I.1.4.1. L'usure des céramiques en volume

Le type de déformation des matériaux en contact sous des conditions à sec peut être considéré comme ductile ou fragile selon la charge et la vitesse du contact [16, 27]. La déformation ductile est produite pour des conditions de glissement modéré (basse vitesse et basse charge) sur un matériau de résistance mécanique déterminée, conduisant à un flux plastique et ensuite, à un déplacement du matériau par détachement, provoquant une perte de matériau (cf. Figure 1.5 a). En revanche, la déformation fragile est associée à des conditions agressives (haute vitesse et haute charge) du matériau, générant une grande quantité de fissures. Ce dernier type de déformation est plus probable sous des conditions de fortes contraintes et avec des matériaux de dureté élevée en contact (comme c'est le cas pour les céramiques) (cf. Figure 1.5 b). Dans ces conditions, des grains peuvent être enlevés du matériau et peuvent rester dans la zone de contact formant un système à trois corps [16, 27].

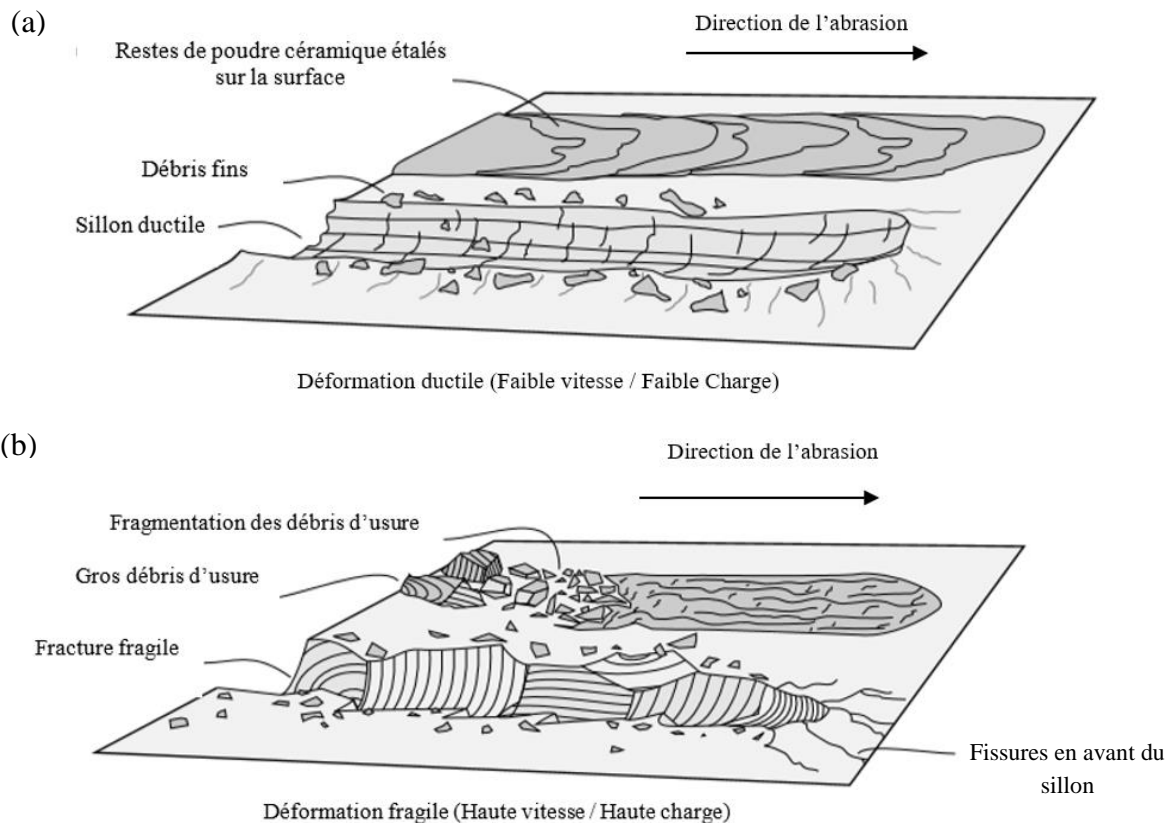


Figure 1.5 Mécanismes d'usure par contact glissant des matériaux céramiques : a) déformation ductile et b) déformation fragile. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [27].

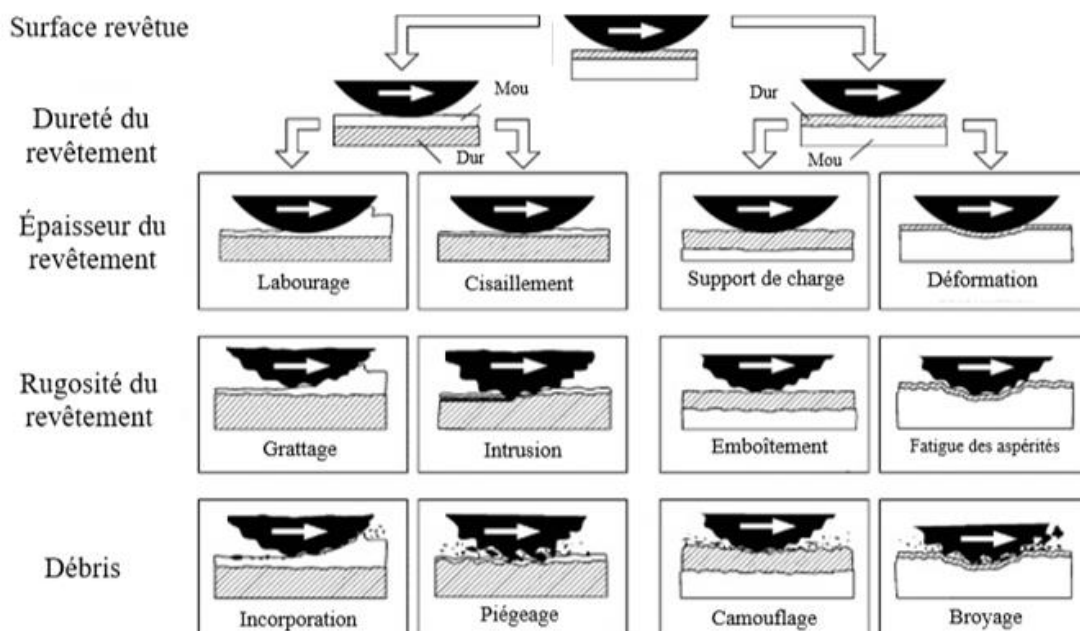
Il est important de mentionner que malgré la dureté élevée des matériaux céramiques, cette propriété mécanique n'est pas suffisante pour avoir une haute résistance à l'usure, car leur basse ténacité à la fracture peut induire la formation de micro fissures sur les surfaces pendant le contact glissant puis des arrachements de matière [27]. De plus, la charge appliquée et la vitesse de glissement ont une grande influence sur le taux d'usure par glissement qui peut

augmenter avec la température [29]. L'augmentation de la charge et de la vitesse de contact peuvent augmenter le taux d'usure à partir du changement du mécanisme tribologique, d'une usure ductile modérée en usure fragile sévère [29]. L'augmentation de la charge peut accroître le taux d'usure de 1 à 2 ordres de grandeur, d'autant plus, si les matériaux impliqués ont une faible conductivité thermique comme les céramiques [27].

I.1.4.2. L'usure des revêtements céramiques

Les caractéristiques tribologiques d'un revêtement céramique dépendent du revêtement lui-même mais aussi du matériau du substrat ainsi que du contre-corps, de l'environnement gazeux ou/et lubrifié, de la température et de la génération de particules abrasives d'usure. K. Holmberg, *et al.* [13] et G. Stachowiak [16] soulignent l'importance des paramètres comme la dureté, l'épaisseur et la rugosité des revêtements ainsi que la présence des débris à l'interface, sur la performance tribologique. Les mécanismes d'usures sont résumés dans les schémas de la Figure 1.6. Il est fréquent de considérer les revêtements durs et mous séparément parce que leur comportement est différent dans des conditions agressives. Dans le cas de revêtements durs, la surface de contact et donc le frottement sont réduits, tandis que les revêtements mous facilitent le développement du labourage. De même, la rugosité des revêtements durs réduit la surface de contact grâce à la rigidité des aspérités, alors que pour les revêtements mous la rugosité favorise la pénétration du contre-corps dans le revêtement. D'autre part, des particules ou des débris d'usure sont souvent présents sur la surface des revêtements, et ils peuvent devenir importants en fonction de leur diamètre, de leur géométrie, de l'épaisseur du revêtement et de la relation de dureté revêtement/substrat.

(a)



(b)

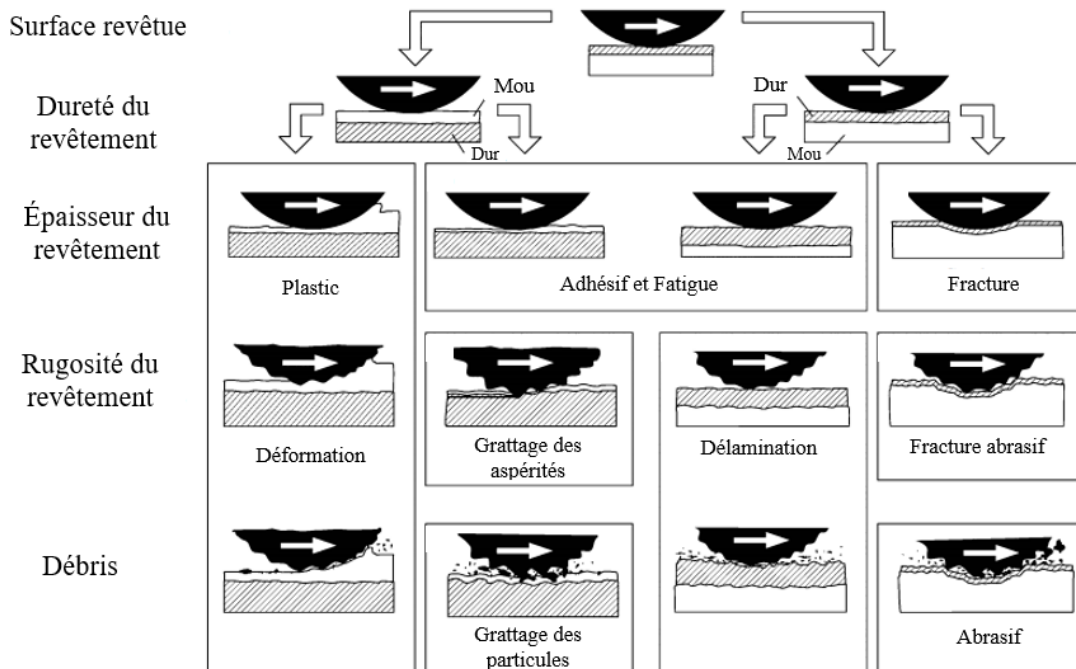


Figure 1. 6. Mécanismes d'usure pour des revêtements : a) conditions de contact et b) mécanismes d'usure. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [16].

L'origine et la compréhension des phénomènes de frottement et d'usure observés au niveau macroscopique, se retrouvent aux niveaux nano et microscopique, même si ces échelles ne sont pas complètement étudiées ni comprises, et encore moins à des températures élevées, ce qui constitue un objet de recherche de la tribologie [13, 16].

I.1.4.3. L'usure abrasive des céramiques

L'usure abrasive est un type d'usure produite lorsque deux corps en contact et en mouvement l'un par rapport à l'autre, avec ou sans la présence de particules dures incrustées dans une ou les deux surfaces, et avec ou sans la présence de protubérances dures sur les surfaces en contact, perdent de la matière [27]. Généralement, l'usure abrasive se manifeste lorsqu'un corps dur frotte sur un corps mou sous l'application d'une charge normale. L'arrachement des particules de la surface du matériau dépend, entre autres, des caractéristiques de chaque surface, de la présence ou non de particules abrasives entre les surfaces, de la vitesse relative des deux surfaces en contact et des conditions environnementales.

L'usure abrasive par contact glissant peut être produite par l'interaction entre deux ou trois corps rigides. Dans le premier cas, les aspérités dures et rigides présentes sur la surface du corps 1 entrent en contact avec le corps 2 en produisant des rayures et des coupures (cf. Figure 1.7 a). Dans le deuxième cas, des particules libres, généralement de grande dureté, roulent et/ou glissent sur les surfaces des deux corps en contact et s'opposent à leur mouvement entre elles (cf. Figure 1.7 b). L'usure abrasive à trois corps est généralement 2 à 10 fois inférieure à l'usure entre deux corps en raison de la faible quantité de particules abrasives entre les surfaces qui provoquent l'usure et des variations de l'angle d'attaque des particules libres [27].

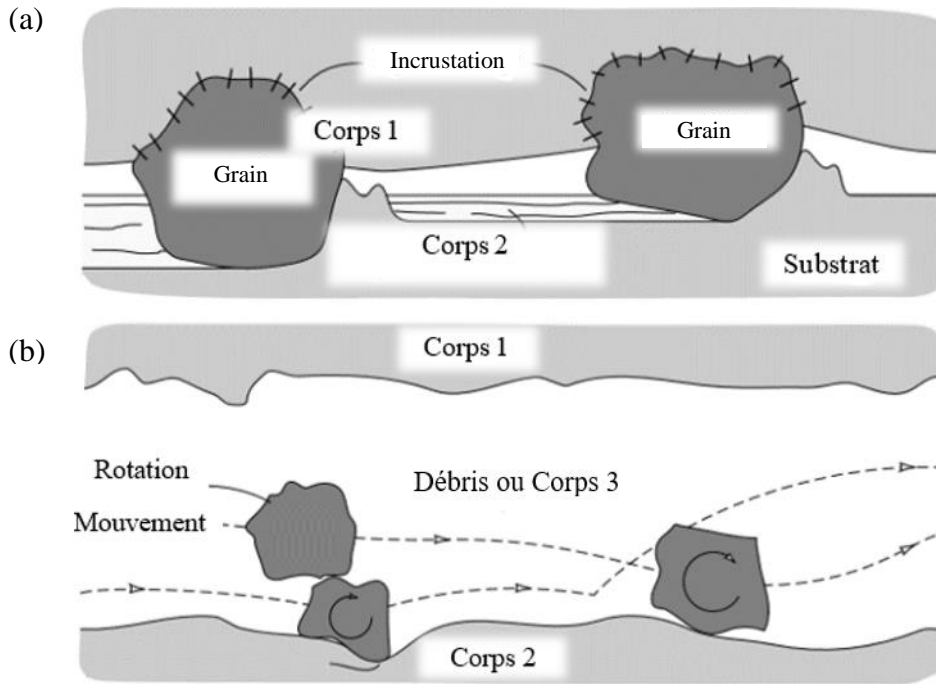


Figure 1. 7. Types d'usure abrasive par contact glissant : a) usure à deux corps et b) usure à trois corps. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [27].

Avec l'analyse microscopique des surfaces usées, il est possible de voir qu'en plus de la coupure (cf. Figure 1.8 a), d'autres mécanismes comme la fissuration (cf. Figure 1.8 b), la fatigue (cf. Figure 1.8 c) ou le détachement des particules (cf. Figure 1.8 d) sont aussi associés à l'usure abrasive par contact glissant [27].

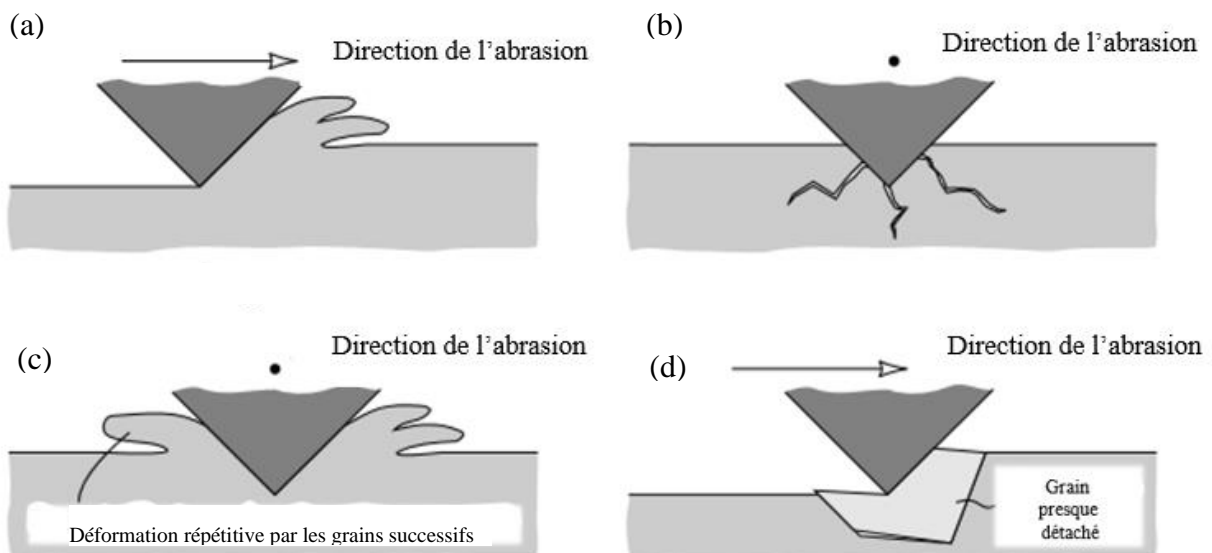


Figure 1. 8. Mécanismes d'usure abrasive par contact glissant : a) coupure, b) fissuration, c) fatigue et d) détachement des particules. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [27].

La Figure 1.8 a schématise le mécanisme typique d'usure abrasive par contact glissant dans lequel une particule pointue et/ou une aspérité dure produit une coupure sur une surface malléable en produisant des débris d'usure. La géométrie des particules affecte également le taux d'usure abrasive. Il a été observé qu'une particule avec des angles aigus attaque davantage le matériau qu'une particule sphérique. De la même manière, sous la surface du matériau qui est soumis à l'abrasion, une déformation plastique importante est produite et par conséquent un durcissement de la surface par déformation a lieu (cf. Figure 1.9). Cependant, ce phénomène est principalement présent dans les matériaux métalliques.

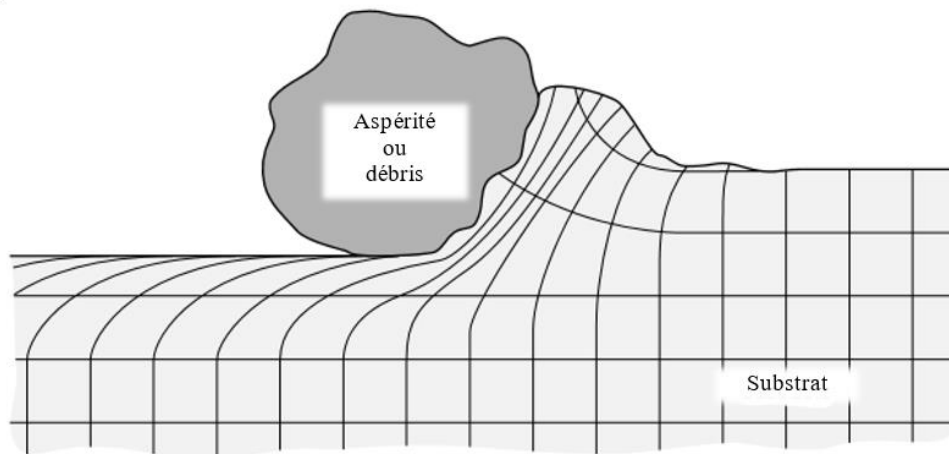


Figure 1. 9. Déformation plastique due à une particule d'usure. Figure modifiée de : G. W. Stachowiak [27].

Dans le cas des matériaux fragiles soumis à l'abrasion, des fissures se produisent (cf. Figure 1.8 b). A température ambiante l'analyse de la surface avec des fissures a permis d'identifier trois mécanismes d'usure: la fragmentation localisée, la propagation de fissures ouvertes à 30° de la surface et la production de fissures médianes. Cependant à haute température, l'information reportée à ce sujet est très limitée [27].

Concernant les matériaux ductiles soumis à l'abrasion par une particule ou une aspérité, le mécanisme le plus probable est la fatigue en raison de la surface qui se déforme répétitivement (cf. Figure 1.8 c). Le dernier mécanisme d'usure abrasive par détachement de particules (cf. Figure 1.8 d), est produit principalement sur des matériaux céramiques dont la résistance entre les joints de grains ou le degré de frittage est relativement faible [27].

1.1.4.4. La tribologie des matériaux céramiques à haute température

En général, le taux d'usure et le coefficient de frottement des matériaux céramiques ont tendance à augmenter avec la température [30-37]. Cependant dans certains intervalles de température, certains auteurs ont mentionné aussi bien des réductions que des augmentations de ces paramètres pour des matériaux tels que l'alumine [32, 36] et la zircone partiellement stabilisée PSZ (*en Anglais : Partially Stabilized Zirconia*) [32-35] (cf. Figures 1.10 a-b). Ce comportement est principalement lié à des changements des propriétés mécaniques [32] et cristallins qui peuvent intervenir avec la température [27]. Par exemple, dans le cas de l'alumine, les variations du taux d'usure ont été attribuées à la dureté, ainsi qu'au module d'élasticité et à la ténacité à la fracture qui diminuent avec la température [32]. Dans le cas de

la PSZ, la variation de taux d'usure a été associée à la présence de ZrO_2-c [27] et pour la mullite, il a été attribué au coefficient de frottement et aux contraintes mécaniques produisant des fissures à haute température [37].

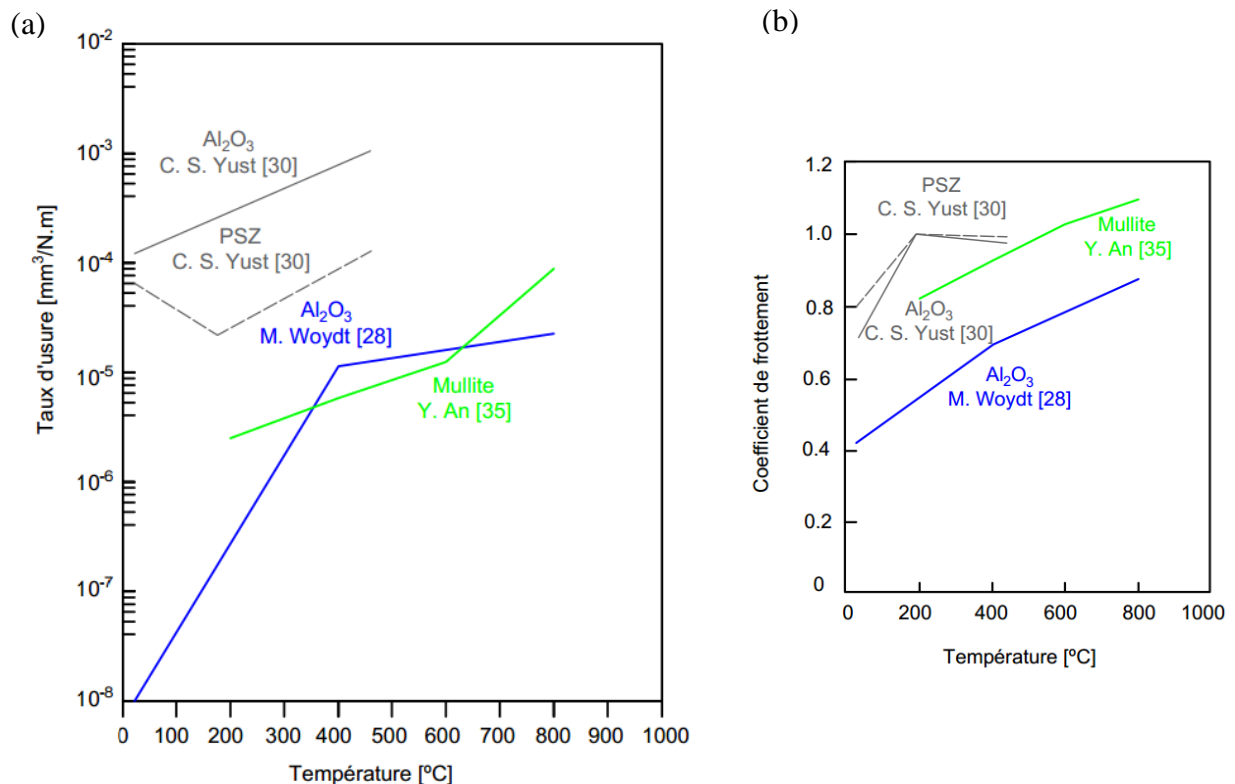


Figure 1. 10. Variation de : a) taux d'usure et b) coefficient de frottement en fonction de la température pour quelques matériaux céramiques. Figures modifiées de : M. Woydt, *et al.* [30], C. S. Yust, *et al.* [32] et Y. An, *et al.* [37] respectivement.

En ce qui concerne les mécanismes d'usure à haute température, les matériaux de zirconie partiellement stabilisée souffrent principalement d'usure par déformation fragile [31], présentant des fissures [32] et une surface du sillon avec de rugosité [32]. Tandis que dans les matériaux d'alumine, une transition d'usure par déformation fragile vers une usure par déformation ductile est produite par la couche protectrice formée des débris [32].

I.1.5. Les propriétés mécaniques des matériaux céramiques : leur comportement et influence sur la tribologie à haute température

Pour les dépôts céramiques élaborés par projection thermique, la dureté et la ténacité sont déterminantes pour leur résistance à l'usure, alors que le module d'élasticité permet de calculer la déformation élastique qui résulte de l'application d'une contrainte déterminée. Par conséquent, celles-ci permettent de comprendre, entre autres, la résistance à la propagation des fissures, la ténacité à la fracture et la résistance au choc thermique [38-41].

I.1.5.1. La dureté

La dureté des dépôts n'est pas considérée comme une propriété intrinsèque des matériaux, car elle dépend essentiellement de la méthode de mesure utilisée (résistance à la rayure, à l'indentation et à la perforation), de l'épaisseur du revêtement (pour des épaisseurs < 250 µm le substrat peut avoir une influence sur la dureté), de l'état de surface du revêtement (surface polie ou rugueuse) et de la direction dans laquelle la mesure est effectuée (en surface ou en section transversale) en raison de la nature anisotrope des revêtements réalisés par projection thermique [42].

La dureté des dépôts céramiques élaborés par projection thermique est généralement déterminée à partir de la mesure d'indentations produites avec un indenteur pointu, de type Vickers, Knoop ou Berkovich. Deux méthodes existent pour déterminer la dureté à partir d'indentation, soit en mesurant les diagonales de l'empreinte résiduelle obtenue dans le matériau après l'indentation, soit en calculant l'aire projetée de l'empreinte à partir de la courbe caractéristique charge (P) – profondeur (h). La première méthode avec un indenteur Vickers est la plus utilisée et sera par conséquent, celle utilisée dans cette thèse.

La mesure de dureté Vickers se fait avec un pénétrateur pyramidal normalisé en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre les deux faces triangulaires égal à 136°. Dans le cas d'un matériau non isotrope comme les revêtements, l'empreinte résiduelle de l'indenteur dans le matériau a la forme d'un losange dont les diagonales L_1 et L_2 sont proportionnelles à la résistance à la pénétration de la pointe dans le matériau selon la charge appliquée. La méthode consiste à indenter le matériau en appliquant une charge donnée pendant un temps donné ; puis l'indenteur est retiré laissant une empreinte dont on mesure la longueur des diagonales L_1 et L_2 (cf. Figure 1.11 a) [43]. La dureté Vickers (H_V) est calculée à partir de l'Équation 18 :

$$H_V = \frac{2P \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{L^2} \quad (\text{Équation 18})$$

Où P est la charge appliquée [N], L est la longueur moyenne des diagonales L_1 et L_2 [m] et α est l'angle entre les faces opposées de la pointe en diamant (136°) pour une dureté en MPa [43]. De plus, pour les mesures sur la section transversale des dépôts, la distance par rapport à l'interface ou à la surface doit être supérieure à 1,5 fois la longueur de la diagonale [43].

Pour déterminer la dureté de dépôts minces ou de matériaux fragiles à la pénétration profonde de la pointe Vickers, il est préférable d'utiliser un indenteur Knoop. Dans ce cas, le pénétrateur en diamant est pyramidal à base losange avec un rapport longueur/largeur de 7,11/1 et des angles entre les faces opposées de 172°30' pour l'arête la plus longue et de 130° pour l'arête courte (cf. Figure 1.11 b) [42, 44], et permet d'obtenir des indentations peu profondes. La dureté Knoop (H_K) est calculée à partir de l'Équation 19 :

$$H_K = \frac{P}{C_f L^2} \quad (\text{Équation 19})$$

Où: P est la charge appliquée [N], L est la longueur de la diagonale la plus longue de l'empreinte, C_f est un facteur de correction lié à la géométrie de l'indenteur et vaut 0,070279 pour une dureté en MPa. Pour les mesures réalisées sur la section transversale des dépôts,

les indentations doivent être à une distance de l'interface et de la surface supérieure à 0,35 fois la longueur de la diagonale la plus longue [43].

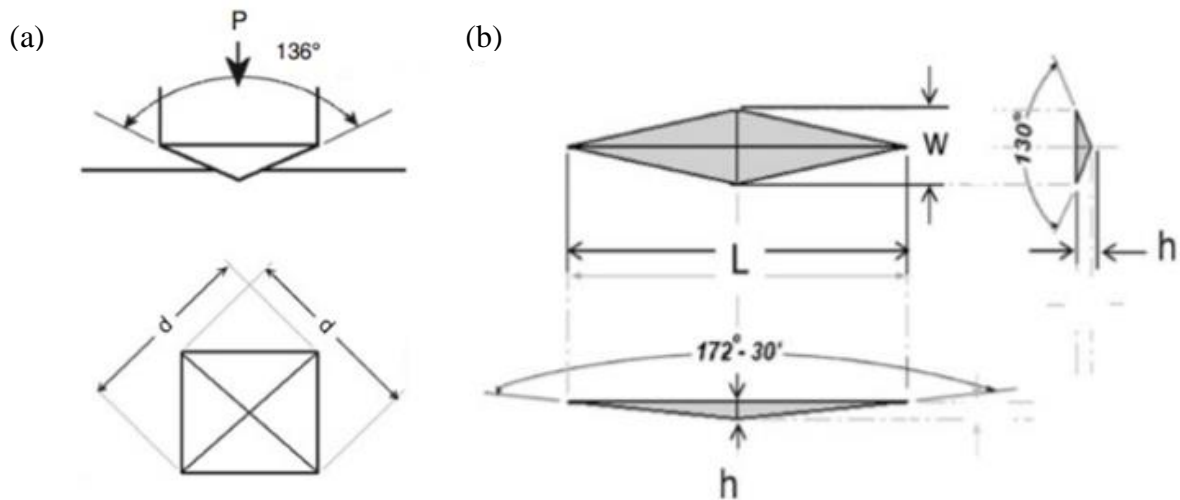


Figure 1. 11. Géométrie des indenteurs : a) Vickers et b) Knoop. Figures modifiées de : ASTM C1327 [43] et ASTM C1326 [44] respectivement.

Les empreintes mesurées avec les indenteurs Vickers et Knoop sont acceptables si elles sont produites à partir d'une déformation plastique du matériau supérieure à sa récupération élastique. Celle-ci peut être déterminée à partir de la courbe de dureté en fonction de la charge appliquée [43] ; la partie verticale ou inclinée de la courbe obtenue en appliquant de faibles charges indique une surestimation de la dureté (cf. Figure 1.12) due à une récupération élastique excessive dans le matériau et la partie horizontale obtenue avec des charges supérieures représente sa résistance réelle à la pénétration de l'indenteur [45]. Cependant, l'application d'une charge excessive peut produire une autre partie inclinée de la courbe et en conséquence une sous-estimation de la dureté (cf. Figure 1.12) par une diminution de la résistance du matériau à l'indentation à cause de la fracture produite quand l'énergie appliquée par l'indenteur est supérieure à la résistance mécanique du matériau [45]. Les empreintes, dont les diagonales ne peuvent pas être mesurées avec précision à cause des pores, des fissures ou d'autres défauts, ne doivent pas être prises en compte pour la mesure. Enfin, les mesures sur les surfaces sont acceptables si la différence de longueur entre les deux diagonales est inférieure à 5 % et si l'empreinte est située à plus d'une demi-diagonale des bords du revêtement [43].

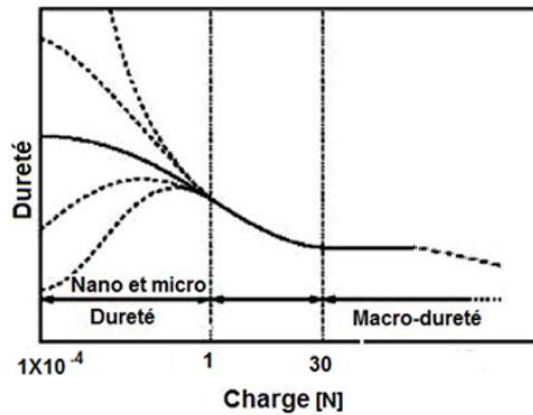


Figure 1. 12. Effet de la charge sur la mesure de la dureté par indentation. Figure modifiée de : J. M. Meza, *et al.* [45].

De même qu’avec la dureté Vickers, une surestimation ou une sous-estimation de la dureté Knoop est obtenue par l’application d’une charge trop faible ou excessive et par conséquent, une courbe de dureté Knoop en fonction de la charge doit être réalisée pour déterminer la dureté réelle du matériau indenté et choisir la charge à appliquer pour effectuer la mesure [45].

I.1.5.2. Le module d’élasticité des matériaux céramiques

Les céramiques et autres matériaux cristallins présentent une déformation linéairement proportionnelle à la contrainte appliquée dans la zone élastique dont la pente contrainte/déformation correspond au module d’élasticité. Ce dernier dépend en général de la microstructure (des phases et de leur distribution dans le matériau, des fissures et de la porosité) liée au processus de fabrication. Le module d’élasticité peut être obtenu expérimentalement à partir de différentes méthodes comme la flexion quatre points, la propagation d’ondes ultrasonores ou l’indentation, entre autres. La méthode d’indentation est la plus utilisée pour les dépôts, du fait de la petite taille de l’échantillon nécessaire pour la mesure. Le module d’élasticité peut alors être calculé à partir de la mesure de l’empreinte résiduelle obtenue avec une pointe Knoop et l’Équation 20 ou avec la pente (r) de la courbe de la déformation (h) en fonction de la charge/décharge (P) et l’Équation 21.

$$E = \frac{-0,45 H_K}{\left[\frac{b'}{a'} - \frac{b}{a} \right]} \quad (\text{Équation 20})$$

Où H_K est la dureté Knoop [en MPa pour E en MPa], a et b sont les diagonales de l’indenteur ($a/b = 7,11$) et, a' et b' sont les diagonales de l’empreinte résiduelle [μm].

$$E = \frac{r\beta\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}} \quad (\text{Équation 21})$$

Où A_c est la surface de contact et β est un facteur de correction relatif à la géométrie du pénétrateur ($\beta = 1,012$ pour les indenteurs de Vickers).

La surface de contact A_c peut être calculée par l’Équation 22.

$$A_c = 24,5 \left(h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{r} \right)^2 \quad (\text{Équation 22})$$

Où h_{max} est la profondeur maximale atteinte par l'indenteur sous une charge maximale P_{max} .

I.1.5.3. La ténacité à la fracture

La ténacité à la fracture (K_C) est une propriété spécifique des matériaux, définie comme la résistance à la propagation des fissures. Mathématiquement cette propriété est modélisée pour l'Équation 23.

$$K_C^2 = \frac{\pi l' \sigma_f^2}{1 - \nu^2} \quad (\text{Équation 23})$$

Où l' est la longueur de la fissure, σ_f est la contrainte de fracture nécessaire pour initier la fissuration dans un matériau fragile, E et ν sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson.

L'extrémité d'une fissure est entourée de contraintes de traction qui peuvent être classées en trois modes de charge provoquant certains déplacements des surfaces de la fissure (cf. Figures 1.13 a-c) :

- MODE I : mode d'ouverture ou de traction selon lequel les fissures se séparent. Ce mode est le mode de fracture qui prédomine pour les matériaux céramiques (cf. Figure 1.13 a).
- MODE II : mode de glissement ou de cisaillement dans l'axe de la fissure (cf. Figure 1.13 b).
- MODE III : mode de déchirement ou de cisaillement perpendiculaire à l'axe de la fissure (cf. Figure 1.13 c).

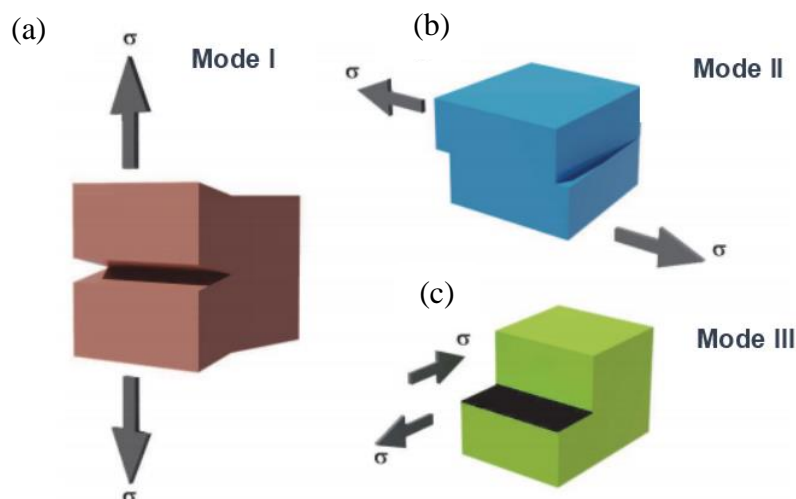


Figure 1. 13. Modes de fracture des matériaux céramiques. a) mode I ou de traction, b) mode II ou de glissement et c) mode III ou de déchirement. Figure modifiée de : E. Rocha-Rangel, *et al.* [46]

La faible résistance à la propagation des fissures dans les matériaux céramiques est bien connue, d'où l'intérêt des nombreuses études pour améliorer leur ténacité à la fracture et pour développer de nouvelles techniques de mesure. Une méthode standardisée existe pour mesurer la ténacité à la fracture sous le mode I (K_{IC}) des matériaux céramiques à température ambiante à partir de l'application de contraintes de flexion [47]. Néanmoins, cette méthode a des limitations pour l'évaluation de la ténacité à la fracture des revêtements, comme par exemple l'effet du substrat. Une autre méthode souvent utilisée est à partir des fissures produites par indentations Vickers qui permet la réalisation de multiples mesures sur un même échantillon [48].

La mesure de la ténacité à la fracture (K_{IC}) à partir de micro indentations Vickers est faite à partir des fissures produites en appliquant une charge supérieure à celle utilisée pour déterminer la dureté. La charge produit un champ de contraintes de traction dans le matériau, ayant une valeur maximale à l'interface entre la zone déformée élastiquement et celle déformée plastiquement, et provoque des microfissures qui dépendent des mécanismes de génération des glissements. Les microfissures générées se développent sous l'indenteur dans la zone adjacente à l'indentation sous forme de fissures radiales et médiantes (*en Anglais : Penny cracks*) dans le cas de l'application d'une charge élevée, de type « Palmqvist », si la charge est plus faible (cf. Figures 1.14 a-b). L'indenteur provoque des contraintes compressives sur la surface, lesquelles deviennent nulles à mesure que l'indenteur se retire et une contrainte résiduelle dirigée vers la surface provoque des fissures radiales qui peuvent être facilement observées par microscopie optique. Les fissures radiales et médianes interagissent en générant des fissures semi elliptiques (*en Anglais : half-Penny cracks*). Les fissures radiales arrivent à l'équilibre mécanique et leurs dimensions peuvent être utilisées pour calculer la ténacité à la fracture du matériau [49].

Plus de 20 équations [20] existent pour déterminer la ténacité à la fracture des revêtements céramiques à partir des fissures de type « Palmqvist » (cf. Figure 1.14 a) et de type « Median/Radial » (cf. Figure 1.14 b). Par exemples, les plus connues sont les équations de : Evans-Charles (cf. Équation 25), Lawn (cf. Équation 26) et Anstis (cf. Équation 27).

$$K_C = 0,16H_V a^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (\text{Équation 25})$$

$$K_C = 0,028 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0,5} H_V a^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (\text{Équation 26})$$

$$K_C = 0,016 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0,5} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{Équation 27})$$

Où a [μm] est la demie diagonale de l'indentation, c [μm] est la longueur de la fissure radiale produite par indentation Vickers, mesurée à partir du centre de l'empreinte, E [GPa] est le module d'élasticité, H_V [GPa] est la dureté Vickers et P [N] la charge.

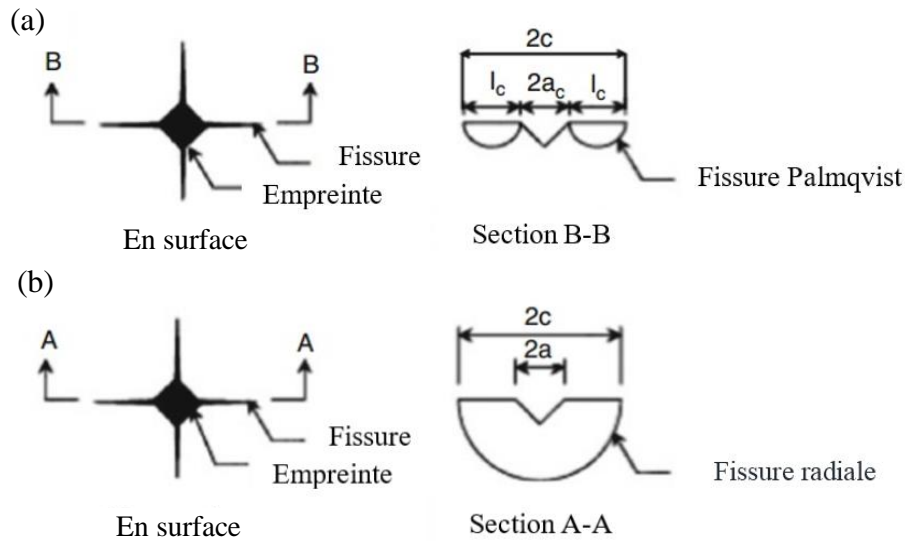


Figure 1. 14. Vue sur la surface et en section transversale : a) modèle « Palmqvist » et b) modèle « Median/Radial crack ». Figure modifiée de : P. Fauchais [42].

Les dernières recherches pour déterminer la ténacité ont été orientées de façon à diminuer le nombre d'équations. Ainsi, il a été proposé le modèle VIF (*en Anglais : Vickers Indentation Fracture*) [20] qui moyenne les modèles les plus importants de la détermination de la ténacité à la fracture : le modèle des fissures radiales/médianes où $K_C \propto P/C^{3/2}$ et 2) le modèle des fissures de type « Palmqvist » où $K_C \propto P/a^{1/2}$ selon les Équations 28 - 29 :

$$K_{C(R-M)} = 0,0154 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{Équation 28})$$

$$K_{C(P)} = 0,0089 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \frac{P}{a^{1/2}} \quad (\text{Équation 29})$$

Où a [μm] est la demie diagonale de l'indentation, c [μm] est la longueur de la fissure radiale produite par indentation Vickers, mesurée à partir du centre de l'empreinte, l [μm] est la longueur de la fissure radiale produite par indentation Vickers, mesurée à partir du sommet de l'empreinte, E [GPa] est le module d'élasticité, H_v [GPa] est la dureté Vickers et P [N] la charge. Il est important de noter que pour la mesure du module d'élasticité dans le modèle VIF, il est recommandé d'utiliser la méthode d'Oliver et Pharr, et pour la mesure de la dureté absolue, il est recommandé de considérer le « Indentation Size Effect (ISE) » avec différents rapports mathématiques ISE disponibles dans la littérature [20].

Par ailleurs, l'application de contraintes mécaniques peut entraîner l'augmentation de la température locale du matériau et générer des changements cristallins modifiant les déformations élastiques et entraînant une diminution du module d'élasticité [50-53], ou les déformations plastiques et provoquant une diminution de la dureté [32, 52, 54-56]. De même, un usage du matériau à haute température peut générer des changements cristallins, ainsi que du glissement plastique des grains par fluage et peuvent en modifier (réduire ou augmenter) ses propriétés mécaniques (dureté, module d'élasticité et ténacité à la fracture) [32, 52, 55, 57]. Des modifications structurales peuvent également apparaître, réduction des

pores par frittage ou propagation de fissures et changement du coefficient de frottement entraînant un changement des propriétés mécaniques [19, 36-37, 58]. Le comportement tribologique d'un matériau dépend de sa réponse mécanique aux conditions auxquelles il est exposé, et par conséquent, toute modification de ses propriétés mécaniques entraînera des modifications de sa résistance à l'usure.

I.2. Les matériaux d'intérêt dans le contexte de la tribologie à haute température

Les céramiques oxydes sont largement utilisées pour des applications à haute température du fait de leur grande stabilité dans une large gamme d'atmosphères. L'alumine, la zircone, la mullite, la cordiérite et le titanate d'aluminium sont les céramiques les plus appropriées pour des applications à haute température [59]. Les trois premières et leur mélange sont couramment utilisés pour la fabrication de matériaux réfractaires et l'élaboration de barrières thermiques par projection thermique [1, 60-65] et sont par conséquent celles étudiées dans cette thèse.

I.2.1. L'alumine (Al_2O_3)

L'alumine est l'un des oxydes les plus étudiés et les plus utilisés en raison de ses nombreuses propriétés pour des applications d'absorbants, de catalyseurs, d'abrasifs et à haute température [66]. Ce matériau présente différentes phases cristallines en fonction de la température, cependant au-delà de 1200 °C tous les polymorphes se transforment en Al_2O_3 - α qui est la phase la plus stable à températures élevées (cf. Figure 1.15) [59, 67]. Les alumines de transition, les phases métastables d' Al_2O_3 , peuvent être divisées en deux groupes cristallins selon l'empilement des atomes d'oxygène, les cubiques à faces centrées FCC (*en Anglais : Face Center Cubic*) comme Al_2O_3 - γ (cubique), Al_2O_3 - η (cubique), Al_2O_3 - θ (monoclinique) et Al_2O_3 - δ (rhomboédrique), et les hexagonales compactes HCP (*en Anglais : Hexagonal Close Packing*) tels que, Al_2O_3 - κ (orthorhombique) et Al_2O_3 - χ (hexagonal) [67]. Ainsi, pour utiliser et analyser ce matériau à températures élevées, il doit être pris en compte tous les changements possibles, en considérant qu'en théorie la phase la plus résistante à l'usure est l' Al_2O_3 - α en raison de sa dureté élevée [1, 38].

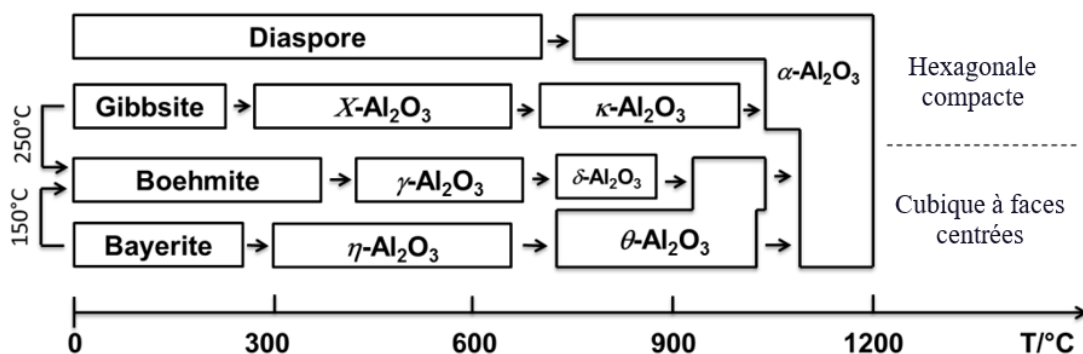


Figure 1. 15. Diagramme des phases de l' Al_2O_3 . Figure modifiée de : P. Souza-Santos, *et al.* [67].

Dans les revêtements d'alumine réalisés par projection thermique, il est commun de trouver la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ avec de faibles quantités d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ résiduel [1- 2, 68-73]. Cette composition cristalline est fortement liée au refroidissement du dépôt lors de sa construction. Généralement, une vitesse de refroidissement élevée entraîne la formation d'une grande quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, si la vitesse de refroidissement est modérée la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ est favorisée, et pour une vitesse de refroidissement faible l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ est formée [74].

En général, les matériaux fabriqués à partir d' Al_2O_3 montrent une bonne résistance à l'usure. En particulier, les revêtements élaborés par projection thermique ont une résistance à l'usure élevée lorsque l'adhésion mécanique entre les lamelles est importante [75]. Quant aux matériaux en volume, ils montrent des hautes performances lorsque le taux de frittage est élevé. Que ce soit pour les revêtements ou les matériaux en volume, la performance contre l'usure est plus élevée lorsque la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ est présente et lorsque les poudres utilisées pour les réaliser présentent une faible distribution de la taille des particules [52].

I.2.2. La zircone (ZrO_2)

La zircone est un oxyde réfractaire avec une température de fusion élevée (2680 °C) [34, 59] et une bonne résistance à l'usure abrasive à haute température en raison de ses propriétés mécaniques [34]. A l'état pur, elle possède trois structures cristallines différentes, $\text{ZrO}_2\text{-}m$ (monoclinique) au-dessous de 1170 °C, $\text{ZrO}_2\text{-}c$ (cubique) au-dessus de 2370 °C et $\text{ZrO}_2\text{-}t$ (tétragonale) entre ces deux températures [34, 59]. Dans la structure cubique les atomes de zirconium ordonnés dans une structure « FCC » sont reliés à huit atomes d'oxygène localisés aux coins de la maille. Les deux autres structures sont des distorsions de la forme cubique. La transformation de $\text{ZrO}_2\text{-}t$ en $\text{ZrO}_2\text{-}m$ a lieu à 1170 °C. Toutefois, elle peut être supprimée sous l'effet de contraintes internes comme l'application d'une trempe par exemple. Si la transformation a lieu, elle entraîne un changement de volume de 4-5 % [34, 59], ainsi qu'un cisaillement angulaire de 9 % [34] qui affecte la stabilité structurale du matériau et donc ses propriétés mécaniques et sa résistance à l'usure. Ceci explique les raisons pour lesquelles cette transition rend impossible la fabrication de composants à partir de zircone pure [34]. Ainsi, afin de stabiliser la $\text{ZrO}_2\text{-}t$, des oxydes tels que Y_2O_3 , CeO_2 , MgO ou Al_2O_3 sont ajoutés à la zircone [34].

I.2.2.1. La zircone-yttriée ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$)

La zircone partiellement stabilisée à l'oxyde de yttrium YSZ (*en Anglais : Yttria Stabilized Zirconia*) est l'un des matériaux céramiques les plus étudiés et utilisés pour des applications à haute température dans les industries de l'aérospatiale et de l'automobile [76-77] pour la fabrication de revêtements pour les barrières thermiques TBC (*en Anglais : Thermal Barrier Coatings*) [62] ainsi que sa haute valeur de ténacité. Le diagramme de phases du système $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (cf. Figure 1.16) est caractérisé par la présence des 3 phases typiques susmentionnées. Environ 5 % mol de Y_2O_3 dans le système $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ en raison de la basse température du point eutectoïde suffisent à former la phase totalement stabilisée de la zircone polycristalline tétragonale TZP (*en Anglais : Tetragonal Zirconia Polycrystal*) qui, en théorie, est la phase cristalline possédant les meilleures propriétés mécaniques [59, 78]. Cependant, la grande zone située entre le $\text{ZrO}_2\text{-}t$ et le $\text{ZrO}_2\text{-}c$, ainsi que des conditions spécifiques de

température permettent la formation de la phase PSZ-Y₂O₃ dans cette zone du diagramme [59, 78].

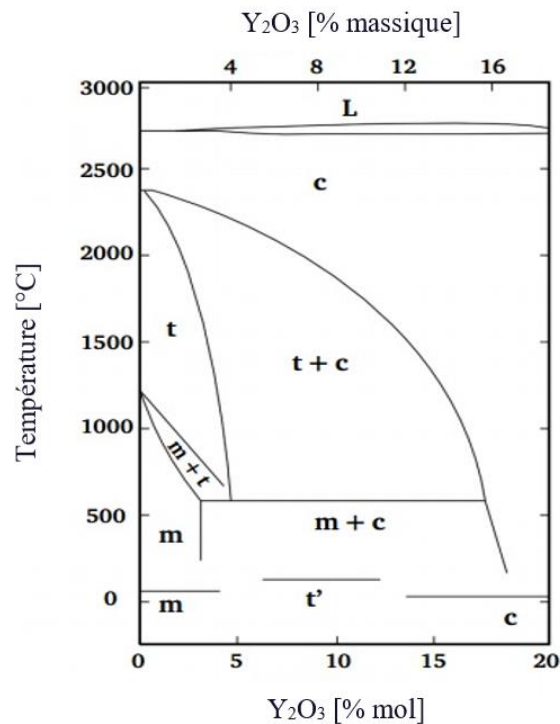


Figure 1. 16. Diagramme de phases du système ZrO₂-Y₂O₃. Figure modifiée de : L Pawlowski [75].

I.2.2.2. La zircone-alumine (ZrO₂-Al₂O₃)

La zircone durcie par l'alumine ZTA (*en Anglais : Zirconia Toughened Alumina*), est probablement le second matériau le plus étudié, également pour son utilisation pour la fabrication de revêtements pour les barrières thermiques [62] dû à sa faible conductivité thermique (< 1,5 W/m.K) [75], son excellente résistance aux chocs thermiques, sa haute ténacité et sa dureté élevée, ainsi que sa résistance à l'usure [58]. Dans ce cas particulier, la phase tétragonale doit être aussi maintenue [58, 73]. Le diagramme des phases du système ZrO₂-Al₂O₃ (cf. Figure 1.17) possède un point eutectique à 58 % en masse d'Al₂O₃ et pour cette raison la composition des poudres généralement utilisées pour l'élaboration des dépôts par projection thermique est un mélange de ZrO₂ (≈ 40 % massique) et Al₂O₃ (≈ 60 % massique), coïncidant avec le point eutectique mentionné (à 1860 °C), ce qui améliore naturellement le degré de fusion des particules et par conséquent les propriétés finales des revêtements.

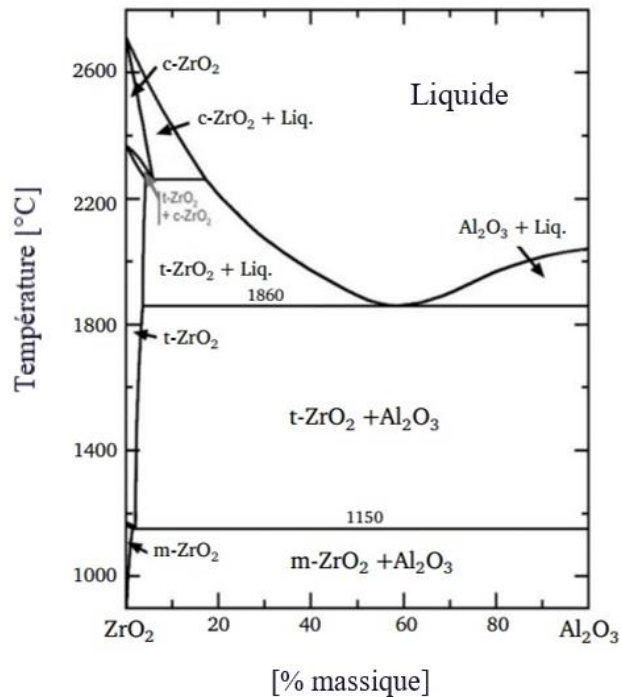


Figure 1. 17. Diagramme de phases du système $ZrO_2-Al_2O_3$ Figure modifiée de : F. Terasi [79].

I.2.3. La mullite ($3Al_2O_3-2SiO_2$)

La mullite, de formule chimique $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ est une sorte d'aluminosilicate dont sa composition chimique peut changer en variant « x » de 0,25 ($3Al_2O_3.2SiO_2$) à 0,4 ($2Al_2O_3.SiO_2$) [37] où la première composition est la seule phase intermédiaire stable dans le système binaire alumine-silice [37, 59]. La mullite est largement utilisée dans l'industrie moderne de l'ingénierie en raison de son haut pouvoir réfractaire, son faible coefficient de dilatation thermique [59, 61, 65], aussi que sa bonne stabilité contre la corrosion [37, 59, 61, 65], même à des températures élevées, ce qui la rend potentiellement intéressante pour l'élaboration de revêtements protecteurs dans des environnements agressifs [36, 59].

Le diagramme d'équilibre des phases du système $Al_2O_3 - SiO_2$ (cf. Figure 1.18) indique les produits de réaction qui ont lieu à différentes températures. La mullite riche en silice ($3Al_2O_3.2SiO_2$) est constituée de 71,6 % en masse d' Al_2O_3 et 28,4 % de SiO_2 et possède un point de fusion à 1850 °C [80-81]. L'augmentation en Al_2O_3 dans le mélange $Al_2O_3-SiO_2$ entraîne une phase métastable connue comme mullite riche en alumine ($2Al_2O_3.SiO_2$). L'excès de silice par rapport à la composition chimique à laquelle la mullite est stable conduit à la formation de phases cristallines comme la cristobalite ainsi que des phases vitreuses accompagnant la mullite, tandis que, l'excès d'alumine produit un mélange de mullite et d' $Al_2O_3-\alpha$. Il est à noter que la diminution de la phase vitreuse dans ce type de matériaux augmente le pouvoir réfractaire [37].

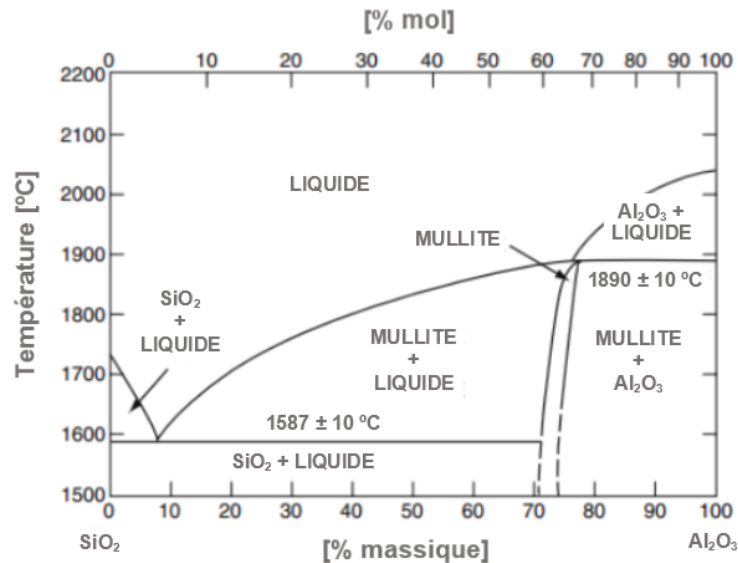


Figure 1. 18. Diagramme d'équilibre des phases du système Al_2O_3 – SiO_2 . Figure modifiée de : C. Schacht [80].

I.2.4. Le système alumine- zircon- silice (AZS)

Le système Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 est basé principalement au niveau cristallin sur les structures du corindon, de la mullite, des polymorphes de zircon et des phases vitreuses [82]. Ces matériaux sont largement utilisés dans les fours de fusion du verre et du ciment en raison de ses bonnes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques à haute température [63]. Leur frittage est généralement effectué à une température allant 1400 et 1600 °C [82] avec des temps de trempes prolongés, en produisant des compositions de phases largement variables. Plusieurs transformations de phases sont produites tels que :

- la déshydroxylation de la kaolinite à environ 500 °C et une transformation ultérieure en mullite et silice à une température supérieure à 1000 °C ;
- le quartz disparaît généralement au-delà de 1300 °C, et la silice est incorporée dans la mullite ou dans une phase liquide ;
- la zircon est dissociée à 1400 °C en zircon et silice, entraînant une transformation cristalline de la phase tétragonale à la forme monoclinique, de sorte que les deux phases peuvent apparaître dans le produit final.

Dans ces matériaux, l'alumine est utilisée pour sa haute dureté ainsi qu'à sa bonne résistance à la corrosion, malgré sa basse ténacité [83]. D'autre part, la zircon aide à l'amélioration de la ténacité mais elle montre une faible dureté [83]. De plus, concernant l'usure à haute température, il est important de mentionner, une fois de plus, le changement cristallin martensitique qui a lieu autour de 1000 °C lorsque la ZrO_2 -t change en ZrO_2 -m [83] et qui affecte drastiquement la performance contre l'usure de ces matériaux. Cependant, les changements de volume peuvent être dissipés par la présence et le contrôle de la phase vitreuse qui constitue environ 30 % du volume des matériaux AZS [83]. Le système alumine-zircon-silice contient un eutectique ternaire à 1800 °C (cf. Figure 1.19) désigné comme : « \bar{E} », pour lequel il a été rapporté que ces matériaux avec des compositions quasi eutectiques peuvent se solidifier comme des solides amorphes ou partiellement nanostructurés en raison

de la rapidité de solidification, ensuite ces matériaux amorphes métastables peuvent cristalliser pendant le recuit [84] en produisant des matériaux avec des propriétés améliorées.

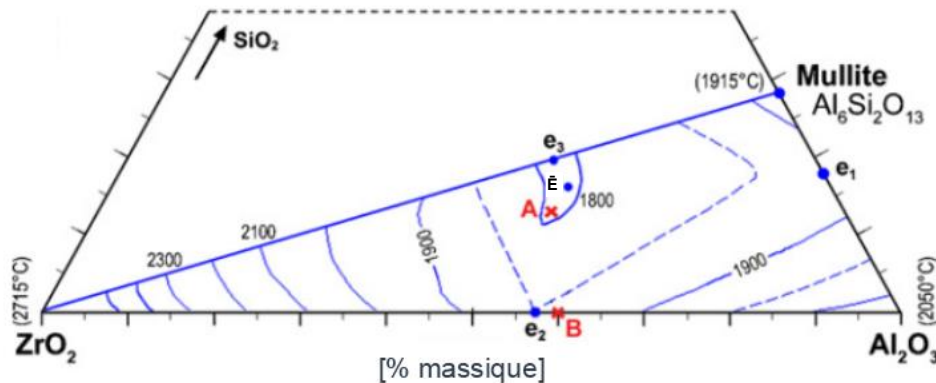


Figure 1. 19. Diagramme d'équilibre des phases du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$. Figure modifiée de : T. Chraska, *et al.* [84].

I.3. La structure des matériaux céramiques et son influence sur la tribologie à haute température

Le comportement tribologique des matériaux céramiques, à basse et haute température, dépend des propriétés mécaniques (dureté, ténacité), de l'état de surface (rugosité), de la porosité, du coefficient de frottement, mais aussi, de l'échelle (nano, micro, macro) et de la configuration (revêtement, volume) des matériaux étudiés, ces deux dernières propriétés, étant l'étude dans cette thèse.

