

**École Doctorale "Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques"**

**Université de Franche-Comté**

**Université de Technologie de Belfort-Montbéliard**

## **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE  
DE BELFORT-MONTBELIARD EN SCIENCES POUR L'INGENIEUR**

Par

**Aurélie STIHLE**

---

---

**ÉLABORATION DE REVETEMENTS À PROPRIÉTÉS TRIBOLOGIQUES  
AMELIOREES POUR LA RÉDUCTION DES FROTTEMENTS DANS LE  
BLOC MOTEUR**

---

---

Soutenue le 17 Décembre 2007 devant la commission d'examen composée de :

### **Président**

Monsieur **Y. BERTHIER**, Professeur, Institut National des Sciences Appliquées LYON.

### **Rapporteurs**

Monsieur **P. PIGEAT**, Chargé de Recherche, Université de Nancy

Monsieur **A. CORNET**, Professeur, Institut National des Sciences Appliquées  
STRASBOURG.

### **Examineurs**

Monsieur **C. CODDET**, Professeur, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.

Monsieur **H. LIAO**, Professeur, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Monsieur **S. FONFREDE**, Ingénieur de Recherche, PSA, Belchamp

Madame **C. TIXIER**, Maître de Conférences, Université de Limoges.

Madame **N. ALLAIN**, Maître de Conférences, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

### **Invités**

Monsieur **S. JUMAINE**, Ingénieur de Recherche, HEF R&D



*Le savant qui ne sait pas est une espèce impopulaire et peu crédible,  
l'honnêteté passant facilement  
pour de l'incompétence !*

Pierre Joliot Curie



*A mes amis, mes parents et toutes les personnes qui ont su me guider*



## **Remerciement**

Le présent travail a été réalisé pour partie à l'UTBM, au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux et Procédés et les Surface et pour partie au Centre Technique de PSA à Belchamp et à l'Ecole des Mines de Nancy.

Je remercie tout d'abord le Professeur Christian Coddet pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Soyez assuré de mon plus profond respect.

J'exprime également toute ma gratitude au Professeur Hanlin Liao, mon directeur de thèse, qui a su me faire confiance, j'ai éprouvé une immense fierté d'avoir pu travailler avec lui. Merci pour ton temps et ta patience envers mes questions et ma curiosité. Nathalie Allain a également encadré ce travail, je l'a remercie pour sa patience, sa compréhension et son implication et sa précieuse relecture.

Je remercie également Monsieur Berthier de l'INSA de Lyon pour m'avoir fait l'honneur d'être le président du jury, ainsi que Monsieur Pigeat de l'Université de Nancy et Monsieur Cornet de l'INSA de Starsbourg pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de l'examiner en tant que rapporteurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je souhaiterai également remercier Christelle Tixier de l'Université de Limoges et Stéphane Fonfrede de PSA, pour avoir accepté de participer au jury.

J'aimerais également remercier Shamba Jumaine (HEF R&D), je suis particulièrement honorée de ta présence dans le jury de thèse. Je te remercie également pour la caractérisation des revêtements en frottement lubrifié et ton appui lors de l'interprétation des essais de frottement sec. Tes conseils m'ont souvent permis de sortir des impasses dans lesquelles je me trouvais.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr Jurgen Von Stebut pour son aide lors de la caractérisation tribologiques des revêtements et l'interprétation des résultats qui me laissaient perplexe, et à Jean Paul Arnoux pour les essais de frottement linéaires lubrifiés. Merci également au Professeur Alain Billard qui m'a permis de pourvoir travailler avec eux.

Je remercie par ailleurs Samuel Kenzari (LSG2M), pour l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons. Je souhaiterais également exprimer ma reconnaissance à Stéphane Fonfrede, Julien Benoist (PSA), et Fabien Prost (PSA) pour les moyens de caractérisations qu'ils ont mis à ma disposition. Un merci tout particulier à Stéphane Fonfrede pour avoir manager ce projet, pour sa disponibilité et pour avoir pu me fournir dans des délais très courts les accès aux appareils de caractérisation, les segments et l'huile moteur.

Un merci particulier à :

Lydie pour les journées passées à élaborer la gamme de polissage, Sophie et Odile pour les innombrables séries d'images MEB, Christian pour avoir accepter que je vide le stock de buse à chaque campagne de projection, à Christophe pour son aide pour la projection interne, Pierre et Olivier pour nos nombreuses discussions (promis Olivier je ne touche plus à un ordinateur de ma vie), la dream team de Montbéliard pour leur conseil en PVD.

Et a toutes les personnes que j'oublie et qui ont contribuées à la bonne ambiance du laboratoire. Je remercie également toutes les personnes qui ont apporte leur pierre à ces travaux : Charlie, Fredo, Joël et toutes les personnes des plateformes (dépôts et caractérisation) et d'un point de vue administratif ma sauveuse de toutes situations Geneviève.

Ces années passées au sein du laboratoire n'auraient pas été celles qu'elles ont été sans Régine et ses noisettes, sans Sébastien, que je remercie pour son soutien quotidien, sa clairvoyance, son aide et son amitié sans faille, Yoann pour son optimisme journalier et sa philosophie de vie, Guillaume, le fournisseur de noisettes, Dmitry et ses leçons de russes, le « bo gosse » de Montbéliard et ses frasques toutes plus invraisemblables les une que les autres, Odile et ses conseils pour me trouver un mari, Sophie et nos grandes discussions sur tout et rien.

Je ne pourrai oublier de remercier toutes les personnes que j'ai pu croisé lors de mon parcours qui m'ont conforté dans mes choix et qui m'ont donnée l'envie d'apprendre et de savoir.

Et derrière tout thésard qui a subit des expériences qui ratent, des théories qui tournent à l'ésotérisme, il y a une famille et des amis toujours là. Je pense à mes parents qui m'ont toujours aidée et soutenue dans mes choix ; ce travail est l'aboutissement de votre soutien. Au delà du diplôme, vos sourires sont sans doute ma plus belle récompense.

Je ne saurai oublier Olivier pour qui les mots me manquent pour exprimer ma gratitude. Grâce à toi ma peine pour finir ce travail a été particulièrement adoucie, le courage pour écrire les dernières lignes, je l'ai sans soute puisé dans ton regard, tu as su être compréhensif, patient et tout simplement là...merci pour ta confiance et ton appui, merci d'être toi.

Et je ne saurai terminer sans remercier sincèrement mes amis qui me supportent depuis plus de quinze ans, et qui ont du subir l'avancé de la thèse sans vraiment la comprendre (quel intérêt peut-il y avoir à fondre de la poudre sur un substrat et en plus le frotter contre une bille ???).

Je vous remercie pour votre présence et votre écoute, ce manuscrit est également un peu le votre.

# Sommaire

REMERCIEMENT .....	I
SOMMAIRE .....	III
LISTE DES FIGURES .....	VII
LISTE DES TABLEAUX .....	XIII
INTRODUCTION .....	1
D) CONTEXTE DU SUJET .....	1
II) PARTENAIRE DU PROJET .....	3
III) ROLE DU LERMPS .....	4
<b>CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>5</b>
D) LE SYSTEME SEGMENT PISTON CHEMISE .....	5
I.1 <i>Analyse du tribo-système</i> .....	7
I.1.1 Lubrification et état de surface .....	7
I.1.2 Cahier de charge des revêtements .....	8
I.2 <i>Solutions existantes et matériaux étudiés dans le benchmarking / Concurrence</i> .....	10
I.3 <i>Présentation des solutions proposées</i> .....	11
II) PRESENTATION DES QUASICRISTAUX .....	12
II.1 <i>Ordre et structure quasicristalline</i> .....	12
II.1.1 Lien avec le nombre d'or .....	13
II.1.2 Exemple de structures quasicristallines uni et bi dimensionnelle .....	14
II.1.2.1 Structure unidimensionnelle .....	14
II.1.2.2 Structure bidimensionnelle .....	15
II.1.2.3 Structure tridimensionnelle : les quasicristaux .....	16
II.1.3 Indexation des phases icosaédriques .....	16
II.1.3.1 Arrangements des atomes .....	19
II.1.4 Phases approximantes .....	20
II.2 <i>Etude du quasicristal AlCuFe et de ses phases approximantes</i> .....	20
II.2.1 Propriétés électriques .....	21
II.2.2 Propriétés thermiques .....	21
II.2.3 Propriétés mécaniques .....	22
II.2.4 Le système Al-Cu-Fe .....	22
III) PRESENTATION DES PROCEDES .....	24
III.1 <i>Principe de la projection thermique</i> .....	24
III.2 <i>Principe de la pulvérisation cathodique</i> .....	25
III.3 <i>Obtention de dépôts quasicristallins par projection thermique</i> .....	27
III.4 <i>Obtention de films quasicristallins par PVD</i> .....	29
IV) CONCLUSION .....	30
RÉFÉRENCES .....	31

<b>CHAPITRE II</b>	<b>ELABORATION DES REVETEMENTS PAR PROJECTION THERMIQUE.....</b>	<b>37</b>
I)	POUDRES UTILISEES.....	37
I.1	<i>Poudre quasicristalline.....</i>	<i>37</i>
I.2	<i>Poudre d'acier.....</i>	<i>39</i>
II)	METHODES DE CARACTERISATION.....	40
II.1	<i>Polissage.....</i>	<i>40</i>
II.2	<i>Traitement d'images.....</i>	<i>40</i>
III)	REALISATION DES REVETEMENTS.....	42
III.1	<i>Différentes torches.....</i>	<i>43</i>
III.2	<i>Principes des plans d'expériences.....</i>	<i>43</i>
III.3	<i>Principe de l'analyse de la variance.....</i>	<i>46</i>
III.3.1	<i>Méthode d'analyse des plans d'expérience.....</i>	<i>46</i>
IV)	ELABORATION DES REVETEMENTS COMPOSITES ACIER/QUASICRISTAUX ET ACIER.....	47
IV.1	<i>Réalisation des plans d'expériences.....</i>	<i>47</i>
IV.1.1	<i>Revêtements composites réalisés avec la torche F100.....</i>	<i>47</i>
IV.1.2	<i>Revêtements réalisés avec la torche F2.....</i>	<i>52</i>
IV.2	<i>Choix des paramètres et réalisation des revêtements.....</i>	<i>54</i>
V)	ELABORATION DES REVETEMENTS COMPOSITES ALUMINIUM/QUASICRISTAUX.....	55
VI)	RECAPITULATIFS DES PARAMETRES PLASMAGENES SELECTIONNES.....	57
	REFERENCES.....	59
<b>CHAPITRE III</b>	<b>ETUDE TRIBOLOGIQUE DES REVETEMENTS COMPOSITES EN REGIME SEC.....</b>	<b>61</b>
I)	INTRODUCTION.....	61
I.1	<i>Généralité sur la tribologie et le frottement.....</i>	<i>61</i>
I.2	<i>Présentation de l'essai et préparation des échantillons.....</i>	<i>65</i>
II)	COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE.....	65
II.1	<i>Revêtements acier et composites acier/quasicristal.....</i>	<i>67</i>
II.2	<i>Revêtements composites aluminium/quasicristaux.....</i>	<i>73</i>
II.2.1	<i>Description des résultats.....</i>	<i>73</i>
III)	ETUDE DU GRIPPAGE.....	82
III.1	<i>Etude de l'influence des phases en présence.....</i>	<i>82</i>
III.1.1	<i>Réalisation de revêtements sous atmosphère contrôlée.....</i>	<i>82</i>
III.1.2	<i>Caractérisations structurales et tribologiques.....</i>	<i>84</i>
III.2	<i>Etude de l'influence du refroidissement.....</i>	<i>88</i>
III.3	<i>Etude de l'influence du troisième corps.....</i>	<i>90</i>
III.3.1	<i>Essais de frottement linéaire.....</i>	<i>91</i>
III.3.1.1	<i>Essais de 1000 cycles.....</i>	<i>91</i>
III.3.1.2	<i>Essai de 10 000 cycles.....</i>	<i>94</i>
III.4	<i>Etude de l'influence de la nature de la bille.....</i>	<i>96</i>
III.4.1	<i>Influence de la nature de la bille sur les composites Al/QC.....</i>	<i>97</i>
III.4.2	<i>Influence de la nature de la bille sur les composites Acier/QC et revêtements d'acier.....</i>	<i>99</i>
III.4.2.1	<i>Influence de la présence de la phase quasicristalline.....</i>	<i>100</i>
III.5	<i>Etude de l'influence de l'état de surface.....</i>	<i>102</i>
III.5.1	<i>Etude des composites Al/QC.....</i>	<i>102</i>
III.5.2	<i>Définition des paramètres utilisés.....</i>	<i>103</i>
III.5.3	<i>Etude des revêtements Ac/QC.....</i>	<i>106</i>
IV)	CONCLUSION.....	107
	RÉFÉRENCES.....	109
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>CARACTERISTIQUES TRIBOLOGIQUES DES REVETEMENTS EN REGIME MIXTE.....</b>	<b>111</b>
I)	GENERALITES SUR LE FROTTEMENT LUBRIFIE.....	111
II)	ESSAIS LUBRIFIES.....	113

II.1	<i>Frottement contre un segment</i> .....	113
II.1.1	Présentation de l'appareil .....	113
II.1.2	Résultats obtenus .....	114
II.2	<i>Banc d'essai HEF</i> .....	116
II.2.1	Présentation de l'appareillage .....	116
II.2.2	Résultats obtenus .....	118
II.3	<i>Comparaison des résultats</i> .....	120
II.4	<i>Revêtement de la concurrence</i> .....	123
III)	CONCLUSION .....	124
	RÉFÉRENCES .....	125
<b>CHAPITRE V REALISATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES</b> .....		<b>127</b>
I)	PROCEDE DE PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON .....	127
I.1	<i>Enceinte et générateurs</i> .....	127
I.2	<i>Réalisation des cibles</i> .....	128
II)	OBTENTION DE FILMS « QUASICRISTALLINS » .....	130
II.1.1	Influence de la polarisation du substrat .....	131
II.1.2	Influence de la pression (débit d'Ar).....	133
II.1.3	Influence du type de générateur utilisé .....	134
III)	ELABORATION DE FILMS COMPOSITES .....	134
III.1	<i>Films composites élaborés avec un générateur classique</i> .....	134
III.2	<i>Films composites élaborés avec un générateur HIPIMS</i> .....	137
III.3	<i>Comparaison des revêtements obtenus avec différents générateurs</i> .....	139
IV)	COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES FILMS MINCES .....	139
IV.1	<i>Influence de la polarisation sur le comportement tribologique</i> .....	139
IV.2	<i>Influence du type de générateur sur les propriétés tribologiques</i> .....	142
IV.3	<i>Influence de la pression sur les propriétés tribologiques</i> .....	145
IV.4	<i>Influence de l'ajout d'aluminium</i> .....	146
IV.4.1	Films composites obtenus avec un générateur classique .....	146
IV.4.2	Films obtenus avec un générateur HPIMS .....	148
V)	CONCLUSION .....	150
	RÉFÉRENCES .....	151
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....		<b>153</b>



# Liste des figures

Figure 1 : Evolution prévue des émissions de polluants automobile en Europe (Auto Oil 2000) [1]	2
Figure 2 : Principales voies de réduction de la consommation des véhicules automobiles : impact d'une amélioration de 20% de chacun des principaux paramètres .....	3
Figure 3 : Le système segments piston chemise bielle vilebrequin .....	6
Figure 4 : Caractéristiques d'un revêtement idéal.....	9
Figure 5 : Géométrie d'un pentagone régulier a) schématique, b) cliché de diffraction d'un axe 513	
Figure 6 : construction de la séquence de Fibonacci par coupe d'un réseau périodique 5.....	14
Figure 7 : Pavage de Penrose construit avec deux motifs élémentaires. ....	15
Figure 8 : les deux rhomboèdres d'Amman permettant de généraliser les pavages de Penrose à trois dimensions a) et b), et deux polyèdres réguliers à symétrie d'ordre 5 constitués de tels rhomboèdres: L'enneacontaèdre c) et le triancontaèdre d) [15] .....	16
Figure 9 : Orientation de l'icosaèdre dans le réseau réciproque $R^*_{//}$ par rapport au repère orthonormé $(X^*_{//}, Y^*_{//}, Z^*_{//})$ formé par les 3 axes d'ordre 2 bien choisis. Ce repère sert de base au schéma d'indexation proposé par Cahn et al. ....	17
Figure 10 : Orientation de l'icosaèdre dans le réseau réciproque $R^*_{//}$ par rapport au repère orthonormé $((X^*_{//}, Y^*_{//}, Z^*_{//}))$ .....	18
Figure 11 : Diffractogramme de poudre de l'alliage i-AlCuFe avec les indices N/M. ....	19
Figure 12 : Quelques arrangements hiérarchiques d'agrégats élémentaires fréquemment utilisés pour décrire les quasicristaux icosédriques. Le cluster de Bergman (a), le cluster de Mackay (b). ....	20
Figure 13 : Résistivités comparées de divers types de matériaux [19] .....	21
Figure 14 : Coin riche en aluminium du diagramme de phase AlCuFe à 700°C (a) [31] et pseudo diagramme binaire rapport Cu/Fe =2 (b) .....	23
Figure 15 : Schéma de principe de la projection thermique à la torche à plasma d'arc soufflé .....	25
Figure 16 : schématisation de l'intérieur d'une enceinte de dépôt sous vide .....	26
Figure 17 : Diffractogrammes de la poudre quasicristalline, de composition nominale $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,4}B_{3,1}$ contenant les phases i-AlCuFe et $\beta$ -AlFe (cubique) et de la même poudre ayant subi le traitement thermique (600°C pendant 2H30) .....	38
Figure 18 : Images MEB de la poudre de composition nominale $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,4}B_{3,1}$ contenant (a) la phase i-AlCuFe brute d'atomisation et $\beta$ et (b) la même poudre ayant subi le traitement thermique	38
Figure 19 : Diffractogramme de la poudre XPT 512 (poudre acier). ....	40
Figure 20 : Exemple d'arrachement sur un revêtement Acier/QC .....	41
Figure 21 : Evolution du rapport écart type/moyenne de la porosité en fonction du nombre d'images traitées.....	42
Figure 22 : Diagramme de diffraction par rayons X d'un revêtement composite base acier.....	49

Figure 23 : Graphique des effets moyens pour la réponse « $i/i+\beta$ » pour les dépôts Ac/QC obtenus avec la torche F100 .....	50
Figure 24 : Evolution du rapport $i/(i+\beta)$ en fonction du rapport $H_2/Ar$ pour un composite acier51	
Figure 25 : Images MEB des revêtements (a) F2-[03] et (b) F2-[13].....	54
Figure 26 : Image MEB des revêtements F2-[21].....	55
Figure 27 : Evolution du taux de porosité en fonction de l'intensité du courant pour revêtements base aluminium (30% wt).....	57
Figure 28 : Représentation des surfaces de contact.....	62
Figure 29 : Circuit tribologique pour un contact élémentaire.....	63
Figure 30 : Représentation schématique d'un essai pion/disque. La charge est appliquée perpendiculairement à la surface de l'échantillon.....	65
Figure 31 : Evolution de la profondeur de pénétration en fonction de la charge appliquée pour le revêtement 1-F2-[29] Ac/QC 40TTH .....	67
Figure 32 : Evolution typique du coefficient de frottement en absence de grippage.....	70
Figure 33 : Evolution typique du coefficient de frottement lors du grippage.....	70
Figure 34 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un revêtement composite à base acier.....	71
Figure 35 : Image MEB typique d'une bille ayant frotté contre un revêtement présentant un phénomène de grippage .....	72
Figure 36 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le revêtement F100-[7] Al/QC70 .....	73
Figure 37 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le revêtement F100-[2] Al/QC70 .....	74
Figure 38 : Images MEB de la trace de frottement du revêtement F100-[7] Al/QC70 en électrons secondaires (a) et en électrons retrodiffusés (b) et cartographie MEB (c)(rouge : Al, bleu : Cu , vert : Fe, jaune : Cr) .....	75
Figure 39 : Images MEB de la trace de frottement du revêtement F100-[2] Al/QC70 en électrons secondaires (a) et en électrons retrodiffusés (b) et cartographie MEB (c)(rouge : Al, bleu : Cu , vert : Fe, jaune : Cr) .....	76
Figure 40 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour les dépôts 1-F100-[7] Al/QC70 (poudre non traitée thermiquement) et 2-F100-[7] Al/QC70 TTH (poudre traitée thermiquement) .....	77
Figure 41 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le dépôt 2-F100-[7] Al/QC70 TTH sur 20 m.....	77
Figure 42 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le dépôt 3-F100-[7] Al/QC70 TTH .....	78
Figure 43 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour les dépôts 3-F100-[12] Al/QC70 (poudre non traitée thermiquement) et 3-F100-[12] Al/QC70 TTH (poudre traitée thermiquement) .....	78
Figure 44 : Evolution typique linéaire du coefficient de frottement, cas du revêtement 1-F100-[5]Al/QC 70 TTH.....	79
Figure 45 : Evolution typique du coefficient de frottement en présence de grippage, cas du revêtement 3-F100-[12]Al/QC 70 TTH.....	80

Figure 46 : Evolution typique du coefficient de frottement en présence de grippage, exemple présenté du revêtement 3-F100-[9]Al/QC 70 TTH .....	80
Figure 47 : Photographies du montage permettant de contrôler l'atmosphère lors de la projection (a et b). Détail concernant l'injection du gaz environnant le plasma (c) .....	83
Figure 48 : Diffractogrammes des revêtements réalisés sous O <sub>2</sub> et diffractogramme de la poudre d'acier .....	84
Figure 49 : Diffractogrammes des revêtements réalisés soit sous O <sub>2</sub> soit sous N <sub>2</sub> soit sous atmosphère ambiante.....	84
Figure 50 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par une bille en 100C6) sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour les revêtements F2-[28] Ac (a), sous N2 (b) sous atmosphère ambiante (c) sous O <sub>2</sub> .....	85
Figure 51 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais bille (WCCo) /disque sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour les revêtements F2-[28] Ac (a), N2 (b) sous at.(c) O2 en fonction de la distance.....	85
Figure 52 : Diffractogramme du revêtement F100-[10] Ac réalisé avec la torche F100.....	86
Figure 53 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais bille/disque sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour le revêtement F100-[10] Ac en fonction de la distance avec une bille en WCCo .....	86
Figure 54 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais bille/disque sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour les revêtements élaborés sous différents refroidissements (moyen, Fort, faible) en fonction de la distance .....	90
Figure 55 : Images MEB de la trace du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH après 1000 cycles a) en électrons secondaires, b) en électrons rétrodiffusés.....	91
Figure 56 : Images MEB de la bille ayant frotté contre le revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH après 1000 cycles sans grippage : (a) en électrons secondaires i (b) en électrons rétrodiffusés, Cartographies de la bille des éléments (c) O (d) Fe.....	92
Figure 57 : Images MEB de la trace d'usure du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH essai arrêté en cours de test, au début du grippage : (a) en électrons secondaires (b) en électrons rétrodiffusés, Cartographies de la trace d'usure des éléments (c) W et (d) O.....	93
Figure 58 : Images MEB de la trace d'usure du revêtement 1-F2-[21] Ac/QC-40TTH après 1000 cycles: (a) en électrons secondaires (b) en électrons retrodiffusés, Cartographie de la trace des éléments(c) W et (d) O. ....	94
Figure 59 : Images MEB de la trace d'usure du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH après 10 000 cycles a) en électrons secondaires, b) en électrons retrodiffusés.....	95
Figure 60 : (a) Image MEB de la trace du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH après 10 000 cycles et (b)cartographie de la trace du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH de l'élément W ....	95
Figure 61: Compatibilité métallurgique des métaux selon E. Rabinowicz [10].....	96
Figure 62: Essai de frottement avec une bille (a) en Al <sub>2</sub> O (b) en WCCo pour un revêtement composite Al/QC : 4-F100-[6]Al/QC 70 TTH (F).....	97
Figure 63 : Image MEB en électrons retrodiffusés de la bille en acier ayant frotté contre un revêtement Al/QC.....	98
Figure 64 : Image MEB en électrons secondaires de la bille en WC/Co ayant frotté contre un revêtement Al/QC.....	98

Figure 65 : Images MEB (a) en électrons secondaires d'un revêtement Al/QC ayant frotté contre une bille en alumine, (b) en électrons rétrodiffusés de la bille.....	99
Figure 66 : Evolution du coefficient de frottement d'un revêtement Ac/QC (1-F2-[23] Ac/QC-40TTH) pour une bille 100C6 et une bille en WC/Co.....	100
Figure 67 : Evolution du coefficient de frottement de revêtements Ac/QC réalisés avec une torche F2 et une torche F100 pour une bille WC/Co .....	101
Figure 68 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements Ac/QC et acier, contenant de la martensite pour une bille WCCo (paramètre F2-[29]).....	101
Figure 69 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais bille/disque sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour les revêtements 4-F100-[6]Al/QC 70 TTH polis et bruts de rectification en fonction de la distance .....	103
Figure 70 : Courbe d'Abbott .....	104
Figure 71 : Paramètres Rpk, Rk et Rvk.....	105
Figure 72 : Courbe d'Abbott et paramètres Rpk, Rk et Rvk pour le revêtement 4-F100-[6]Al/QC 70 TTH poli .....	105
Figure 73 : Courbe d'Abbott et paramètres Rpk, Rk et Rvk pour le revêtement 4-F100-[6]Al/QC 70 TTH rectifié.....	106
Figure 74 : Courbe de Stribeck : coefficient de frottement par rapport à un paramètre de fonctionnement appelé variable de Hershey (viscosité, vitesse relative pression) qui détermine l'épaisseur du film.....	112
Figure 75 : Photographies du dispositif utilisé pour les essais lubrifiés (bille remplacée par un segment).....	113
Figure 76 : Profil d'une trace d'usure après séparation de l'ondulation et de la rugosité. ....	115
Figure 77 : schéma du dispositif utilisé par HEF pour les essais lubrifiés contre de la fonte.....	117
Figure 78 : Essai de reproductibilité pour le contact fonte fonte.....	117
Figure 79 : Diffractogrammes caractéristiques des revêtements Ac/QC réalisés lors des différentes campagnes de projection.....	120
Figure 80 : Evolution du coefficient de frottement lubrifié contre de la fonte en fonction du taux de porosité.....	122
Figure 81 : Evolution l'usure de la fonte en fonction du taux de porosité. ....	122
Figure 82 : Usure mesurée de la fonte pour les revêtements de la concurrence.....	123
Figure 83 : Coefficient de frottement lubrifié (contre de la fonte) pour les revêtements de la concurrence.....	124
Figure 84 : Diffractogramme de la cible réalisée par APS avec la torche F4.....	129
Figure 85 : Images MEB de la cible AlCuFeB en électrons rétrodiffusés a) en coupe transverse b) zone faisant apparaître une particule ronde infondue.....	129
Figure 86 : Tension de la cible en fonction du temps.....	131
Figure 87 : Diffractogramme du film PVD synthétisé avec $I_{Al} = 0,7A$ (sans TTH) .....	135
Figure 88 : Diffractogramme du film PVD synthétisé avec $I_{Al} = 0,5A$ après TTH.....	136

Figure 89 : image MET en champ clair du dépôt synthétisé avec  $I_{Al} = 0,5A$  après TTH a) et profils de coups par EDX le long de la ligne jaune pour oxygène b) aluminium c) fer d) cuivre e) 137

Figure 90 : Diffractogramme du film PVD synthétisé avec  $I_{Al} = 0,5A$  et un générateur HIPIMS après TTH .....138

Figure 91 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec polarisation  $U=-100V$  traité thermiquement (a) et non traité (b) .....140

Figure 92 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé sans polarisation traité thermiquement (a) et non traité (b).....140

Figure 93 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec polarisation  $U=-200V$  non traité (a) et traité thermiquement (b).....140

Figure 94 : Images MEB de la trace de frottement (a) en électrons retrodiffusés (b) en électrons secondaires après frottement pour le film réalisé avec une polarisation  $U=-100V$  et traité thermiquement.....141

Figure 95 : Images MEB (a) de la trace d'usure et (b) de la bille après frottement pour le dépôt réalisé sans polarisation et traité thermiquement.....141

Figure 96 : Analyse SDL du revêtement réalisé avec une polarisation  $U=-200V$  et traité thermiquement.....142

Figure 97 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue pour le film réalisé avec le générateur HIPIMS.....143

Figure 98 : Images MEB (a) de la bille en électrons secondaires et (b) de la trace d'usure en électrons retrodiffusés après frottement pour le dépôt réalisé avec le générateur HIPIMS. ....143

Figure 99 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour pour le film réalisé avec le générateur HIPIMS (second essai arrêté en cours). ....144

Figure 100 : Image MEB de la trace d'usure en électrons secondaires pour le film réalisé avec le générateur HIPIMS (essai arrêté en cours).....144

Figure 101 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec un générateur classique ( $P= 0,16 Pa$ ).....145

Figure 102 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec un générateur classique ( $P= 0,3 Pa$ ).....145

Figure 103 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec  $I_{Al} = 0 A$  .....146

Figure 104 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec  $I_{Al} = 0,2A$  .....147

Figure 105 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec  $I_{Al} = 0,7A$ .....147

Figure 106 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec l'HIPIMS et  $I_{Al} = 0$ .....148

Figure 107 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec HIPIMS et  $I_{Al} = 0,2$ .....148

Figure 108 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec HIPIMS et  $I_{Al} = 0,7$ .....149

Figure 109 : Image MEB en électrons retrodiffusés de la trace et de la bille après un essai arrêté en cours pour le film réalisé avec l'HIPIMS et  $I_{Al} = 0,7$  .....149

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Contraintes subies par le revêtement [6] .....	8
Tableau 2 : Caractéristiques du revêtement à réaliser [6].....	9
Tableau 3 : Etat d'avancement de la concurrence .....	11
Tableau 4 : Composition et paramètres de maille des phases cristallines proches de la phase icosaoédrique.....	23
Tableau 5 : Approximants de l'alliage icosaoédrique [27].....	24
Tableau 6 : Valeur du rapport R pour les différents mélanges de poudres étudiés .....	39
Tableau 7 : tableau de calcul pour le Plus Petit Commun Multiple (PPCM).....	44
Tableau 8 : Table L9 modifiée.....	45
Tableau 9 : Tableau des incidences pour le plan L9 modifié .....	45
Tableau 10 : Tableau des paramètres opératoires utilisés pour les différentes torches.....	46
Tableau 11 : Caractéristiques des revêtements acier + quasicristal.....	48
Tableau 12 : Analyse de la variance pour la réponse « $i/i+\beta$ » pour les dépôts Acier /QC obtenus avec la torche F100 .....	50
Tableau 13 : Paramètres de projection optimisés pour les revêtements composites acier/quasicristal élaborés avec la torche F100.....	52
Tableau 14 : Tableau des résultats pour le plan complet.....	53
Tableau 15 : Caractéristiques des revêtements Al/QC obtenus avec la torche F2 .....	56
Tableau 16: Caractéristiques des revêtements Al/QC obtenus avec la torche F100 .....	56
Tableau 17: Paramètres retenus pour la projection avec la torche F100.....	58
Tableau 18: Paramètres retenus pour la projection avec la torche F2.....	58
Tableau 19 : Récapitulatif des principaux essais pour les composites Ac /QC réalisés avec la torche F100.....	68
Tableau 20 : Récapitulatif des principaux essais pour les composites Ac /QC réalisés avec la torche F2.....	69
Tableau 21 : Récapitulatif des principaux essais réalisés pour les composite Aluminium/QC .....	81
Tableau 22 : caractéristiques des revêtements réalisés au sein d'un fût.....	83
Tableau 23 : caractéristiques des revêtements d'acier pur et comportements en frottement vis-à-vis d'une bille en WCCo.....	87
Tableau 24 : Tableau des paramètres de projections pour la série 19/02/07/X.....	89
Tableau 25 : Résultats des essais de frottements pour des revêtements d'acier en fonction de la bille utilisée et de l'état de surface .....	107

Tableau 26 : Résultats des essais lubrifiés contre un segment .....	114
Tableau 27 : Résultats des essais lubrifiés contre de la fonte pour la série réalisée avec la torche F100.....	118
Tableau 28 : Résultats des essais lubrifiés contre de la fonte pour la série réalisée avec la torche F2 119	
Tableau 29 : Comparaisons des résultats des essais lubrifiés .....	121
Tableau 30 : Conditions de décapage de la cible quasicristalline et du porte-substrat.....	130
Tableau 31 : Conditions de pulvérisation en fonction de la polarisation.....	132
Tableau 32 : Conditions de pulvérisation afin d'évaluer l'influence de la pression .....	133
Tableau 33 : Conditions de pulvérisation avec un générateur HPIMS .....	134
Tableau 34 : Conditions de pulvérisation des films composites avec un générateur classique.....	135
Tableau 35 : Conditions de pulvérisation des films composites (cible QC alimentée avec un générateur HPIMS) .....	138
Tableau 36 : Structure cristallographique des revêtements en fonction de l'intensité appliquée sur la cible d'aluminium. ....	146

## **Introduction**

### **I) Contexte du sujet**

Le secteur des transports constitue aujourd'hui une composante essentielle des économies modernes. La grande mobilité des marchandises et des personnes est non seulement une caractéristique des pays développés mais plus encore une condition au développement.