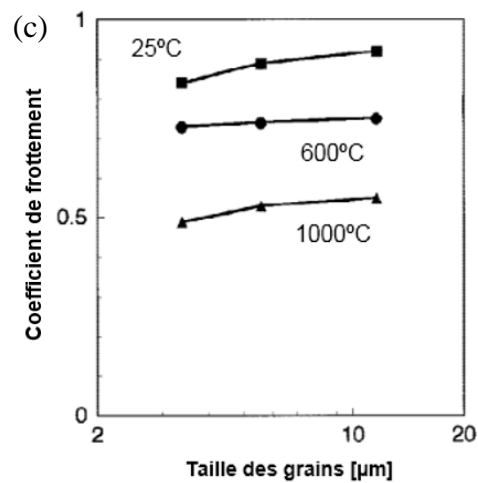
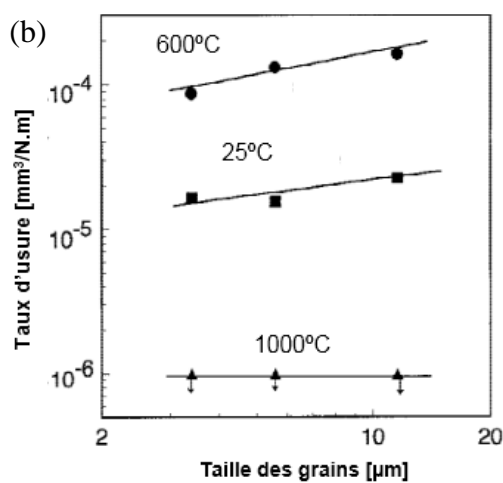
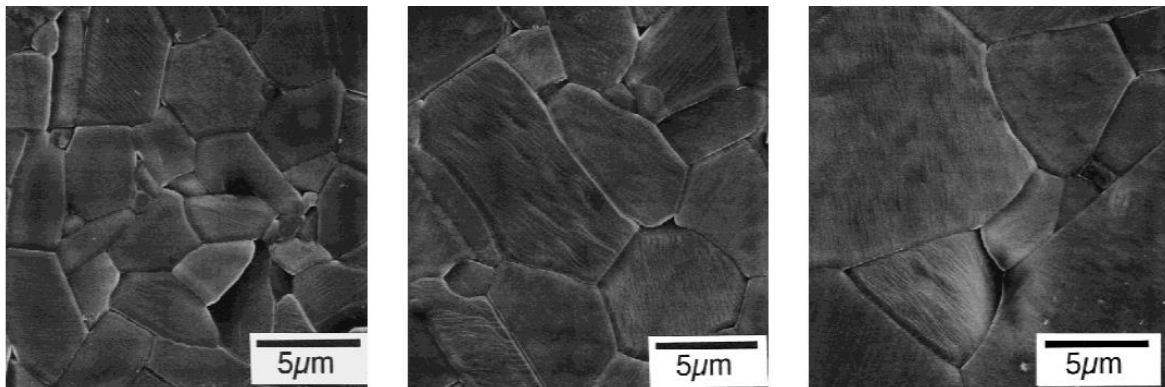
I.3.1. L'échelle

La structure des matériaux céramiques est constituée des caractéristiques à différentes échelles selon les matières premières et leurs procédés de fabrication [85], telles que :

- les particules de départ dont la taille peut varier du nanomètre jusqu'au millimètre,
- les pores et fissures formés lors de l'élaboration généralement de l'ordre micrométrique et/ou millimétrique,
- les grains micrométriques qui contiennent les phases.

L'effet des caractéristiques structurales sur les propriétés mécaniques, et par conséquent sur la performance contre l'usure des matériaux céramiques, a été préalablement étudié par T. Senda *et al.* [86], et différents mécanismes ont été identifiés. Par exemple, l'effet de la taille des grains sur le comportement tribologique d'une plaque d'alumine frittée (cf. Figure 1.20 a) a été évalué par contact glissant avec un anneau d'alumine à haute température. Il a été trouvé que le taux d'usure (cf. Figure 1.20 b) et le coefficient de frottement (cf. Figure 1.20 c) augmentaient avec la taille des grains, pour des températures inférieures à 700 °C pour lesquelles l'usure est gouvernée par les microfissures aux joints de grains provoquant une fracture fragile (cf. Figure 1.20 d) [86].

(a)



(d)

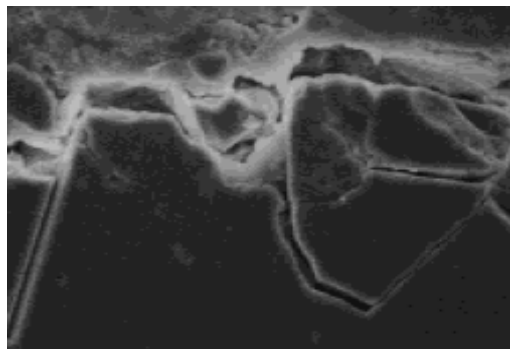


Figure 1. 20. Influence de la taille de grains et de la température : a) structures de l'alumine évaluée, b) taux d'usure, c) coefficient de frottement et d) fissure fragile. Figure modifiée de : T. Senda *et al.* [86].

De manière générale, l'énergie mécanique appliquée à un matériau est distribuée de façon plus homogène dans les matériaux cristallins avec une structure composée de petits grains, et en conséquence, des contraintes plus grandes peuvent être supportées par rapport aux matériaux composés de gros grains, qui risquent de se fracturer aux joints de grains [28, 87-88].

L'effet de la taille des particules utilisées pour élaborer les revêtements céramiques sur leur comportement tribologique a été aussi étudié. Par exemple, le taux d'usure et le coefficient de frottement, par contact glissant avec une bille d'alumine /nitrure de silicium ont été évalués sur des dépôts d'alumine projetés par canon à détonation à partir de poudres micrométriques et nanométriques. Les résultats obtenus ont indiqué que les dépôts élaborés à partir des poudres nanométriques ont un comportement tribologique supérieur à ceux fabriqués avec des poudres micrométriques [89]. Par ailleurs, la résistance à l'usure par contact glissant avec de l'acier inoxydable et de l'acier allié a été étudiée en fonction de la taille des particules contenues dans les dépôts de zircone stabilisée avec de l'oxyde de yttrium projetés par plasma à pression atmosphérique. Les résultats indiquent que les dépôts dont la structure possède quelques nanoparticules ont une réduction de l'usure de 21 à 75 %, par rapport à celle des revêtements qui ont que particules micrométriques [90-94]. Même si la dureté des dépôts d'alumine et de zircone stabilisée avec d'oxyde de yttrium élaborés à partir de nanoparticules est inférieure à celle des dépôts élaborés à partir de particules micrométriques, la capacité à arrêter des fissures des zones de la structure avec des particules nanométriques, les rendent plus résistants à l'usure par contact glissant [89-90].

Par ailleurs, l'effet de la porosité contenue dans la structure des matériaux céramiques sur leur résistance à l'usure a également été étudié. La présence de pores en régime non lubrifié entraîne une diminution de l'aire de contact réel entre les matériaux en produisant ainsi une augmentation de la pression locale sur cette aire. Par suite, des fissures apparaissent et des débris d'usure sont produits et peuvent devenir des agents abrasifs, en augmentant le taux d'usure et le coefficient de frottement ou bien ils peuvent former une couche protectrice. Par exemple, des essais tribologiques réalisés sur des plaques de zircone stabilisée de l'oxyde de yttrium en contact glissant avec un anneau de zircone et avec une bille de carbure de silicium ont indiqué, qu'avec des porosités entre 5 et 7 % en volume (pourcentage typique des dépôts élaborés par projection thermique), de grosses fissures sont produites par fatigue, entraînant des pertes importantes du matériau. Cependant pour des matériaux avec de faibles porosités, l'usure est pilotée par la déformation plastique de la couche produite sur le sillon à partir des débris d'usure. Les fissures, et par conséquence, l'usure sont accentuées sous l'augmentation de la charge du contact appliquée [95-96].

1.3.2. La configuration des matériaux

Les briques réfractaires obtenues par électrofusion, utilisés dans cette étude, sont des matériaux avec une structure homogène constituée de grains micrométriques et avec une grande compacité (la porosité est inférieure à 5 % et souvent de l'ordre de 3 %), ce qui leur permettent d'être très réfractaires et d'avoir une faible perméabilité aux gaz et liquides [80]. Elles montrent également une haute résistance à l'usure en raison de leur faible porosité, ainsi qu'une rigidité intrinsèque apportée par la nature volumétrique de ces matériaux, par contre, elles sont très sensibles aux chocs thermiques.

Dans cette thèse, le comportement tribologique à haute température des réfractaires électrofondus du système alumine-silice ainsi que celui du système alumine-zircone-silice (AZS) seront comparés avec ceux des dépôts d'alumine, de zircone, d'alumine-zircone et de mullite élaborés par projection thermique. Les réfractaires électrofondus d'alumine-silice sont obtenus par fusion des matières premières de bauxite et d'argile ; ils sont constitués de cristaux de mullite, de corindon et d'une phase vitreuse. Les réfractaires électrofondus du système alumine-zircone-silice (AZS) sont constitués de cristaux de baddeleyite (ZrO_2) et de

corindon (Al_2O_3) accompagnés d'une phase vitreuse indispensable pour limiter les tensions internes générées par le polymorphisme de ZrO_2 . L'oxyde de zirconium confère au produit une excellente résistance à la corrosion donnée par les verres fondus. Ils existent deux types d'électrofondus AZS, ceux dont la teneur en ZrO_2 se situe entre 32 et 36 % et ceux qui contiennent entre 39 à 41 % en masse de ZrO_2 . [97-98].

D'autre part, les revêtements céramiques sont déposés sur la surface des substrats, généralement métalliques, quelques fois céramiques, pour leur conférer une fonctionnalité particulière qu'ils n'ont pas sans ceux-ci, comme une plus haute dureté, une haute résistance à l'usure, des propriétés isolantes tant du point de vue électrique que thermique, une résistance chimique supérieure et une faible perméabilité qui leur permettent de résister à la détérioration dans des atmosphères corrosives.

Dans des applications tribologiques, le dépôt doit être suffisamment épais pour maintenir sa capacité protectrice des substrats pendant un temps long [99]. Dans certains cas, le matériau du dépôt ayant la meilleure performance pour une application déterminée n'est pas suffisamment compatible du point de vue physique (dilatation thermique très différente entre le substrat et le dépôt, faible mouillabilité entre les matériaux, etc.), et mécanique (module d'élasticité très différent entre le substrat et le dépôt) en conséquence des revêtements multicouches peuvent être une alternative intéressante [100].

I.4. Les procédés d'élaboration des matériaux céramiques structurés à différentes échelles

I.4.1. La projection thermique pour élaborer les revêtements céramiques finement et microstructurés

La projection thermique est un ensemble de procédés de traitement de surface où le matériau d'apport est introduit dans un flux gazeux où il est fondu ou partiellement fondu pour être déposé à plus ou moins grande vitesse sur un substrat pour élaborer un dépôt.

Les procédés de projection thermique peuvent être classés en 6 types :

- la projection à froid (*en Anglais : cold spray*),
- la flamme de combustion,
- le canon à détonation,
- la flamme supersonique ou HVOF / HVOF (*en Anglais : High Velocity Oxy-Fuel et High Velocity Air-Fuel*),
- l'arc fil,
- et le plasma d'arc soufflé.

Les procédés de projection par flamme et par plasma sont les plus utilisés pour déposer des revêtements céramiques, par conséquent, ils seront décrits et utilisés dans cette recherche.

La déformation plastique du matériau produite par son énergie thermique et cinétique au moment de l'impact sur le substrat permet d'obtenir une structure lamellaire constituée de particules écrasées, de porosités, de microfissures, de particules partiellement fondues et dans certains cas des oxydes lorsque la projection n'est pas sous atmosphère contrôlée. Selon le procédé et la microstructure attendue, le matériau d'apport peut être des microparticules sous forme de poudres, maintenues en cordons avec un liant ou dans des fils fourrés, ou bien des nanoparticules agglomérées en grains micrométriques ou en suspension dans un liquide [42, 75]. Une méthode pour obtenir une structure de dépôt bimodale consiste à fondre

partiellement des poudres nanométriques agglomérées afin de conserver des nanoparticules de départ (cf. Figure 1.21).

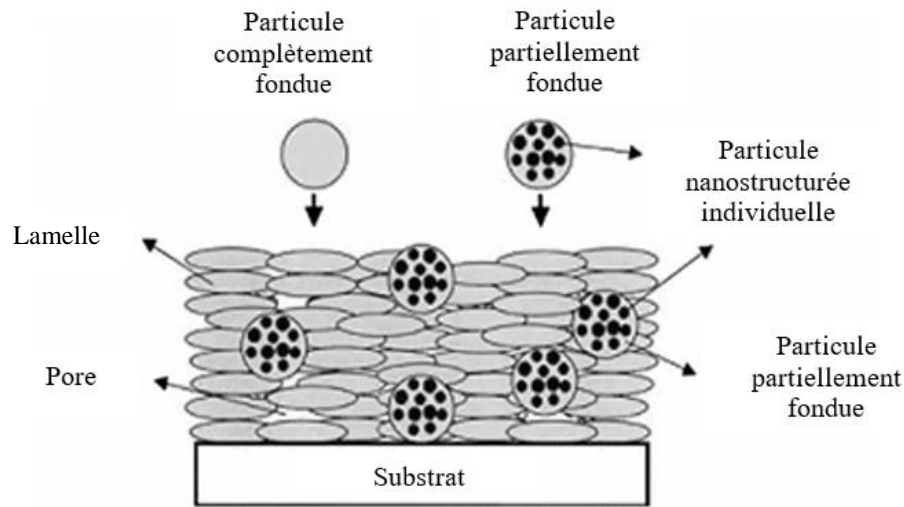


Figure 1. 21. Formation d'une structure bimodale. Figure modifiée de : R. S. Lima, *et al.* [90].

I.4.1.1. La projection thermique par plasma d'arc soufflé

I.4.1.1.1. Description générale

Le procédé de projection plasma utilise comme source d'énergie un plasma produit par un arc électrique et entretenu par un gaz. Selon le type d'atmosphère dans laquelle est faite la projection, différentes appellations spécifient la technique :

- la projection par plasma à pression atmosphérique APS (*en Anglais : Atmospheric Plasma Spraying*) pour laquelle le jet de plasma est produit sous air à pression atmosphérique ;
- la projection par plasma sous atmosphère contrôlée CAPS (*en Anglais : Controlled Atmosphere Plasma Spraying*) où le jet de plasma est produit dans une chambre sous atmosphère inerte ou au contraire sous atmosphère réactif ;
- la projection par plasma sous vide VPS (*en Anglais : Vacuum Plasma Spraying*) ou vide partiel LVPS (*en Anglais : Low Vacuum Plasma Spraying*) pour laquelle le jet de plasma est produit dans une chambre à basse pression d'environ 10 à 30 kPa [42, 75].

La Figure 1.22 montre le principe de fonctionnement d'une torche à plasma à arc soufflé à pression atmosphérique. Un arc électrique est créé entre une cathode et une tuyère-anode cylindrique et entretenu par un gaz plasmagène injecté à la base de la cathode, chauffé par l'arc et ionisé dans l'anode produisant un jet de plasma qui sort de la tuyère à haute température (12000 à 15000 K) [42, 75] et vitesse élevée (500 à 2500 m/s) [75]. Les poudres du matériau d'apport peuvent être introduite radialement ou dans la même direction du jet plasma en utilisant un gaz porteur pour introduire les particules dans le flux gazeux à grande vitesse.

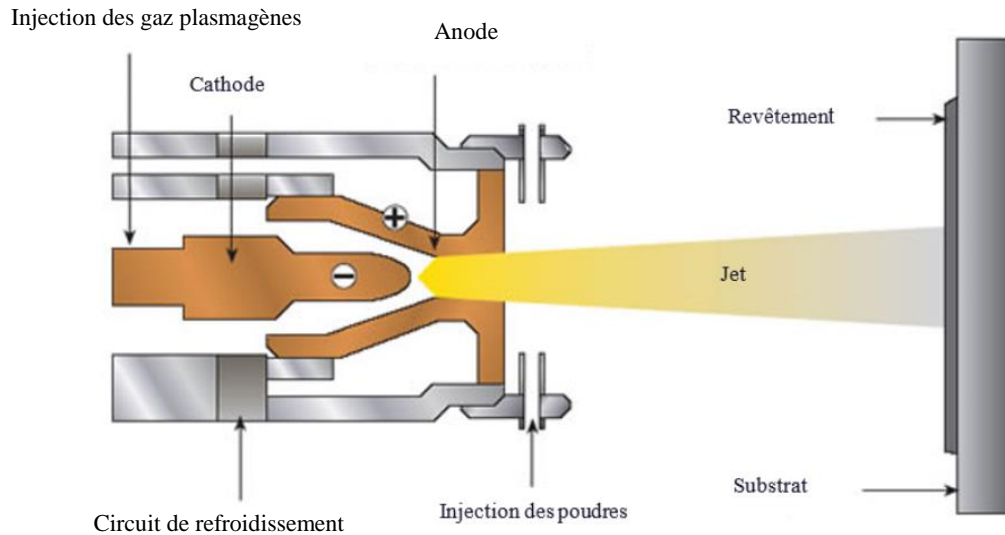


Figure 1. 22. Schéma typique d'une torche à plasma à pression atmosphérique. Figure modifiée de : L. Pawlowski [75].

Cette technologie est bien connue en raison de sa capacité à produire des revêtements avec des résistances thermiques et chimiques élevées. Comparé à d'autres procédés de projection thermique, la projection plasma permet l'élaboration de revêtements épais (jusqu'à 1 mm voire plus), à partir d'un large choix de matériaux (métaux, alliages, céramiques d'oxyde et de non-oxydes, cermets, etc.) et avec un taux de dépôt élevé. En particulier, cette technique est utilisée pour ses températures élevées (jusqu'à 15000 °C) permettant de fondre les matériaux céramiques et d'obtenir des dépôts avec une bonne adhésion au substrat et ayant une porosité entre 1 et 7 % [1, 75]. Pour ces raisons, la projection par plasma a été largement étudiée pour revêtir des matériaux céramiques réfractaires et métalliques par G. Bolelli, *et al.* [1], C. Bartuli, *et al.* [2], A. González, *et al.* [76], M. D. Gosipathala, *et al.* [77], Y. Tong, *et al.* [101] et G. Bolelli, *et al.* [102], entre autres.

I.4.1.1.2. Les gaz plasmagènes

Les plasmas utilisés en projection thermique sont produits à partir d'un mélange de gaz. Le gaz primaire avec un poids moléculaire élevé assure le transfert thermique à partir des collisions des molécules ; pour cela l'argon est souvent utilisé. L'argon a une faible densité énergétique et limite ainsi l'érosion des électrodes [42, 75]. Les gaz secondaires les plus fréquemment utilisés sont l'hydrogène pour sa densité énergétique et l'hélium pour augmenter la vitesse [42, 75]. L'azote peut également être utilisé comme gaz plasmagène primaire ou secondaire lorsqu'une nitruration est attendue. Les mélanges communément utilisés sont Ar-H₂, Ar-He, Ar-He-H₂ et N₂-H₂ qui permettent d'atteindre les températures et vitesses nécessaires à la projection thermique des particules.

I.4.1.1.3. La thermodynamique des plasmas

Le plasma est constitué d'un mélange de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons ; l'ensemble étant électriquement neutre. Si l'énergie est suffisamment élevée, elle conduit à la

dissociation des molécules ($X_2 \rightarrow 2X$) puis à l'ionisation des atomes ($X \rightarrow X^+ + e^-$). Le [Tableau 1.1](#) indique les énergies de dissociation et d'ionisation des principaux gaz utilisés en projection plasma.

Tableau 1.1. Énergies d'ionisation et dissociation des principaux gaz plasmagènes [42].

Énergie [eV]	Ar	He	H	N	O	H ₂	N ₂	O ₂
Ionisation	15,755	24,481	13,659	14,534	13,614	15,426	15,580	12,060
Dissociation	-----	-----	-----	-----	-----	4,588	9,756	5,080

Les variations d'enthalpie des gaz plasmagènes dues à leurs dissociations et ionisations sont représentées sur la [Figure 1.23](#) par les changements de pente en fonction de la température. Les variations d'enthalpie de l'hydrogène sont remarquables du fait de sa faible masse, tandis qu'à la température de 14000 K, l'ionisation de l'hélium n'est pas encore commencée.

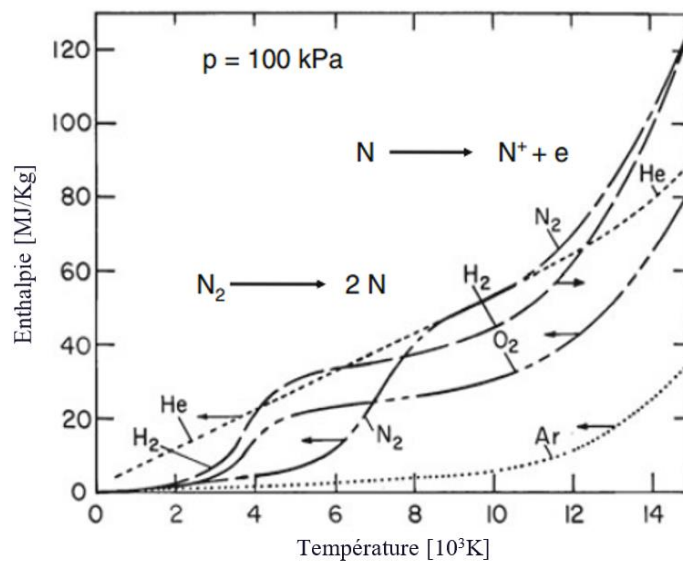


Figure 1.23. Enthalpie de dissociation et d'ionisation en fonction de la température des principaux gaz plasmagènes. Figure modifiée de : P. Fauchais [42].

La [Figure 1.24](#) représente la chaleur spécifique à pression atmosphérique de la dissociation et l'ionisation des principaux gaz plasmagènes en fonction de la température. Il est possible d'observer des pics d'énergie aux températures de dissociation et d'ionisation de chaque gaz ; les plus élevés sont pour l'hydrogène et l'hélium, fréquemment utilisés comme gaz secondaires pour leur haute densité énergétique.

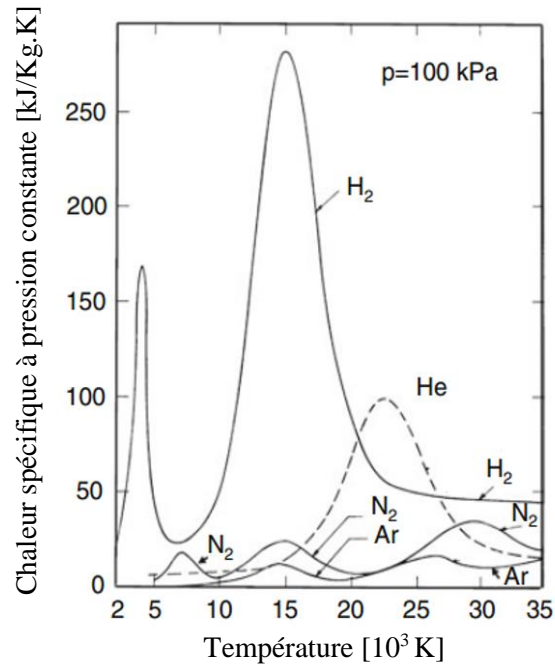


Figure 1. 24. Chaleur spécifique de dissociation et d’ionisation en fonction de la température pour Ar, He, N₂ et H₂. Figure modifiée de : P. Fauchais [42].

I.4.1.2. La projection thermique par flamme

I.4.1.2.1. Description générale

La projection thermique par flamme utilise l’énergie chimique de combustion, l’oxydation d’un gaz combustible comme l’acétylène (C₂H₂), pour produire la chaleur nécessaire pour fondre et accélérer les particules vers le substrat et former le dépôt. Les gaz de combustion sont injectés axialement dans la buse ; quant aux poudres, elles peuvent être introduites axialement ou radialement par rapport à l’axe des gaz de combustion. La Figure 1.25 schématise le principe de projection par flamme.

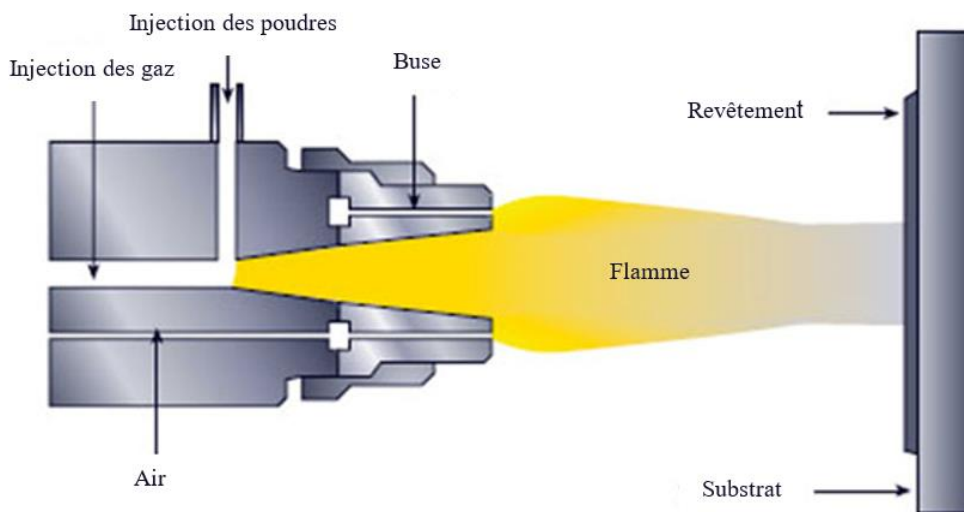


Figure 1. 25. Schéma de la projection par flamme. Figure modifiée de : L. Pawlowski [75].

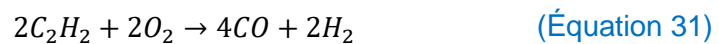
L'oxygène est utilisé comme gaz comburant mais la combustion peut être faite avec de l'air moins coûteux que l'oxygène pur diminuant cependant la température et la vitesse de la flamme et ne permettant pas d'avoir les conditions optimales pour projeter des céramiques. Typiquement, la projection flamme permet d'atteindre des valeurs de résistance d'adhésion de l'ordre de 15 MPa et un taux de porosités de l'ordre de 10 à 20 % [75]. Cependant pour la projection d'une poudre fine de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (14 % massique) avec une distribution de taille de particules entre $d_{10}=6\ \mu\text{m}$ et $d_{90}=22\ \mu\text{m}$, A. Pinzón, *et al.* [103] ont obtenu des dépôts avec une porosité de 0,53 % avec une flamme neutre.

I.4.1.2.2. La Combustion

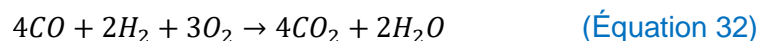
La combustion de l'acétylène est la plus utilisée car elle permet d'atteindre des températures et des vitesses plus élevées que la plupart des combustibles commerciaux, favorisant la fusion du matériau d'apport et l'empilement des lamelles sur le substrat améliorant la qualité du dépôt.

Les réactions de l'acétylène avec l'oxygène sont exprimées dans les [Équations 31 à 33](#) :

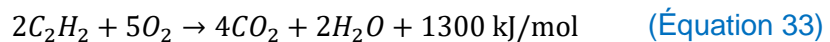
Réaction primaire :



Réaction secondaire :



Réaction totale :



Les gaz de combustion, en plus d'apporter l'énergie thermique, entraînent les particules de poudre fondues ou partiellement fondues vers le substrat à vitesse relativement faible (de l'ordre de 40 à 80 m/s) comparée au plasma.

Les [Figures 1.26 et 1.27](#) présentent les températures et vitesses de flamme pour la combustion de différents combustibles avec de l'oxygène ; l'acétylène donne à la fois la température et la vitesse les plus élevées par rapport aux autres combustibles commerciaux.

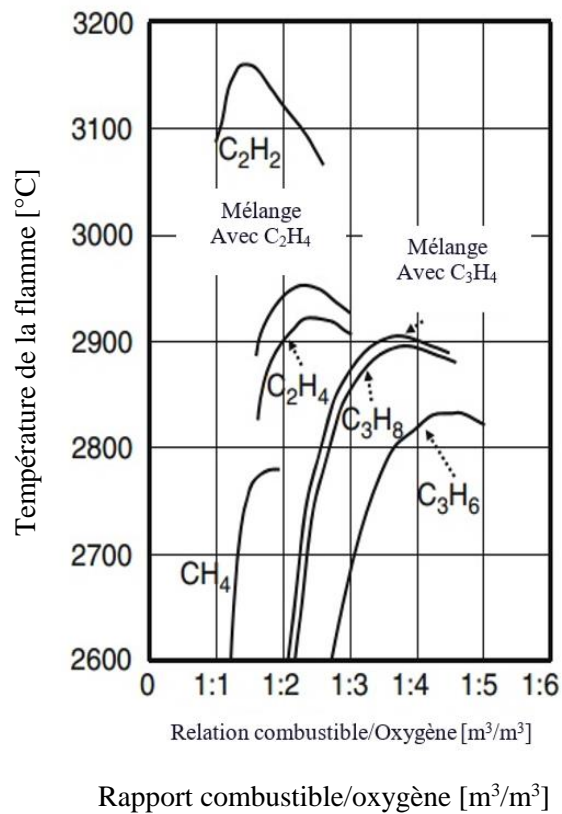


Figure 1. 26. Température de flamme pour la combustion de différents combustibles avec de l'oxygène. Figure modifiée de : P. Fauchais [42].

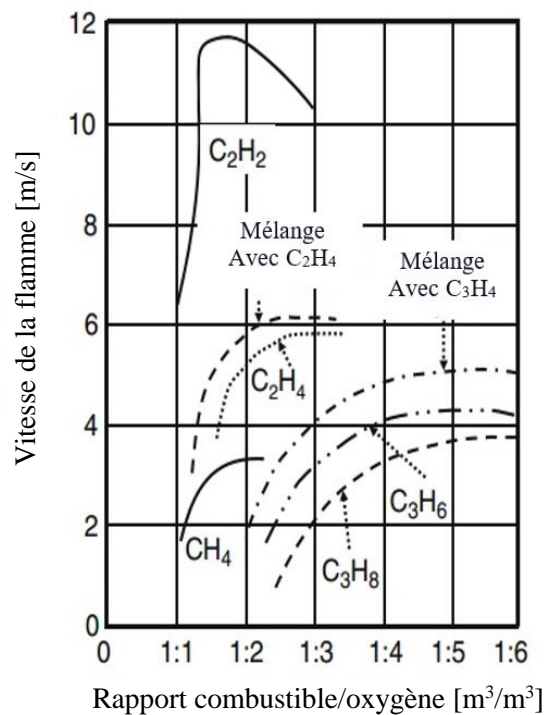


Figure 1. 27. Vitesse de flamme pour la combustion de différents combustibles avec de l'oxygène. Figure modifiée de : P. Fauchais [42].

I.4.1.2.3. Les types de flammes oxyacétyléniques

Dans une flamme de combustion, trois zones ont été identifiées (cf. Figure 1.28) :

- la zone de mélange des gaz dans la torche ou juste à sa sortie, où l'acétylène et l'oxygène sont mélangés sans réaction chimique,
- la zone primaire où le combustible réagit chimiquement avec l'oxygène selon la réaction primaire décrite dans l'Équation 31 en produisant la température maximale de la flamme, de l'ordre de 3200 °C,
- la zone secondaire où le monoxyde de carbone et l'hydrogène produits dans la réaction primaire réagissent avec l'oxygène contenu dans l'atmosphère environnante décrit dans l'Équation 32, conduisant à des températures plus faibles que pour la zone primaire, de l'ordre de 2800 °C.

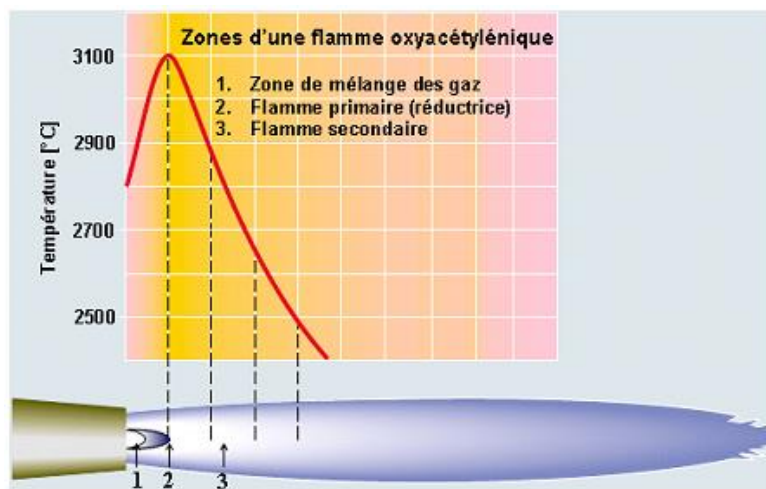


Figure 1.28. Distribution de la température dans chaque zone d'une flamme oxyacétylénique. Figure modifiée de Catalogue LINDE [104].

Selon la proportion combustible/comburant, trois types de flamme peuvent être obtenues (cf. Figure 1.29) :

Une flamme neutre requiert des quantités équimolaires d'oxygène et d'acétylène (2,5 moles d'oxygène pour 1 mole d'acétylène). Elle est caractérisée pour être la plus courte de toutes les flammes, et mais c'est celle qui a la plus haute température (≈ 3200 °C)

- une flamme neutre requiert des quantités équimolaires d'oxygène et d'acétylène (2,5 moles d'oxygène pour 1 mole d'acétylène). Elle est caractérisée pour être la plus courte de toutes les flammes mais c'est celle qui a la plus haute température (≈ 3200 °C).
- une flamme oxydante dans laquelle la température est inférieure à celle d'une flamme neutre, mais dont la zone primaire (la plus chaude) est plus longue que dans la flamme neutre permettant un temps de séjour des particules dans la zone la plus chaude plus long, favorisant leur fusion et augmentant la compacité structurale du revêtement final [38]. La température dépend de la quantité d'oxygène en excès.
- une flamme réductrice donne une température de la flamme légèrement plus basse (≈ 3050 °C) à cause de la déficience en oxygène qui libère des particules de carbone et rend la flamme de couleur jaunâtre.

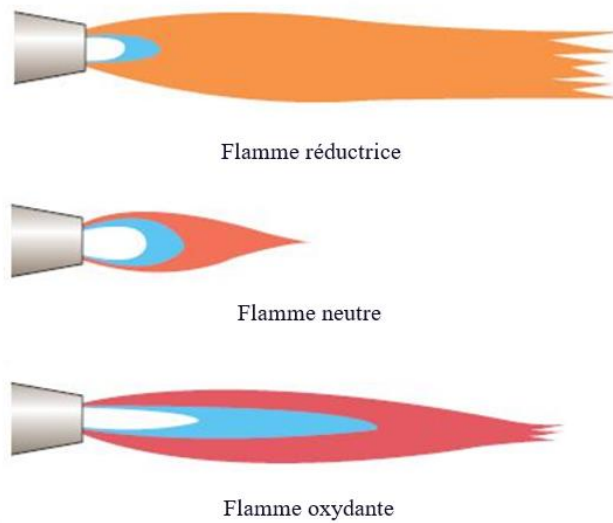


Figure 1. 29. Types de flammes [38].

L'importance du type de flamme de combustion sur la porosité et sur la microstructure des revêtements a été mise en évidence [103, 105]. La faible porosité dans la structure des dépôts augmente leur résistance à l'usure.

La capacité de la projection thermique par plasma à pression atmosphérique à obtenir des dépôts denses, ainsi que la flexibilité et le faible coût de la projection par flamme permettent d'envisager ces techniques comme des options pour revêtir des réfractaires céramiques et des alliages métalliques afin d'améliorer leur performance contre l'usure.

I.4.2. L'électrofusion pour élaborer les réfractaires à échelle submillimétrique

Les produits réfractaires peuvent être fabriqués à partir de techniques de frittage à haute température ou par électrofusion. Avec cette dernière technique, les matériaux céramiques sont fondus à l'aide d'un courant électrique et coulés dans des moules ayant la taille et la forme souhaitées [80, 98, 106-108].

Le procédé pour la fabrication des réfractaires électrofondus peut être décrit de manière générale par trois étapes :

- la fusion des matières premières de grande pureté (silice, alumine, zircon, calcaire, oxyde de chrome et magnésie) dans un four à arc électrique à des températures entre 1900 et 2500 °C [106],
- le moulage des oxydes liquides dans des moules isolants,
- et le refroidissement lent et contrôlé afin de limiter le développement de contraintes internes dans les blocs coulés de grandes dimensions (typiquement de 1 à 2 m de haut), mais aussi dans le but de minimiser les quantités de phase vitreuse et permettre la cristallisation. Cette troisième étape peut durer plusieurs jours voire des semaines.

Comme il a été décrit préalablement, les réfractaires électrofondus ont une structure de haute compacité et sont constitués principalement de grains cristallins micrométriques et

millimétriques, accompagnés dans certains cas de zones vitreuses et possédant une porosité micrométrique inférieure à 3 % en volume [98, 109].

I.5. Les matériaux résistants à haute température

Le travail de recherche au cours de cette thèse porte sur l'étude du comportement tribologique à haute température de revêtements céramiques déposés sur un réfractaire silico-alumineux pressé et fritté et sur un substrat d'inconel. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur des réfractaires électrofondus. Aussi une description générale de ces matériaux est présentée dans ce paragraphe.

I.5.1. Les réfractaires céramiques

Les réfractaires sont par nature des matériaux résistants thermiquement et généralement exposés à des contraintes mécaniques ainsi qu'à des environnements chimiques agressifs par contact avec des solides, des liquides et/ou des gaz à hautes températures. Ces matériaux sont utilisés pour la production du fer, de l'aluminium, de l'acier, du verre et du ciment, entre autres [80, 110]. Les réfractaires sont classés selon la méthode de fabrication, la géométrie des pièces fabriquées et la composition chimique. La Figure 1.30 présente une classification de ces matériaux.

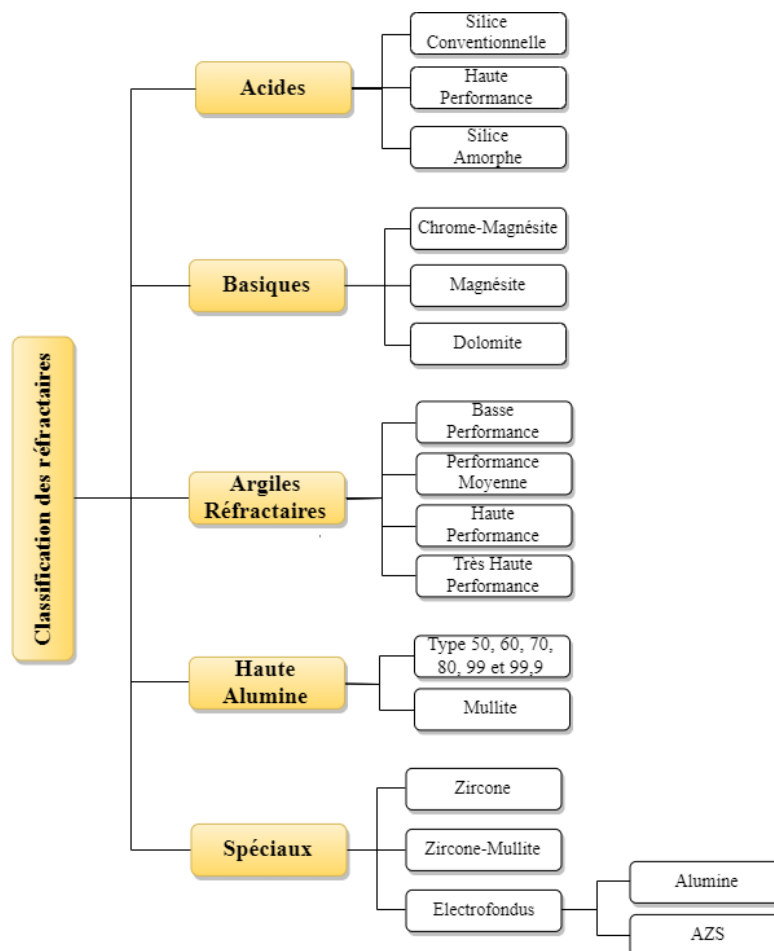


Figure 1. 30 . Classification des réfractaires selon H. Walker [106].

I.5.1.1. Les réfractaires silico-alumineux pressés et frittés

L'alumine et la silice sont les principaux composants des réfractaires silico-alumineux qui présentent en conséquence les propriétés de ces deux matériaux selon leurs proportions chimiques. Les réfractaires les plus connus sont l'argile réfractaire (*en Anglais : Fire-Clay*) et les réfractaires à haute teneur en alumine (*en Anglais : High-Alumina*) [80, 106]. Les réfractaires d'argile sont définis comme des réfractaires contenant 18 à 44 % d'alumine et 50 à 80 % de silice [106]. Ils sont classés selon leur performance :

- basse performance (*en Anglais : Low-Duty*) dont leur contenu typique d' Al_2O_3 est proche de 25 % massique,
- performance moyenne (*en Anglais : Medium-Duty*) dont leur contenu typique d' Al_2O_3 est de l'ordre de 30 % massique,
- haute performance (*en Anglais : High-Duty*) dont le contenu typique d' Al_2O_3 est voisin de 37 % massique,
- et très haute performance (*en Anglais : Super-Duty*) dont leur contenu typique d' Al_2O_3 est proche de 42 % massique [80].

Ces réfractaires présentent des densités entre 2,0 et 2,3 g/cm^3 et des taux de porosités de 10 à 25 % volumique, ainsi que des modules de rupture entre 4 et 20 MPa selon les compositions spécifiques [80].

D'autre part, les réfractaires à haute teneur d'alumine sont définies comme des réfractaires dont le taux d' Al_2O_3 est supérieur à 47,5 % [106]. Ils sont classés selon leur pourcentage par exemple le type 50 (50 class) contient 50 % d'alumine d' Al_2O_3 en masse. La mullite, est l'un de ces types et contient entre 70 et 75 % d'alumine [80]. Ces réfractaires peuvent présenter des taux de porosités entre 10 et 20 % en volume pour des densités comprises entre 2,3 et 3,2 g/cm^3 ainsi que des modules de rupture entre 7 et 31 MPa selon leur composition [80].

Dans cette thèse, un réfractaire silico-alumineux classé comme Super-Duty a été utilisé comme substrat pour déposer les revêtements.

I.5.1.2. Les réfractaires électrofondus

Les réfractaires électrofondus peuvent être classés en cinq groupes en fonction de leur composition chimique, l'alumine, l'alumine-zircone-silice (AZS), la magnésite-chrome, la zircone et la spinelle. La zircone est un bon réfractaire et possède une haute résistance au choc thermique [106]. Les avantages et qualité des réfractaires électrofondus sont leur capacité à contenir des matériaux fondus grâce à sa faible porosité non connectée, propriété inhérente au procédé d'électrofusion [106]. L'absence de porosité ouverte permet à ces matériaux de résister à la corrosion et à l'infiltration. Cependant, son principal inconvénient est la sensibilité aux fluctuations thermiques, qui peuvent provoquer des fissures, ce qui justifie l'utilisation de la zircone, car celui-ci donne la résistance aux chocs thermiques. D'autre part, la résistance chimique de ces matériaux réfractaires lorsqu'ils sont en contact direct avec des matériaux fondus très agressifs comme le verre, le ciment, l'aluminium, ou le fer, a été attribuée à des phases cristallines stables dans ces matériaux (ZrO_2 -t, Al_2O_3 - α et $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ /mullite), ainsi que de sa faible porosité (<1 % en volume) [80, 106]. Dans cette thèse, un réfractaire électrofondu d'alumine et un réfractaire d'alumine-zircone-silice, ont été utilisés comme matériaux à échelle submillimétrique et comme matériaux de référence.

I.5.2. Les alliages d'Inconel

L'inconel est un alliage à base de Ni-Cr classé comme un superalliage en raison de sa résistance à une large gamme d'atmosphères corrosives en présentant des hautes propriétés mécaniques et un faible fluage à températures élevées [10]. Son intervalle de travail va des températures cryogéniques ($\approx -45\text{ °C}$) à des températures proches de 650 °C . Pour ses propriétés, cet alliage est largement utilisé dans les industries telles que l'aérospatiale, l'automobile et le naval [10]. Lorsque cet alliage est chauffé, une couche d'oxyde épaisse, stable et passif est formée afin de protéger la surface contre toute attaque chimique. En raison de leur résistance à une large gamme d'atmosphères et de leurs applications, ces alliages sont classés selon leur composition chimique (cf. Tableau 1.2).

Tableau 1. 2. Principaux types d'inconel [10].

Types d'Inconel	Éléments chimiques (% massique)						
	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	Co	Autres*
600	72,0	14,0 - 17,0	6,0 - 10,0	-----	-----	-----	Balance
617	44,2 - 56,0	20,0 - 24,0	3,0	8,0 - 10,0	-----	10,0 - 15,0	Balance
625	58,0	20,0 - 23,0	5,0	8,0 - 10,0	3,15 - 4,15	1,0	Balance
690	59,5	30,0	9,2	-----	-----	-----	Balance
718	50,0 - 55,0	17,0 - 21,0	Balance	2,8 - 3,3	4,7 - 5,5	1,0	Balance
X-750	70,0	14,0 - 17,0	5,0 - 9,0	-----	0,7 - 1,2	1,0	Balance

* correspond aux éléments chimiques: Mn, Cu, Al, Ti, Si, C, S, P et B

Dans cette thèse, un alliage d'inconel 718 a été aussi utilisé comme substrat pour déposer les revêtements.

I.6. État de l'art de la tribologie à haute température des matériaux céramiques

La résistance à l'usure des matériaux céramiques en présence d'un contact glissant a été largement étudiée à température ambiante. A haute température, des céramiques en volume ont été étudiées jusqu'à 1000 °C et des dépôts céramiques jusqu'à 800 °C , et plus précisément l'effet de leur structure sur la tribologie pour l'alumine-titane [87, 111]. Cependant, peu d'information est disponible sur la tribologie des revêtements de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et mullite à des températures supérieures à 800 °C . Les travaux présentés ci-dessous tentent d'expliquer le comportement tribologique de matériaux céramiques à des températures entre 25 et 1000 °C d'intérêt dans cette étude.

X. Dong, *et al.* [36] ont analysé le comportement tribologique de cylindres d'alumine (diamètre : 19 mm et épaisseur : 3 mm) dans des conditions de contact glissant non lubrifié avec une bille d'alumine en faisant varier à la fois la température de la plaque et la charge appliquée sur la

bille. Ils ont constaté 4 zones de transitions selon le coefficient de frottement et le taux d'usure (cf. Figure 1.31). La région I, à basse température ($T < 200\text{ °C}$) et la région III à haute température ($T > 800\text{ °C}$), présente une usure faible caractéristique d'un flux plastique, avec un coefficient de frottement d'environ 0,40 indépendant de la charge de contact et un taux d'usure de l'ordre de $10^{-6}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Les zones II et IV, aux températures intermédiaires ($200\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$), sont identifiées selon la charge. À faibles charges ($< 20\text{ N}$), une légère usure est produite en raison du flux plastique et du labourage ; le coefficient de frottement est voisin de 0,60. A charges élevées ($> 20\text{ N}$), une fracture intergranulaire entraîne une forte usure ($> 10^{-4}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) et le coefficient de frottement augmente jusqu'à 0,85. Dans la région III, à haute température ($T > 800\text{ °C}$) (cf. Figure 1.31), l'usure est régie par la présence sur la piste d'usure d'une couche riche en silicium formée par diffusion du SiO_2 provenant de l'échantillon et de la bille, ainsi que par le flux plastique des phases aux joints des grains, en réduisant le coefficient de frottement à 0,40 et avec un taux d'usure de l'ordre de $10^{-6}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$.

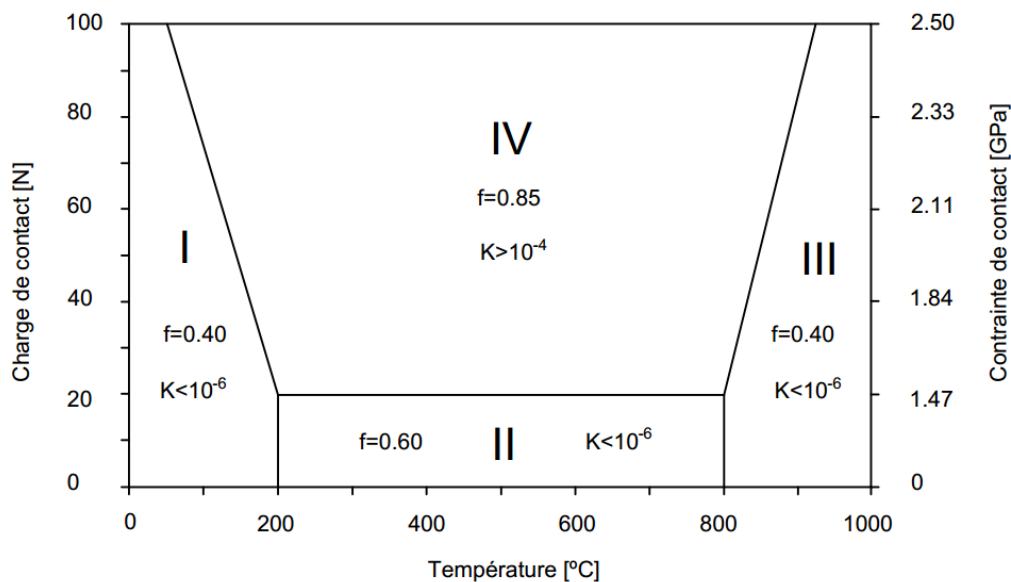


Figure 1. 31. Diagramme de transition de l'usure pour l'alumine montrant quatre régions distinctes selon le coefficient de frottement (f) et le taux d'usure (K). Figure modifiée de X. Dong, *et al.* [36].

T. Senda, *et al.* [86], ont étudié le comportement tribologique de plaques d'alumine avec trois tailles de grains différentes, en contact glissant avec un anneau d' Al_2O_3 , de la température ambiante à 1000 °C . Les résultats montrent que le coefficient de frottement diminue notablement lorsque la température augmente (cf. Figure 1.32 a), ce qui a été attribué à une transition d'usure par déformation fragile à ductile. En revanche, le coefficient de frottement ne dépend que faiblement de la taille des grains (cf. Figure 1.32 b). L'usure produite par déformation fragile a été identifiée aux températures $< 700\text{ °C}$ et est causée par des microfractures intergranulaires, tandis que l'usure par déformation ductile, mise en évidence aux températures $> 700\text{ °C}$, est due à la formation d'une couche mince de grains fins formée par recristallisation dynamique qui protège les matériaux.

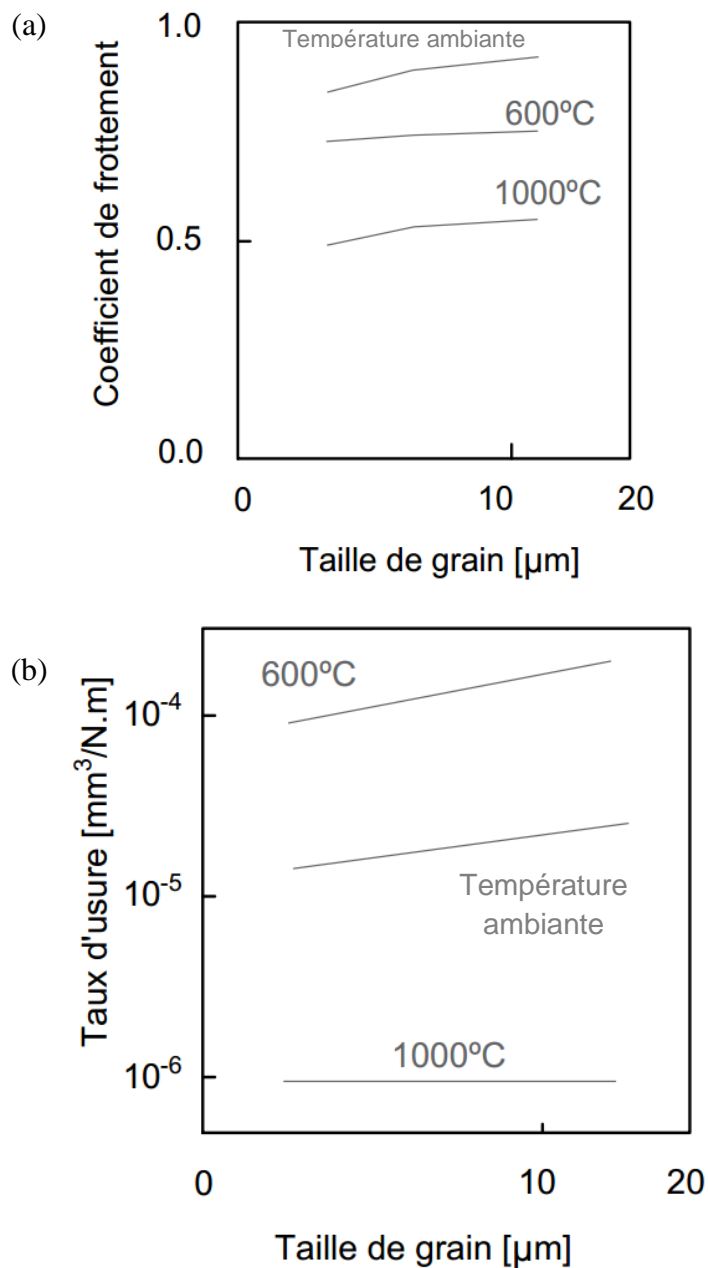


Figure 1.32. Effet de la taille de grain et de la température sur : a) coefficient de frottement et b) taux d'usure. Figure modifiée de T. Senda, *et al.* [86].

Y. Xu, *et al.* [112] ont élaboré des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ par pulvérisation cathodique magnétron sur un alliage $\gamma\text{-TiAl}$ et la performance contre l'usure à des températures élevées des revêtements a été comparée avec celle du substrat. Ainsi, ils ont réalisé une série d'essais d'usure de type bille sur disque à des températures de 20, 300 et 500 °C, sous contact glissant en utilisant comme contre-corps une bille de Si_3N_4 . Dans ces conditions, le taux d'usure (cf. Figure 1.33 a) et le coefficient de frottement des revêtements (cf. Figure 1.33 b) sont beaucoup plus faibles que ceux du substrat de $\text{TiAl-}\gamma$ à températures élevées. Ce comportement est principalement dû à la dureté et au module d'élasticité supérieurs (cf. Figure 1.33 c) à ceux du

substrat, ainsi qu'à une couche d'autolubrification produite par des particules d' Al_2O_3 détachées du revêtement.

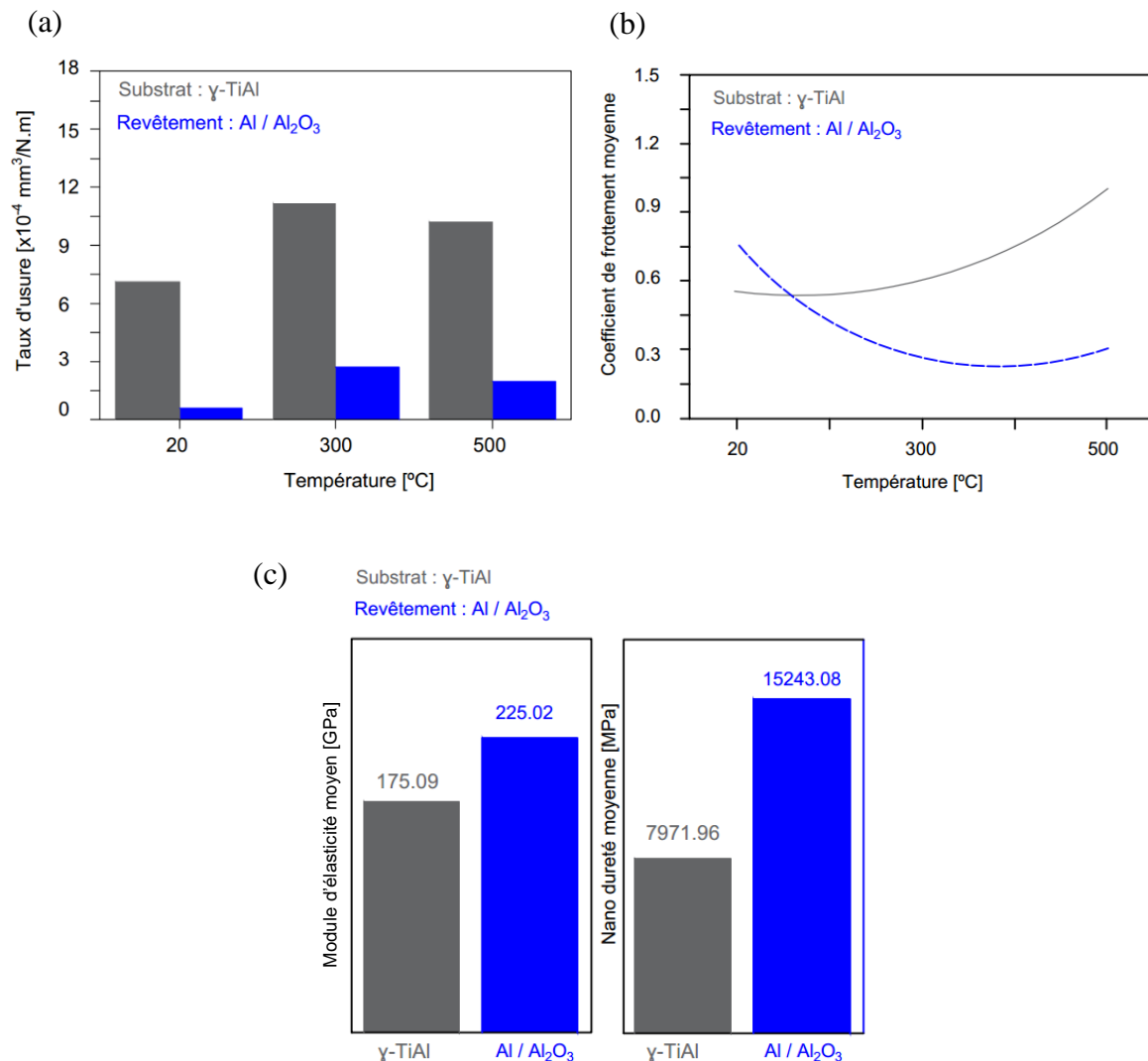


Figure 1.33. Propriétés des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ en fonction de la température : a) taux d'usure, b) coefficient de frottement et c) propriétés mécaniques. Figure modifiée de : Y. Xu, *et al.* [112].

C. S. Yust, *et al.* [32] ont réalisé des essais d'usure par glissement sur plusieurs couples de céramiques ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{PSZ}$) en utilisant un essai du type bille sur disque à des températures de 20, 205 et 425 °C. L'usure développée par la plupart des couples a été de modérée à sévère sans aucune tendance particulière (cf. Figures 1.34 a-b), avec des coefficients de frottement allant de 0,7 à 1,0. Une usure légère a été observée sur des essais à température ambiante sur le couple PSZ / PSZ , seule condition pour laquelle l'usure n'a pas été mesurable. Tous les autres couples évalués ont montré un taux d'usure faible pour ceux dont le flux plastique a été produit, et un taux d'usure sévère pour ceux dont l'élimination du matériau par fracture fragile a été identifiée.

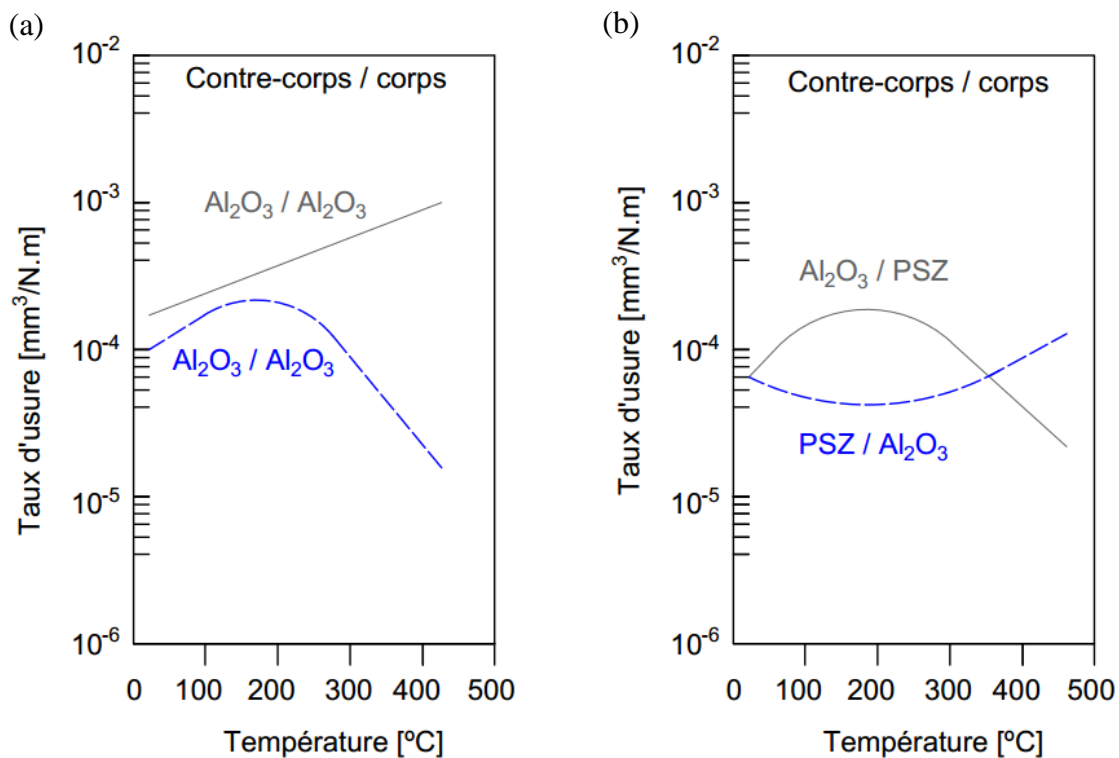


Figure 1. 34. Taux d'usure en fonction de la température des revêtements en : a) alumine et b) PSZ avec un contre-corps d'alumine. Figure modifiée de C.S. Yust, *et al.* [32]

G. W. Stachowiak, *et al.* [35] ont étudié le comportement tribologique des céramiques à base de zircon (PSZ et TZP) en contact glissant de type pion/disque avec le même matériau comme contre corps à des températures allant jusqu'à 400 $^{\circ}\text{C}$. Ils ont constaté que la température influençait le frottement et les caractéristiques d'usure des couples de matériaux testés, donnant comme résultats des coefficients de frottement allant de 0,5 à 0,7 avec une tendance à augmenter aux températures élevées (cf. Figure 1.35 a). Quant au taux d'usure pour les céramiques de type PSZ, initialement, il augmente, atteignant un maximum aux environs de 200 $^{\circ}\text{C}$, puis diminue pour atteindre sa plus faible valeur à 400 $^{\circ}\text{C}$. Pour des céramiques TZP, initialement le taux d'usure diminue, atteignant un minimum vers 200 $^{\circ}\text{C}$, puis augmente légèrement. Cela s'explique par la transformation de phases qui s'est produite dans ces céramiques entre 200 et 300 $^{\circ}\text{C}$ de $\text{ZrO}_2\text{-m}$ à $\text{ZrO}_2\text{-t}$, ce qui modifie la performance tribologique. La température critique à laquelle le taux d'usure change diminue avec l'augmentation de la vitesse de glissement (cf. Figure 1.35 b).