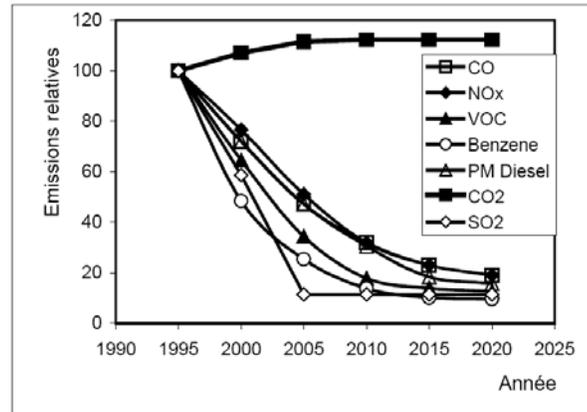
L'automobile a connu un développement remarquable au cours des dernières décennies. Elle est aujourd'hui confrontée à de nombreux défis dont l'un des plus importants est celui de la maîtrise de son impact sur l'environnement et particulièrement sa contribution aux émissions de gaz à effet de serre, au premier rang duquel se trouve le gaz carbonique. De nombreux leviers doivent être activés pour placer l'automobile et plus généralement le transport routier dans un cadre de développement durable.

Depuis les années 70, les normes anti-pollution ont connu des sévérations successives notamment en Europe et aux USA. Sous l'impulsion des Pouvoirs Publics, les limites d'émissions ont été réduites d'un facteur 10 à 100 en quelques décennies.

Les progrès les plus importants concernent l'élimination simultanée des NO<sub>x</sub>, CO et HC, la qualité du carburant et l'injection du carburant.

On a effectivement assisté à une diminution des rejets de polluants atmosphériques liés à l'automobile au cours de la dernière décennie et les projections effectuées dans le cadre du programme européen Auto Oil indiquent que les émissions globales de polluants toxiques vont continuer à baisser en Europe (Figure 1).

La figure 1 montre cependant que les émissions de CO<sub>2</sub> n'ont pas suivi les mêmes tendances que celles des polluants atmosphériques. Le CO<sub>2</sub> est en effet un traceur de la consommation de carburant des véhicules et il n'existe pas de solutions réalistes pour l'éliminer dans la ligne d'échappement elle-même. La croissance des émissions de CO<sub>2</sub> observée au cours des dernières années traduit plusieurs facteurs : l'accroissement du parc automobile, l'augmentation du trafic routier et celle du poids moyen des véhicules du fait de l'amélioration des systèmes de sécurité et de confort.

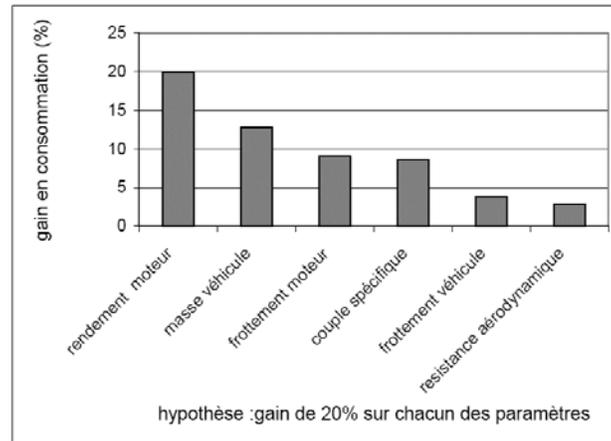


**Figure 1 :** Evolution prévue des émissions de polluants automobile en Europe (Auto Oil 2000) [1]

Le  $\text{CO}_2$  est l'un des gaz dits à effet de serre mis en cause dans le processus de réchauffement climatique et pour lequel la Commission européenne s'est engagée à réduire les émissions de 8% entre 1990 et 2012 dans le cadre des accords de Kyoto. Les transports routiers qui contribuent à hauteur de 22% aux émissions de  $\text{CO}_2$  en Europe sont donc concernés au premier chef. C'est dans ce contexte que les principales associations de constructeurs automobiles dont l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles), ont pris l'engagement de réduire les émissions moyennes des véhicules commercialisés en Europe à 140 g/km en 2008, ce qui correspond à une réduction de 25% par rapport à 1995. Une réduction supplémentaire à un niveau de 120 g/km est également envisagée à échéance 2012 [2].

Pour réduire dans de telles proportions les émissions de  $\text{CO}_2$  des véhicules automobiles, les principales voies d'action consistent soit à mettre en oeuvre des carburants à faible teneur en carbone ou plus précisément des carburants dont le cycle de vie conduit à des émissions réduites de  $\text{CO}_2$ , soit à réduire la consommation des véhicules, celle-ci étant, à carburant donné, proportionnelle aux émissions de  $\text{CO}_2$ . La réduction de la masse est aussi efficace, mais d'action limitée du fait des exigences toujours croissantes en terme d'équipements qui augmentent le poids du véhicule.

Le rendement du moteur est le paramètre dont l'action est la plus directe sur la consommation de carburant, puisque toute amélioration dans ce domaine est directement répercutée sur la consommation en carburant (Figure 2). La réduction des frottements internes au moteur est une piste très intéressante puisqu'elle agit directement sur le rendement moteur lui-même. La mise en oeuvre de matériaux à faible coefficient de friction et de lubrifiants à basse viscosité contribue à ce résultat.



**Figure 2 :** Principales voies de réduction de la consommation des véhicules automobiles : impact d'une amélioration de 20% de chacun des principaux paramètres

A régime thermique stabilisé, près de 10% de l'énergie contenue dans 1L de carburant est consommée pour vaincre les résistances liées aux frottements d'origine mécanique dans un véhicule. L'une des zones les plus critiques en terme de pertes par frottements se trouve au centre du moteur : il s'agit de la zone de contact entre les pistons (segments et jupe) et les fûts / chemises de carters cylindriques. Les frottements de cet ensemble mécanique peuvent constituer jusqu'à 45% du frottement total généré par un moteur.

La réduction des frottements peut se faire par deux voies différentes : optimisation des surfaces des chemises et segments et développement de nouveaux lubrifiants plus performants.

Actuellement la plupart des moteurs sont revêtus de chemises en fonte lamellaire et utilisent des segments chromés, nitrurés ou revêtus par pulvérisation cathodique magnétron. Cette solution ne tient pas compte des nombreuses innovations développées ces dernières années dans le domaine des procédés de revêtement (projection par plasma d'arc soufflé, projection à froid). Certains constructeurs, comme General Motors ou Volkswagen, utilisent déjà, soit en série ou en présérie, ces techniques comme la projection thermique.

## II) Partenaire du projet

Cette thèse s'inscrit dans un projet financé par l'ADEME regroupant deux partenaires industriels (PSA : Peugeot Citroën et HEF R&D) et trois laboratoires académiques (le LSG2M, Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie, le LMS : Laboratoire de Microanalyse des Surfaces et le LERMPS : Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces). Le projet intitulé SPCMAT (Segment-Piston-Chemise-Matériaux) a pour objectif la réduction du frottement entre chemise et segments via l'introduction de nouveaux matériaux de revêtement. Dans le cadre du programme CAFE (Clean Air For Europe), PSA s'est engagé dans la diminution des émissions de CO<sub>2</sub> et coordonne le projet. Un des moyens est de réduire les émissions polluantes à la source, et donc de diminuer la consommation de carburant. Plusieurs possibilités sont alors envisagées : améliorer la combustion, réduire le frottement moteur. La seule solution rapide, accessible techniquement et économiquement, est de diminuer les pertes par frottements dans les moteurs, en particulier le poste Segments/Piston/Chemise qui peut représenter à lui seul presque la moitié de ces pertes suivant les régimes, les températures d'huile et le type de moteur. La réduction du frottement passe donc nécessairement par le développement de nouveaux matériaux de revêtements.

Le LSG2M a pour rôle de déterminer le développement, sous forme de massif, de nouveaux matériaux composites permettant une diminution des frottements. Le LERMPS a été chargé de la réalisation des revêtements, sur la base des conclusions du laboratoire LSG2M. HEF R&D et le LMS ont caractérisé les revêtements réalisés (par le LERMPS et par la concurrence) en frottement lubrifié.

### **III) Rôle du LERMPS**

L'utilisation de revêtements est aujourd'hui une technique courante pour donner à des matériaux de structure des propriétés physiques ou chimiques supplémentaires concernant leur interface avec l'environnement d'utilisation donné.

Plus particulièrement cette étude porte sur l'élaboration d'un revêtement permettant d'obtenir de bonnes propriétés tribologiques afin de réduire les frottements dans le bloc moteur.

L'application principalement visée est de réaliser un revêtement directement dans le fût, qui se substituerait aux chemises actuellement réalisées en fonte lamellaire et qui sont insérées à la coulée. Une autre application est la réalisation de revêtements sur les segments.

Ces revêtements doivent résister à l'usure, présenter un bas coefficient de frottement, une résistance à l'oxydation et une tenue dans le temps.

Des matériaux émergents, les alliages quasicristallins, semblent présenter toutes ces fonctions. Le quasicristal, découvert par D. Schetmann, a révélé un nouvel ordre atomique, présentant une structure icosaédrique notée  $i$  [3]. Cette structure ordonnée mais non périodique, qualifiée de quasi périodique, présente des symétries d'ordre 5 inédites en cristallographie classique.

L'intérêt pour leur structure particulière a rapidement été renforcé par la découverte de propriétés originales, notamment des propriétés de surface. Leur surface est très dure (du même ordre de grandeur que celle des aciers rapides) et présente des coefficients de frottement et une mouillabilité très faibles pour des alliages métalliques.

Le choix de la nuance de l'alliage quasicristallin  $i$ -AlCuFe a été orienté par son caractère peu onéreux, le prédisposant ainsi à une éventuelle carrière industrielle.

Partant des techniques déjà largement utilisées dans le domaine du génie des matériaux pour le traitement de surface et de travaux précurseurs concernant le dépôt d'alliages métalliques aperiodiques, nous cherchons à développer un dépôt respectant le cahier des charges inhérent à l'application visée (taux de porosité, cohésion, résistance à la corrosion).

Une solution matériau à prendre en compte est la réalisation de dépôts composites. Trois solutions matériaux sont à l'heure actuelle envisagées : Quasicristal + Al, Quasicristal +  $Fe_3Al$ , Quasicristal + Acier. Les deux premières solutions ont été proposées par le LSG2M, le troisième composite est à base d'une poudre d'acier développée pour la réduction des frottements dans les moteurs. Cette solution a été proposée par le LERMPS.

En tenant compte de l'application visée (dépôt interne pour le revêtement des cylindres et externe pour les segments), deux solutions techniques ont été retenues : la projection par plasma d'arc soufflé pour les cylindres et la pulvérisation cathodique magnétron pour les segments.

## Chapitre I Bibliographie

*Ce chapitre s'articule en trois parties. Une description du moteur est réalisée afin de présenter l'environnement de fonctionnement du revêtement et d'ainsi connaître les caractéristiques qu'il devra présenter. L'utilisation d'alliage quasicristallin semble correspondre au cahier des charges. Les propriétés des quasicristaux sont décrites et plus particulièrement l'alliage AlCuFe. Cet alliage a été retenu pour la réalisation des revêtements. Une rapide présentation des procédés envisagés est également proposée ainsi qu'une synthèse des travaux réalisés par d'autres équipes sur l'élaboration de dépôts quasicristallins par ces techniques.*

### I) Le système segment piston chemise

L'objectif de ce paragraphe est de présenter la chemise dans son environnement afin de mieux comprendre les contraintes auxquelles elle est soumise. Le dispositif segment/piston/chemise se compose d'éléments aux fonctions bien définies.

#### Le piston

Lors de la combustion, le piston dans le cylindre est chassé vers le bas et donne une impulsion de rotation au vilebrequin par l'intermédiaire de la bielle. Le piston, animé par la bielle est l'organe mobile. Il permet la compression des gaz frais grâce à la force qui lui est communiquée par la bielle, ainsi que la transformation, au temps détente, de la pression des gaz enflammés en une force. Aujourd'hui, la plupart des pistons sont en alliages d'aluminium silicium mais pour améliorer le frottement piston - chemise, on utilise divers traitements sur la jupe du piston : étamage, plombage, graphitage, ferrage...

#### Les segments

Les segments assurent l'étanchéité aux gaz et à l'huile entre le carter et la chambre de combustion. Les segments sont souvent en fonte ou en acier et peuvent subir un traitement de surface afin d'éviter une usure rapide par frottement. Si le matériau principal utilisé pour la fabrication des segments reste une fonte grise, l'utilisation de traitement de surface permet de donner des propriétés particulières à la surface frottante. Globalement ces traitements ont pour principaux objectifs de faciliter l'étape de rodage, d'empêcher la corrosion et d'éviter une usure rapide par frottement du couple segment chemise afin d'augmenter la longévité du système. Ces revêtements sont élaborés par voie humide ou par voie sèche.

#### Le cylindre

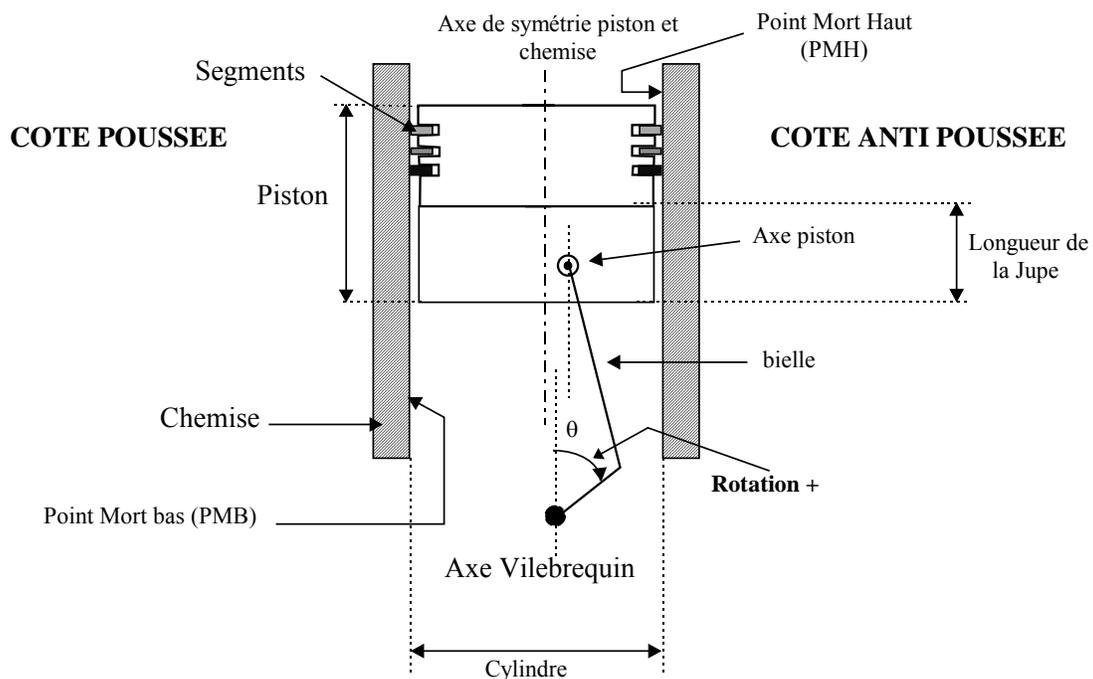
Le cylindre a longtemps été un monobloc en fonte. Le choix de la fonte présentait certains avantages comme un coût réduit, une fiabilité industrielle et un bon amortissement des vibrations, cependant sa densité était assez élevée. La masse des équipements de confort et de sécurité sur un

véhicule est en constante augmentation, les sous ensembles mécaniques (boite de vitesse, moteur...) doivent compenser cette augmentation afin de ne pas pénaliser la consommation. A l'heure actuelle les constructeurs automobiles utilisent des alliages plus légers comme l'aluminium et y incorporent des chemises en fonte afin de pallier aux mauvaises propriétés tribologiques des bases aluminium.

La chemise s'use au contact des trois segments (segment coup de feu, appelé n°1, segment d'étanchéité ou n°2 et segment racleur ou n°3) et du piston (jupe de piston et premier cordon). La chemise constitue les parois de la chambre de combustion et doit contribuer à l'évacuation des calories tout en minimisant les frottements

Le système tribologique est donc constitué de trois éléments : les segments, le piston et la chemise (SPC). Le tribosystème SPC incluant la bielle et le vilebrequin est représenté sur la Figure 3.

L'usure d'une chemise est majoritairement localisée au Point Mort Haut (PMH) et de façon moins marquée au Point mort Bas (PMB). Une usure abrasive de la chemise est observée dans le premier tiers de la descente du piston. L'usure au PMH est surtout localisée au niveau du premier cordon (partie du piston située au dessus du segment n°1, où a lieu l'explosion). Cette partie subit un certain endommagement (dû à l'explosion, aux chocs et à la thermique). L'usure est également localisée au niveau du point de rebroussement du segment coup de feu. Par ailleurs dans cette zone, la lubrification est moins bien effectuée, ce qui contribue à aggraver le phénomène. Au PMB, la température est moins élevée, les surfaces sont mieux lubrifiées, les parois ne voient pas l'explosion, l'usure est moins marquée.



**Figure 3 :** Le système segments piston chemise bielle vilebrequin

NB :

Le côté poussée (C.P) correspond au côté du piston qui est plaqué sur la chemise dans la phase de détente.

Le côté anti-poussée (C.O.P) est l'autre côté du piston.

## **I.1 Analyse du tribo-système**

### **I.1.1 Lubrification et état de surface**

Le système segment – chemise est en général un système tribologique à trois corps (le troisième corps étant le lubrifiant chargé en suies et particules d'usure). Les deux surfaces sont considérées comme rugueuses.

La force de frottement est définie comme la force tangentielle à l'interface de deux corps, lorsque sous l'action d'une force extérieure, un corps se déplace ou tend à se déplacer relativement à l'autre. La présence d'un troisième corps modifie cette force. Ce troisième corps peut notamment être liquide. L'épaisseur du film de liquide détermine le mode de lubrification. Il existe trois régimes de lubrification: hydrodynamique, mixte et limite, décrit ci-dessous :

- Régime hydrodynamique : les surfaces adjacentes sont séparées par un fluide sous pression, il n'y a pas de contact direct solide/solide. La friction dans le contact provient des efforts de cisaillement du film. Ce régime est favorisé par une faible force de contact et des vitesses de déplacement et une viscosité élevée.
- Régime mixte : le film fluide est discontinu, il existe des contacts localisés entre les aspérités des deux corps.
- Régime limite : le film de séparation ne se forme pas, ce sont les aspérités des surfaces qui sont en contact. Pour ce régime, les additifs du lubrifiant contrôlent la formation du film et non plus ses caractéristiques rhéologiques.

Pour garantir de bonnes conditions de fonctionnement, il est préférable que l'épaisseur du film de lubrifiant soit supérieure à la hauteur des aspérités des deux surfaces ; les surfaces doivent donc toujours être séparées par le film de lubrifiant. Néanmoins, dans un moteur deux régimes sont identifiés : les régimes mixte et hydrodynamique. Le changement de régime intervient à mi-course du piston. Au niveau du PMH, le régime peut être considéré comme mixte, voir limite. L'épaisseur du film de lubrifiant dépend de la vitesse relative des deux surfaces. La vitesse du piston n'est pas constante, elle est maximale peu après le milieu de course du piston. La partie basse correspond au régime hydrodynamique.

Les pertes par frottements doivent être contrôlées car elles influencent directement la puissance nominale du moteur et la vitesse à laquelle peut fonctionner le moteur de manière économique. La diminution de ces pertes permettrait une économie de carburant. Les pertes par frottement entre la chemise et l'ensemble segments/piston représente 45% des pertes par frottement dans un moteur, et 50 % à 60% de ces pertes sont dus au contact segment/chemise.

L'état de surface joue un rôle considérable dans l'alimentation en huile du moteur : idéalement la surface doit être la plus lisse possible, mais après fabrication de la chemise celle-ci présente une certaine rugosité. Ces aspérités sont lissées par un fort frottement lors de la phase appelée phase d'accommodation ou « running-in ». La phase d'accommodation est définie comme la période initiale de fonctionnement du tribo-système qui améliore le profil de la surface et la compatibilité de frottement [4] [5]. Pendant cette période, le segment sert de joint pour éviter le passage de gaz « blow-by » et dégage un maximum d'énergie. La pression élevée des gaz agit sur le segment et appuie celui-ci contre la chemise. Le film d'huile est ainsi écrasé et l'on trouve des conditions de lubrification limite. Dans le but d'éliminer une partie des pertes par frottement, il est nécessaire de réduire cette phase d'accommodation.

Ce projet a pour objectif la réalisation d'un revêtement pouvant remplacer la chemise, ce revêtement devra donc subir un usinage, avant mise en service, (généralement un rodage) afin d'obtenir un état de surface satisfaisant. Cette étude aborde uniquement les aspects choisis des matériaux et caractéristiques des revêtements. Seul un type d'usinage a été appliqué aux revêtements réalisés (rectification).

### 1.1.2 Cahier de charge des revêtements

Au PMH, les contraintes sont maximales, la température peut atteindre 250°C, température correspondant à la température critique d'utilisation d'un lubrifiant classique. Ces conditions d'utilisation (lubrification limite, et température) impliquent le respect de certaines caractéristiques pour le revêtement comme de bonnes propriétés d'adhérence, de résistance à l'usure et de résistance aux chocs thermiques. De plus le revêtement obtenu ne pourra être utilisé sans subir auparavant un usinage.

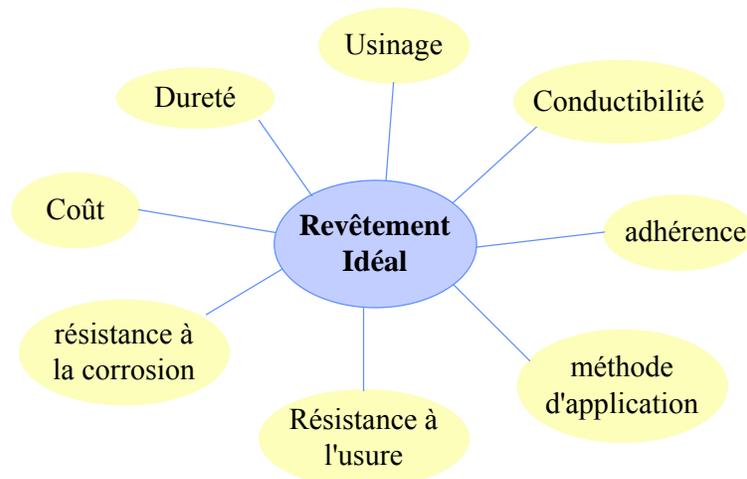
Une chemise doit se déformer le moins possible afin d'éviter des consommations d'huile importantes ou même des grippages du piston et limiter le débit de fuite ou de blow-by. Il faut aussi que son état de surface permette le glissement du piston et des segments sans usure excessive.

Le Tableau 1 résume l'ensemble des contraintes auxquelles est soumis le revêtement.

Un cahier des charges type a été établi par PSA dans le cadre de cette étude. Ainsi, le revêtement devrait répondre aux différents critères présentés sur la Figure 4 et dans le Tableau 2

**Tableau 1 :** Contraintes subies par le revêtement [6]

Contraintes	Cahier des charges
Thermiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- résister aux chocs thermiques (plus particulièrement au démarrage)</li> <li>- résister aux hautes températures (environ 150°C en surface en haut de fût)</li> <li>- permettre des transferts de chaleur acceptables afin d'éviter les microsoudures ou un pré-allumage</li> </ul>
de Corrosion	<ul style="list-style-type: none"> <li>- résister au milieu corrosif de la chambre (soufre, alcool, eau, éthers, plomb, naphthalène...)</li> <li>- être compatible avec les huiles moteurs</li> </ul>
Mécaniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- présenter une bonne adhérence &gt; 20 MPa</li> <li>- avoir des contraintes de compression</li> <li>- présenter un comportement tribologique correct même en cas de lubrification limite</li> <li>- résister aux pressions de combustion (60-100 bars pour un moteur à essence et 160 bars pour un moteur diesel)</li> <li>- être facilement usinable</li> </ul>
Industrielles	<ul style="list-style-type: none"> <li>- être bon marché</li> <li>- être non polluant</li> </ul>



**Figure 4 :** Caractéristiques d'un revêtement idéal

**Tableau 2 :** Caractéristiques du revêtement à réaliser [6]

Porosités	- Rester au dessous de 5% si possible
Epaisseur	- 200 $\mu\text{m}$ après rodage
Rugosité (R)	- 3-4 $\mu\text{m}$ (reflet de la rugosité série)
Barrière thermique	- Pour éviter la formation d'acide sulfurique - Les conductivités du fer et du silicium étant inférieures à celle de l'aluminium et comme en plus les dépôts ont une structure lamellaire, on créera une petite barrière thermique.
Usure tolérée	- 10 à 15 $\mu\text{m}$ maximum pour la durée d'endurance d'un banc
contraintes résiduelles	- Nulles ou en compression
Autres	- Non polluant - Bon marché (moins d'un euro pour les chemises en fonte) - Bon comportement tribologique (usure faible et coefficient de frottement proche de celui présenté par une fonte GLB1) - Bonne usinabilité - Microdureté supérieure ou égale à 220 Hv - Doit résister aux pressions de combustion et à la température élevée (surface du revêtement) - Doit tenir à la charge du piston - Doit résister aux chocs thermiques (tout particulièrement au démarrage) - Permettre des transferts de chaleur acceptables afin d'éviter les microsoudures

## **I.2 Solutions existantes et matériaux étudiés dans le benchmarking / Concurrence**

La problématique de réduction des frottements occupe les instituts de recherche et les industriels depuis plusieurs années. Ces recherches ont porté sur les procédés et sur la nature des revêtements mis en œuvre et plusieurs brevets ont été déposés.

Plusieurs solutions techniques ont été identifiées, comme le développement de torche interne High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) par General Motors, le développement de pistolet cold spray interne (brevet PSA en cours). Le choix du process est déterminé selon différents critères qui sont la sûreté industrielle, la maintenance et le coût. Les critères du choix des matériaux sont les suivants : l'adhérence, la porosité, la rugosité du revêtement et bien entendu les propriétés tribologiques.

Plusieurs types de dépôts résistants à l'usure et à bas coefficient de frottement ne perdant pas leurs propriétés à hautes températures résistant à de hautes pressions sont proposés dans la littérature.

La gamme des matériaux usuels projetables est très vaste et le nombre de poudres fabriquées à ce jour pour la projection thermique est très varié et couvre ainsi de nombreuses fonctions [7] :

- Dépôts anti-usure : acier, WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>
- Dépôts anti-corrosion : aciers, alliages NiCr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Dépôts anti-frottements Mo, WC/Co, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Barrières thermiques : céramiques à base de ZrO<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les composites à base de cuivre sont largement utilisés dans la fabrication de pièces devant posséder de bonnes propriétés tribologiques (manchon, essieu) [8]. Les matériaux base cuivre peuvent être envisagés en leur ajoutant des éléments durcisseurs comme SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>.

Le molybdène et ses alliages possèdent une bonne résistance à la chaleur et à l'usure mais restent des matériaux fragiles et chers. Plusieurs équipes ont travaillé sur diverses compositions de dépôt à base de molybdène : MoO<sub>2</sub>/MoO, Mo + bronze, Mo<sub>2</sub>C ou encore MoSi<sub>2</sub>. Ces dépôts présentent des très bonnes résistances à l'usure et une valeur de dureté très élevée. Cependant ces dépôts peuvent causer une usure précoce du matériau avec lequel ils sont en contact. C'est pour cela que de nouvelles compositions de revêtements (afin de diminuer le coefficient de frottement) ont été testées : Mo+30% de bronze, Mo+50% de bronze, Mo+30% Al-12Si, Mo+50% Al-12Si, Mo+15% de bronze+15% Al-12Si et Mo+25% de bronze+25% Al-12Si. Les revêtements issus du mélange Mo +bronze+ Al-12Si sont les revêtements qui montrent un bon compromis entre le taux d'usure et le coefficient de frottement en raison de la présence d'une phase extrêmement dure : Cu-Al [9].

Actuellement certains revêtements sont déjà utilisés en série par Volkswagen et par General Motors. Daimler Chrysler et Ford Motor Company utilisent, quant à eux, des revêtements en présérie.

Volkswagen a développé un revêtement en collaboration avec Sulzer Metco qui est obtenu par plasma d'arc soufflé. Ce dépôt contient du fer, deux types d'oxyde de fer (FeO et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et des particules de Mo/MoO. Ce revêtement est utilisé pour différents véhicules, la « Lupo » moteur essence 1,4L et sur le « Touareg » moteur diesel.

Un revêtement constitué de fer et d'oxyde de fer (FeO et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est actuellement utilisé en présérie ou en série par Ford motor Company et par Daimler Chrysler. Daimler Chrysler a mené ses recherches en collaboration avec Mecachrome et a choisi de réaliser ce revêtement par la technique

d'arc deux fils. Ce revêtement sera principalement utilisé pour des moteurs V8. Les revêtements réalisés par Ford motor Company sont élaborés par plasma 1 fil. L'adhérence de tels revêtements sur substrat aluminium (préparation de surface non précisée dans la littérature) se situe entre 20,7 et 31 MPa. General Motors utilise aussi des revêtements à base de fer contenant des oxydes (type d'oxyde non précisé) sur des véhicules commercialisés aux USA. Il possède aussi un brevet sur l'élaboration de revêtements en aluminium bronze. Suzuki Motor Corporation a travaillé sur des revêtements de Al-Si.[2] . Le Tableau 3 récapitule l'état d'avancement de la concurrence sur ce sujet.