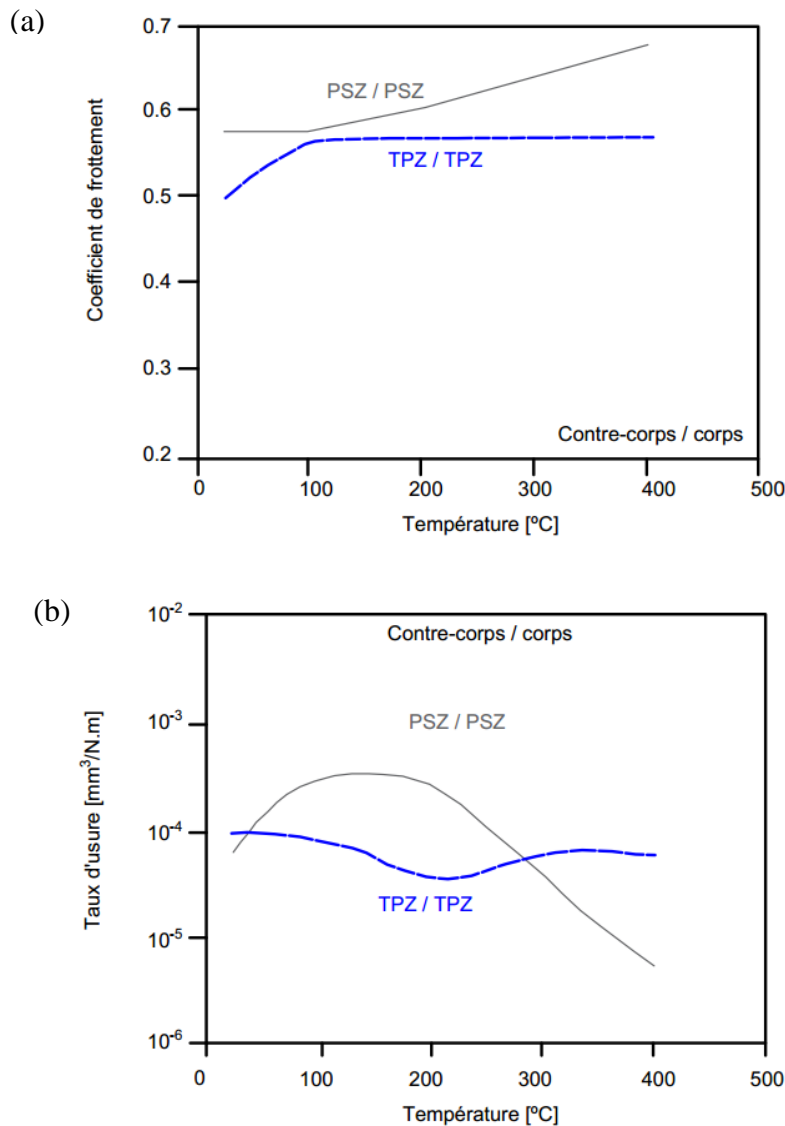


Figure 1. 35. Courbes d'usure en fonction de la température : a) coefficient de frottement et b) taux d'usure. Figure modifiée de G. W. Stachowiak, *et al.* [35].

T. Senda, *et al.* [113], ont aussi étudié le frottement et l'usure de deux sortes de mullite (M1 et M2), par contact glissant avec un anneau d'alumine, de la température ambiante à 1000 °C. L'échantillon M1 a été préparé à partir de matières premières naturelles, montrant une quantité considérable d'impuretés et plusieurs phases vitreuses formées dans les joints de grains, tandis que l'échantillon M2 a été préparé avec la méthode sol-gel, en obtenant de la mullite très pure et dense. Pour la mullite M1, le changement du coefficient de frottement et la variation du taux d'usure en fonction de la température n'a pas été clairement mis évidence. Pour l'échantillon de mullite M2, des variations importantes du coefficient de frottement et du taux d'usure (cf. Figures 1.36 a-b) ont pu être observées, ce qui a été attribué aux différences du comportement mécanique et à la quantité de verre de chaque échantillon. De plus, à

température ambiante, les auteurs ont reporté une usure par déformation fragile, alors qu'à haute température (> 800 °C), une couche formée par des grains très fins et déformés plastiquement a été observée. Cette couche a été attribuée à une recristallisation dynamique pendant le glissement à hautes températures. D'autre part, les auteurs ont montré une certaine corrélation entre l'usure et la ténacité à la fracture, mais aucune corrélation entre l'usure et la dureté des échantillons de mullite.

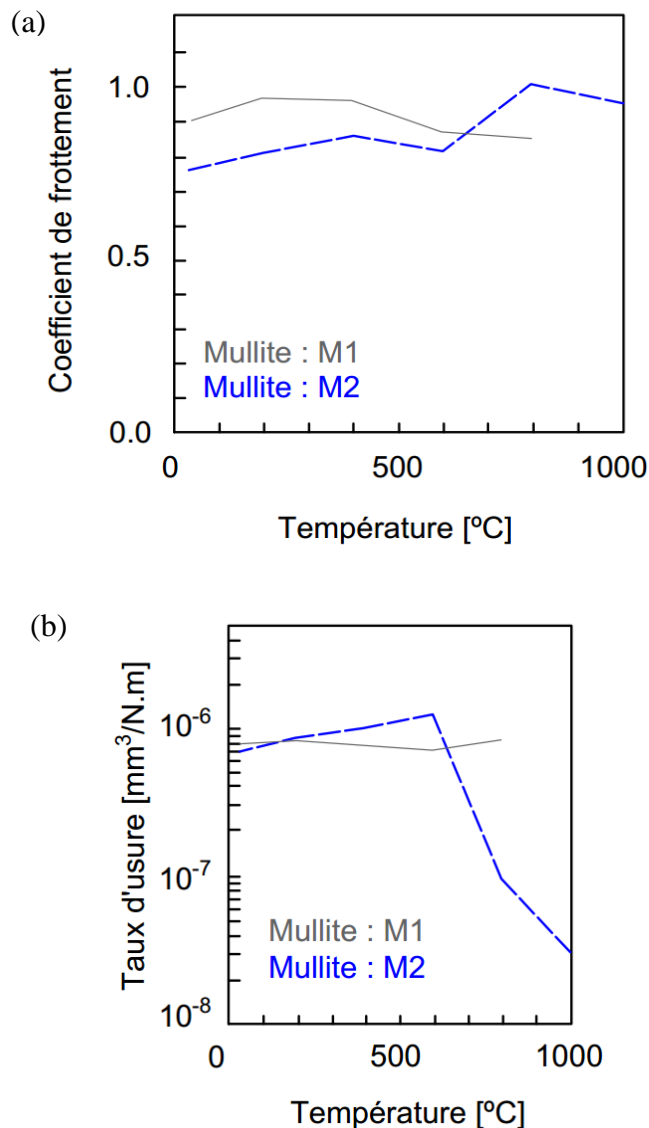


Figure 1. 36. Courbes tribologiques de dépôt de mullite en fonction de la température: a) coefficient de frottement et b) taux d'usure. Figure modifiée de T. Senda, *et al.* [113].

Y. An, *et al.* [37] ont élaboré des revêtements de mullite sur des substrats métalliques en utilisant la projection plasma à pression atmosphérique à partir de poudres d'andalousite séchées par pulvérisation. Ensuite, les revêtements de mullite ont été soumis à un traitement thermique pour recristalliser la phase amorphe présente dans ces revêtements. Par la suite, les propriétés tribologiques des revêtements ont été étudiées par contact glissant avec une bille de Si₃N₄ de 200 à 800 °C. Il a été constaté, que le taux d'usure (cf. Figure 1.37 a) et le coefficient de frottement (cf. Figure 1.37 b) augmentent avec la température. Les principaux

mécanismes d'usure indiqués par les auteurs sont l'abrasion, la fracture fragile et l'arrachement des lamelles, avec un taux d'usure de l'ordre de $10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, et un coefficient de frottement de 0,82 à 200 °C à 1,12 à 800 °C, à cette température l'usure est la plus sévère.

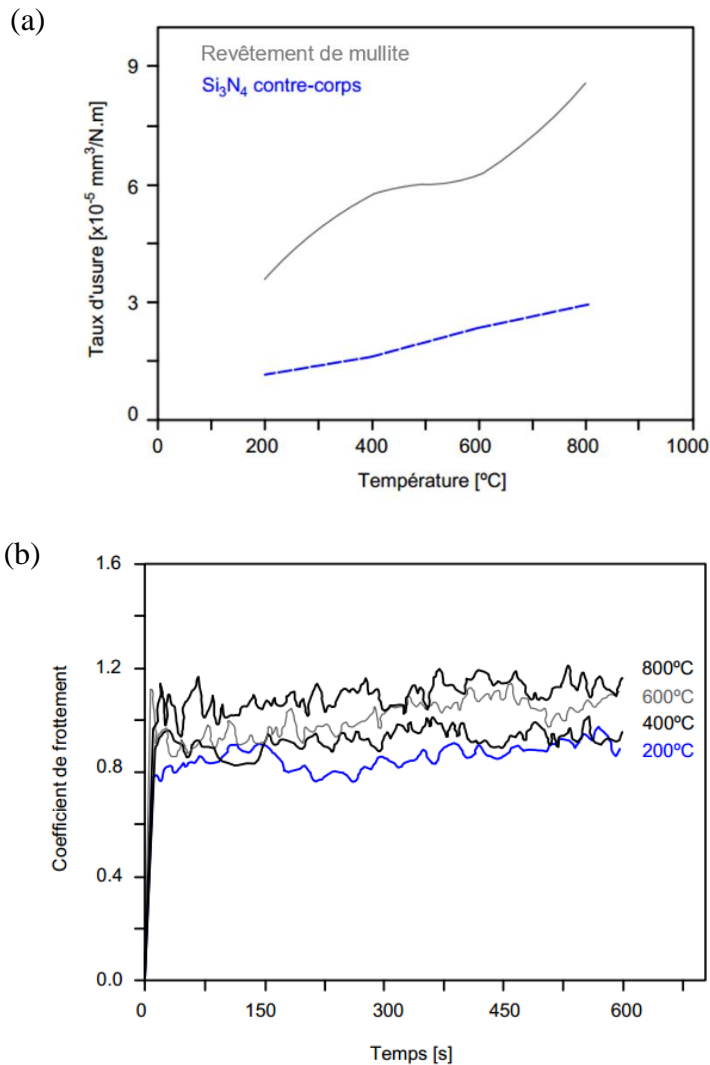


Figure 1. 37. Performance tribologique en fonction de la température de revêtements de mullite : a) taux d'usure et b) coefficient de frottement. Figure modifiée de Y. An, *et al.* [37].

Finalement, le récapitulatif des principales caractéristiques, propriétés et conditions d'essai, utilisés par les auteurs pour les travaux mentionnés dans ce paragraphe sont présentés dans le [Tableau 1.3](#).

Tableau 1. 3. Principaux travaux réalisés sur la tribologie à haute température de matériaux céramiques à différentes échelles et avec différentes configurations.

Description	Y. Xu, <i>et al.</i> [112]	Y. An, <i>et al.</i> [37]	C. S. Yust, <i>et al.</i> [32]	C. S. Yust, <i>et al.</i> [32]
Type d'essai	Bille – Disque	Bille – Disque	Bille – Disque	Bille – Disque
Configuration	Revêtement	Revêtement	Volume	Volume
Corps / Contre-corps	Al ₂ O ₃ / Si ₃ N ₄	Mullite / Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	PSZ / Al ₂ O ₃
Température [°C]	500	800	425	425
Charge [N] / Pression [MPa]	3,3 / ----	20 / ----	9 / ----	9 / ----
Temps [h]	0,25	1,6	2	2
Vitesse [m/s]	-----	-----	0,3	0,3
Distance de glissement [m]	-----	-----	-----	-----
Porosité [%]	-----	12,3 – 13,3	1,0 – 2,0	0,3 – 1,9
Dureté [GPa]	15,2	5,7 – 5,9	17,0	11,0
Module d'élasticité [GPa]	225,2	-----	350	205
Ténacité [MPa.m ^{-1/2}]	-----	-----	4,8	8,0 -15,0
Densité [g/cm ³]	-----	2,6 – 2,7	3,9	5,7
Taille des grains [µm]	-----	-----	5,0 – 10,0	40,0 – 60,0
Coefficient de frottement	0,30 – 0,75	1,00 -1,20	0,97 – 1,05	0,99 – 1,05
Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	3,0×10 ⁻⁵	9,0×10 ⁻⁵	1,0×10 ⁻⁵	1,0×10 ⁻⁴
Type d'usure	Abrasive	Fracture fragile	Fracture fragile	Fracture fragile



Description	T. Senda, <i>et al.</i> [86]	T. Senda, <i>et al.</i> [113]	X. Dong, <i>et al.</i> [36]	G. W. Stachowiak, <i>et al.</i> [35]
Type d'essai	Plaque – Anneau	Plaque – Anneau	Bille – Disque	Pion – Disque
Configuration	Volume	Volume	Volume	Volume
Corps / Contre-corps	Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Mullite / Mullite	Al ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	PSZ / PSZ
Température [°C]	1000	1000	1000	400
Charge [N] / Pression [MPa]	---- / 0,8	---- / 0,4	100 / ----	3,7 / ----
Temps [h]	-----	-----	2	-----
Vitesse [m/s]	0,2	0,2	0,0014	0,1
Distance de glissement [m]	1000	500	-----	1000
Porosité [%]	2,5 - 5,0	-----	0,2	-----
Dureté [GPa]	16,7 -18,2	5,0 – 9,0	15,0	10,4
Module d'élasticité [GPa]	-----	140 – 210	345	-----
Ténacité [MPa.m ^{-1/2}]	-----	1,5 – 4,0	3,2	-----
Densité [g/cm ³]	3,79 – 3,89	2,63 – 3,15	-----	5,8
Taille des grains [µm]	3,4 – 11,6	-----	3,0	0,5
Coefficient de frottement	0,5 – 1,0	0,8 – 1,0	0,30 – 0,90	0,61 – 0,74
Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	1,0×10 ⁻⁶	1,0×10 ⁻⁷	-----	5,5×10 ⁻⁶
Type d'usure	Fracture ductile	Fracture ductile	Abrasive	Abrasive

Description	A. Rico, <i>et al.</i> [114]	X. Lin, <i>et al.</i> [87]	V. V. Narulkar, <i>et al.</i> [111]
Type d'essai	Pion - Disque	Pion - Disque	Bille -Disque
Configuration	Revêtement	Revêtement	Revêtement
Corps / Contre-corps	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ / Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ / Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ / Si ₃ N ₄
Température [°C]	500	600	600
Charge [N]	---- / 65	5 / ----	5 / ----
Temps [h]	-----	-----	-----
Vitesse [m/s]	0,1	0,1	0,1
Distance de glissement [m]	-----	60	60
Porosité [%]	-----	8,0	8,0
Dureté [GPa]	13,1 – 14,9	8,2	8,0
Module d'élasticité [GPa]	284 - 316	-----	-----
Ténacité [MPa.m ^{-1/2}]	4,7 – 6,1	-----	-----
Densité [g/cm ³]	-----	-----	-----
Taille des grains [µm]	30,0	0,1 – 0,7	0,1 – 0,7
Coefficient de frottement	0,70 – 1,00	0,93 – 0,96	0,85
Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	8,0×10 ⁻¹	2,0×10 ⁻⁵	5,5×10 ⁻⁵
Type d'usure	Fracture ductile	Fracture fragile	Fracture fragile

Note: tous ces auteurs ont évalué plusieurs matériaux dans des conditions d'usure différentes. Dans ce tableau sont résumés les conditions et résultats correspondant aux paramètres d'usure les plus agressifs utilisés par chaque auteur.

À partir de l'analyse de la littérature relative à cette étude, on peut établir les conclusions suivantes.

- L'alumine, la zircone et la mullite sont souvent utilisées pour des applications à haute température.
- L'étude du comportement tribologique à haute température (généralement jusqu'à 1000 °C) des céramiques en volume montre qu'il existe deux principaux mécanismes d'usure : 1) l'usure par déformation fragile, qui est associée à des conditions agressives de frottement (vitesse et charge élevées) provoquant une grande quantité de fissures et un taux d'usure élevé, 2) et l'usure par déformation ductile, qui est produite sous des conditions de glissement modérées (vitesse et charge faibles), entraînant un flux plastique et un déplacement du matériau par détachement, et donc une perte de matériau pouvant former une couche protectrice.
- Une transition d'usure par déformation fragile à ductile ou vice versa peut être produite et affectée par la pureté, la structure et les transformations des phases dans les matériaux.
- Les céramiques en volume qui ont des performances mécaniques élevées à haute température, sont fabriquées en utilisant des traitements thermiques sur de longues périodes, en produisant des matériaux avec une structure et des phases qui peuvent être différentes (en échelle et en quantité), de celles des dépôts épais élaborés par projection thermique (à partir du chauffage des particules céramiques à de très hautes températures durant de courtes périodes), qui sont potentiellement utiles pour protéger de l'usure le substrat pendant une longue période.

En conséquence, il est nécessaire d'étudier la performance tribologique à haute température des dépôts d'alumine, de zircone et de mullite, élaborés par projection thermique afin d'établir s'il existe des différences significatives de la résistance à l'usure par rapport à celle des céramiques en volume, que pourraient être liées à la structure et aux phases qui les constituent.



Chapitre II. La méthodologie expérimentale, les procédés de projection thermique, les tests d'usure et les techniques de caractérisation

II.1. Description générale de la méthodologie

Dans l'objectif de déterminer les mécanismes et la performance d'usure à haute température des matériaux de cette étude, la méthodologie de la recherche adoptée est présentée dans la [Figure 2.1](#).

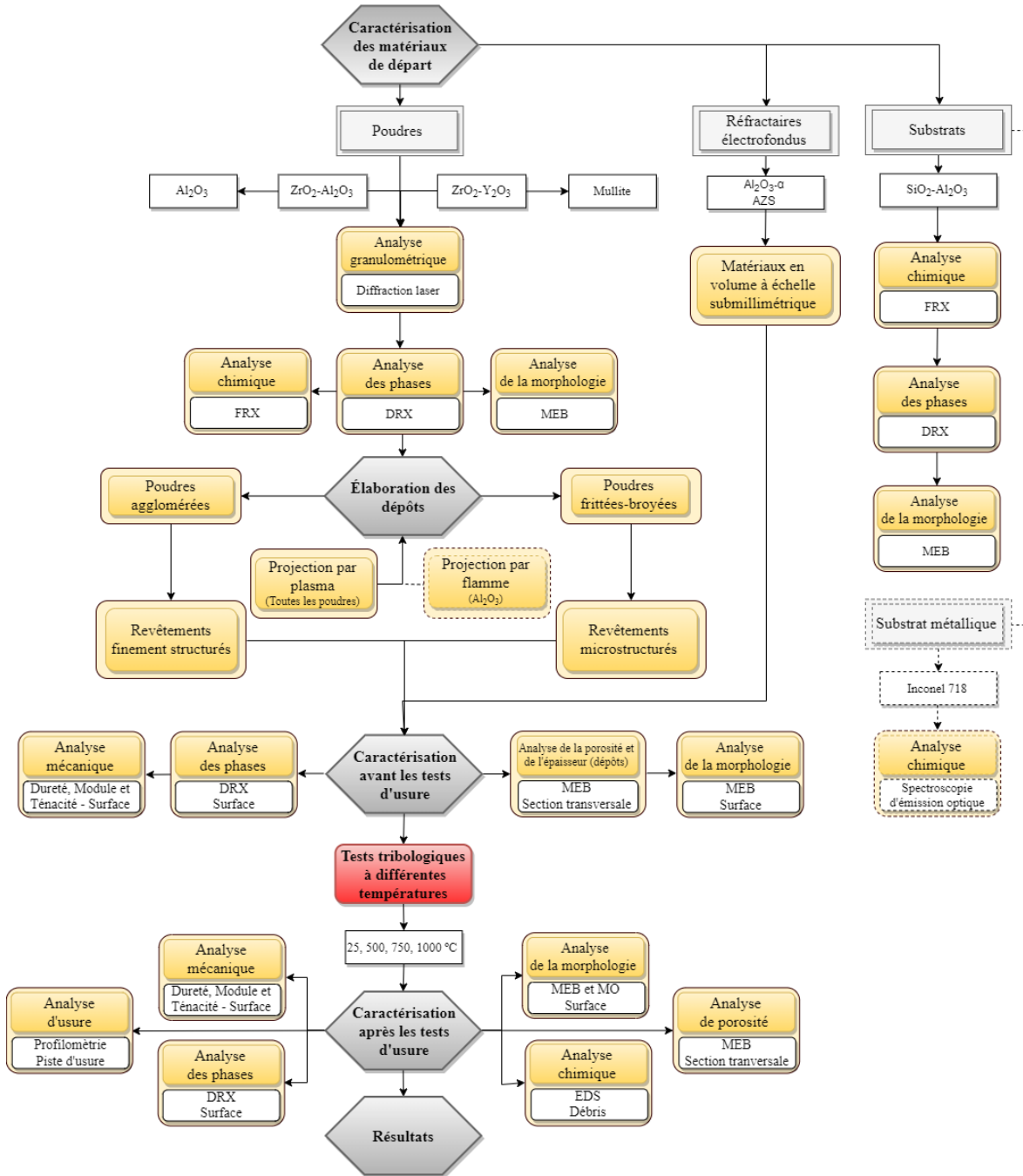


Figure 2. 1. Schéma de la méthodologie expérimentale de cette étude.

II.2. Les procédés et paramètres d'élaboration des dépôts céramiques par projection thermique

Pour cette étude deux techniques d'élaboration des revêtements ont été utilisées, la projection plasma à pression atmosphérique et la projection à la flamme oxyacétylénique. Les procédés et les équipements utilisés sont décrits dans ce paragraphe.

II.2.1. La projection plasma à pression atmosphérique

L'équipement de projection plasma utilisé dans cette étude se compose d'une torche à arc soufflé, d'un système d'injection des poudres, d'un porte-échantillon, d'un système de refroidissement des échantillons, d'un système de contrôle de la température des échantillons et d'un système d'extraction des gaz brûlés (cf. Figure 2.2 a). La torche à plasma est du type Sulzer Metco PTF4™ (cf. Figure 2.2 b), et est composée de deux électrodes (la cathode et l'anode). La tuyère-anode, en cuivre électrolytique, fonctionne comme buse de la torche. La pointe de la cathode est fabriquée d'un alliage de tungstène-thorié (cf. Figure 2.2 c). La torche est refroidie par eau sous pression (≈ 2 MPa) avec un débit d'environ 12 L/min. Le système de refroidissement des échantillons par air comprimé est placé perpendiculairement au porte-échantillon et à une distance d'environ 10 à 15 mm des échantillons. Le débit d'air comprimé permet de contrôler la température de la surface des substrats et des dépôts en construction. Le schéma général du dispositif de projection par plasma est présenté sur la Figure 2.3.

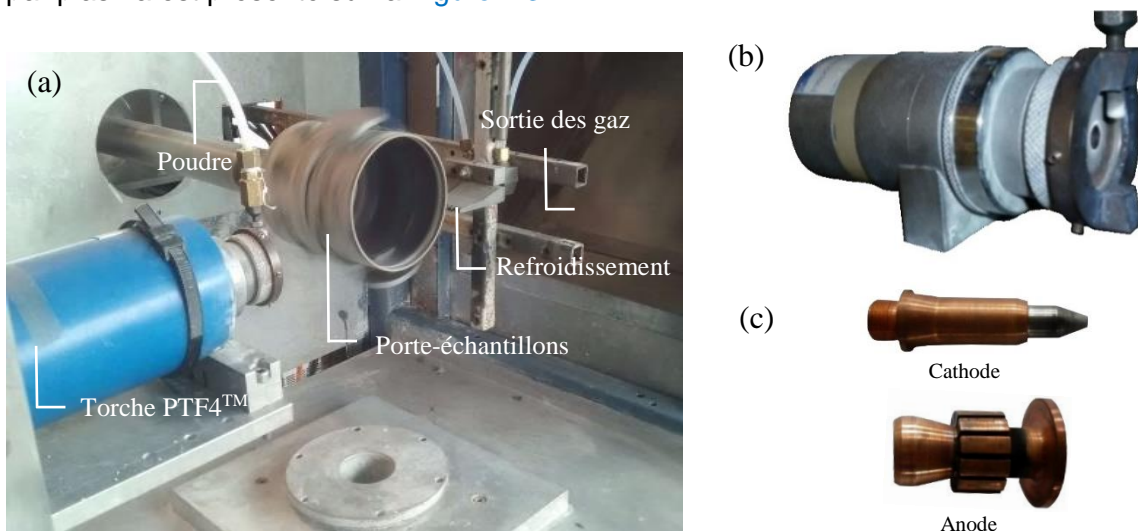


Figure 2. 2. Equipements de projection plasma : a) vue d'ensemble, b) torche Sulzer-Metco PTF4™ et c) électrodes.

Le contrôle des gaz plasmagènes se fait par des débitmètres massiques dans l'armoire de contrôle des gaz, alors que les débits du gaz porteur des poudres et d'air comprimé pour le refroidissement des échantillons sont régulés par des débitmètres à flotteur. L'injection des poudres se fait avec un distributeur de type mécanique à vis sans fin, vers l'injecteur de poudre placé à la sortie de la torche. Les déplacements verticaux et horizontaux de la torche

et, la rotation et la translation du porte échantillon se font à l'aide de moteurs munis de variateurs de vitesse qui permettent des déplacements précis. Le porte-échantillon utilisé est de forme cylindrique avec un diamètre externe de 110 mm et pouvant recevoir 16 substrats. La rotation du porte-échantillon devant le jet plasma (124 RPM) a été ajustée de façon à avoir un recouvrement d'un demi-cordon pour diminuer les contraintes résiduelles, augmenter la cohésion des dépôts et uniformiser l'épaisseur des dépôts.

Les conditions de projection ont été établies à partir des résultats des essais développés préalablement au laboratoire IRCER de l'Université de Limoges, et sont résumées dans le [Tableau 2.1](#). Pour toutes les projections, le diamètre interne de la buse-anode de la torche était de 7 mm, le préchauffage des substrats, à l'aide de la torche à plasma sans les poudres, était de 300 °C. Le gaz porteur utilisé était l'argon avec un débit de 4,5 L/min à 3 bar. La distance de tir était de 100 mm pour tous les essais. Après découpe des substrats céramiques, la rugosité mesurée sur la surface était de Ra = 12 à 16 µm ; pour cette raison, la préparation des échantillons a consisté en un nettoyage à l'éthanol assistée par ultrasons.

Tableau 2. 1. Paramètres de projection par plasma à pression atmosphérique.

Poudre	Débit d'Ar-H ₂ [L/min]	Intensité de courant [A]	Tension [V]	Débit de poudre [g/min]	Temps de projection [min]
Al ₂ O ₃ Agglomérée et frittée CERlikon–Metco 6103™	45 - 15	400	75,3 – 78,5	22 - 26	4
Al ₂ O ₃ Fondue et broyée CERlikon–Metco Amdry 6062™	45 - 15	650	74,1 - 78,9	13 - 19	4
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ Agglomérée et frittée Eutectic–Castolin 25088™	45 - 15	650	73,0 - 76,9	18 - 22	4
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ Fondue et broyée Tosoh TZ-3Y20A™	45 - 15	650	73,7 – 77,4	19 - 24	4
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Agglomérée et frittée H.C. Starck Amperit 827.423™	45 - 15	650	76,3 - 78,3	20 - 26	4
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Fondue et broyée H.C. Starck Amperit 825.1™	45 - 15	650	76,9 - 77,2	20 - 25	4
Mullite Fondue et broyée Medicoat–Medipure 13/14-08™	45 - 15	650	76,4 – 77,2	20 - 25	4

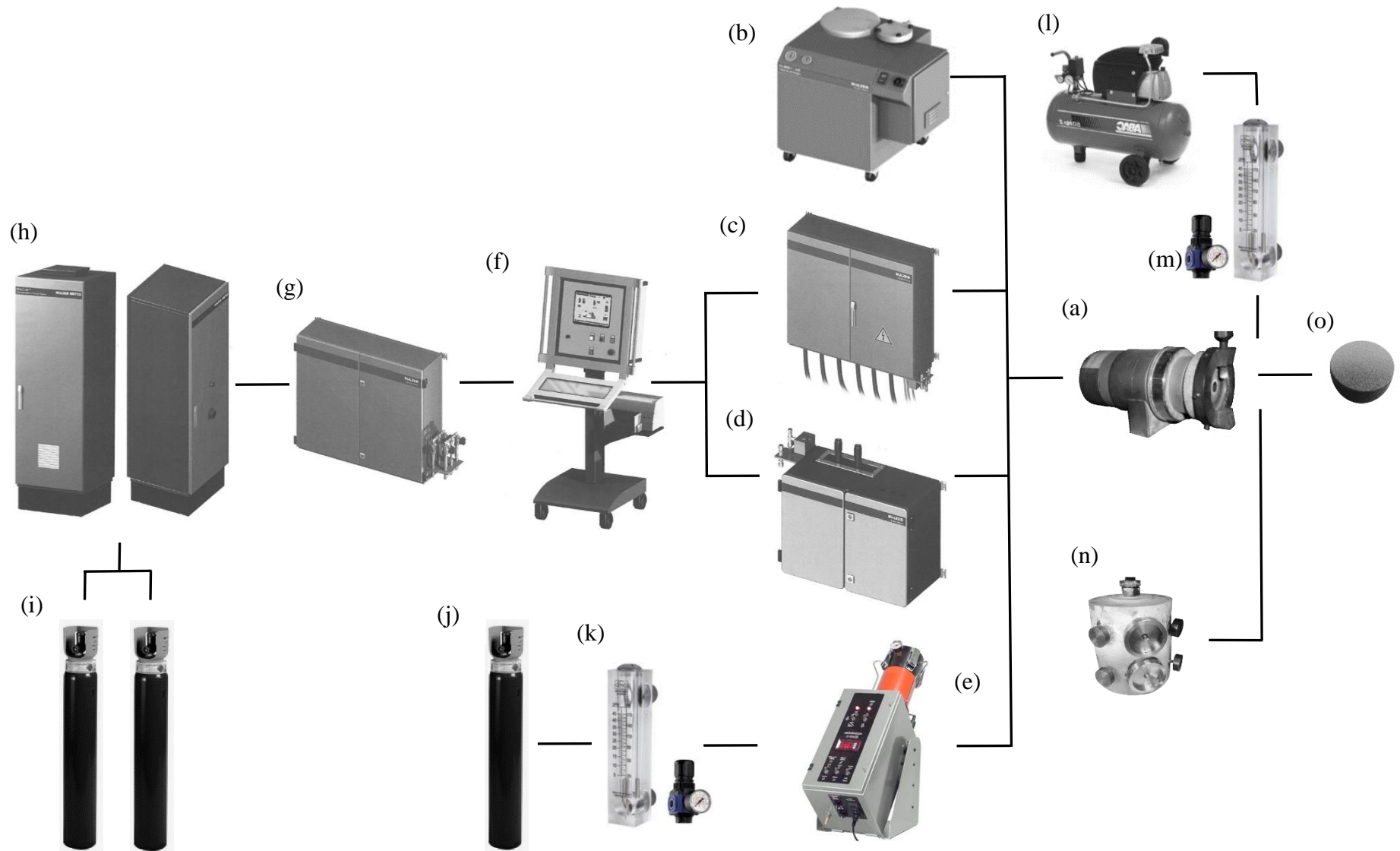


Figure 2. 3. Schéma général du dispositif de projection plasma à pression atmosphérique : a) torche Sulzer-Metco PTF4™, b) circuit d'eau de refroidissement de la torche, c) armoire de contrôle, d) boîtier de surveillance, e) distributeur de poudres, f) pupitre de commandes, g) unité de communication, h) centre de commande du processus et armoire de contrôle de gaz, i) gaz plasmagène (Ar-H₂), j) gaz porteur des poudres, k) débitmètre à flotteur pour le gaz porteur des poudres, l) compresseur d'air pour le refroidissement des échantillons, m) débitmètre à flotteur pour le refroidissement, n) porte-échantillon et o) échantillons.

II.2.2. La projection par flamme oxyacétylénique

Dans le but de comparer les résultats du comportement tribologique à différentes températures des dépôts céramiques réalisés par projection plasma, des dépôts ont été réalisés par projection à la flamme oxyacétylénique. Deux revêtements d'alumine ont été réalisés à partir des poudres Erlikon–Metco 6103™ constitué de particules agglomérées et frittées, et Erlikon–Metco 105SPF™ constitué de particules fondues et broyées, en profitant la capacité de la flamme pour fondre les petites particules dont sont composées ces deux poudres.

Le dispositif de projection par flamme utilisé pour déposer les couches se compose d'un pistolet, d'un système de contrôle des gaz (oxygène et acétylène), d'un système d'alimentation des poudres et d'un système de refroidissement (cf. Figure 2.4 a). Le pistolet Eutectic Castolin Terodyn 2000™ (cf. Figure 2.4 b) est monté sur un système de rail permettant un déplacement vertical par rapport au porte-échantillon. Pour toutes les projections, les substrats ont été préchauffés avec la flamme à 300 °C environ (mesurés avec un pyromètre infrarouge RYTEK MI3™). Les poudres ont été injectées axialement dans le pistolet et projetées avec une buse RL210 en utilisant le roto-jet RPA-3 (cf. Figure 2.4 c), avec une pression d'air de 30 psi pour le refroidissement du dépôt. Les poudres sont alimentées dans la flamme en utilisant un distributeur du type bol vibrant avec 17 L/min d'azote sous 40 psi comme gaz porteur. D'autre part, le contrôle des gaz, tant pour l'oxygène que pour l'acétylène se fait par des débitmètres à flotteur. De la même manière que pour l'élaboration des dépôts par plasma, la rotation du porte-échantillon devant la flamme est contrôlée par des moteurs et variateurs, qui permettent d'uniformiser l'épaisseur des dépôts. Le schéma général du dispositif de projection par flamme est présenté sur la Figure 2.5.

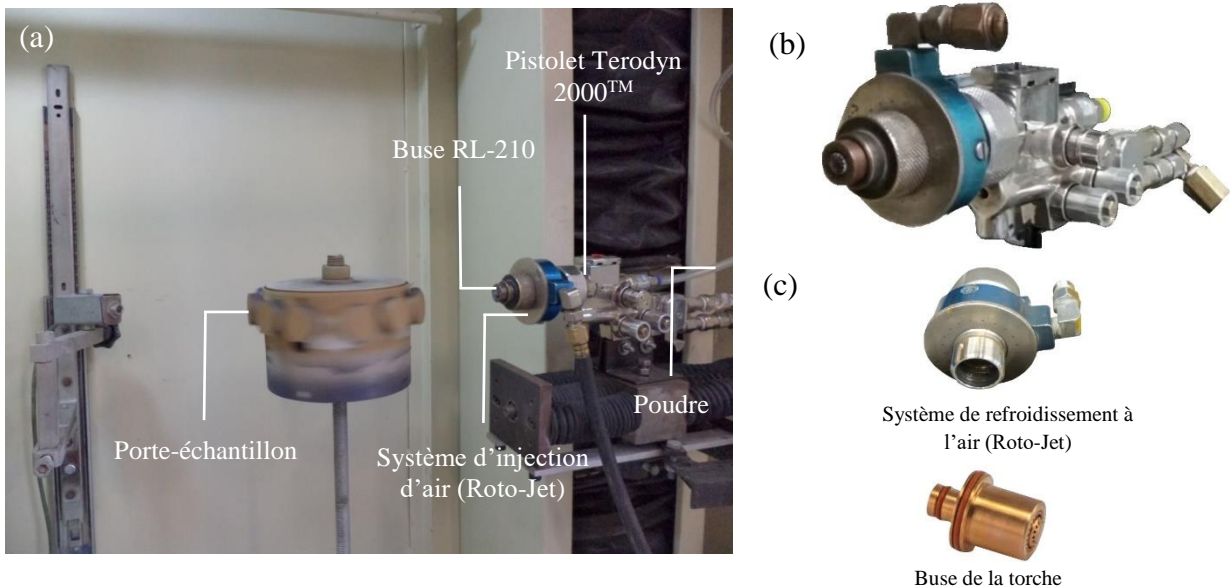


Figure 2. 4. Equipement de projection thermique par flamme : a) ensemble du dispositif, b) pistolet Eutectic - Castolin Terodyn 2000™ et c) système de refroidissement et buse du pistolet.

De la même façon que pour les revêtements faits par plasma, pour ceux faits par flamme, après la découpe des substrats céramiques, la rugosité mesurée de Ra = 12-16 µm a été suffisante comme préparation, et seul un nettoyage à l'éthanol avec les ultrasons a été nécessaire.

Les paramètres de projection ont été établis à partir des résultats des essais faits préalablement au laboratoire GIPIMME-GIMACYR de l'Université d'Antioquia et sont résumés dans le [Tableau 2.2](#).

Tableau 2. 2. Paramètres de projection par flamme oxyacétylénique.

Poudres	Al ₂ O ₃ Agglomérée et frittée CERlikon–Metco 6103™	Al ₂ O ₃ Fondue et broyée CERlikon–Metco 105SPF™
Pression d'O ₂ [psi]	50	
Pression de C ₂ H ₂ [psi]	12	
Pression de N ₂ [psi]	40	
Débit d'O ₂ [L/min]	75	70
Débit de C ₂ H ₂ [L/min]	22	
Débit de N ₂ [L/min]	17	
Débit de poudre [g/min]	9	13
Distance de projection [mm]	90	

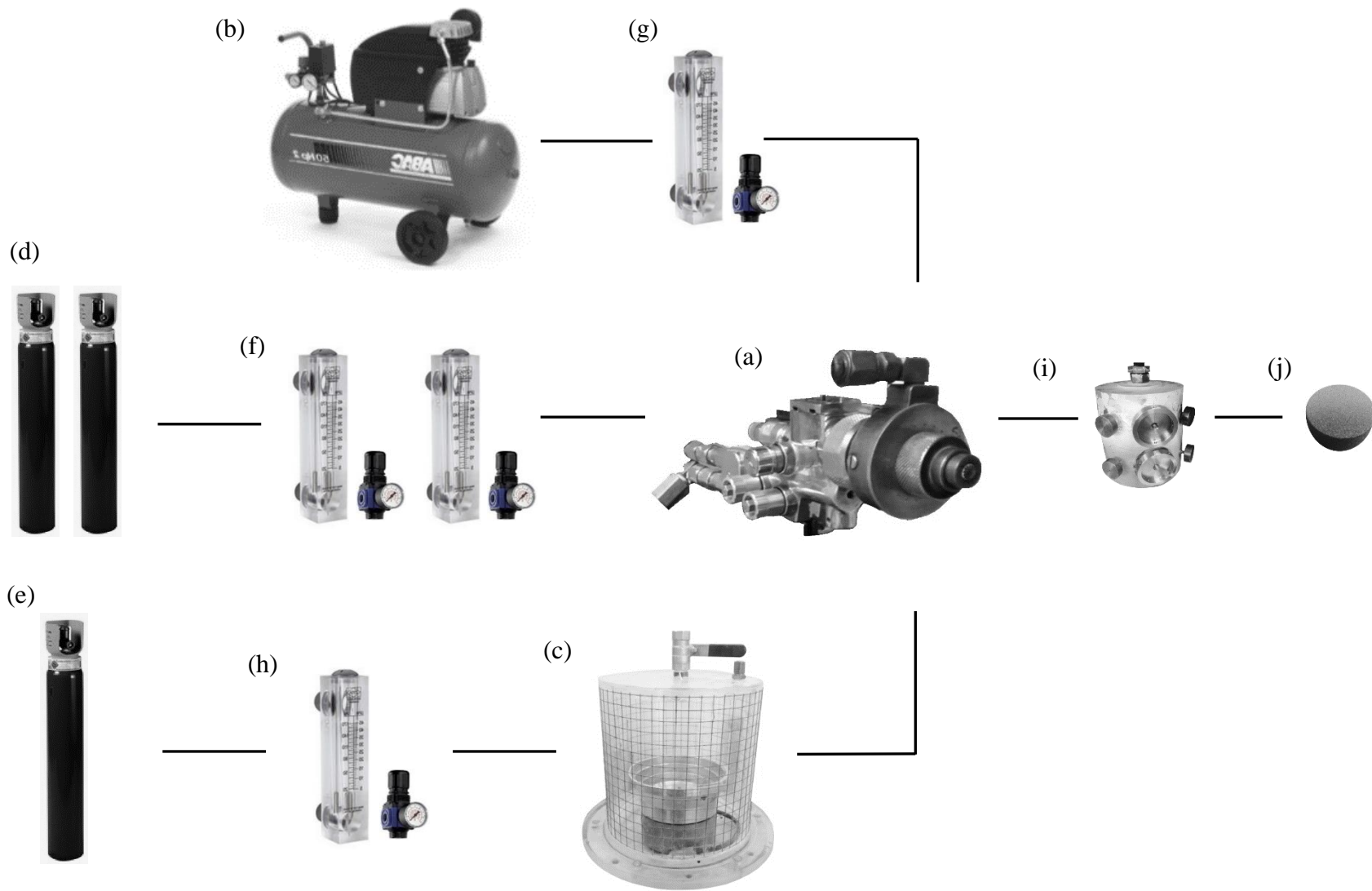


Figure 2. 5. Schéma général du dispositif de projection par flamme oxyacétylénique : a) pistolet Eutectic Castolin Terodyn 2000™, b) compresseur d'air pour le refroidissement, c) distributeur de poudres, d) gaz de combustion ($C_2H_2-O_2$), e) gaz porteur des poudres, f) débitmètre à flotteur et manomètre pour la combustion, g) débitmètre à flotteur et manomètre pour le refroidissement des échantillons. h) débitmètre à flotteur et manomètre pour le gaz porteur de la poudre, i) porte-échantillon et j) échantillons.

II.3. Techniques de caractérisation

Les appareils et leur configuration, ainsi que la description de la préparation des échantillons utilisés pour faire la caractérisation des poudres de départ, du réfractaire silico-alumineux utilisé comme substrat, des revêtements élaborés et des réfractaires électrofondus utilisés comme références sont présentés dans ce paragraphe.

II.3.1. Caractérisation de la composition chimique

II.3.1.1. Appareil et configuration

Pour la caractérisation chimique des poudres de départ et du réfractaire silico-alumineux utilisé comme substrat, ainsi que des réfractaires électrofondus utilisées comme références, un spectromètre à fluorescence de rayons X (FRX) à dispersion en longueur d'onde Thermo Scientific ARL OPTIM'X™ a été utilisé. Cet appareil se compose d'un tube à rayons X avec une anticathode de rhodium (Rh), permettant d'appliquer une tension comprise entre 20 et 50 kV et un courant électrique entre 1 et 1,67 mA selon l'élément à détecter.

II.3.1.2. Préparation des échantillons

Les échantillons pour l'analyse FRX doivent être sous la forme de poudres qui sont maintenues à une température de 1050 °C, pendant 20 min, avec un verre composé de 66,67 % de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 3,83 % massique de LiBO_2 et 10,5 % de LiBr en masse, dans un rapport massique de 1 (échantillon) à 11 (verre), pour ensuite vider la matière fondue refroidie naturellement dans un moule qui produit une perle avec des dimensions de 30 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Le processus de fusion avec le verre est effectué pour éviter la ségrégation pendant la mesure.

II.3.2. Caractérisation des phases

II.3.2.1. Appareil et configuration

La composition cristalline des poudres départ et du réfractaire silico-alumineux utilisé comme substrat, ainsi que des revêtements élaborés et des réfractaires électrofondus utilisés comme références, a été déterminée sur leur surface en utilisant un diffractomètre de rayons X (DRX) SIEMENS D5000™. Cet appareil est équipé d'une anti-cathode en cuivre (Cu K- α de $\lambda = 154$ nm), sur laquelle est appliquée une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA. Les phases ont été déterminées à partir des pics diffractés à un angle de Bragg 2θ compris entre 10° et 90° à une vitesse de balayage du détecteur entre 0,02 et 0,013° par étape. Le logiciel PANalytical X'pert™ a été utilisé pour identifier les phases des diffractogrammes obtenus, tandis que pour les quantifier, la méthode de Rietveld avec le logiciel MAUD™ a été employé, en utilisant les fiches COD (*en Anglais : Crystallography Open Database*) dont les références sont données dans le [Tableau 2.3](#). D'autre part, il est important de remarquer que les phases des revêtements et des réfractaires électrofondus ont été évaluées avant et après les tests tribologiques afin de détecter des changements cristallins qui puissent être corrélés avec l'usure.

Tableau 2. 3. Fiches COD pour la quantification Rietveld.

Phase	Code COD
Al ₂ O ₃ -α	9009674
Al ₂ O ₃ -γ	1010461
ZrO ₂ -t	1525706
ZrO ₂ -c	1521753
ZrO ₂ -m	1010912
Mullite	9001567
Sillimanite	9000710
Cristobalite	1010944
Trydimite	9013393

II.3.2.2. Préparation des échantillons

Pour l'analyse DRX, les échantillons de poudres de départ, des réfractaires et des revêtements ont été placés dans des porte-échantillons de 30 mm de diamètre et de 6 mm de profondeur. Pour se faire, les substrats avec et sans revêtement, ont été découpés en section de 25 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur, tandis que les poudres ont été mis dans le porte-échantillon de façon à remplir complètement la cavité.

II.3.3. Caractérisation morphologique

II.3.3.1. Appareils et configuration

La caractérisation morphologique des poudres de départ, du réfractaire silico-alumineux utilisé comme substrat, des réfractaires électrofondus utilisés comme références et des revêtements réalisés, a été effectuée sur la surface en utilisant un Microscope Électronique à Balayage (MEB) JEOL JSM IT-300TM muni d'une sonde de dispersion d'énergie (EDS) de chez Oxford Instruments X-Max SDDTM. La sonde EDS a permis d'effectuer des analyses semi-quantitatives des éléments présents dans les échantillons étudiés, en appliquant une tension d'accélération entre 10 et 20 KV. D'autre part, la porosité et l'épaisseur des dépôts ont été mesurées sur leur section transversale, à partir de l'analyse d'images prises par MEB. La morphologie analysée sur la surface et la porosité analysée sur la section transversale des revêtements et des réfractaires électrofondus, ont été également évaluées avant et après les tests tribologiques dans l'intérêt de détecter des changements de ces variables qui puissent être corrélées avec l'usure.

II.3.3.2. Préparation des échantillons

Pour analyser les réfractaires et les revêtements, les échantillons ont été enrobés dans une résine Époxy Struers Epofix ResinTM qui a été préparée avec un catalyseur Struers Epofix HardenerTM selon une proportion volumétrique de 15 : 3 et un temps de polymérisation de 24h. Ensuite, les échantillons ont été découpés sur la section transversale avec une tronçonneuse de type Buehler Isomet 4000TM utilisant un disque diamanté Buehler 15LCTM, à une vitesse de rotation de 4000 tr/min et une avance de coupe entre 6 et 10 mm/min.

Finalement, les échantillons ont été polis avec une polisseuse Buehler Power-Pro 4000™ sous une vitesse de rotation de 250 tr/min et une pression de 10 N pendant 4 min pour chaque disque abrasif. Les disques de 300 mm de diamètre de marque Struers™ ont été utilisés selon la séquence de grade 120, 500, 1200, 9 µm, 6 µm et 3 µm. À partir du disque de grade 9 µm jusqu'au disque de grade 3 µm, des suspensions de particules diamantées MetaDi™ respectivement de 9, 6 et 3 µm ont été utilisées. Tout le processus de polissage a été réalisé selon les recommandations de la norme ASTM E1920-03 [115]. Avant l'observation en microscopie à balayage, tous les échantillons (réfractaires, revêtements et poudres de départ) ont été métallisés avec une couche d'or/platine (Au-Pt) en utilisant la technique de dépôt « *Sputtering* » sous un vide entre 0,07 et 0,08 mbar, un courant électrique de 30 A, et un temps d'évaporation de 60 s pour obtenir une épaisseur d'Au/Pt sur la surface des échantillons entre 14 et 16 nm. Pour l'observation, les échantillons ont été fixés sur une bande de carbone conductrice afin d'améliorer la conduction des électrons et limiter les effets de charge.

II.3.4. Caractérisation de la taille des particules

II.3.4.1. Appareil et configuration

La distribution granulométrique des poudres de départ a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre laser CILAS™ en voie liquide avec de l'éthanol et en suivant la théorie de Fraunhofer applicable pour des particules de diamètre comprise entre 0,01 µm et 3 mm.

II.3.4.2. Préparation des échantillons

Pour la caractérisation granulométrique, 5 g de poudre ont été placés dans 15 mL d'éthanol comme milieu liquide et passés aux ultrasons pour disperser les particules.

II.3.5. Caractérisation mécanique

II.3.5.1. Appareils et configuration

Les propriétés mécaniques des revêtements et des réfractaires électrofondus utilisés comme références, ont été mesurées avant et après chaque test tribologique.

La dureté a été déterminée à partir des empreintes résiduelles produites par un indenteur de type Vickers sur la surface des revêtements en utilisant des appareils de types ZWICK 321200™ et SHIMADZU M™ et en suivant les recommandations de la norme ASTM C1327 [43], qui établit qu'au moins 10 empreintes acceptables selon les critères de la norme doivent être obtenues en appliquant pendant 15 secondes une charge appelée charge critique située dans un intervalle pour lequel la dureté du matériau ne change pas avec la variation de la force appliquée. Quant à la ténacité à la fracture, elle a été calculée à partir de la longueur des fissures produites en appliquant une charge de 10 N, notamment supérieure à la charge critique, et qui sont en accord avec le critère de la norme (*en Anglais, Median/Radial*). La dureté et la ténacité ont été calculées à l'aide des [Équations 18 et 27](#) respectivement.

D'autre part, le module d'élasticité a été calculé à partir des diagonales des empreintes résiduelles produites par un indenteur de type Knoop, pour lequel la dureté Knoop doit être mesurée préalablement en appliquant pendant 15 secondes une charge critique déterminée selon le même critère que pour la dureté Vickers et en tenant compte de la norme ASTM C1326 [44] ainsi que les Équations 20 et 21. La charge appliquée pour la mesure du module d'élasticité a été de 5 N, pour laquelle les diagonales des empreintes résiduelles peuvent être mesurées avec une grande précision en utilisant la microscopie optique. Il est important de noter que pour chacune des mesures des propriétés mécaniques, il est nécessaire d'effectuer des essais préliminaires afin de déterminer les conditions de charge qui permettent de satisfaire aux exigences physiques et géométriques requises par la norme pour accepter les mesures.

II.3.5.2. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés, dans ce cas, sont des cylindres de 25 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur, dont la surface a été polie jusqu'à une rugosité moyenne arithmétique $R_a < 0,2 \mu\text{m}$.

II.4. Caractérisation tribologique

II.4.1.1. Appareil et configuration

Les tests d'usure ont été réalisés à 25, 500, 750 et 1000 °C, en utilisant un tribomètre de laboratoire de type bille sur disque équipé d'un four électrique avec une capacité de chauffage allant jusqu'à 1100 °C (cf. Figure 2.6). Les essais ont été réalisés sur la surface des échantillons sans lubrification et en tenant compte de certaines recommandations de la norme ASTM G99-17 [116]. La charge, le nombre de cycles et la vitesse utilisés pour tous les essais ont été respectivement de 5 N, 2000 cycles et $0,10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La bille utilisée comme contre-corps était en alumine frittée avec un diamètre de 6 mm et une dureté de 18 GPa.

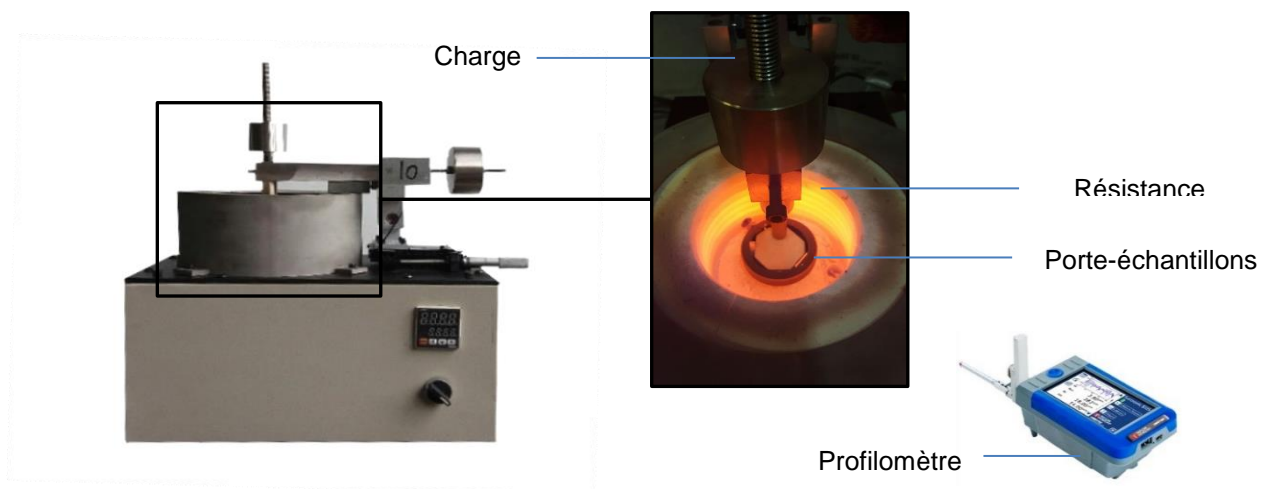


Figure 2. 6. Tribomètre et profilomètre utilisés pour cette recherche.

La morphologie des sillons d'usure a été analysée en utilisant un stéréo microscope AMSCOPE SM-1TS-144S-10M™ et pour les zones d'intérêt le microscope électronique à balayage décrit préalablement. La morphologie et les éléments chimiques constituant les débris d'usure produits pendant les essais tribologiques ont été déterminés respectivement par microscopie électronique et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDS (*en Anglais : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), avec un appareil Oxford Instruments Max SDD 20™ relié au MEB susmentionné. Par ailleurs, le volume du matériau perdu des échantillons pendant les essais tribologiques a été mesuré en utilisant un profilomètre de contact Taylor Hobson SURTRONIC S125™ et les résultats obtenus ont été utilisés pour calculer le taux d'usure à partir de l'Équation 34.

$$TU = \frac{\text{Volume d'usure}}{\text{Charge} \times \text{Distance parcourue}} = \frac{S_T 2\pi r_f}{P 2\pi r_f N_c 1000} = \frac{S_T}{P N_c 1000} \quad (\text{Équation 34})$$

Où, TU est le taux d'usure [$\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$], r_f est le rayon de la piste d'usure [mm], S_T est la section transversale du sillon [μm^2], P est la charge normale appliquée [N] et N_c est le nombre de cycles réalisés pendant l'essai.

II.4.1.2. Préparation des échantillons

De la même façon que pour les propriétés mécaniques, les échantillons utilisés pour la caractérisation tribologique ont été coupés en cylindres de 25 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur, dont la surface a été polie jusqu'à une rugosité moyenne arithmétique $Ra < 0,2 \mu\text{m}$.

Chapitre III. Caractérisation des matériaux de départ

Afin d'étudier l'effet de l'échelle structurale sur le comportement tribologique à haute température, des réfractaires électrofondus en volume à échelle submillimétrique ont été utilisés, ainsi que des dépôts céramiques d'alumine, alumine-zircone, zircone-yttriée et mullite réalisés par projection thermique sur une brique réfractaire, à partir de poudres submicrométriques agglomérées et frittées ou à partir de poudres micrométriques fondues et broyées, dans le but d'obtenir respectivement des revêtements finement structurés et microstructurés. Les matériaux de départ utilisés sont décrits dans ce chapitre.

III.1. Les réfractaires électrofondus en volume à échelle submillimétrique utilisés comme références.

Dans cette étude, deux types de réfractaires électrofondus ont été utilisés. Un réfractaire d'alumine (Al_2O_3) de référence commerciale Monofrax MTM et un réfractaire d'alumine/zircone/silice ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, AZS) de référence commerciale Monofrax CS5TM, tous deux fabriqués par RHI AG aux Etats-Unis. Ces deux matériaux réfractaires ont été utilisés comme matériaux de référence en raison de leur performance élevée de résistance à l'usure à haute température. Compte tenu de la taille des cristaux et des défauts qui les constituent, ils correspondent à des réfractaires spéciaux de structure submillimétrique selon la classification de H. Walker [106] (cf. Figure 1.30). La composition des phases cristallographiques est donnée dans le Tableau 3.1. Les quantités importantes d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, phase à haute dureté, notamment pour le réfractaire d'alumine (83 % massique) en font des réfractaires appropriés pour des applications tribologiques. Il est important de préciser que les analyses morphologiques et de phases des réfractaires électrofondus sont présentées dans le chapitre suivant dans le but de comparer celles-ci, avec les analyses morphologiques et de phases des revêtements réalisés et présentés dans le Chapitre IV.

Tableau 3. 1. Composition massique chimique des réfractaires électrofondus en volume à échelle submillimétrique utilisés comme références.

Oxydes	Réfractaire électrofondu d'alumine [% massique]	Réfractaire électrofondu AZS [% massique]
SiO_2	$5,87 \pm 0,12$	$8,83 \pm 0,14$
Al_2O_3	$83,75 \pm 0,18$	$18,76 \pm 0,20$
ZrO_2	$5,13 \pm 0,11$	$69,82 \pm 0,23$
K_2O	-----	$0,07 \pm 0,01$
Fe_2O_3	$0,14 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$
TiO_2	$0,09 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$
CaO	$2,74 \pm 0,08$	$1,57 \pm 0,06$
MgO	$2,10 \pm 0,07$	-----
Autres*	$0,18 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$

* correspond principalement aux oxydes WO_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 et NiO

III.2. Les substrats utilisés pour l'élaboration des revêtements céramiques

III.2.1. Le réfractaire silico-alumineux

Le substrat utilisé dans cette étude est un réfractaire du type silico-alumineux pressé et fritté, de référence commerciale ERECOS ER-40™, fabriqué et commercialisé en Colombie. Sa composition chimique est donnée dans le [Tableau 3.2](#), et ses phases cristallines dans le [Tableau 3.3](#) et sur la [Figure 3.1](#). La brique réfractaire est principalement constituée de mullite, sillimanite, cristobalite et d'une phase amorphe, avec une faible quantité d'alumine de type corindon. La mullite est une phase composée de 71,6 % massique d'Al₂O₃ et 28,4 % massique de SiO₂. L'excès d'oxyde de silicium dans la composition chimique de la brique favorise la formation de la cristobalite et de la phase vitreuse. La sillimanite est un aluminosilicate qui précède la formation de la mullite et par conséquent, cette phase, ainsi que le corindon sont des phases qui n'ont pas atteint la température et le temps requis pour être transformées en mullite. La microstructure de la brique réfractaire (cf. [Figure 3.2](#)) met en évidence une structure hétérogène, avec des grains de tailles micrométrique et millimétrique faiblement cohésifs. Cette structure est typique du processus de fabrication par compression et frittage, et permet d'expliquer le taux de porosité élevé (16 à 20 % vol.) et sa faible densité (2,16 – 2,25 g/cm³) selon les spécifications techniques du fournisseur, et donc ses faibles propriétés mécaniques (cf. [Tableau 3.4](#)).

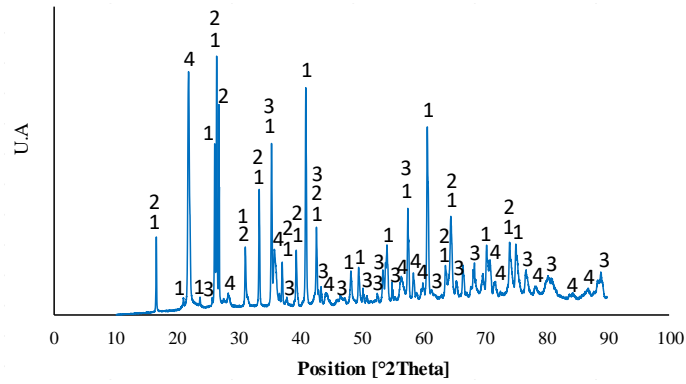
Tableau 3. 2. Composition massique chimique du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.

Oxydes	Réfractaire silico-alumineux [% massique]
SiO ₂	52,45 ± 0,12
Al ₂ O ₃	42,50 ± 0,18
ZrO ₂	-----
Na ₂ O	1,15 ± 0,03
Fe ₂ O ₃	1,20 ± 0,10
TiO ₂	1,80 ± 0,12
CaO	0,20 ± 0,08
MgO	0,30 ± 0,07
Autres*	0,40 ± 0,01

* correspond principalement aux oxydes P₂O₅, WO₃, Cr₂O₃ et NiO.

Tableau 3. 3. Pourcentage massique des phases cristallines du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.

Phases	Réfractaire silico-alumineux [% massique]
Mullite	45,4 ± 2,4
Sillimanite	20,8 ± 1,5
Cristobalite	18,0 ± 0,8
Corindon	2,3 ± 0,2
Phase amorphe	13,5 ± 3,9



1. Mullite 2. Sillimanite 3. Corindon 4. Cristobalite

Figure 3. 1. Phases cristallines du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.

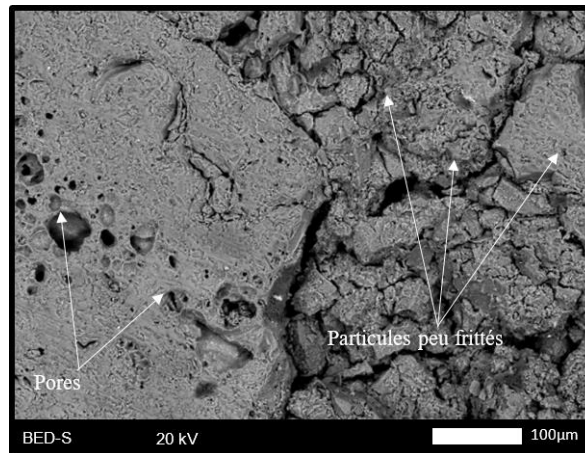


Figure 3. 2. Analyse structurale de la surface du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.

Tableau 3. 4. Propriétés mécaniques du réfractaire silico-alumineux pressé et fritté utilisé comme substrat.

Propriétés	Valeur
Dureté [GPa]	4,1 ± 0,6
Module d'élasticité [GPa]	29 ± 4
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	1,5 ± 0,2

III.2.2. L'inconel 718

La composition chimique obtenue par spectroscopie d'émission optique présentée dans le [Tableau 3.5](#), montre un super-alliage à base de nickel et de chrome où les quantités déterminées correspondent à celles indiquées dans la littérature pour un Inconel 718 [10].