**Tableau 3 :** Etat d'avancement de la concurrence

Concurrent	Procédé	Matériaux	Etat d'avancée
General Motors	HVOF	Cu-9Al-1Fe	
		Fe/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Série US sur moteur V8
	PTWA ( Rotating Plasma Transfer Wire Arc Process)	Cu-9Al-1Fe Acier en fil	
Ford	PTWA ( Rotating Plasma Transfer Wire Arc Process)	Fer - graphite ou Nickel graphite	
	Plasma 1 fil	Fe/FeO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pré série US
Volkswagen / Sulzer metco	Plasma poudre	Fe/FeO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Mo/MoO	Série Lupo et Touareg
Daimler Chrysler	Arc 2 fil	Fe/FeO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Série sur moteur V8

Au cours de ce projet plusieurs revêtements issus du benchmarking ont été étudiés Trois revêtements à base de fer, ont été réalisés par Sulzer Metco par plasma d'arc soufflé. Le revêtement noté XPT 512 est un acier au carbone faiblement allié, contenant 2% en poids d'oxygène (combiné au fer sous forme d'oxyde : FeO wustite et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite). Les deux autres revêtements sont des revêtements composites : le revêtement notée MMC est obtenu à partir de la même poudre d'acier que le revêtement XPT 512, mais il est renforcé par des particules de céramique (15% en volume d'un alliage d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>). Le dernier dépôt est composé de 50% en poids de molybdène et d'acier correspondant à un acier à outil de type M2.

Le LERMPS a aussi réalisé des revêtements par arc deux fils. Deux types de matériaux ont été envisagés Cu NiCr et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +15%Mo).

### **I.3 Présentation des solutions proposées**

Plusieurs solutions matériaux ont été proposées dans le cadre de ce projet, elles portent toutes sur des solutions composites à base de quasicristaux (noté QC). Les matrices envisagées sont à base d'aluminium ou d'acier. L'acier étant effectivement une solution couramment utilisée ou envisagée par les concurrents. De plus l'entreprise Sulzer Metco a développé une poudre spécifique pour ce type d'application.

Une autre matrice de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  avait aussi été proposée, mais le coût de la poudre ne pouvait être supporté par le projet. L'intérêt d'une telle matrice était sa propension à conserver la phase quasicristalline lors de la phase de dépôt et à améliorer la résistance à la fissuration.

## II) Présentation des quasicristaux

Les quasicristaux furent découverts en 1982, de façon fortuite par D. Shechtman chercheur israélien, alors qu'il travaillait sur un alliage à base d'aluminium et de manganèse [3]. Il découvre une structure dont la symétrie d'orientation n'était pas compatible avec les principes d'ordre de la cristallographie. En effet cette structure était la représentation d'un groupe de symétrie ponctuel d'ordre 5, incompatible avec un réseau direct périodique.

Cette découverte a révolutionné les conceptions alors fermement établies sur l'arrangement de la matière. Effectivement, les clichés de diffraction électronique de l'alliage  $\text{AlMn}$  solidifié rapidement présentaient des taches finement résolues suggérant une symétrie d'ordre 5, appartenant au groupe d'espace de l'icosaèdre  $\overline{m}35$ , possédant 6 axes de symétries d'ordre 5.

Le caractère insolite de cette observation réside dans le fait que la cristallographie classique n'admet, pour un solide cristallin, que des axes de symétrie de rotation d'ordre 2, 3, 4 et 6.

Il est effectivement impossible de paver l'espace de manière compacte avec des cellules élémentaires de symétrie 5 et il y a donc incompatibilité entre la symétrie d'ordre 5 et la périodicité. Cependant D. Shechtman observe un cliché de diffraction constitué de pics fin de Bragg, donc ponctuel, preuve que la structure est ordonnée à longue distance. Elle présente essentiellement trois figures de diffraction exhibant les symétries de l'icosaèdre (structure analogue en 3D du pentagone), à savoir, des axes de symétrie binaire, ternaire et quinaire. Cette notion d'ordre sans périodicité a donné lieu à une remise en cause de la notion même de structure ordonnée comme l'avait précisé l'union internationale de cristallographie, jusqu'à la découverte des quasicristaux. Effectivement des cellules de symétrie d'ordre 5 peuvent être rangées de manière non périodique mais selon des rangements décrits par des suites mathématiques plus complexes. C'est la définition d'un quasicristal qui peut donc se décrire comme une structure ordonnée à longue distance mais non-périodique. Le concept mathématique des fonctions quasi périodiques permet d'expliquer pleinement l'existence de telle structure. Un formalisme permet d'obtenir des objets non périodiques mais ordonnés par la coupe d'un objet périodique dans une dimension supérieure. La phase icosaédrique est issue de la coupe d'un objet périodique dans un espace à six dimensions.

### II.1 Ordre et structure quasicristalline

Un cristal périodique est un arrangement régulier de motifs atomiques sur un réseau infini généré par la translation périodique d'une maille élémentaire. Les seules symétries de rotation compatibles avec l'ordre translationnel sont les symétries d'ordre 2, 3, 4 et 6 qui correspondent à une rotation de la structure de  $2\pi/n$  (en rad), où  $n$  est l'ordre de l'axe de symétrie. La signature de l'ordre cristallin est un diagramme de diffraction discret. L'alliage  $\text{AlMn}$  découvert par D. Shechtman présentant des taches fines de diffraction, avait donc tout d'un cristal, sauf la périodicité de translation.

La description quasipériodique de la structure observée fut très controversée. Linus Pauling (prix Nobel de chimie) expliqua l'observation d'un diagramme de diffraction discret par l'existence de grains multimaclés [10]. Une autre hypothèse fut que cet alliage était constitué de très grandes mailles (plusieurs centaines à plusieurs milliers d'atomes). Ces alternatives n'étaient pas sans fondement : les alliages hypereutectiques présentent fréquemment des macles multiples et les cristaux à grandes mailles sont des approximations, c'est-à-dire que les environnements locaux de leur

structure périodique sont très proches de la phase quasicristalline pure. Mais l'observation de nouvelles phases, obtenues par solidification conventionnelle, présentant des axes de symétrie interdite par la cristallographie classique furent rapidement découverts pour les systèmes AlLiCu, AlCuFe et AlPdMn [11][12][13]. Parallèlement il fut montré que la phase icosaédrique pouvait être décrite par des outils mathématiques et principalement par la généralisation du pavage de Penrose à trois dimensions.

### II.1.1 Lien avec le nombre d'or

Le nombre d'or, nommé nombre ou proportion divine, se retrouve régulièrement dans la nature, en géométrie, en architecture et en mathématiques ainsi que sur le cliché de diffraction d'un alliage quasicristallin. Le nombre d'or est défini par la relation mathématique suivante :

$$\tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,618033\dots$$

Il est la solution positive de l'équation  $X^2 - X - 1 = 0$ , qui conduit à la récurrence

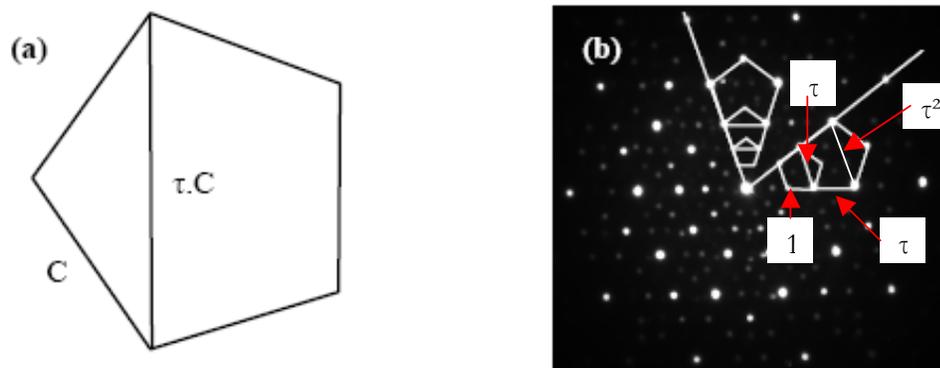
$$\tau^n = \tau^{n-1} + \tau^{n-2}$$

Ces propriétés mathématiques et géométriques se retrouvent dans les quasicristaux.

L'observation du cliché de diffraction de la phase icosaédrique permet de remarquer la présence dans le plan de pentagones, polyèdres réguliers de symétrie quinaire. Or le pentagone régulier, de part sa définition introduit le nombre d'or. Le rapport de la longueur de la diagonale et de son coté est égal au nombre d'or (Figure 5 a).

L'observation d'un cliché de diffraction montre que les quasicristaux possèdent une symétrie d'inflation : le rapport des distances à l'origine de deux taches intenses le long d'un axe pentagonale (Figure 5) est un nombre irrationnel. Pour une phase icosaédrique, ce nombre est une puissance entière du nombre d'or  $\tau$ .

Le cliché de diffraction laisse apparaître des pentagones réguliers (en reliant certains spots entre eux), la diagonale d'un pentagone sert de base à la construction du pentagone suivant. Ce nouveau pentagone aura donc une diagonale de  $\tau^2$ . La distance entre deux spots successifs suivant une même direction est inflatée de  $\tau$  par rapport à la distance précédente. Une symétrie d'inflation est donc observée pour ce type de structure.



**Figure 5 :** Géométrie d'un pentagone régulier a) schématique, b) cliché de diffraction d'un axe 5

Les quasicristaux peuvent donc être considérés comme des structures incommensurables dans la mesure où elles possèdent un ordre translationnel à grande distance quasipériodique.

## II.1.2 Exemple de structures quasicristallines uni et bi dimensionnelle

### II.1.2.1 Structure unidimensionnelle

Suite à la découverte des alliages quasicristallins de D. Schetmann, A. Katz et M. Duneau de l'école polytechnique travaillèrent sur la description des quasicristaux en terme de cristallographie dans un espace à plusieurs dimensions. Leur travail fondamental montre que ces structures résultent de la coupe « irrationnelle » d'un espace périodique. L'année suivante (1986) cette description fut définitivement adoptée suite aux travaux concomitants des russes Kitaev, Levitov et Kalugin et de l'américain Elser.

Une technique dite de coupe, permet d'illustrer la description dans l'hyper espace de la structure des quasicristaux unidimensionnels. Ce formalisme permet d'obtenir un objet quasipériodique de dimension un, à partir d'un objet périodique dans une dimension deux (hyperespace de dimension 2). L'objet apériodique sera donc la restriction de l'hyperespace. L'hyperespace  $E$  de dimension deux est constitué d'un réseau carré de points définis par deux vecteurs de base orthogonaux ( $e_1$ ,  $e_2$ ) (Figure 6). Chaque noeud du réseau  $E$  est décoré par une "surface atomique" (ici un segment.) Il faut définir un espace de coupure que l'on appellera l'espace physique ou espace parallèle  $E_{//}$  et l'espace complémentaire ou espace perpendiculaire  $E_{\perp}$ . Le point d'intersection de ces deux axes définis l'origine de la structure quasipériodique.

Les axes  $E_{//}$  et  $E_{\perp}$  sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre et l'axe  $E_{//}$  est tourné d'un certain angle  $\theta$  par rapport au premier repère ( $e_1$ ,  $e_2$ ). Le sous espace  $E_{//}$  représente l'espace physique et  $E_{\perp}$  contient les surface atomiques, ici des segments de longueur  $S_{\perp}$ . L'intersection entre la droite  $E_{\perp}$  et les segments sont les positions atomiques dans l'espace physique. La longueur des segments  $S_{\perp}$  détermine la densité atomique. Cette intersection engendre une suite de segments longs et courts (Figure 6). Si la pente de  $E_{//}$  est irrationnelle, l'objet ainsi créé sera quasipériodique et si cette pente vaut  $1/\tau$ , la séquence alors engendrée est une suite de Fibonacci : CLLCLCL

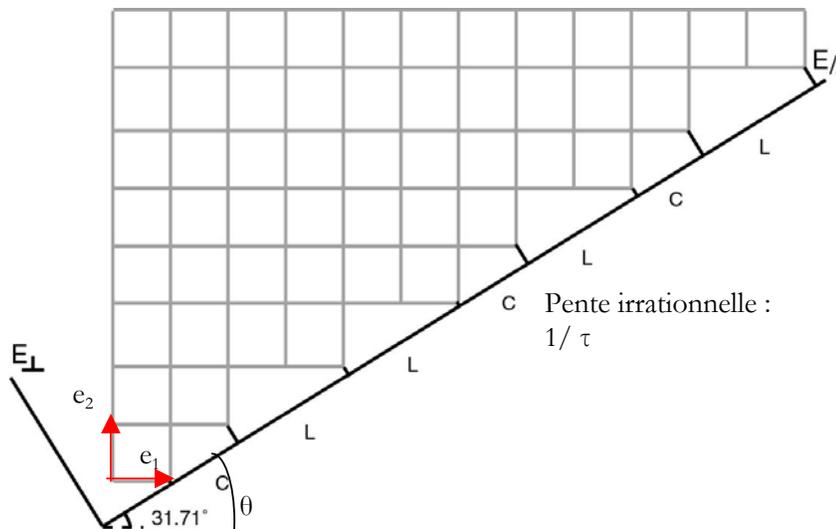


Figure 6 : construction de la séquence de Fibonacci par coupe d'un réseau périodique 5

Cette représentation géométrique est donc issue d'une coupe d'un espace à deux dimensions générant ainsi un objet à une dimension ordonné mais non périodique.

La suite et la séquence de Fibonacci, reliées au nombre d'or, sont souvent utilisées pour illustrer la structure des quasicristaux et la symétrie d'inflation. La suite de Fibonacci est issue de la définition par récurrence :  $U_{n+1} = U_n + U_{n-1}$ , avec  $U_0 = U_1 = 1$ . La limite de cette suite tend vers le nombre d'or  $\lim (U_n / U_{n+1}) \rightarrow 1$ .

La suite de Fibonacci est définie à partir de deux unités, ou segments dans sa représentation géométriques (L et C) et par les règles de substitution suivantes  $C \Rightarrow L$  et  $L \Rightarrow LC$ . Partant d'un segment L, on obtient la suite suivante :

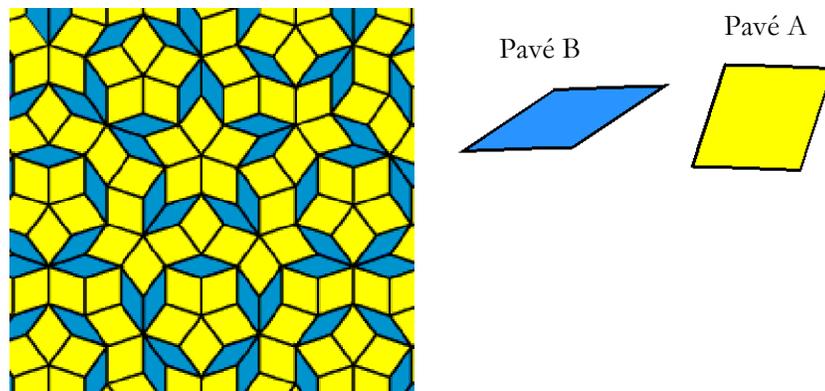
L  
 LC  
 LCL  
 LCLLC  
 LCLLCLCL  
 LCLLCLCLLCLLC  
 LCLLCLCLLCLLCLLCLCL  
 LCLLCLCLLCLLCLLCLLCLLCLLCLLC

Le rapport du nombre de segments L sur le nombre de segments C qui varie comme  $1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, \dots$  décrit une série de Fibonacci et tend vers  $\tau$  à l'infini.

**II.1.2.2 Structure bidimensionnelle**

Un pavage de Penrose est un plan pavé par deux motifs élémentaires, sans qu'il n'existe d'interstices ou de recouvrement. Le mathématicien Sir Roger Penrose a réussi à construire un pavage avec deux types de briques de telle sorte que l'ensemble soit non périodique (pas de symétrie de translation) mais qui exhibe la symétrie de rotation du pentagone [14].

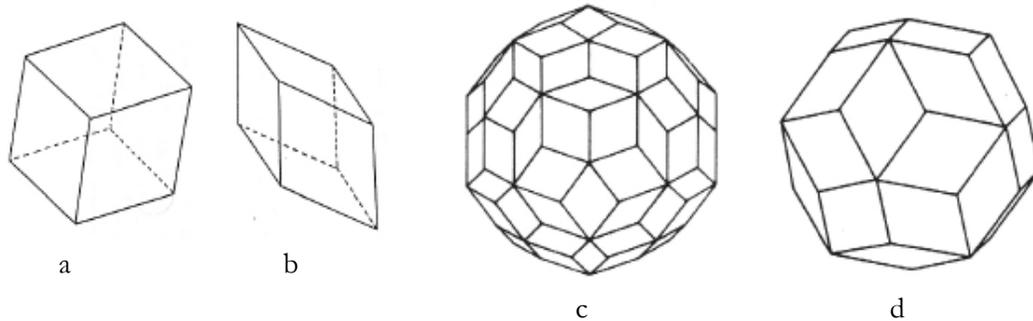
Dans un pavage de taille infinie, le rapport entre le nombre de pavé A (jaune) sur le nombre de pavé B (bleu) est le nombre d'or (Figure 7).



**Figure 7 :** Pavage de Penrose construit avec deux motifs élémentaires.

### II.1.2.3 Structure tridimensionnelle : les quasicristaux

La généralisation du pavage de Penrose à trois dimensions permet d'avoir une représentation de la structure des quasicristaux. Pour cela, les losanges élémentaires sont alors remplacés par des rhomboèdres (oblate et prolata) dont le rapport des volumes est égal au nombre d'or (Figure 8). Les pavages de Penrose à trois dimensions sont construits avec, comme tuiles élémentaires deux rhomboèdres d'Ammann.

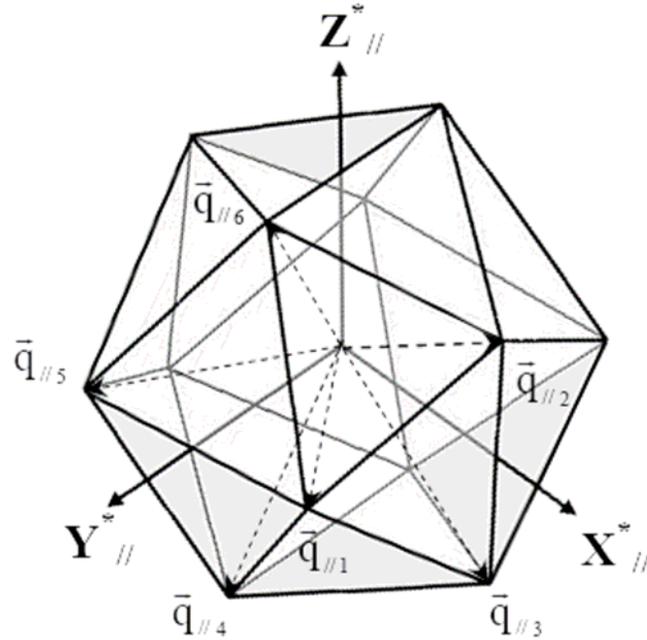


**Figure 8 :** les deux rhomboèdres d'Ammann permettant de généraliser les pavages de Penrose à trois dimensions a) et b), et deux polyèdres réguliers à symétrie d'ordre 5 constitués de tels rhomboèdres: L'énneacontaèdre c) et le triacontaèdre d) [15]

### II.1.3 Indexation des phases icosaédriques

La structure quasicristalline ne présentant pas de symétrie de translation, un système d'indexation a donc du être trouvé permettant de décrire les pics de diffraction des quasicristaux. Plusieurs modèles ont été développés, mais seul celui de Cahn [16] est décrit ici. Ce système utilise les indices de Miller ( $h, k$  et  $l$  dans le réseau direct et  $h', k'$ , et  $l'$  dans le réseau réciproque.).

La structure icosaédrique résulte de la coupe irrationnelle d'une structure cubique dans un hyperspace à six dimensions  $E_{6D}$ . Le réseau réciproque, engendré par la transformée de Fourier, est également de type cubique à 6 dimensions. Il est défini par deux sous-réseaux de dimension 3 ( $E_{//}^*$  : réseau réciproque expérimental et  $E_{\perp}^*$  : réseau complémentaire). La projection dans  $E_{//}^*$  d'un vecteur de base  $e_i^*$  de  $E_{6D}^*$  est un vecteur  $q_{//i}$  parallèle à un axe d'ordre 5 dans  $R_{//}^*$ . De même, la projection des 6 vecteurs de base  $e_i$  dans  $R_{//}$  sont les vecteurs  $e_{//i}$  parallèles aux 6 axes d'ordre de la structure icosaédrique. L'indexation des vecteurs  $q_{//i}$  du réseau réciproque dépend de la base choisie dans  $R_{//}^*$  (Figure 9).



**Figure 9 :** Orientation de l'icosaèdre dans le réseau réciproque  $R^*_{//}$  par rapport au repère orthonormé  $(X^*_{//}, Y^*_{//}, Z^*_{//})$  formé par les 3 axes d'ordre 2 bien choisis. Ce repère sert de base au schéma d'indexation proposé par Cahn et al.

Cahn et al. [16] ont utilisé les directions principales du cube dans lequel s'inscrit l'icosaèdre. Les trois vecteurs de base sont alignés avec les trois axes d'ordre deux de l'icosaèdre. Ils définissent un repère orthonormé  $(X^*_{//}, Y^*_{//}, Z^*_{//})$ . Dans un tel système de coordonnées, les indices d'un plan et de sa normale s'écrivent sous la même forme. Les coordonnées  $(H_{//}, K_{//}, L_{//})$  d'un vecteur  $q_{//}$  sont définies par :

$$\begin{aligned} H_{//} &= h + \tau h' \\ K_{//} &= k + \tau k' \\ L_{//} &= l + \tau l' \end{aligned}$$

où  $h, h', k, k', l, l'$  sont les six indices entiers de la structure cubique hexadimensionnelle et  $\tau$  le nombre d'or. Ces indices obéissent à des règles d'extinction et permettent de définir trois hyper-réseaux cubiques : simple P, centré I et à faces centrées.

Les vecteurs  $e_i^*$  sont liés aux repères orthonormés par une matrice dont les composantes du vecteur sont 1,  $\tau$  (et à un facteur de normalisation près) (Figure 10).

Un vecteur de l'espace réciproque peut donc s'écrire

$$q = a^* \sum n_i e_i^*$$

avec  $e_i^*$ : vecteur unité de base

$n_i$  : coordonnées du vecteur

$a^*$  : paramètre du réseau réciproque

Ce vecteur  $q$  peut se projeter sur  $E_{//}$  et  $E_{\perp}$  ( $E$  : repère orthonormé à six dimensions) selon  $q_{//}$  et  $q_{\perp}$ .

Avec  $q_{//} = a * \sum n_i e_i *_{//}$

$$q_{\perp} = a * \sum n_i e_i *_{\perp}$$

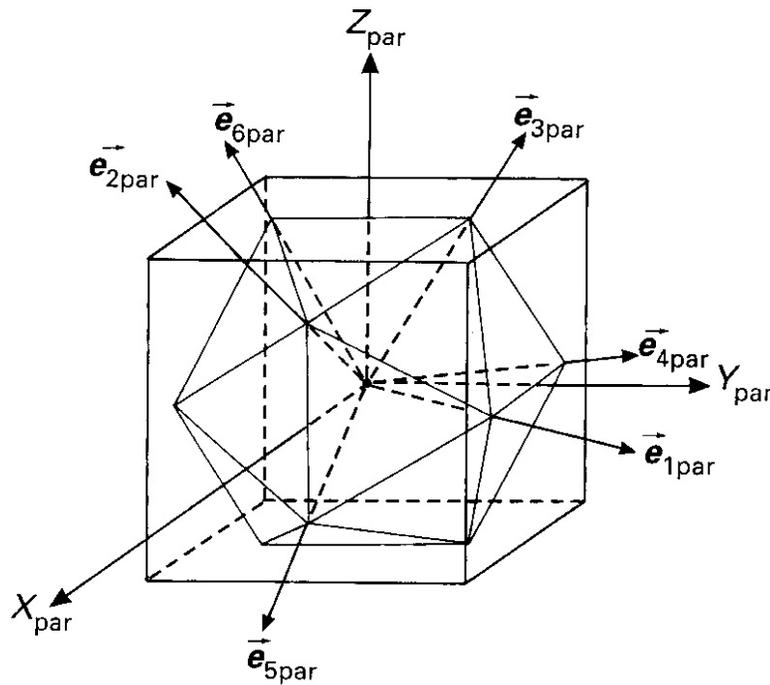
soit

$$q = q_{\perp} + q_{//} = a * \sum n_i e_i *_{\perp} + a * \sum n_i e_i *_{//}$$

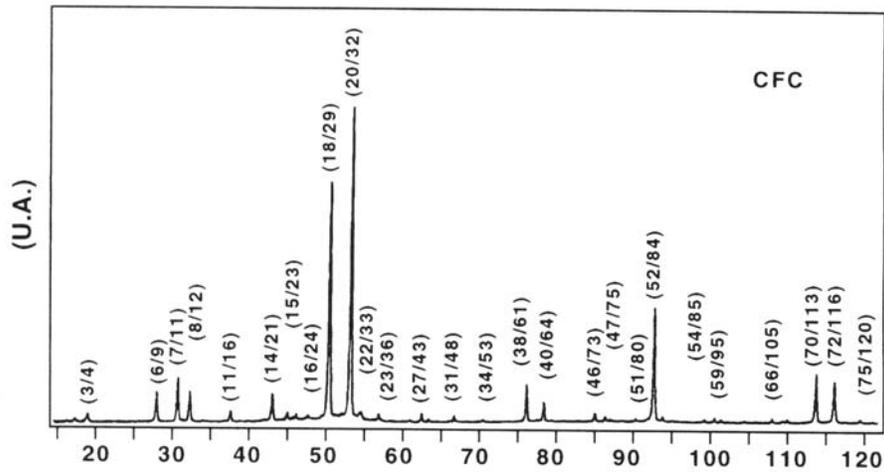
Ainsi, les composantes d'un point Q, sont de la forme  $(h+\tau.h', k+\tau.k', l+\tau.l')$  et s'écrivent par convention  $(h/h', k/k', l/l')$ . Un système à deux indices peut être construit afin de simplifier les notations. Ces indices sont appelées traditionnellement N et M et sont définis par les relations suivantes. La Figure 11 présente le diffractogramme du quasicristal AlCuFe avec les indices N et M

$$N = h^2 + h'^2 + l^2 + l'^2 + k^2 + k'^2$$

$$M = h'^2 + k'^2 + l'^2 + 2(hh' + kk' + ll')$$



**Figure 10 :** Orientation de l'icosaèdre dans le réseau réciproque  $R^*_{//}$  par rapport au repère orthonormé  $((X^*_{//}, Y^*_{//}, Z^*_{//}))$

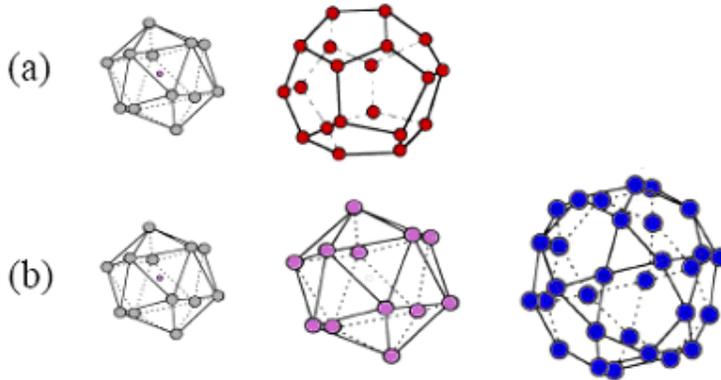


**Figure 11 :** Diffractogramme de poudre de l'alliage  $i\text{-AlCuFe}$  avec les indices N/M.

### II.1.3.1 Arrangements des atomes

Les quasicristaux sont un cas particulier d'alliages métalliques complexes, c'est-à-dire d'alliages constitués de deux voire de trois éléments dont la structure cristalline est décrite par une cellule unité géante pouvant contenir plusieurs centaines d'atomes. La maille est si grande que la structure atomique est finalement mieux décrite par l'assemblage des agrégats atomiques qui la constituent et qui sont interpénétrés et/ou connectés entre eux par des atomes "ciments". Les quasicristaux constituent le cas limite pour lequel la maille est de dimension infinie.

Les phases icosaédriques sont souvent classées en deux familles. Ces familles sont différenciées par les agrégats atomiques élémentaires (clusters) qui constituent les unités structurales des phases icosaédriques. Ces amas atomiques de symétrie icosaédrique sont connus sous les noms de cluster de Mackay [17] pour la première et cluster de Bergman [18] pour la seconde (Figure 12). Les agrégats de type Mackay et de type Bergman sont le résultat d'une succession de plusieurs couches atomiques à symétrie icosaédrique qui forment un volume de type sphérique avoisinant 10 Å de diamètre et contiennent respectivement 55 et 33 atomes. Ces clusters sont les deux agrégats les plus fréquemment rencontrés dans les quasicristaux de structure icosaédrique. Les clusters de Mackay ont une première couche qui est un icosaèdre centré (13 atomes), la seconde est un icosaèdre (12 atomes) et la troisième un icosidodécaèdre (30 atomes) (Figure 12). Les amas icosaédriques de Bergman ont une première couche qui est un icosaèdre centré (13 atomes) et une seconde qui est un dodécaèdre (20 atomes) (Figure 12).



**Figure 12 :** Quelques arrangements hiérarchiques d'agrégats élémentaires fréquemment utilisés pour décrire les quasicristaux icosaédriques. Le cluster de Bergman (a), le cluster de Mackay (b).

#### II.1.4 Phases approximantes

Un approximant est une phase cristalline dont la structure à courte distance est proche de celle du quasicristal correspondant mais en revanche à longue distance une périodicité apparaît. Il s'agit donc de cristaux à grande maille. Ils ont été découverts dans des domaines de compositions voisins de ceux des quasicristaux, mais souvent dans des domaines de stabilité plus grands. Lors d'un recuit il arrive fréquemment que les quasicristaux se transforment en approximants.

Ces structures peuvent être décrites par la méthode de coupe décrite précédemment. Si la pente de la droite de coupe est un nombre rationnel, cette droite passe donc par d'autres nœuds du réseau. On peut définir le degré de similitude entre l'approximant et le quasicristal, la succession analogue de segments longs et courts traduit la proximité structurale à courte distance. Plus la valeur de la pente de la droite de coupe sera proche de celle définissant le quasicristal plus les deux structures seront proches et la maille sera grande.

Les approximants sont donc des composés cristallins dont la composition est proche de celle des quasicristaux et présentant des propriétés similaires à celles des quasicristaux mais qui pourtant sont des phases cristallisées au sens plus classique du terme. Ce sont des approximants, c'est à dire que les environnements locaux à courte distance de leur structure périodique sont très proches de la phase quasicristalline pure. L'analyse par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique à transmission permet de différencier le quasicristal et ses approximants.

## II.2 Etude du quasicristal AlCuFe et de ses phases approximantes.

Les quasicristaux sont des solides parfaitement organisés mais cependant dépourvus des symétries de translation habituelles. Plusieurs types de quasicristaux existent et certains d'entre eux, principalement constitués d'aluminium et de métaux de transition sont stables. Ils peuvent donc être produits à l'échelle industrielle. Les propriétés d'un de ces alliages, AlCuFe, sont présentées dans la suite de ce chapitre.

## II.2.1 Propriétés électriques

La résistivité des phases quasicristallines est étonnamment élevée, malgré le fait que ces phases soient constituées de métaux peu résistifs [19]. Ce ne sont cependant pas des matériaux isolants car leur conductivité ne s'annule pas à  $T=0K$  [20]. Les valeurs de résistivité diminuent avec la température ce qui est l'inverse de la loi de Matthiessen (Figure 13).

L'alliage quasicristallin AlCuFe présente une très faible conductivité électrique et contrairement aux matériaux cristallisés dans le premier sens du terme, l'absence de défauts structuraux tend à augmenter la résistivité [21]. Effectivement les électrons libres, dans le cas des quasicristaux, sont localisés sur des sites de faibles énergies et ne peuvent pas se propager librement dans la structure [22].

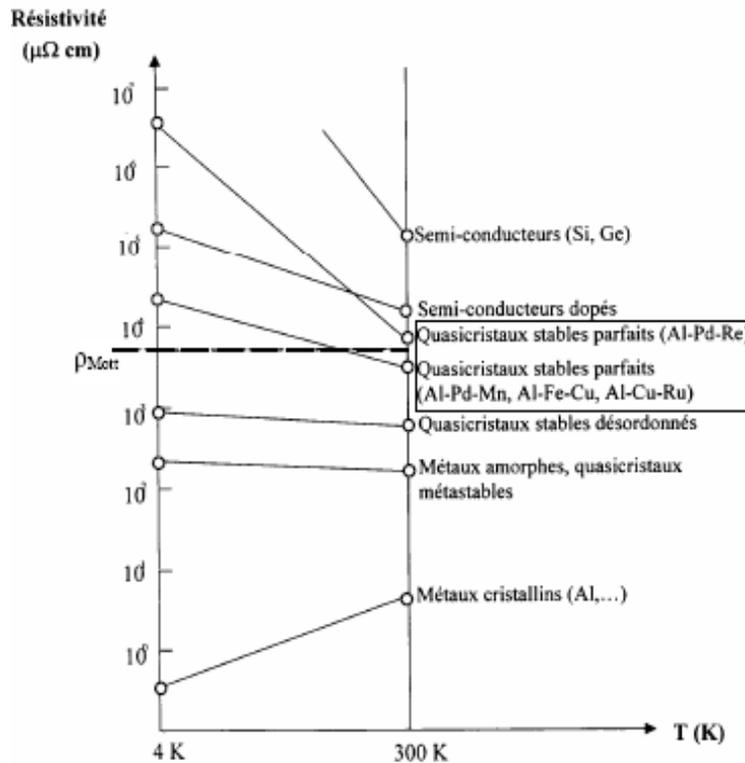


Figure 13 : Résistivités comparées de divers types de matériaux [19]

## II.2.2 Propriétés thermiques

Les quasicristaux conduisent mal la chaleur (conductivité thermique :  $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  [19]). La conductivité thermique augmente rapidement avec la température mais reste faible devant celle des métaux, même pour des températures élevées. Le quasicristal conduit mal la chaleur, les amas qui le constituent sont très rigides, ils vibrent sur eux même. Ils semblerait que le manque de liaison entre les amas limite la propagation des phonons ; cette mauvaise propagation des vibrations vecteur de chaleur fait du quasicristal un bon isolant thermique.

Mais leurs faibles températures de fusion ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ) ne leur permettent pas de rivaliser avec des revêtements déjà utilisés à haute et très haute température (zirconne yttrée).

Cependant une utilisation peut être envisagée dans certaines applications nécessitant une isolation thermique (turbines, réacteur, moteurs à explosion).

### II.2.3 Propriétés mécaniques

Les quasicristaux sont durs et fragiles à température ambiante. A des températures voisines de  $0.7 - 0.8 T_f$  [24],  $T_f$  étant la température de fusion ou de réaction péritectique, les quasicristaux présentent une certaine ductilité. On parle parfois de transition fragile-ductile [25]. Cette plasticité peut être assez importante pour qu'on parle de superplasticité, en effet, les déformations peuvent atteindre plusieurs dizaines de pourcents. Ce phénomène s'accompagne d'un processus d'adoucissement, la contrainte à imposer pour obtenir une déformation étant alors de plus en plus faible. Cette apparition de la ductilité trouve son explication par l'activation thermique du mouvement des dislocations [24] [25]. Ces alliages présentent également un faible coefficient de frottement vis-à-vis de l'acier, de l'aluminium et d'eux mêmes et une résistance à l'usure élevée [26]. Cette propriété serait liée à une répartition spéciale des électrons dans le maillage quasi-périodique.

Lors de l'exposition des quasicristaux à l'atmosphère, il se forme une couche d'oxyde native de quelques nanomètres d'épaisseur. Une possibilité est que l'ordre quasicristallin persiste jusqu'à l'extrême surface et qu'il existe un mode d'absorption organisé. Les tests de frottement et de mesure de tension superficielle exhibent non pas des propriétés de surface des oxydes mais des propriétés que l'on ne peut attribuer qu'à la présence du réseau quasicristallin sous-jacent [27][28]. Il a été démontré que la structure de la surface possède un ordre quasicristallin [29]. Les propriétés de frottement des quasicristaux sont détaillées dans le paragraphe III.3 de ce chapitre.

### II.2.4 Le système Al-Cu-Fe

L'alliage AlCuFe présente une phase quasicristalline. Cette phase a été découverte en 1987 par A.P. Tsai [13]. Sa structure est caractérisée par quinze axes de symétrie d'ordre deux, dix axes de symétrie d'ordre trois et six axes de symétrie d'ordre cinq. Ces éléments de symétrie et la présence de la symétrie pentagonale caractérisent le groupe ponctuel icosaédrique. Ce groupe ne fait pas partie des 32 groupes ponctuels compatibles avec la périodicité.

La température de fusion de cet alliage est de  $862^\circ\text{C}$ .

Dans le diagramme de phase ternaire établi à  $700^\circ\text{C}$  (Figure 14) [31], la phase icosaédrique  $i^*$  pure occupe un domaine triangulaire compris entre les compositions  $\text{Al}_{62.4}\text{Cu}_{24.4}\text{Fe}_{13.2}$ ,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$  et  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{10.6}$  [35]. A température ambiante, la région de la phase icosaédrique n'est large que d'environ 0,1 à 0,2% at. sur chaque élément de l'alliage autour de la composition nominale :  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ .

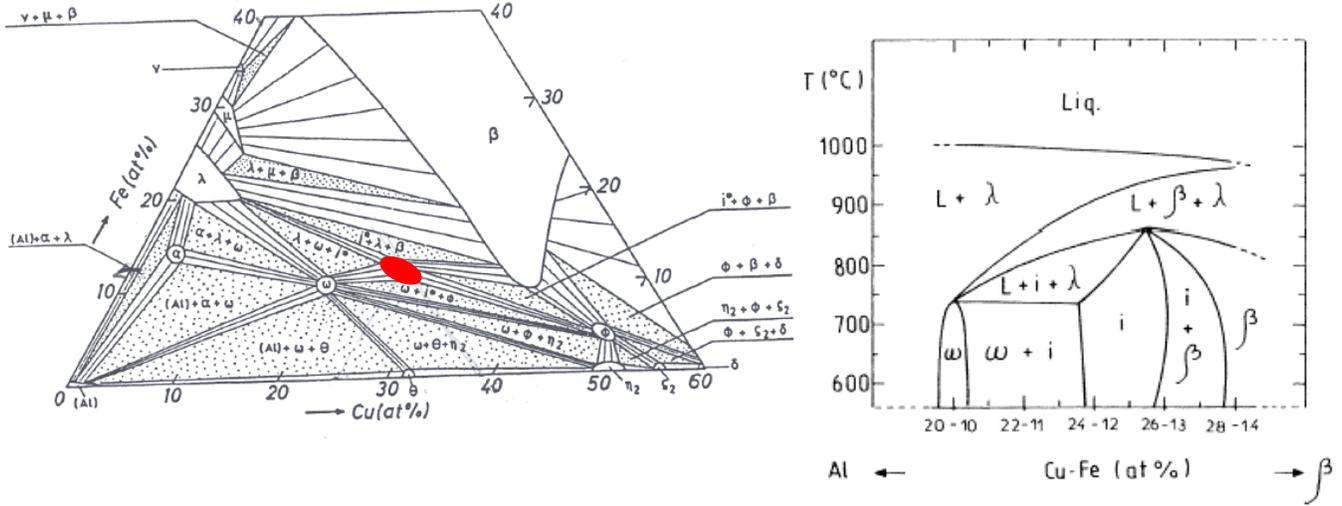


Figure 14 : Coin riche en aluminium du diagramme de phase AlCuFe à 700°C (a) [31] et pseudo diagramme binaire rapport Cu/Fe =2 (b)

Tableau 4 : Composition et paramètres de maille des phases cristallines proches de la phase icosaoédrique

Phase	Composition (% at.)	Structure et paramètre de maille en Angstrom	e/a	Ref
$\xi_2$ -Al <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub>	Al <sub>42,9</sub> Cu <sub>57,1</sub>	Monoclinique a=7,07, b= 4,08 c=10,01 $\beta=90,63^\circ$	1.86	[31]
$\Phi$ Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe <sub>4</sub>	Al <sub>47,6</sub> Cu <sub>47,6</sub> Fe <sub>4,8</sub>	P3m1, type $\lambda$ -Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> a=4,106 c=5,094	1.81	[31] [32]
$\lambda$ -Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub>	Al <sub>76,5</sub> Fe <sub>23,5</sub>	C2/m a=15,489 b=8,0831 c=12,476	1.81	[31] [32]
$\mu$ -Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	Al <sub>73</sub> Fe <sub>27</sub>	Cmcm a=7,675 b=6,403 c=4,203	1.66	[31] [32]
$\eta_2$ - AlCu	Al <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	Orthorhombique a= 6,90 b=4,08 c=9,89	2.0	[33]
$\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>66,7</sub> Cu <sub>33,3</sub>	I4/mcm a=6,063 c=4,872	2.33	[31] [32] [34]
$\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Al <sub>69,8</sub> Cu <sub>19,8</sub> Fe <sub>10,4</sub>	P4/mnc a=6,336 c=14,870	2.08	[31] [34]
$\alpha$ - Al <sub>23</sub> CuFe <sub>4</sub>	Al <sub>82,1</sub> Cu <sub>3,6</sub> Fe <sub>14,3</sub>	Cmc2 <sub>1</sub> type Al <sub>6</sub> Fe a=7,646 b=6,441 c=8,786	2.21	[31] [34]
$\beta$ -Al(Fe,Cu)	Al <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	Pm3m a=2,9 Type B <sub>2</sub> -CsCl a=2,9-3,1		[31] [32] [34]

Certaines phases cristallines entourent la phase icosaoédrique dans le diagramme de phase ternaire (voir Tableau 4) [27][36], ces phases seront fréquemment citées par la suite.

La composition de la phase B2 peut varier selon les auteurs ; certains auteurs citent même jusqu'à 4 compositions différentes :  $Al_{50}Cu_{35}Fe_{15}$ ,  $Al_{52,5}Cu_{37,5}Fe_{10}$ ,  $Al_{50}Cu_{40}Fe_{10}$  et  $Al_{55}Cu_{30}Fe_{15}$  [45]

On définit pour ces phases le rapport  $e/a$ , qui correspond aux concentrations électroniques, donné dans le Tableau 5.

Le rapport  $e/a$  correspond à la somme, sur tous les éléments, du nombre d'électrons de valence de chacun de ces éléments, pondérée par leur concentration atomique. L'aluminium contribue pour +3 électrons, le cuivre pour +1 électrons et le fer pour -2 électrons [27]. Pour la composition nominale de la phase icosaédrique  $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ ,  $e/a$  vaut 1.86  $e^-/at$ . On note qu'un écart de plus ou moins 0,06 – 0,07 fait sortir l'alliage du domaine de la quasicristallinité. Les alliages ayant une valeur de  $e/a$  proche de celle de la phase icosaédrique sont des approximants [30]. Quatre approximants ont été mis en évidence pour i-AlCuFe (voir Tableau 5). P2 est un approximant métastable. Les compositions de ces approximants sont proches de la composition nominale.

**Tableau 5 :** *Approximants de l'alliage icosaédrique [27]*

Phase	Composition (% at.)	Structure et paramètre de maille en angstrom	$e/a$	Ref
R-rhomboédrique	Entre $Al_{63,4}Cu_{25}Fe_{11,6}$ Et $Al_{61,6}Cu_{27}Fe_{12,4}$	R3m Petite maille $a=32,14$ et $a=36^\circ$ Grande maile $a= 37,85$ et $a =90,63^\circ$	1,92	[33] [19][37] [38] [39] [40]
O-orthorhombique	$Al_{60,3}Cu_{30}Fe_{9,7}$	Immm $a=32,16$ $b=116,34$ $c=19,85$	1,92	[41]
P1-pentagonale	$Al_{63,6}Cu_{24,5}Fe_{11,9}$	5m empilement périodique selon $A5 =52,31$	1,92	[39]
P2-pentagonale		Empilement périodique selon $A5 =84,5$		[42] [43] [44]

Ces différentes phases se différencient en diffraction des rayons X par un éclatement des pics de Bragg aux bas angles.

### **III) Présentation des procédés**

#### **III.1 Principe de la projection thermique**

Le plasma ou "quatrième état de la matière", est un milieu ionisé, c'est-à-dire constitué d'un mélange d'ions, d'électrons et d'espèces neutres, excitées ou non. Le plasma est produit par l'ionisation d'argon éventuellement mélangé avec de l'hydrogène ou de l'hélium.

Le produit à déposer est injecté sous forme de poudre dans ce plasma. La poudre est portée par un gaz neutre. Les particules sont accélérées, fondent et sont projetées à des vitesses élevées où elles s'étalent et se refroidissent rapidement.

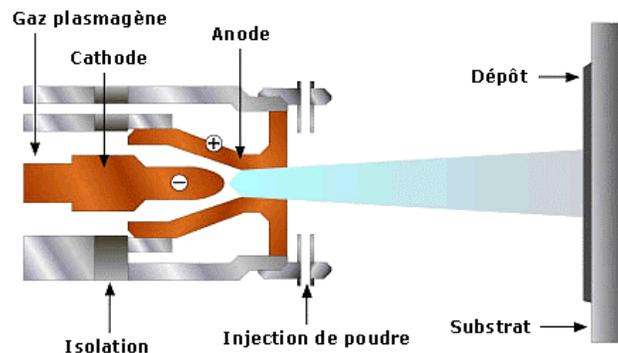
De nombreux paramètres entrent en jeu. Les plus importants sont sans doute la taille et la distribution de taille des particules de la poudre ainsi que la "fusibilité" des particules. Une taille de

particules d'environ 40  $\mu\text{m}$  est généralement considérée comme souhaitable ; pour une distribution centrée sur cette valeur, les particules plus petites risquent de se volatiliser et les particules plus grosses ne fondront qu'en surface ce qui donnera des inclusions dans le dépôt [46].

La température des particules et leurs vitesses sont donc deux paramètres importants pour l'obtention d'un dépôt de bonne qualité.

### Principe de fonctionnement du chalumeau

La torche plasma est un appareil dans lequel on force un gaz à passer au travers d'un arc électrique étranglé, créé par une décharge haute fréquence, établi entre deux électrodes : une cathode conique et une anode constituant la buse. L'anode cylindrique est évidée au centre pour recevoir la cathode et servir de tuyère d'éjection à la colonne plasma. Le gaz injecté autour de la cathode, traverse l'arc électrique où il est ionisé et est ensuite propulsé par la tuyère cathodique sous l'état de plasma. Les gaz utilisés traditionnellement sont l'argon, l'hydrogène, l'hélium et l'azote. Suite à la température élevée du gaz (jusqu'à plus de 20000°C), il se produit un accroissement de volume important du gaz, celui-ci sort à grande vitesse de la buse. La matière du revêtement sous forme pulvérulente est injectée dans le plasma à l'aide d'un gaz porteur. Les particules sont fondues et déposées sur le matériau de base ayant subi préalablement un traitement (sablage....)



**Figure 15 :** Schéma de principe de la projection thermique à la torche à plasma d'arc soufflé

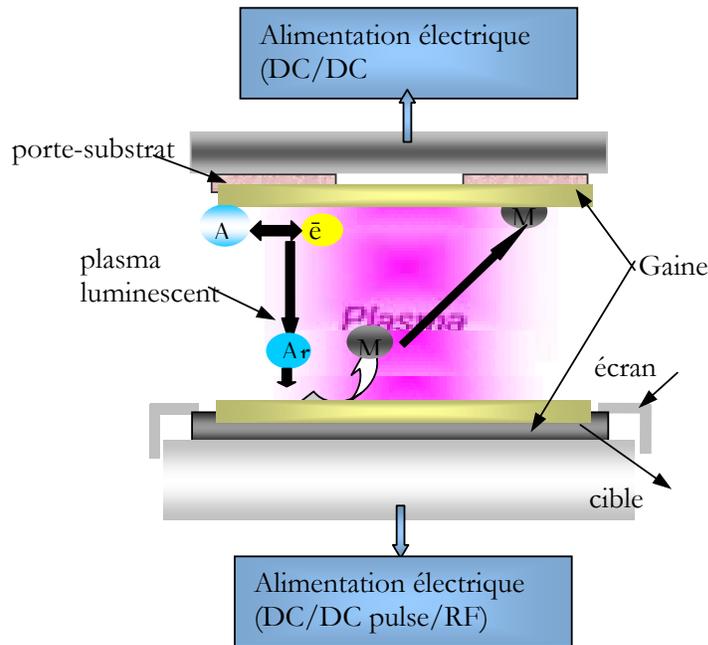
### Principe de l'allumage du plasma

Dans le procédé plasma, une pré-ionisation d'un courant d'argon est réalisée au moyen d'impulsions de haute tension électrique de forme sinusoïdale permettant l'allumage. Ainsi l'argon électriquement conducteur crée une liaison électrique entre l'anode et la cathode. Une tension continue est appliquée entre ces pôles pour maintenir le plasma formé. La pré-ionisation de l'argon permet d'allumer un arc électrique de courant continu. Pour l'allumage de l'arc, de l'argon pur, facilement ionisable, est souvent utilisé. Une fois le chalumeau plasma allumé, le débit de gaz, ainsi que l'intensité du courant peuvent être modifiés, un autre gaz peut être ajouté afin d'influencer la température et la vitesse du jet.

## **III.2 Principe de la pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique est une des variantes des procédés de dépôt sous vide. Le plasma est considéré comme une source d'énergie et de matière permettant de réaliser toutes sortes de dépôts

minces (métaux, alliages, céramiques) sur différents matériaux. À partir d'une cible, soumise à l'action d'un bombardement de particules énergétiques (en général des ions  $\text{Ar}^+$ ) on dépose sur un substrat les atomes du matériau constituant la cible. Les ions sont obtenus par une décharge entre deux électrodes. Le plasma luminescent créé est « auto-entretenu » par le fait que les électrons secondaires issus de la collision entre les ions ( $\text{Ar}^+$ ) et les atomes du matériau pulvérisé entretiennent le processus d'ionisation des atomes d'argon, et donc le plasma, de manière continue. Le principe de ce processus de pulvérisation cathodique est schématisé sur la Figure 16

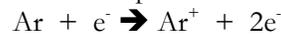


**Figure 16 :** Schématisation de l'intérieur d'une enceinte de dépôt sous vide

Les différentes étapes du procédé de pulvérisation cathodique sont les suivantes :

L'enceinte de pulvérisation est maintenue sous vide secondaire ( $\sim 10^{-4}$  à  $10^{-5}$  Pa) grâce au système de pompage

- Le gaz neutre (Argon) est introduit dans la chambre jusqu'à obtenir une pression de travail comprise entre 0,2 et 10 Pa
- Lorsqu'on applique un champ électrique entre les deux électrodes, les électrons naturellement présents sont accélérés et, dans leurs parcours, peuvent rencontrer des molécules ou atomes de gaz et les ioniser par collisions inélastiques



Les électrons secondaires produits sont ensuite accélérés et produiront de nouvelles ionisations.

- Les ions positifs, sous l'effet de la différence de potentiel entre la cathode (cible) et les parois de l'enceinte, vont percuter la cible et y arracher des atomes et des électrons.
- Une pièce placée sur le porte-substrats se couvre progressivement d'une couche du même matériau que la cible. Ce dépôt provient de la condensation d'atomes expulsés de la cible.

La cathode est constituée par le matériau à déposer et les pièces à revêtir sont disposées en face à une distance de quelques centimètres sur un porte-substrats alimenté par un générateur ou isolé électriquement ou relié à la masse. La décharge électrique est amorcée par l'application d'une tension négative à la cathode en présence d'argon dont la pression est maintenue dans le réacteur à une valeur qui peut être comprise entre 0,2 et 10 Pa.

La pulvérisation cathodique magnétron consiste à superposer un champ magnétique, au voisinage de la cathode, perpendiculaire au champ électrique. Le confinement des électrons peut être réalisé à l'aide d'aimants permanents convenablement assemblés derrière la cible (matériau à pulvériser) et ainsi augmenter la densité du plasma au voisinage de celle-ci. Dans ces conditions les trajectoires électroniques sont hélicoïdales, leurs longueurs sont très fortement allongées ce qui augmente considérablement la probabilité de collisions et donc la probabilité d'ionisation. Ce principe appliqué à des cibles non magnétiques permet de multiplier la vitesse de pulvérisation par un facteur qui peut atteindre 50 par rapport au procédé diode DC.

### **III.3 Obtention de dépôts quasicristallins par projection thermique**

La projection thermique est particulièrement adaptée pour l'obtention de dépôts constitués de phases quasicristallines. La grande vitesse de refroidissement des particules lors de leur impact sur le substrat est une condition souvent nécessaire à l'obtention de la phase quasicristalline. La projection thermique est un procédé similaire à la solidification rapide, qui est une des techniques d'obtention des quasicristaux. De plus la projection s'effectue à des températures élevées et la flamme (ou le plasma) communiquent aux particules des vitesses assez élevées : ces deux phénomènes conduisent à un comportement super plastique du quasicristal et cela permet ainsi de contourner sa fragilité. Le quasicristal le plus étudié est  $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$  (phase icosaédrique) car il est stable thermodynamiquement.

Les techniques de projection couramment utilisées sont la projection à la torche à plasma d'arc soufflé (APS : atmospheric plasma spraying) et la flamme supersonique (HVOF : High Velocity Oxygen Fuel).

Quel que soit le procédé utilisé, les revêtements obtenus sont des matériaux composites, comprenant la phase quasicristalline icosaédrique  $i-AlCuFe$  mais également une phase cubique parasite  $\beta-Al_{50}(Cu,Fe)_{50}$ , des oxydes et de la porosité [47][48][49][50]. La phase  $\lambda-Al_{13}Fe_4$  a également été observée [51].

La projection thermique par torche à plasma est le procédé permettant d'avoir le plus grand pourcentage de phase icosaédrique dans le dépôt [52]. Les dépôts obtenus par APS sont formés de couches de particules déformées, ils présentent une structure lamellaire. Les défauts les plus souvent observés sont : un taux de porosité élevé, la présence de fissures, ou encore de particules partiellement fondues [53] [50]

Lors de la projection, l'évaporation préférentielle de l'aluminium déplace la composition chimique de la phase quasicristalline vers celle de la phase  $\beta$ . L'apparition de cette phase peut aussi avoir comme origine l'oxydation de la phase quasicristalline. Des lamelles d'oxydes ont été observées sur certains revêtements réalisés par HVOF, ces lamelles ne sont pas composées d'oxyde d'aluminium mais bien d'un oxyde de l'alliage quasicristallin [54]. Le même résultat a été obtenu par projection à la torche à plasma d'arc soufflé [51]. L'oxydation de l'alliage quasicristallin a été observée par différentes équipes [55] [56] [15].

Les paramètres de dépôt sont donc extrêmement importants, la granulométrie de la poudre utilisée joue un rôle dans la conservation de la phase quasicristalline et sur la structure du revêtement. D.J.

Sordelet *et al.* [51] ont montré qu'une poudre fine permet d'obtenir un revêtement peu poreux, mais qu'une poudre plus grosse favorisait la présence de la phase icosaédrique. Si les particules sont trop petites elles seront surchauffées et on assistera à une vaporisation de l'aluminium. Le pourcentage de quasicristaux contenu dans le dépôt sera alors assez faible : la composition chimique est modifiée ce qui entraîne généralement un changement de phase. Ce changement de phase, dû à une différence entre la composition initiale de la poudre projetée et celle du dépôt obtenu, est observé par l'équipe de E. Fleury [50]. Si la poudre est de taille adaptée la phase quasicristalline contenue dans le dépôt sera plus importante.

Les paramètres de projection sont nombreux : certains sont contrôlés par l'opérateur (composition des gaz, intensité du courant) et d'autres ne sont pas forcément maîtrisables (efficacité du refroidissement, usure des électrodes)

Selon Fleury *et al.* [50], l'augmentation de l'intensité du courant minimise le taux de particules infondues et augmente la vitesse des particules en vol, ce qui permet une meilleure déformation de la poudre, et ainsi une meilleure adhérence entre les gouttelettes écrasées et une porosité faible. En plus de l'intensité du courant, un autre facteur joue aussi sur le pourcentage de porosité présente dans le dépôt : le débit de la poudre. Tout comme le courant, si le débit de poudre augmente, la porosité diminue (la charge par passe augmente) dans certaines plages. Par contre, la nature du prétraitement thermique (préchauffage du substrat) effectué sur le substrat et la distance entre le substrat et le pistolet n'ont aucune influence sur le taux de porosité du dépôt.

Le rapport  $i/\beta$  dépend de l'épaisseur du dépôt, de la vitesse de déplacement de la torche, de la distance entre la torche et le substrat. Ces paramètres peuvent affecter la vitesse de refroidissement des particules.

La température du dépôt augmente avec le nombre de passes et diminue avec la vitesse de déplacement de la torche et avec la distance entre la torche et le substrat. Même si après une ou deux passes le rapport  $i/\beta$  est élevé, l'augmentation de la température va avoir le même effet qu'un recuit : la phase icosaédrique va se transformer en phase  $\beta$ . Cette transformation de phase est encore plus marquée si les températures sont très élevées car se rajoutera à cet effet une vaporisation de l'aluminium [50].

Si la perte d'aluminium est minime, un recuit adapté permet totalement de transformer la phase  $\beta$  au profit de la phase icosaédrique. Ceci a comme conséquence d'augmenter la dureté, de diminuer la porosité et d'améliorer la résistance à l'abrasion [57]. Par contre, le coefficient de frottement, correspondant au rapport entre la force tangentielle mesurée et la force normale appliquée lors d'un essai de frottement, est plus élevé. Cela est attribué à l'usure plus importante du frotteur provoquant la présence de débris venant modifier le frottement.

Certains auteurs ont rajouté un élément plus ductile à la phase quasicristalline afin de diminuer l'usure. Les phases quasicristallines présentent une faible résistance à la rupture, ce qui limite leur utilisation dans un environnement tribologiquement agressif. Une faible résistance à la rupture implique un taux d'usure du revêtement élevé. Cependant d'autres matériaux, comme le carbure de tungstène, présentant les mêmes caractéristiques, sont utilisés pour des applications anti-frottement. L'ajout d'une phase ductile, de type Co ou Ni, a permis de limiter la fragilité des dépôts et d'améliorer certaines propriétés tribologiques. La même démarche a été adoptée par Sordelet *et al.* [58], la phase  $\text{Fe}_{68}\text{Al}_{30}\text{Cr}_2 + 0.1\%$  de B (notée FeAl) a été ajoutée à la poudre quasicristalline. L'ajout de seulement 1% de cette phase ductile a permis de réduire l'usure de plus de 50%. Cette diminution de l'usure s'explique par un changement de comportement lors du contact, l'ajout de FeAl permet une transition du mode d'usure. Généralement l'usure abrasive est plus marquée lorsque le mode d'usure prédominant est lié à la présence de ruptures fragiles. Une déformation plastique ou une rupture ductile entraînent une usure plus faible. Des duretés élevées permettent de réduire l'usure abrasive par déformation plastique alors que lorsque l'usure se fait par rupture fragile, l'augmentation de la ténacité a pour conséquence la diminution de l'usure.

L'observation de traces d'usure des revêtements contenant 1% de FeAl ne présente pas de signe de rupture fragile. L'ajout de FeAl a donc permis la transition entre les deux modes de ruptures. Cependant une ténacité élevée et une valeur de dureté élevée ne suffisent pas à assurer une faible usure, la cohésion du revêtement est aussi un paramètre important. Une mauvaise cohésion, un caractère fragile et une faible ténacité des revêtements quasicristallins impliquent la formation d'un troisième corps lors du frottement. Cette formation de débris a pour conséquence une usure dite abrasive. Plusieurs équipes ont constaté que le bon comportement tribologique de ces alliages quasicristallins était dépendant de la formation de débris : si des débris sont présents, le coefficient de frottement est alors beaucoup plus élevé [26][59][60]. Les débris observés sont généralement des oxydes d'aluminium ou de fer. Un revêtement doit donc présenter une dureté élevée pour augmenter la résistance à l'usure abrasive par déformation plastique tout en préservant une ténacité suffisante pour éviter la transition du mode d'usure (usure par déformation plastique/usure par rupture fragile)

L'ajout de FeAl a également été étudié par R.P. Matthews *et al.* [61] : ils n'observent aucun effet sur l'usure ; le taux d'usure d'un revêtement d'AlCuFe pur est identique à celui d'un revêtement contenant 1% de FeAl.

Le choix de cette phase ductile n'est pas unique : T. Shao *et al.* ont entrepris d'étudier l'effet de l'étain sur les propriétés tribologiques des quasicristaux Al-Cu-Fe [53]. L'étain a été choisi car cet élément n'est pas miscible avec l'aluminium. Le pourcentage de Sn était compris entre 12% et 30% pour la poudre projetée. En raison de la faible dureté de l'étain, la dureté du dépôt obtenu diminue linéairement avec le pourcentage de Sn introduit : l'ajout de 10% en volume de Sn dans la poudre entraîne une diminution de la dureté de 20%. Cet ajout a aussi un effet sur le coefficient de frottement : la valeur de celui-ci est plus élevée pour un dépôt contenant du Sn que pour un dépôt composé de quasicristaux seuls. Lors d'un test de frottement le coefficient de frottement du dépôt contenant du Sn augmente rapidement mais reste stable dans la suite du test, ce qui n'est pas le cas pour un dépôt composé de quasicristaux.