Tableau 3.5. Composition massique chimique de l'alliage d'INCONEL 718 utilisé comme substrat.

Élément	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Al	Ti	Cu	Si	Mn	Va
% massique	52,37	18,31	18,74	5,21	3,06	0,90	0,86	0,09	0,05	0,04	0,02

III.3. Les poudres utilisées pour l'élaboration des revêtements céramiques

Huit poudres de composition chimique et de caractéristiques physiques différentes ont été utilisées pour réaliser les revêtements céramiques par projection plasma et par flamme (cf. [Tableau 3.6](#)).

Tableau 3.6. Poudres utilisées pour élaborer les revêtements céramiques par projection thermique.

Matériaux	Types	Fournisseurs	Références	Types de Projection
Al ₂ O ₃	Agglomérée et frittée	Øerlikon – Metco	6103™	Plasma / Flamme
Al ₂ O ₃	Fondue et broyée	Øerlikon – Metco	Amdry 6062™	Plasma
Al ₂ O ₃	Fondue et broyée	Øerlikon – Metco	105SPF™	Flamme
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Agglomérée et frittée	Eutectic – Castolin	25088™	Plasma
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Fondue et broyée	Tosoh	TZ-3Y20A™	Plasma
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	Agglomérée et frittée	H.C. Starck	Amperit 827.423™	Plasma
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	Fondue et broyée	H.C. Starck	Amperit 825™	Plasma
Mullite	Fondue et broyée	Medicoat – Medipure	13/14-08™	Plasma

La composition chimique des différentes poudres de départ, déterminée par fluorescence des rayons X, est présentée dans le [Tableau 3.7](#), et est en accord avec celles indiquées par les fournisseurs.

Tableau 3. 7. Composition chimique des poudres de départ utilisées pour élaborer les revêtements céramiques par projection thermique.

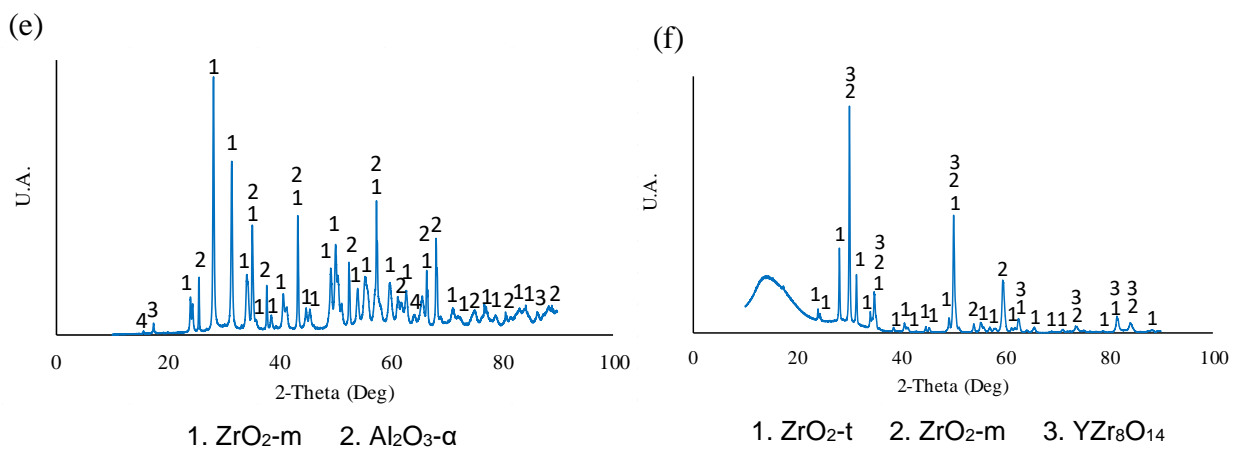
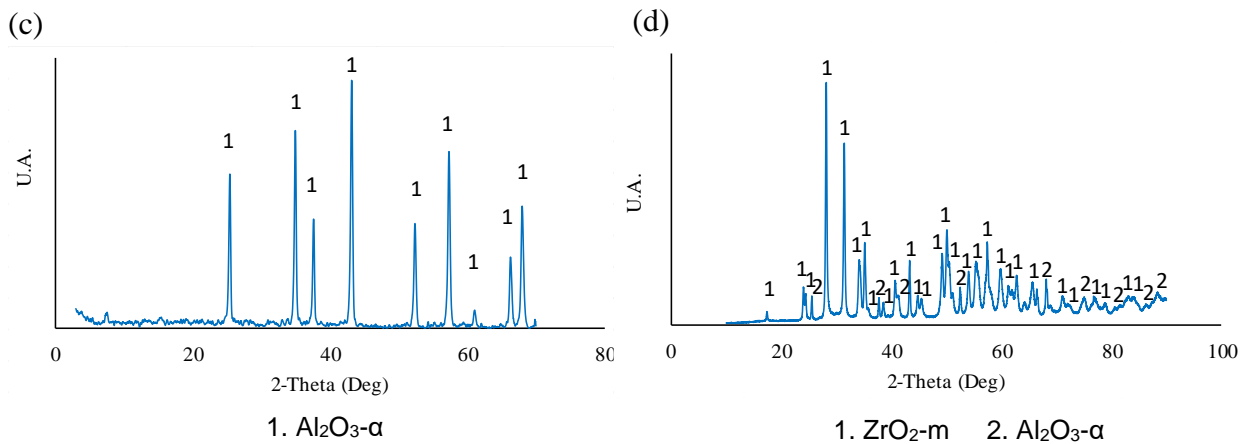
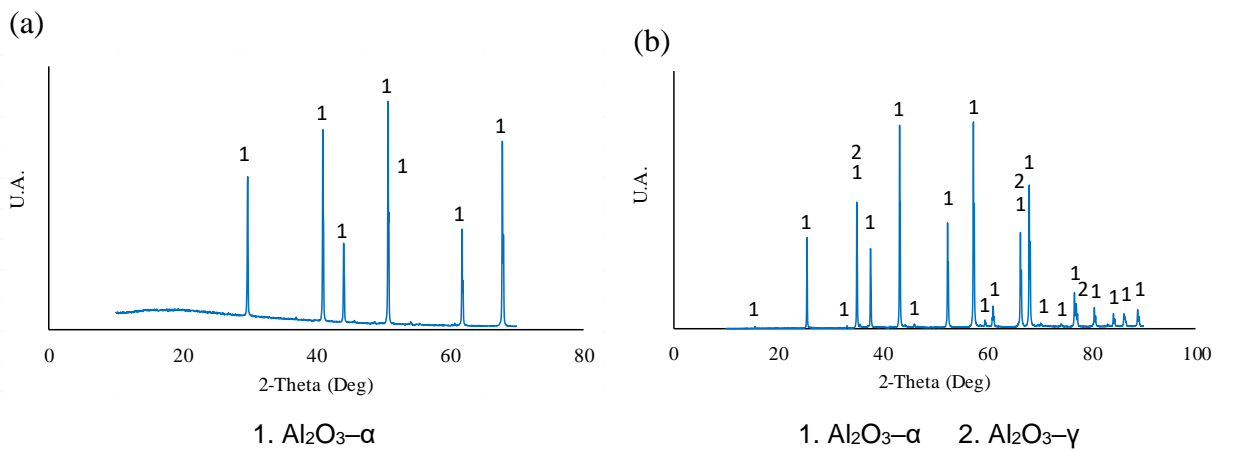
Oxydes	Al ₂ O ₃ Agglomérée et frittée CERlikon–Metco 6103™ [% massique]	Al ₂ O ₃ Fondue et broyée CERlikon–Metco Amdry 6062™ [% massique]	Al ₂ O ₃ Fondue et broyée CERlikon – Metco 105SPF™ [% massique]	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ Agglomérée et frittée Eutectic–Castolin 25088™ [% massique]	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ Fondue et broyée Tosoh TZ-3Y20A™ [% massique]	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Agglomérée et frittée H.C. Starck Amperit 827.423™ [% massique]	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Fondue et broyée H.C. Starck Amperit 825.1™ [% massique]	Mullite Fondue et broyée Medicoat–Medipure 13/14-08™ [% massique]
Al ₂ O ₃	99,90 ± 0,03	97,57 ± 0,47	99,71 ± 0,03	38,94 ± 0,43	19,70 ± 0,49	0,46 ± 0,05	0,14 ± 0,06	85,50 ± 0,83
ZrO ₂	-----	0,11 ± 0,01	-----	57,52 ± 0,82	75,72 ± 0,84	93,89 ± 0,51	84,90 ± 0,55	-----
Y ₂ O ₃	-----	-----	-----	0,23 ± 0,02	0,25 ± 0,01	3,21 ± 0,62	8,30 ± 0,58	-----
SiO ₂	0,04 ± 0,00	1,05 ± 0,09	0,174 ± 0,02	0,33 ± 0,01	0,30 ± 0,01	1,21 ± 0,08	0,30 ± 0,07	12,04 ± 0,63
Na ₂ O	0,01 ± 0,00	0,34 ± 0,02	-----	-----	-----	0,08 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,18 ± 0,02
K ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,14 ± 0,01	-----
Fe ₂ O ₃	0,02 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,03 ± 0,00	-----	-----	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,03 ± 0,01
TiO ₂	-----	-----	-----	-----	-----	0,11 ± 0,01	-----	0,05 ± 0,01
CaO	0,02 ± 0,00	0,29 ± 0,01	0,02 ± 0,00	-----	-----	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Cr ₂ O ₃	-----	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	-----	-----	-----	-----	-----
NiO	-----	-----	0,01 ± 0,00	-----	-----	-----	0,18 ± 0,01	-----
MgO	-----	-----	-----	0,36 ± 0,01	0,35 ± 0,01	-----	0,11 ± 0,01	-----
Autres*	0,01 ± 0,00	0,54 ± 0,09	0,05 ± 0,00	2,62 ± 0,65	3,68 ± 0,50	0,85 ± 0,25	5,42 ± 0,80	2,17 ± 0,55

* correspond principalement aux oxydes HfO₂, In₂O₃, WO₃, Bi₂O₃, Ga₂O₃.

Les pourcentages des phases cristallines, identifiées par diffraction des rayons X et quantifiées par la méthode de Rietveld, sont indiqués dans le [Tableau 3.8](#) et sur les [Figures 3.3 a-h](#). Les poudres d'alumine sont principalement constituées de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, celles de zircone-alumine sont composées d'un mélange des phases $\text{ZrO}_2\text{-m}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$. Quant aux poudres de zircone yttrée, celle qui est nanométrique agglomérée et frittée, est constituée principalement de $\text{ZrO}_2\text{-t}$ et de $\text{ZrO}_2\text{-m}$, celle qui est fondue et broyée contient majoritairement de la $\text{ZrO}_2\text{-t}$ avec une quantité non négligeable de phase amorphe. La poudre de mullite est cristallisée sous la phase mullite avec une faible quantité de phase amorphe.

Tableau 3. 8. Pourcentage massique des phases cristallines des poudres de départ utilisées pour élaborer les revêtements céramiques par projection thermique.

Poudres	Phases	Quantité [% massique]
Al_2O_3 Agglomérée et frittée Erlikon–Metco 6103™	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	100,0 ± 2,8
Al_2O_3 Fondue et broyée Erlikon–Metco Amdry 6062™	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	98,9 ± 5,8
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$	1,1 ± 0,3
Al_2O_3 Fondue et broyée Erlikon – Metco 105SPF™	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	100,0 ± 3,4
$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Agglomérée et frittée Eutectic–Castolin 25088™	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	39,6 ± 4,3
	$\text{ZrO}_2\text{-m}$	60,4 ± 5,0
$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Fondue et broyée Tosoh TZ-3Y20A™	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	25,6 ± 3,9
	$\text{ZrO}_2\text{-m}$	74,4 ± 4,7
$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Agglomérée et frittée H.C. Starck Amperit 827.423™	$\text{ZrO}_2\text{-t}$	63,1 ± 8,3
	$\text{ZrO}_2\text{-m}$	32,4 ± 1,3
	$\text{YZr}_8\text{O}_{14}$	4,5 ± 0,3
$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Fondue et broyée H.C. Starck Amperit 825.1™	$\text{ZrO}_2\text{-t}$	93,5 ± 3,8
	Phase amorphe	6,5 ± 0,4
Mullite Fondue et broyée Medicoat–Medipure 13/14-08™	Mullite	99,8 ± 0,8
	Phase amorphe	0,2 ± 0,0



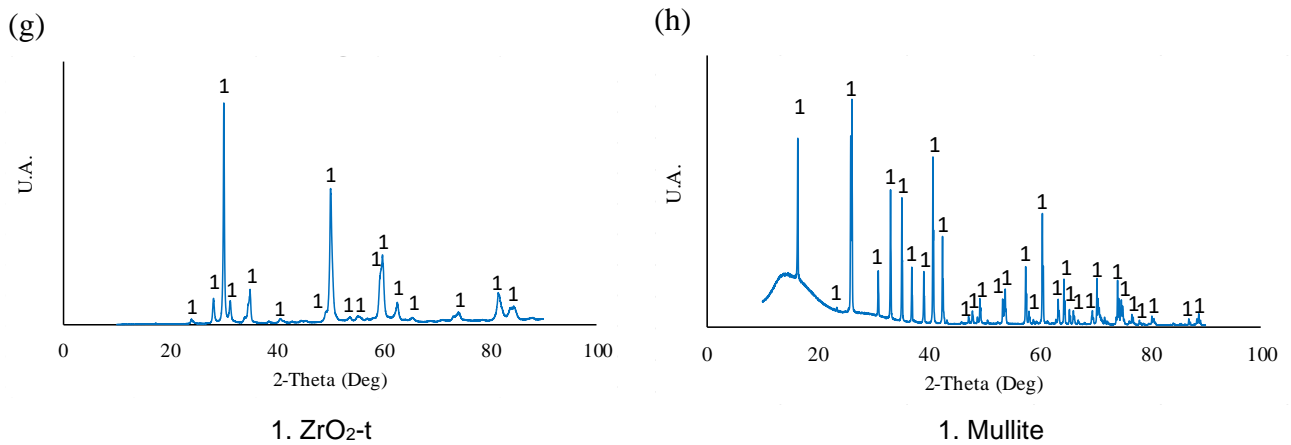
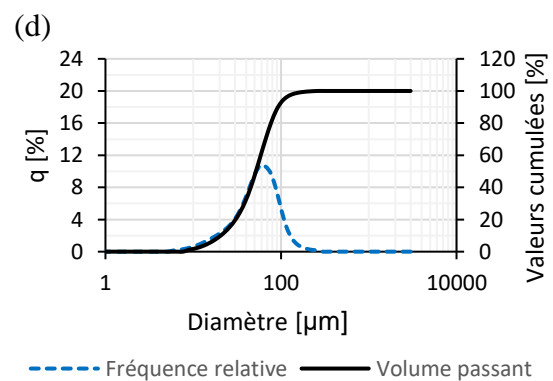
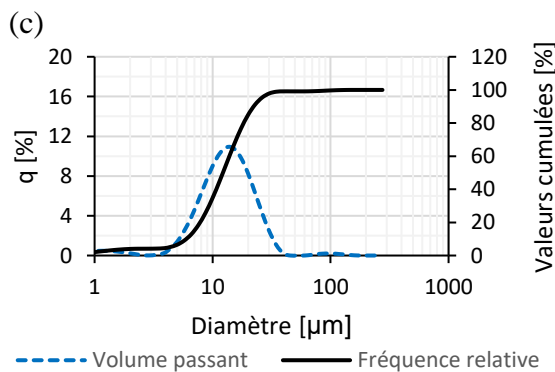
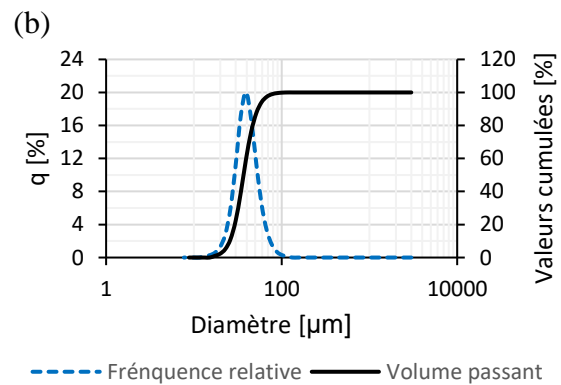
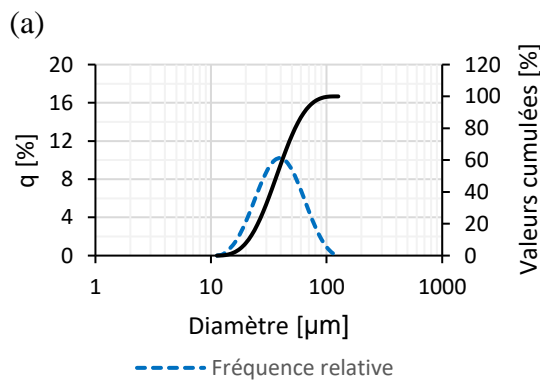


Figure 3. 3. Phases cristallines des poudres de départ : a) Al₂O₃ (CERlikon-Metco 6103™), b) Al₂O₃ (CERlikon-Metco Amdry 6062™), c) Al₂O₃ (CERlikon-Metco105SPF™), d) ZrO₂-Al₂O₃ (Eutectic Castolin 25088™), e) ZrO₂-Al₂O₃ (Tosoh TZ-3Y20A™), f) ZrO₂-Y₂O₃ (H.C. Starck Amperit 827.423™), g) ZrO₂-Y₂O₃ (H.C. Starck Amperit 825.1™) et h) mullite (Medicoat – Medipure 13/14-08™).

La distribution en taille des particules des poudres de départ est présentée dans le [Tableau 3.9](#) et les [Figures 3.4 a-h](#). Toutes les poudres utilisées pour réaliser les couches céramiques sont de taille micrométrique. Les poudres fondues et broyées d'alumine CERlikon-Metco Amdry 6062™, de zircone-alumine Tosoh TZ-3Y20A™ et de zircone-yttriée H.C. Starck Amperit 825.1™ ont une granulométrie d₁₀ et d₉₀ comprise entre 25 et 57 μm, tandis que l'alumine CERlikon-Metco 105SPF™ et la mullite Medicoat – Medipure 13/14-08™ ont une granulométrie plus fine, d₁₀ et d₉₀ comprise entre 7 et 27 μm. Les poudres agglomérées et frittées d'alumine CERlikon-Metco 6103™, de zircone-alumine Eutectic Castolin 25088™ et de zircone-yttriée H.C. Starck Amperit 827.423™ montrent une distribution granulométrique avec des valeurs d₁₀ et d₉₀ plus grandes entre 1 et 93 μm.

Tableau 3. 9. Distribution de la taille des particules des poudres de départ utilisées pour élaborer les revêtements céramiques par projection thermique.

Matériaus	Poudres	Taille des particules (μm)			
		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d _{moyen}
Al ₂ O ₃ Agglomérée et frittée	Øerlikon – Metco 6103™	21,13	33,28	63,55	39,32
Al ₂ O ₃ Fondue et broyée	Øerlikon – Metco Amdry 6062™	25,49	36,80	54,20	38,66
Al ₂ O ₃ Fondue et broyée	Øerlikon – Metco 105SPF™	6,89	14,05	25,57	15,50
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ Agglomérée et frittée	Eutectic – Castolin 25088™	0,80	1,88	27,23	7,44
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ Fondue et broyée	Tosoh TZ-3Y20A™	29,82	41,82	57,12	42,45
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Agglomérée et frittée	H.C. Starck Amperit 827.423™	20,51	51,81	93,17	55,83
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Fondue et broyée	H.C. Starck Amperit 825.1™	24,39	34,92	49,67	36,24
Mullite Fondue et broyée	Medicoat – Medipure 13/14-08™	12,50	18,39	27,10	19,29



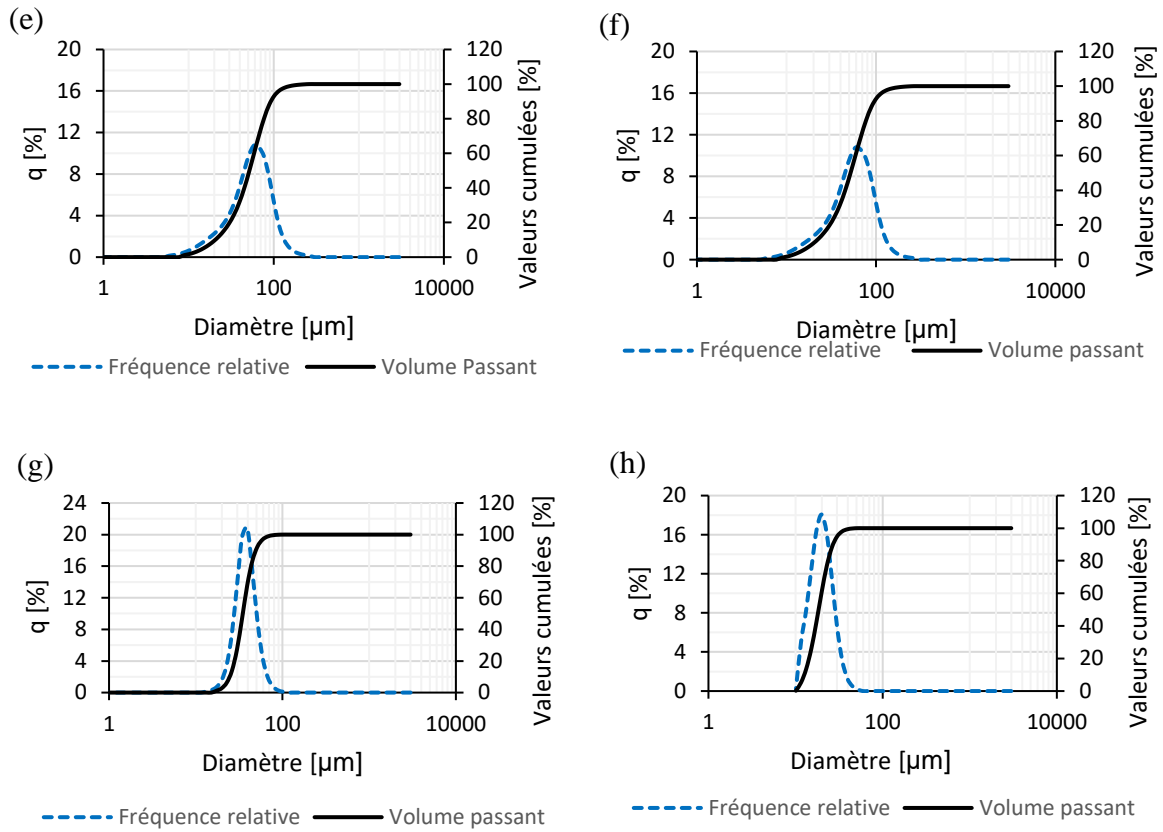


Figure 3. 4. Distribution granulométrique des poudres de départ : a) Al_2O_3 (CERlikon-Metco 6103 TM), b) Al_2O_3 (CERlikon-Metco Amdry 6062 TM), c) Al_2O_3 (CERlikon-Metco105SPF TM), d) $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Eutectic Castolin 25088 TM), e) $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tosoh TZ-3Y20A TM), f) $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (H.C. Starck Amperit 827.423 TM), g) $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (H.C. Starck Amperit 825.1 TM) et h) mullite (Medicoat – Medipure 13/14-08 TM).

La morphologie des poudres de départ a été observée par microscopie électronique. Les poudres agglomérées et frittées d' Al_2O_3 montrent une morphologie sphérique constituée de particules submicrométriques et nanométriques, agglomérées et frittées en particules micrométriques (cf. Figures 3.5 a, d, f). Tandis que les poudres fondues broyées montrent une morphologie angulaire avec des plans de fracture et sans porosité à leur surface, (cf. Figures 3.6, b, c, e, g), ce qui est caractéristique des poudres obtenues par fusion et broyage.

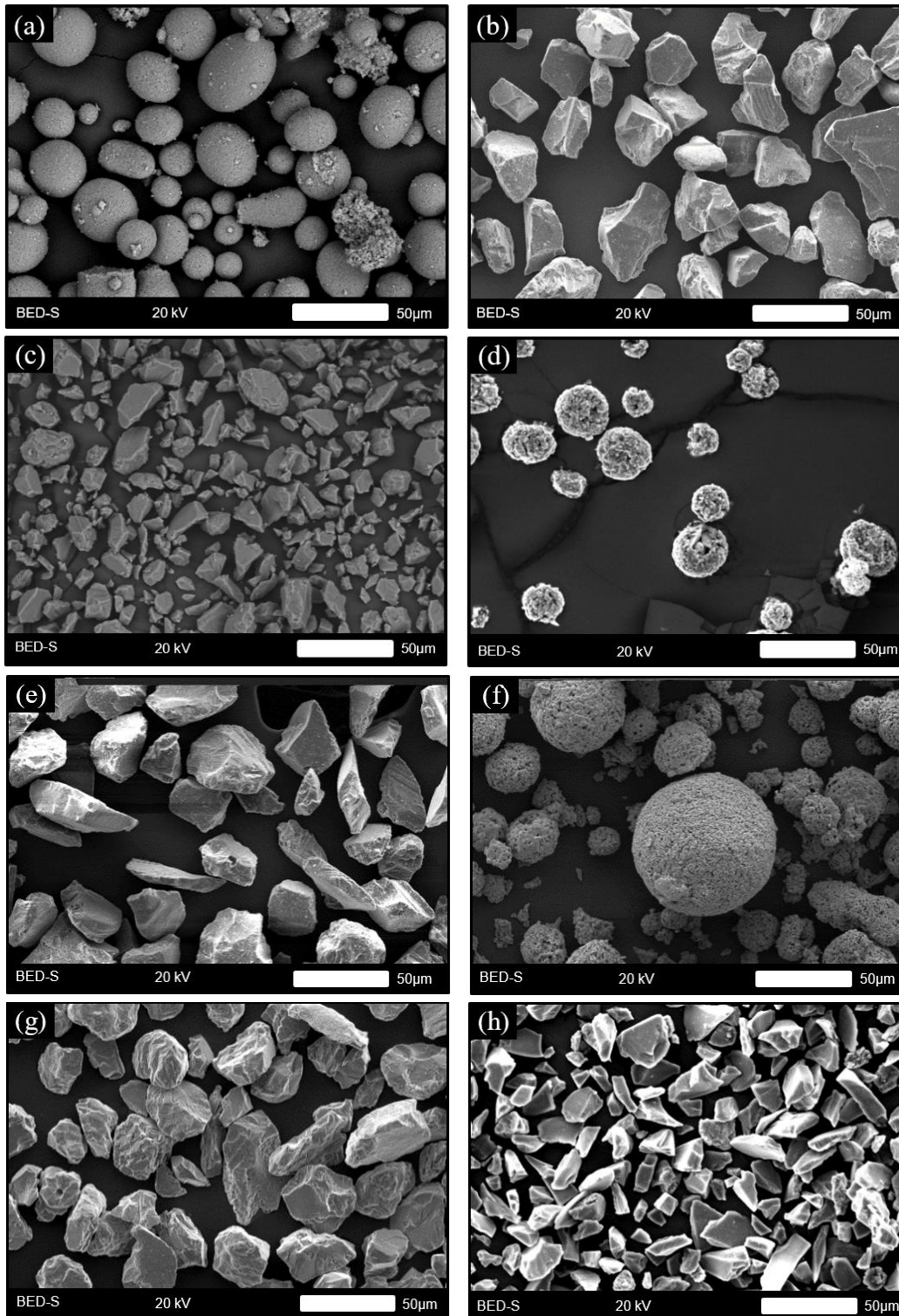


Figure 3. 5. Micrographies des poudres de départ utilisées pour l'élaboration des dépôts céramiques par projection thermique. a) Al_2O_3 (CERlikon-Metco 6103 TM), b) Al_2O_3 (CERlikon-Metco Amdry 6062 TM), c) Al_2O_3 (CERlikon-Metco105SPF TM), d) $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Eutectic Castolin 25088 TM), e) $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tosoh TZ-3Y20A TM), f) $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (H.C. Starck Amperit 827.423 TM), g) $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (H.C. Starck Amperit 825.1 TM) et h) mullite (Medicoat – Medipure 13/14-08 TM).

Chapitre IV. Caractérisation de revêtements céramiques structurés à différentes échelles et comparaison avec les matériaux de référence

L'objectif de cette étude est de comparer le comportement tribologique, en fonction de la température, de différents matériaux céramiques structurés à différentes échelles. Pour ce faire, des revêtements structurés à l'échelle micrométrique et finement structuré ont été réalisés en ajustant les paramètres de projection thermique du procédé utilisé et en utilisant différentes poudres, fondues et broyées ou nanométriques agglomérées et frittées. Pour les poudres fondues et broyées, les paramètres de projection ont été optimisés pour avoir la fusion totale des particules afin d'obtenir une structure micrométrique. Au contraire, pour les poudres agglomérées et frittées, on a cherché à maintenir dans la structure du dépôt des particules partiellement fondues afin d'obtenir une structure bimodale avec des caractéristiques submicrométriques (lamelles micrométriques contenant des particules nanométriques non fondues ou partiellement fondues); cette structure sera appelée par la suite structure finement structurée.

L'ensemble des résultats obtenus avec les revêtements a été comparé aux matériaux de référence structurés à l'échelle submillimétrique.

IV.1. Les matériaux d'alumine

Les paramètres de projection utilisés pour l'élaboration des dépôts d'alumine ont été établis à partir d'essais préliminaires et ont été présentés dans le [Tableau 2.1](#).

Les résultats des revêtements d'alumine réalisés par projection plasma avec la poudre fondue et broyée CErlikon – Metco 6062™ et avec la poudre agglomérée et frittée CErlikon – Metco 6103™ sur le substrat céramique sont présentés dans ce paragraphe.

Les résultats détaillés obtenus pour les revêtements d'alumine, déposés sur le substrat céramique par projection à la flamme oxyacétylénique sont présentés dans [l'Annexe 1](#), et ceux déposés par projection plasma à pression atmosphérique sur le substrat métallique sont présentés dans [l'Annexe 2](#).

IV.1.1. Analyse de la structure.

L'analyse structurale réalisée sur les revêtements d'alumine obtenus par projection plasma a mis en évidence l'empilement continu de lamelles et « *splats* » d'ordre micrométrique (cf. [Figures 4.1 a-c et 4.2 a-c](#)), typique des revêtements obtenus par projection thermique. Sur le revêtement projeté à partir de la poudre agglomérée et frittée, des particules partiellement fondues ont été observées (cf. [Figure 4.1 a-c](#)), dans lesquelles sont conservées les particules fines de la poudre de départ qui donnent les caractéristiques d'un dépôt finement structuré (d'ordre submicrométrique) [117-118]. Alors que le dépôt obtenu avec la poudre fondue et broyée a une structure entièrement micrométrique (cf. [Figure 4.2 a-c](#)).

La rugosité moyenne arithmétique (R_a) de la surface du dépôt microstructuré, obtenu avec la poudre fondue et broyée, est comprise entre 4 et 6 μm , tandis que celle du dépôt finement structuré, obtenu avec la poudre agglomérée et frittée, est entre 6 et 8 μm . La rugosité de la surface du revêtement finement structuré est légèrement supérieure à celle du dépôt microstructuré principalement en raison des particules partiellement fondues dans sa structure.

L'analyse de la section transversale a permis d'établir que la structure des deux types de dépôts est continue et compacte, elle est constituée principalement de lamelles, de pores globulaires et de fissures perpendiculaires à l'interface du substrat (cf. Figures 4.1 b-c et 4.2 b-c). L'épaisseur du dépôt microstructuré est de $370 \pm 20 \mu\text{m}$ (cf. Figure 4.2 b), tandis que celle du revêtement finement structuré est de $355 \pm 20 \mu\text{m}$ (cf. Figure 4.1 b). En outre, il a été mis en évidence un bon contact entre le dépôt et le substrat réfractaire pour les deux revêtements.

La porosité du revêtement finement structuré (5,5 %) est légèrement supérieure à celle du revêtement microstructuré (4,5 %), que ce soit avant ou après le chauffage à hautes températures des essais d'usure (cf. Tableau 4.1) ; ce qui peut être expliqué par un défaut d'empilement des lamelles provoqué par les particules partiellement fondues.

Par ailleurs, l'analyse de la structure du réfractaire électrofondu d' Al_2O_3 a permis d'établir que celui-ci est constitué de grains angulaires de l'ordre micrométrique et submillimétrique, hautement compactés (cf. Figure 4.3), dû au processus d'électrofusion utilisé pour sa réalisation, résultant en une faible porosité inférieure à 1 % (cf. Tableau 4.1) [119].

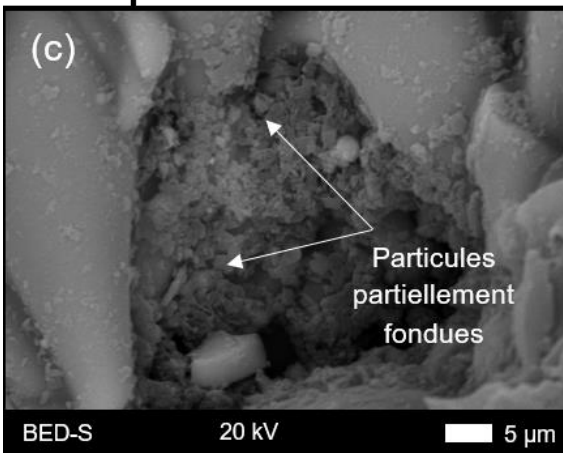
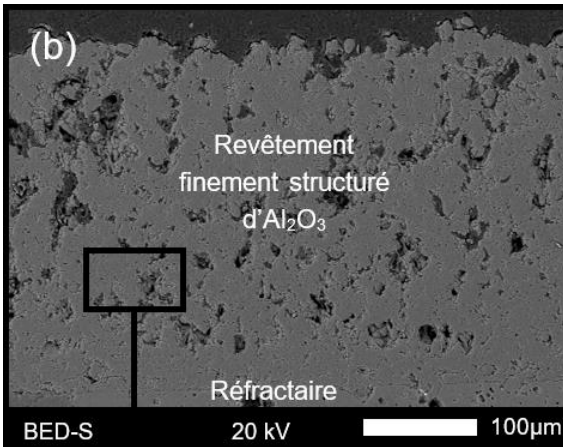
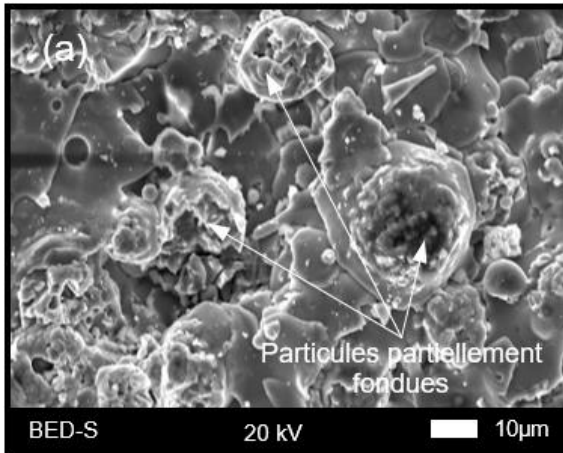


Figure 4. 1. Analyse structurale du revêtement d' Al_2O_3 finement structuré obtenu avec la poudre agglomérée et frittée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

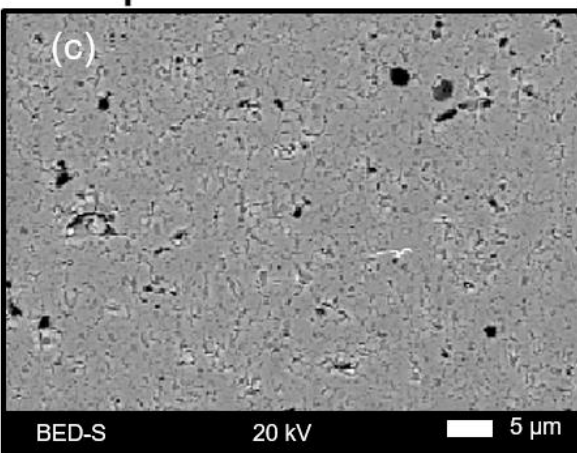
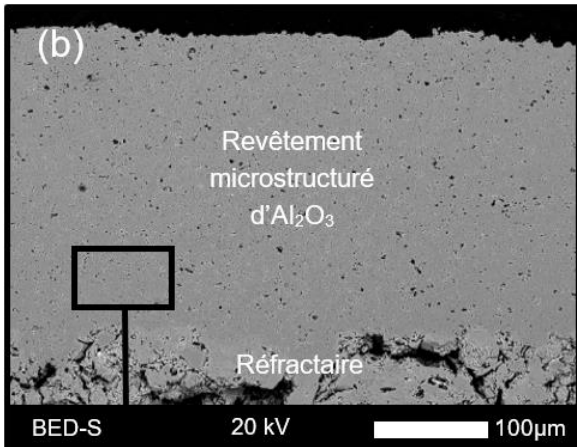
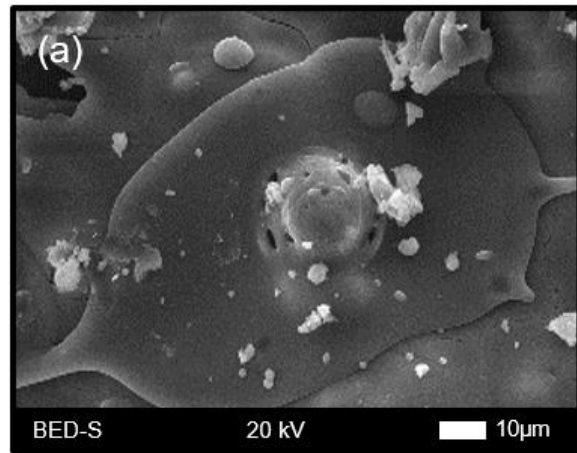


Figure 4. 2. Analyse structurale du revêtement d' Al_2O_3 microstructuré obtenu avec la poudre fondue et broyée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale

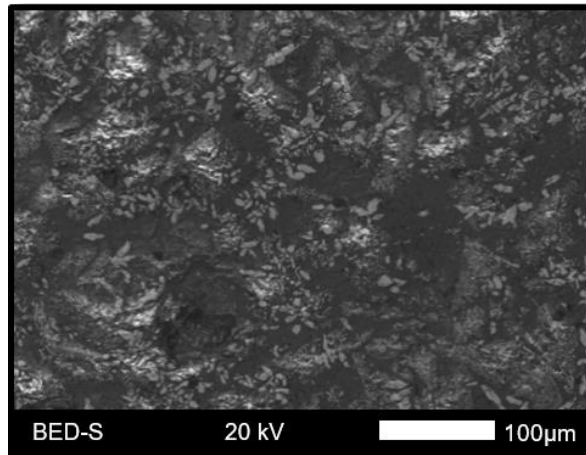


Figure 4. 3. Analyse structurale de la surface du réfractaire électrofondu d'Al₂O₃ à échelle submillimétrique.

Tableau 4. 1. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les matériaux d'Al₂O₃.

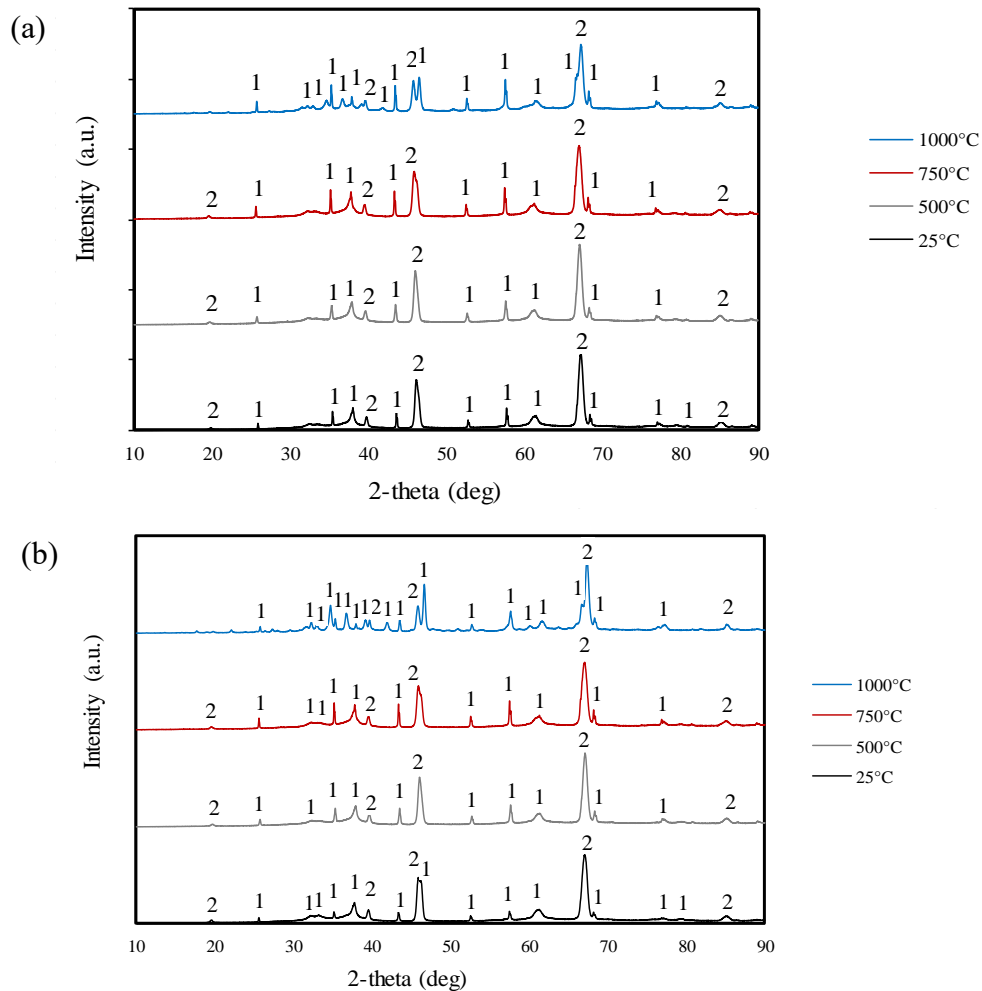
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	5,4 ± 0,8	5,4 ± 0,8	1,000
	500		5,4 ± 0,7	1,000
	750		5,3 ± 0,9	0,796
	1000		5,3 ± 0,7	0,770
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	4,5 ± 0,7	4,5 ± 0,7	1,000
	500		4,5 ± 0,4	1,000
	750		4,4 ± 0,5	0,718
	1000		4,4 ± 0,6	0,736
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Réfractaire électrofondu d'Al ₂ O ₃ structuré à échelle submillimétrique		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	0,55 ± 0,08	0,58 ± 0,05	0,331
	500		0,57 ± 0,05	0,513
	750		0,52 ± 0,08	0,413
	1000		0,56 ± 0,05	0,742

Selon l'analyse ANOVA développée sur la porosité des échantillons avant et après chauffage pendant les essais d'usure, il n'y a pas de différence statistique significative, car les valeurs-p pour les deux types de revêtements et pour le réfractaire sont > 0,05 (cf. Tableau 4.1), ce qui indique que la porosité des échantillons n'a pas changé pendant les

essais d'usure, et par conséquent, aucun processus de frittage n'a été mis en évidence aux températures utilisées.

IV.1.2. Analyse des phases

Les deux dépôts finement structuré et microstructuré sont constitués principalement d' Al_2O_3 - γ et d' Al_2O_3 - α , (cf. [Figure 4.4 a-b](#) et [Tableau 4.2](#)) [68-72], ainsi que d'une phase amorphe [71-72]. Pour les revêtements d' Al_2O_3 , la phase qui se forme le plus facilement pendant le processus de projection thermique à partir de la phase α provenant des poudres de départ, est la phase métastable Al_2O_3 - γ [71, 73]. Ce comportement est dû à la nucléation facile de la phase Al_2O_3 - γ , mais aussi aux processus de solidification et de refroidissement rapides en projection thermique, subis par les particules lors de l'impact sur le substrat, qui favorisent sa formation et celle de la phase amorphe.



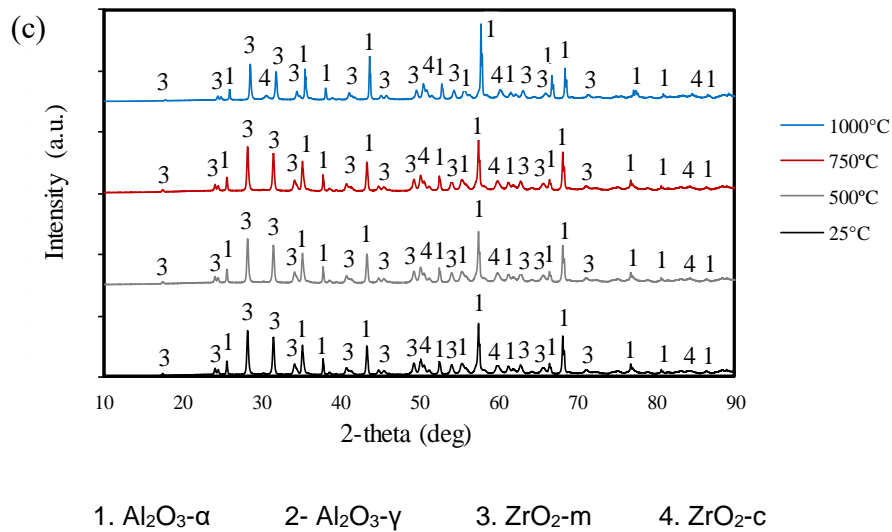


Figure 4. 4. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des matériaux d'Al₂O₃ pendant les essais tribologiques : a) revêtement finement structuré, b) revêtement microstructuré et c) réfractaire électrofondu structuré à échelle submillimétrique.

Pour les deux revêtements, la quantité d'Al₂O₃-α détectée est due d'une part à l'Al₂O₃-α résiduelle de la poudre de départ qui n'a pas été transformée pendant la projection thermique, correspondant aux particules non fondues [71, 120] et d'autre part à l'Al₂O₃-α produite lors du traitement thermique à haute température (principalement à 1000 °C) pendant les tests d'usure. Dans le [Tableau 4.2](#), il est évident que la quantité d'Al₂O₃-α dans le revêtement finement structuré est supérieure à celle du dépôt microstructuré en raison de la présence des particules partiellement fondues. La température élevée (1000 °C) des tests d'usure, ainsi que les durées de préchauffage (≈ 2 h), d'essai (≈ 2 h) et de refroidissement (≈ 2 h), des échantillons à l'intérieur du four, permettent de produire les conditions thermodynamiques qui favorisent la formation d'une plus grande quantité de Al₂O₃-α [71, 121], comme les montrent les [Figures 4.4 a-b](#).

L'analyse des phases du réfractaire électrofondu a indiqué que ce matériau est constitué majoritairement d'Al₂O₃-α et de ZrO₂-m avec une phase minoritaire (< 1 % massique) de ZrO₂-c (cubique) (cf. [Figure 4.4 c](#)), ainsi que d'une phase amorphe (< 2 % massique), en accord avec la littérature [110, 119]. La phase majoritaire d'Al₂O₃-α dans le réfractaire électrofondu (92 à 94 % massique) est intrinsèque à la solidification et au refroidissement lent des matériaux céramiques réalisés par électrofusion [119, 122]. Les essais tribologiques en température du réfractaire d'Al₂O₃ n'ont pas affecté significativement (valeur-p < 0,05), excepté à 1000 °C, les phases cristallines du matériau du fait que celui-ci est majoritairement constitué de la phase stable de l'Al₂O₃-α. De même, les changements cristallins de la phase ZrO₂-m en la phase ZrO₂-c n'ont été significatifs qu'à 1000 °C. Il est à noter pour ce réfractaire électrofondu d'Al₂O₃ que la quantité des phases de ZrO₂ est très basse (< 6 % massique) par rapport à celle de l'Al₂O₃.

Tableau 4. 2. Pourcentages massiques des phases cristallines détectées avant et après les essais tribologiques pour les matériaux à base d'Al₂O₃.

Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'alumine		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	14,7 ± 2,4	14,8 ± 2,4	0,935
	500		15,0 ± 1,8	0,779
	750		13,8 ± 2,8	0,463
	1000		20,8 ± 3,9	0,001
Al ₂ O ₃ -γ [% massique]	25	70,2 ± 5,4	70,3 ± 5,7	0,956
	500		71,3 ± 6,7	0,685
	750		72,9 ± 7,0	0,353
	1000		68,4 ± 4,4	0,440
Phase amorphe [% massique]	25	15,1 ± 3,2	14,9 ± 3,8	0,886
	500		13,7 ± 4,0	0,462
	750		13,3 ± 3,3	0,228
	1000		10,8 ± 3,4	0,010
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'alumine		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	5,5 ± 0,8	5,6 ± 0,8	0,826
	500		5,2 ± 0,6	0,325
	750		5,4 ± 0,7	0,752
	1000		15,1 ± 1,5	0,000
Al ₂ O ₃ -γ [% massique]	25	84,0 ± 6,7	84,0 ± 6,7	0,992
	500		84,0 ± 3,4	0,990
	750		83,2 ± 5,6	0,764
	1000		75,1 ± 7,0	0,000
Phase amorphe [% massique]	25	10,5 ± 0,8	10,4 ± 0,8	0,894
	500		10,8 ± 1,1	0,436
	750		11,4 ± 0,8	0,020
	1000		9,8 ± 0,5	0,050
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Réfractaire électrofondu d'alumine structuré à échelle submillimétrique		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	92,2 ± 8,3	92,6 ± 6,4	0,918
	500		92,5 ± 6,0	0,925
	750		92,3 ± 8,1	0,989
	1000		94,2 ± 7,1	0,584
ZrO ₂ -m [% massique]	25	5,3 ± 0,8	5,3 ± 0,8	0,979
	500		5,2 ± 0,3	0,833
	750		5,3 ± 0,6	0,927
	1000		5,3 ± 0,4	1,000
ZrO ₂ -c [% massique]	25	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,807
	500		0,4 ± 0,1	0,918
	750		0,5 ± 0,1	0,767
	1000		0,4 ± 0,1	0,891
Phase amorphe [% massique]	25	2,1 ± 0,5	1,7 ± 0,6	0,177
	500		1,9 ± 0,6	0,368
	750		1,9 ± 0,6	0,762
	1000		0,1 ± 0,0	0,000

IV.1.3. Propriétés mécaniques

Les résultats des mesures des propriétés mécaniques des dépôts d'alumine ont permis d'établir que de manière générale la dureté et le module d'élasticité du revêtement finement structuré sont inférieurs à ceux du revêtement microstructuré (cf. [Tableau 4.3](#)), ce qui peut être relié principalement aux particules partiellement fondues présentes dans la structure de ce dépôt et conduisant à une porosité supérieure, ce qui a déjà été reporté dans la littérature [[89-90](#), [123](#)]. Par ailleurs, les résultats de la mesure de la ténacité à la fracture de ces deux types de revêtements n'ont pas mis en évidence de changements significatifs, malgré l'augmentation de la résistance à la propagation des fissures dans les dépôts céramiques finement structuré qui a été largement rapportée par certains auteurs [[90](#), [124](#)]. Cependant, ne pas avoir amélioré la ténacité à la fracture du dépôt finement structuré peut être attribué à la méthode de mesure. Celle-ci est basée sur la longueur de la fissure radiale la plus longue qui est produit par l'indentation et qui se propage en général par la zone complètement fondue. Par conséquent, les fissures dont la longueur de propagation a été diminuée par les zones partiellement fondues du revêtement finement structuré sont écartées du calcul de la ténacité à la fracture.

Il est important de noter que la dureté a augmenté de manière significative pour les deux revêtements après leur chauffage à 1000 °C pendant les tests d'usure. Cette augmentation peut être reliée à l'augmentation de l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ [[68](#), [71](#), [120](#), [125](#)] qui est la phase la plus dure des matériaux à base d'alumine, d'autant plus s'il n'y pas de diminution évidente de la porosité, comme il a été préalablement mentionné (cf. [Tableau 4.1](#)). Par ailleurs, une réduction de la ténacité à la fracture a été mis en évidence pour le dépôt microstructuré après qu'il ait été soumis à haute température (1000 °C), tandis qu'aucun changement significatif du module d'élasticité n'a été observé et ce quelle que soit la température de traitement thermique des échantillons (cf. [Tableau 4.3](#)).

L'analyse statistique ANOVA réalisée sur les valeurs de la dureté des revêtements finement structurés et microstructurés soumis à des températures de 25, 500 et 750 °C ont des valeurs-p > 0,05 (cf. [Tableau 4.3](#)), indiquant que les valeurs de dureté avant et après chauffage sont similaires. Les températures de chauffage jusqu'à 750 °C ne sont donc pas suffisantes pour produire des changements de phases (comme la formation de la phase α ou l'augmentation de la phase amorphe), ou des changements physiques (comme le processus de frittage) dans les revêtements. Par contre, pour les deux types de revêtements soumis à un traitement thermique de 1000 °C, les valeurs-p de la statistique ANOVA sont < 0,05 (cf. [Tableau 4.3](#)), indiquant une modification des valeurs de la dureté avant et après le chauffage. Dans ce cas, il a été mesuré une dureté plus élevée (cf. [Tableau 4.3](#)) après le chauffage, qui peut être expliquée par l'augmentation de la phase α de l'alumine (cf. [Tableau 4.2](#)).

Pour le module d'élasticité, des deux types de revêtements, ainsi que pour la ténacité du revêtement finement structuré, il n'y a pas de changements significatifs à aucune température, les valeurs-p de la statistique ANOVA sont toutes > 0,05. Cependant, pour la ténacité du dépôt microstructuré, un léger changement après le chauffage à 1000 °C a été observé selon la statistique (la valeur-p est < 0,05). La valeur de la ténacité qui a diminué pourrait être reliée à l'augmentation de la dureté du revêtement due à l'augmentation de la

quantité d'Al₂O₃-α. Il est connu qu'un matériau plus dur, en général, possède une ténacité inférieure, cependant, pour le revêtement finement structuré, ce phénomène n'a pas été observé, ce qui pourrait être lié à sa structure bimodale qui permet de maintenir la ténacité [90-91, 123-124], malgré l'augmentation de dureté.

Dans le réfractaire électrodonné d'Al₂O₃, la dureté a légèrement augmenté après le chauffage de l'échantillon à 1000 °C (la valeur-p est < 0,05), tandis qu'aucun changement significatif du module d'élasticité et de la ténacité n'a été mis en évidence dans tout l'intervalle de températures évalué, (cf. [Tableau 4.3](#)). Cette augmentation de la dureté après le chauffage à 1000 °C peut être expliquée par la diminution de la phase amorphe.

Tableau 4. 3. Propriétés mécaniques des matériaux d'Al₂O₃ mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.

Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'alumine		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	10,0 ± 0,2	10,0 ± 0,4	0,884
	500		10,1 ± 0,4	0,657
	750		10,2 ± 0,3	0,299
	1000		12,7 ± 0,4	0,000
Module d'élasticité [GPa]	25	249 ± 9	245 ± 12	0,367
	500		246 ± 9	0,419
	750		253 ± 13	0,418
	1000		252 ± 7	0,549
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	3,7 ± 0,2	3,8 ± 0,2	0,894
	500		3,8 ± 0,1	0,650
	750		3,8 ± 0,2	0,777
	1000		3,8 ± 0,2	1,000
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'alumine		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	10,4 ± 0,1	10,4 ± 0,1	0,860
	500		10,3 ± 0,1	0,419
	750		10,4 ± 0,2	0,725
	1000		12,3 ± 0,2	0,000
Module d'élasticité [GPa]	25	274 ± 23	273 ± 20	0,887
	500		279 ± 21	0,656
	750		279 ± 19	0,633
	1000		274 ± 18	0,992
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	3,7 ± 0,3	3,7 ± 0,3	0,945
	500		3,7 ± 0,3	0,878
	750		3,8 ± 0,2	0,809
	1000		3,5 ± 0,3	0,040

Phases	Température des tests d'usure [°C]	Réfractaire électrofondu d'alumine structuré à échelle submillimétrique		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	13,0 ± 0,3	13,2 ± 0,4	0,359
	500		13,1 ± 0,4	0,716
	750		13,0 ± 0,2	0,727
	1000		13,3 ± 0,2	0,025
Module d'élasticité [GPa]	25	215 ± 27	214 ± 31	0,952
	500		226 ± 26	0,332
	750		221 ± 35	0,650
	1000		219 ± 35	0,738
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	2,6 ± 0,3	2,6 ± 0,4	0,664
	500		2,6 ± 0,4	0,797
	750		2,5 ± 0,4	0,545
	1000		2,5 ± 0,3	0,525

IV.1.4. Caractérisation tribologique

L'analyse des sillons d'usure produits dans les dépôts finement structuré et microstructuré a mis en évidence le développement de différents mécanismes tribologiques en fonction de la température du test d'usure.

Sur les revêtements finement structuré et microstructuré évalué à 25 °C, des marques de frottement produites par un flux plastique des aspérités de la surface de l'échantillon dû au contact glissant avec la bille d'alumine ont été observées (cf. Figures 4.5 a-d). Pour les tests à 500 et 750 °C de forts arrachements de particules, produits par la propagation des fissures sur le revêtement ont été observés, ainsi que des particules fines et arrondies qui se rejoignent en formant de petites couches en forme d'îlots, lesquels, dans certains cas, colmatent les creux produits par les arrachements de matière (cf. Figures 4.6-4.7 a-d). Pour le test d'usure à 1000 °C une couche continue, constituée de particules fines, s'est formée dans le sillon d'usure, sur laquelle un flux plastique a été observé (cf. Figures 4.8 a-d).

Le changement du mécanisme tribologique de l'Al₂O₃-α en volume, en fonction de la température a été étudié préalablement par X. Dong, *et al.* [36], qui ont indiqué qu'en appliquant au début du test une contrainte normale de contact, supérieure à 260 MPa, et une vitesse de (1,4 mm/s), l'affectation tribologique est modérée pour des températures inférieures à 200 °C grâce à l'effet lubrifiant de l'humidité de l'environnement. Tandis qu'à partir de cette température de 200 °C et jusqu'à 800 °C, l'usure subie par le matériau est sévère due à la fracture du matériau dans la zone du contact avec le contre-corps. Puis à partir de 800 °C, l'affectation tribologique redevient modérée en raison de la formation d'une couche protectrice.

La contrainte normale appliquée au début des essais tribologiques réalisés dans cette thèse était de 210 MPa. Toutefois, il existe une similitude dans les caractéristiques morphologiques observées dans les sillons d'usure des échantillons testés à 25 °C (déformation ductile), à 500 et 750 °C (fissures et fractures), ainsi qu'à 1000 °C (formation d'une couche protectrice), avec celles observées par X. Dong, *et al.* [36]. Par conséquent,

les mécanismes d'usure développés dans les dépôts finement structuré et microstructuré peuvent être assimilés comme similaires à ceux établis par les autres chercheurs pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ en volume, malgré que la contrainte appliquée était inférieure. Ceci peut être relié à la vitesse de glissement de la bille sur le dépôt (10 cm/s) supérieure par rapport à celle utilisée pour tester le matériau en volume (1,4 mm/s), ainsi qu'à la présence prédominante de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ dans les dépôts (cf. [Tableau 4.2](#)) qui possèdent des propriétés mécaniques inférieures à celles de l'alumine- α qui est la seule phase dans le matériau en volume [126].

Par ailleurs, comme il a été indiqué dans le [Chapitre I](#), G. W. Stachowiak, *et al.* [27] qui ont étudié le comportement tribologique développé dans des matériaux céramiques à partir des conditions d'usure appliquées (principalement vitesse et charge) par le contact glissant avec un contre-corps aussi céramique, ont mentionné que si le matériau était capable de résister aux contraintes mécaniques appliquées via le contre corps, une déformation ductile est produite par le flux plastique du matériau dans le sillon, tandis que, si le matériau n'a pas la résistance mécanique suffisante pour supporter les contraintes, une déformation fragile avec des fissures est produite et par conséquent un arrachement excessif des particules.

En conformité avec ce qui a été établi par W. Stachowiak, *et al.* [27], les deux types de dépôts d'alumine étudiés dans cette thèse, ont présenté de l'usure par déformation ductile lorsqu'ils ont été testés à 25 et 1000 °C, tandis que pour les tests d'usure à 500 et 750 °C leur comportement tribologique a été gouverné par la déformation fragile avec des taux d'usure supérieurs dus à l'arrachement excessif de particules. Malgré le fait que la vitesse de glissement et la charge appliquée ont été les mêmes pour tous les essais, une transition de l'usure par déformation ductile à déformation fragile a été observée pour les échantillons évalués à 25 et 500 °C. Ceci peut s'expliquer principalement par la diminution progressive de la dureté de l'alumine avec l'augmentation de la température pendant les essais d'usure, comme il a été décrit préalablement [50, 54], en promouvant l'arrachement des particules qui a été plus sévère dans l'échantillon testé à 750 °C et colmatent la surface du sillon en formant les îlots mis en évidence dans les [Figures 4.7 b, d](#). L'augmentation progressive de l'arrachement des particules avec la température a favorisé la formation d'une couche continue qui a protégé le sillon d'usure lors du test à 1000 °C, en provoquant une transition d'usure par déformation fragile à déformation ductile, sur laquelle il a été observé un flux plastique, en contribuant à diminuer les contraintes de contact à la surface des dépôts (cf. [Figures 4.8 b, d](#)). Il a été préalablement reporté que la présence de débris sur la piste d'usure peut modifier les conditions tribologiques et donc, en augmenter leur résistance à l'usure [127]. L'augmentation de l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ dans les dépôts après les tests d'usure réalisés à 1000 °C (cf. [Tableau 4.2](#)), peut avoir eu une contribution dans la transition de l'usure par déformation fragile à ductile, dû au fait que cette phase est la plus dure des matériaux à base d'alumine [128].

Sur les sillons d'usure de l'échantillon réfractaire électrofondu d'alumine structuré à l'échelle submillimétrique testés aux différents températures, il a été observé un arrachement des particules plus important lorsque la température augmente (cf. [Figures 4.5 e-f à 4.8 e-f](#)). Malgré le fait que les conditions de vitesse du glissement et de charge appliquées à cet échantillon sont les mêmes que pour les revêtements et que de plus, sa dureté est

remarquablement supérieur (cf. [Tableau 4.3](#)), il n'a pas été observé d'usure par déformation ductile à 25 °C, ce qui peut être dû à la basse ténacité à la fracture de ce matériau, (cf. [Tableau 4.3](#)), ainsi qu'à la grande taille et la haute dureté des débris arrachés par fracture intergranulaire, qui provoquent l'arrachement importante des particules par déformation fragile. Néanmoins, sur le sillon d'usure du réfractaire testé à 1000 °C, il a été observé la formation d'une couche discontinue à partir des débris d'usure, sur laquelle un flux plastique est produit, en protégeant partiellement le matériau.

Dans des travaux précédents, il a été indiqué que la dureté et la ténacité à la fracture sont les propriétés mécaniques, les plus influentes sur la résistance à l'usure par contact glissant des matériaux céramiques [39, 129], et de cette façon, celles-ci ont été mesurées et corrélées avec le taux d'usure.