Cependant il a aussi été constaté que la quantité de débris occasionnés lors d'un test de frottement diminue pour un dépôt contenant du Sn : en effet, cet ajout permet d'augmenter la résistance à la rupture du matériau et donc de modifier son comportement mécanique. La diminution de la quantité de débris peut aussi être due à la formation d'un film sur la contre pièce [38]. On peut citer également A. Reimann et E. Lugscheider qui ont élaboré des revêtements par l'ajout d'un alliage CuAl, résultant en une baisse du coefficient de frottement des dépôts [62].

### **III.4 Obtention de films quasicristallins par PVD**

Les techniques d'élaboration par PVD, physical vapour deposition, sont très utilisées pour l'obtention de films à base d'alliages complexes. Ce procédé regroupe entre autre l'évaporation thermique ou encore la pulvérisation cathodique. Le principe consiste à condenser sur un substrat des atomes issus d'une ou plusieurs sources (cibles). Les dépôts obtenus par PVD sont relativement denses et peuvent présenter de bonnes propriétés pour des applications tribologiques. Cependant, il est souvent nécessaire d'effectuer un traitement thermique pour obtenir les phases recherchées.

L'obtention de la phase quasicristalline en PVD est extrêmement difficile. Les études montrent qu'avec un système classique de pulvérisation cathodique et sans traitement thermique, les films sont majoritairement amorphes [63] [64] [65].

Trois méthodes sont couramment utilisées pour obtenir un dépôt mince de la phase i-AlCuFe. Dans le premier cas la cible utilisée à la composition désirée [63] [64]; une autre possibilité est l'évaporation simultanée de sources multiples, une pour chaque élément, et enfin la troisième

possibilité est de réaliser un dépôt multicouche, composé de couche de chaque élément et de lui faire subir un traitement thermique [66]. Cette dernière méthode présente un avantage en ceci que les cibles contenant les éléments purs ne sont pas utilisées en même temps, ce qui évite la contamination d'une cible par une autre. Le seul paramètre à déterminer est le temps de dépôt pour obtenir la composition souhaitée.

Selon M. Cekada [65], différentes séquences peuvent être utilisées, par exemple Al/Cu/Fe/Cu/Al. Pour cette séquence un recuit à 350°C est insuffisant pour obtenir la phase quasicristalline et on obtient la phase AlCu<sub>3</sub>. Si cette température augmente, la phase β devient observable. A 550°C l'analyse par diffraction des rayons X met en évidence un pic à 44,8°, ce qui pourrait correspondre à la phase quasicristalline. La dureté mesurée (680HV) est cependant inférieure à celle de la phase quasicristalline (860HV). Une mesure de résistivité électrique montre aussi que le dépôt devient de moins en moins conducteur quand la température de recuit augmente, propriété attribuable à la présence de la phase quasicristalline.

Selon Y. Ding *et al* [67], la solution retenue pour effectuer le dépôt est l'utilisation d'une cible unique, la composition de celle-ci ne doit pas être la composition nominale de la phase icosaédrique car il y a une différence entre les vitesses de dépôt pour les différents éléments. Une composition peut être la suivante : 65,0% à 63,0% d'aluminium, 20,0% à 15,5% de cuivre, et de 15,0% à 21,0% pour le fer. Ils utilisent contenant trois intermétalliques qui sont Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, Al<sub>23</sub>CuFe<sub>4</sub>, Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> et des phases riches en cuivre. Après la réalisation du film, la phase quasicristalline n'est pas observée, un traitement thermique permet de cristalliser le film initialement amorphe. Le coefficient de frottement μ mesuré pour le film amorphe est du même ordre de grandeur que celui d'un dépôt TiN mesuré dans les mêmes conditions. Après un recuit à 550 °C pendant 1 h, la phase icosaédrique est présente dans le film et μ décroît d'environ 20 %.

Les auteurs s'accordent à dire que les propriétés sont améliorées lorsque que le taux de phase quasicristalline augmente suite à un recuit post-dépôt. Pour un dépôt similaire, L. Fehrenbacher et al. [68] ont également mesuré une diminution du coefficient de frottement après un recuit d'une heure à 500 °C. Là encore, l'amélioration est attribuée à la présence de la phase icosaédrique.

D'autres films intermétalliques ont été élaborés à partir d'autre cibles réalisées à partir d'un mélange homogène de poudres et compacté à chaud sous atmosphère neutre Al<sub>84</sub>Cu<sub>3,5</sub>Fe<sub>6</sub>Cr<sub>6,5</sub> et Al<sub>77</sub>Cu<sub>7,5</sub>Fe<sub>8</sub>Cr<sub>7,5</sub> [69]. L'analyse DRX montre que le film est composé de l'approximant décagonal et d'un oxyde de nature indéterminé, mais qui serait λ, η ou δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [69].

## **IV) Conclusion**

L'alliage i-AlCuFe est peu onéreux à réaliser et possède des propriétés physiques intéressantes pour l'application envisagée. Il semble ressortir de cette étude bibliographique qu'il est important de conserver la phase quasicristalline lors de l'élaboration des revêtements par APS ou par PVD. L'élaboration de films minces présentant la phase quasicristalline semble être difficile sans traitement thermique. Cette étape doit cependant être éliminée pour des soucis d'industrialisation.

Après cette introduction, qui présente le contexte du projet et ses objectifs et des données utiles sur les quasicristaux, nous nous sommes attachés à contrôler dans la suite de l'étude la conservation (pour les revêtements APS) ou la présence (pour les films minces) de la phase quasicristalline.

## Références

- [1] D.Pichon “ *Future évolution des motorisations dans l'automobile* ”, Les technologies de l'IFP, Future évolution des motorisations dans l'automobile, 2004
- [2] J.M. Bordes “ *Développement Matériaux et Procédés pour moteur a combustion interne : application aux segments, pistons et chemises* ”, 7ième colloque industriel CIMATS 7ième édition 2004
- [3] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, “ *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry* ” Phys. Rev. Lett.53, 1951, 1984,.
- [4] J. Keller, “ *Etude de l'endommagement tribologique des chemises de moteur Diesel poids lourds et optimisation des matériaux et états de surface* ”, Thèse Ecole Centrale de Lyon, 2006
- [5] P. Blau, “ *ASM Handbook,*” Vol. 18, p. 16, ASM International, 1992.
- [6] M. Boulais Monin, “ *Etude paramétrique et caractérisation de matériaux obtenus par projection thermique : application à l'évolution des moteurs d'automobiles* ”, Thèse LERMPS, 1998
- [7] M. Boulas, V. Fervel, C. Coddet, B. Normand “ *Revêtement cylindre moteur : Tribologie du système segment-chemise* ”, rapport interne
- [8] H.Kato, M. Takama, Y. Iwai, K. Wahida, Y. Sasaki, “ *Wear and mechanical properties of sintered copper–tin composites containing graphite or molybdenum disulfide*” Wear 255, 573 – 578; 2003,
- [9] B. Hwang, J. Ahn, S. Lee, “ *Microstructure and wear resistance of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–8wt.%TiO<sub>2</sub> coatings plasma-sprayed with nanopowders*”, Surface and coatings technology, Vol 201, Issues3-4, 1309-1315, 2006
- [10] L.C. Pauling, “ *Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals*” Nature Vol. 317, pp 512-514, 1985
- [11] P. Sainfort, B. Dubost et A. Dubus, “ *Précipitation de « quasi-cristaux » par décomposition de solutions solides du système Al-Li-Cu-Mg* » Compte Rendus de l'Académie des Sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre, Vol.301, N° 10, 689-692, 1985
- [12] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, “ *A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system* », Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26, N° 9, L1505-L1507, 1987
- [13] A.P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama et T. Masumoto, “ *New icosahedral alloys with superlattice order in the Al-Pd-Mn system prepared by rapid solidification*”, Philosophical Magazine Letters, Vol.61, N° 1, 9-14, 1990

- [14] R. Penrose, “*The role of aesthetics in pure and applied research*”, Bull. Inst Math Appl. Vol. 10, N° 7-8, 266-271, 1974..
- [15] G. Bonhomme, “*Oxydation des quasicristaux pour application industrielle*”, Thèse INPL, 2003
- [16] J.W. Cahn, D. Shechtman et D. Gratias, “*Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals*”, J. Mater. Res., Vol. 1, 13-26, 1986
- [17] A.L. Mackay, “*A dense non-crystallographic packing of equal spheres*” Acta Crystallographica, Vol 15, N° 9, 916-918, 1962
- [18] G. Bergman, L.T. Waugh and L. Pauling, “*The crystal structure of the metallic phase Mg<sub>32</sub>(Al, Zn)<sub>49</sub>*”, Acta Crystallographica, Vol 10, N° 4, 254-259, 1957
- [19] C. Janot, J.M. Dubois “*Les quasicristaux, matières à paradoxes*”, EDP Sciences, 1998
- [20] F. Triozon and D. Mayou, “*Conduction mechanisms and metal-insulator transition in quasi-crystals*”, Materials Science and Engineering A, Vol. 294-296, 15, 496-499, 2000
- [21] R. Haberkern, K. Khedhri, C. Madel and P. Häussler, “*Electronic transport properties of quasicrystalline thin films*”, Materials Science and Engineering A, Vol. 294-296, 475-480, 2000
- [22] G. Trambly de Laissardière, D. Mayou, “*Conditions on the occurrence of magnetic moments in quasicrystals and related phases*”, Materials Science and Engineering A, Vol. 294-296, 621, 2000
- [23] N. Beauclair Air et Cosmos/Aviation International 1619 43, 1997
- [24] M. Feuerbacher, C. Metzmacher, M. Wollgarten, K. Urban, B. Baufeld, M. Bartsch and U. Messerschmidt, “*Dislocations and plastic deformation of quasicrystals*”, Materials Science and Engineering A, Vol. 226-228, 943-949, 1997,
- [25] E. Giacometti, N. Baluc and J. Bonneville, “*Creep behaviour of icosahedral Al-Cu-Fe*”, Materials Science and Engineering A, Vol. 294-296, 777-780, 2000,
- [26] J. von Stebut, C. Strobel and J.M. Dubois, “*Friction response and brittleness of polycrystalline AlCuFe icosahedral quasicrystals*”, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International conference on quasicrystal edited by C. Janot and R. Mosseri, 704, World Scientific Singapore, 1995,
- [27] N. Bonasso, “*Mise au point d'un procédé d'élaboration de films minces quasicristallins Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub>. Cinétique des changements de phases du mélange métallique amorphe*”, Thèse de l'INPL, 2002
- [28] J. S. Ko, A. J. Gellman, T. A. Lograsso, C. J. Jenks and P. A. Thiel, “*Friction between single-grain Al<sub>70</sub>Pd<sub>21</sub>Mn<sub>9</sub> quasicrystal surfaces*”, Surface Science, Vol 423, Issues 2-3, 243-255 ,1999,
- [29] T. Cai, F. Shi, Z. Shen, M. Gierer, A. I. Goldman, M. J. Kramer, C. J. Jenks, T. A. Lograsso, D. W. Delaney, P. A. Thiel and M. A. Van Hove, “*Structural aspects of the fivefold quasicrystalline Al-Cu-Fe surface from STM and dynamical LEED studies*”, Surface Science, Vol 495, Issues 1-2, 19-34, 2001,

- [30] A. Inoue, A.P. Tsai, T. Masumoto, “*Stable decagonal and icosahedral quasicrystals*”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 117-118, Part 2, 1, 824-827, 1990,
- [31] F. Faudot, “*The Al-Cu-Fe phase diagram: Aluminium-rich corner and icosahedral region*” Annales de Chimie, Science de Matériaux, Vol. 18, N° 7, 445-456, 1993
- [32] F.W. Gayle, A.j. Shapiro, F.S. Biancaniello, W.J. Boettinger, Metallurgical Transactions A , 2409, 1992,
- [33] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Hamerlin, A. Quivy, P.A. Bancel, “*The phase diagram and structures of the ternary AlCuFe system in the vicinity of the icosahedral region*”, J.Non-Crystalline Solids, 153-154, 1993
- [34] B. Legendre, M. Hamerlin, “*Ternary Alloys*” Ed. by G. Petrov and G. Effenberg, Vol. 4, 475-489, 1991
- [35] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivy and P. A. Bancel, “*The phase diagram and structures of the ternary AlCuFe system in the vicinity of the icosahedral region*”, Journal of Non-Crystalline Solids, Volumes 153-154, 482-488, 1993
- [36] E. H.-Saarivirta, “*Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review*”, Journal of Alloys and Compounds, Vol 363, Issues 1-2, 154-178, 2004,
- [37] C.Janot, M.Audier, M. De Boissieu, J.M. Dubois, “*Al-Cu-Fe quasi-crystals : Low-temperature instability via a modulation mechanism* ” Europhysics Letters, Vol. 14, N° 4, 355-360,1991
- [38] N. Menguy, M.Audier, P. Guyot, M. De Boissieu, “*Transition de phases réversible icosahédrique - rhomboédrique de l'alliage Al<sub>63,5</sub>Fe<sub>12,5</sub>Cu<sub>24</sub>*”, J. Phys. IV 4 C3, 169, 1994,
- [39] P.A. Bancel, “*Phason-induced transformations of icosahedral Al-Cu-Fe* ” Philosophical Magazine Letters, Vol. 67, N° 1, 43-49, 1993,
- [40] M.Audier,Y. Bréchet, M. De Boissieu, P. Guyot, C. Janot, J.M. Dubois, “*Perfect and modulated quasicrystals in the system Al-Fe-Cu* ” Philosophical Magazine B, Vol. 63, N° 6, 1375-1393, 1991
- [41] M. Cornier-Quiquandon, A. Quivy, S. Lefebve, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz, D. Gratias, “*Neutron-diffraction study of icosahedral Al-Cu-Fe single quasicrystals* ” Physical Review B: Condensed Mater., Vol. 44, N° 5, 2071-2084, 1991
- [42] N. Menguy, M. Audier, P. Guyot, M. Vacher, “*Pentagonal phases a a transient state of the reversible icosahedral-rhombohedral transformation in Al-Fe-Cu*” Philosophical Magazine B. Physics of condensed matter. Structural, electronic, optical and magnetic properties, Vol. 68, N° 5, 595-606, 1993
- [43] M. Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, F. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessière, Y. Calvayrac, “*Quasicrystal and approximant structures in the Al-Cu-Fe system* ” Journal of Physics. Condensed Matter, Vol. 8, N° 15, 2487-2512, 1996
- [44] A. Quivy, M. Quiquandon, Y. Calvayrac, , F. Faudot, D. Gratias, C. Berger, R.A. Brand, V. Simonet, F. Hippert, “*A cubic approximant of the icosahedral phase in the (Al-Si)-Cu-Fe system* ” Journal of Physics. Condensed Matter., Vol. 8, N° 23, 4223-423, 1996

- [45] C. Dong, L.M. Zhang, E. Belin-Ferré, P. Brunet and J.M. Dubois, "*Surface properties of the B2-based approximants in relation to quasicrystals*", Materials Science and Engineering A, Vol 304-306, 72-177, 2001,
- [46] A. Proner, "*Revêtements par projection thermique*" Techniques de l'ingénieur, 645-1 - 645-20, 1999
- [47] D.J. Sordelet et M.F. Besser, "*Particle size effects on chemistry and structure of Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma sprayed coatings*" pp 419-428 of "Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems", Ed. C.C. Berndt, Pub. ASM International, Materials Park, OH-USA, 1996
- [48] D.J. Sordelet, M.F. Besser et M.J. Kramer, "*Thermal spray quasicrystalline coatings Part 1: Relationships among processing phase structure and splat morphology*" pp 467-472 of "Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century" Ed. C. Coddet, Pub. ASM international, Materials Park, OH-USA, 1998
- [49] J.M. Dubois, P. Brunet et E. Belin-Ferré, dans "*Quasicrystals : Current topics*", eds. E. Belin-Ferré, C. Berger, M. Quiquandon et A. Sadoc, World Scientific, Singapore, 498, 2000.
- [50] E. Fleury, S.M. Lee, W.T. Kim et D.H. Kim, "*Effects of air plasma spraying parameters on the Al±Cu±Fe quasicrystalline coating layer*", J. Non-Cryst. Sol. 278, 194, 2000,
- [51] D.J. Sordelet, M.J. Kramer, O. Unal, "*Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al-Cu-Fe quasi-crystalline plasma-sprayed coatings*" Journal of Thermal spray technology, Vol. 4, N° 3, 235-244, 1995
- [52] S.M. Lee, E. Fleury, J.S. Kim, Y.D. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim, H.S. Ahn, "*Possible industrial applications of Al-based quasicrystals: Plasma thermal spraying vs. HVOF*" Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol 643, K15.2.1- K15.2.12, 2001
- [53] T. Shao, X. Cao, E. Fleury, D.H. Kim, M. Hua, D. Se, "*Surface properties of the B2-based approximants in relation to quasicrystals*", Journal of Non-Crystalline Solids Vol 334 335, 466–470, 2004,
- [54] E. H.-Saarivirta, E. Turunen, M. Kallio, "*Influence of Cr alloying on the microstructure of thermal sprayed quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings*", Intermetallics, Vol 11, 879-891; 2003
- [55] S.S. Kang et J.M. Dubois, "*Influence of the annealing atmosphere on the formation of Al-Cu-Fe quasicrystals*" Journal of Materials Research, Vol 10, N° 5, 1071-1074, 1995
- [56] D.J. Sordelet, L.A. Gunderman et M.F. Besser, dans "New Horizons in Quasicrystals : Research and Applications", eds A.I. Goldman, D.J. Sordelet, P.A. Thiel et J.M. Dubois, World Scientific, Singapore, 296, 1997
- [57] S. De Palo, S. Usmani, S. Sampath, D.J. Sordelet et M. Besser, "*Friction and wear behavior of thermally sprayed Al-Cu-Fe quasicrystal coatings*" "Thermal spray : A United Forum for Scientific and Technological Advances" Ed. C.C. Berndt, Pub. ASM International, Materials Parck, OH-USA, 135-139, 1997

- [58] D.J. Sordelet , M.F. Besser , J.L. Logsdon, “*Abrasive wear behavior of Al-Cu-Fe quasicrystalline composite coatings*”, Materials Science and Engineering Vol A255, 54–65, 1998,
- [59] I.L. Singer, J.M. Dubois, J.M. Soro, D. Rouxel, J. Von Stebut, “*Material transfer and surface damage in frictional contact of Al-Cu-Fe quasicrystals*”, Proceeding of the 6th International Conference on Quasicrystals, 769-772, 1997, Singapore
- [60] E. Fleury, Y.C. Kim, J.S. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim, H.S. Ahn, S.M. Lee, “*Comparative study of the tribological behavior of thermal sprayed quasicrystalline coating layers*” Journal of Alloys Compounds, Vol 342, N° 1-2, 321-325, 2002
- [61] R.P. Matthews, C.I. Lang, D. Shechtman, “*Sliding wear of quasicrystalline coatings*” Tribology Letters, Vol 7, 179-181, 1999
- [62] A. Reimann et E. Lugscheider, “*HVOF sprayed quasicrystal composite coatings for bearing applications*”, Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium, Ed. C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider, Pub. ASM international, Materials Park, OH-USA, 33-39, 2001
- [63] B.S. Phillips, J.S. Zabinski, “*Frictional characteristics of quasicrystals at high temperatures*” Tribology Letters, Vol 15, N° 1, 57-64, 2003
- [64] C. Roth, G. Schwalbe, R. Knöfler, F. Zavaliche, O. Madel, R. Haberkern, J. Häussler, “*A detailed comparison between the amorphous and the quasicrystalline state of Al-Cu-Fe*” Journal of Non-crystalline Solids, 1999, Vol. 250-252, 869-873
- [65] M. Cekada, P. Panjan, D. Juric, J. Dolinsek, A. Zalar , “*Deposition and characterisation of Al-Cu-Fe thin films*”, Thin Solid Films, Vol 459, Issues 1-2, 267-270, 2004,
- [66] T. Klein, O.G. Symko, “*Formation of AlCuFe quasicrystalline thin films by solid state diffusion*” Applied Physics Letters, Vol. 64, N° 4, 431-433, 1993
- [67] Y. Ding, D. O. Northwood and A. T. Alpas, “*Fabrication by magnetron sputtering of Al-Cu-Fe quasicrystalline films for tribological applications*”, Surface and Coatings Technology, Vol 96, Issues 2-3, 140-147, 1997
- [68] L. Fehrenbacher, J.S. Zabinski, B.S. Phillips, M.J. Daniels, D. King, K.S. Ketola et J.C. Bilello, “*Microstructure development and tribological behavior in AlCuFe quasicrystalline thin films*” Tribology Letters, Vol. 17, N° 3, 435-443, 2004
- [69] M. J. Daniels, D. King, B. Phillips, J. S. Zabinski and J. C. Bilello , “*Nature of the as-deposited state of AlCuFeCr PVD coatings*”, Thin Solid Films, Vol 440, Issues 1-2, 87-93, 2003



## Chapitre II Elaboration des revêtements par projection thermique

*Ce chapitre décrit la réalisation des revêtements composites élaborés par projection thermique ainsi que la méthodologie employée pour l'optimisation des revêtements. Dans un premier temps, nous détaillerons la procédure retenue pour l'optimisation des revêtements ainsi que les diverses techniques de caractérisation. Dans un second temps, nous présenterons les paramètres plasmagènes retenus.*

### I) Poudres utilisées

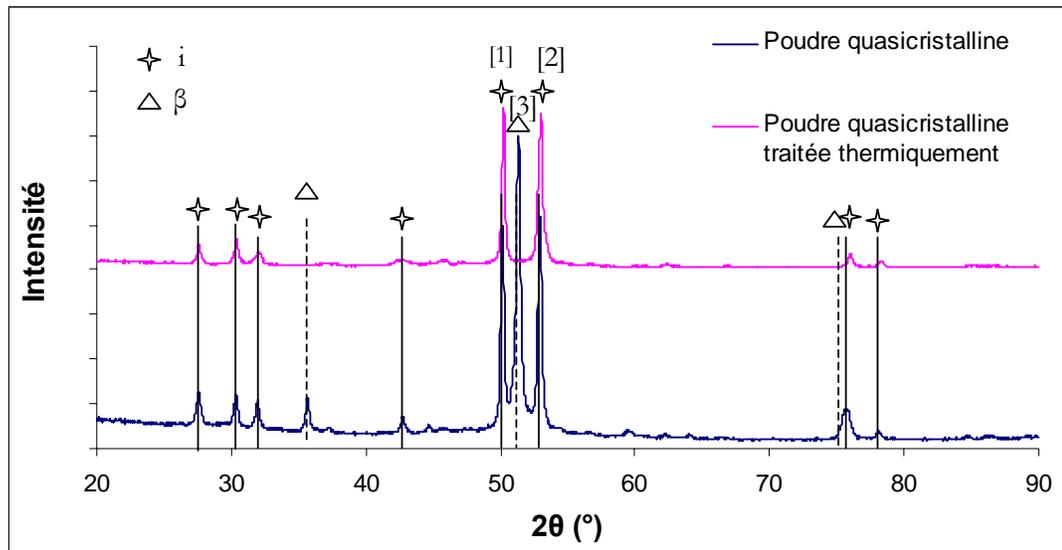
#### I.1 Poudre quasicristalline

La poudre quasicristalline utilisée lors de cette étude a été atomisée par Saint Gobain (Cristome F1, SG-SEVA). La composition chimique, déterminée par ICP (Induction Coupled Plasma), est la suivante :  $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,4}B_{3,1}$  (pourcentage atomique). Les poudres atomisées d'AlCuFeB ont été caractérisées par diffraction des Rayons X (DRX) et par granulométrie laser. Les analyses par DRX sont réalisées sur un diffractomètre D500 de marque commerciale SIEMENS. La source de rayons X utilisée est une source de cobalt  $\lambda_{CoK\alpha 1} = 1,788965 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été réalisés pour  $2\theta$  compris entre  $15^\circ$  et  $90^\circ$ . Le temps d'acquisition de chaque diagramme de diffraction X est de l'ordre de 30 min. Pour les acquisitions, la poudre est déposée sur du ruban adhésif double face collé sur une plaque en verre.

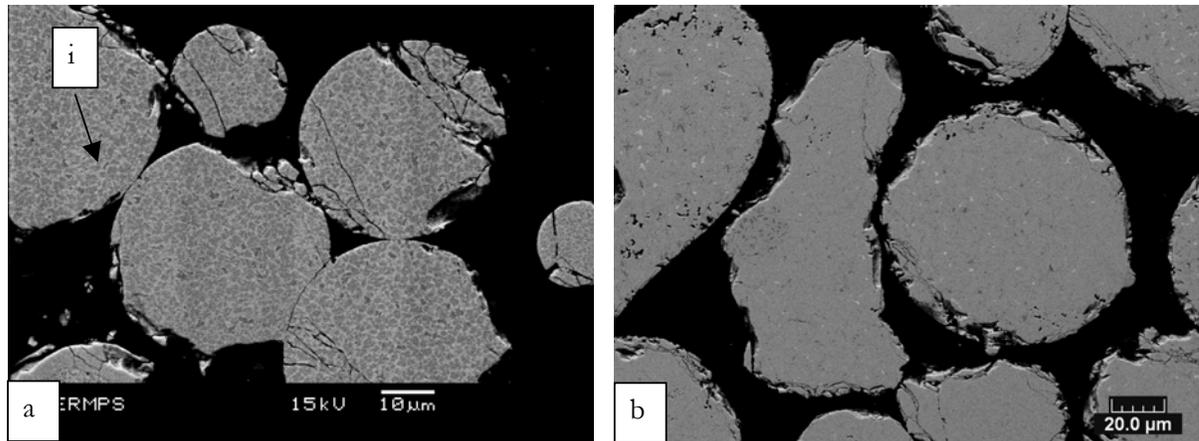
Les résultats de diffraction ont permis de mettre en évidence que la poudre utilisée pour cette étude contenait deux phases : la phase icosaédrique et la phase  $\beta$ - $Al_{50}(Cu\ Fe)_{50}$  (Figure 17). Cette phase est souvent obtenue lors de l'atomisation de poudre quasicristalline. L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre enrobée et polie confirme la présence de deux phases. Les particules ne sont pas homogènes (Figure 18 a). Deux phases sont visibles : la phase apparaissant en gris clair est la phase  $\beta$  et la phase plus foncée est la phase icosaédrique. Ce type de structure a également été observé par d'autres équipes travaillant sur des échantillons massifs [1], soit sur des poudres [2][3].

La poudre a été séparée en deux parties, une partie a été traitée thermiquement ( $\hat{a}$   $600^\circ\text{C}$  pendant 2H30) dans le but d'éliminer la phase  $\beta$  car d'après la littérature un traitement thermique permet l'homogénéisation des phases par la diffusion de l'aluminium et ainsi d'obtenir une structure quasicristalline sans phase parasite [4]. La Figure 17 présente le diffractogramme de la poudre quasicristalline brute d'atomisation et le diffractogramme de cette même poudre ayant subi le traitement thermique. Ces résultats confirment que le traitement thermique de la poudre a permis

d'obtenir une poudre ne contenant que de la phase icosaédrique. De plus l'observation au MEB de la poudre traitée thermiquement montre des particules homogènes. (Figure 18).



**Figure 17 :** Diffractogrammes de la poudre quasicristalline, de composition nominale  $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,4}B_{3,1}$  contenant les phases  $i-AlCuFe$  et  $\beta-AlFe$  (cubique) et de la même poudre ayant subi le traitement thermique ( $600^{\circ}C$  pendant 2H30)



**Figure 18 :** Images MEB de la poudre de composition nominale  $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,4}B_{3,1}$  contenant (a) le phase  $i-AlCuFe$  brute d'atomisation et  $\beta$  et (b) la même poudre ayant subi le traitement thermique

Lors de cette étude, les deux types de poudre ainsi obtenus (traité thermiquement ou non) seront utilisés. Cependant il a été montré par de précédentes études que la projection thermique pouvait modifier la composition de la poudre utilisée [3][5]. Effectivement il existe une différence de composition entre la poudre quasicristalline et les revêtements obtenus par projection thermique. La proportion de phase icosaédrique contenue dans les revêtements diminue au profit de la phase

$\beta$ . Afin de caractériser la conservation de la phase icosaoédrique, on considère le rapport  $\frac{i}{i + \beta}$ ,

notée R. Une méthode classique de quantification de la proportion de chaque phase ne peut pas être appliquée ici, car différentes valeurs nécessaires à ces méthodes ne sont pas connues pour les quasicristaux (facteurs de forme et de structure, absorption, position des atomes).

Ce rapport peut représenter le pourcentage de phase quasicristalline contenu dans la poudre ou par la suite dans les revêtements. Il est calculé avec la moyenne de l'intensité des pics de la phase icosaoédrique (moyenne de l'intensité des pics notés [1] et [2] sur la Figure 17) . Il vaut 0,37 pour la poudre seule

$$R = \frac{\text{moyenne} ([1],[2])}{\text{moyenne} ([1],[2]) + [3]} = 0,37$$

Un étalonnage a été réalisé au LPM (Laboratoire de Physique des Matériaux, Nancy) pour un mélange de phase quasicristalline et de phase  $\beta$  afin de déterminer le pourcentage de phase  $\beta$  présente. A priori, au regard de cet étalonnage, le taux de phase  $\beta$  se situe entre 3 et 5% [6].

Dans la suite du projet, la poudre quasicristalline sera mélangée à d'autres alliages comme de l'aluminium ou encore de l'acier et l'intensité du pic de la phase quasicristalline pourra dépendre de

la matrice. Par exemple le rapport  $\frac{i}{i + \beta}$  pour un pion compacté à froid, de composition Al + 40%

en masse de quasicristal, vaut 0,39. On pourra considérer par la suite l'évolution de ce rapport comme un taux de transformation de la phase quasicristalline lors de la projection. Cette méthodologie est critiquable car effectivement la présence du pic caractéristique de l'aluminium peut interagir avec ceux caractéristiques de la phase quasicristalline. Cependant il est nécessaire de caractériser la conservation de la phase icosaoédrique car l'étude bibliographique a montré que les propriétés tribologiques sont liées à la présence de cette phase. Ce type de méthodologie a été employé par d'autres équipes [7].

Dans cette étude plusieurs mélanges de poudre sont utilisés pour la réalisation des revêtements ; les différents types de mélanges sont Aluminium/Quasicristal (noté Al/QC) et Acier/Quasicristal (noté Ac /QC). La poudre d'acier est décrite dans le prochain paragraphe. Le Tableau 6 indique la valeur du rapport R pour les différents mélanges projetés.

**Tableau 6 :** Valeur du rapport R pour les différents mélanges de poudres étudiés

Mélange de poudre (% massique)	Valeur de R
QC 100%	0,37
Al 30% /QC 70%	0,39
Acier 80% /QC 20%	0,39
Acier 60% /QC 40%	0,41

## 1.2 Poudre d'acier

La poudre quasicristalline a été utilisée pour la réalisation de revêtements composites : Al/QC et Ac/QC. La poudre d'acier est une poudre développée par Sulzer Metco pour des applications identiques à celles visées lors de cette étude. La composition de cette poudre en masse est la suivante : Fe : 95%, Mn : 1,4%, C : 1,3% et Cr : 1,3%. Cette poudre est majoritairement composée d'austénite et les analyses par DRX montrent une faible présence de martensite (Figure 19).

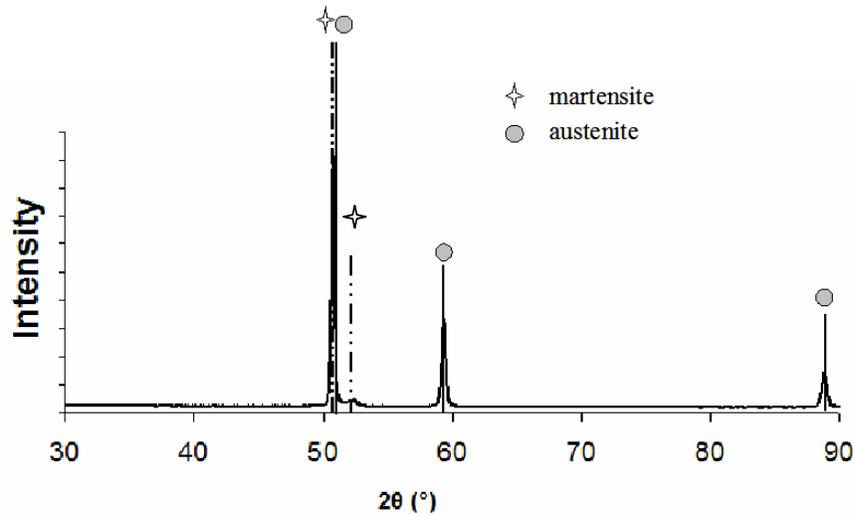


Figure 19 : Diffractogramme de la poudre XPT 512 (poudre acier).

## II) Méthodes de caractérisation

Le taux de porosité a été déterminé par analyse d'images (images MEB en électrons retrodiffusés du revêtement en coupe) pour tous les types de revêtements réalisés lors de cette étude. Pour les revêtements de fer pur, l'analyse d'images a permis également d'évaluer le taux d'oxydes présents (oxyde de fer formé lors de la projection).

### II.1 Polissage

Les dépôts ont été découpés grâce à une micro tronçonneuse (Struers) avec une vitesse de coupe de 0.015 mm/s. Les revêtements ont été enrobés à froid (imprégnation sous vide de l'échantillon avec une résine époxy). La préparation des surfaces réelles peut paraître une étape triviale puisqu'en métallurgie « classique » les techniques de polissage suivent des procédés strictement définis.

Cependant l'effet du polissage sur la structure du matériau, sur son état de contrainte, sur l'attaque chimique et sur l'arrachement des particules est mal connu. Il est difficile de trouver une trace bibliographique sur les méthodes de polissage et seule l'expérimentation permet d'élaborer une gamme de polissage adaptée aux dépôts quasicristallins, composites ou non.

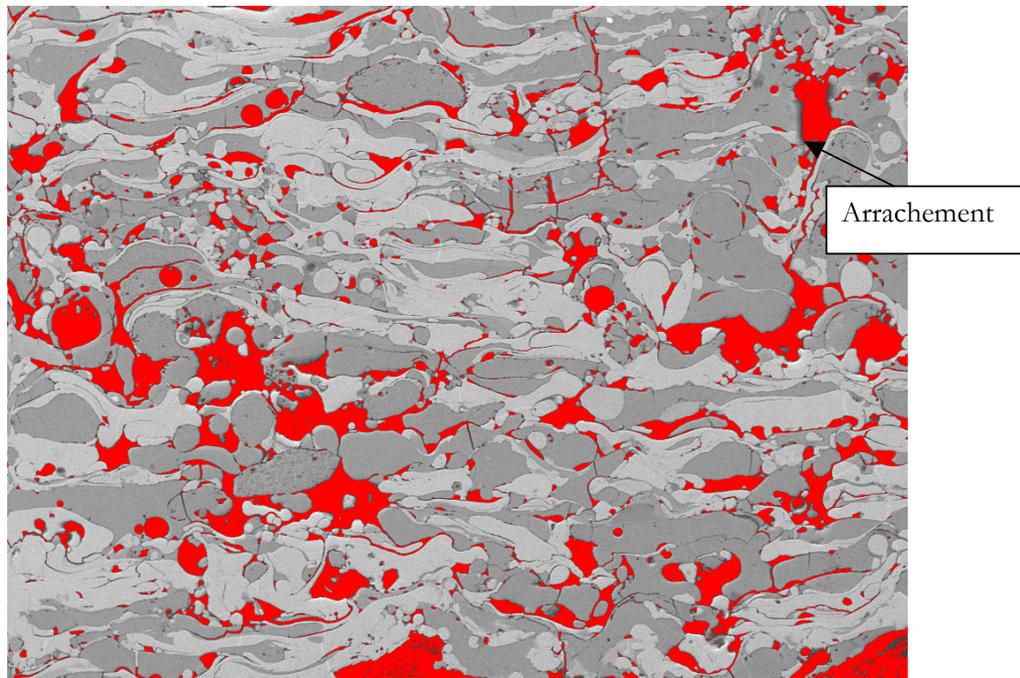
Cette gamme a été adaptée en fonction de la composition des différents dépôts et plusieurs finitions de polissage ont été effectuées afin d'évaluer le taux d'arrachement à l'issue de ces préparations.

### II.2 Traitement d'images

L'analyse d'images de coupes micrographiques observées par MEB permet d'obtenir une description morphologique de l'ensemble des porosités des revêtements. La préparation des échantillons est très importante pour limiter le plus possible les artefacts (arrachements) qui faussent les mesures.

Le grandissement de l'image est un point important lors de l'acquisition de l'image. Ce choix résulte d'un compromis : il faut chercher à avoir une représentation fidèle et représentative de l'échantillon mais qui permette une bonne restitution des détails. L'analyse d'image est réalisée à l'aide du logiciel Image J®.

Lors de ces analyses, les images doivent être binarisées, c'est-à-dire que le dépôt (ou une phase particulière) est mis au niveau 1 (blanc) et la porosité ou la seconde phase pour un dépôt composite, est mise au niveau 0 (noir). Cette segmentation de l'image repose sur les différences d'intensité existantes entre les plages du dépôt et le réseau poreux. Cependant, les objets poreux sont associés à plusieurs niveaux de gris. Le problème est de fixer la valeur du filtre passe-bas qui permette de retenir les pixels attribuables aux objets poreux et d'éliminer ceux correspondant aux dépôts. On constate qu'à partir d'un certain seuil, l'image seuillée retranscrit bien toute la porosité, mais elle apparaît bruitée en raison des pixels isolés. La procédure de seuillage automatique n'a pu être utilisée dans cette étude car la recherche du seuil par la méthode du pixel isolé n'est pas applicable aux images obtenues. Le seuillage a donc été effectué manuellement « à l'œil ». Cependant afin d'être reproductible il a fallu fixer des règles simples de seuillage : la règle suivante a été choisie. Le seuil est fixé à l'apparition de pixels isolés dans la partie du revêtement la plus sombre. Effectivement cette règle a été indispensable, car lorsque des arrachements ont lieu les bords du trou ainsi créés ne sont pas nets et plusieurs seuils sont alors envisageables (Figure 20). La détermination du taux d'oxyde nécessite de seuiller deux fois l'image afin d'encadrer les niveaux de gris représentatifs des particules oxydées car ces particules présentent un niveau de gris compris entre le noir des porosités et les gris clairs du revêtement.



**Figure 20 :** Exemple d'arrachement sur un revêtement Acier/QC

Afin de connaître le nombre d'images minimum à prendre en compte, le calcul de porosité a été effectué sur 20 images du même échantillon. Une courbe représentant l'écart type/moyenne en fonction du nombre d'images analysées est tracée ; lorsque cette courbe atteint une valeur stable, on considère que le nombre d'images analysées est suffisamment grand pour représenter l'ensemble du dépôt (Figure 21).

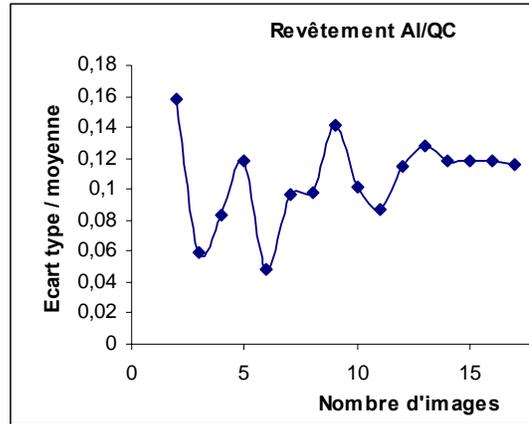


Figure 21 : Evolution du rapport écart type / moyenne de la porosité en fonction du nombre d'images traitées.

### III) Réalisation des revêtements

Un plan d'expériences a été utilisé comme outil de choix pour les paramètres de projection thermique. L'analyse du plan d'expériences doit permettre de mettre en évidence l'influence des paramètres du procédé sur les caractéristiques du revêtement. L'étude du comportement tribologique des différents revêtements composites réalisés pourra ainsi être mise en parallèle avec leurs caractéristiques et ce afin d'évaluer les propriétés nécessaires à un comportement tribologique amélioré. L'étude simultanée de l'influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques et de l'influence de ces caractéristiques sur le comportement tribologique va permettre de faire évoluer les paramètres de projection pour obtenir les caractéristiques désirées et donc améliorer le comportement. Une interaction forte entre l'élaboration des revêtements et leurs propriétés est nécessaire pour agir dans le sens d'une amélioration continue.

Deux paramètres semblent importants pour les propriétés tribologiques des revêtements : la porosité et la conservation de la phase icosédrique. Effectivement il a été montré que l'absence de phase parasite à la phase quasicristalline permet d'améliorer le comportement lors du frottement [8]. Nous avons également choisi de travailler sur le taux de porosité car il traduit plusieurs phénomènes : la porosité intrinsèque mais aussi l'arrachement. La cohésion est importante lors des essais de frottements secs, afin d'éviter au maximum la présence d'un troisième corps qui pourrait avoir un comportement abrasif et augmenter l'usure. La valeur mesurée par analyse d'images caractérise donc la cohésion de l'empilement des particules tout autant que la porosité du dépôt. Les réponses mesurées (taux de porosité et conservation de la phase icosédrique caractérisée par le rapport R) sont jugées importantes pour les propriétés tribologiques. L'objectif de ces essais est de pouvoir relier le comportement tribologique des revêtements à ces réponses et ainsi connaître les caractéristiques d'un dépôt optimal. Le plan d'expériences va permettre d'ajuster les paramètres plasmagènes de manière à obtenir un revêtement présentant ces caractéristiques. Intuitivement, il semble qu'un fort taux de porosité détériore le comportement tribologique du revêtement, car lors de l'essai de frottement il y aura plus de particules qui se détacheront et viendront donc augmenter l'usure et changer la nature du contact entre les deux matériaux frottants.

Nous avons cherché à corréliser les paramètres de projection à ces deux caractéristiques du revêtement. Trois paramètres ont été jugés influents : l'intensité du courant, le débit de gaz plasmagène et le rapport  $H_2/Ar$ . [9] ;

Les réponses mesurées sont la porosité, le coefficient de frottement et le rapport  $R = \frac{i}{i+\beta}$ .

### III.1 Différentes torches

Plusieurs torches sont disponibles au laboratoire. La torche la plus couramment utilisée est la torche F4, plus robuste et permettant d'avoir un plasma énergétique (50 kW). Cette torche n'est par contre pas utilisable dans un cylindre. Pour la réalisation de dépôts internes le laboratoire dispose de 2 torches : le pistolet F2 et la torche F100 connex. La torche F2 est la plus fine (diamètre de 30mm). Cette torche permet de réaliser un dépôt interne tout en gardant une distance torche substrat acceptable, mais possède une puissance de plasma limitée (10 kW).

La torche F 100 connex a un diamètre plus grand (45mm) mais génère des puissances de plasma plus élevées (26KW).

Les diamètres des fûts à revêtir varient entre 73 mm et 85 mm. Les deux torches sont envisageables pour les fûts de tels diamètres. La torche F2, plus fine, permet de revêtir tous les diamètres de cylindres des moteurs PSA. La torche interne F100 connex est un peu plus grosse, représentant donc un facteur limitant dans le choix des cylindres à revêtir mais elle permet d'obtenir une puissance de 26 kW

### III.2 Principes des plans d'expériences

Lors de la première partie de l'étude, on a cherché l'influence des principaux paramètres opératoires sur les caractéristiques des dépôts et tout particulièrement le taux de porosité, la conservation de la phase icosaédrique et de manière qualitative le comportement du revêtement lors du frottement.

Pour ce faire, un plan d'expériences, construit à partir de la table de Taguschi L9 [10] , a été mis en œuvre. L'objectif est de connaître et de comprendre comment réagit le système en fonction des différents paramètres

Les plans Tagushi permettent une diminution considérable du nombre d'essais, un plan factoriel complet étudie toutes les combinaisons des différents facteurs alors que les plan fractionnaires ou les tables standards de Taguschi supposent nulle certaine interaction entre les paramètres. Lorsque le système est considéré sans interaction, l'effet de la variation d'un facteur sur la réponse est indépendant de l'état ou de la valeur prise par un second facteur. Cette méthodologie va nous permettre d'exprimer la réponse calculée en fonction des paramètres choisis et de certaines interactions :

$$Y \sim = M + E (A_i) + E (B_i) + E (C_i) + I (A_i B_i) + I (A_i C_i) + I (B_i C_i)$$

Avec

Y~ : réponse calculée

M : moyenne

E : effets

I : interactions

Deux types de torche ont également été utilisés, car les deux torches présentent chacune des avantages et des inconvénients.

La projection thermique met en jeu de nombreux paramètres opératoires, dont l'action sur les caractéristiques du dépôt est difficile à prévoir. Plus de 50 paramètres peuvent influencer les propriétés [11].

Lors de cette étude, nous nous sommes concentrés sur des paramètres ayant attrait au plasma comme le débit total de gaz plasmagène, le rapport de concentration des gaz plasmagènes (Ar/H<sub>2</sub>) et l'intensité du courant. Certains paramètres comme la distance de projection sont imposés par les conditions de projection dans le fut et ne seront donc pas modifiés.

Ces trois facteurs (paramètres) ont été estimés comme étant influant sur les propriétés du dépôt et sont à trois niveaux (niveau : valeur que peut prendre ce paramètre). Trois valeurs ont donc été choisies pour ces trois facteurs.

La construction du plan d'expériences doit prendre en compte certains critères comme l'orthogonalité des facteurs et comprendre un nombre minimum d'expériences, lié au modèle choisi (expression de la réponse calculée en fonction des paramètres choisis et de la prise en compte des interactions :  $Y \sim$ ) et au nombre de niveaux de chacun des facteurs.

Recherche du nombre minimal d'expériences

Le nombre minimal d'expériences à réaliser est égal au nombre de degrés de liberté du modèle. Le respect de l'orthogonalité d'un plan implique aussi une condition sur le nombre minimal d'expériences. Pour que toutes les actions du modèle soient orthogonales, le plan devra comprendre un nombre minimal d'expériences, appelé le Plus Petit Commun Multiple (PPCM).

Un plan d'expériences orthogonal doit aussi vérifier la condition suivante : pour chaque niveau d'un facteur, tous les niveaux d'un autre facteur doivent être associés le même nombre de fois. Par exemple, lorsque qu'on calcule l'effet du facteur A au niveau 1, il faut que le facteur B soit autant de fois à chacun de ses niveaux, sinon l'effet de B biaiserait le calcul de l'effet de A.

Afin de vérifier ce critère, on doit construire le tableau des incidences qui permet de décompter le nombre de fois qu'apparaît la combinaison A au niveau i et B au niveau j dans le plan d'expériences.

Le Tableau 7 présente le calcul du PPCM. Le PPCM est le produit de tous les nombres premiers intervenant dans le tableau pris à leur puissance la plus élevée (ici  $3*3*3=3*3^2$ ). Les facteurs notés AB, AC... sont la prise en compte des interactions des paramètres entre le facteur A et B ou A et C...

**Tableau 7 :** tableau de calcul pour le Plus Petit Commun Multiple (PPCM)

Facteur	Niveaux							
A	3	*						
B	3	$3*3=3^2$	*					
C	3	$3*3=3^2$	$3*3=3^2$	*				
AB	$3*3=3^2$	*	*	$3*3*3=3*3^2$	*			
AC	$3*3=3^2$	$3*3*3=3*3^2$	$3*3*3=3*3^2$	*	*	*		
CB	$3*3=3^2$	$3*3*3=3*3^2$	*	*	*	*	*	
		3	3	3	$3*3=3^2$	$3*3=3^2$	$3*3=3^2$	Niveaux
		A	B	C	AB	AC	CB	Facteur

Le Tableau 7 montre qu'à partir du moment où une interaction est prise en compte, le nombre d'expériences est égal à celui devant être réalisé pour un plan complet. L'utilisation d'un plan complet (27 expériences) ne peut être envisagée car la quantité de poudre disponible est limitée. Les interactions ne pourront donc pas être prises en compte dans cette première partie de l'étude.

L'utilisation d'un plan factoriel a donc été choisie, ce plan s'inspire de la table L9 de Taguchi [12]. Cette table respecte les conditions d'orthogonalité et celles sur le nombre de degrés de liberté. Cette table concerne quatre paramètres à trois niveaux, pour notre cas le dernier paramètre est

considéré comme fixe. La nouvelle table ainsi constituée doit conserver les différents critères de construction d'un plan d'expérience (condition sur le nombre limite de degrés de liberté, orthogonalité...). Il faut toutefois souligner que ces essais ne permettront pas de prendre en compte les interactions entre les paramètres.

Nous devons toutefois nous assurer que l'élimination d'une colonne dans la table L9 (Tableau 8), n'a pas modifié sa structure et que ce nouveau plan répond bien à certains critères nécessaires à l'interprétation des résultats.

Le modèle étudié est donc le suivant  $Y \sim M + A + B + C$ ,  $Y \sim$  est la réponse théorique, et A, B et C sont les paramètres étudiés. Les facteurs A, B et C sont à trois niveaux, soit deux degrés de liberté (ddl) pour chacun. Le nombre minimal d'expériences à réaliser est de 7 (1+2+2+2). De plus le Tableau 7 indique un nombre d'essais minimums de 3\*3, soit 9 expériences pour satisfaire à une des conditions d'orthogonalité.

**Tableau 8 :** Table L9 modifiée

A débit total	B Intensité de l'arc	C Rapport des gaz plasmagène H <sub>2</sub> /Ar
1	1	1
1	2	2
1	3	3
2	1	2
2	2	3
2	3	1
3	1	3
3	2	1
3	3	2

Le plan d'expériences doit aussi vérifier une autre condition d'orthogonalité, c'est-à-dire que pour chaque niveau d'un facteur, tous les niveaux d'un autre facteur doivent être associés le même nombre de fois dans le plan. Afin de vérifier ce critère, on doit construire le tableau des incidences. Il permet de décompter le nombre de fois qu'apparaît la combinaison A au niveau i et B au niveau j dans le plan d'expériences (Tableau 9). Les termes du Tableau 9 sont non nuls et égaux entre eux, ce qui vérifie bien les critères d'orthogonalité.

**Tableau 9 :** Tableau des incidences pour le plan L9 modifié

		Facteur B		
		1	2	3
Facteur A	Niveau 1	1	1	1
	2	1	1	1
	3	1	1	1

Le plan ainsi construit vérifie bien tous les critères validant son interprétation et l'application de l'analyse de la variance.

Le Tableau 10 présente les paramètres opératoires utilisés pour la réalisation du plan pour chacune des torches.

**Tableau 10 :** Tableau des paramètres opératoires utilisés pour les différentes torches

Facteurs	Torche F100			Torche F2		
	Niveau bas	Niveau moyen	Niveau haut	Niveau bas	Niveau moyen	Niveau haut
Facteur A : Débit total (NL/min)	15	23,5	32	15	22	35
Facteur B : Intensité (A)	130	215	300	100	180	290
Facteur C : rapport des gaz plamagène H <sub>2</sub> /Ar *100	0	3,3	6,6	0	5	10

Les réponses mesurées sur les revêtements sont le taux de porosité et la conservation de la phase quasicristalline. Ces caractéristiques semblent importantes pour les propriétés de frottement et représentent les principales voies d'action pour l'amélioration des propriétés tribologiques d'un revêtement (hormis le choix matériaux). Le pourcentage de phase quasicristalline est représenté par le rapport  $\frac{i}{i+\beta}$ .

Pour chacune des réponses, les effets des facteurs doivent être calculés et, afin de déterminer l'influence significative ou non d'un paramètre, une analyse de la variance doit être réalisée pour chacune des réponses.

### III.3 Principe de l'analyse de la variance

L'analyse de la variance va permettre de déterminer si les effets des facteurs étudiés sont significatifs ou non en comparant les variances des effets des facteurs, à la variance résiduelle (variance des écart entre la réponse théorique et la réponse mesurée) grâce au test de Snedecor [12].

Pour pouvoir estimer l'effet d'un facteur, il faut l'isoler. L'objectif est de distinguer la contribution des facteurs contrôlés et celles des facteurs non contrôlés, dans la variation totale des mesures. On parle de variance résiduelle qui est la variation constatée indépendamment des facteurs A, B et C et qui correspond à l'effet des facteurs non contrôlés

Cette variation est à comparer avec la variance entre les échantillons, provenant des facteurs contrôlés.

#### III.3.1 Méthode d'analyse des plans d'expérience

Il faut dans un premier temps calculer les effets d'un facteur ( $E_{Ai}$ ) lorsque que celui est au niveau i

Calcul des effets  $E_{Ai}$

Calcul des effets  $E_{Ai}$  = Moyenne des réponses lorsque A est au niveau i – moyenne générale

Et il faut vérifier que :

$$\sum_i E_{Ai} = 0$$

### Calcul de la variance inter-échantillon

Pour le calcul de la variance inter-échantillon  $V_A$  (variance due au facteur contrôlé A), il faut calculer la somme des carrées  $S_A$ .

$$S_A = \frac{N \sum_i E_{Ai}^2}{n_A}$$

avec N le nombre d'essais du plan d'expériences et n le nombre de niveau du facteur concerné.

La variance ( $V_A$ ) est le quotient de la somme des carrées ( $S_A$ ) et du degré de liberté du facteur étudié.

$$V_A = \frac{S_A}{n_A - 1}$$

La variance résiduelle est la variance à l'intérieur des échantillons et correspond à l'effet des facteurs non contrôlés.

$$V_r = \frac{\sum r^2}{N - ddl \text{ modele}},$$

avec r le résidu qui se calcule par la différence entre la réponse réelle Y et la réponse théorique  $Y_{\sim}$ , pour chaque réponse obtenue lors de la réalisation du plan d'expérience.

Le test de Snedecor, est un test qui permet de comparer deux variances. Si le facteur est significatif la variance inter-échantillon sera supérieure à la variance intra-échantillon. Pour valider cette hypothèse, on établit le ratio  $F_{\text{exp}} = V_A / V_r$ , et si  $F_{\text{exp}}$  est supérieur à  $F_{\text{limite}}$  fixé par la table de Snedecor, l'hypothèse est validée.

## **IV) Elaboration des revêtements composites**

### **acier/quasicristaux et acier**

#### **IV.1 Réalisation des plans d'expériences**

L'appellation suivante est utilisée afin de référencer les revêtements réalisés : le type de torche employé ainsi que les paramètres plasmagènes sont indiqués, le mélange de poudre utilisé est signalé par les lettres Ac/QC (ou Al/QC dans le cas d'un mélange de poudre aluminium/quasicristaux).

##### **IV.1.1 Revêtements composites réalisés avec la torche F100**

Les revêtements composites Ac/QC ont été réalisés avec une torche F100 connex, la poudre utilisée est un mélange de 40% en masse de quasicristal (non traitée thermiquement) et de 60% de poudre d'acier. Le Tableau 11 présente les caractéristiques des revêtements obtenues lors de la réalisation de ce plan d'expériences. Le débit total indiqué dans le tableau est le débit total des gaz plasmagènes.

**Tableau 11** : Caractéristiques des revêtements acier + quasicristal

H <sub>2</sub> /Ar *100	Débit total (NL)	Intensité (A)	N° de paramètre	N° de l'essai	Taux de porosité (%)	i/(i+β)
0	15	130	F100-[1]	F100-[1] Ac/QC	19,23	0,36
3,3	15	215	F100-[2]	F100-[2] Ac/QC	12,47	0,18
6,6	15	300	F100-[3]	F100-[3] Ac/QC	12,39	0,15
3,3	23,5	130	F100-[4]	F100-[4] Ac/QC	16,22	0,31
6,6	23,5	215	F100-[5]	F100-[5] Ac/QC	12,35	0,22
0	23,5	300	F100-[6]	F100-[6] Ac/QC	14,47	0,35
6,6	32	130	F100-[7]	F100-[7] Ac/QC	10,27	0,17
0	32	215	F100-[8]	F100-[8] Ac/QC	11,65	0,38
3,3	32	300	F100-[9]	F100-[9] Ac/QC	9,50	0,22

Les diffractogrammes des dépôts mettent en évidence l'apparition de nouvelles phases comme la wustite (FeO), la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), et l'austénite (Figure 22). Certains des pics correspondant à cette phase sont parfois confondus avec les pics de la phase quasicristalline. Le rapport  $\frac{i}{i+\beta}$  nécessaire à l'exploitation des résultats est donc une moyenne, quand cela est possible, des rapports obtenus concernant les pics relatifs à la phase quasicristalline sortant à 50° et à 53°. Afin d'extraire totalement les données des diagrammes de diffraction les rapports des hauteurs des pics des phases relatives au fer sont aussi calculés comme suit :

$$\frac{\text{austénite}}{\text{Austénite} + \text{martensite} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}} \text{ , } \frac{\text{martensite}}{\text{Austénite} + \text{martensite} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}}$$

$$\frac{\text{FeO}}{\text{Austénite} + \text{martensite} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}} \text{ et } \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Austénite} + \text{martensite} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}}$$

Les pics choisis pour le calcul de ces différents rapports sont marqués par une étoile sur la Figure 22.

Le fer est oxydé lors de son passage dans le plasma et différents types d'oxyde peuvent être obtenus FeO (wustite) et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnétite)[13]. Les oxydes jouent un rôle important lors des frottements. Lorsqu'un contact métal/métal est établi, une transition s'observe en terme d'usure, couramment appelée transition usure sévère/ usure douce. Cette transition du comportement vis-à-vis de l'usure peut être expliquée par deux hypothèses :

- La géométrie du contact est modifiée
- La formation ou la présence d'oxydes change la nature des matériaux en contact.

Plusieurs études portent sur les propriétés des oxydes lors du frottement, ces oxydes sont soit présents sur la surface sous la forme d'un film mince, soit peuvent être formés lors du frottement. Le rôle des oxydes est gouverné par différents aspects : leur taux de compacité, la nature des oxydes et également l'épaisseur du film d'oxyde présent à la surface. La création d'oxydes lors des essais implique un changement dans le mécanisme d'usure : on passe d'une abrasion à deux corps à une abrasion à trois corps (présence de débris). De plus la présence d'oxydes peut limiter les phénomènes d'adhésion à l'interface des pièces frottantes. Le comportement des oxydes de fer est complexe. T.Kayaba *et al* [14] ont observé la formation d'oxydes de deux couleurs différentes, rouge et noir, lors du frottement. Les effets de ces deux oxydes sont différents, mais la

composition est la même ( $\alpha$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). La différence de couleurs et du rôle de ces oxydes sont induits par la cohésion de l'oxyde lui-même.

A Iwabuchi *et al* [15] ont étudié les mécanismes d'usure mis en jeu lors de la transition, ils concluent que la formation d'un film d'oxyde compact est nécessaire. Effectivement la présence seule de particules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (présente sur la surface avant l'essai) ne permet pas de réduire l'usure. Cependant le comportement tribologique des oxydes reste ambigu, ils peuvent se comporter comme un lubrifiant ou provoquer une abrasion des surfaces. L'influence de ces oxydes sur les propriétés tribologiques est assez contredite dans la littérature. Selon G.Barbezat, ils ont un comportement de lubrifiant solide [16]. J. Molgaard [17] a montré que l'oxyde  $\alpha$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pouvait provoquer une augmentation du coefficient de frottement ainsi que du taux d'usure mais qu'au contraire les oxydes présentant un structure cubique (magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et wüstite  $\text{FeO}$ ) résistent mieux à l'usure car ils sont plus ductiles.

Dans cette étude les oxydes ne se trouvent pas sous forme de films mais se trouvent au sein des revêtements. Les revêtements réalisés par projection thermique présentent une microstructure sous forme de lamelles constituées par des splats (particules écrasées). Les particules écrasées peuvent être oxydées sur leur périphérie, ce qui résulte de l'oxydation en vol des particules. Les oxydes peuvent aussi être présents sous forme de lamelles au sein de revêtement, cette structure a pour origine l'oxydation des particules lors de leurs refroidissements sur le subjectile (oxyde interlamellaire). Avec la projection thermique par plasma d'arc soufflé, différents types d'oxydes compacts peuvent être obtenus. Pour une température de particule inférieure à  $570^\circ\text{C}$ , le métal s'oxyde sous la forme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pour une température supérieure, les oxydes formés sont  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{FeO}$  [18].