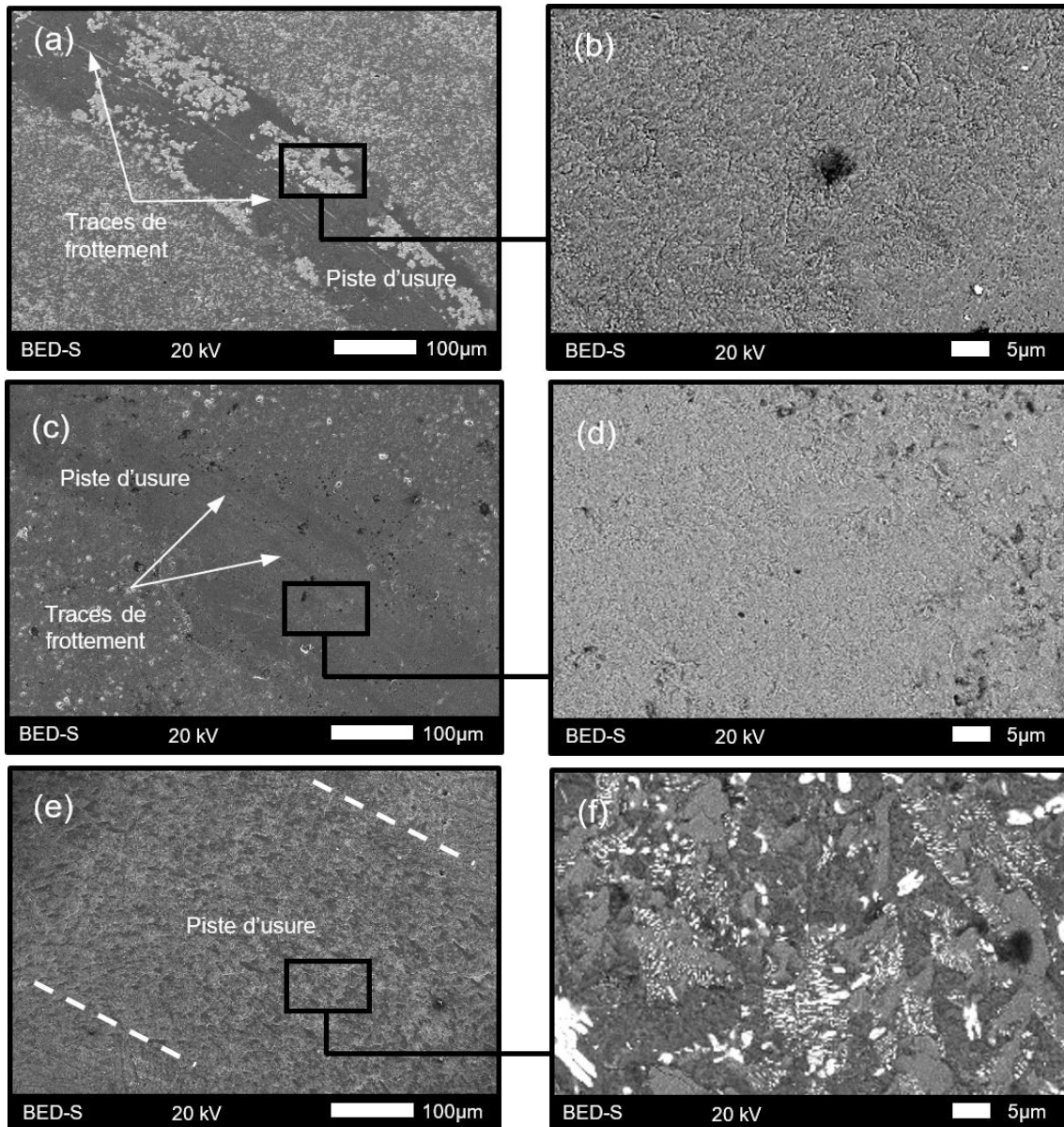


Figure 4. 5. Morphologie des pistes d'usure à 25 °C : a-b) revêtement finement structuré d' Al_2O_3 , c- d) revêtement microstructuré d' Al_2O_3 , e-f) réfractaire électrofondu d' Al_2O_3 .

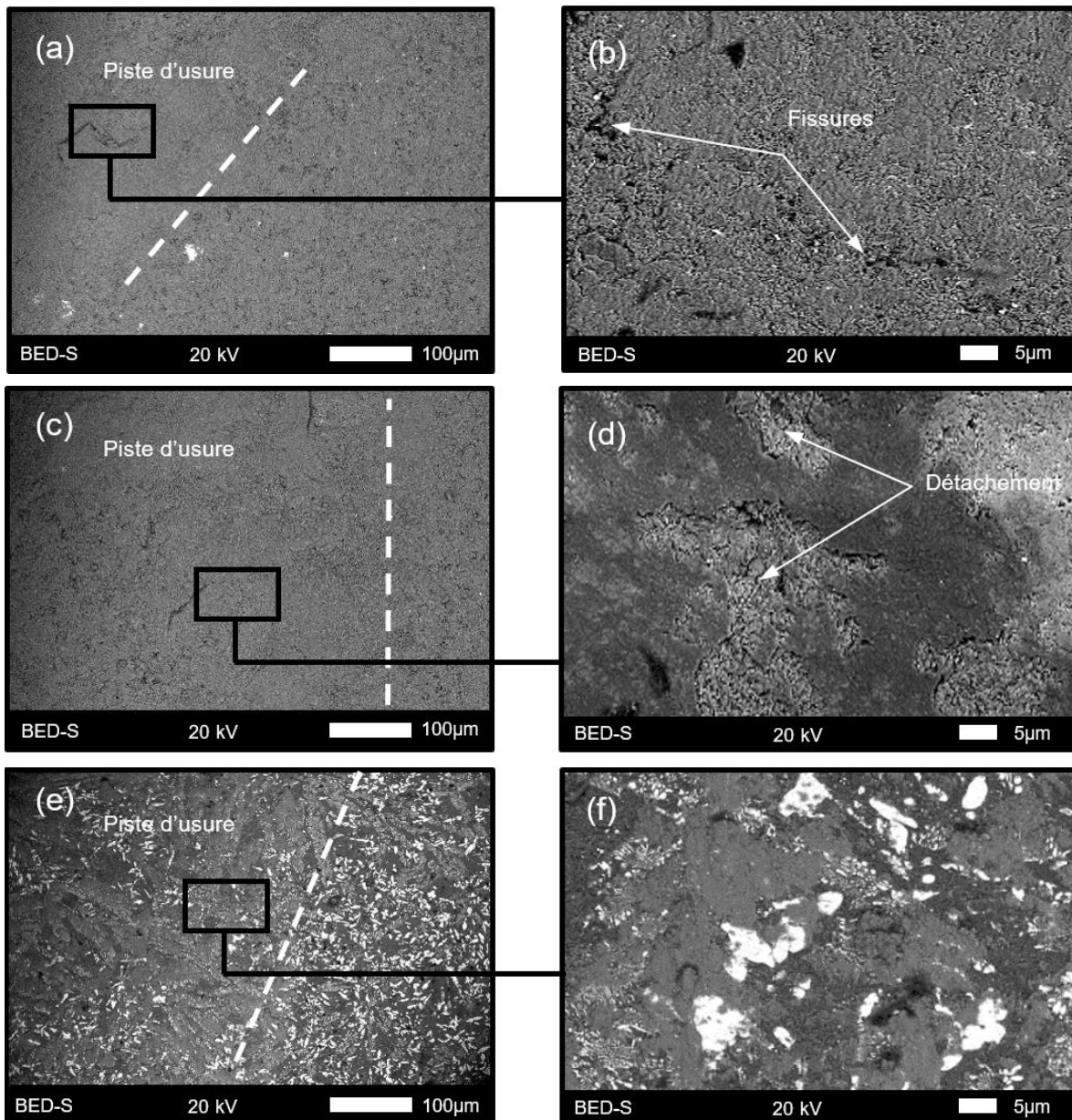


Figure 4. 6. Morphologie des pistes d'usure à 500 °C : a-b) revêtement finement structuré d'Al₂O₃, c-d) revêtement microstructuré d'Al₂O₃, e-f) réfractaire électrofondu d'Al₂O₃.

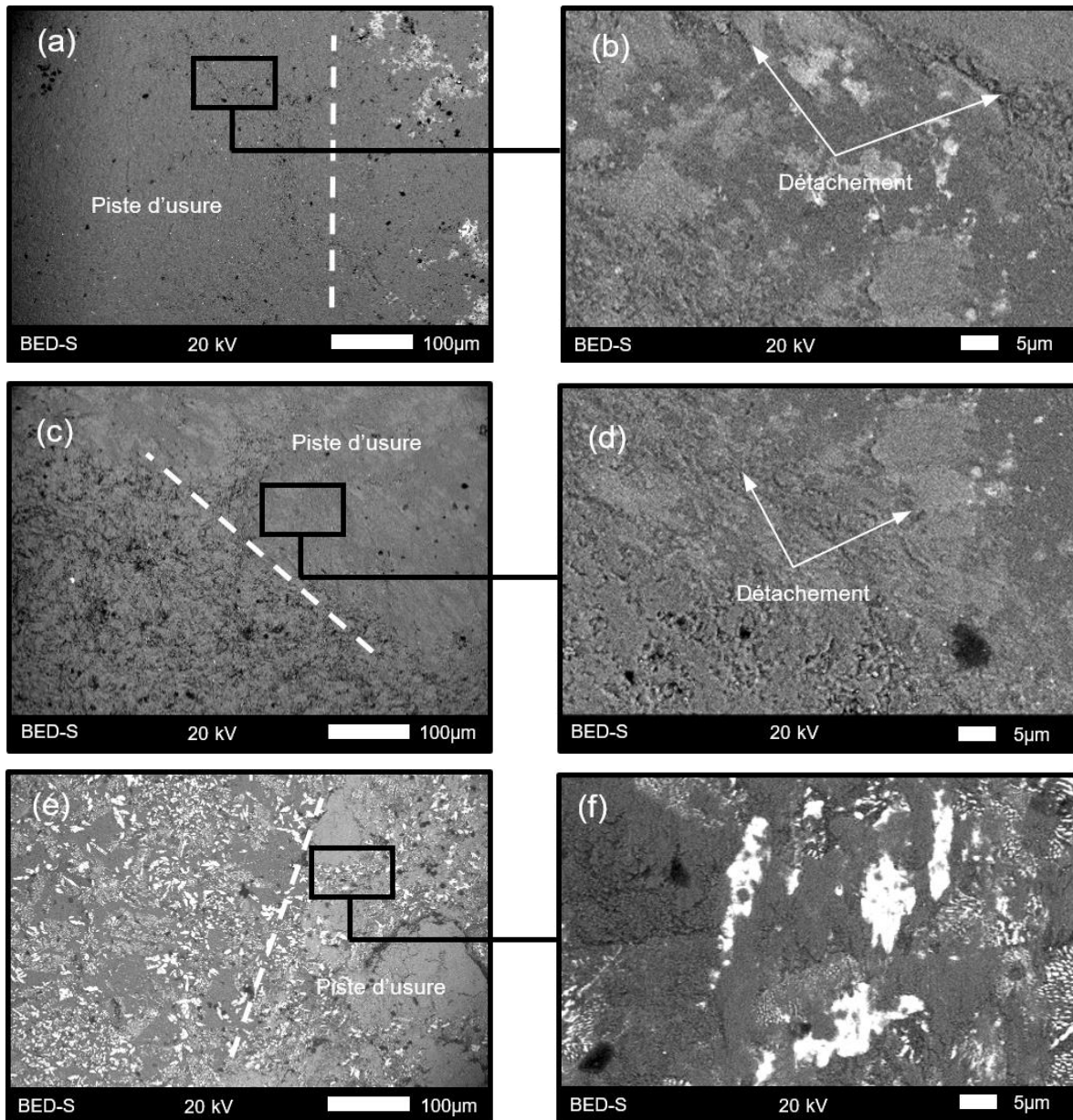


Figure 4. 7. Morphologie des pistes d'usure à 750 °C : a-b) revêtement finement structuré d'Al₂O₃, c-d) revêtement microstructuré d'Al₂O₃, e-f) réfractaire électrofondu d'Al₂O₃.

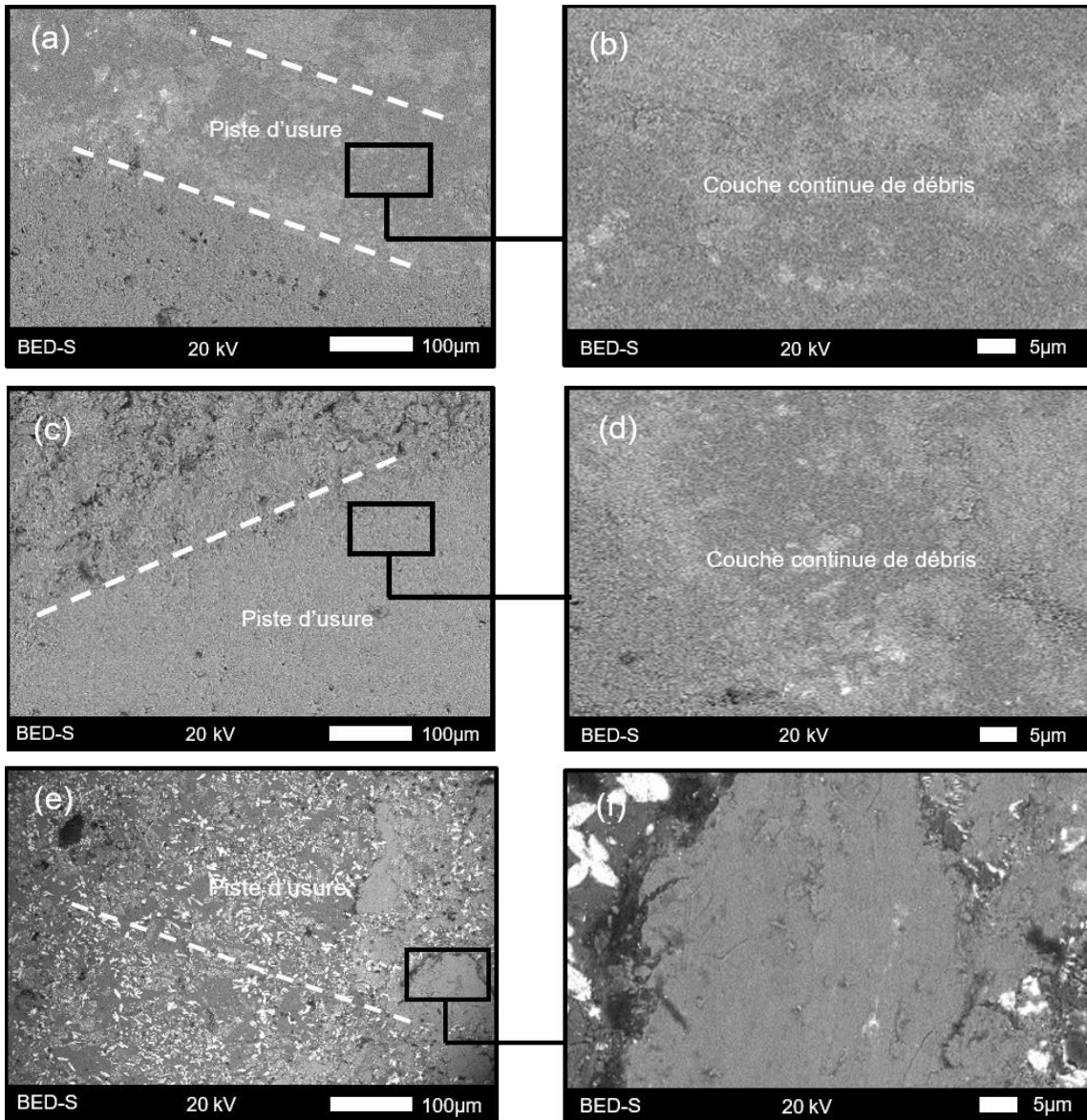


Figure 4. 8. Morphologie des pistes d'usure à 1000 °C : a-b) revêtement finement structuré d'Al₂O₃, c-d) revêtement microstructuré d'Al₂O₃, e-f) réfractaire électrofondu d'Al₂O₃.

Les résultats du taux d'usure calculés à partir du profil du sillon de chaque échantillon indiquent que pour les deux types de dépôts, leur résistance à l'usure à 25 °C est du même ordre de grandeur à celle évaluée à 1000 °C, mais supérieure à celle déterminée à 500 et 750 °C, dû au comportement tribologique expliqué préalablement. Aux différentes températures évaluées, le revêtement finement structuré montre des taux d'usure légèrement inférieurs à ceux du dépôt microstructuré, ainsi qu'à ceux du réfractaire électrofondu, ce qui pourrait être lié à la résistance supérieure à la propagation des fissures dans cette microstructure.

Pour le réfractaire électrofondu d'alumine, bien qu'il ait une dureté nettement supérieure à celle des revêtements d'alumine, sa résistance à l'usure est plus faible. Ce résultat peut s'expliquer, d'une part, par la présence excessive de débris anguleux entre la surface et le contre-corps, (analysés par SEM-EDS) composés d'Al, Si, Zr et O provenant de l' Al_2O_3 , du ZrO_2 et de la SiO_2 (contenue dans la phase amorphe), qui constituent les phases du réfractaire électrofondu, agissant comme un troisième corps abrasif. D'autre part, la présence de SiO_2 peut considérablement réduire la dureté à haute température des matériaux à base d'alumine [54], et la présence de m- ZrO_2 , dont les propriétés mécaniques sont limitées peut augmenter l'usure du matériau [30, 130-132].

De plus, les valeurs du coefficient de frottement (cf. Tableau 4.4) mesurés pendant les essais tribologiques à haute température, montrent une tendance à la baisse par rapport à la température ambiante pour tous les échantillons, ce qui pourrait être lié au détachement des particules fines dont la morphologie tend à être majoritairement sphérique et qui forment des couches qui peuvent être protectrices à hautes températures. Les valeurs obtenues du coefficient de frottement sont classiques par rapport à la littérature, et comprises entre 0,7 et 0,9 pour les tests d'usure de l'alumine contre l'alumine [16, 27].

Tableau 4. 4. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les matériaux d' Al_2O_3 pour les tests d'usure à différentes températures.

Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d' Al_2O_3		
	Taux d'usure [$\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	$2,7 \times 10^{-5} \pm 9,7 \times 10^{-6}$	$0,80 \pm 0,10$	Déformation ductile
500	$2,9 \times 10^{-4} \pm 4,5 \times 10^{-5}$	$0,80 \pm 0,05$	Déformation fragile
750	$1,0 \times 10^{-3} \pm 2,0 \times 10^{-4}$	$0,80 \pm 0,03$	Déformation fragile
1000	$2,3 \times 10^{-5} \pm 8,5 \times 10^{-6}$	$0,75 \pm 0,04$	Déformation ductile
Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d' Al_2O_3		
	Taux d'usure [$\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	$3,3 \times 10^{-5} \pm 7,1 \times 10^{-6}$	$0,97 \pm 0,01$	Déformation ductile
500	$6,5 \times 10^{-4} \pm 1,5 \times 10^{-5}$	$0,92 \pm 0,02$	Déformation fragile
750	$1,3 \times 10^{-3} \pm 3,2 \times 10^{-4}$	$0,88 \pm 0,02$	Déformation fragile
1000	$3,5 \times 10^{-5} \pm 4,4 \times 10^{-6}$	$0,72 \pm 0,03$	Déformation ductile

Température des tests d'usure [°C]	Réfractaire électrofondu d'Al ₂ O ₃ structuré à échelle submillimétrique		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	2,6x10 ⁻⁴ ± 8,3x10 ⁻⁵	0,85 ± 0,05	Déformation fragile
500	1,8x10 ⁻³ ± 2,3x10 ⁻⁴	0,83 ± 0,03	Déformation fragile
750	3,9x10 ⁻⁴ ± 5,9x10 ⁻⁵	0,77 ± 0,03	Déformation fragile
1000	6,0x10 ⁻⁴ ± 2,3x10 ⁻⁵	0,74 ± 0,04	Déformation fragile-ductile

Pour les revêtements d'alumine réalisés par projection à la flamme oxyacétylénique sur le substrat céramique (réfractaire silico-alumineux) et les revêtements d'alumine réalisés par projection plasma sur le substrat métallique (inconel 718), les résultats obtenus sont similaires à ceux des revêtements d'alumine réalisés par projection plasma sur le substrat céramique (réfractaire silico-alumineux), par conséquent les résultats ont été reportés dans les [Annexes 1 et 2](#).

En conclusion, le comportement tribologique des revêtements d'alumine à températures élevées n'est pas influencé par la technique de réalisation du revêtement, ni par le type de substrat utilisé.

IV.2. Les matériaux à base de zircon

Dans ce paragraphe, les résultats des revêtements réalisés par projection plasma sur le substrat céramique à partir des poudres de zircon stabilisées avec de l'yttrine ou de l'alumine sont présentés simultanément pour faciliter leur comparaison. Les poudres fondues et broyées de ZrO₂ – Al₂O₃ (Tosoh TZ-3Y20ATM) et de ZrO₂ – Y₂O₃ (H.C. Starck Amperit 825TM), ont été utilisées dans le but d'obtenir la fusion totale des particules, pour former des microstructures, tandis que les poudres agglomérées et frittées de ZrO₂ – Al₂O₃ (Eutectic – Castolin 25088TM) et de ZrO₂ – Y₂O₃ (H.C. Starck Amperit 827.423TM), ont été utilisées en vue de maintenir des particules partiellement fondues dans la structure des dépôts, pour avoir des structures avec des caractéristiques finement structurées.

IV.2.1. Analyse de la structure

L'analyse structurale des revêtements à base de zircon partiellement stabilisée, ZrO₂-Al₂O₃ (ZTA) et ZrO₂-Y₂O₃ (YSZ), réalisés par projection plasma, a mis en évidence les mêmes caractéristiques structurales que les revêtements d'alumine (cf. [Figures 4.9 a-c à 4.12 a-c](#)). Pour les deux type de revêtements élaborés, on observe un empilement continu de lamelles ou « *splats* » micrométriques. Ceux faits à partir des poudres agglomérées et frittées montrent des particules partiellement fondues (cf. [Figures 4.9 a-c et 4.11 a-c](#)), ce qui donne à ces dépôts les caractéristiques finement structurées (de l'ordre submicrométrique). Tandis que ceux faits à partir de poudres fondues et broyées, des pores globulaires et des fissures ont été observées (cf. [Figures 4.10 a-c et 4.12 a-c](#)).

Pour les revêtements microstructurés, la rugosité moyenne superficielle varie de 3 à 6 μm et pour les dépôts finement structurés de 6 à 9 μm ; ces derniers sont plus rugueux en raison de la présence de particules partiellement fondues dans la structure et donc également à la surface.

Les épaisseurs mesurées sur la section transversale des revêtements microstructurés de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ sont respectivement de $260 \pm 25 \mu\text{m}$ et $250 \pm 18 \mu\text{m}$, tandis que pour les dépôts finement structurés les épaisseurs sont respectivement de $215 \pm 20 \mu\text{m}$ et $265 \pm 22 \mu\text{m}$.

Comme pour les revêtements d'alumine, les valeurs du taux de porosité mesuré sur la section transversale des dépôts de YSZ et de ZTA (cf. [Tableau 4.5](#)) ont permis d'établir que la porosité des revêtements finement structurés, due à la présence des particules partiellement fondues, est supérieure de 1 % environ à celle des revêtements microstructurés, que ce soit avant ou après les essais d'usure à hautes températures. De plus, le taux de porosité des revêtements à base de zircone est supérieur à celui des revêtements d'alumine (5,9 et 7,1 % pour les dépôts obtenus avec les poudres fondues et broyées, et, 6,6 et 8,0 % pour les revêtements obtenus avec les poudres agglomérées et frittées, stabilisées respectivement avec l'yttrine et avec l'alumine). Ces résultats peuvent s'expliquer par la température de fusion de la zircone plus élevée que celle de l'alumine ($T_{\text{fusion}} \text{ZrO}_2 \approx 2700 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{fusion}} \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2100 \text{ }^\circ\text{C}$), il est alors plus difficile de fondre les poudres à base de zircone.

Par ailleurs, l'analyse de la structure du réfractaire électrofondu d'alumine-zircone-silice (AZS) a mis en évidence que ce matériau est constitué de grains de l'ordre micrométrique et submillimétrique, compactés ensemble (cf. [Figure 4.13](#)), résultant en une faible porosité (0,3 %).

Les résultats de l'analyse ANOVA ont indiqué qu'il n'y a pas de différence statistiquement significative, de la porosité du réfractaire AZS électrofondu et des revêtements de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, avant et après les tests d'usure, car les valeurs-p pour le réfractaire et pour les quatre types de revêtements sont $> 0,05$ (cf. [Tableau 4.5](#)), ce qui signifie que le chauffage subi par ces matériaux n'a pas été suffisant pour avoir un effet de frittage de leur structure et en conséquence une réduction de leur porosité.

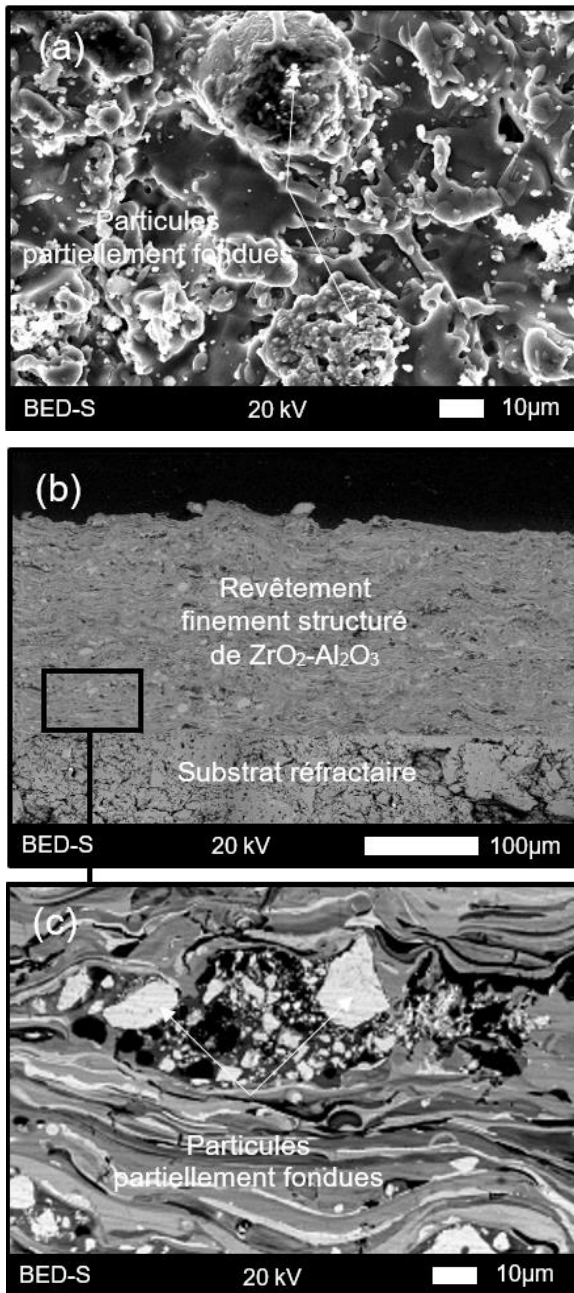


Figure 4. 9. Analyse structurale du revêtement de $ZrO_2-Al_2O_3$ finement structuré obtenu avec la poudre agglomérée et frittée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

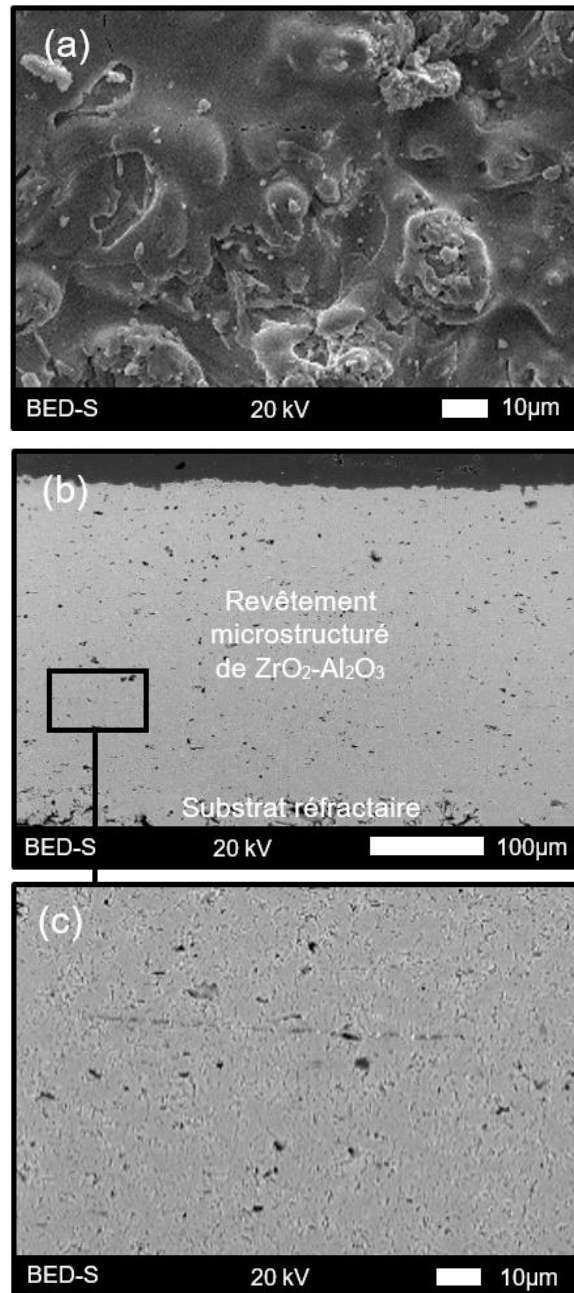


Figure 4. 10. Analyse structurale du revêtement de $ZrO_2-Al_2O_3$ microstructuré obtenu avec la poudre fondue et broyée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

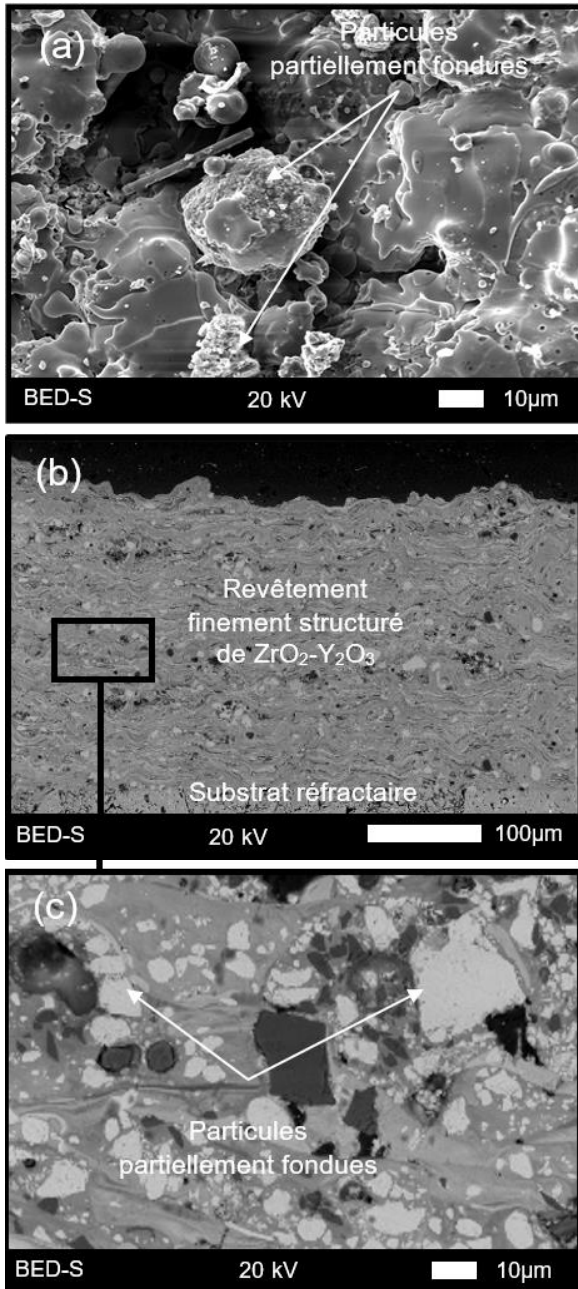


Figure 4. 11. Analyse structurale du revêtement de $ZrO_2-Y_2O_3$ finement structuré obtenu avec la poudre agglomérée et frittée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

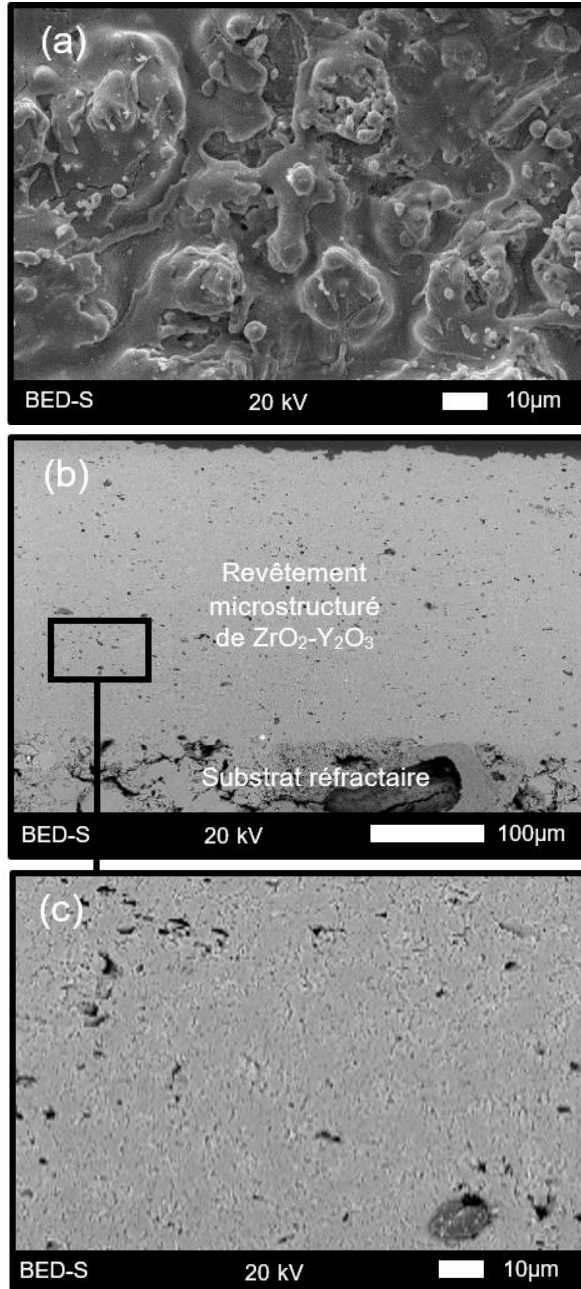


Figure 4. 12. Analyse structurale du revêtement de $ZrO_2-Y_2O_3$ microstructuré obtenu avec la poudre fondue et broyée par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale

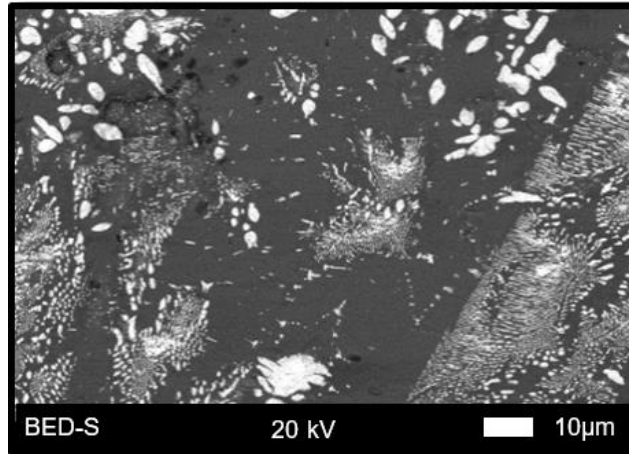


Figure 4. 13. Analyse structurale de la surface du réfractaire électrofondu d’AZS à échelle submillimétrique.

Tableau 4. 5. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les matériaux à base de ZrO₂.

Propriété	Température des tests d’usure [°C]	Revêtement finement structuré de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d’usure	Après les tests d’usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	8,0 ± 1,0	7,5 ± 1,3	0,349
	500		8,3 ± 0,7	0,448
	750		7,8 ± 1,0	0,660
	1000		8,0 ± 1,3	1,000
Propriété	Température des tests d’usure [°C]	Revêtement microstructuré de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d’usure	Après les tests d’usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	7,1 ± 1,1	6,8 ± 0,9	0,513
	500		7,0 ± 0,8	0,819
	750		7,2 ± 1,4	0,861
	1000		6,8 ± 1,1	0,550
Propriété	Température des tests d’usure [°C]	Revêtement finement structuré de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃		
		Avant les tests d’usure	Après les tests d’usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	6,6 ± 1,2	6,5 ± 0,7	0,823
	500		6,5 ± 0,5	0,812
	750		6,4 ± 1,1	0,702
	1000		6,6 ± 0,7	1,000

Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	5,9 ± 0,7	5,9 ± 0,9	1,000
	500		6,0 ± 0,4	0,701
	750		5,9 ± 0,9	1,000
	1000		5,9 ± 1,1	1,000
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Réfractaire électrofondu d'AZS structuré à échelle submillimétrique		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	0,30 ± 0,05	0,29 ± 0,03	0,596
	500		0,28 ± 0,05	0,383
	750		0,32 ± 0,05	0,383
	1000		0,32 ± 0,05	0,383

IV.2.2. Analyse des phases

Les dépôts de ZrO₂-Al₂O₃ ont montré majoritairement une phase amorphe (> 50 % massique) avec les phases Al₂O₃-γ et Al₂O₃-α, et en moindres quantités les phases ZrO₂-t et ZrO₂-m (cf. Figure 4.14 a-b et Tableau 4.6). Quant aux dépôts de ZrO₂-Y₂O₃, la phase amorphe et la phase ZrO₂-t étaient majoritaires (respectivement > 50 % massique et > 30 % massique) avec en plus faibles quantités les phases ZrO₂-m, ZrO₂-c et de YZr₈O₁₄ (cf. Figure 4.15 a-b et Tableau 4.6). L'Al₂O₃-γ, dans les dépôts de ZrO₂-Al₂O₃, correspond à la transformation de la phase α pendant le processus de projection thermique, comme il a été décrit préalablement dans le [Paragraphe IV.1.2](#) des dépôts d'alumine [73].

Ces résultats sont en accord avec ceux d'auteurs qui ont rapporté la présence de grandes quantités d'une phase amorphe [133], ainsi que d'Al₂O₃-α, d'Al₂O₃-γ, de ZrO₂-t et de ZrO₂-m, dans des dépôts projetés par plasma à partir des poudres avec différents proportions d'Al₂O₃ et de ZrO₂ [133-134]. D'autres chercheurs ont indiqué que dans des dépôts élaborés par projection plasma à partir de poudres de ZrO₂-Y₂O₃, la phase majoritaire est la ZrO₂-t [12].

Concernant l'yttrine dans les dépôts de ZrO₂-Y₂O₃, il semble évident que cet oxyde est présent dans la phase YZr₈O₁₄, dont la valeur n'a pas changé avec la température de chauffage des échantillons pendant les essais tribologiques, ce qui pourrait être lié au temps limité des tests d'usure. La littérature montre que la diffusion de Y₂O₃ dans la phase ZrO₂-t vers la phase ZrO₂-c est appréciable après 50 h de traitement thermique, où la diffusion commence à 900 °C [12]. Dans cette thèse, les essais tribologiques n'ont duré que 6 h, ce qui est insuffisant pour promouvoir des changements significatifs des phases YZr₈O₁₄, ZrO₂-c et ZrO₂-m [12].

D'autre part, bien que la structure des revêtements réalisés à partir des poudres agglomérées et frittées soit constituées de particules plus fines que celle des dépôts réalisés avec des poudres fondues et broyées, et donc, normalement plus aptes à la formation de la phase amorphe, aucune différence significative entre les deux revêtements concernant la

formation de cette phase a été mise en évidence, ce qui pourrait être lié aussi aux paramètres de projection, comme il a été rapporté préalablement [133].

Par ailleurs, les résultats de l'analyse des phases du réfractaire électrofondu AZS indiquent que ce matériau est constitué principalement d'une phase amorphe (~ 42 % massique), de ZrO_2 -t (~ 28 % massique), d' Al_2O_3 - α (~ 22 % massique), et de mullite (~ 7 % massique) (cf. Figure 4.16 et Tableau 4.6), comme cela a été précédemment cité par d'autres auteurs [135].

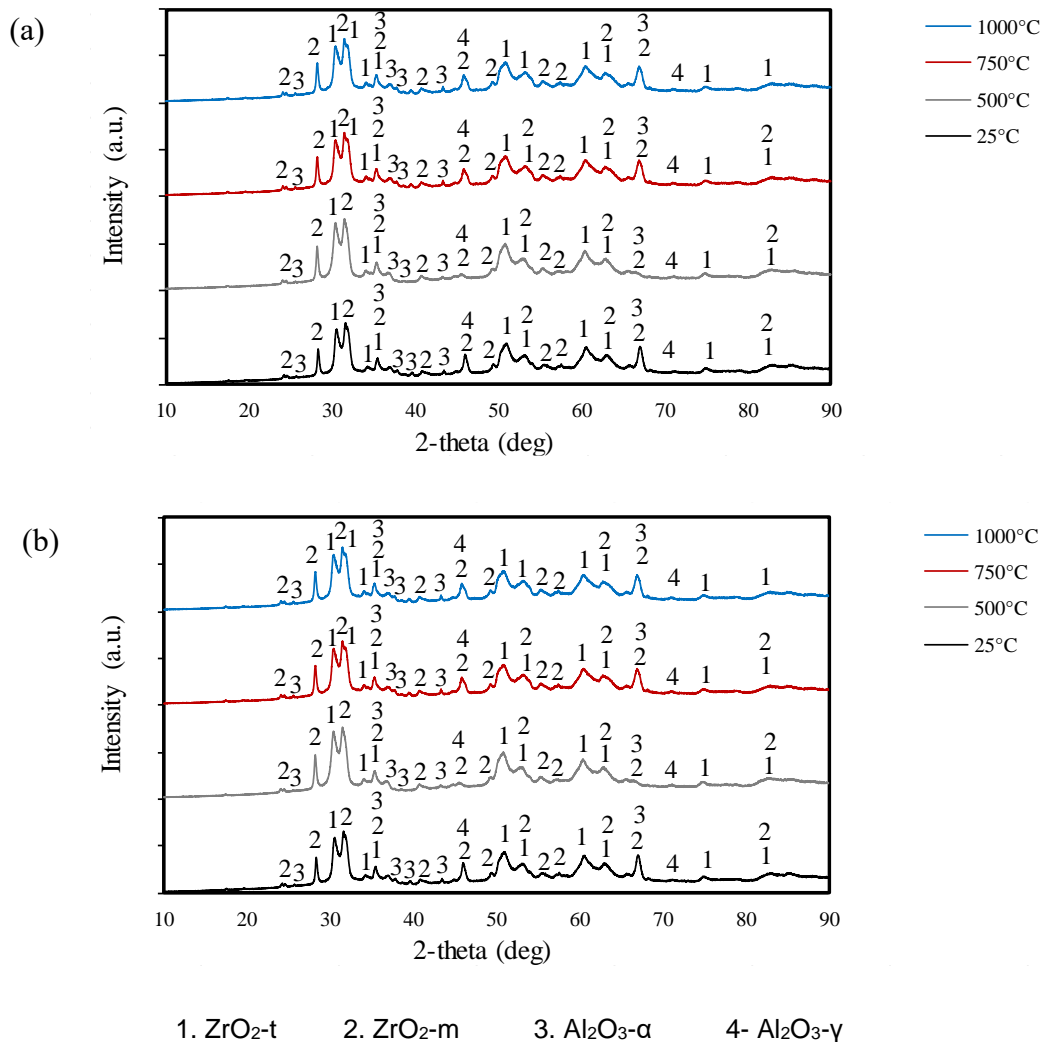


Figure 4. 14. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de ZrO_2 - Al_2O_3 pendant les essais tribologiques : a) finement structuré et b) microstructuré.

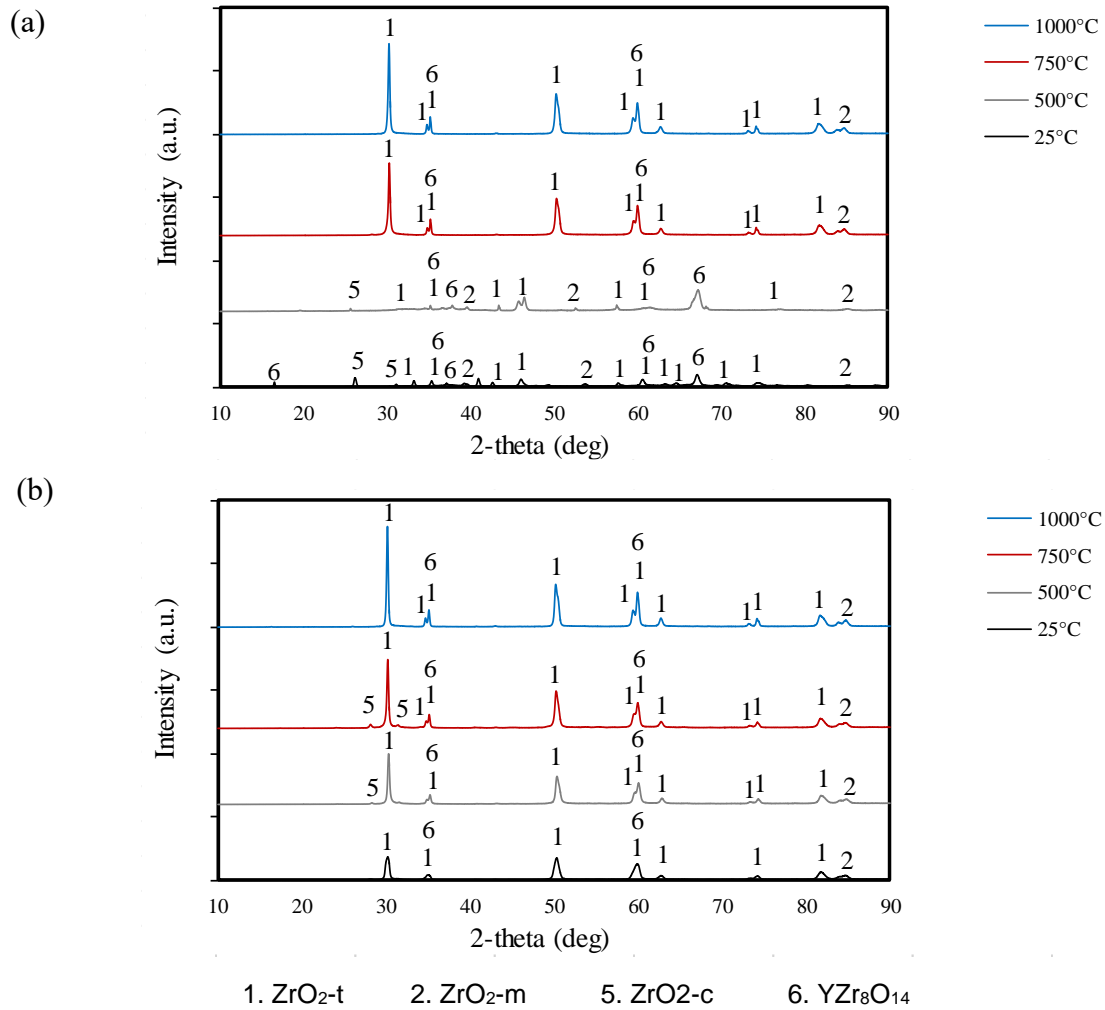
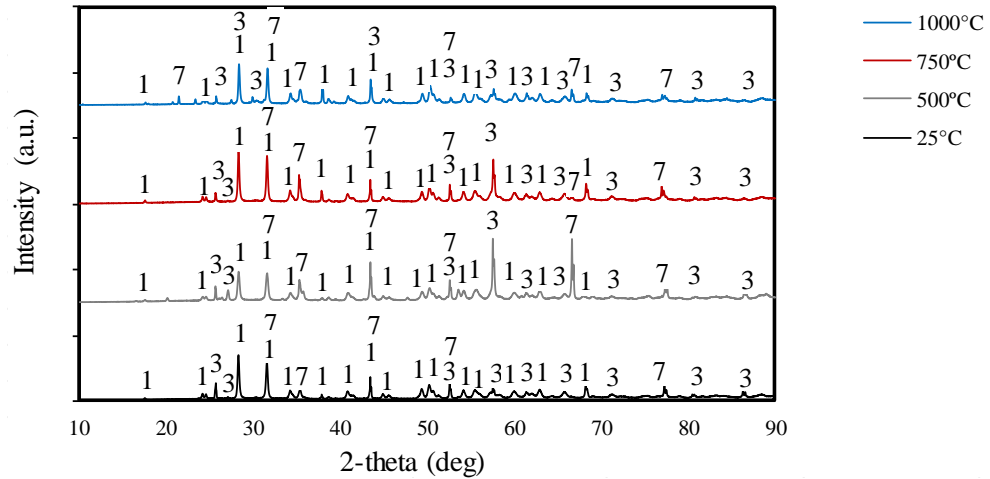


Figure 4. 15. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de ZrO_2 - Y_2O_3 pendant les essais tribologiques : a) finement structuré et b) microstructuré.



1. ZrO₂-t 3. Al₂O₃-α 7. Mullite

Figure 4. 16. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage du réfractaire électrofondu d’AZS pendant les essais tribologiques.

Tableau 4. 6. Pourcentage massique des phases cristallines détectées avant et après les essais tribologiques pour les matériaux à base de ZrO₂.

Phases	Température des tests d’usure [°C]	Revêtement finement structuré de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d’usure	Après les tests d’usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	9,9 ± 0,8	9,6 ± 0,8	0,373
	500		9,8 ± 1,0	0,847
	750		9,9 ± 0,8	0,914
	1000		14,2 ± 1,2	0,000
Al ₂ O ₃ -γ [% massique]	25	31,5 ± 2,4	31,7 ± 2,8	0,926
	500		31,5 ± 3,0	0,942
	750		30,9 ± 3,0	0,597
	1000		25,8 ± 2,9	0,000
ZrO ₂ -t [% massique]	25	2,7 ± 0,5	2,4 ± 0,6	0,215
	500		2,5 ± 0,5	0,421
	750		2,6 ± 0,6	0,618
	1000		28,1 ± 2,3	0,000
ZrO ₂ -m [% massique]	25	3,8 ± 0,5	3,8 ± 0,6	0,939
	500		3,7 ± 0,8	0,800
	750		3,6 ± 0,4	0,394
	1000		3,8 ± 0,3	0,958
Phase amorphe [% massique]	25	52,1 ± 2,6	52,6 ± 2,6	0,653
	500		53,0 ± 2,9	0,456
	750		53,0 ± 2,9	0,425
	1000		28,1 ± 2,3	0,000

Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	10,5 ± 1,0	10,5 ± 1,4	0,972
	500		10,9 ± 2,0	0,570
	750		10,3 ± 1,1	0,623
	1000		14,9 ± 1,1	0,000
Al ₂ O ₃ -γ [% massique]	25	33,4 ± 2,9	33,3 ± 2,8	0,902
	500		33,6 ± 2,3	0,853
	750		33,5 ± 2,6	0,974
	1000		22,9 ± 2,4	0,000
ZrO ₂ -t [% massique]	25	2,6 ± 0,6	2,8 ± 0,2	0,310
	500		2,6 ± 0,3	0,959
	750		2,9 ± 0,2	0,170
	1000		28,8 ± 2,8	0,000
ZrO ₂ -m [% massique]	25	2,2 ± 0,5	2,3 ± 0,1	0,359
	500		2,1 ± 0,2	0,865
	750		2,3 ± 0,1	0,451
	1000		2,8 ± 0,1	0,000
Phase amorphe [% massique]	25	51,3 ± 2,6	51,1 ± 3,9	0,884
	500		50,7 ± 3,8	0,682
	750		51,1 ± 3,9	0,894
	1000		30,6 ± 3,3	0,000
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
ZrO ₂ -t [% massique]	25	51,6 ± 1,82	51,8 ± 1,4	0,723
	500		51,1 ± 1,9	0,597
	750		51,4 ± 1,2	0,852
	1000		77,2 ± 1,0	0,000
ZrO ₂ -m [% massique]	25	1,6 ± 0,8	1,8 ± 0,3	0,370
	500		1,1 ± 0,2	0,124
	750		1,4 ± 0,3	0,644
	1000		1,2 ± 0,3	0,204
ZrO ₂ -c [% massique]	25	2,5 ± 0,7	2,5 ± 0,7	1,000
	500		2,5 ± 0,5	0,943
	750		2,5 ± 0,5	0,860
	1000		2,7 ± 0,7	0,706
Y ₂ Zr ₈ O ₁₄ [% massique]	25	2,6 ± 0,5	2,8 ± 0,7	0,527
	500		2,9 ± 0,9	0,429
	750		2,8 ± 0,9	0,566
	1000		2,7 ± 0,9	0,785
Phase amorphe [% massique]	25	41,7 ± 1,3	41,0 ± 2,8	0,488
	500		42,4 ± 2,0	0,403
	750		41,9 ± 2,3	0,885
	1000		16,3 ± 2,4	0,000

Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
ZrO ₂ -t [% massique]	25	52,7 ± 1,4	52,8 ± 1,4	0,887
	500		52,1 ± 1,9	0,421
	750		52,4 ± 1,2	0,613
	1000		78,2 ± 1,0	0,000
ZrO ₂ -m [% massique]	25	1,6 ± 0,8	1,5 ± 0,2	0,883
	500		1,6 ± 0,1	0,853
	750		1,5 ± 0,2	0,913
	1000		1,5 ± 0,1	0,795
ZrO ₂ -c [% massique]	25	2,1 ± 0,5	2,0 ± 0,7	0,832
	500		2,0 ± 0,5	0,730
	750		2,1 ± 0,6	0,969
	1000		2,1 ± 0,7	0,800
YZr ₈ O ₁₄ [% massique]	25	9,6 ± 0,5	9,8 ± 0,7	0,527
	500		9,9 ± 0,9	0,429
	750		9,8 ± 0,9	0,566
	1000		9,7 ± 0,9	0,785
Phase amorphe [% massique]	25	34,0 ± 2,7	33,8 ± 3,8	0,910
	500		34,4 ± 4,0	0,808
	750		34,2 ± 3,3	0,912
	1000		8,6 ± 3,4	0,000
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Réfractaire électrofondu d'AZS structuré à échelle submillimétrique		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	21,69 ± 1,84	21,6 ± 1,4	0,851
	500		21,6 ± 2,0	0,936
	750		21,7 ± 1,1	0,977
	1000		24,0 ± 1,1	0,004
Mullite [% massique]	25	7,28 ± 0,83	7,3 ± 1,8	0,988
	500		7,2 ± 1,3	0,887
	750		7,3 ± 1,6	0,958
	1000		8,2 ± 1,4	0,109
ZrO ₂ -t [% massique]	25	28,46 ± 4,95	28,7 ± 1,7	0,869
	500		28,8 ± 1,6	0,831
	750		29,7 ± 1,5	0,470
	1000		32,8 ± 1,7	0,024
Phase amorphe [% massique]	25	42,57 ± 8,49	42,4 ± 3,8	0,960
	500		42,4 ± 3,8	0,942
	750		41,3 ± 3,8	0,671
	1000		35,1 ± 3,8	0,000

Dans le [Tableau 4.6](#), il est important de noter que quelques phases présentes dans les matériaux étudiés ont eu des changements statistiquement significatifs (valeur-p < 0,05). Pour tous les dépôts de YSZ et de ZTA, ainsi que pour le réfractaire électrofondu AZS, la phase ZrO₂-t a augmenté significativement au détriment de la phase amorphe qui a diminué, après l'essai tribologique à 1000 °C, ce qui a été préalablement rapporté par d'autres auteurs [133]. Par ailleurs, en ce qui concerne les dépôts de ZrO₂-Al₂O₃, l'augmentation de

l'alumine alpha au détriment de l'alumine gamma a été mis en évidence à partir du chauffage à 1000 °C pendant les tests tribologiques. D'autres auteurs ont rapporté la transformation de la phase gamma en alpha de l'alumine à des températures légèrement supérieures à 1000 °C [67, 136]. En outre, il a été détecté une légère augmentation de l'alumine alpha à partir du chauffage du réfractaire électrofondu à 1000 °C due à la cristallisation de la phase amorphe. Quelques travaux réalisés préalablement par d'autres auteurs ont mis en évidence la cristallisation de la phase amorphe dans les matériaux d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ à des températures proches de 950 °C [133].

IV.2.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des revêtements à base de zircon, déterminées avant et après les essais tribologiques, et présentés dans le [Tableau 4.7](#), sont inférieures à celles des revêtements d'alumine. De façon générale, à température ambiante la dureté des revêtements finement structurés est sensiblement inférieure à celle des revêtements microstructurés, tandis que leur ténacité est supérieure, ce qui peut être lié principalement aux particules partiellement fondues présentes dans la structure de ces dépôts. Le module d'élasticité est également inférieur pour les dépôts finement structurés comparés aux dépôts microstructurés mais l'écart est plus important, notamment pour les revêtements $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour lesquels la diminution relative est supérieure à 50 %.

Les quatre dépôts à base de zircon ne montrent pas de changements statistiquement significatifs de la dureté, du module d'élasticité, et de la ténacité avant et après les tests tribologiques aux températures de 25, 500 et 750 °C (valeur-p > 0,05). En revanche, à 1000 °C, la dureté pour les quatre types de revêtements a subi une légère augmentation (5 à 7 %) après leur chauffage pendant les tests d'usure (valeur-p < 0,05), ce qui peut être corrélés aux changements des phases cristallines (cf. [Tableau 4.6](#)). La dureté a augmenté en raison de l'augmentation de la phase $\text{ZrO}_2\text{-t}$ produite par la cristallisation de la phase amorphe pendant les essais d'usure à 1000 °C. Les cristaux de $\text{ZrO}_2\text{-t}$ ont une dureté supérieure (environ 12,0 GPa) [137] à celle de la phase amorphe produite dans matériaux à base de ZrO_2 (de l'ordre de 3,0 GPa et d'environ 8,5 GPa pour $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, respectivement) [138-139], Dans le cas des revêtements de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'augmentation de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ au détriment de la phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ a également contribué à l'accroissement de la dureté, ce qui a été préalablement décrit dans le [Paragraphe IV.1](#).

Pour les quatre revêtements, il n'y a pas de changements statistiquement significatifs (valeur-p > 0,05) de leur module d'élasticité (<5 %) après le chauffage réalisé à différentes températures pendant les essais d'usure, ce qui indique que cette propriété mécanique est peu sensible à la cristallisation des phases amorphes produite à 1000 °C.

En ce qui concerne le réfractaire électrofondu d'AZS, les propriétés mécaniques n'ont sensiblement pas changé en fonction de la température (valeur-p > 0,05) principalement en raison de la faible cristallisation des phases $\text{ZrO}_2\text{-t}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ de la phase amorphe.

Tableau 4. 7. Propriétés mécaniques des matériaux à base de ZrO_2 mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.

Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré de $ZrO_2-Al_2O_3$		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	8,9 ± 0,2	8,92 ± 0,24	0,552
	500		9,06 ± 0,41	0,189
	750		9,17 ± 0,42	0,057
	1000		9,29 ± 0,63	0,007
Module d'élasticité [GPa]	25	40 ± 7	42 ± 8	0,567
	500		39 ± 6	0,754
	750		41 ± 7	0,799
	1000		38 ± 8	0,603
Ténacité [$MPa.m^{1/2}$]	25	3,9 ± 0,2	3,8 ± 0,2	0,276
	500		3,9 ± 0,3	0,790
	750		3,8 ± 0,2	0,179
	1000		4,0 ± 0,2	0,385
Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré de $ZrO_2-Al_2O_3$		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	9,0 ± 0,5	8,8 ± 0,4	0,414
	500		9,2 ± 0,4	0,328
	750		9,3 ± 0,5	0,159
	1000		9,6 ± 0,7	0,035
Module d'élasticité [GPa]	25	62 ± 15	58 ± 14	0,480
	500		61 ± 9	0,831
	750		59 ± 16	0,686
	1000		60 ± 13	0,675
Ténacité [$MPa.m^{1/2}$]	25	3,3 ± 0,2	3,4 ± 0,2	0,605
	500		3,2 ± 0,4	0,297
	750		3,0 ± 0,5	0,083
	1000		2,3 ± 0,3	0,000
Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré de $ZrO_2-Y_2O_3$		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	8,7 ± 0,5	8,3 ± 0,4	0,291
	500		8,5 ± 0,5	1,000
	750		8,8 ± 0,5	0,185
	1000		9,2 ± 0,5	0,041
Module d'élasticité [GPa]	25	82 ± 16	87 ± 7	0,399
	500		79 ± 18	0,680
	750		71 ± 16	0,115
	1000		79 ± 13	0,558
Ténacité [$MPa.m^{1/2}$]	25	3,2 ± 0,1	3,2 ± 0,1	1,000
	500		3,2 ± 0,1	0,302
	750		3,1 ± 0,1	0,061
	1000		3,1 ± 0,1	0,002

Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	8,7 ± 0,6	8,5 ± 0,6	0,445
	500		8,5 ± 0,5	0,561
	750		8,6 ± 0,5	0,695
	1000		9,3 ± 0,4	0,024
Module d'élasticité [GPa]	25	90 ± 14	98 ± 12	0,210
	500		101 ± 13	0,099
	750		95 ± 19	0,556
	1000		95 ± 11	0,386
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	2,9 ± 0,1	3,0 ± 0,4	0,456
	500		2,8 ± 0,3	0,379
	750		2,7 ± 0,4	0,161
	1000		2,6 ± 0,4	0,032
Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Réfractaire électrofondu d'AZS structuré à échelle submillimétrique		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	7,4 ± 0,2	7,5 ± 0,2	0,396
	500		7,2 ± 0,4	0,112
	750		7,2 ± 0,5	0,127
	1000		7,4 ± 0,2	0,812
Module d'élasticité [GPa]	25	130 ± 23	133 ± 21	0,760
	500		134 ± 26	0,767
	750		116 ± 31	0,244
	1000		125 ± 29	0,670
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	1,8 ± 0,3	1,9 ± 0,3	0,758
	500		1,7 ± 0,3	0,546
	750		1,7 ± 0,5	0,577
	1000		1,8 ± 0,3	0,881

IV.2.4. Caractérisation tribologique

L'analyse des sillons d'usure produits dans les matériaux à base de zirconie à différentes échelles structurales, a mis en évidence le développement de différents mécanismes tribologiques selon la température d'essai. En particulier, dans les traces d'usure des dépôts de ZrO₂-Al₂O₃ et de ZrO₂-Y₂O₃, finement structurés et microstructurés des essais tribologiques à 25 °C, l'écaillage sans fracture est évident (cf. Figures 4.17 a-h), tandis qu'à 500 et 750 °C, il a été observé des traces de frottement, des microfissures et des détachements de particules (cf. Figures 4.18 a-h et 4.19 a-h).

Concernant les pistes d'usure du réfractaire d'AZS testé entre 25 et 750 °C, des fissures ainsi que des détachements de particules ont été identifiés (cf. Figures 4.17 i-j à 4.19 i-j). Ces observations sont plus accentuées sur l'échantillon testé à 1000 °C. Sur les pistes d'usure des revêtements à base de zirconie et du réfractaire électrofondu AZS évalués à 1000 °C, une couche constituée de particules fines et grosses respectivement, a été identifiée, sur laquelle un flux plastique a été observé (cf. Figures 4.20 a-j). La couche

observée sur la piste d'usure des revêtements à base de zircone est continue, tandis que celle observée pour le réfractaire AZS est discontinue.

Les microfissures, produites pendant le glissement du contre-corps, observées sur le sillon d'usure des échantillons sont dues à la fracture par fatigue comme il a été préalablement rapporté par d'autres auteurs [91, 95, 140]. Les fractures par fatigue et le détachement de particules, caractéristiques d'une usure par déformation fragile, sont produits lorsque les contraintes appliquées par la bille d'alumine utilisée pour le contact glissant (dont la dureté est d'environ 19 GPa), sont supérieures à la résistance mécanique des échantillons (dont la dureté est moins que la moitié de celle du contre-corps), [27]. D'autre part, l'adhésion d'une quantité modérée de débris sur la piste d'usure favorise la formation de couches adhérentes comme celles mises en évidence sur les échantillons testés à 1000 °C, qui modifient les conditions du contact glissant, en réduisant les fissures et le détachement des particules et en produisant une déformation plastique caractéristique du mécanisme d'usure par déformation ductile [27, 91, 127].

Les marques de frottement, ainsi que les microfissures et le détachement des particules sont plus accentués pour les échantillons testés à plus haute température en raison de la contribution des contraintes thermiques à l'usure par déformation fragile [141].

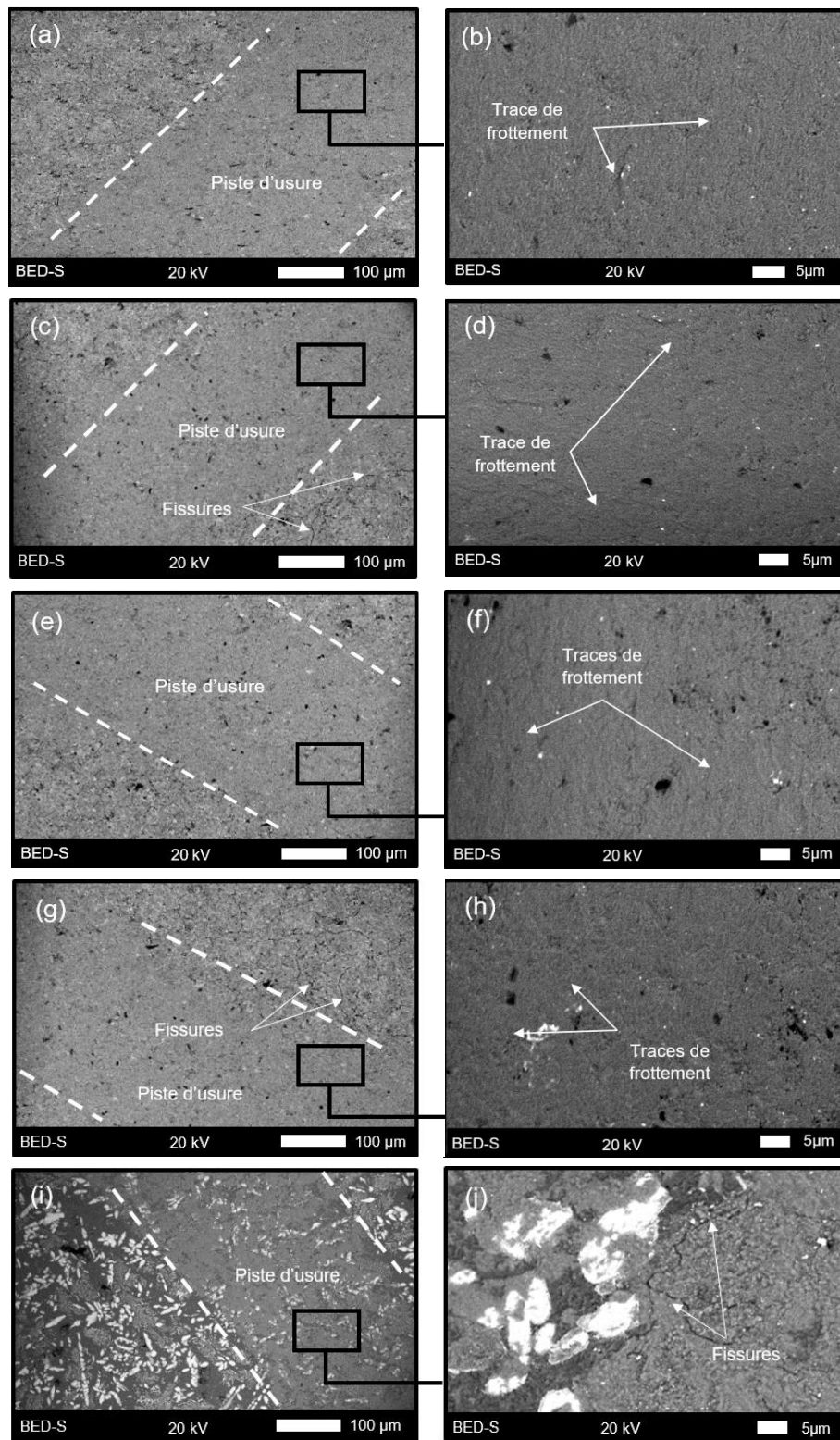


Figure 4. 17. Morphologie des pistes d'usure à 25 °C : a-b) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, c-d) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, e-f) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Y_2O_3$, g-h) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Y_2O_3$ et i-j) réfractaire électrofondu d'AZS.

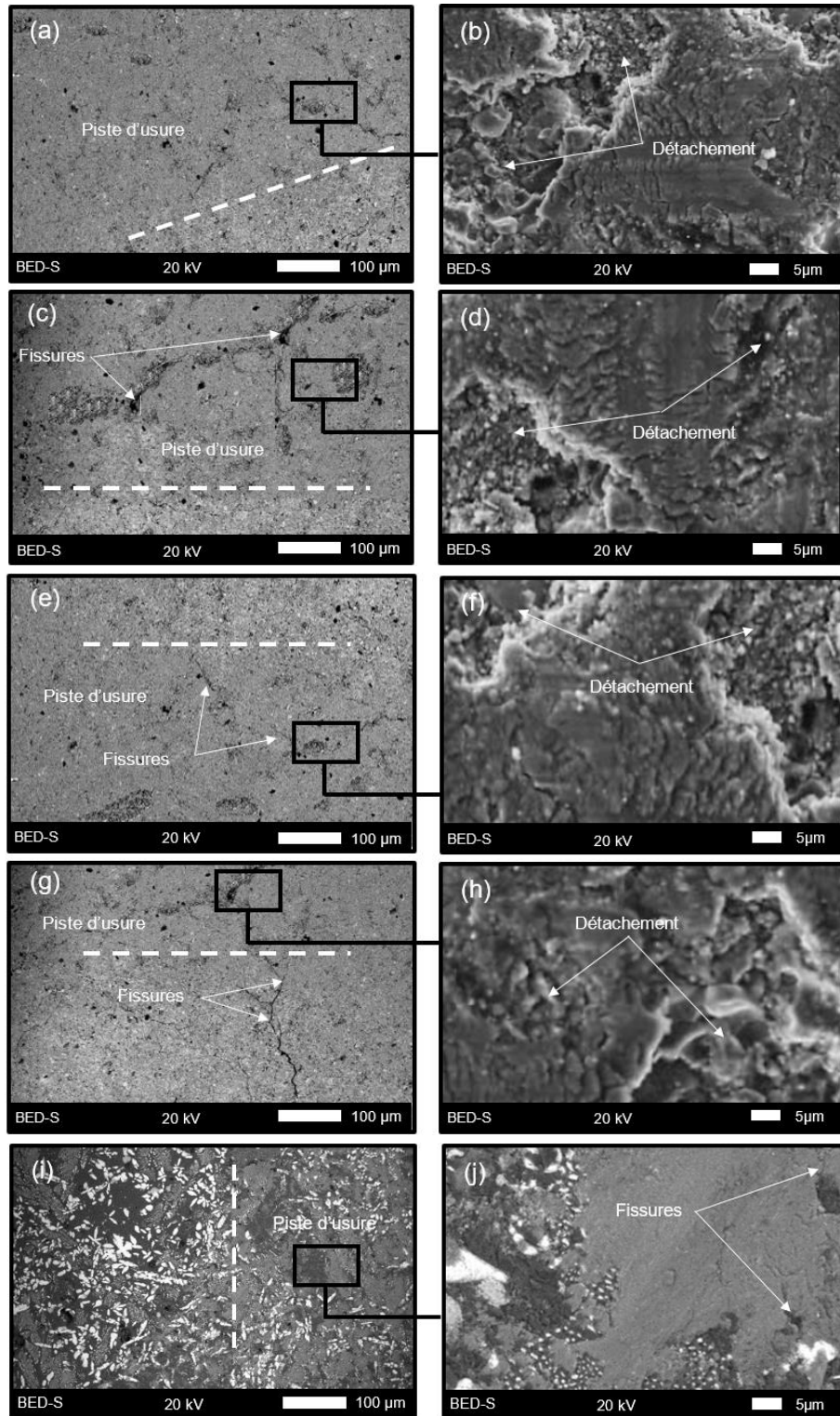


Figure 4. 18. Morphologie des pistes d'usure à 500 °C : a-b) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, c-d) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, e-f) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Y_2O_3$, g-h) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Y_2O_3$ et i-j) réfractaire électrofondu d'AZS.

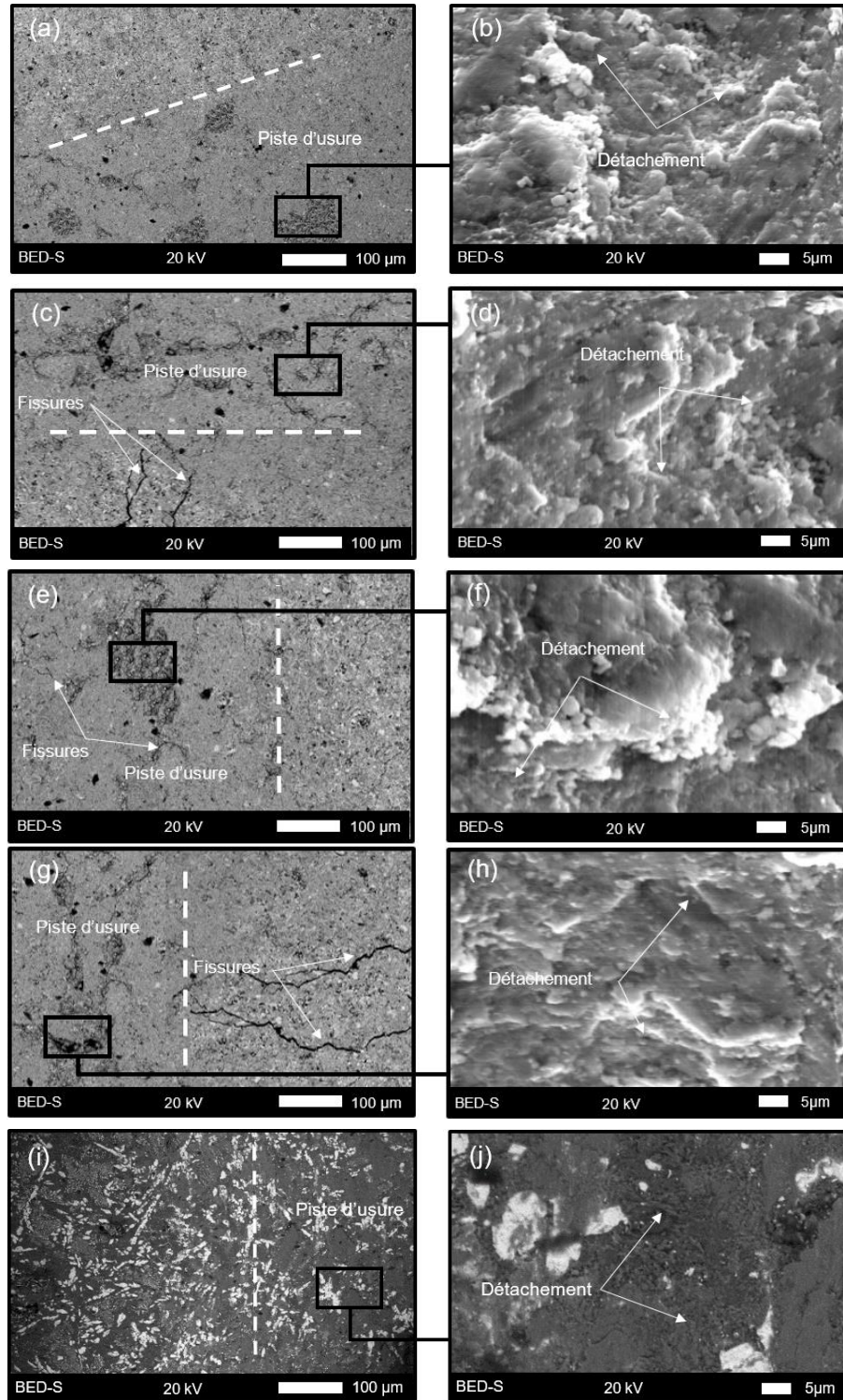


Figure 4. 19. Morphologie des pistes d'usure à 750 °C : a-b) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, c-d) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, e-f) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Y_2O_3$, g-h) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Y_2O_3$ et i-j) réfractaire électrofondu d'AZS.

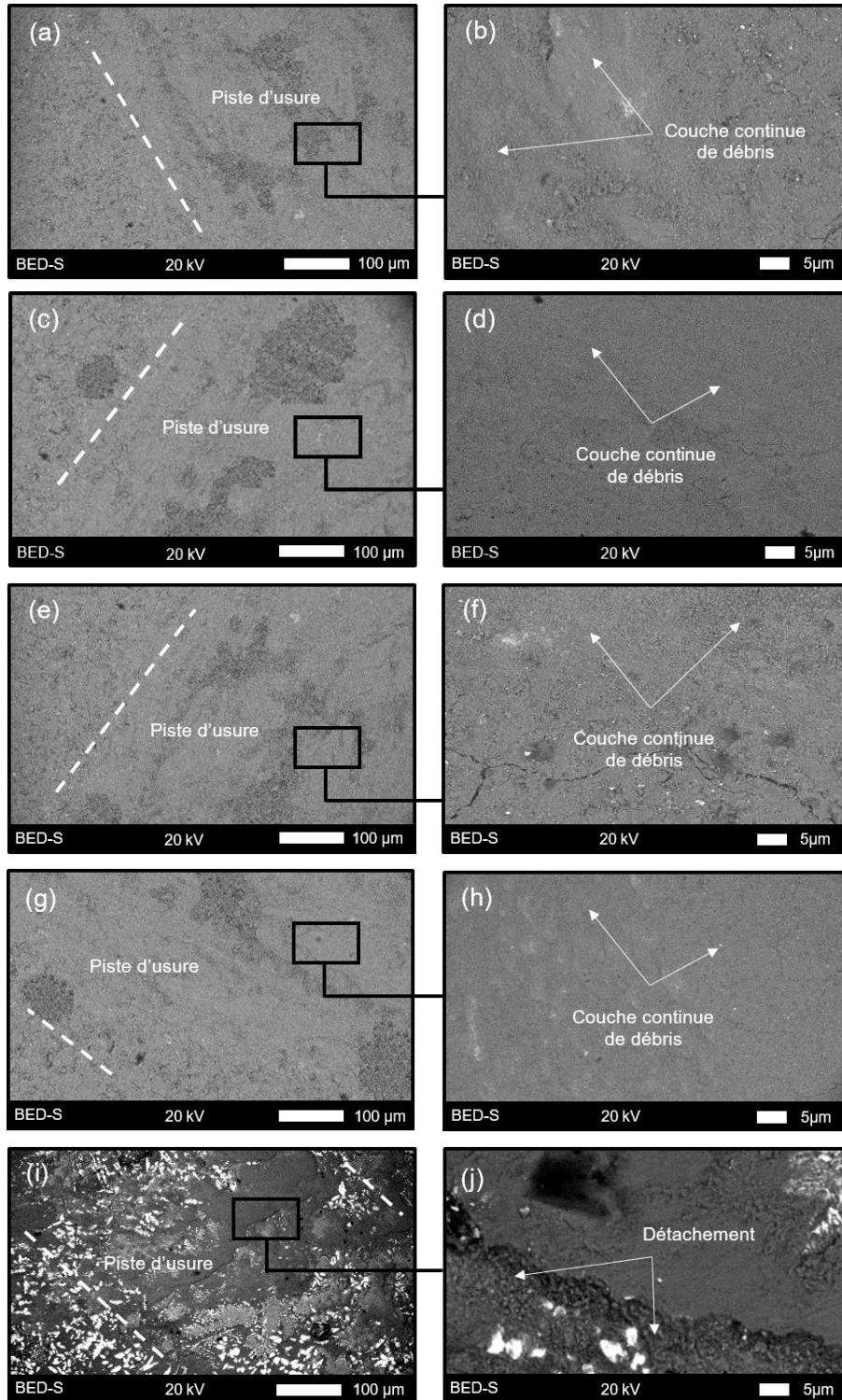


Figure 4. 20. Morphologie des pistes d'usure à 1000 °C : a-b) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, c-d) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Al_2O_3$, e-f) revêtement finement structuré de $ZrO_2-Y_2O_3$, g-h) revêtement microstructuré de $ZrO_2-Y_2O_3$ et i-j) réfractaire électrofondu d'AZS.

Les résultats du taux d'usure et des mécanismes de frottement des matériaux à base de zirconne sont présentés dans le [Tableau 4.8](#). De façon générale, il est évident que les échantillons testés à 25 °C montrent de l'usure par déformation ductile (cf. [Figures 4.17 a-h](#)). A 500 et 750 °C, les taux d'usure augmentent avec la température du test tribologique, ce qui confirme la contribution des contraintes thermiques sur l'usure par déformation fragile (cf. [Figures 4.18 a-h et 4.19 a-h](#)). Pour les échantillons testés à 1000 °C, le taux d'usure est inférieur à celui à 750 °C, dû à une modification des mécanismes tribologiques. La transition d'usure par déformation fragile produite dans les échantillons testés entre 500 et 750 °C, à une usure par déformation ductile à 1000 °C (cf. [Figures 4.20 a-h](#)) est principalement due à l'augmentation de la dureté produite par la cristallisation de phase amorphe, ainsi qu'à la formation d'une couche protectrice à partir des débris.

Dans la plupart des cas, le taux d'usure des revêtements à base de zirconne finement structurés est légèrement inférieur à celui des dépôts microstructurés pour des matériaux avec une composition chimique similaire, ce qui indique que la présence de certaines particules d'ordre nanométrique ou submicrométrique dans les dépôts n'a pas réussi à améliorer efficacement leur résistance à l'usure.

Tableau 4. 8. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les matériaux à base de ZrO₂ pour les tests d'usure à différentes températures.

Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	5,4x10 ⁻⁵ ± 1,0x10 ⁻⁶	0,98 ± 0,02	Déformation ductile
500	1,6x10 ⁻⁴ ± 3,7x10 ⁻⁵	0,87 ± 0,02	Déformation fragile
750	4,5x10 ⁻⁴ ± 1,7x10 ⁻⁵	0,80 ± 0,03	Déformation fragile
1000	4,0x10 ⁻⁴ ± 2,1x10 ⁻⁵	0,81 ± 0,03	Déformation ductile
Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	5,9x10 ⁻⁵ ± 6,0x10 ⁻⁶	0,80 ± 0,03	Déformation ductile
500	4,9x10 ⁻⁴ ± 6,0x10 ⁻⁵	0,80 ± 0,03	Déformation fragile
750	6,9x10 ⁻⁴ ± 5,0x10 ⁻⁵	0,81 ± 0,04	Déformation fragile
1000	4,7x10 ⁻⁴ ± 4,4x10 ⁻⁵	0,74 ± 0,06	Déformation ductile
Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	2,0x10 ⁻⁴ ± 4,7x10 ⁻⁵	0,80 ± 0,08	Déformation ductile
500	7,7x10 ⁻⁴ ± 3,1x10 ⁻⁵	0,82 ± 0,03	Déformation fragile
750	1,1x10 ⁻³ ± 4,0x10 ⁻⁴	0,85 ± 0,05	Déformation fragile
1000	3,9x10 ⁻⁴ ± 1,9x10 ⁻⁵	0,70 ± 0,03	Déformation ductile

Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	3,7x10 ⁻⁴ ± 1,2x10 ⁻⁵	0,50 ± 0,01	Déformation ductile
500	5,1x10 ⁻⁴ ± 2,3x10 ⁻⁵	0,80 ± 0,04	Déformation fragile
750	4,5x10 ⁻⁴ ± 4,8x10 ⁻⁵	0,83 ± 0,02	Déformation fragile
1000	3,7x10 ⁻⁴ ± 1,6x10 ⁻⁶	0,80 ± 0,01	Déformation ductile
Température des tests d'usure [°C]	Réfractaire électrofondu d'AZS structuré à échelle submillimétrique		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	6,9x10 ⁻⁴ ± 6,7x10 ⁻⁵	0,45 ± 0,05	Déformation fragile
500	1,3x10 ⁻³ ± 2,6x10 ⁻⁴	0,75 ± 0,05	Déformation fragile
750	1,0x10 ⁻³ ± 3,6x10 ⁻⁴	0,60 ± 0,02	Déformation fragile
1000	5,3x10 ⁻⁴ ± 1,7x10 ⁻⁴	0,40 ± 0,03	Déformation fragile-ductile

Les valeurs du coefficient de frottement (cf. [Tableau 4.8](#)) mesurés pendant les essais tribologiques, ne montrent pas une tendance en particulier par rapport à la température. Cependant, en général, ils sont inférieurs pour les échantillons évalués à 1000 °C, ce qui est lié au détachement des particules fines dont la morphologie tend à être majoritairement sphérique, formant une couche de débris protectrice, et réduisant ce coefficient. Les valeurs du coefficient de frottement obtenues sont similaires à celles rapportées préalablement par d'autres auteurs pour des revêtements de PSZ contre l'alumine [\[32\]](#).

IV.3. Les matériaux de mullite : bicouche mullite/ Al_2O_3

Afin d'étudier, l'influence d'un revêtement bi-couche en tribologie à haute température, des dépôts de mullite ont été déposés sur une sous-couche des matériaux d' Al_2O_3 , de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, préalablement projetée par plasma sur le réfractaire silico-alumineux utilisé comme substrat. Les sous-couches sont celles décrites préalablement dans les [Chapitres IV.1 et IV.2](#), finement structurées et microstructurées d'alumine, de zircone-alumine et de zircone-yttrine

La mullite a été choisie pour son excellent comportement comme réfractaire et pour sa dureté, supérieure à haute température, à celle des autres matériaux projetés (alumine ou ZTA) [142]. Cependant, à basse température, sa dureté est inférieure et par conséquent, sa performance tribologique a été étudiée lorsqu'elle est appliquée comme surcouche déposée sur une sous-couche d'un matériau de plus grande dureté.

Les résultats de l'analyse de la structure, des phases, des propriétés mécaniques et du comportement tribologique du revêtement de mullite déposé sur les différentes sous-couches sont similaires. Aussi, il ne sera présenté, dans ce [Chapitre IV](#), que les résultats de la couche de mullite déposée sur les sous-couches d'alumine finement structurée et microstructurée (revêtements mullite/ Al_2O_3). Les résultats de la couche de mullite déposée sur les autres sous-couches de zircone-alumine (mullite/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) et de zircone-yttrine (mullite/ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) sont présentés dans [l'Annexe 3](#).

IV.3.1. Analyse de la structure

L'analyse structurale réalisée sur les surfaces des revêtements de mullite a mis en évidence l'empilement continu de « *splats* » micrométriques typiques des revêtements réalisés par projection thermique (cf. [Figures 4.21 a et 4.22 a](#)), avec une rugosité superficielle moyenne entre 5 et 7 μm et des valeurs du taux de porosité mesuré sur la section transversale des échantillons (cf. [Figures 4.21 b-c et 4.22 b-c](#)) entre $\approx 5,0$ et $\approx 6,0$ %.

Les valeurs de la porosité sont similaires (valeurs- $p > 0,05$) dans les dépôts de mullite avant et après les tests d'usure (cf. [Tableau 4.9](#)), indiquant qu'aucun processus de frittage évident n'a eu lieu, bien que d'importantes variations (entre 2 et 14 %) dans le pourcentage de porosité des dépôts de mullite élaborés par projection thermique par plasma ont été rapporté par d'autres auteurs [37, 143-146].

L'analyse de la section transversale des revêtements a mis en évidence une bonne adhésion entre la sous-couche d'alumine et le dépôt de mullite, mais également la présence de fissures et de pores (cf. [Figures 4.21 b-c et 4.22 b-c](#)), typiques des revêtements de mullite élaborés par projection thermique [143]. L'épaisseur de la couche de mullite des revêtements de mullite/ Al_2O_3 finement structuré et microstructuré est respectivement de 150 ± 20 μm et 170 ± 18 μm , (cf. [Figures 4.21 b et 4.22 b](#)).

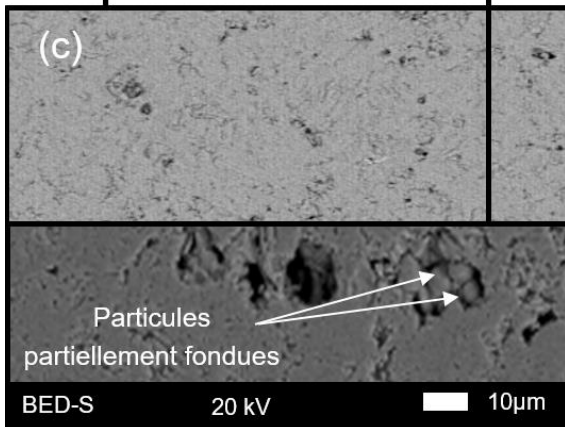
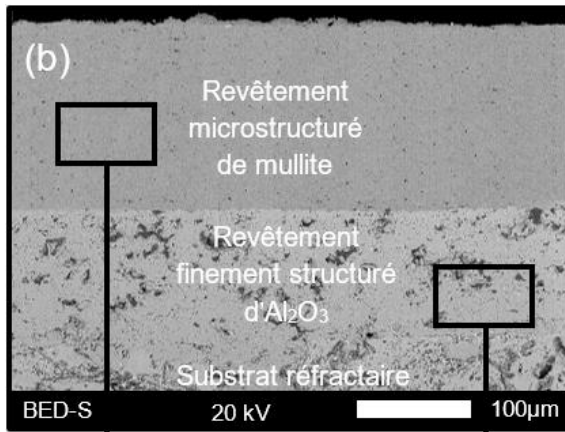
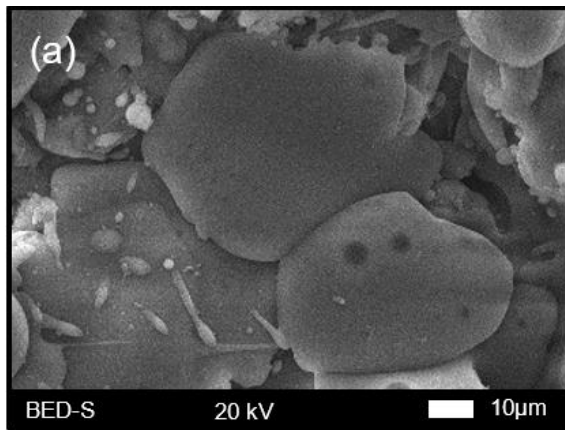


Figure 4. 21. Analyse structurale du revêtement de mullite/ Al_2O_3 finement structuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale

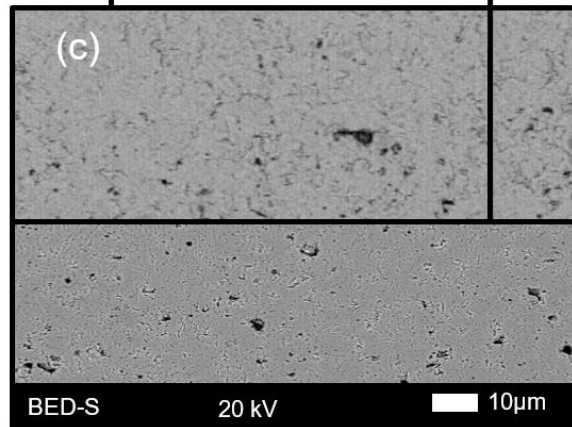
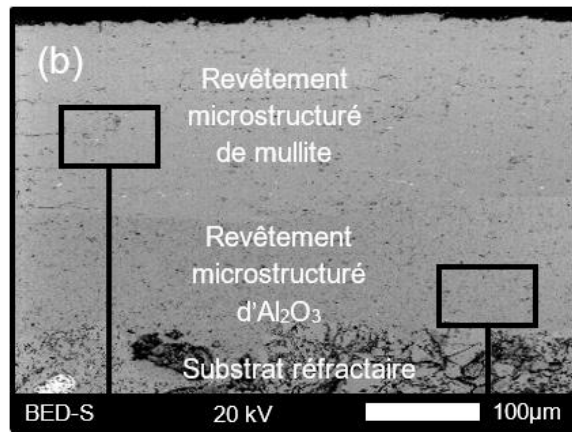
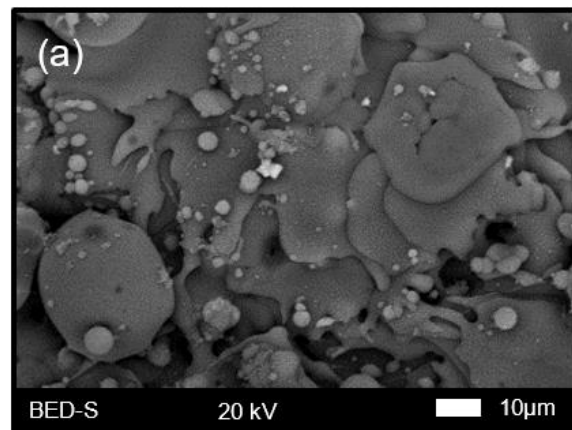


Figure 4. 22. Analyse structurale du revêtement de mullite/ Al_2O_3 microstructuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

Tableau 4. 9. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les revêtements de mullite/Al₂O₃.

Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/Al ₂ O ₃ finement structuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	6,0 ± 0,5	5,9 ± 0,6	0,691
	500		5,8 ± 0,4	0,337
	750		5,9 ± 0,5	0,660
	1000		5,8 ± 0,5	0,383
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/Al ₂ O ₃ microstructuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	5,3 ± 0,5	5,1 ± 0,3	0,296
	500		5,2 ± 0,5	0,660
	750		4,9 ± 0,6	0,124
	1000		5,2 ± 0,5	0,660

IV.3.2. Analyse des phases

Bien que la poudre de départ de mullite (Medicoat–Medipure 13/14-08™) soit constituée presque entièrement de mullite, les phases détectées dans les dépôts sont principalement une phase amorphe (entre 57 et 60 % massique), la mullite (37 à 39 % massique) et dans une quantité moindre de la sillimanite (3 à 4 % massique). Comme il a été décrit par d'autres auteurs, dans les dépôts de mullite la phase amorphe est produite par le refroidissement rapide des particules [143, 145-147]; alors que, la sillimanite est un isomorphe de la mullite 3Al₂O₃-2SiO₂ avec un haut niveau d'arrangement des atomes dans les cristaux, qui a pu se former grâce aux conditions de projection thermique, en particulier la haute température à laquelle les particules ont été exposées [148] (cf. Figure 4.23 a-b et Tableau 4.10). Lors des essais tribologiques à 25, 500 et 750 °C, ces phases n'ont pas beaucoup changées (valeurs-p > 0,05) par contre lors de l'essai à 1000 °C, la quantité de mullite a augmenté significativement (valeur-p < 0,05) due à la cristallisation de la phase amorphe produite vers 980 °C [37, 143]. Il est important de rappeler que les tests d'usure ont pris presque 2 h pour la montée en température du système, 2 h pour le test et 2 h pour revenir à température ambiante, ce qui a favorisé la formation de la mullite.

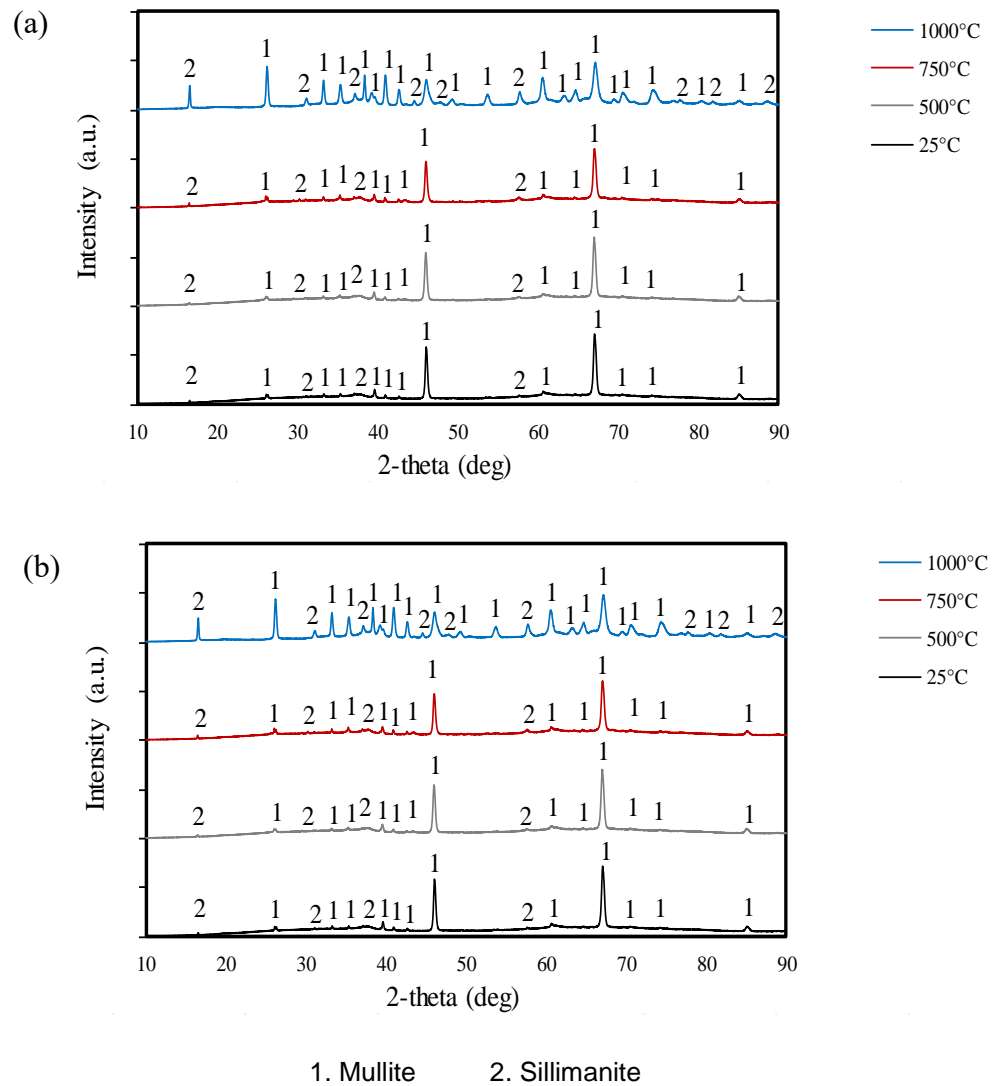


Figure 4. 23. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de mullite/ Al_2O_3 pendant les essais tribologiques : a) revêtement de mullite/ Al_2O_3 finement structuré et b) revêtement de mullite/ Al_2O_3 microstructuré.

Tableau 4. 10. Pourcentage massique des phases cristallines détectées avant et après les essais tribologiques pour les revêtements de mullite/Al₂O₃.

Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/Al ₂ O ₃ finement structuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Mullite	25	39,6 ± 6,3	39,9 ± 6,2	0,910
	500		40,1 ± 6,4	0,857
	750		40,6 ± 6,2	0,725
	1000		93,1 ± 4,3	0,000
Sillimanite	25	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,1	0,106
	500		3,5 ± 0,1	0,102
	750		3,6 ± 0,1	0,258
	1000		-----	-----
Phase amorphe	25	56,7 ± 4,6	56,5 ± 2,6	0,892
	500		56,4 ± 2,9	0,832
	750		55,8 ± 2,9	0,972
	1000		6,9 ± 0,6	0,000
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/Al ₂ O ₃ microstructuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Mullite	25	36,9 ± 7,2	36,3 ± 7,2	0,847
	500		38,2 ± 7,3	0,688
	750		37,1 ± 7,2	0,959
	1000		93,8 ± 7,5	0,000
Sillimanite	25	3,0 ± 0,2	3,1 ± 0,2	0,383
	500		3,1 ± 0,1	0,234
	750		3,0 ± 0,2	0,481
	1000		-----	-----
Phase amorphe	25	60,1 ± 4,6	60,7 ± 3,1	0,748
	500		58,7 ± 3,1	0,432
	750		60,0 ± 3,1	0,946
	1000		6,2 ± 0,7	0,000

IV.3.3. Propriétés mécaniques

Les résultats de la mesure par micro-indentation des propriétés mécaniques sur les surfaces des revêtements de mullite, pour les deux types de sous couche, avant et après les essais tribologiques sont présentés dans le [Tableau 4.11](#). Aucune différence significative des propriétés mécaniques des différents échantillons n'a été observée avec les 2 types de sous couches (microstructurée et finement structurée) : dureté, module d'élasticité et ténacité à la fracture sont similaires (valeurs-p > 0,05) aux différentes températures (25, 500, 750 et 1000 °C) des tests d'usure. Si les propriétés mécaniques sont similaires à 25, 500 et 750°C, on peut toutefois, noter une légère augmentation (~7 %) de la dureté des échantillons dont les tests d'usure ont été réalisés à 1000 °C (valeur-p < 0,05) en raison de la cristallisation de la phase amorphe décrite précédemment. Des auteurs ont rapporté des valeurs de la dureté Vickers mesurée à température ambiante pour les dépôts de mullite élaborés par projection plasma entre 6 et 14 GPa [37, 144-146]. La stabilité de la ténacité à la fracture

de la mullite par rapport à la température jusqu'à des températures proches de 1000 °C, a également été précédemment rapporté par d'autres auteurs [120].

Tableau 4. 11. Propriétés mécaniques des revêtements de mullite /Al₂O₃ mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.

Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/Al ₂ O ₃ finement structuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	8,5 ± 0,5	8,5 ± 0,4	0,919
	500		8,7 ± 0,3	0,439
	750		8,8 ± 0,5	0,236
	1000		9,1 ± 0,4	0,004
Module d'élasticité [GPa]	25	204,7 ± 17,9	199 ± 17	0,448
	500		202 ± 12	0,710
	750		211 ± 33	0,600
	1000		191 ± 20	0,123
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,880
	500		1,5 ± 0,1	1,000
	750		1,5 ± 0,2	0,900
	1000		1,5 ± 0,3	1,000
Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/Al ₂ O ₃ microstructuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	8,5 ± 0,4	8,3 ± 0,6	0,452
	500		8,7 ± 0,4	0,446
	750		8,9 ± 0,4	0,083
	1000		9,1 ± 0,7	0,039
Module d'élasticité [GPa]	25	200 ± 22	194 ± 11	0,448
	500		195 ± 20	0,592
	750		212 ± 20	0,223
	1000		188 ± 22	0,230
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,818
	500		1,3 ± 0,1	0,905
	750		1,4 ± 0,2	0,821
	1000		1,4 ± 0,1	0,818

IV.3.4. Caractérisation tribologique

L'analyse des sillons d'usure de la couche de mullite sur une sous couche d'alumine, a mis en évidence des fissures, ainsi que des arrachements de particules importants qui augmentent avec la température de l'essai tribologique (cf. Figures 4.24 a-h et 4-25 a-h). Les fissures identifiées peuvent être attribuées au contact tribologique des échantillons avec le contre-corps d'alumine, de même que la propagation de celles-ci, qui ont été observées en dehors de la piste d'usure. Ces fissures sont produites pendant la fabrication des dépôts par projection thermique, en raison des contraintes générées lors de la solidification des lamelles formées au cours de la projection plasma, [143, 149], ainsi qu'en raison des contraintes générés pendant les tests d'usure à haute température [37]. L'absence des

systemes de glissement peut également contribuer à la formation des fissures, comme cela a été rapporté par W. Kollenberg, *et al.* [55]. D'autre part, dans les sillons des échantillons testés à 1000 °C, la formation d'une couche discontinue à partir des débris d'usure a été observée (cf. Figures 4.24 g-h et 4.25 g-h). Selon les cratères laissés (cf. Figures 4.24 g-h et 4.25 g-h), cette couche ne semble pas être protectrice, car elle n'est pas suffisamment compacte, continue et adhésive, comme il est requis pour réduire la sévérité des contraintes produites sur l'aire de contact [127].

Le détachement des particules identifié dans tous les échantillons des essais tribologiques aux différentes températures est typique de l'usure par déformation fragile produite lorsque le matériau testé n'a pas la résistance mécanique suffisante pour supporter les contraintes tribologiques appliquées [27]. L'arrachement des particules observé est similaire à celui rapporté par Y. An, *et al.* [37] et G. Hou, *et al.* [147], pour des dépôts de mullite élaborés par projection plasma, en contact avec une bille de Si₃N₄ de 6 et 10 mm de diamètre, respectivement. G. Hou, *et al.* [147] ont réalisé les tests à température ambiante en appliquant une charge de 5 N, alors que les essais de Y. An, *et al.* [37] ont été réalisés entre la température ambiante et 800 °C avec une charge de 20 N.

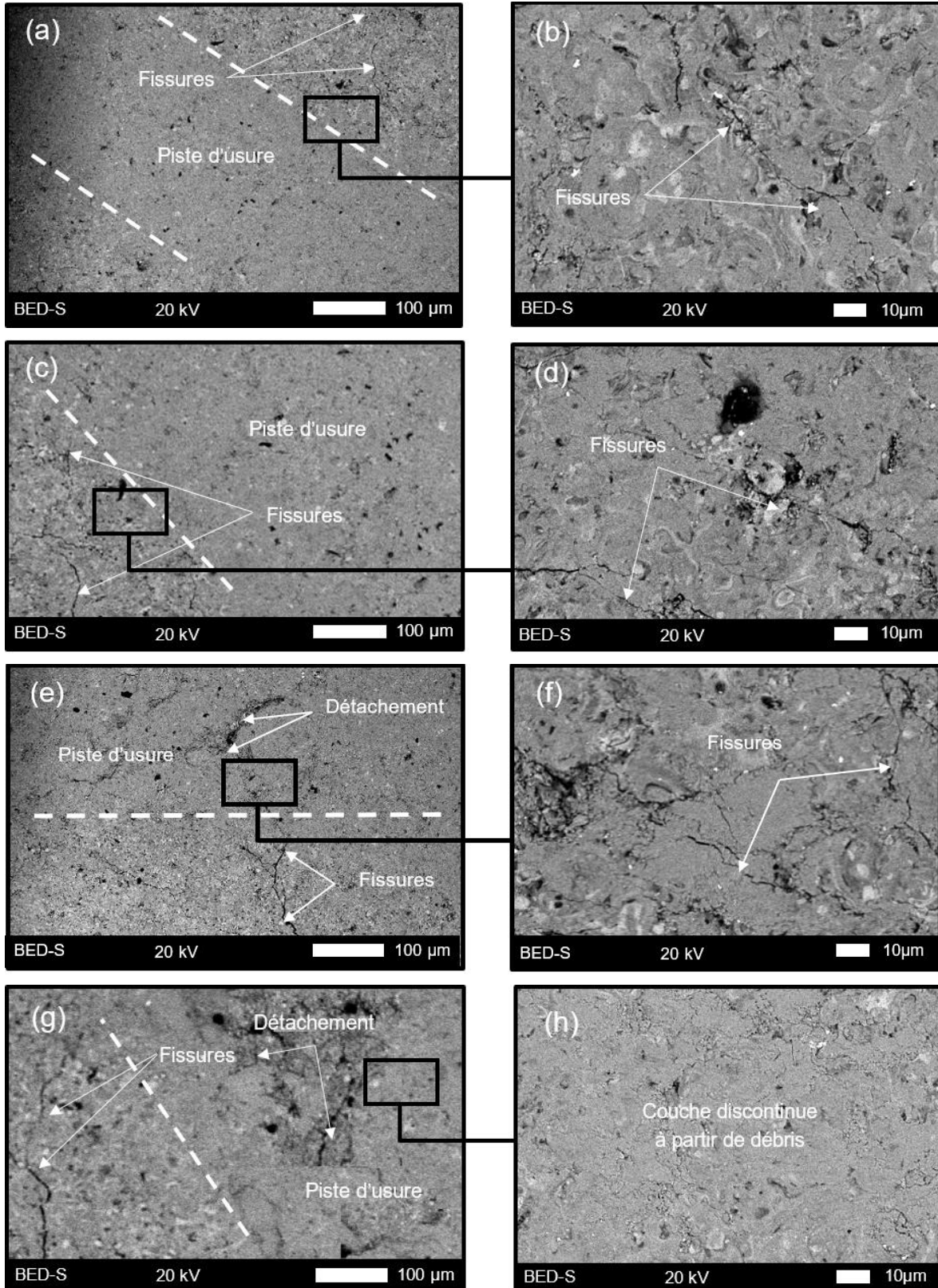


Figure 4. 24. Morphologie des pistes d'usure des revêtements de mullite/Al₂O₃ finement structuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

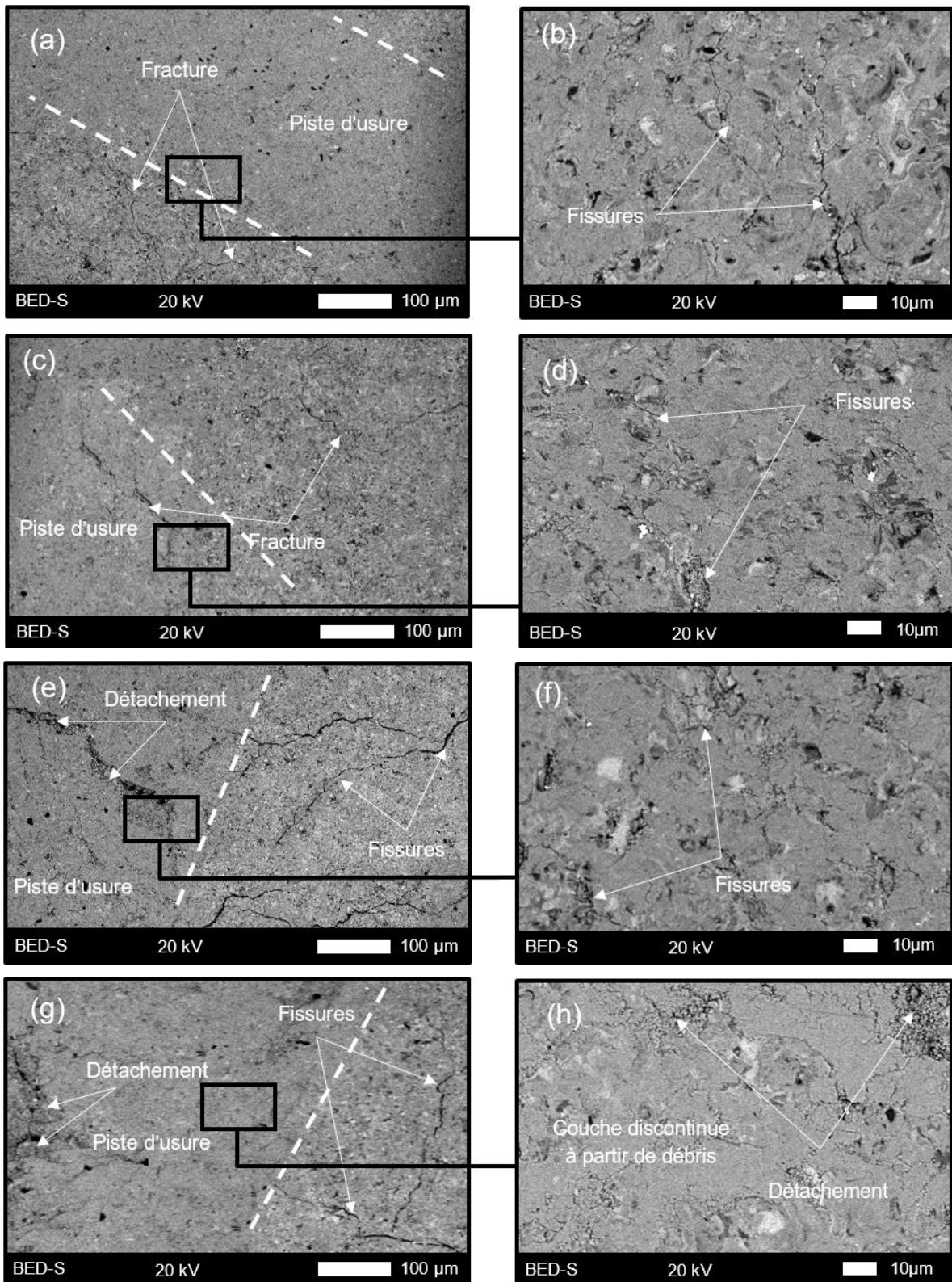


Figure 4. 25. Morphologie des pistes d'usure des revêtements de mullite/ Al_2O_3 microstructuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

Les résultats du comportement tribologique de la couche de mullite sur une sous couche d'alumine sont présentés dans le [Tableau 4.12](#). Il met en évidence que le taux d'usure augmente avec la température du test tribologique, en accord avec les résultats de Y. An *et al.* [37], malgré la légère augmentation de la dureté des échantillons mise en évidence après les tests d'usure réalisés à 1000 °C, et l'importante diminution de la dureté de l'alumine, utilisée comme contre-corps, à mesure que la température augmente. L'accroissement du taux d'usure avec la température d'essai pourrait être lié principalement aux contraintes thermiques produites dans les échantillons pendant les tests. La cristallisation de la phase amorphe qui a été mise en évidence dans les échantillons après l'essai réalisé à 1000 °C s'accompagne notamment d'une contraction de volume qui peut générer des contraintes thermiques importantes dans le revêtement, favorisant la croissance et la propagation des fissures [143]. En outre, la légère diminution de la dureté de la mullite lors du chauffage à 1000 °C peut avoir contribué à l'augmentation du taux d'usure des échantillons [56].

Tableau 4. 12. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les revêtements de mullite/d'Al₂O₃ pour les test d'usure à différentes températures.

Température des tests d'usure [°C]	Revêtements bicouche de mullite/Al ₂ O ₃ finement structuré		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	3,6x10 ⁻⁴ ± 8,4x10 ⁻⁵	0,80 ± 0,01	Déformation fragile
500	5,5x10 ⁻⁴ ± 9,2x10 ⁻⁵	0,78 ± 0,08	Déformation fragile
750	1,1x10 ⁻³ ± 8,6x10 ⁻⁴	0,75 ± 0,05	Déformation fragile
1000	1,3x10 ⁻³ ± 8,0x10 ⁻⁴	0,80 ± 0,04	Déformation fragile
Température des tests d'usure [°C]	Revêtements bicouche de mullite/Al ₂ O ₃ microstructuré		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	4,9x10 ⁻⁴ ± 6,5x10 ⁻⁵	0,73 ± 0,03	Déformation fragile
500	5,5x10 ⁻⁴ ± 4,3x10 ⁻⁵	0,80 ± 0,12	Déformation fragile
750	8,5x10 ⁻⁴ ± 2,6x10 ⁻⁵	0,80 ± 0,02	Déformation fragile
1000	1,1x10 ⁻³ ± 3,6x10 ⁻⁴	0,77 ± 0,05	Déformation fragile

Les valeurs du coefficient de frottement (cf. [Tableau 4.12](#)) mesurés pendant les essais tribologiques à différentes températures, de tous les échantillons, ne montrent aucune tendance particulière en fonction de la température. Les valeurs du coefficient de frottement (≈ 0,8), obtenues pour les tests d'usure de la couche de mullite, sont similaires à celles rapportées dans la littérature, comprises entre 0,8 et 1,2 [37].

Les résultats des revêtements de mullite sur une sous couche de zircone stabilisée avec de l'alumine, finement structurée et microstructurée (mullite/ZrO₂-Al₂O₃) et sur une sous couche de zircone stabilisée avec de l'yttrine, finement structurée et microstructurée (mullite/ZrO₂-Y₂O₃) ont mis en évidence de grandes similitudes avec les revêtements bicouche de mullite/Al₂O₃ présentés dans ce chapitre, aussi, ont-ils été reportés dans [l'Annexe III](#).

Conclusions

- Dans cette thèse, le comportement tribologique à différentes températures de matériaux céramiques structurés à trois échelles différentes est étudié. Des revêtements céramiques monocouches finement structurés et microstructurés, et des réfractaires électrofondus à structure submillimétrique sont comparés. Des dépôts monocouches d'alumine (Al_2O_3) de zircone-alumine ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) et de zircone-yttriée ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$), ainsi que des dépôts bicouche de mullite/alumine, de mullite/zircone-alumine et de mullite/zircone-yttriée ont été réalisés par projection plasma à pression atmosphérique sur un substrat réfractaire silico-alumineux pressé et fritté. De plus, des dépôts d'alumine ont été réalisés par flamme oxyacétylénique sur le même type de substrat réfractaire et par plasma sur un substrat métallique d'inconel 718. Pour les revêtements bicouches, la sous couche était de type finement structuré et microstructuré, et la couche supérieure de mullite était microstructurée. Les réfractaires électrofondus d'alumine et d'alumine/zircone/silice (AZS), utilisés comme références, sont des matériaux en volume utilisés pour des applications industrielles où l'usure abrasive à haute température est importante. La résistance à l'usure des matériaux structurés aux trois différentes échelles est corrélée à leurs propriétés mécaniques, elles-mêmes reliées à leur composition chimique, leurs phases cristallines et leur structure (principalement la porosité). Ces propriétés ont été mesurées avant et après les essais tribologiques effectués à différentes températures pour comprendre les mécanismes d'usure de ces matériaux. Des changements de ces mécanismes d'usure en fonction de la température des essais ont été observés et expliqués, d'une part, par l'augmentation des contraintes thermiques appliquées, et d'autre part, par des transformations des phases. Ces résultats tribologiques à hautes températures de ces matériaux permettront de compléter la littérature à ce sujet pour lequel cette information est quasi inexistante à 1000°C.
- Les propriétés mécaniques des matériaux étudiés sont fortement influencées par les phases les constituant, ainsi que par leur porosité et leur échelle structurale. Le réfractaire électrofondu d'alumine contenant $92,2 \pm 8,3$ % massique d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (la phase la plus dure des phases mises en évidence), avec une faible porosité ($0,55 \pm 0,08\%$) a la dureté la plus importante ($13,0 \pm 0,3$ GPa) des matériaux étudiés. Les dépôts d'alumine finement structuré et microstructuré dans lesquels la phase prédominante est l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ (respectivement $70,2 \pm 5,4$ et $84,0 \pm 6,7$ % massique) avec une porosité de $5,4 \pm 0,8$ et $4,5 \pm 0,7$ %, ont une dureté plus faible, respectivement de $10,0 \pm 0,2$ et $10,4 \pm 0,1$ GPa, que le réfractaire électrofondu d'alumine. Par ailleurs, la ténacité à la fracture des matériaux est également influencée par l'échelle structurale, $3,7 \pm 0,2$ MPa.m^{1/2} pour les deux dépôts

d'alumine, et seulement $2,6 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour le réfractaire électrofondu de structure submillimétrique. Cette faible ténacité est liée à la plus grande aire intergranulaire sur laquelle l'énergie appliquée est répartie lorsque sa structure est plus fine, ce qui réduit la propagation des fissures.

- Dans les dépôts finement structuré et microstructuré de zircone-alumine, la phase amorphe, majoritairement présente (respectivement $52,0 \pm 2,6$ et $51,3 \pm 2,6$ % massique), réduit significativement la dureté des revêtements, jusqu'à $8,9 \pm 0,2$ et $9,0 \pm 0,5$ GPa, respectivement, comparés à ceux d'alumine. Cependant, la diminution de la dureté, provoquée par cette phase amorphe, est compensée par l'amélioration de la ténacité à la fracture des revêtements de zircone-alumine, atteignant $3,9 \pm 0,2$ et $3,3 \pm 0,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivement pour le dépôt finement structuré et le dépôt macrostructuré.
- Dans les dépôts finement structuré et microstructuré de zircone-yltrée constitués principalement par la phase $\text{ZrO}_2\text{-t}$ ($51,6 \pm 1,8$ et $52,7 \pm 1,4$ % massique) et une phase amorphe ($41,7 \pm 1,3$ et $34,0 \pm 2,7$ % massique), la dureté ($8,7 \pm 0,5$ et $8,7 \pm 0,6$ GPa) est légèrement plus faible que celle des revêtements de zircone-alumine. La réduction importante de la phase amorphe et l'augmentation de la phase $\text{ZrO}_2\text{-t}$, due à la cristallisation du matériau pendant les essais tribologiques réalisés à 1000 °C provoque une légère augmentation de leur dureté, ce qui indique que la $\text{ZrO}_2\text{-t}$ a une dureté légèrement supérieure à celle de la phase amorphe.
- La phase amorphe majoritairement présente dans les dépôts de mullite (jusqu'à 60% massique), n'a pas d'effet significatif sur leur dureté (d'environ $8,5 \pm 0,4$ GPa), ni sur leur ténacité à la fracture (autour de $1,4 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Après la cristallisation des revêtements pendant les tests tribologiques à 1000 °C, le pourcentage de la phase amorphe diminue jusqu'à 6% massique favorisant la formation de la mullite, sans toutefois augmenter significativement les propriétés mécaniques des revêtements, due aux propriétés mécaniques de la phase amorphe similaires à celles de la mullite.
- Les résultats des essais tribologiques réalisés avec un tribomètre de type bille sur disque aux températures de 25 , 500 , 750 et 1000 °C pendant 20000 cycles à la vitesse de $0,1$ m/s, en appliquant une charge de 5 N sur la bille d'alumine de 6 mm de diamètre ont permis d'émettre les conclusions suivantes.
 - Les dépôts finement structurés et microstructurés aussi bien d'alumine, que ceux à base de zircone élaborés par projection plasma sur le substrat

réfractaire pressé et fritté ont des propriétés mécaniques suffisantes pour résister aux conditions tribologiques appliqués à 25 °C, en produisant une usure par déformation ductile, caractérisée par un flux plastique du matériau des dépôts et par l'absence de détachement des particules produit par fissuration.

- L'augmentation de la température des essais tribologiques à 500 et à 750 °C accroît la sévérité des conditions tribologiques appliqués sur ces dépôts, en produisant une usure par déformation fragile marquée par l'arrachement de particules.
- L'accroissement de la température des tests d'usure à 1000 °C produit une quantité suffisante de débris sur la piste d'usure, favorisant la formation d'une couche adhérente. Celle-ci modifie les conditions du contact glissant entre la bille d'alumine et la surface des dépôts, en réduisant les fissures et le détachement des particules et en augmentant le flux plastique du matériau, lequel est caractéristique d'une usure par déformation ductile.
- Dans les revêtements de mullite, malgré leur dureté proche de celle des dépôts à base de zircone, le comportement tribologique aux différentes températures des essais a été marqué par un fort détachement des particules, caractéristique d'une usure par déformation fragile due à sa faible ténacité à la fracture.
- En ce qui concerne les réfractaires électrofondus, les fissures et les arrachements de grosses particules produites, sont attribuables principalement à la faible ténacité à la fracture de ces matériaux, qui diminue lorsque la température des tests tribologiques augmente. Néanmoins, la formation d'une couche discontinue de débris sur le sillon d'usure des échantillons testés à 1000 °C a été mis en évidence sur laquelle un flux plastique a été produit, ce qui indique qu'à cette température l'usure est piloté simultanément par une déformation fragile et ductile.
- Le comportement tribologique des réfractaires électrofondus est affecté par l'échelle submillimétrique de leur structure, car la fracture intergranulaire produite par le contact glissant avec la sphère d'alumine détache des particules de taille proportionnelle à celle des grains qui les constituent en diminuant considérablement leur résistance à l'usure. Néanmoins, dans les dépôts de composition chimique similaire, mais à différentes échelles structurales (finement structurés et microstructurés), la diminution de leur résistance à l'usure avec l'augmentation de la taille des particules qui forment leur structure n'a pas été significative.

- En général, dans les échantillons présentant une usure par déformation fragile, le taux de perte de matériau par contact glissant est supérieur à celui des échantillons dans lesquels l'usure est pilotée par déformation ductile, le taux d'usure étant inversement proportionnel à la dureté et à la ténacité à la fracture des dépôts. Conformément à ce qui précède, le taux d'usure des dépôts d'alumine obtenus par projection thermique à la flamme est supérieur à celui des revêtements de composition chimique similaire réalisés par projection plasma, en raison de la réduction significative de leur ténacité à la fracture (respectivement de 34 et 53 % pour les revêtements finement structurés et microstructurés), malgré la légère augmentation de leur dureté (respectivement de l'ordre de 7,8 et 5,5 % pour les finement structurés et microstructurés). Toutefois, les mécanismes d'usure et leurs transformations en fonction de la température, identifiés dans les dépôts réalisés par plasma sont similaires aux ceux mis en évidence dans les revêtements projetés par flamme.

- Finalement, dans les dépôts d'alumine réalisés par projection plasma sur le substrat métallique d'inconel 718, les phases cristallines et en conséquence les propriétés mécaniques (dureté et ténacité à la fracture) n'ont pas présenté de variations significatives par rapport à celles des revêtements de la même composition chimique réalisés par projection plasma sur un substrat réfractaire silico-alumineux. Par conséquent, le type de substrat n'a pas eu d'effet sur les mécanismes d'usure observés pour les différentes températures auxquelles les tests tribologiques ont été effectués. Toutefois, dans les revêtements élaborés sur un substrat métallique, le taux d'usure pourrait être affecté par une éventuelle fissuration du revêtement due à la dilatation thermique subie par l'inconel à haute température.