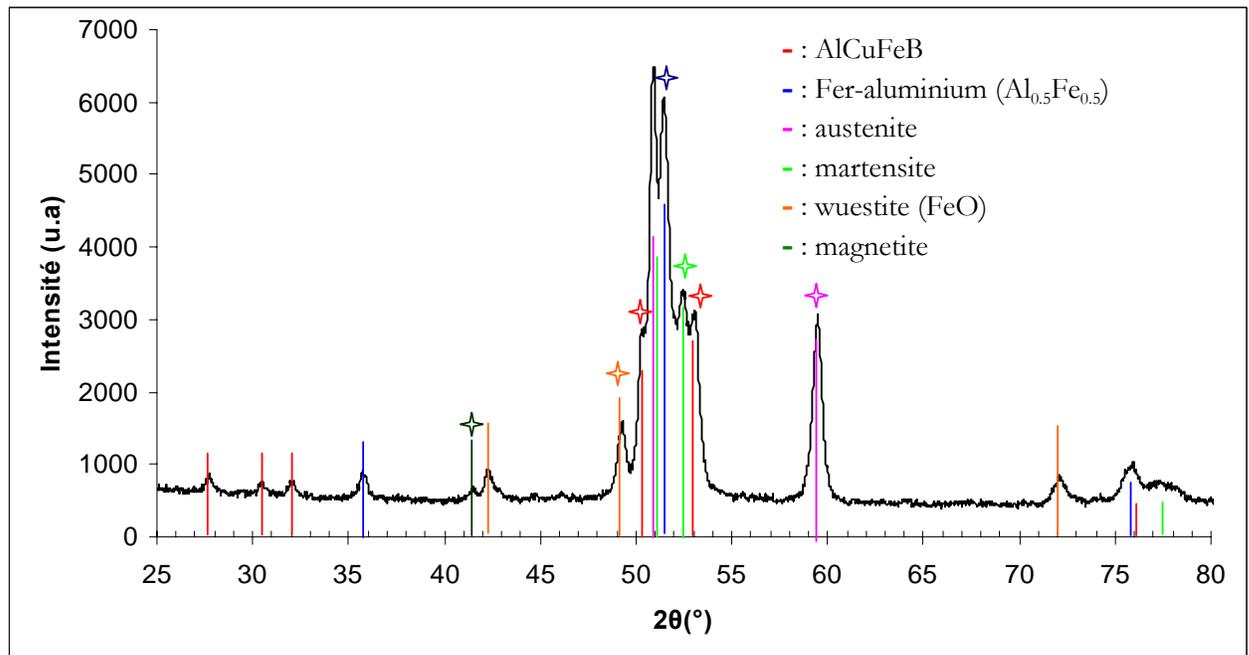


Figure 22 : Diagramme de diffraction par rayons X d'un revêtement composite base acier

Pour conclure à un « effet » il faut prendre le risque de conclure que cet effet soit significatif alors que nous sommes dans le cadre d'absence d'influence du facteur. Ce risque est habituellement situé à 5%. En fonction du risque choisi, la loi F (Fisher-Snedecor) détermine un seuil de refus d'absence d'influence du facteur étudié. Le tableau ci-dessous présente la valeur de F théorique

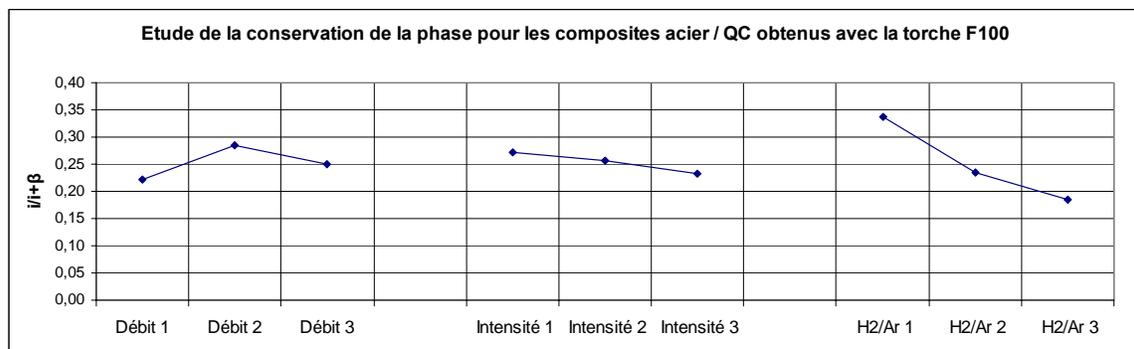
( $F_{theo}$ ), fixée par la table de Snedecor, pour deux risques. Ces risques correspondent à 5% et 1 % « de ne pas conclure que l'influence d'un facteur est nulle alors qu'elle l'est ». Le Tableau 12 présente les résultats obtenus pour la réponse «  $i/i+\beta$  ». Ce tableau présente les différentes valeurs obtenues pour S (somme des carrés du paramètre considéré), le ddl, la variance de ce paramètre et la valeur obtenue pour  $F_{exp}$ . Si  $F_{exp} > F_{theo}$ , l'effet du paramètre étudié peut être considéré comme significatif.

L'analyse de la variance indique que les paramètres choisis ne semblent pas jouer un rôle primordial par rapport aux paramètres non étudiés ou aux interactions existantes entre les paramètres.

**Tableau 12 :** Analyse de la variance pour la réponse «  $i/i+\beta$  » pour les dépôts Acier / QC obtenus avec la torche F100

Facteur	S	ddl	Variance	F exp	F theo 5%	Significatif	F theo 1%	Significatif
A : Débit (NL/min)	0,0062	2,00	0,0031	2,1626	19,00	NON	99,00	NON
B: Intensité (A)	0,0023	2,00	0,0012	0,8165	19,00	NON	99,00	NON
C : H <sub>2</sub> /Ar	0,0364	2,00	0,0182	12,7345	19,00	NON	99,00	NON
résidus	0,0029	2,00	0,0014					

La Figure 23 indique l'évolution de la moyenne du rapport  $i/i+\beta$  pour chaque paramètre. L'effet du paramètre H<sub>2</sub>/Ar pourrait paraître influant : le rapport  $i/i+\beta$  diminue lorsque le rapport H<sub>2</sub>/Ar augmente. Cependant il faut prendre en compte la dispersion des mesures (ce qui est le cas lors de l'analyse de la variance), et l'effet significatif du facteur H<sub>2</sub>/Ar n'est pas visible (Figure 24). La dispersion des mesures est trop importante pour pouvoir affirmer un effet significatif du facteur étudié.



**Figure 23 :** Graphique des effets moyens pour la réponse «  $i/i+\beta$  » pour les dépôts Ac/QC obtenus avec la torche F100

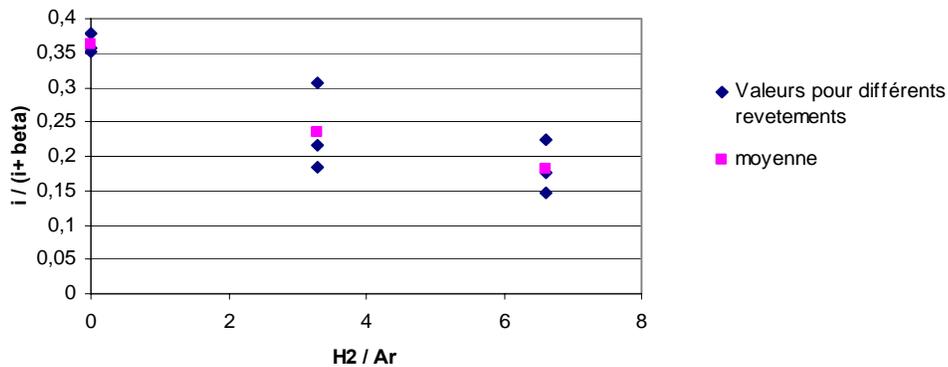


Figure 24 : Evolution du rapport  $i/(i+\beta)$  en fonction du rapport  $H_2/Ar$  pour un composite acier

La même méthodologie a été employée pour l'ensemble des réponses étudiées. Il en ressort que les paramètres choisis ne sont pas influents vis-à-vis du taux de porosité.

L'analyse de la variance a montré une réelle influence des paramètres plasmagènes sur la transformation de la poudre d'acier.

- Le rapport des gaz plasmagènes semble avoir une influence sur la proportion d'austénite contenue dans le dépôt : la proportion d'austénite diminue lorsque le rapport  $H_2/Ar$  augmente.
- Le rapport des gaz plasmagènes semble avoir une influence sur la proportion de martensite contenue dans le dépôt : la proportion de martensite augmente lorsque le rapport  $H_2/Ar$  augmente.

L'effet du rapport  $H_2/Ar$  sur la quantité de martensite est inverse à son effet sur la quantité d'austénite. La poudre projetée contient majoritairement de l'austénite, le rapport  $H_2/Ar$  est représentatif de la température des particules, il est donc possible que les particules projetées avec un rapport  $H_2/Ar$  élevé, atteignent une température suffisante pour une homogénéisation structurale et chimique plus complète de la particule en vol, ce qui est probablement favorable à la formation de la martensite. Celle-ci peut alors se former lors de la trempe subie par les particules lors de leur refroidissement. Il est également probable que la vitesse de refroidissement des particules influence la structure obtenue. Les particules de températures plus élevées vont présenter une vitesse de refroidissement plus élevée et subiront ainsi une trempe martensitique.

L'analyse de la variance pour les rapports  $\frac{FeO}{Austénite + martensite + Fe_3O_4 + FeO}$  et  $\frac{Fe_3O_4}{Austénite + martensite + Fe_3O_4 + FeO}$  ont montré que l'influence des paramètres plasmagènes n'est pas significative vis-à-vis du type d'oxyde obtenu.

L'analyse de la variance n'a pu révéler toutes les influences des paramètres sur les caractéristiques des revêtements. Toutefois les graphiques représentant l'évolution moyenne des caractéristiques mesurées ont permis d'optimiser les paramètres. Il serait bien sûr faux d'affirmer que, par exemple, seule l'augmentation du rapport  $H_2/Ar$  joue sur le rapport  $i/i+\beta$ , mais néanmoins les observations faites sont considérées comme des tendances (Figure 23) Le taux de porosité semble également être lié au rapport des gaz plasmagènes. Il apparaît donc qu'il est à priori impossible de minimiser la porosité tout en conservant un maximum de phase quasicristalline

Cinq paramètres de projection sont donc envisagés : les deux premiers paramètres résultent d'un compromis entre la présence de phase quasicristalline et une porosité relativement faible, le troisième paramètre optimise la conservation de la phase quasicristalline. Le quatrième et le cinquième minimisent le taux de porosité (Tableau 13).

La réalisation de tels revêtements permettra de mettre en évidence le paramètre influant majoritairement sur le frottement (conservation de la phase quasicristalline ou taux de porosité faible).

**Tableau 13 :** Paramètres de projection optimisés pour les revêtements composites acier/quasicristal élaborés avec la torche F100

N° de paramètre	H2/Ar *100	Débit total (NL/min)	Intensité (A)	Objectif
F100-[8]	0	32	215	Compromis entre la porosité et la conservation de la phase i
F100-[10]	0	23,5	215	Compromis entre la porosité et la conservation de la phase i
F100-[11]	0	23,5	130	Optimise la conservation de la phase i
F100-[12]	3,3	31	215	Optimise la porosité
F100-[13]	2.5	20,5	215	Optimise la porosité

#### IV.1.2 Revêtements réalisés avec la torche F2

L'étude de l'influence des paramètres à l'aide du plan L9 n'a pas été concluante pour la majorité des caractéristiques des revêtements. Nous avons choisi de négliger les interactions entre les facteurs, or il apparaît que cette hypothèse n'est pas correcte car lors de l'analyse de la variance, la valeur du résiduelle est trop importante. D'autres facteurs peuvent influencer les caractéristiques du revêtement, mais une majorité de ces paramètres ne peut pas être contrôlée (comme par exemple l'usure de la buse)

Un plan complet doit donc être réalisé dans l'objectif d'éliminer les interactions entre les paramètres, mais la réalisation de 27 expériences n'est pas envisageable en raison de la quantité de poudre quasicristalline disponible. Le plan complet a été réalisé avec de la poudre d'acier seule. Les paramètres sont présentés dans le Tableau 14. Le pourcentage de quasicristaux à incorporer dans le revêtement est constant. Nous pouvons donc présager que le mélange de poudre acier/quasicristal aura un comportement similaire à la poudre d'acier seule dans le plasma ; les tendances devraient rester identiques.

Ce plan permettra de mettre en évidence les facteurs influants et aussi de se rapprocher rapidement de la porosité minimale lors de la projection de composites.

Il faut toutefois prévoir que le taux d'infondus (particules de forme circulaire sur le dépôt en coupe transverse, ne possédant pas une température suffisante pour atteindre leur point de fusion) sera plus élevé pour les revêtements obtenus avec le mélange de poudre. La conductivité thermique des quasicristaux est plus faible que celle de l'acier, le transfert de chaleur du plasma à la particule est donc plus difficile. La granulométrie de cette poudre est aussi plus élevée, ce qui peut conduire à la présence d'infondus.

Suite à l'affinement du cahier des charges lors du projet et à la demande des différents partenaires, la torche F2 a été choisie pour la réalisation des dépôts internes dans le fût, car elle permet une plus grande flexibilité sur le diamètre du fût.

**Tableau 14 :** Tableau des résultats pour le plan complet

Intensité (A)	Rapport H <sub>2</sub> /Ar *100	Débit total (NL/min)	Numéro de paramètre	Taux de porosité	Ecart type (taux de porosité)	Taux d'oxyde	Ecart type (taux d'oxyde)
100	0	15	F2-[1]	23	6	31	3
100	5	15	F2-[2]	13	4	34	2
100	10	15	F2-[3]	8	2	25	2
190	0	15	F2-[4]	16	5	28	2
190	5	15	F2-[5]	7	1	15	1
190	10	15	F2-[6]	6	1	18	3
290	0	15	F2-[7]	Dépôt trop fin			
290	5	15	F2-[8]	20	5	30	3
290	10	15	F2-[9]	12	5	30	2
100	0	22	F2-[10]	23	6	21	2
100	5	22	F2-[11]	16	3	26	2
100	10	22	F2-[12]	7,5	1	14	1
190	0	22	F2-[13]	8	1	25	1
190	5	22	F2-[14]	6	1	13	1
190	10	22	F2-[15]	5	1	12	1
290	0	22	F2-[16]	6	1	16	1
290	5	22	F2-[17]	7	1	11	1
290	10	22	F2-[18]	6	1	14	1
100	0	35	F2-[19]	Dépôt trop Fin			
100	5	35	F2-[20]	9	2	15	1
100	10	35	F2-[21]	8	2	9	1
190	0	35	F2-[22]	9	1	12	1
190	5	35	F2-[23]	5	1	10	1
190	10	35	F2-[24]	5	1	9	1
290	0	35	F2-[25]	9	1	18	2
290	5	35	F2-[26]	2	1	11	2
290	10	35	F2-[27]	4	1	10	1

Il est à noter que la réalisation des dépôts décrits avec les paramètres présentés dans le plan complet a entraîné quelques difficultés ; effectivement certains paramètres ont conduit à une usure prématurée de la buse. Elle a du être changée de nombreuses fois lors des projections. Nous avons aussi été confrontés à un problème de colmatage. Si ce phénomène de colmatage est observé le dépôt réalisé n'est pas correct et le tir doit être réeffectué, car le colmatage modifie le diamètre de la buse d'injection de la poudre et de ce fait les caractéristiques des gaz porteurs. L'énergie cinétique des particules au moment de l'injection est elle aussi perturbée. Deux revêtements n'ont pu être analysés, car les paramètres donnaient des dépôts trop fins, empêchant ainsi une étude complète de l'influence des paramètres. L'analyse par diffraction des rayons X et l'étude des rapports  $\frac{\text{austénite}}{\text{Austénite} + \text{martensite} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}}$  et  $\frac{\text{martensite}}{\text{Austénite} + \text{martensite} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}}$  montrent que la proportion de martensite augmente et que la proportion d'austénite diminue lorsque le rapport H<sub>2</sub>/Ar augmente. Ce phénomène avait déjà été constaté lors de l'étude des revêtements Ac/QC réalisés avec la torche F100.

## IV.2 Choix des paramètres et réalisation des revêtements

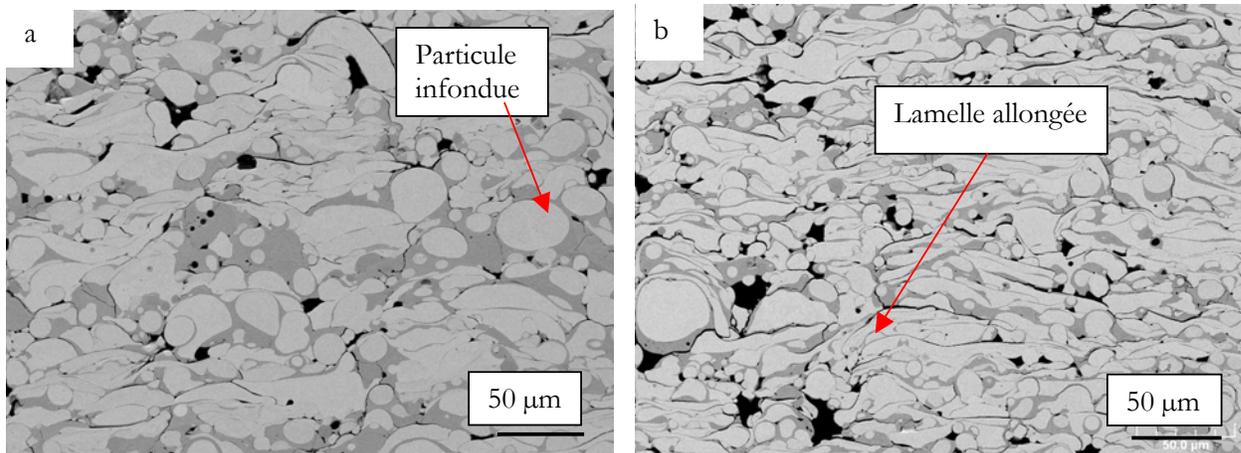
La quantité de poudre quasicristalline disponible nécessite de choisir judicieusement les paramètres à utiliser pour la réalisation de dépôts composites.

Le critère le plus évident lors de ce choix est bien entendu le taux de porosité mesuré. Afin de maximiser la cohésion lors du frottement, le taux de porosité doit quant à lui être minimisé. Les paramètres retenus pour minimiser le taux de porosité (paramètre F2-[26] et F2-[23] cf Tableau 14) seront utilisés pour la projection de dépôts composites. Des dépôts d'acier seul ont également été réalisés afin de mettre en évidence l'influence de l'ajout de la phase quasicristalline. Ils servent de « témoins ».

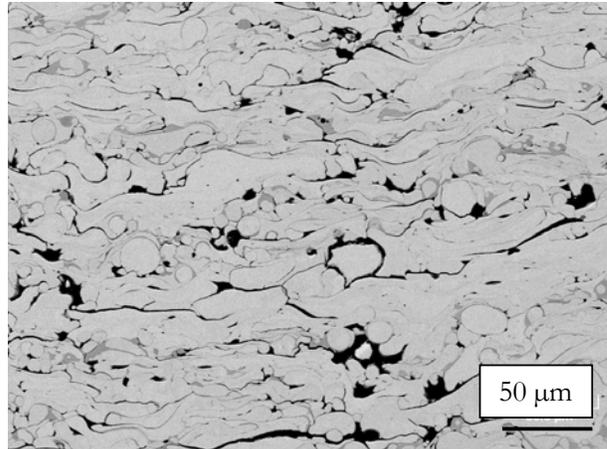
Le taux de porosité n'est pas le seul facteur décisif du comportement tribologique des dépôts. Certains auteurs ont montré que le type d'oxydes peut avoir une influence sur le frottement, mais les conclusions divergent encore sur ce sujet [14][17][18].

Les dépôts F2-[3], F2-[13] et F2-[21] présentent des taux de porosité équivalents (aux alentours de 8%) mais des taux d'oxydes différents. Les dépôts F2-[3] et F2-[13] présentent le même taux d'oxydes (25%), mais la forme des oxydes est différente. Ceux du dépôt F2-[13] sont allongés et ressemblent à des oxydes interlamellaires, alors que ceux observés sur la coupe micrographique du dépôt F2-[3] ont une forme circulaire (Figure 25). De plus la microstructure de ces deux revêtements diffère, le dépôt F2-[3] comporte une quantité non négligeable de particules infondues de forme circulaire. L'écrasement des particules lors de la projection du revêtement F2-[13] doit être meilleur car les lamelles sont plus allongées, mais l'observation de fissures interlamellaires ne permet pas d'assurer une meilleure cohésion.

Le dépôt F2-[21] montre un taux de porosité de 8% mais un taux d'oxyde inférieur (8.5%) à celui des deux autres dépôts (Figure 26). La comparaison des propriétés tribologiques des trois revêtements pourra permettre de s'affranchir de l'effet de la porosité lors du frottement et d'étudier l'influence du taux d'oxyde sur les propriétés tribologiques des revêtements d'acier pour un taux de porosité constant.



**Figure 25 :** Images MEB des revêtements (a) F2-[03] et (b) F2-[13]



**Figure 26 :** Image MEB des revêtements F2-[21]

Les paramètres F2-[03], F2-[13] et F2-[21], ainsi que les paramètres F2-[26] et F2-[23] permettant de minimiser le taux de porosité, sont retenus pour la réalisation de dépôts d'acier seul et composites Ac/QC. Cette campagne de projection permettra d'évaluer le comportement des oxydes seuls et des oxydes dans un revêtement composite, lors du frottement.

## **V) Elaboration des revêtements composites** **aluminium/quasicristaux**

Deux plans d'expériences ont été réalisés pour les composites aluminium/ quasicristaux (Al/QC). Dans un premier temps, les revêtements sont réalisés avec la torche F2 avec une granulométrie de poudre d'aluminium de 45µm – 90µm. Lors de la réalisation de ces essais, la composition optimisée du composite quasicristal + aluminium n'est pas encore connue (avancement en parallèle de la thèse de S. Kenzari, partenaire du projet SPCMAT), le mélange de poudres avant projection est de 30 % en masse de poudre quasicristalline. Les résultats obtenus lors de cette campagne de projection sont présentés dans le Tableau 15. On remarque que le taux de porosité est élevé. L'analyse de la variance n'a révélé aucun effet significatif.

**Tableau 15 :** Caractéristiques des revêtements Al/QC obtenus avec la torche F2

Intensité (A)	Débit total (en L)	H <sub>2</sub> /Ar *100	N° de paramètre	N° de l'essai	Taux de porosité (%)	i/(i+β)
100	15	0	F2-[1]	F2-[1] Al/QC 30	17	0,38
190	15	5	F2-[2]	F2-[2] Al/QC 30	16	0,29
280	15	10	F2-[3]	F2-[3] Al/QC 30	20	0,17
100	22	5	F2-[4]	F2-[4] Al/QC 30	9	0,38
190	22	10	F2-[5]	F2-[5] Al/QC 30	10	0,26
280	22	0	F2-[6]	F2-[6] Al/QC 30	16	0,29
100	35	10	F2-[7]	F2-[7] Al/QC 30	9	0,35
190	35	0	F2-[8]	F2-[8] Al/QC 30	11	0,36
280	35	5	F2-[9]	F2-[9] Al/QC 30	9	0,39

La porosité peut s'expliquer par la granulométrie élevée de la poudre d'aluminium utilisée, par le manque de puissance de la torche, par le point d'injection de la poudre dans le plasma, et le type de buse utilisée.

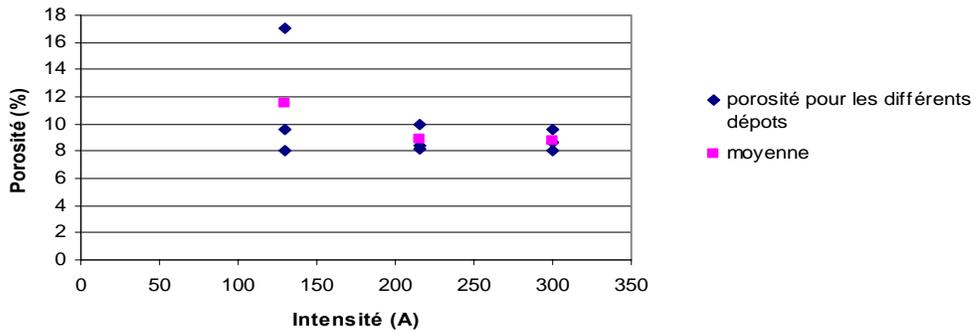
La torche F100 connex a été utilisée pour la réalisation du second plan d'expériences (Tableau 16), la granulométrie de la poudre d'aluminium a aussi été diminuée afin de réduire au maximum la présence de particules infondues dans les revêtements. Effectivement de telles particules sont considérées comme des défauts d'empilement et génèrent des porosités qui diminuent la cohésion du revêtement. La poudre d'aluminium utilisée est donc plus fine (45µm -75µm). Suite aux conclusions obtenues lors de la thèse de S.Kenzari [4], la proportion de poudre quasicristalline a été augmentée : elle représente maintenant 60 % en volume du mélange de poudre projetée, soit 72% en masse. Ses travaux ont démontré que ce mélange présentait les meilleures propriétés tribologiques lors des essais de frottement sec pour des échantillons massifs. Nous avons considéré dans notre étude que les revêtements élaborés par projection sont épais et leurs propriétés tribologiques peuvent se rapprocher de celles des échantillons massifs.

**Tableau 16:** Caractéristiques des revêtements Al/QC obtenus avec la torche F100

Intensité (A)	Débit total (en L)	H <sub>2</sub> /Ar *100	N° de paramètre	N° de l'essai	Taux de porosité (%)	i/(i+β)
130	15	0	F100-[1]	F100-[1] Al/QC 70	17	0.42
215	15	3,3	F100-[2]	F100-[2] Al/QC 70	10	0.37
300	15	6,6	F100-[3]	F100-[3] Al/QC 70	9	/
130	23,5	3,3	F100-[4]	F100-[4] Al/QC 70	8	0.4
215	23,5	6,6	F100-[5]	F100-[5] Al/QC 70	8	0.41
300	23,5	0	F100-[6]	F100-[6] Al/QC 70	8	0.4
130	32	6,6	F100-[7]	F100-[7] Al/QC 70	10	0.43
215	32	0	F100-[8]	F100-[8] Al/QC 70	8	0.36
300	32	3,3	F100-[9]	F100-[9] Al/QC 70	9	0.51

Les changements de torche et de poudre permettent de diminuer le taux de porosité pour la majorité des revêtements. Un seul revêtement présente un taux de porosité supérieur à 10%, alors

que cinq revêtements du premier plan d'expériences (torche F2) possèdent un taux de porosité supérieur à 10%. L'analyse de la variance n'a mis en évidence aucune influence des paramètres sur les caractéristiques des revêtements. Toutefois les graphiques représentant l'évolution moyenne des caractéristiques mesurées ont permis d'optimiser les paramètres. Il semble que l'augmentation de l'intensité du courant permette de diminuer le taux de porosité (Figure 27). A nouveau les observations ont été considérées comme des tendances, mais aucune généralisation n'est possible.



**Figure 27 :** Evolution du taux de porosité en fonction de l'intensité du courant pour revêtements base aluminium (30% wt)

La réalisation de ce type de campagne de projection nous a permis d'obtenir des revêtements présentant des caractéristiques morphologiques différentes. Les essais de frottement présentés dans le chapitre III ont été réalisés pour les composites Al/QC obtenus avec la torche F100.

## **VI) Récapitulatifs des paramètres plasmagènes sélectionnés**

Ces différentes campagnes de projection (plan complet ou plan L9) n'ont pu être exploitées de manière classique. Même si l'interprétation des résultats n'est pas complète, ces essais ont pu mettre en évidence des tendances et ils ont permis la sélection de certains jeux de paramètres. Les tableaux 17 et 18 récapitulent les paramètres sélectionnés pour les torches F100 et F2.

**Tableau 17:** Paramètres retenus pour la projection avec la torche F100

N° de paramètre	Intensité (A)	Débit total (en L)	H <sub>2</sub> (NL)	Ar (NL)	H <sub>2</sub> /Ar *100
F100-[1]	130	15	0	15	0
F100-[2]	215	15	0,5	14,5	3,3
F100-[3]	300	15	0,9	14,1	6,6
F100-[4]	130	23,5	0,8	22,7	3,3
F100-[5]	215	23,5	1,5	22	6,6
F100-[6]	300	23,5	0	23,5	0
F100-[7]	130	32	2	30	6,6
F100-[8]	215	32	0	32	0
F100-[9]	300	32	1	31	3,3
F100-[10]	215	23,5	0	23,5	0
F100-[11]	130	23,5	0	23,5	0
F100-[12]	215	31	1	31	3,3
F100-[13]	215	20,5	0,5	20	2,7
F100-[14]	350	37,5	2,5	35	7

Le jeu de paramètres F100-[14] est issu du document livré avec la torche. Ce document propose un certain nombre de paramètres possibles, plusieurs paramètres ont été retenus, puis adaptés à la poudre utilisée.

**Tableau 18:** Paramètres retenus pour la projection avec la torche F2

N° de paramètre	Intensité (A)	Débit total (en L)	H <sub>2</sub> (NL)	Ar (NL)	H <sub>2</sub> /Ar *100
F2-[3]	100	15	1,5	13,5	10
F2-[13]	190	22	0	22	0
F2-[16]	290	22	0	22	0
F2-[21]	100	35	3,2	31,8	10
F2-[23]	190	35	1,7	33,3	5
F2-[26]	290	35	1,7	33,3	5
F2-[28]	220	31,5	1,5	30	5
F2-[29]	290	33,3	0	33,3	0

Les paramètres F2-[23] et F2-[26] sont retenus pour minimiser le taux de porosité. Le taux de porosité obtenu avec ces paramètres pour des revêtements d'acier seul est relativement faible, respectivement, 5% et 2%. Pour les paramètres F2-[23] et F2-[26].

Les paramètres F2-[3], F2-[13] et F2-[21] devront être utilisés pour étudier le taux et le type d'oxyde. Les paramètres F2-[28] et F2-[29] sont des paramètres utilisés au laboratoire avec cette torche.

## **Références**

- [1] L.Zhang, J. Schneider, R. Lück, "Phase transformation and phase stability of the AlCuFe alloys with low-Fe content", *Intermetallics*, Vol 13, 1195-1206, 2005
- [2] D.J. Sordelet, M.F. Besser, J.L. Logsdon, *Materials Science&Engineering*, "Abrasive wear behaviour of Al-Cu-Fe quasicrystalline composite coatings", Vol A255, 54-65, 1998
- [3] D.J. Sordelet, M.F. Besser, I.E. Anderson, "Particle Size Effect on Chemistry and Structure of AlCuFe Quasicrystalline Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol 5(2), 1996
- [4] S. Kenzary, "Elaboration et caractérisation de nano-composites metal-intermétalliques complexes"; Thèse INPL, 2006
- [5] E. Huttunen-Saarivirta, E. Turunen, M. Kallio, "Influence of Cr alloying on the microstructure of thermally sprayed quasicrystalline AlCuFe coatings", Vol 11, 879-891, 2003
- [6] Communication privée avec D. Perrin
- [7] E. Fleury, S.M. Lee, W.T. Kim, D.H. Kim, "Effect of air plasma spraying parameters on the AlCuFe quasicrystalline coating layer", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 278, 194-204, 2000
- [8] P. Brunet, L.M. Zhang, D.J. Sordelet, M. Besser, J.M. Dubois, "Comparative study of microstructural and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples", *Materials Science&Engineering*, Vol 294-296, 74-78, 2000
- [9] Communication privée avec G. Montavon
- [10] M. Vigier, "Pratique des plans d'expérience : méthodologie Taguchi", Les Editions de l'organisation, 1997
- [11] P. Fauchais, "Topical Review : Understanding plasma spraying", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 37, R86-R108, 2004
- [12] M. Pilet, "Les plans d'expériences par la méthode Taguchi", Les Editions de l'organisation, 1997
- [13] G. Barbezat, "The state of the art of the internal plasma spraying on cylinder bore in AlSi cast alloys" *International journal of Automotive Technology*, Vol. 2, 47-52, 2001
- [14] T. Kayaba, A. Iwabuchi, "Effect of the hardness of hardened steels and the action of oxides on fretting wear" *Wear*, Vol. 66, N° 1, 27-41, 1981
- [15] A. Iwabuchi, K. Hori, H. Kubosawa, "The effect of oxide particles supplied at the interface before sliding on the severe mild wear transition" *Wear*, Vol. 128, N° 2, 123-137, 1988
- [16] G. Barbezat, J. Schmid, "Plasma Spray Coating and subsequent honing of cylinder bores" Document Sulzer metco

[17] J. Molgaard, “*Discussion of oxidation, oxide thickness and oxide transfer in wear*” *Wear*, Vol. 40, N° 3, pp 277-291, 1976

[18] I. Guillot, “*Oxidation et phénomène de frottement à chaud sur les aciers inoxydable ferritique*”, Thèse Université de Technologie de Compiègne, 1990

[19] A. Edrisy, T. Perry, Y.T. Cheng, A.T. Alpas, “*Wear of thermal spray deposited low carbon steel coatings on aluminum alloys*” *Wear*, Vol. 251, N° 1-2, 1023-1033, 2001

## **Chapitre III Etude tribologique des revêtements composites en régime sec**

*Dieu a fait les solides mais les surfaces sont l'œuvre du diable*

W. Pauli

*Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des résultats obtenus lors des essais de frottements secs. Un phénomène assimilable à du grippage a été mis en évidence pour certains revêtements. Une étude détaillée des causes de ce changement de comportement a été réalisée afin de mettre en évidence les caractéristiques du revêtement à contrôler impérativement. Ces différents essais ont montré un problème de reproductibilité. Nous nous sommes attachés à comprendre ces phénomènes et à les éliminer. Dans ce but, différents types de frottements ont été réalisés.*

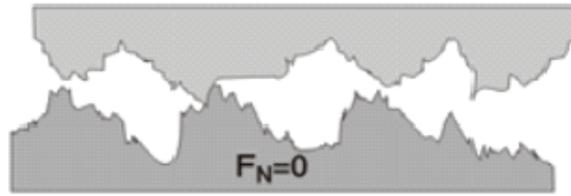
### **I) Introduction**

#### **I.1 Généralité sur la tribologie et le frottement**

Les problèmes de tribologie concernent le frottement, l'usure et l'étude des contacts et dépendent d'un ensemble de paramètres : la géométrie du contact, les propriétés intrinsèques des matériaux (propriétés mécaniques, physico-chimique...) et de l'environnement (présence d'un troisième corps solide ou liquide). Le frottement désigne le phénomène physique de résistance associé au mouvement relatif de deux corps en contact. La notion de contact implique celle d'effort appliqué avec génération de contraintes mécaniques dont l'amplitude dépend des caractéristiques géométriques et topographiques des corps en présence.