- La connaissance obtenue par rapport à la performance tribologique par contact glissant à différentes températures des dépôts étudiés pourrait être d'intérêt pour les industries du verre et du ciment qui utilisent des réfractaires soumis à des conditions d'usure abrasive extrêmes, mais qui n'ont pas des fonctions structurales, et qui ne sont pas en contact direct avec le verre ou le ciment, ainsi que pour celles qui ont besoin de protéger des alliages métalliques. Cependant, des essais complémentaires pour évaluer la performance aux conditions chimiques, au choc thermique et à la fatigue, entre autres, auxquels sont soumis les matériaux dans ces applications, sont nécessaires. Dans cet ordre d'idées, la recommandation pour ces industries est d'utiliser dans leurs applications d'usure abrasive extrême, des revêtements microstructurés d'alumine en raison de leur taux d'usure plus faible. Il est important de remarquer que la recommandation se fait avec les revêtements microstructurés car aucune différence significative de la performance à l'usure a été constatée avec ceux finement structurés. De plus, l'utilisation des dépôts élaborés

par l'une ou l'autre technique de projection thermique, plasma ou flamme, dépendra des conditions auxquelles les matériaux seront exposés et des performances attendues. Par exemple à 1000 °C, la performance des revêtements réalisés par flamme et par plasma est similaire.

Références bibliographiques

- [1] G. Bolelli, V. Canillo, L. Lugli, T. Manfredini, Plasma – sprayed graded ceramic coatings on refractory materials for improved chemical resistance, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2561 – 2579.
- [2] C. Bartuli, L. Lusvarghi, T. Manfredini, T. Valente, Thermal spraying to coat traditional ceramic substrates: Case studies. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1615 – 1622
- [3] N. Ntakaburimvo, C. Allaire, Experimental investigation on the wear resistance of refractories: effect of the nature of the exposed surface, *Light Metals*, 2002
- [4] J. Fernández, *El vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Tercera Edición, Madrid 2003. 629p.
- [5] H. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford Edition Publishing, Second Edition, EEUU, 2004.
- [6] A. M. Guzmán, D. I. Martínez, R. González, Corrosion – erosion wear of refractory bricks in glass furnaces, *Engineering Failure Analysis* 46 (2014) 188 – 195
- [7] V. Y. Dzyuzer, Electrofused AZS refractories for high-capacity glass-founding furnaces, *Refractories and Industrial Ceramics* 54 [4] (2013) 304 – 306
- [8] D. I. Pantelis, P. Psyllaki, N. Alexopoulos, Tribological behaviour of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings under severe wear conditions, *Wear* 237 (2000) 197 – 204
- [9] C. S. Ramesh, D. S. Devaraja, R. Keshavamurthy, B. R. Sridhar, Slurry erosive wear behaviour of thermally sprayed Inconel-718 coatings by APS process, *Wear* 271 (2011) 1365 – 1371
- [10] ASM INTERNATIONAL. *Heat Resistant Materials Handbook*. 2010
- [11] P. M. Boyce, *Gas turbine engineering handbook*, Gulf Professional Publishing, Second Edition, 2002

- [12] J. D. Osorio, A. Lopera, A. Toro, J. P. Hernández, Phase transformations in air plasma – sprayed yttria – stabilized zirconia thermal barrier coatings, *DYNA* 81 [185] (2014) 13 – 18
- [13] K. Holmberg, A. Matthews, Coatings tribology – contact mechanisms and surface design, *Tribology International* 31 [1–3] (1998) 107 – 120
- [14] A. Ravaux, Réalisation et étude de dépôts composites multi-échelle élaborés par projection plasma pour applications tribologiques à hautes températures, Thèse de l'Université de Limoges, Limoges – France, 2014
- [15] A. Werry, Développement de matériaux multi échelles anti usure et anticorrosion pour remplacement des stellites en milieu nucléaire, Thèse de l'Université de Limoges, Limoges – France, 2017
- [16] G. W. Stachowiak, *Wear. Materials, mechanisms and practice*, John Willey & Sons, Ltd. London, England. 2006.
- [17] ASTM G40, Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, 2015
- [18] R. S. Lima, S. E. Kruger, G. Lamouche, B. R. Marple, Elastic modulus measurements via laser – ultrasonic and knoop indentation techniques in thermally sprayed coatings, *Journal of thermal spray technology* 14 [1] (2005) 52 – 60
- [19] L. Latka, D. Chicot, A. Cattini, L. Pawlowski, A. Ambroziak, Modeling of elastic modulus and hardness determination by indentation of porous yttria stabilized zirconia coatings, *Surface & Coatings technology* 220 (2013) 131 – 139.
- [20] D. Chicot, G. Duarte, A. Tricoteaux, B. Jorgowski, A. Leriche, J. Lesage, Vickers indentation fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings, *Materials Science and Engineering A527* (2009) 65 – 76
- [21] B. R. Lawn, A.G. Evans, D.B. Marshall, Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system, *Journal of the American Ceramic Society* 63 [9-10] (1980) 574 – 581
- [22] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements, *Journal of the American Ceramic Society* 64 [9] 533 – 538

- [23] P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn, D. B. Marshall, A Critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method, *Journal of the American Ceramic Society* 64 [9] 539 – 543
- [24] D. B. Marshall, T. Noma, A. G. Evans, A simple method for determining elastic – modulus – to – hardness ratios using knoop indentation measurements, *Communications of the American Ceramic Society* (1982) C-175
- [25] I. M. Hutchings, *Tribology, friction and wear of engineering materials*, Elsevier, London - England 1992.
- [26] I. G. Goryacheva, *Contact mechanics in tribology*, Kluwer Academic Publishers, 1998
- [27] G. W. Stachowiak, A. Batchelor, *Engineering tribology*. Butterworth Heinemann – Team LRN. 2001
- [28] K. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials*, ELSEVIER, Amsterdam - Nederland 1987
- [29] B. Bhushan, *Modern tribology handbook, Volume one : Principles of tribology*, CRC Press LLC, Washington – EEUU, 2001
- [30] M. Woydt, K. H. Habig, High temperature tribology of ceramics, *Tribology International* 22 (1989) 75 – 87.
- [31] M. G. Gee, C. S. Matharu, E.A. Almond, T. S. Eyre, The measurement of sliding friction and wear of ceramics at high temperature, *Wear* 138 (1990) 169 – 187
- [32] C. S. Yust, F. J. Carignan, Observation on the sliding wear of ceramics, *ASLE Transactions* 28 (1985) 245 – 253
- [33] R. H. J. Hannink, M. J. Murray, H. G. Scott, Friction and wear of partially stabilized zirconia: basic science and practical applications, *Wear* 100 (1984) 355 – 356
- [34] V. Aronov, Friction induced strengthening mechanisms of magnesia partially stabilized zirconia, *Transactions ASME, Journal of Tribology* 109 (1987) 531 – 536

- [35] G. W. Stachowiak, G. B. Stachowiak, unlubricated wear and friction of toughened zirconia ceramics at elevated temperatures, *Wear* 143 (1991) 277 – 295
- [36] X. Dong, S. Jahanmir, S. M. Hsu, Tribological characteristics of alumina at elevated temperatures, *J Am Ceram Soc.* 74 [5] (1991) 1036 – 44
- [37] Y. An, X. Zhao, G. Hou, H. Zhou, J. Chen, J. Chen, Tribological and thermal properties of mullite coating prepared by atmospheric plasma spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 23 [3] (2014) 410 – 419
- [38] F. Vargas, *Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques*, Thèse en cotutelle Université de Limoges/Université d'Antioquia, Limoges - France, 2011
- [39] D. Franco, H. Ageorges, E. Lopez, F. Vargas, Tribological performance at high temperatures of alumina coatings applied by plasma spraying process onto a refractory material, *Surface & Coatings Technology* 371 (2019) 276–286
- [40] S. Q. Armster, J. P. Delplanque, M. Rein, E. J. Lavernia, Thermo – fluid mechanisms controlling droplet based materials processes, *International Materials Reviews* 47 [6] (2002) 265 – 301
- [41] R. S. Lima, B.R. Marple, High Weibull Modulus HVOF Titania Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 12 (2) (2003) 240 – 249
- [42] P. Fauchais, *Thermal spray fundamentals, from powder to part*, Springer, New York – EEUU, 2014
- [43] ASTM C1327, *Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*, 2015
- [44] ASTM C1326, *Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of Advanced Ceramics*, 2013
- [45] J. M. Meza C. Chavez, J. M. Vélez, Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas, *Revista Dyna*, 73 – 149 (2006) pp. 81-93.
- [46] E. Rocha – Rangel, *Fracture toughness determinations by means of indentation fracture, Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry*, InTech, 2011

- [47] ASTM C1161, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, 2002
- [48] A. G. Evans, E. A. Charles, Fracture Toughness Determination by Indentation, *Journal of The American Ceramic Society*, 59 [7-8] (1976) 371 – 372
- [49] I. C. McColm, *Ceramic Hardness*, Plenum Press New York and London, 1990
- [50] E. Sánchez, P. Miranda, J. Meléndez. F. Guiberteau, A. Pajares, Temperature dependence of mechanical properties of alumina up to the onset of creep, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 3345 – 3349
- [51] T. Kumazawa, S. Ohta, S. Kanzaki, S. Sakaguchi, H. Tabata, Elastic properties of mullite ceramics at elevated temperature, *Journal of Materials Science Letters* 8 (1989) 47 – 48
- [52] R. G. Munro, Evaluated material properties for a sintered α -alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [8] (1997) 1919 –1928
- [53] E. Y. Fogaing, M. Huger, C. Gault, Elastic properties and microstructure: study of two fused cast refractory materials, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1843 – 1848
- [54] C. P. Alpert, H. M. Chan, S. J. Bennison, B. R. Lawn, Temperature dependence of hardness of alumina – based ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [8] (1988) c-371 – c-373
- [55] W. Kollenberg, Microhardness of Mullite at Temperatures to 1000°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [191] (1989) 1739 – 1740
- [56] J. E. Pitchford, R. J. Stearn, A. Kelly, W. J. Clegg, Effect of Oxygen Vacancies on the Hot Hardness of Mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [5] (2001) 1167 – 1168
- [57] H. H. K. Xu, C. P. Ostertag, R. F. Krause, Effect of temperature on toughness curves in alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [1] (1995) 260 – 262
- [58] T. Nakamura, G. Qian, C. C. Berndt, Effects of Pores on Mechanical Properties of Plasma – Sprayed, *Ceramic Coatings*, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [3] (2000) 578 – 584

- [59] K. Komeya, *Materials science and technology, High temperature engineering ceramics*, Wiley, 2006
- [60] D. Ramanenkaa, M. L. Anttib, G. Gustafssona, P. Jonséna, Characterization of high-alumina refractory bricks and modelling of hot rotary kiln behavior, *Engineering Failure Analysis* 79 (2017) 852 – 864
- [61] C. Aksel, The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina – mullite refractory materials, *Ceramics International* 29 (2003) 183 – 188
- [62] A. J. Kessman, K. Ramji, N. J. Morris, D. R. Cairns, Zirconia sol – gel coatings on alumina – silica refractory material for improved corrosion resistance, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 477 – 483
- [63] N. P. Shatova, O. N. Popov, Mechanism of corrosion in electrofused baddeleyite — Corundum refractories by sodium — Calcium silicate glass at temperatures up to 1600°C, *Refractory and industrial ceramics*, 14] (1973) 447 – 451
- [64] L. Pawłowski, Strategic oxides for thermal spraying: problems of availability and evolution of prices, *Surface & Coatings Technology* 220 (2013) 14 – 19
- [65] C. Cano, E. Garcia, A.L. Fernandes, M.I. Osendi, P. Miranzo, Mullite/ZrO₂ coatings produced by flame spraying, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 2191 – 2197
- [66] E. López, Síntesis coloidal de materiales compuestos nanoestructurados con matrices de alúmina y de aluminio mediante la utilización de alcóxido de circonio, Tesis doctoral, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica – Universidad de Oviedo – España, 2006.
- [67] P. Souza-Santos, H. Souza-Santos, S. P. Toledo, Standard transition aluminas. Electron microscopy studies, *Materials Research* 3 [4] (2000) 104 –114
- [68] G. N. Heintze, S. Uematsu, Preparation and structures of plasma-sprayed γ - and α -Al₂O₃ coatings, *Surface and Coatings Technology*, 50 (1992) 213 – 222
- [69] K. Sabiruddin, J. Joardar, P. P. Bandyopadhyay, Analysis of phase transformation in plasma sprayed alumina coatings using Rietveld refinement, *Surface and Coatings Technology* 204 [20] (2010) 3248 – 3253
- [70] G. Di Girolamo, A. Brentari, C. Blasi, E. Serra, Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed alumina – based coatings, *Ceramics International* 40 (2014) 12861 – 12867

- [71] R. McPherson, A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings, *Surface and Coatings Technology* 39//40 (1989) 173 – 181
- [72] R. McPherson, On the formation of thermally sprayed alumina coatings, *Journal of Materials Science* 15 (1980) 3141 – 3149
- [73] J. W. Murray, A. S. M. Ang, Z. Pala, E. C. Shaw, T. Hussain, Suspension High Velocity Oxy-Fuel (SHVOF) - Sprayed Alumina Coatings: Microstructure, Nanoindentation and Wear, *Journal of Thermal Spray Technology* 25 [8] (2016) 1700 – 1710
- [74] J. Ilavsky, C. C. Berndt, H. Herman, P. Chraska, J. Dubsy, Alumina – base plasma – sprayed materials - Part II: Phase transformations in aluminas, *Journal of Thermal Spray Technology* 6 [4] (1997) 439 – 444
- [75] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, John Wiley & Sons. Second edition, 2008
- [76] A. González, Etude du comportement à haute température de revêtements nanostructurés élaborés par projection thermique (combustion et plasma) à partir de poudres et de suspensions, Thèse en cotutelle Université de Limoges/Université d'Antioquia, Limoges – France, 2014.
- [77] M. D. Gosipathala, A. Masroor, V. S. Raja, Hot corrosion behaviour of plasma sprayed YSZ/Al₂O₃ dispersed NiCrAlY coatings on Inconel – 718 superalloy, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 291 – 299
- [78] P. Diaz, M. J. Edirisinghe, B. Ralph, Microstructural changes and phase transformations in a plasma-sprayed zirconia yttria – titania thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology* 82 (1996) 284 – 290
- [79] F. Tarasi. Suspension Plasma Sprayed Alumina-Yttria Stabilized Zirconia Nano – Composite Thermal Barrier Coatings - Formation and Roles of the Amorphous Phase. Thèse de l'Université de Concordia, Canada, 2010
- [80] C. Schacht, *Refractories Handbook*. Marcel Dekker, Inc. New York – EEUU, 2004
- [81] F. Vargas, E. Restrepo, J. E. Rodríguez, F. Vargas, L. Arbeláez. P. Caballero, J. Arias, E. López, G. Latorre, G. Duarte, Solid – state synthesis of mullite from spent catalysts for manufacturing refractory brick coatings, *Ceramics International* 44 (2018) 3556 – 3562

- [82] C. Zanelli, M. Dondi, M. Raimondo, G. Guarini, Phase composition of alumina–mullite – zirconia refractory materials, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 29 – 35
- [83] G. I. Vázquez, J. L. Rodríguez, J. C. Rendón, J. López, C. A. Gutiérrez, Microstructure and mechanical behavior of alumina – zirconia – mullite refractory materials, *Ceramics International* 38 (2012) 1617 – 1625
- [84] T. Chráska, J. Hostomský, M. Klementová, J. Dubský, Crystallization kinetics of amorphous alumina – zirconia – silica ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 3159–3165
- [85] D. Zhu, *Advanced ceramic coatings and interfaces*, The American Ceramic Society, John Wiley & Sons Inc. New Jersey – EEUU, 2007
- [86] T. Senda, E. Yasuda, M. Kaji, R. C. Bradt, Effect of Grain Size on the Sliding Wear and Friction of Alumina at Elevated Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [6] (1999) 1505 – 1511
- [87] X. Lin, Y. Zeng, C. Ding, P. Zhang, Effects of temperature on tribological properties of nanostructured and conventional Al₂O₃ – 3 wt.% TiO₂ coatings, *Wear* 256 (2004) 1018 – 1025
- [88] G. Darut, H. Ageorges, A. Denoirjean, G. Montavon, P. Fauchais, Effect of the structural scale of plasma – sprayed alumina coatings on their friction coefficients, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17 (5-6) (2008) 788 – 795
- [89] P. A. Manojkumar, A. S. Gandhi, M. Kamaraj, V. Thomas Paul, N. Kumar, A. K. Tyagi, Role of nanocrystalline feedstock in the tribological behaviour of alumina coatings deposited by detonation gun, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 35 (2012) 108 – 114
- [90] R. S. Lima, B.R. Marple, Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 16 [1] (2007) 40 – 63
- [91] H. Chen, Y. Zhang, C. Ding, Tribological properties of nanostructured zirconia coatings deposited by plasma spraying, *Wear* 253 (2002) 885 – 893
- [92] H. Chen, C. Ding, P. Zhang, P. La, S. W. Lee, Wear of plasma-sprayed nanostructured zirconia coatings against stainless steel under distilled – water conditions, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 144 – 149

- [93] J. F. Li, H. 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, *Tribology International* 37 (2004) 77 – 84
- [94] H. Chen, S. Lee, X. Zheng, C. Ding, Evaluation of unlubricated wear properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional zirconia coatings by SRV tester, *Wear* 260 (2006) 1053 – 1060
- [95] Y. He, L. Winnubst, A. J. Burggraaf, H. Verweij, Influence of porosity on friction and wear of tetragonal zirconia polycrystal, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [2] (1997) 377 – 380
- [96] W. Bundschuh, K. H. Zum Gahr, Influence of porosity on friction and sliding wear of tetragonal zirconia polycrystal, *Wear*, 151 (1991) 175 – 191
- [97] P. Boch, J. C. Nièpce, *Ceramic materials, process, properties and applications*, ISTE, CA – EEUU, 2007
- [98] J. Poirier, *Les céramiques réfractaires, de l'élaboration aux propriétés d'emploi*, Commission thématique réfractaires, SF2M/GFC
- [99] P. Fauchais. *Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma*, *Techniques de l'ingénieur Céramiques*, n4801, 2013
- [100] X. Q. Cao, R. Vassen, F. Tietz, D. Stoeber, New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia – rare earth composite oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 247 – 251
- [101] Y. Tong, S. Liu, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass–ceramic coating on a porous silica ceramic Substrate, *Journal of Alloys and Compounds* 600 (2014) 51 – 54
- [102] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvardi, T. Manfredini, C. Siligardi, C Bartuli. A. Loreto, T. Valente, Plasma – sprayed glass-ceramic coatings on ceramic tiles: microstructure, chemical resistance and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1835 – 1853
- [103] A. V. Pinzón, K. J. Urrego, A. González, M. Rincón, F. Vargas, Corrosion protection of carbon steel by alumina – titania ceramic coatings used for industrial applications, *Ceramics International* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.273>

- [104] Catalogue LINDE, Acetylene...there is no better fuel gas for oxy-fuel gas processes.
- [105] D. Franco, Study of thermal shock resistance of flame sprayed coatings manufactured to protect molds used in glass containers industry, *Revista Chilena de Ingeniería*, 24 [2] (2016) 239 – 248
- [106] H. Walker, Handbook of refractory practice, Harbison Walker Refractory Company, Pennsylvania – EEUU, 2005
- [107] A. Yurkov, Refractories for Aluminium. Electrolysis and the Cast House, Springer, Moscow – Russia, 2015
- [108] J. D. Gagel, W. C. Parisi, D. M. Thomas, Process for making fused-cast refractory products. US patent 5738811, New York – EEUU, 1998
- [109] L. Massard, Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine-zircone-silice, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005
- [110] O. Krause, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry - refractory ceramics, Wiley, 2014
- [111] V. V. Narulkar, S. Prakash, K. Chandra, Effects of temperature on tribological properties of Al₂O₃-TiO₂ coating, *Defence Science Journal* 58 [4] (2008) 582 – 587
- [112] Y. Xu, Q. Miao, W. Liang, X. Yu, Q. Jiang, Z. Zhang, B. Ren, Z. Yao, Tribological behavior of Al₂O₃/Al composite coating on γ -TiAl at elevated temperature, *Materials Characterization* 101 (2015) 122 – 129
- [113] T. Senda, M. Saruta, Y. Ochi, Tribology of mullite ceramics at elevated temperatures, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 102 [6] (1994) 556 – 561
- [114] A. Rico, P. Poza, J. Rodríguez, High temperature tribological behavior of nanostructured and conventional plasma sprayed alumina – titania coatings, *Vacuum* 88 (2013) 149 – 154
- [115] ASTM E1920, Standard guide for metallographic preparation of thermal spraying coatings, 2003

- [116] ASTM G99, Standard test method for wear testing with a pin – on – disk apparatus, 2017
- [117] P. Fauchais, G. Montavon, G. Bertrand, From Powders to Thermally Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 [1-2] (2010) 56 – 80
- [118] A. Bacciochini, Quantification de l'architecture poreuse de dépôts finement structurés (sub – micromètre – nanomètre) de zircone yttrée réalisés par projection plasma de suspension, thèse de l'Université de Limoges, Limoges – France, 2010
- [119] G. Routschka, K. E. Granitzki, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry - refractory ceramics*, Wiley, 2014
- [120] O. Tingaud, P. Bertrand, G. Bertrand, Microstructure and tribological behavior of suspension plasma sprayed Al_2O_3 and Al_2O_3 – YSZ composite coatings, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1004 – 1008
- [121] P. Chráska, J. Dubsy, K. Neufuss, J. Písacka, Alumina – base plasma – sprayed materials part I: Phase stability of alumina and alumina – chromia, *Journal of Thermal Spray Technology* 6 [3] (1997) 320 – 326
- [122] P. Boch, J. C. Niepce, *Ceramic materials – Processes, Properties and applications*, ISTE Ltda, 2007
- [123] R. S. Lima, C. Moreau, B. R. Marple, HVOF – sprayed coatings engineered from mixtures of nanostructured and submicron Al_2O_3 - TiO_2 powders: An enhanced wear performance, *Journal of Thermal Spray Technology* 5-6, (2007) 866 – 872.
- [124] T. Tesar, R. Musalek, J. Medricky, J. Kotlan, F. Lukac, Z. Pala, P. Ctibor, T. Chraska, S. Houdkova, V. Rimal, N. Curry, Development of suspension plasma sprayed alumina coatings with high enthalpy plasma torch, *Surface & Coatings Technology* 325 (2017) 277 – 288
- [125] V. Singh, A. Sil, R. Jayaganthan, A study on sliding and erosive wear behaviour of atmospheric plasma sprayed conventional and nanostructured alumina coatings, *Materials and Design* 32 (2011) 584 – 591
- [126] Y. An, S. Li, G. Hou, X. Zhao, H. Zhou, J. Chena, Mechanical and tribological properties of nano/micro composite alumina coatings fabricated by atmospheric plasma spraying, *Ceramics International* 43 (2017) 5319 – 5328
- [127] T. E. Fischer, Z. Zhu, H. Kim, D. S. Shin, Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics, *Wear* 245 (2000) 53 – 60

- [128] V. Dehnavi, X. Y. Liu, B. L. Luan, D. W. Shoesmith, S. Rohani, Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology* 251 (2014) 106 – 114
- [129] Y. Wang, S. M. Hsu, Wear and wear transition modeling of ceramics, *Wear* 195 [1–2] (1996) 35 – 46
- [130] Y. J. He, A. J. A. Winnubst, D. J. Schipper, A.J. Burggraaf, H. Verweij, Effects of a second phase on the tribological properties of Al_2O_3 and ZrO_2 ceramics, *Wear* 210 (1997) 178 – 187
- [131] Z. Liang, W. Wang, M. Zhang, F. Wu, J. Chen, C. Xue, H. Zhao, Structural, mechanical and thermodynamic properties of ZrO_2 polymorphs by first-principles calculation, *Physica B* 511 (2017) 10 – 19
- [132] Y. Zhang, J. Zhang, First principles study of structural and thermodynamic properties of zirconia, *Materials Today: Proceedings* 1 (2014) 44 – 54
- [133] H. J. Kim, Y. J. Kim, Amorphous phase formation of the pseudo-binary Al_2O_3 – ZrO_2 alloy during plasma spray processing, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 29 – 33
- [134] A. González, H. Ageorges, O. Rojas, E. López, F. Hurtado, F. Vargas, Efecto de la microestructura y de la microdurezasobre la resistencia al desgaste de recubrimientos elaborados por proyección térmica por plasma atmosférico a partir de circonia – alúmina, circonia – itria y circonia – ceria, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 54 (2015) 124 – 132
- [135] M. S. Conconi, N. M. Rendtorff, E. F. Aglietti, Evaluation of non crystalline phase in AZS refractories by XRD Methods, *New Journal of Glass and Ceramics*, 1 (2011) 28 – 33
- [136] P. Chráska, J. Dubsky, K. Neufuss, J. Pisacka, Alumina – base plasma – sprayed materials. Part I: Phase stability of alumina and alumina – chromia, *Journal of Thermal Spray Technology* 6 [3] (1997) 320 – 326
- [137] S. N. Dub, G. A. Gogotsi, E. E. Lomonova, Hardness and fracture toughness of tetragonal zirconia single crystals, *Journal of Materials Science Letters* 14 (1995) 46-49
- [138] A. S. Gandhi, V. Jayaram, A. H. Chokshi, Dense amorphous zirconia – alumina by low-temperature consolidation of spray – pyrolyzed powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [10] (1999) 2613–2618

- [139] M. Gust, G. Goo, J. Wolfenstine, M. L. Mecartmy, Influence of amorphous grain boundary phases on the superplastic behavior of 3 – mol% – Yttria – stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y – TZP), *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [7] (1993) 1681-1690
- [140] J. H. Ouyang, S. Sasaki, Microstructure and tribological characteristics of ZrO₂ – Y₂O₃ ceramic coatings deposited by laser – assisted plasma hybrid spraying, *Tribology International* 35 (2002) 255 – 264
- [141] K. Adachi, K. Kato, N. Chen, Wear map of ceramics, *Wear* 203 – 204 (1997) 291 – 301
- [142] H. Scheider, S. Komarneni, Mullite, WILEY – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim – GERMANY, 2005
- [143] G. D. Girolamo, C. Blasi, L. Pilloni, M. Schioppa, Microstructural and thermal properties of plasma sprayed mullite coatings, *Ceramics International* 36 (2010) 1389 – 1395
- [144] P. Rohan, K. Neufuss, J. Matějček, J. Dubský, L. Prchlík, C. Holzgartner, Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying, *Ceramics International* 30 (2004) 597 – 603
- [145] S. Li, X. Xi, G. Hou, Y. An, X. Zhao, H. Zhou, J. Chen, Preparation of plasma sprayed mullite coating on stainless steel substrate and investigation of its environmental dependence of friction and wear behavior, *Tribology International* 91 (2015) 32 – 39
- [146] S. Li, X. Zhao, Y. An, W. Deng, G. Hou, E. Hao, H. Zhou, J. Chen, Effect of deposition temperature on the mechanical, corrosive and tribological properties of mullite coatings, *Ceramics International* 44 (2018) 6719 – 6729
- [147] G. Hou, Y. An, X. Zhao, H. Zhou, J. Chen, Effect of critical plasma spraying parameter on microstructure and wear behavior of mullite coatings, *Tribology International* 94 (2016) 138 – 145
- [148] Y. Hariya, W. A. Dollase, G. C. Kennedy, An experimental investigation of the relationship of mullite to sillimanite, *American Mineralogist* 54 [9-10] (1969) 1419 – 1441
- [149] J. G. Fisher, K. Chang, P. F. James, P. F. Messer, H. A. Davies, Ceramic flake formation in the aluminosilicate system by plasma spraying, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 1625 – 1632

Annexes

Annexe 1. Tribologie à haute température des revêtements d'Al₂O₃ réalisés par flamme oxyacétylénique sur un substrat céramique

En raison de la versatilité, de la disponibilité et du bas prix qu'offre la projection flamme oxyacétylénique, deux revêtements d'Al₂O₃, un finement structuré à partir d'une poudre agglomérée et frittée (CERlikon – Metco 6103™), et un autre microstructuré à partir d'une poudre fondue et broyée Al₂O₃ (CERlikon – Metco 105SPF™), ont été réalisés par cette technique. Dans le but d'analyser leur comportement tribologique à hautes températures et de les comparer avec le comportement tribologique des mêmes types de revêtements mais obtenus par projection plasma à pression atmosphérique (détaillé dans le Chapitre IV.1), les revêtements ont été réalisés sur le même substrat céramique (réfractaire silico-alumineux). Le choix du matériau s'est porté sur l'alumine qui a montré une meilleure tenue à l'usure avec des taux d'usure à haute température plus faibles, que les matériaux de zirconne (cf. Chapitre IV.2) et de mullite (cf. Chapitre IV.3) étudiés dans cette thèse.

Les analyses de la structure et de la porosité (cf. Figures A1.1 a-c et A1.2 a-c, et Tableau A1.1), des phases (cf. Figures A1.3 a-b et Tableau A1.2) et des propriétés mécaniques (cf. Tableau A1.3) des revêtements d'Al₂O₃ finement structuré et microstructuré, élaborés par projection flamme sur le substrat céramique, montrent les caractéristiques typiques de la projection thermique à faible enthalpie de cette technique. Les valeurs de la porosité sont plus grandes (environ 40 %) et la dureté est du même ordre de grandeur, tandis que la ténacité est plus faible, avant comme après les essais d'usure en température, comparées à celles des revêtements d'alumine obtenus par projection plasma (cf. Chapitre IV.1). Les phases cristallines (Al₂O₃-α, Al₂O₃-γ) et la phase amorphe obtenues dans les revêtements réalisés par projection flamme sont les mêmes que celles obtenues en projection plasma mais avec une quantité de Al₂O₃-α beaucoup plus grande (32 à 44 % massique, voisine de la quantité dans la poudre de départ) due au faible chauffage des particules de poudre dans la flamme et qui est responsable de la haute dureté de ces dépôts. De façon générale, les deux types de revêtements élaborés par flamme finement structuré et microstructuré montrent des résultats de porosité, de quantités et types de phases, de dureté, de module d'élasticité et de ténacité similaires entre eux.

L'étude du comportement tribologique de ces deux revêtements finement structuré et microstructuré réalisés par flamme, a mis en évidence de grandes similitudes avec celle des revêtements élaborés par projection plasma. À 25 °C, un flux plastique des aspérités de la surface, ainsi que quelques fissures probablement produites à cause de la faible cohésion des lamelles, typique de la projection flamme ont été mis en évidence (cf. Figures A1.4 a-b et A1.5 a-b). À 500 et 750 °C, des fissures et beaucoup d'arrachements de particules ont également été observés dans les sillons d'usure (cf. Figures A1.4 c-f et A1.5 c-f). À 1000 °C, une couche continue de débris a été formée à partir des particules fines, sur laquelle un flux plastique a été observé (cf. Figures A1.4 g-h et A1.5 g-h). De la même façon que pour les revêtements réalisés par projection plasma, la morphologie régulière des sillons d'usure des deux types de revêtements aux températures d'essais tribologiques de 25 et 1000 °C (cf. Figures A1.4 a-b, g-h et A1.5 a-b, g-h), suggèrent que les matériaux ont résisté à la vitesse, à la charge et à la température appliquées, donc, l'usure a été par déformation ductile [16]. Tandis que pour les revêtements évalués aux températures de 500 et 750 °C

(cf. Figures A1.4 c-f et A1.5 c-f), les matériaux montrent des fissures et des arrachements excessifs de particules, ce qui est typique de l'usure par déformation fragile [16] ; car les matériaux n'ont pas une résistance mécanique suffisante pour supporter les conditions d'usure. Ces mécanismes d'usure ont produit les valeurs du taux d'usure reportées dans le [Tableau A1.4](#). De façon générale, le revêtement finement structuré a montré des résultats légèrement meilleurs que le revêtement microstructuré (cf. [Tableau A1.4](#)).

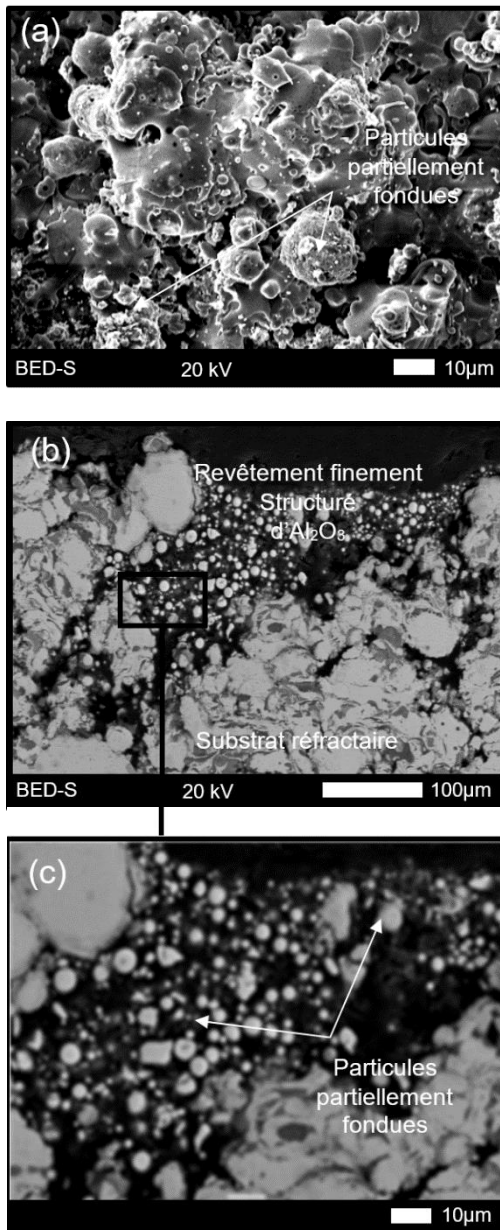


Figure A1. 1. Analyse structurale du revêtement d'Al₂O₃ finement structuré par projection flamme : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

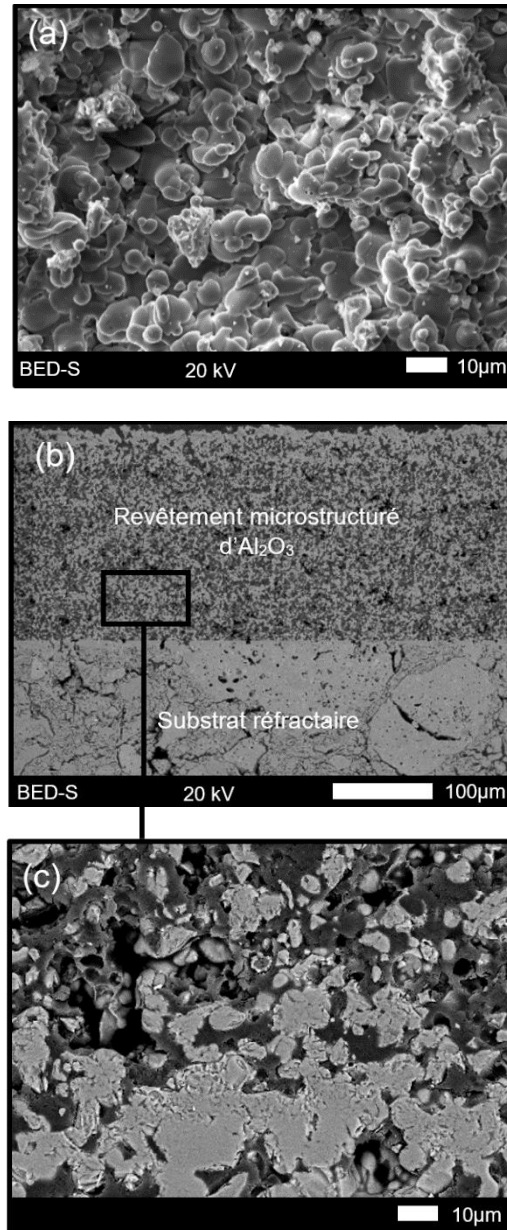


Figure A1. 2. Analyse structurale du revêtement d'Al₂O₃ microstructuré par projection flamme : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

Tableau A1. 1. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les revêtements d'alumine réalisés par projection flamme sur le substrat céramique.

Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	46,2 ± 4,7	47,4 ± 2,6	0,491
	500		47,2 ± 2,7	0,569
	750		48,6 ± 4,0	0,236
	1000		47,9 ± 2,8	0,342
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	37,8 ± 3,8	37,2 ± 5,8	0,788
	500		37,0 ± 2,1	0,569
	750		36,4 ± 2,2	0,330
	1000		36,0 ± 2,6	0,235

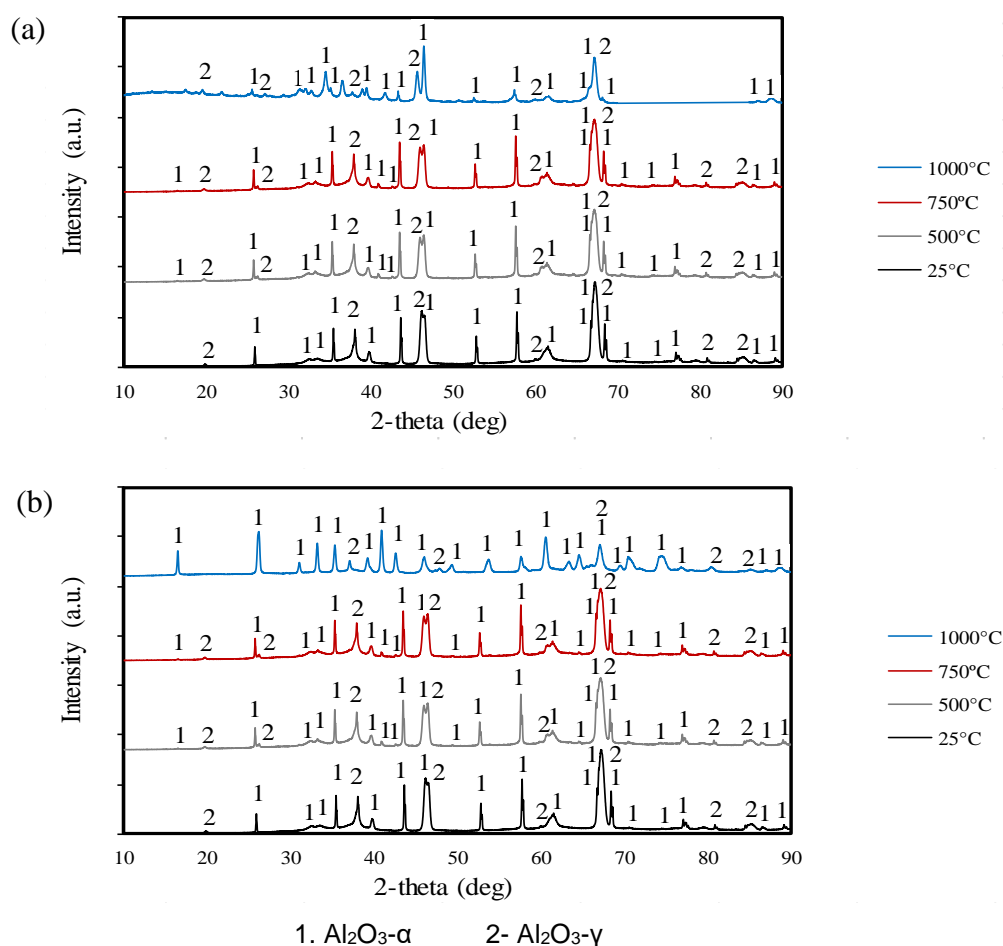


Figure A1. 3. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements d'Al₂O₃ obtenus par projection flamme : a) finement structuré et b) microstructuré.

Tableau A1. 2. Pourcentage massique des phases cristallines détectées dans les revêtements d'Al₂O₃ obtenus par projection flamme, avant et après les essais tribologiques à différentes températures.

Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	44,2 ± 2,2	42,2 ± 6,4	0,368
	500		43,0 ± 5,8	0,566
	750		44,4 ± 5,1	0,907
	1000		48,8 ± 7,3	0,042
Al ₂ O ₃ -γ [% massique]	25	47,7 ± 6,6	49,7 ± 6,3	0,500
	500		48,5 ± 5,2	0,749
	750		47,2 ± 6,2	0,877
	1000		45,1 ± 5,9	0,371
Phase amorphe [% massique]	25	8,2 ± 1,7	8,2 ± 3,3	0,987
	500		8,4 ± 3,7	0,826
	750		8,4 ± 3,2	0,837
	1000		6,1 ± 3,2	0,045
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	32,2 ± 2,2	32,0 ± 2,4	0,894
	500		32,5 ± 2,7	0,760
	750		32,2 ± 2,8	0,944
	1000		59,5 ± 2,1	0,000
Al ₂ O ₃ -γ [% massique]	25	56,2 ± 7,8	56,4 ± 3,0	0,938
	500		55,8 ± 3,2	0,909
	750		56,4 ± 6,7	0,935
	1000		32,8 ± 4,1	0,000
Phase amorphe [% massique]	25	11,7 ± 0,2	11,6 ± 0,2	0,373
	500		11,7 ± 0,2	0,728
	750		11,4 ± 0,2	0,001
	1000		7,7 ± 0,1	0,000

Tableau A1. 3. Propriétés mécaniques des revêtements d'Al₂O₃ obtenus par projection flamme mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.

Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	10,8 ± 0,4	10,8 ± 0,8	0,891
	500		10,5 ± 0,5	0,142
	750		10,8 ± 0,4	0,955
	1000		11,4 ± 0,4	0,004
Module d'élasticité [GPa]	25	147 ± 12	147 ± 11	0,984
	500		150 ± 12	0,582
	750		148 ± 7	0,799
	1000		150 ± 10	0,600
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	2,8 ± 0,6	2,8 ± 0,2	0,959
	500		2,8 ± 0,2	0,877
	750		2,7 ± 0,2	0,716
	1000		2,8 ± 0,3	0,961
Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	10,9 ± 0,4	11,1 ± 0,2	0,478
	500		11,0 ± 0,5	0,775
	750		11,1 ± 0,3	0,481
	1000		12,3 ± 0,4	0,000
Module d'élasticité [GPa]	25	146 ± 9	146 ± 12	0,983
	500		148 ± 8	0,517
	750		149 ± 13	0,494
	1000		144 ± 5	0,420
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	2,4 ± 0,3	2,4 ± 0,2	0,628
	500		2,5 ± 0,4	0,709
	750		2,4 ± 0,3	1,000
	1000		2,1 ± 0,1	0,009

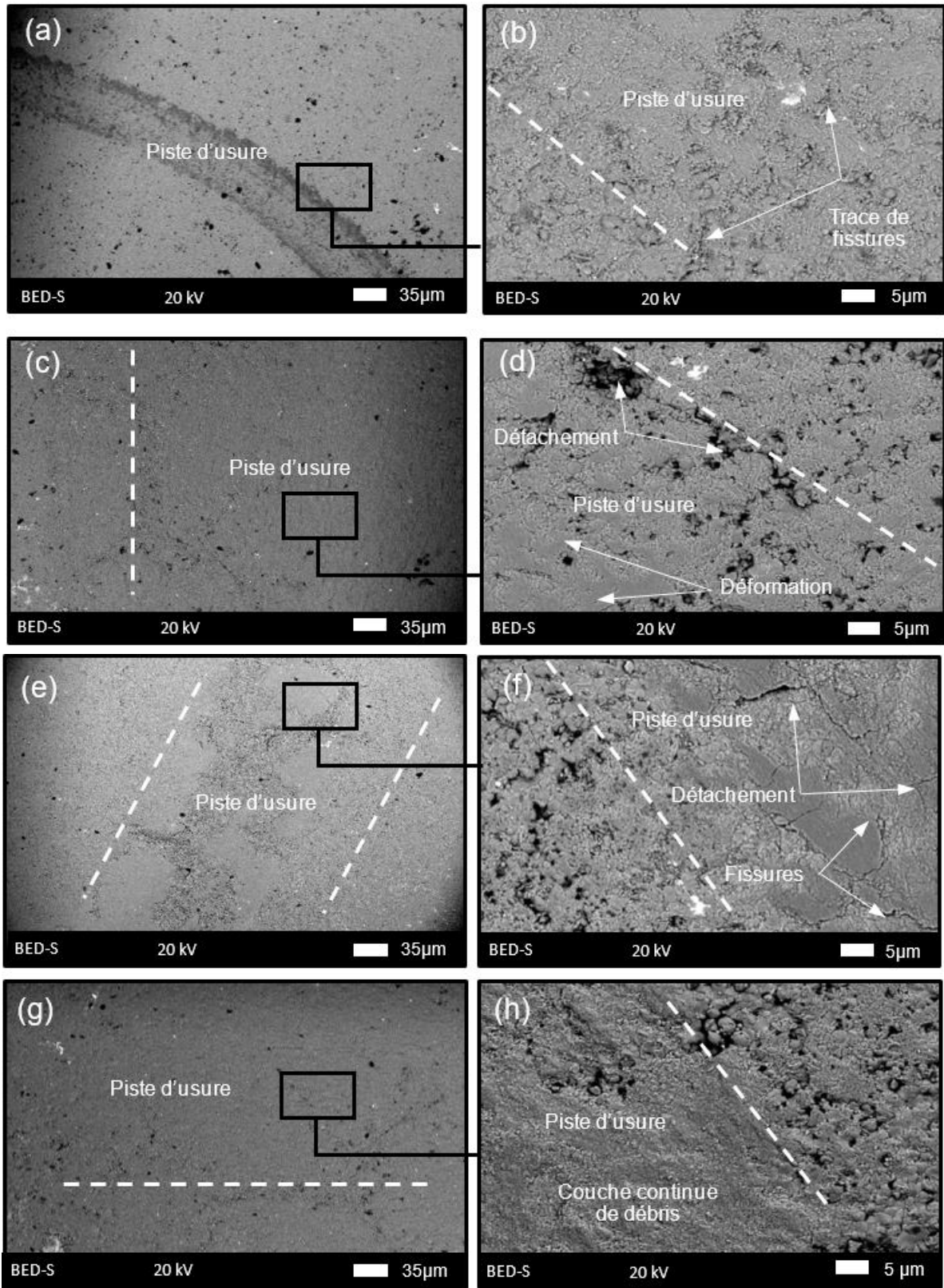


Figure A1. 4. Morphologie des pistes d'usure du revêtement finement structuré d' Al_2O_3 obtenus par projection flamme : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

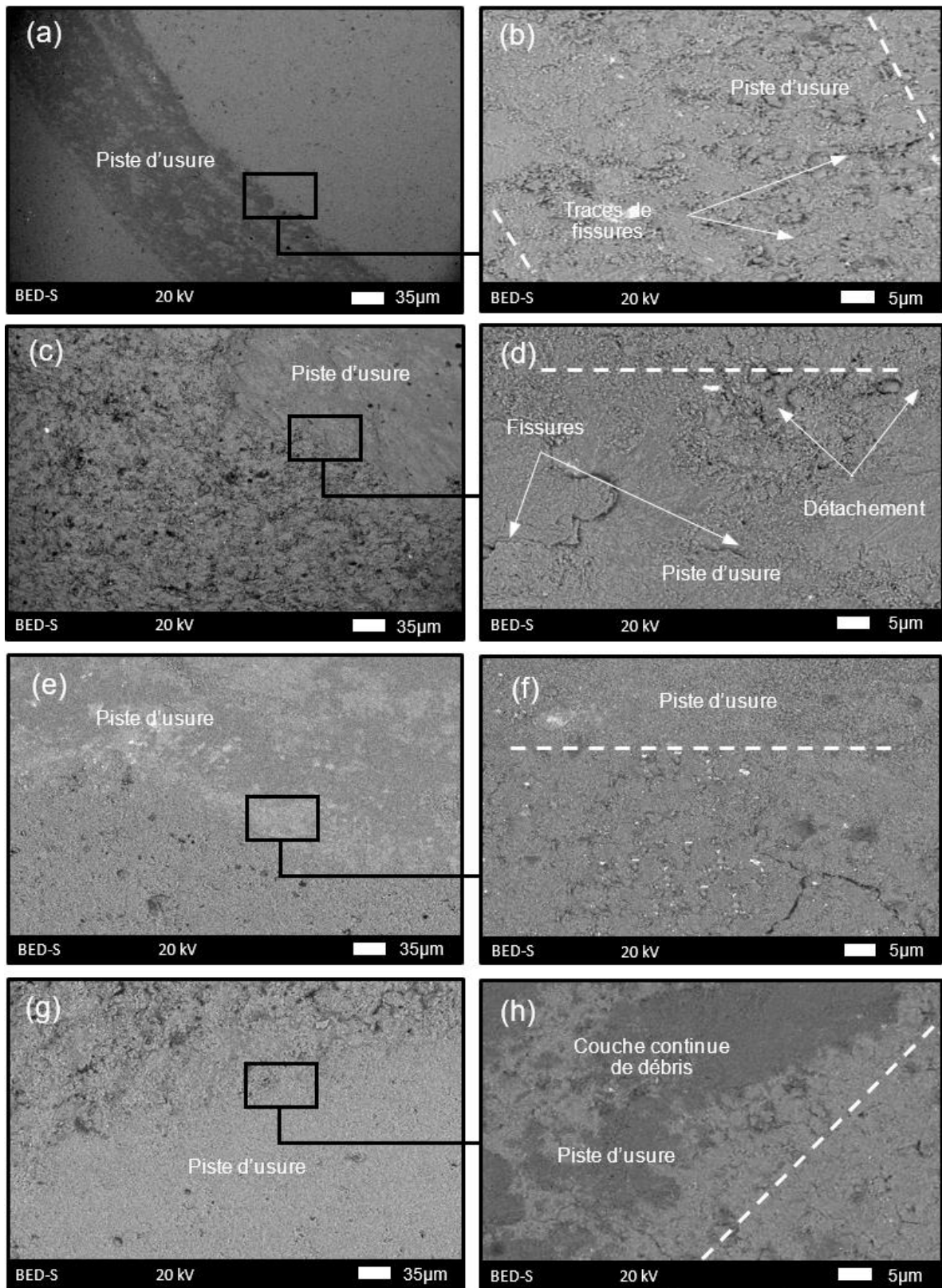


Figure A1. 5. Morphologie des pistes d'usure du revêtement microstructuré d' Al_2O_3 obtenus par projection flamme : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

Tableau A1. 4. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les revêtements d'Al₂O₃ réalisés par flamme pour les tests d'usure à différentes températures.

Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	1,5x10 ⁻⁴ ± 3,5x10 ⁻⁵	0,81 ± 0,03	Déformation ductile
500	2,7x10 ⁻³ ± 8,1x10 ⁻⁴	0,95 ± 0,04	Déformation fragile
750	3,3x10 ⁻³ ± 5,2x10 ⁻⁴	0,96 ± 0,04	Déformation fragile
1000	3,8x10 ⁻⁵ ± 1,2x10 ⁻⁶	0,75 ± 0,03	Déformation ductile
Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	1,4x10 ⁻⁴ ± 4,9x10 ⁻⁵	0,80 ± 0,04	Déformation ductile
500	3,2x10 ⁻³ ± 4,1x10 ⁻⁴	0,84 ± 0,04	Déformation fragile
750	3,3x10 ⁻³ ± 4,6x10 ⁻⁴	0,94 ± 0,02	Déformation fragile
1000	5,6x10 ⁻⁵ ± 9,2x10 ⁻⁶	0,80 ± 0,04	Déformation ductile

Annexe 2. Tribologie à hautes températures des revêtements d'Al₂O₃ réalisés par projection plasma sur un substrat métallique

En raison des nombreuses applications industrielles à haute température de couches d'Al₂O₃ sur des substrats métalliques, des revêtements finement structuré et microstructuré de ce matériau ont été réalisés sur un substrat d'inconel 718 (utilisé en industrie pour sa grande résistance à température élevée). La projection plasma à pression atmosphérique a été choisie comme procédé de réalisation des revêtements, avec les mêmes paramètres de projection utilisés pour réaliser les revêtements d'alumine sur le substrat céramique, dans le but d'analyser leur comportement tribologique à hautes températures et de les comparer à ceux des revêtements réalisés sur un substrat céramique (cf. Chapitre IV.1). Afin d'accommoder la couche d'alumine avec le substrat métallique d'inconel, compte tenu de la grande différence des coefficients de dilatation thermique de ces deux matériaux, une sous couche de liaison a été réalisée à partir d'une poudre de NiCrAlY CERlikon – Metco Amdry 962™.

Les analyses de la structure et de la porosité (cf. Figures A2.1 a-c et A2.2 a-c, et Tableau A2.1), des phases (cf. Figure A2.3 a-b et Tableau A2.2) et des propriétés mécaniques (cf. Tableau A2.3) des revêtements d'Al₂O₃, finement structuré et microstructuré, déposés par projection plasma sur le substrat d'Inconel 718, montrent les mêmes caractéristiques que celles des revêtements obtenus sur le substrat céramique avec le même procédé. Avant et après les tests d'usure en température, les valeurs de la porosité, les phases cristallines et les propriétés mécaniques sont similaires à celles obtenues et reportés dans le Chapitre IV.1. Ces résultats ne sont pas surprenants compte tenu que, d'une part, les poudres de départ, le procédé de projection et les conditions de projection sont identiques et d'autre part, grâce à la couche de liaison, les dépôts céramiques n'ont pas subi des grandes différences entre les coefficients de dilatation thermique avec le substrat métallique. Les revêtements céramiques sur le substrat métallique ont supporté les conditions des essais d'usure à haute température de la même manière que ceux réalisés sur le substrat céramique. L'analyse des sillons d'usure des deux types de revêtements d'Al₂O₃ déposés sur le substrat métallique (cf. Figures A2.4 a-h et A2.5 a-h) indique également de grandes similitudes avec celle des revêtements d'Al₂O₃ déposés sur le substrat céramique (cf. Figures 4.5 a-d à 4.8 a-d). Pour les deux revêtements, à 25 °C, un flux plastique sur les aspérités est visible (cf. Figures A2.4 a-b et A2.5 a-b). À 500 et 750 °C, le détachement des particules et la présence des fissures ont été observés (cf. Figures A2.4 c-f et A2.5 c-f). À 1000 °C, une couche protectrice s'est formée à partir des débris d'usure (cf. Figures A2.4 g-h et A2.5 g-h). De la même façon que pour les revêtements déposés sur le substrat céramique, la morphologie régulière des sillons d'usure montre que pour les deux types de revêtements réalisés sur le substrat métallique et évalués aux températures de 25 et 1000 °C (cf. Figures A2.4 a-b, g-h et A2.5 a-b, g-h), les matériaux ont résisté aux conditions tribologiques appliquées, en suggérant une usure par déformation ductile [16]. Tandis que pour les températures de 500 et 750 °C (cf. Figures A2.4 c-f et A2.5 c-f), les matériaux montrent des fissures et des arrachements excessifs de particules, suggérant une usure par déformation fragile [16], ce qui signifie qu'ils n'ont pas eu la résistance mécanique suffisante pour supporter les conditions d'usure appliquées. Ces mécanismes d'usure ont contribué à produire les valeurs du taux d'usure reportées dans le Tableau A2.4. L'ordre de grandeur

des taux d'usure obtenus avec les revêtements réalisés sur le substrat métallique (cf. [Tableau A2.4](#)) est comparable à celui des revêtements réalisés sur le substrat céramique (cf. [Tableau 4.4](#)) pour toutes les températures de test tribologique évaluées. Comme pour tous les revêtements d'alumine étudiés dans cette thèse, ceux finement structurés ont montré des résultats légèrement meilleurs que ceux microstructurés, indépendamment de la nature du substrat utilisé.

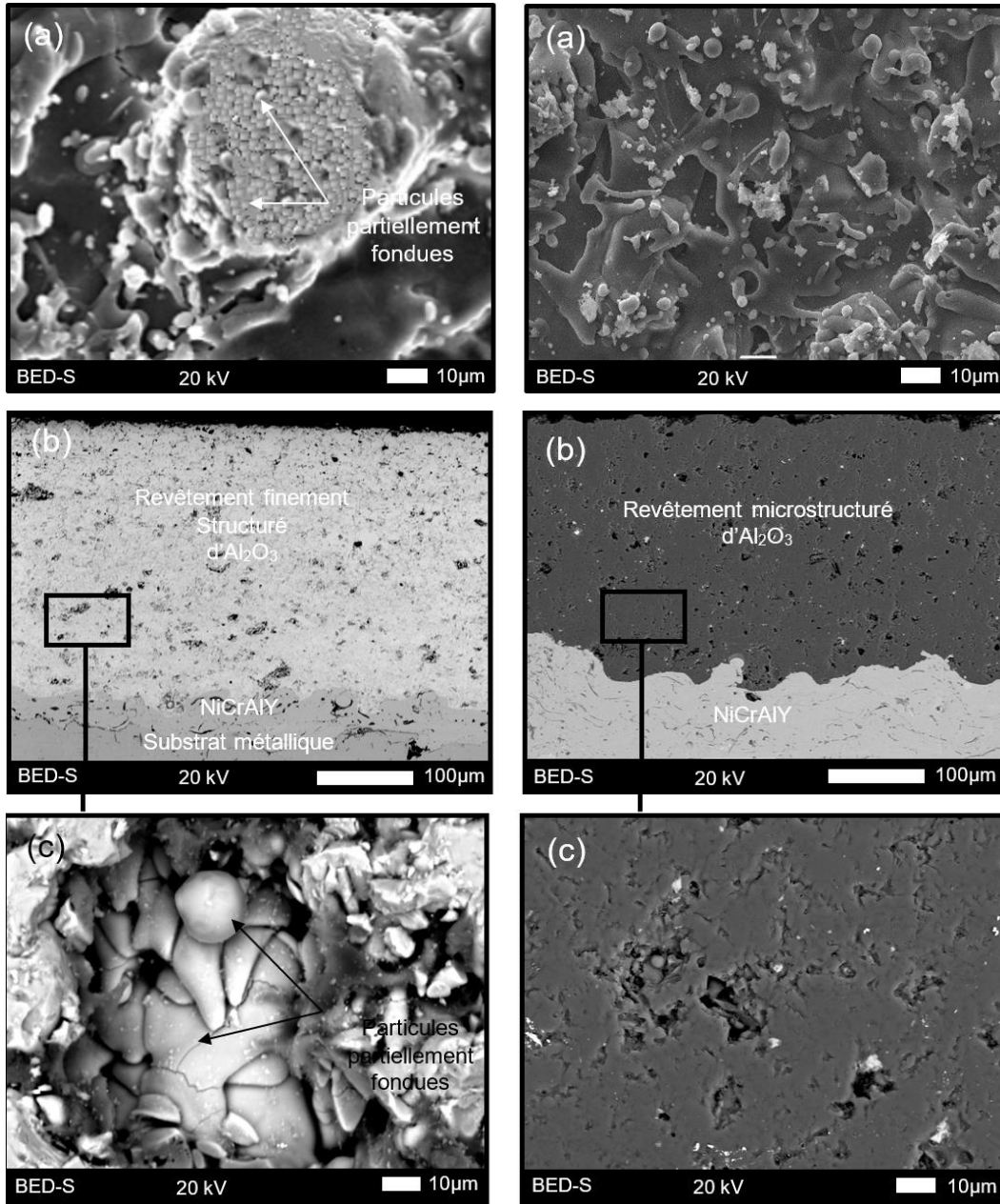


Figure A2. 1. Analyse structurale du revêtement d' Al_2O_3 finement structuré sur un substrat métallique par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

Figure A2. 2. Analyse structurale du revêtement d' Al_2O_3 microstructuré sur un substrat métallique par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

Tableau A2. 1. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les revêtements d'alumine réalisés sur un substrat métallique par plasma.

Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	5,5 ± 0,2	5,4 ± 0,1	0,181
	500		5,6 ± 0,2	0,278
	750		5,5 ± 0,2	1,000
	1000		5,6 ± 0,3	0,394
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	4,5 ± 0,4	4,6 ± 0,3	0,536
	500		4,5 ± 0,2	1,000
	750		4,4 ± 0,2	0,492
	1000		4,5 ± 0,3	1,000

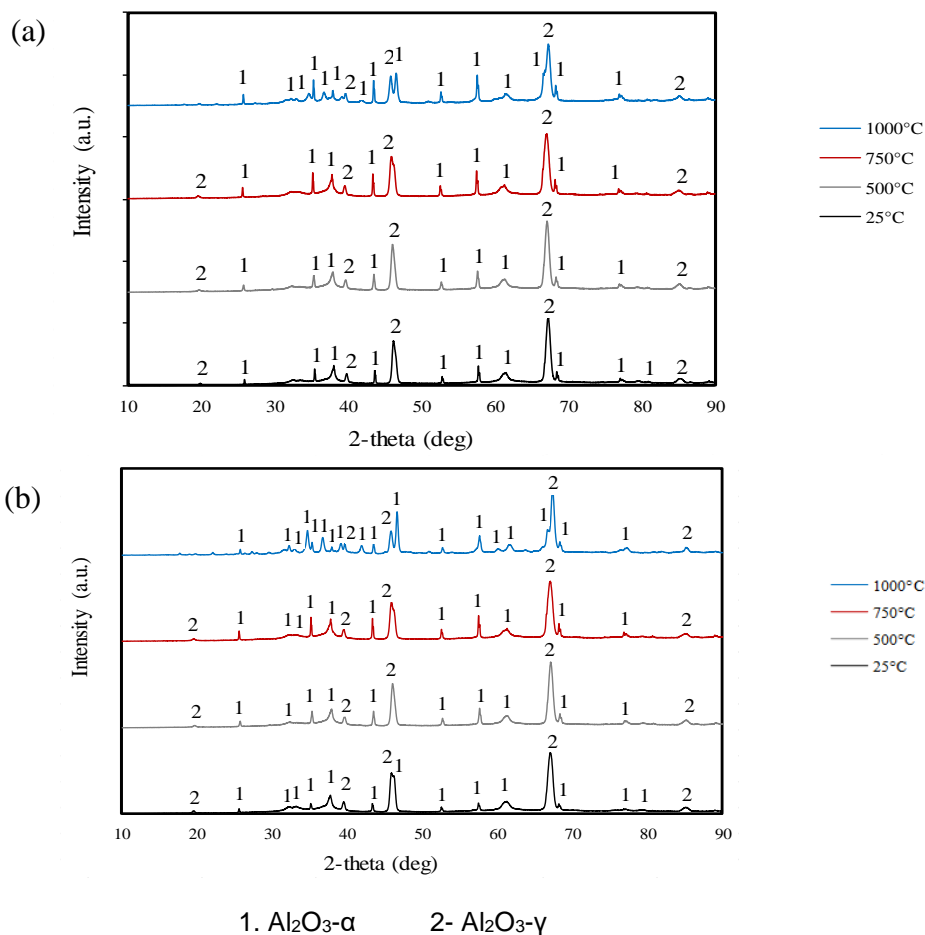


Figure A2. 3. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements d'alumine réalisés sur un substrat métallique : a) finement structurés et b) microstructurés.

Tableau A2. 2. Pourcentage massique des phases cristallines des revêtements d'alumine réalisés sur un substrat métallique, détectées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.

Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	15,2 ± 2,6	15,2 ± 2,5	0,980
	500		15,3 ± 2,0	0,910
	750		15,4 ± 2,1	0,854
	1000		22,0 ± 2,8	0,000
Al ₂ O ₃ -γ [% massique]	25	68,9 ± 5,4	68,2 ± 2,2	0,720
	500		68,6 ± 2,3	0,854
	750		68,7 ± 2,7	0,927
	1000		65,4 ± 2,7	0,030
Phase amorphe [% massique]	25	15,9 ± 3,8	16,6 ± 2,9	0,647
	500		16,1 ± 2,7	0,879
	750		15,9 ± 2,6	0,989
	1000		12,6 ± 2,5	0,038
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Al ₂ O ₃ -α [% massique]	25	4,9 ± 1,1	4,9 ± 1,1	1,000
	500		5,0 ± 1,2	0,863
	750		4,9 ± 1,2	0,920
	1000		16,3 ± 1,3	0,000
Al ₂ O ₃ -γ [% massique]	25	86,5 ± 2,4	86,4 ± 2,4	0,942
	500		86,2 ± 2,3	0,782
	750		86,7 ± 2,7	0,903
	1000		80,1 ± 2,1	0,000
Phase amorphe [% massique]	25	8,6 ± 1,3	8,7 ± 2,1	0,919
	500		8,8 ± 2,1	0,788
	750		8,5 ± 2,1	0,908
	1000		3,6 ± 2,2	0,000

Tableau A2. 3. Propriétés mécaniques des revêtements d'Al₂O₃ réalisés sur un substrat métallique mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.

Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	10,0 ± 0,5	10,0 ± 0,4	0,729
	500		10,0 ± 0,3	0,596
	750		10,2 ± 0,6	0,312
	1000		12,7 ± 0,5	0,000
Module d'élasticité [GPa]	25	250 ± 25	250 ± 24	0,971
	500		250 ± 23	0,971
	750		249 ± 18	0,888
	1000		249 ± 19	0,907
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	3,8 ± 0,5	3,8 ± 0,5	1,000
	500		3,7 ± 0,5	0,603
	750		3,7 ± 0,4	0,576
	1000		3,8 ± 0,5	0,980
Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	9,9 ± 0,4	9,9 ± 0,4	0,871
	500		9,7 ± 0,6	0,475
	750		10,1 ± 0,4	0,243
	1000		12,6 ± 0,6	0,000
Module d'élasticité [GPa]	25	250 ± 24	249 ± 24	0,933
	500		251 ± 19	0,885
	750		247 ± 19	0,781
	1000		251 ± 17	0,914
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	3,7 ± 0,3	3,8 ± 0,5	0,865
	500		3,8 ± 0,5	0,957
	750		3,8 ± 0,5	0,773
	1000		3,3 ± 0,7	0,049

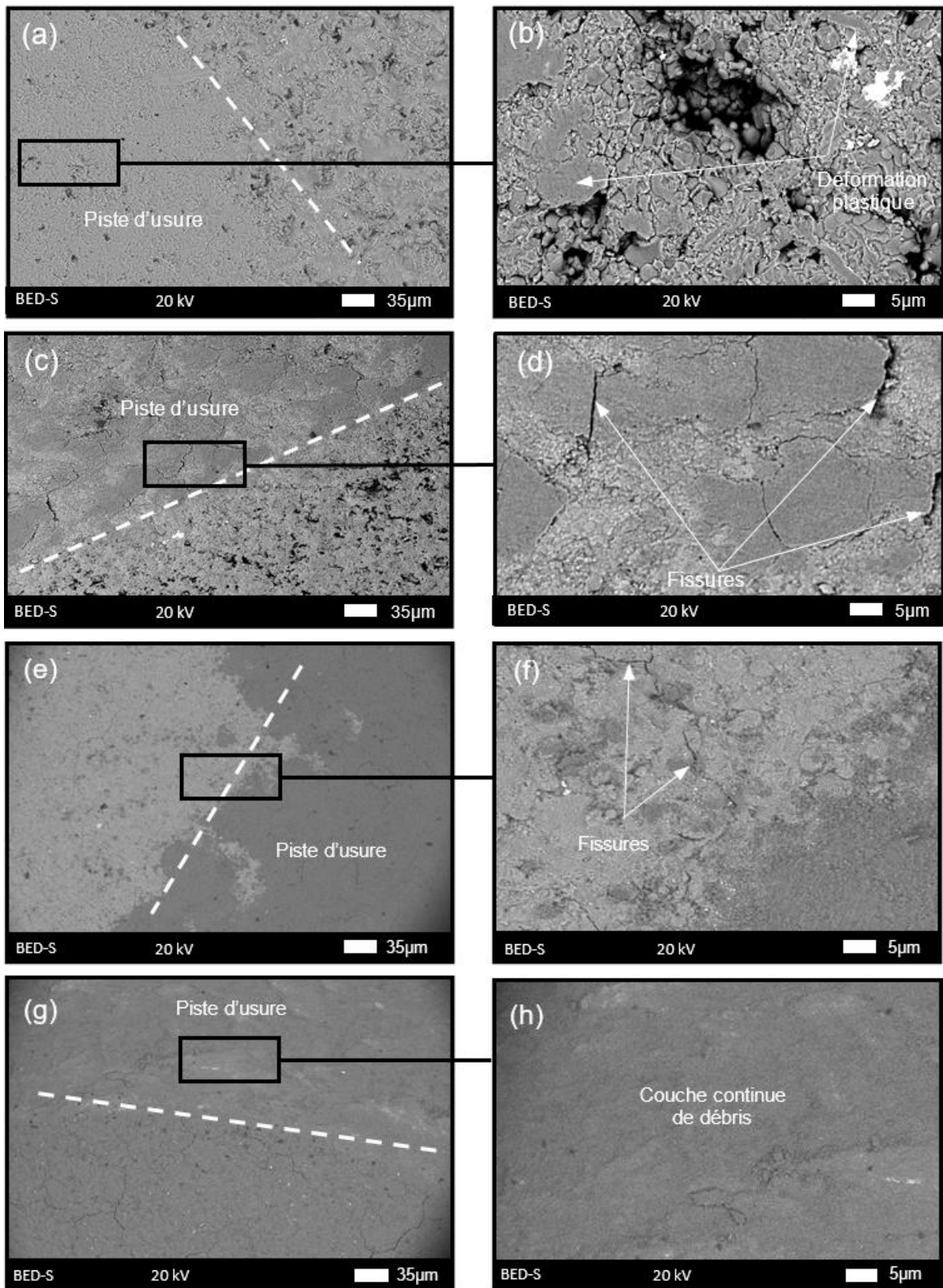


Figure A2. 4. Morphologie des pistes d'usure du revêtement finement structuré d' Al_2O_3 réalisé sur un substrat métallique : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

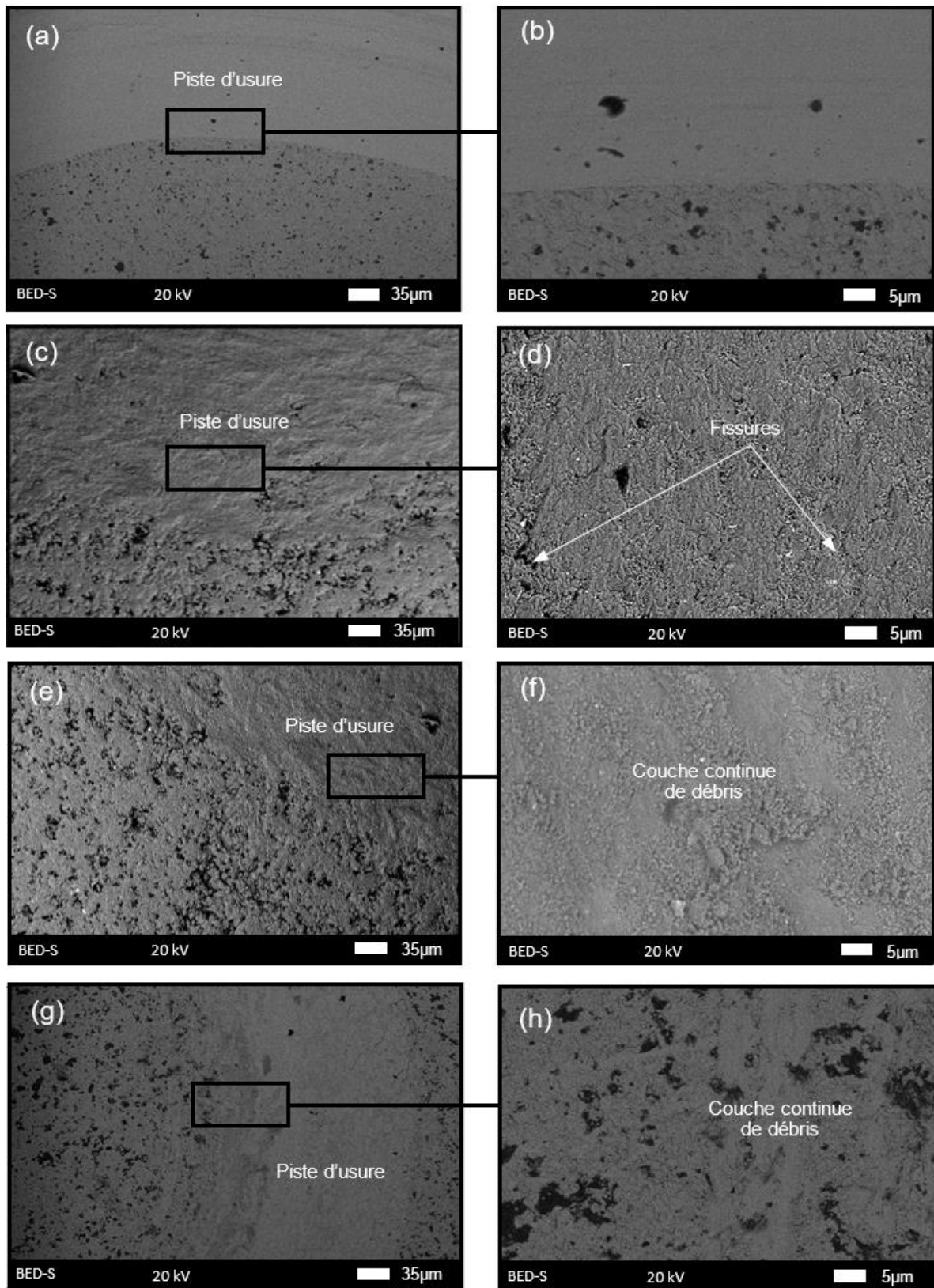


Figure A2. 5. Morphologie des pistes d'usure du revêtement microstructuré d' Al_2O_3 réalisé sur un substrat métallique : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

Tableau A2. 4. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les revêtements d'Al₂O₃ déposés sur un substrat métallique pour les tests d'usure à différentes températures.

Température des tests d'usure [°C]	Revêtement finement structuré d'Al ₂ O ₃		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	2,5x10 ⁻⁵ ± 1,3x10 ⁻⁶	0,85 ± 0,10	Déformation ductile
500	9,0x10 ⁻⁵ ± 3,4x10 ⁻⁶	0,85 ± 0,03	Déformation fragile
750	8,4x10 ⁻⁴ ± 7,4x10 ⁻⁵	1,02 ± 0,02	Déformation fragile
1000	7,7x10 ⁻⁵ ± 1,5x10 ⁻⁶	0,70 ± 0,02	Déformation ductile
Température des tests d'usure [°C]	Revêtement microstructuré d'Al ₂ O ₃		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	6,1x10 ⁻⁵ ± 6,2x10 ⁻⁶	0,81 ± 0,02	Déformation ductile
500	9,2x10 ⁻⁴ ± 1,3x10 ⁻⁵	0,85 ± 0,05	Déformation fragile
750	5,9x10 ⁻⁴ ± 1,7x10 ⁻⁴	0,84 ± 0,03	Déformation fragile
1000	8,2x10 ⁻⁵ ± 4,9x10 ⁻⁶	0,83 ± 0,04	Déformation ductile

Annexe 3. Les matériaux de mullite : revêtements bicouche mullite/ $ZrO_2-Al_2O_3$ et mullite/ $ZrO_2-Y_2O_3$

Les analyses structurales et de la porosité (cf. Figures A3.1 a-c à A3.4 a-c, et Tableau A3.1), des phases (cf. Figures A3.5 a-b et A3.6 a-b, et Tableau A3.2), des propriétés mécaniques (cf. Tableau A3.3) et tribologiques (cf. Figures A3.7 a-h à A3.10 a-h, et Tableau A3.4) réalisées sur les surfaces des revêtements de mullite/ $ZrO_2-Al_2O_3$ et mullite/ $ZrO_2-Y_2O_3$) ont mis en évidence des grandes similitudes avec le revêtement bicouche de mullite/ Al_2O_3 (Chapitre IV.3). L'analyse des sillons d'usure des revêtements mullite/ $ZrO_2-Al_2O_3$ et mullite/ $ZrO_2-Y_2O_3$, a également mis en évidence des fissures et des arrachements de particules importants qui augmentent avec la température de l'essai tribologique (cf. Figures A3.7 a-h à A3.10 a-h). De la même façon que dans les matériaux de mullite/ Al_2O_3 , les fissures sont produites pendant la fabrication des dépôts par projection thermique en raison des contraintes générées lors de la solidification des lamelles déposées pendant le processus de projection plasma, [143, 149]. La propagation de ces fissures, ainsi que la génération des nouvelles fissures, peuvent être attribuée au contact tribologique des échantillons avec le contre-corps d'alumine, ainsi qu'en raison des contraintes générées pendant les tests d'usure à haute température [37]. De nouveau, l'absence des systèmes de glissement peut également contribuer à la formation des fissures, comme il a été rapporté par W. Kollenberg, *et al.* [55]. D'autre part, dans les sillons des échantillons testés à 1000 °C, la formation d'une couche discontinue à partir des débris d'usure a été observée (cf. Figure A3.7 g-h à A.310 g-h). Selon les cratères observés, cette couche ne semble pas être protectrice, car elle n'est pas suffisamment compacte, continue et adhésive, comme il est requis pour réduire la sévérité des contraintes produites sur l'aire du contact [127]. Le détachement des particules identifié dans tous les échantillons des essais tribologiques aux différentes températures est typique de l'usure par déformation fragile produite lorsque le matériau testé n'a pas la résistance mécanique suffisante pour supporter les contraintes tribologiques appliquées [27]. Finalement, On peut remarquer que les sous-couches n'ont pas d'influence évidente sur la surcouche de mullite.

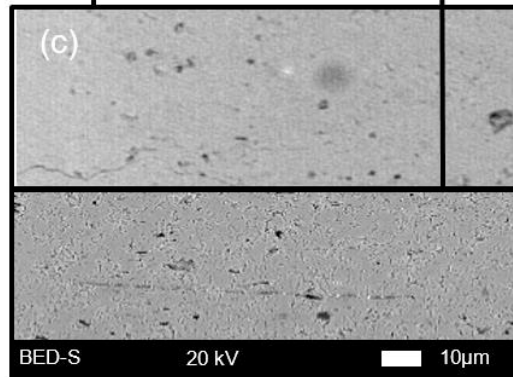
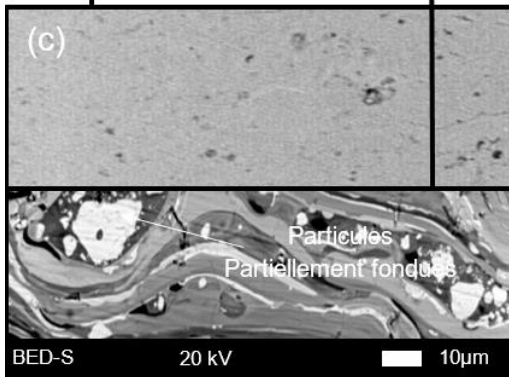
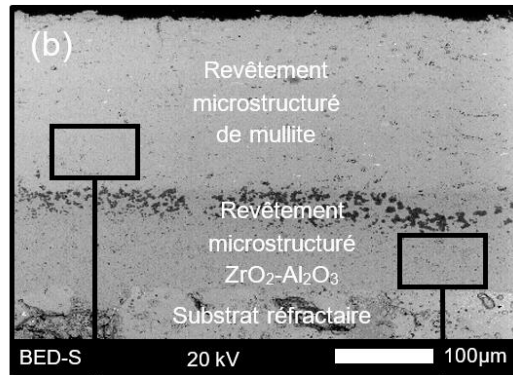
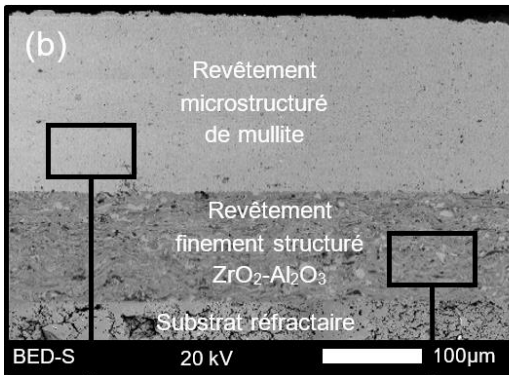
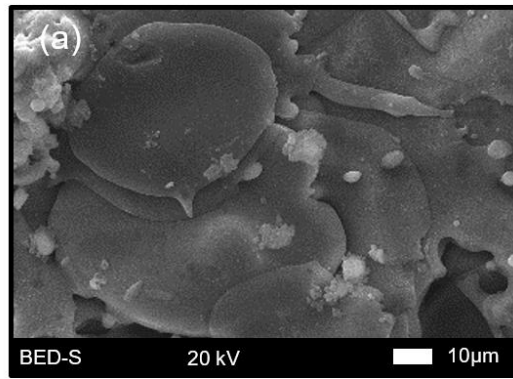
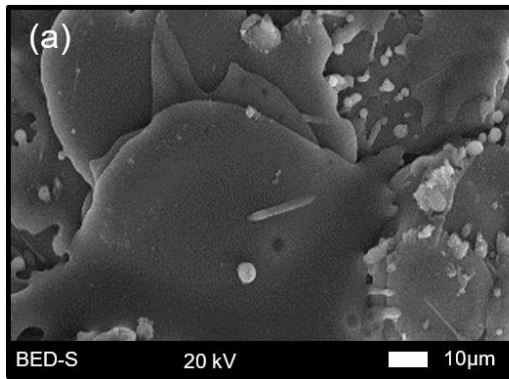


Figure A3. 1. Analyse structurale du revêtement de mullite/ZrO₂-Al₂O₃ finement structuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

Figure A3. 2. Analyse structurale du revêtement de mullite/ZrO₂-Al₂O₃ microstructuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale

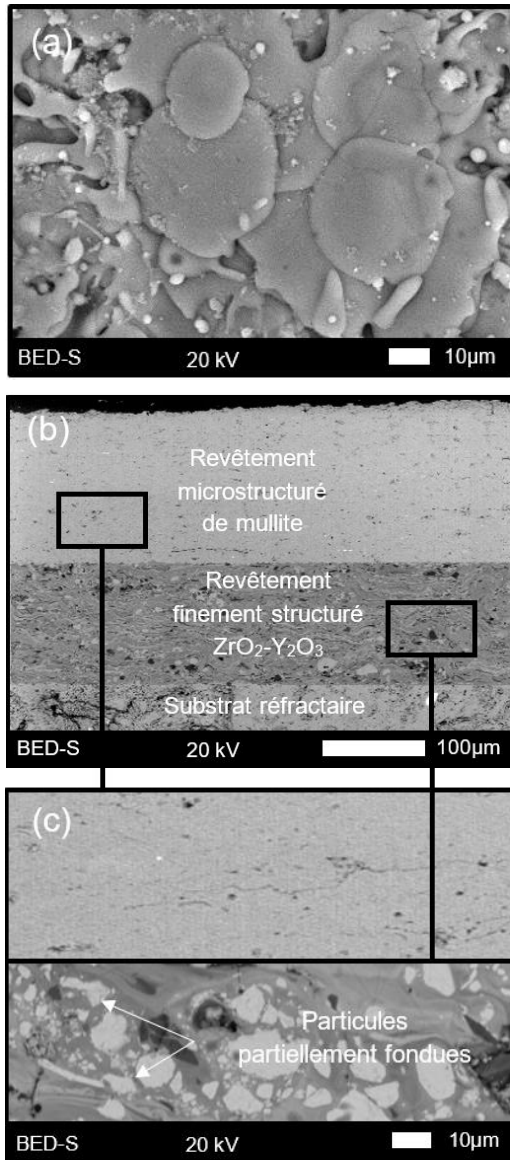


Figure A3. 3. Analyse structurale du revêtement de mullite/ZrO₂-Y₂O₃ finement structuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

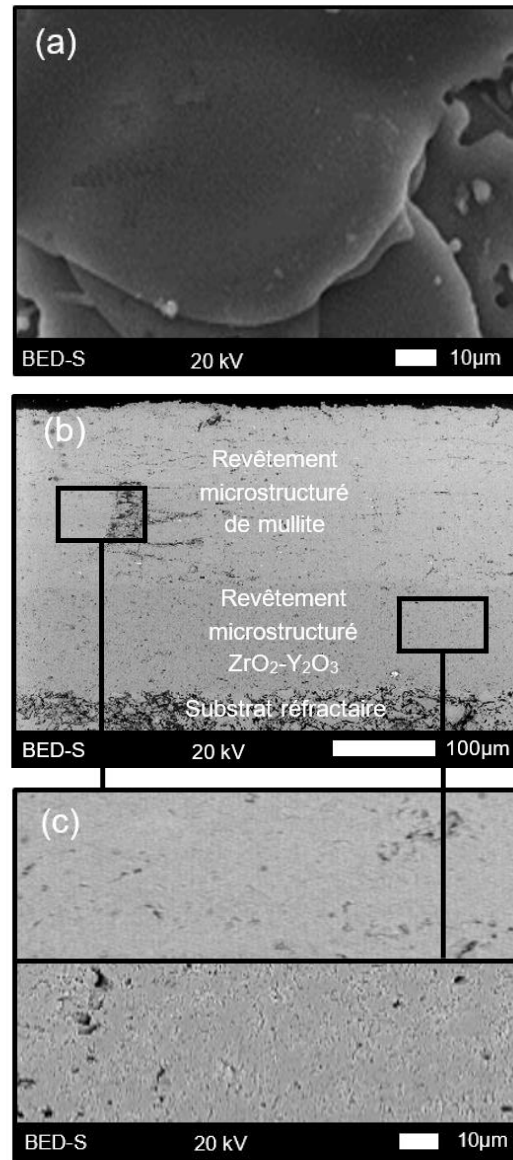


Figure A3. 4. Analyse structurale du revêtement de mullite/ZrO₂-Y₂O₃ microstructuré par projection plasma : a) surface, b) section transversale et c) détail de la section transversale.

Tableau A3. 1. Porosité mesurée avant et après les essais tribologiques pour les revêtements de mullite/ZrO₂-Al₂O₃ et de mullite/ZrO₂-Y₂O₃ par plasma.

Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ finement structuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	5,8 ± 0,5	6,0 ± 0,6	0,429
	500		5,6 ± 0,6	0,429
	750		5,7 ± 0,5	0,660
	1000		5,5 ± 0,6	0,241
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ microstructuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	5,3 ± 0,4	5,6 ± 0,7	0,259
	500		5,3 ± 0,4	1,000
	750		5,2 ± 0,4	0,583
	1000		5,3 ± 0,4	1,000
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ finement structuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	5,6 ± 0,5	5,6 ± 0,3	1,000
	500		5,7 ± 0,5	0,660
	750		5,6 ± 0,6	1,000
	1000		5,7 ± 0,5	0,660
Propriété	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ microstructuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Porosité [%]	25	6,1 ± 0,4	6,2 ± 0,4	0,583
	500		6,1 ± 0,3	1,000
	750		6,3 ± 0,5	0,337
	1000		6,0 ± 0,5	0,628

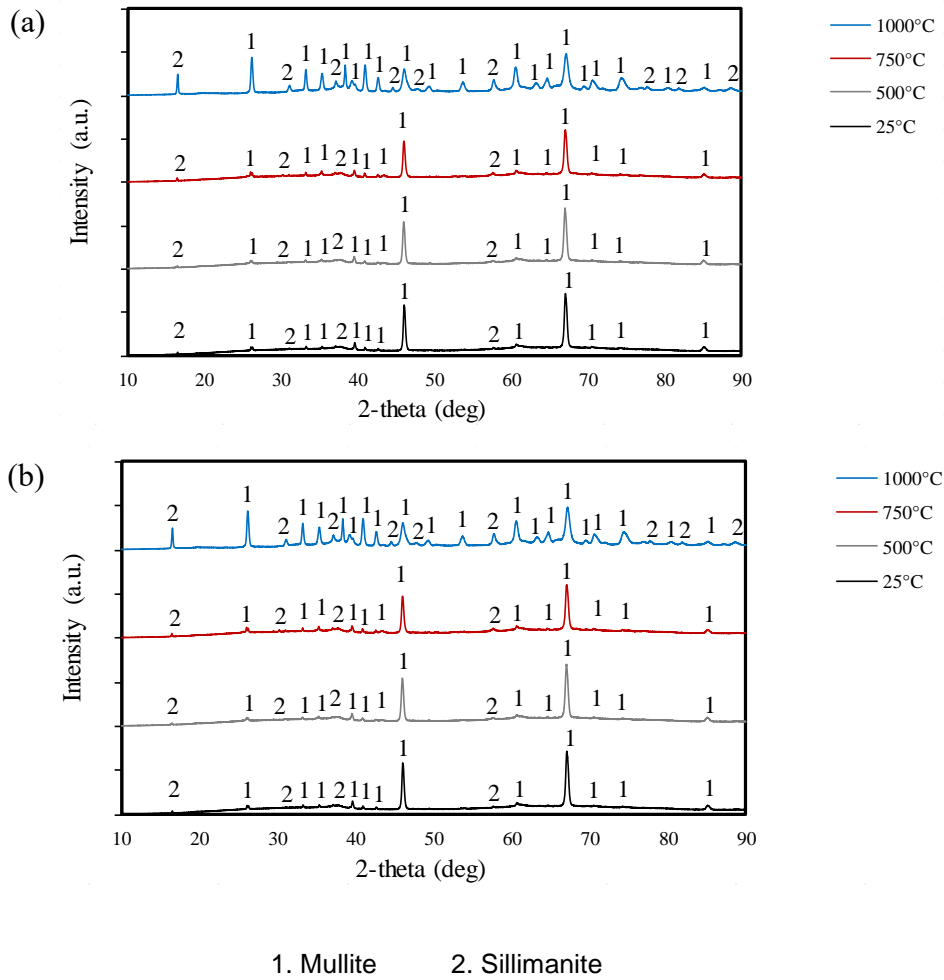


Figure A3. 5. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de mullite déposés sur : a) $ZrO_2-Al_2O_3$ finement structuré et b) $ZrO_2-Al_2O_3$ microstructuré.

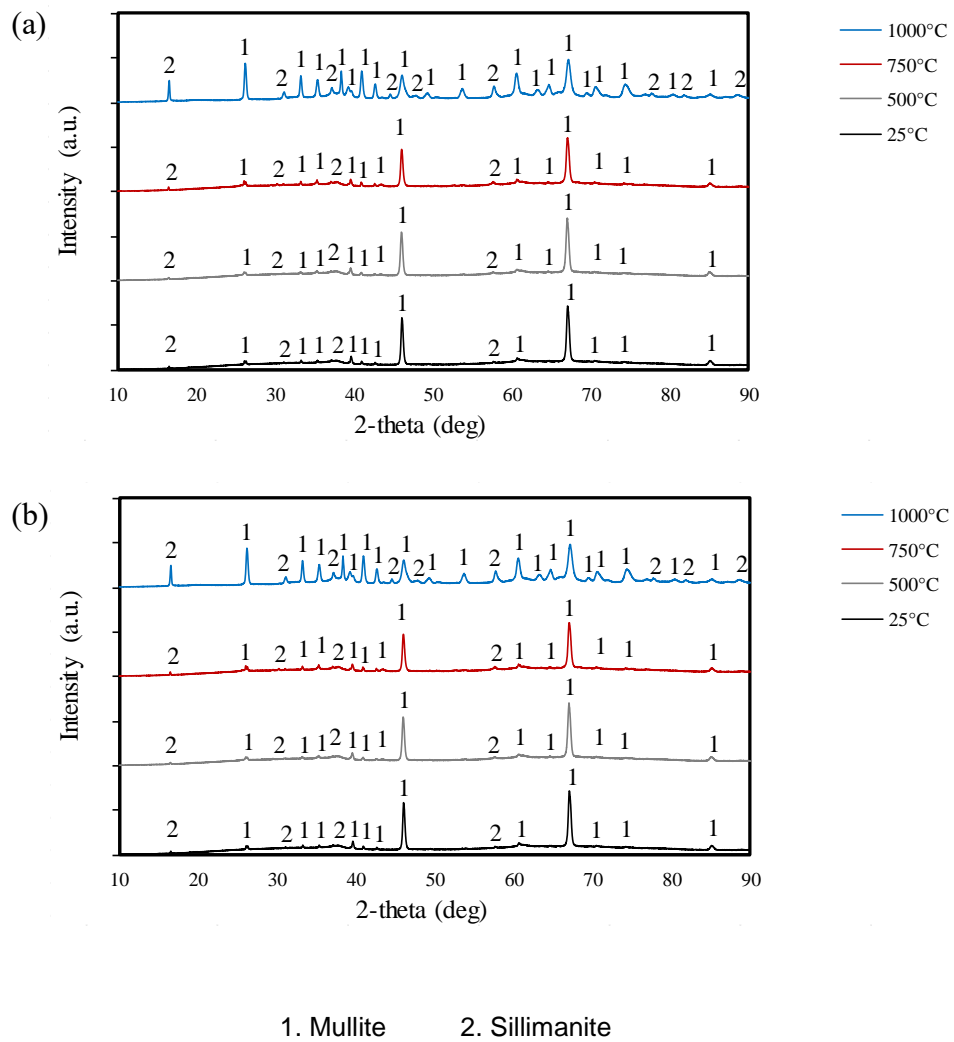


Figure A3. 6. Phases cristallines détectées avant et après le chauffage des revêtements de mullite déposés sur : a) $ZrO_2-Y_2O_3$ finement structuré et b) $ZrO_2-Y_2O_3$ microstructuré.

Tableau A3. 2. Pourcentage massique des phases cristallines détectées dans les revêtements de mullite/ZrO₂-Al₂O₃ et mullite/ZrO₂-Y₂O₃, avant et après les essais tribologiques à différentes températures.

Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ finement structuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Mullite	25	34,3 ± 6,3	34,1 ± 6,1	0,955
	500		34,1 ± 6,2	0,944
	750		34,0 ± 6,5	0,918
	1000		96,0 ± 6,8	0,000
Sillimanite	25	2,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1	0,854
	500		2,7 ± 0,1	0,568
	750		2,8 ± 0,2	0,068
	1000		-----	-----
Phase amorphe	25	63,0 ± 5,6	63,2 ± 3,0	0,942
	500		63,2 ± 2,8	0,933
	750		63,2 ± 2,3	0,935
	1000		4,0 ± 0,9	0,000
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ microstructuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Mullite	25	38,1 ± 5,9	38,3 ± 6,0	0,956
	500		38,1 ± 5,9	0,994
	750		38,7 ± 6,2	0,845
	1000		92,2 ± 4,8	1,000
Sillimanite	25	2,9 ± 0,2	2,9 ± 0,2	1,000
	500		2,7 ± 0,1	0,048
	750		2,8 ± 0,2	0,373
	1000		-----	-----
Phase amorphe	25	59,0 ± 4,6	58,9 ± 3,0	0,933
	500		59,2 ± 3,0	0,919
	750		58,5 ± 3,1	0,792
	1000		7,8 ± 0,5	0,000
Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ finement structuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Mullite	25	36,2 ± 6,2	36,2 ± 6,7	0,976
	500		37,0 ± 6,5	0,782
	750		35,5 ± 6,8	0,797
	1000		92,9 ± 6,8	0,000
Sillimanite	25	2,9 ± 0,2	2,7 ± 0,1	0,124
	500		2,8 ± 0,1	0,898
	750		2,8 ± 0,2	0,736
	1000		-----	-----
Phase amorphe	25	60,9 ± 5,0	61,1 ± 2,6	0,939
	500		60,2 ± 2,4	0,663
	750		61,7 ± 2,4	0,662
	1000		7,1 ± 0,4	0,000

Phases	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ microstructuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Mullite	25	36,8 ± 5,9	36,4 ± 6,7	0,906
	500		36,8 ± 6,8	0,989
	750		36,7 ± 6,7	0,972
	1000		94,9 ± 4,8	0,000
Sillimanite	25	2,6 ± 0,1	2,6 ± 0,2	0,452
	500		2,5 ± 0,2	0,498
	750		2,7 ± 0,2	0,028
	1000		-----	-----
Phase amorphe	25	60,7 ± 4,7	61,0 ± 2,5	0,865
	500		60,7 ± 2,8	0,995
	750		60,6 ± 2,2	0,962
	1000		5,1 ± 0,5	0,000

Tableau A3. 3. Propriétés mécaniques des revêtements de mullite/ZrO₂-Al₂O₃ et mullite/ZrO₂-Y₂O₃ mesurées avant et après les essais tribologiques à différentes températures.

Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ finement structuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	8,5 ± 0,5	8,25 ± 0,5	0,186
	500		8,79 ± 0,5	0,261
	750		8,94 ± 0,6	0,114
	1000		9,13 ± 0,5	0,017
Module d'élasticité [GPa]	25	197 ± 19	201 ± 16	0,704
	500		192 ± 20	0,580
	750		211 ± 20	0,138
	1000		208 ± 18	0,242
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,567
	500		1,4 ± 0,1	0,587
	750		1,4 ± 0,2	0,498
	1000		1,4 ± 0,1	0,577
Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ microstructuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	8,5 ± 0,6	8,3 ± 0,5	0,498
	500		8,4 ± 0,3	0,462
	750		8,5 ± 0,7	0,972
	1000		9,2 ± 0,5	0,009
Module d'élasticité [GPa]	25	199 ± 21	202 ± 23	0,742
	500		199 ± 18	0,991
	750		193 ± 27	0,551
	1000		199 ± 16	0,972
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	1,5 ± 0,4	1,5 ± 0,4	0,953
	500		1,4 ± 0,5	0,840
	750		1,4 ± 0,5	0,842
	1000		1,4 ± 0,5	0,801
Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ finement structuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	8,5 ± 0,4	8,2 ± 0,6	0,231
	500		8,5 ± 0,3	0,911
	750		8,8 ± 0,6	0,291
	1000		9,1 ± 0,5	0,007
Module d'élasticité [GPa]	25	204 ± 18	207 ± 20	0,703
	500		198 ± 22	0,523
	750		191 ± 22	0,186
	1000		200 ± 20	0,653
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,000
	500		1,4 ± 0,1	1,000
	750		1,4 ± 0,2	0,891
	1000		1,3 ± 0,1	0,888

Propriétés	Température des tests d'usure [°C]	Revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ microstructuré		
		Avant les tests d'usure	Après les tests d'usure	ANOVA Valeur-p
Dureté [GPa]	25	8,6 ± 0,5	8,3 ± 0,2	0,143
	500		8,6 ± 0,4	0,919
	750		8,9 ± 0,4	0,159
	1000		9,1 ± 0,6	0,052
Module d'élasticité [GPa]	25	202 ± 20	199 ± 25	0,765
	500		195 ± 22	0,465
	750		218 ± 26	0,162
	1000		208 ± 24	0,540
Ténacité [MPa.m ^{1/2}]	25	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,878
	500		1,4 ± 0,1	0,875
	750		1,4 ± 0,1	1,000
	1000		1,4 ± 0,1	0,872

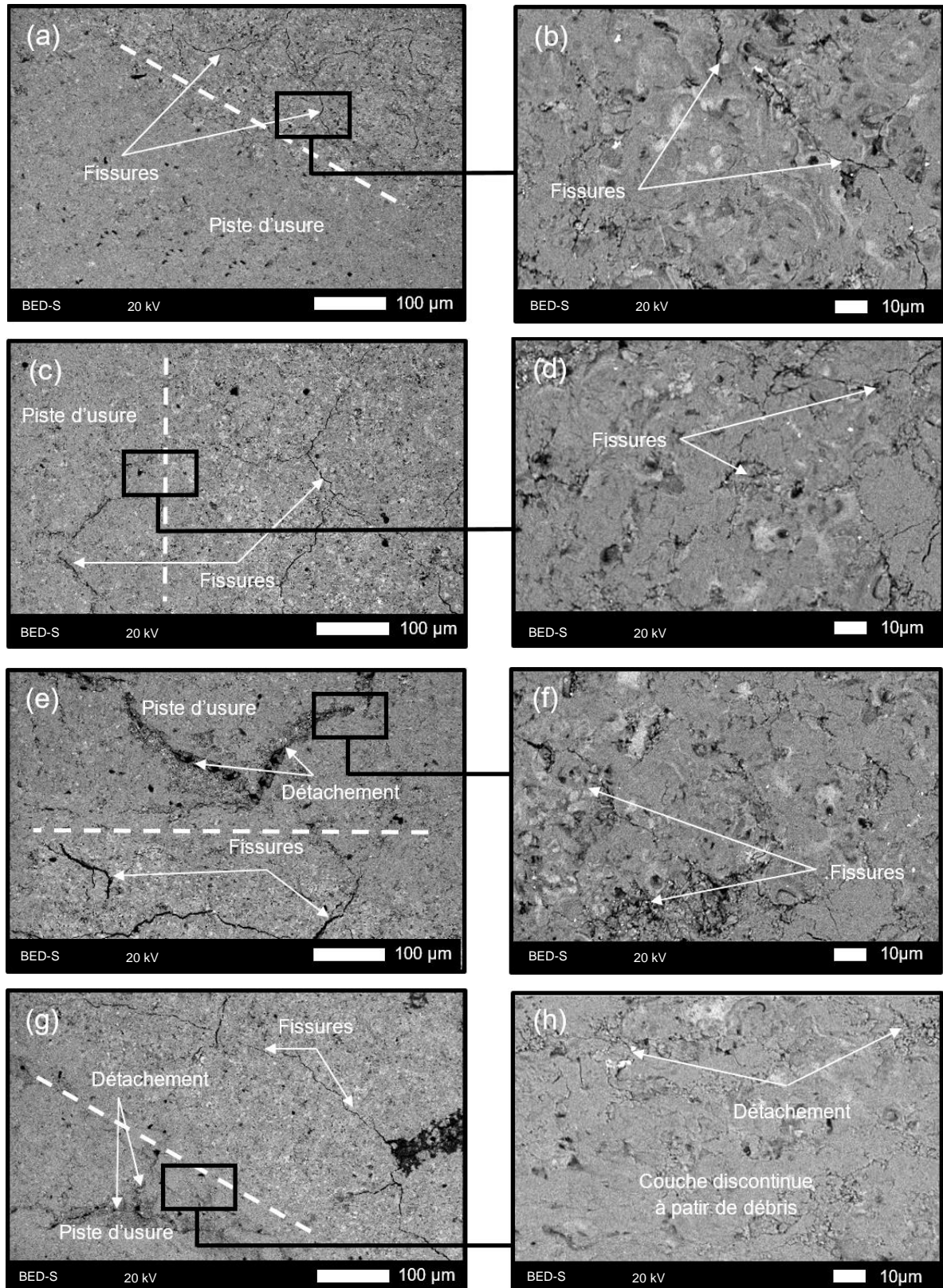


Figure A3. 7. Morphologie des pistes d'usure du revêtement de mullite/ ZrO_2 - Al_2O_3 finement structuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

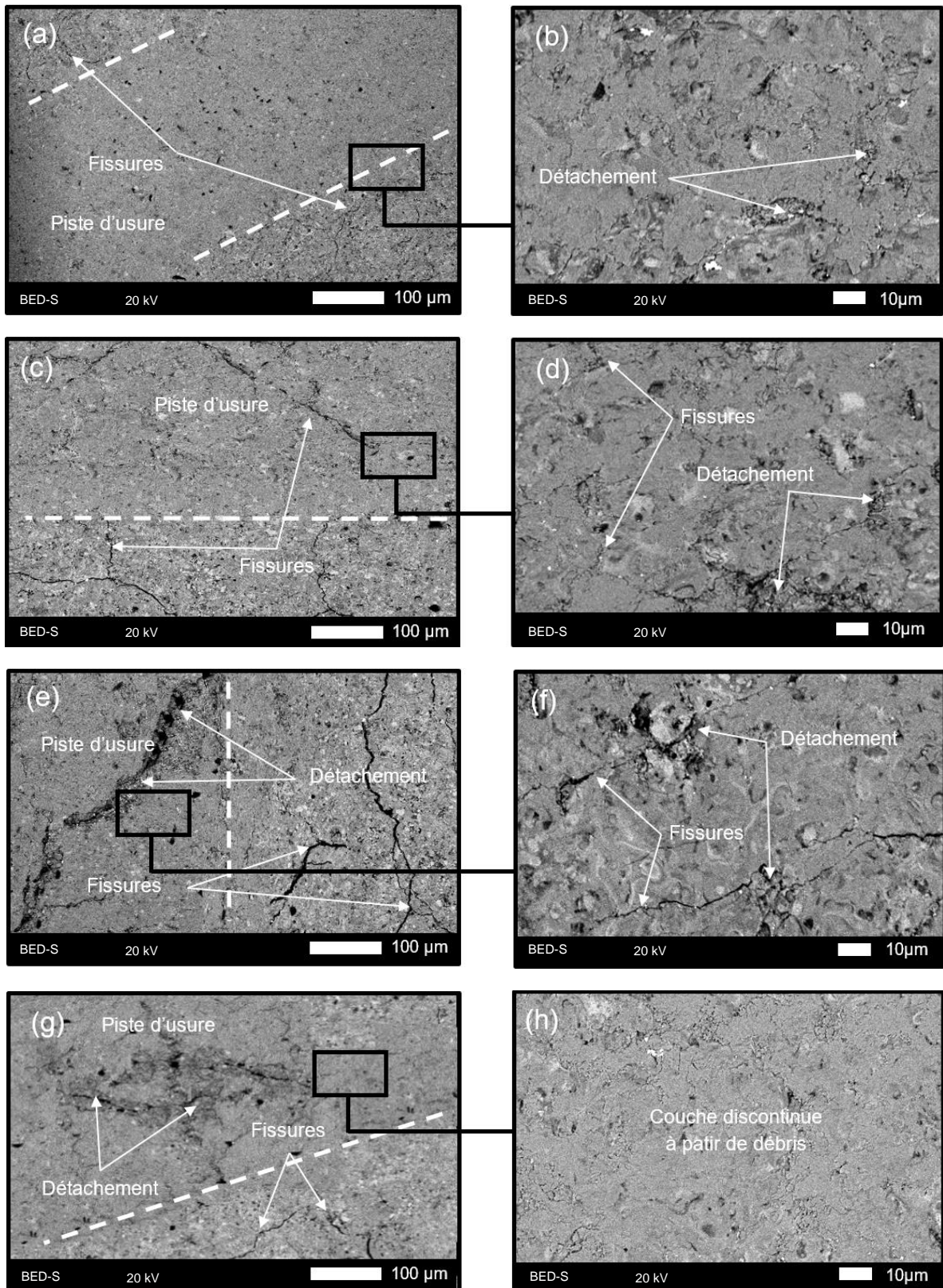


Figure A3. 8. Morphologie des pistes d'usure du revêtement de mullite/ ZrO_2 - Al_2O_3 microstructuré : a- b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

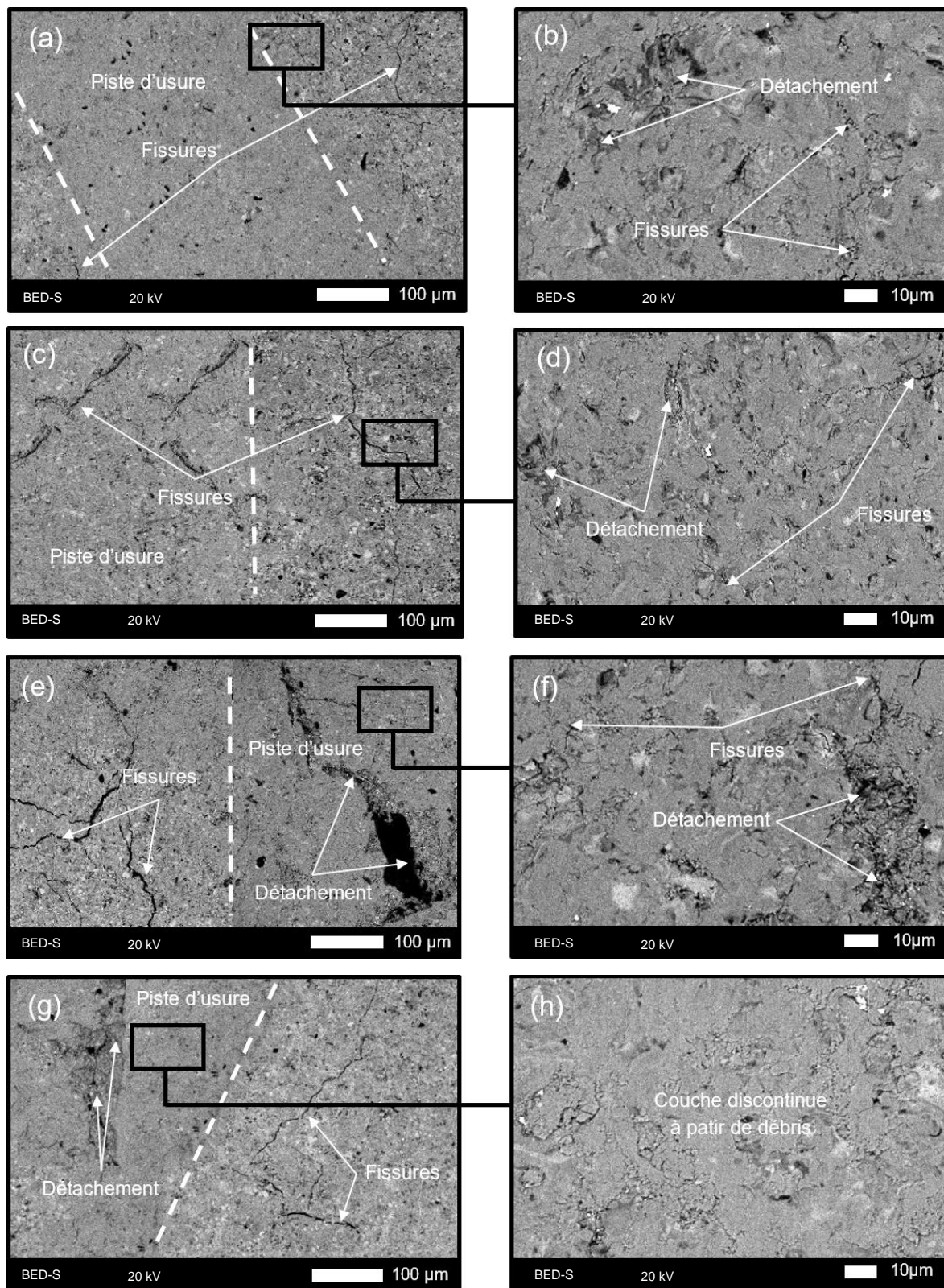


Figure A3. 9. Morphologie des pistes d'usure du revêtement de mullite/ ZrO_2 - Y_2O_3 finement structuré : a-b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

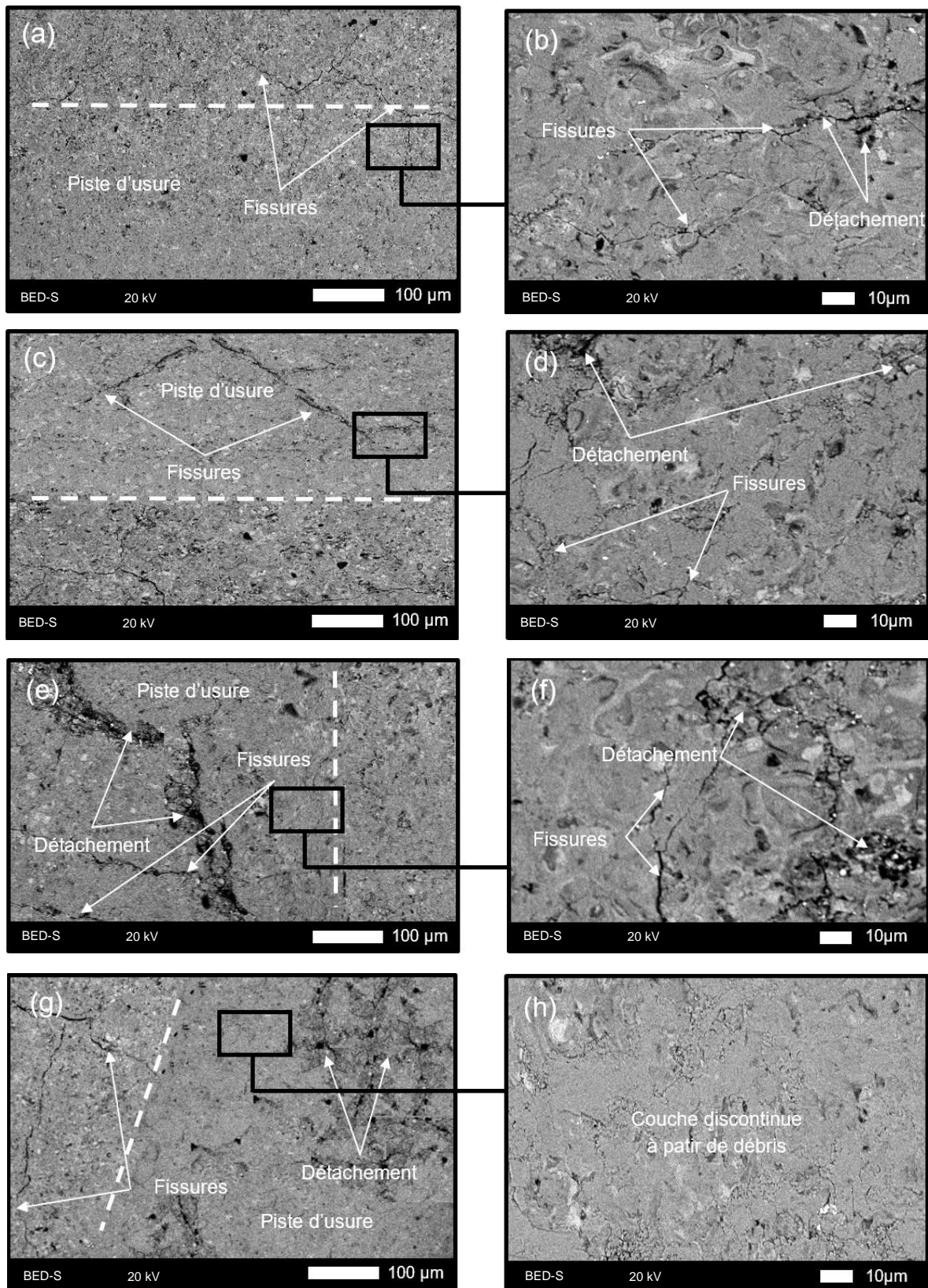


Figure A3. 10. Morphologie des pistes d'usure du revêtement de mullite/ZrO₂-Y₂O₃ microstructuré : a- b) 25 °C, c-d) 500 °C, e-f) 750 °C et g-h) 1000 °C.

Tableau A3. 4. Taux d'usure, coefficient de frottement et mécanismes d'usure obtenus pour les revêtements de mullite/ZrO₂-Al₂O₃ et mullite/ZrO₂-Y₂O₃ pour les tests d'usure à différentes températures.

Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ finement structuré		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	4,6x10 ⁻⁴ ± 3,2x10 ⁻⁵	0,96 ± 0,15	Déformation fragile
500	6,0x10 ⁻⁴ ± 3,7x10 ⁻⁵	0,83 ± 0,03	Déformation fragile
750	9,0x10 ⁻⁴ ± 8,2x10 ⁻⁵	0,78 ± 0,04	Déformation fragile
1000	1,2x10 ⁻³ ± 1,2x10 ⁻⁴	0,78 ± 0,03	Déformation fragile
Température des tests d'usure [°C]	Revêtement bicouche de mullite/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ microstructuré		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	5,4x10 ⁻⁴ ± 4,8x10 ⁻⁵	0,76 ± 0,04	Déformation fragile
500	6,1x10 ⁻⁴ ± 4,9x10 ⁻⁵	0,74 ± 0,03	Déformation fragile
750	9,5x10 ⁻⁴ ± 3,1x10 ⁻⁵	0,82 ± 0,02	Déformation fragile
1000	1,2x10 ⁻³ ± 9,1x10 ⁻⁵	0,84 ± 0,04	Déformation fragile
Température des tests d'usure [°C]	Revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ finement structuré		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	5,2x10 ⁻⁴ ± 8,1x10 ⁻⁵	0,75 ± 0,05	Déformation fragile
500	6,2x10 ⁻⁴ ± 5,1x10 ⁻⁵	0,60 ± 0,03	Déformation fragile
750	7,4x10 ⁻⁴ ± 2,1x10 ⁻⁵	0,82 ± 0,04	Déformation fragile
1000	1,1x10 ⁻³ ± 2,5x10 ⁻⁴	0,90 ± 0,10	Déformation fragile
Température des tests d'usure [°C]	Revêtement de mullite/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ microstructuré		
	Taux d'usure [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	Coefficient de frottement	Mécanisme d'usure
25	4,8x10 ⁻⁴ ± 4,6x10 ⁻⁵	0,82 ± 0,02	Déformation fragile
500	5,8x10 ⁻⁴ ± 4,8x10 ⁻⁵	0,85 ± 0,05	Déformation fragile
750	6,0x10 ⁻⁴ ± 6,5x10 ⁻⁵	0,80 ± 0,03	Déformation fragile
1000	1,0x10 ⁻³ ± 5,7x10 ⁻⁵	0,79 ± 0,04	Déformation fragile

Étude tribologique à hautes températures de matériaux céramiques structurés à différentes échelles

Dans le but d'évaluer la performance et de comprendre les mécanismes d'usure, à haute température, de matériaux céramiques, de compositions chimiques différentes (Al_2O_3 , base ZrO_2 , mullite), à différentes échelles de structure (finement structuré, microstructuré et submillimétrique) et de configurations différentes (monocouche, bicouche et en volume), des revêtements céramiques ont été réalisés par projection plasma à pression atmosphérique sur un substrat céramique silico-alumineux. Les revêtements d' Al_2O_3 , de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ correspondant à la configuration monocouche ont été élaborés avec deux échelles de structure : finement structurée et microstructurée. Tandis que les revêtements de mullite/ Al_2O_3 , mullite/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et mullite/ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ correspondant à la configuration bicouche, ont été réalisés avec la couche supérieure (top coat) de mullite microstructurée sur les sous-couches (bond coat) finement structurés et microstructurés. Les revêtements ont été comparés à des réfractaires électrofondus d' Al_2O_3 et d'AZS correspondant à la configuration en volume à l'échelle submillimétrique, utilisés comme références en raison de leur grande résistance à l'usure à haute température dans les industries de fabrication du verre et des ciments. Tous les matériaux céramiques ont été exposés à des conditions d'usure par contact glissant (5 N, 20000 tours et $0,10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) avec un tribomètre de type bille sur disque à des températures de 25, 500, 750 et 1000 °C. Les résultats indiquent que l'usure des revêtements d' Al_2O_3 , de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ à 25 et 1000 °C est due à une déformation ductile, avec des taux d'usure respectifs de l'ordre de $10^{-4}\text{-}10^{-6}$ et $10^{-4}\text{-}10^{-5} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, tandis qu'à 500 et 750 °C l'usure se fait par déformation fragile avec des taux d'usure de l'ordre de $10^{-3}\text{-}10^{-4} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ pour les deux températures. La résistance à l'usure a été trouvée légèrement supérieure dans les revêtements finement structurés principalement en raison de la ténacité plus élevée. Pour les deux réfractaires électrofondus en volume à échelle submillimétrique, l'usure par déformation ductile est prépondérante à 1000 °C, avec des taux d'usure de l'ordre de $10^{-4} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Pour les systèmes bicouches de mullite, l'usure par déformation fragile a été observée à toutes les températures évaluées, avec des taux d'usure de l'ordre de $10^{-3}\text{-}10^{-4} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, sans montrer aucune amélioration du fait de la présence d'une sous-couche céramique. En cherchant des solutions plus économiques et pour d'autres applications, le comportement tribologique à haute température a également été étudié sur des revêtements d' Al_2O_3 finement structurés et microstructurés, réalisés par projection à la flamme oxyacétylénique, plus économique que la projection plasma, ainsi que sur les mêmes revêtements d' Al_2O_3 réalisés par projection plasma sur un substrat métallique d'Inconel 718, couramment utilisé dans les industries spatiale et aéronautique. Dans les deux cas, les résultats étaient similaires à ceux obtenus par projection plasma sur un substrat réfractaire.

Mots-clés : Usure à haute température, revêtement monocouche, revêtement bicouche, revêtement finement structuré, revêtement microstructuré, réfractaire en volume, réfractaire à échelle submillimétrique, déformation ductile, déformation fragile, projection plasma, projection flamme, alumine, zircone-alumine, zircone-yttrine, mullite.



Tribological study at high temperatures of ceramic materials structured at different scales

In order to evaluate and to understand the wear performance and mechanisms at high temperatures that take place when different chemical compositions (Al_2O_3 , ZrO_2 , mullite), scales (finely structured, microstructured and submillimetric) and configurations (single layer, bilayer and volume) interact, atmospheric plasma sprayed coatings manufactured on a silico-aluminous ceramic substrate were used. The Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ coatings correspond to the monolayer configuration, as well as the finely and microstructured scales, while the Mullite/ Al_2O_3 , Mullite/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and of Mullite/ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ correspond to the bilayer configuration, where the outer mullite layer is microstructured and the sub-layers can correspond to finely and microstructured scales. In the same way, the Al_2O_3 and AZS commercial refractories correspond to the volume configuration and the submillimeter scale, taking into account that these have also been used as references because of the high resistance to wear that they show in glass and cement industries. Subsequently, these ceramic materials were subjected to sliding contact wear conditions (5 N, 20000 rpm and 0,10 ms⁻¹) with a ball on disk tribometer at temperatures of: 25, 500, 750 and 1000 °C. The results indicate that the wear of the Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ coatings at 25 and 1000 °C was by ductile deformation, showing wear rates of the order of $10^{-4}\text{-}10^{-6}$ and $10^{-4}\text{-}10^{-5}$ mm³.N⁻¹.m⁻¹ respectively, while at 500 and 750 °C was by brittle deformation with wear rates of the order of $10^{-3}\text{-}10^{-4}$ mm³.N⁻¹.m⁻¹ for both temperatures, finding a slightly higher wear resistance in finely structured coatings due primarily to toughness. Regarding the two electro-melted volume refractories at submillimetric scale, they showed wear by ductile deformation only at 1000 °C, showing wear rates of the order of 10^{-4} mm³.N⁻¹.m⁻¹. On the other hand, the mullite bilayer systems showed wear by brittle deformation at all evaluated temperatures, with wear rates of the order of $10^{-3}\text{-}10^{-4}$ mm³.N⁻¹.m⁻¹, without showing any improvement at all because of the presence of the sub-layers. Finally, aiming to seek more economical options, as well as to give other applications to the materials studied, it has also been determined the influence on wear at high temperature of Al_2O_3 coatings, finely and microstructured, manufactured by the chep technique of oxy-flame spraying, as well as the same Al_2O_3 coatings manufactured by plasma spraying on a metallic substrate of Inconel 718, which is used by the space and aerospace industries, obtaining for both cases comparable and similar results to all those obtained previously.

Keywords : Wear at high temperature, single and bilayer coatings, finely and microstructured coatings, volume refractories, submillimetric refractories, ductile and brittle deformation, plasma and flame spraying, alumina, zirconia-alumina, zirconia-yttria and mullite.



Estudio tribológico a altas temperaturas de materiales cerámicos estructurados a diferentes escalas.

Con el fin de evaluar el desempeño y comprender los mecanismos de desgaste de materiales cerámicos que se producen a alta temperatura cuando diferentes composiciones químicas (Al_2O_3 , base ZrO_2 , mullita), diferentes escalas de estructura (finamente estructurado, microestructurado y submilimétrico) y diferentes configuraciones (mono-capa, bi-capa y en volumen) interactúan, fueron realizados recubrimientos cerámicos por proyección térmica de plasma sobre un sustrato cerámico silico-aluminoso. Los recubrimientos de Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ corresponden con la configuración mono-capa y con las escalas finamente estructurada y microestructurada. Mientras que los recubrimientos de mullita/ Al_2O_3 , mullita/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mullita/ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ corresponden con la configuración bi-capa, donde la capa superior de los recubrimientos es de mullita microestructurada y las subcapas pueden ser finamente estructuradas y microestructuradas. Dichos recubrimientos fueron comparados con refractarios electrofundidos de Al_2O_3 y AZS correspondientes con la configuración en volumen y con la escala submilimétrica, los cuales también fueron utilizados como referencias debido a sus altas resistencias al desgaste a altas temperaturas en industrias tales como: la del vidrio y el cemento. Todos los materiales cerámicos fueron sometidos a condiciones de desgaste por contacto deslizante (5 N, 20000 vueltas y $0,10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) con un tribómetro de tipo bola-disco a temperaturas de 25, 500, 750 y 1000 °C. Los resultados indican que el desgaste en los recubrimientos de Al_2O_3 y base ZrO_2 a 25 y 1000 °C fue por deformación dúctil, con tasas de desgaste de $10^{-4}\text{-}10^{-6}$ et $10^{-4}\text{-}10^{-5} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ respectivamente, mientras que a 500 y 750 °C el desgaste fue por deformación frágil con tasas de desgaste del orden de $10^{-3}\text{-}10^{-4} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ para ambas temperaturas y ambos materiales. La resistencia al desgaste en los recubrimientos finamente estructurados fue ligeramente superior debido principalmente a la mayor tenacidad a la fractura. Para los dos refractarios electrofundidos en volumen a escala submilimétrica, el desgaste por deformación dúctil fue detectado solo a 1000 °C, con tasas de desgaste del orden de $10^{-4} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Para los sistemas bi-capa de mullita, el desgaste por deformación frágil se observó a todas las temperaturas evaluadas, con tasas de desgaste del orden de $10^{-3}\text{-}10^{-4} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, sin mostrar ninguna mejora debido a la presencia de una subcapa cerámica. Finalmente, en aras de buscar tanto soluciones más económicas como otras aplicaciones, el comportamiento tribológico a alta temperatura se estudió también en recubrimientos de Al_2O_3 finamente estructurados y microestructurados, realizados mediante proyección térmica de llama oxiacetilénica, más económica que la proyección de plasma, así como sobre los mismos recubrimientos de Al_2O_3 realizados mediante proyección de plasma sobre un sustrato metálico de Inconel 718, utilizado comúnmente en las industrias espacial y aeronáutica. En ambos casos, los resultados fueron similares a los obtenidos por plasma o por sustrato refractario.

Keywords : Desgaste a alta temperatura, recubrimientos mono-capa y bi-capa, recubrimientos finamente estructurados y microestructurados, refractarios en volumen, refractarios a escala submilimétrica, deformación dúctil, deformación frágil, proyección térmica por plasma, proyección térmica por llama, alumina, circona-alúmina, circona-itria y mullita.