La loi d'Amontons, basée sur un modèle géométrique, relie la force de frottement ou tangentielle  $F_T$  et la force normale  $F_N$  [1]. Le rapport de ces deux forces définit le coefficient de frottement  $\mu = F_T / F_N$ . Le coefficient n'est pas une propriété du matériau mais de l'ensemble du système tribologique.

Le coefficient de frottement peut être décrit comme la somme de deux coefficients, appelés le coefficient de frottement statique  $\mu_s$ , lié à l'adhérence et à la force nécessaire à rompre les jonctions créées entre le frotteur et l'échantillon, et  $\mu_d$  le coefficient de frottement dynamique, correspondant à la force nécessaire au déplacement [1]. Les surfaces impliquées dans un contact présentent chacune une morphologie propre, l'aire de contact réelle met en jeu des microcontacts entre les aspérités des surfaces. Selon la théorie développée par F.P. Bowden et D. Tabor cette aire de contact réelle ne représente en fait qu'une faible fraction de l'aire de contact apparente [2]. La force normale se répartit donc sur cette surface réelle de contact (Figure 28.)



**Figure 28 :** Représentation des surfaces de contact

Localement, la pression de contact est donc bien plus grande que celle que l'on attendrait si la force  $F_N$  se répartissait sur l'ensemble de la surface. Pour un matériau plastique idéal, la pression au niveau du contact est saturée à une valeur  $H$  caractéristique de la dureté du matériau, provoquant la déformation des aspérités. La surface de contact réelle est directement proportionnelle à la force appliquée :  $S_{réelle} = F_N/H$ . La force tangentielle est proportionnelle à  $S_{réelle}$ . Le coefficient de proportionnalité correspond à une force par unité de surface et est noté  $\tau_{ad}$  car il est lié aux contraintes de cisaillement. Le coefficient de frottement peut donc s'écrire :  $\mu = \tau_{ad}/H = F_{ad}/H.S_{réelle}$

Selon F.P. Bowden et D. Tabor, une pression de contact localement élevée engendre des déformations élastiques puis plastiques des aspérités en contact, ce qui conduit à la rupture de la couche protectrice [2]. Deux conséquences sont attendues : l'élévation fugitive et ponctuelle de la température et la présence de pressions hertziennes élevées. L'élévation de la température favorise l'oxydation, la trempe localisée et les microsoudures tandis que des pressions élevées vont écrouir la surface.

Cette théorie du cisaillement des jonctions permet de justifier la résistance au déplacement relatif par la nécessité de rompre les jonctions par le cisaillement des microsoudures ou par la rupture du matériau le moins résistant au voisinage de la jonction. Cette théorie apporte aussi une justification à l'usure adhésive, cependant elle reste difficile à prouver et à quantifier.

Le frottement entre les surfaces, conduit donc à trois phénomènes :

- le cisaillement des microjonctions adhésives
- le labourage des surfaces par les aspérités
- le cisaillement du film intercalaire entre les aspérités

Les états de surfaces microgéométriques, la nature des surfaces et des interfaces et donc le mode de contact évoluent au cours du frottement. Le contact idéalisé à deux corps passe à un contact à trois corps. Cette modification peut se produire très rapidement et la dégradation des surfaces peut entraîner le détachement de particules solides en contact. Ce phénomène peut avoir plusieurs origines liées à différents types d'usure (adhésion, abrasion, fatigue, corrosion) et conduit à la formation d'un lit de particules appelé « troisième corps ». Ce troisième corps selon Godet peut protéger les premiers corps de l'usure en diminuant leurs interactions [3]. Cependant la présence d'un troisième corps peut également entraîner une usure des surfaces en contact.

Le circuit tribologique (Figure 29) [3] décrit les différents débits de 3ème corps susceptibles d'être activés dans un contact élémentaire en deux dimensions. Le débit source,  $s$ , interne,  $i$ ,  $Q_{si}$  correspond au détachement de particules, dû aux Transformations tribologiques Superficielles TS, à la fissuration, à l'adhésion. Il conduit à la formation du 3ème corps naturel. Le débit source  $Q_s$  provient de l'introduction d'un 3ème corps artificiel dans le contact. Le débit interne  $Q_i$  est le débit de 3ème corps qui circule entre les 1ers corps. Le débit externe  $Q_e$  est le débit du 3ème corps qui s'échappe du contact. Il se divise en un débit de recirculation  $Q_r$  et en un débit d'usure  $Q_w$ .  $Q_r$  est constitué du 3ème corps qui, réintroduit dans le contact, entraîné par exemple par un des 1ers

corps, contribuera à nouveau à l'accommodation de la vitesse. En revanche,  $Q_w$  est constitué du 3ème corps qui est définitivement éjecté du contact et qui ne participera plus jamais à l'accommodation de vitesse.

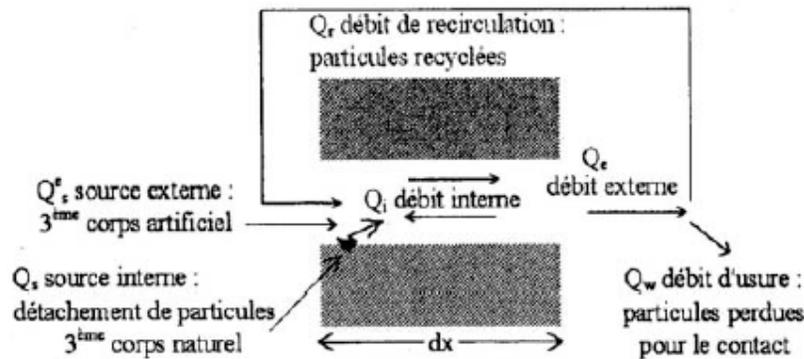


Figure 29 : Circuit tribologique pour un contact élémentaire

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes, amenant une émission de débris avec perte de masse, de cotes, de forme, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces. Elle résulte en général de la superposition de nombreux processus. Il existe différents mécanismes d'usure.

#### L'usure adhésive

L'adhésion est l'attraction d'origine moléculaire qui s'exerce entre deux surfaces en contact indépendamment de la force extérieure qui tend à les rapprocher.

Le contact a lieu en quelques points de la surface (aspérités en coïncidence), ces aspérités vont se déformer. Dans un premier temps la déformation sera élastique puis plastique, ce qui aura comme effet la rupture de la couche de protection et conduira au contact intime des deux structures. L'adhésion se fera donc par solubilité et diffusion, autrement appelée adsorption solide.

L'usure adhésive se caractérise par un transfert de débris d'un des deux antagonistes vers l'autre soit par un mécanisme d'origine purement mécanique, soit suite à une réaction physico-chimique. Pour le transfert mécanique, plusieurs hypothèses ont été développées.

Les micro-aspérités présentes dans le contact peuvent conduire à la diminution des zones en contact et générer aux jonctions des énergies très élevées qui peuvent favoriser les réactions physicochimiques (micro-soudage des aspérités en contact).

Lors du frottement, il existe entre les matériaux antagonistes une multitude de micro-contacts qui supportent l'ensemble de la charge normale. En effet, dans ces régions, une constriction des lignes de forces engendre des concentrations de contraintes et l'augmentation de la température. L'évolution de ces aspérités dépend des conditions de sollicitations et de l'environnement.

Un équilibre est atteint dès que l'adhérence des films de transfert est supérieure à la force de frottement. Sinon, les contraintes de cisaillement générées provoquent la rupture à l'interface surface/film transféré et forme des débris.

Ces derniers peuvent être progressivement évacués du contact en laissant une surface très réactive siège d'un nouveau processus de dégradation. Si les débris restent piégés dans le contact, les aires réelles de contact s'accroissent et assurent un rôle de portance (effet de séparation des antagonistes, les débris supportent les pressions, l'usure et le coefficient de frottement sont moindres).

#### L'usure par abrasion

L'usure par abrasion est un processus d'usure par déplacement de matière et ou enlèvement de matière de la surface frottante sous l'action d'aspérités dures. Elle se caractérise par la présence dans le contact d'un état de surface rugueux ou par pénétration dans le matériau le plus tendre de particules dures provenant des débris d'usure du contact ou liée à la pollution du milieu. Ce mécanisme de dégradation qui fait intervenir dans les premiers instants uniquement les corps antagonistes, devient rapidement une usure à trois corps.

Cette forme d'usure se manifeste par des polissages, des griffures, des micro-labourages, des arrachements de particules. Le micro-labourage (ou micro-usinage) se manifeste par des rayures à la surface du matériau le plus tendre sans arrachement de matière mais provoquant sur les bords du sillon une déformation plastique. Le plus souvent pour lutter contre l'usure abrasive on cherche à durcir les matériaux (au moins leur surface).

#### L'usure par fatigue

Elle est liée à l'action d'un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques générées par frottement. L'usure par fatigue se manifeste par des fissures, des écailles et des changements de structure métallurgique. Les comportements face à ce mécanisme d'usure dépendent de la nature du matériau. Dans le cas de matériaux ductiles (matériaux métalliques ou polymères), la rupture par fissuration (ou mécanisme de délaminage) a lieu en sous-couche, parallèlement à la surface de frottement, dans les zones où les contraintes de cisaillement sont maximales. La théorie de Hertz indique la répartition des contraintes de cisaillement en sous-couche. L'analyse des transferts thermiques sur la microstructure (déplacement des lacunes, des dislocations, des plans de glissement, l'effet des joints de grains...) explique la formation de fissures associée à un écrouissage ou à un adoucissement de la surface. Ce phénomène peut se décomposer en plusieurs phases.

Dans un premier temps, il y a augmentation de la densité de dislocations en surface provoquant un écrouissage superficiel.

Dans un deuxième temps, l'énergie de frottement transmise à la surface de ce matériau a pour effet de redistribuer cette densité de dislocations en un réseau plus stable par glissement ou montée de dislocations. Il existe alors un déséquilibre entre les contraintes internes. En surface, suite à une densité plus élevée de dislocations, des contraintes de compression sont générées alors qu'en sous-couches, la densité de dislocations étant moindre, des cavités se forment, favorisant la fissuration.

#### L'usure par réaction tribochimiques

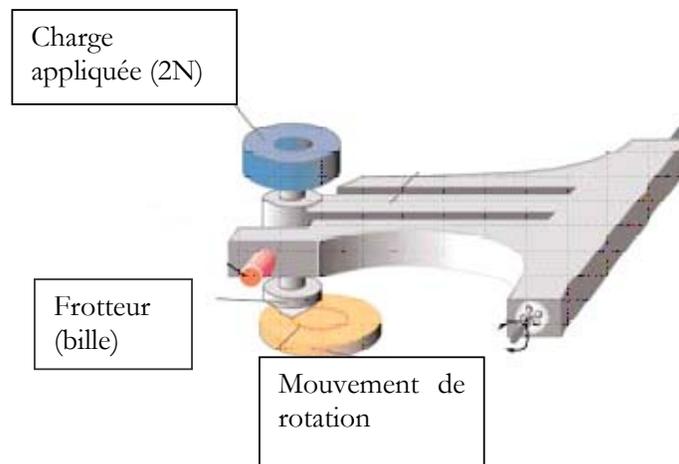
Ce type d'usure met en jeu un système à trois composantes où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant et la réactivité physico-chimique avec les débris. Ce type de dégradation résulte d'une seule ou de plusieurs réactions chimiques sous l'effet d'agent corrosif (environnement, lubrifiant) et des contraintes mécaniques pendant le frottement. Suivant l'état structural superficiel, il se crée des oxydes réactionnels dépendant de l'environnement.

Suite au frottement entre les surfaces, la rupture des aspérités qui s'oxydent forme des débris en général très stables et très durs. Ces derniers jouent alors un rôle abrasif et viennent dégrader les surfaces antagonistes et donc entretenir l'usure. Par contre, il est possible de rencontrer une configuration moins agressive par la formation de films d'oxydes adhérents à la surface d'un des antagonistes et suffisamment résistants au cisaillement pour jouer un rôle protecteur.

Le but des études sur le frottement est de déterminer le ou les facteurs influençant la nature du contact et les interactions entre les surfaces. En général les propriétés gouvernant le contact peuvent être classées en deux catégories : les propriétés de volume et les propriétés de surface qui déterminent l'interface des solides en contact. Les propriétés volumiques importantes sont la limite d'élasticité, la tenacité et la dureté, ainsi que le module de Young. Les propriétés surfaciques importantes sont la réactivité chimique ou la tendance à la formation d'un film de protection et la tendance à adsorber des molécules de l'environnement, ainsi que l'énergie de surface.

## I.2 Présentation de l'essai et préparation des échantillons

Les coefficients de frottement ont été mesurés à l'aide d'un tribomètre de type bille/disque commercialisé par CSM (Figure 30). Trois types de billes ont été utilisés : des billes d'acier (100C6), de carbure de tungstène (WCCo) et d'alumine ( $Al_2O_3$ ) de 6 mm de diamètre. La charge normale ( $F_N$ ) appliquée sur le frotteur était de 2 N ou 5 N. Les essais ont été réalisés sans lubrification, à pression atmosphérique et température ambiante. Le substrat revêtu pour la réalisation de ces essais est un disque en aluminium de 50 mm de diamètre. Avant l'essai de frottement, la surface des échantillons a été rectifiée puis polie avec du papier abrasif SiC (de P220 jusqu'à P4000). Ensuite, les échantillons ont été placés dans un bac à ultrasons (alcool) puis nettoyés à l'éthanol et séchés au séchoir électrique. La surface des échantillons a été nettoyée à l'acétone juste avant les essais. La distance de frottement était de vingt mètres pour tous les essais et la vitesse de frottement de  $0,005 \text{ m.s}^{-1}$ .



**Figure 30 :** Représentation schématique d'un essai pion/disque. La charge est appliquée perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

## II) Comportement tribologique

Pour les deux types de composites (acier/quasicristal et aluminium/quasicristal), plusieurs paramètres de projection ont été retenus ; des revêtements ont été réalisés avec de la poudre QC traitée thermiquement et avec de la poudre QC non traitée, contenant de la phase  $\beta$ , afin d'évaluer l'influence de la présence de la phase  $\beta$  vis-à-vis du frottement. Plusieurs campagnes ont été réalisées, différents mélanges de poudres et différents paramètres plasmagènes ont été utilisés. Afin de différencier les revêtements entre eux la dénomination suivante a été adoptée : le premier chiffre indique la campagne de projection, puis est spécifié le type de torche utilisé ainsi que les paramètres plasmagènes. Ensuite le mélange de poudre projetée est signalé par les lettres Ac/QC pour le mélange acier/ quasicristal et Al/QC pour le mélange aluminium/ quasicristal. La proportion de quasicristaux contenue dans la poudre est indiquée par le dernier chiffre de la notation proposée. Le traitement thermique préalable de la poudre est désigné par les sigles TTH. Par exemple la dénomination suivante 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH désigne un revêtement réalisé

lors de la première campagne avec la torche F2 et les paramètres plasmagènes 29. Les paramètres plasmagènes sont décrits dans le chapitre II. La poudre projetée est un mélange de poudre Acier /quasicristal contenant 40% en masse de poudre quasicristalline traitée thermiquement.

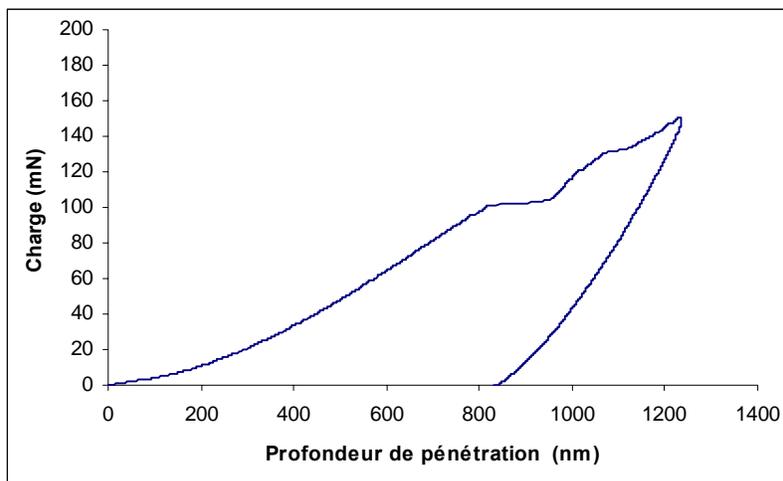
Lors des essais de frottements, un phénomène associable à du grippage a été observé pour les deux types de composites. Pour des vitesses de frottement assez lentes ( $v = 0,5$  cm/s) ce phénomène peut se décomposer en trois parties : lors des premiers instants sur une faible distance comprise entre 0,2 et 0,4 mètre, la valeur du coefficient de frottement est relativement faible, puis sur les 0,5 mètres suivants parcourus par la bille, la valeur du coefficient de frottement augmente fortement pour atteindre au final une valeur comprise entre 0,6 et 0,8. Pour les composites Ac/QC le coefficient de frottement atteint sa valeur maximum en moins de 1 mètre. La distance avant grippage, pour les composites Al/QC, est plus élevée, elle est comprise entre 1 m et 15 m.

Lorsque ce phénomène n'apparaît pas, le coefficient de frottement reste stable et faible ( $\mu < 0,2$ ) sur toute la durée de l'essai (jusqu'à 100 mètres).

Ce phénomène semble aléatoire car les caractéristiques des revêtements réalisés ne diffèrent pas grandement entre elles. Deux revêtements composites acier/QC 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH et 1-F2-[21] Ac/QC-40TTH présentant le même taux de porosité (12,5%) montrent lors des essais de frottement des comportements différents, le grippage apparaît pour l'échantillon 1-F2-[21] Ac/QC-40TTH alors que pour le second revêtement le coefficient de frottement observé est stable sur toute la durée du test. Ces revêtements ont été réalisés avec le même lot de poudre, seuls les paramètres de projection ont été modifiés. Les caractéristiques structurales ne semblent pas varier sensiblement. Les mêmes phases sont détectées par diffraction des rayons X : icosaédrique ( $\alpha$ ),  $\beta$ , martensite, austénite, wuestite et magnétite.

Des mesures de dureté ont été réalisées avec deux instruments de mesures : un microduromètre de marque Leica, sous une charge de 300g, et un nanoduromètre de marque CSM, utilisé avec une charge de 150mN. Les résultats obtenus avec une charge de 300g ne semblent pas différer entre les deux revêtements. Cependant ces mesures doivent être analysées avec attention car elles tiennent compte de la porosité des revêtements. Aucune différence significative n'est observable lors de ces mesures.

Afin d'éliminer ce problème de porosité, la charge a été diminuée. Dans ce cas la plupart des mesures ne sont pas exploitables car à nouveau la présence de porosité vient modifier les valeurs de dureté obtenues. La Figure 31 présente une courbe dynamique obtenue pour le revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH



**Figure 31 :** Evolution de la profondeur de pénétration en fonction de la charge appliquée pour le revêtement 1-F2-[29] Ac/QC 40TTH

Un plateau est observé sur cette courbe : la profondeur de pénétration augmente alors que la charge reste constante. Ce phénomène est dû à la présence de porosités et ne permet pas d'obtenir une valeur exacte de la dureté du revêtement.

Le grippage ne semble donc pas être lié aux caractéristiques classiquement mesurées (taux de porosité, dureté, phases présentes). Des revêtements présentant des caractéristiques similaires montrent des comportements tribométriques différents. Ce type de phénomène n'est pas isolé, tous les résultats sont détaillés dans le paragraphe suivant

Ces constatations nous ont amené à éprouver la reproductibilité des résultats obtenus lors des essais de frottement. Plusieurs campagnes de projections ont donc été réalisées en conservant les paramètres plasmagènes. Il était nécessaire de travailler sur la reproductibilité des résultats car l'étude du grippage doit mettre en évidence les caractéristiques critiques des revêtements qu'il faudra impérativement contrôler. De plus ce phénomène de grippage empêche d'affirmer que l'ajout de quasicristal améliore rigoureusement le frottement vis-à-vis d'un revêtement d'acier seul. L'étude bibliographique sur ce sujet a montré que le phénomène de grippage était également observé par d'autres équipes pour d'autres matériaux ; cependant son origine est dépendante des matériaux en contact et du type d'essai réalisé. Plus de 1000 mécanismes ont été proposés [4]. Les deux raisons du grippage les plus souvent mises en avant sont la présence de micro liaisons ou micro jonctions entre les deux matériaux en contact [5] et l'existence du cisaillement des aspérités de la surface lorsqu'il existe une différence de dureté des deux matériaux [2].

## II.1 Revêtements acier et composites acier/quasicristal

L'occurrence du phénomène de grippage reste faible pour les composites Ac/QC mais il doit être étudié en détail, pour permettre d'avancer des conclusions rigoureuses sur l'influence de l'ajout de quasicristal dans des revêtements d'acier. Il empêche aussi une étude du pourcentage critique de poudre quasicristalline à incorporer au mélange initial afin d'obtenir un coefficient de frottement optimum.

Trois séries de revêtements composites Ac/QC ont été réalisées lors de cette étude, la première avec la torche F100 et les deux autres avec la torche F2. Les comportements de ces revêtements peuvent être classés en deux groupes. Les premiers présentent un coefficient de frottement stable

et assez bas sur toute la durée de l'essai, les seconds montrent une augmentation rapide du coefficient de frottement lors des premiers instants de l'essai. Cette augmentation du coefficient de frottement peut être assimilée à du grippage. Les tableaux 19 et 20 indiquent le comportement tribologique des revêtements testés ainsi que leurs caractéristiques structurales et morphologiques. Ces tableaux font référence aux Figure 32 et 33 qui sont représentatives des deux comportements tribologiques présentés par les revêtements composites Ac/QC.

**Tableau 19 :** Récapitulatif des principaux essais pour les composites Ac /QC réalisés avec la torche F100

Mélange de poudre	Dépot	Porosité (%)	Comportement en frottement	Figures types
QC <b>TTH</b> (40 %) + acier	<u>1-F100-[8] Ac/QC-40TTH</u>	14	<b>μ stable</b> , μ=0,13 sur une distance de 5 m	Figure 32
QC (40 %) + acier	<u>1-F100-[8] Ac/QC-40</u>	23	<b>μ stable</b> , μ=0,12 sur une distance de 5m	Figure 32
QC <b>TTH</b> (20 %) + acier	<u>1-F100-[8] Ac/QC-20TTH</u>	19	<b>μ stable</b> , μ=0,15 sur une distance de 5 m	Figure 32
QC <b>TTH</b> (40 %) + acier	<u>1-F100-[10] Ac/QC-40TTH</u>	13	<b>μ stable</b> , μ=0,12 sur une distance de 5 m	Figure 32
QC (40 %) + acier	<u>1-F100-[10] Ac/QC-40</u>	13	Problème d'adhérence	
QC <b>TTH</b> (20 %) + acier	<u>1-F100-[10] Ac/QC-20TTH</u>	13	<b>μ stable</b> , μ=0,15 sur une distance de 5 m	Figure 32
QC <b>TTH</b> (40 %) + acier	<u>1-F100-[11] Ac/QC-40TTH</u>	22	<b>μ stable</b> , μ=0,13 sur une distance de 5 m	Figure 32
QC (40 %) + acier	<u>1-F100-[11] Ac/QC-40</u>	21	<b>Grippage</b> débutant à une distance de 1 m	Figure 33
QC <b>TTH</b> (40 %) + acier	<u>1-F100-[12] Ac/QC-40TTH</u>	9	<b>μ stable</b> , μ=0,13 sur une distance de 5 m	Figure 32
QC (40 %) + acier	<u>1-F100-[12] Ac/QC-40</u>	8	Problème d'adhérence	

**Tableau 20 :** Récapitulatif des principaux essais pour les composites Ac /QC réalisés avec la torche F2

Mélange de poudre	Numéro Du dépôt	Porosité (%)	Comportement en frottement	Figures Types
QC TTH (40 %) + acier	1-F2-[26] Ac/QC-40TTH	5	$\mu$ stable, $\mu=0,2$ sur une distance de 20m et 2km	Figure 32
	F2-[26] Ac/QC-40TTH*		Grippage à une distance de 2,5m	Figure 33
QC TTH (40 %) + acier	1-F2-[23] Ac/QC-40TTH	10,5	Grippage à une distance de 2,5m	Figure 33
QC TTH (40 %) + acier	1-F2-[29] Ac/QC-40TTH	12,5	$\mu$ stable, $\mu=0,17$ sur une distance de 20m	Figure 32
QC TTH (40 %) + acier	1-F2-[16] Ac/QC-40TTH	15	$\mu$ stable, $\mu=0,14$ sur une distance de 20m	Figure 32
QC TTH (40 %) + acier	1-F2-[21] Ac/QC-40TTH	12,5	Grippage à une distance de 1 m	Figure 33
QC TTH (40 %) + acier	1-F2-[13] Ac/QC-40TTH	11	$\mu$ stable, $\mu=0,13$ sur une distance de 20m	Figure 32

Le Tableau 19 est relatif à une campagne de projection réalisée avec la torche F100. Lors de cette campagne deux types de poudre quasicristalline ont été utilisés. La première est brute d'atomisation et la seconde a été traitée thermiquement (notée TTH).

Lors de cette campagne trois mélanges de poudre ont été utilisés :

- mélange acier 60% en masse et quasicristal brut d'atomisation
- mélange acier 80% en masse et quasicristal brut d'atomisation
- mélange acier 60% en masse et quasicristal traité thermiquement

Les propriétés tribologiques de ces revêtements doivent être comparées aux propriétés des revêtements acier seul.

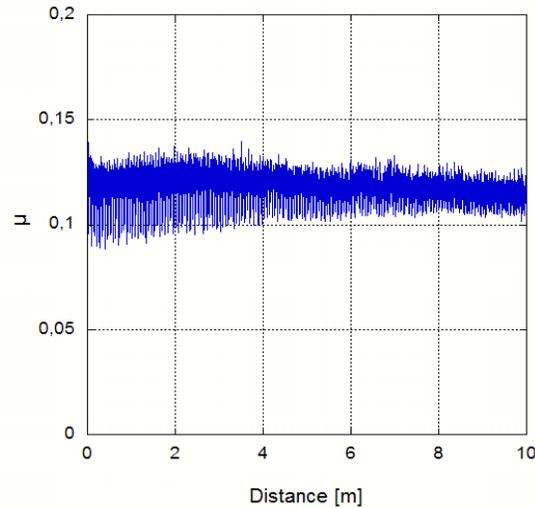


Figure 32 : Evolution typique du coefficient de frottement en absence de grippage

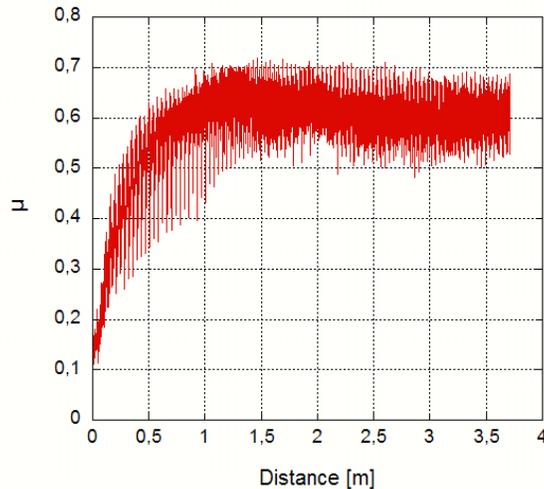


Figure 33 : Evolution typique du coefficient de frottement lors du grippage

Il n'existe aucune relation simple et évidente entre les caractéristiques morphologiques des revêtements et leur comportement lors des essais de frottement. Un seul revêtement testé, issu de la campagne réalisée avec la torche F100 présente un phénomène de grippage. Le taux de porosité des revêtements 1-F100-[11] Ac/QC-40TTH et 1-F100-[11] Ac/QC-40 sont similaires, cependant le revêtement 1-F100-[11] Ac/QC-40 présente un phénomène de grippage lors des essais. Ce grippage n'est pas dû au taux de porosité car il est identique à celui observé pour le revêtement 1-F100-[11] Ac/QC-40TTH, ni à l'absence de traitement thermique préalable de la poudre car les phases détectées par diffraction des rayons X sont similaires pour les deux revêtements. De plus le revêtement 1-F100-[8] Ac/QC-40 a été réalisé avec la poudre non traitée et son coefficient de frottement est stable tout au long de l'essai. L'absence de traitement thermique n'implique donc pas l'apparition de grippage.

Lors de cette campagne, deux revêtements d'acier seul ont aussi été réalisés. Le phénomène de grippage est également observé pour l'un d'entre eux. Les diffractogrammes de rayons X obtenus sont identiques. L'étude de ces différences de comportement fait l'objet de ce chapitre.

Le Tableau 20 est relatif à la première campagne de projection réalisée avec la torche F2 et la poudre quasicristalline traitée thermiquement. Seuls les paramètres plasmagènes ont été modifiés. La fréquence d'apparition du grippage pour les revêtements issus de cette campagne est plus élevée. Les caractéristiques structurales (obtenus par DRX) de tous les revêtements Ac/QC (avec ou sans grippage pour une même campagne de projection) sont identiques. La Figure 34 présente un diffractogramme de rayons X type pour ces composites : les pics relatifs à la phase quasicristalline et  $\beta$  sont souvent confondus avec ceux relatifs à l'acier.

Des différences de structures cristallines de revêtements élaborés avec les deux torches ont été révélées par diffractions des rayons X. Les paramètres retenus pour la torche F100 présentent tous un rapport de gaz plasmagène H<sub>2</sub>/Ar faible. Or il a été montré, dans ce cas, que la présence de martensite était faible (chapitre II). Les paramètres sélectionnés pour la torche F2 provoquent la présence de martensite dans les revêtements.

L'étude de ces résultats n'a pas permis de mettre en évidence un lien entre ces résultats et le grippage car la présence ou l'absence d'une de ces structures ne semble pas influencer le grippage.

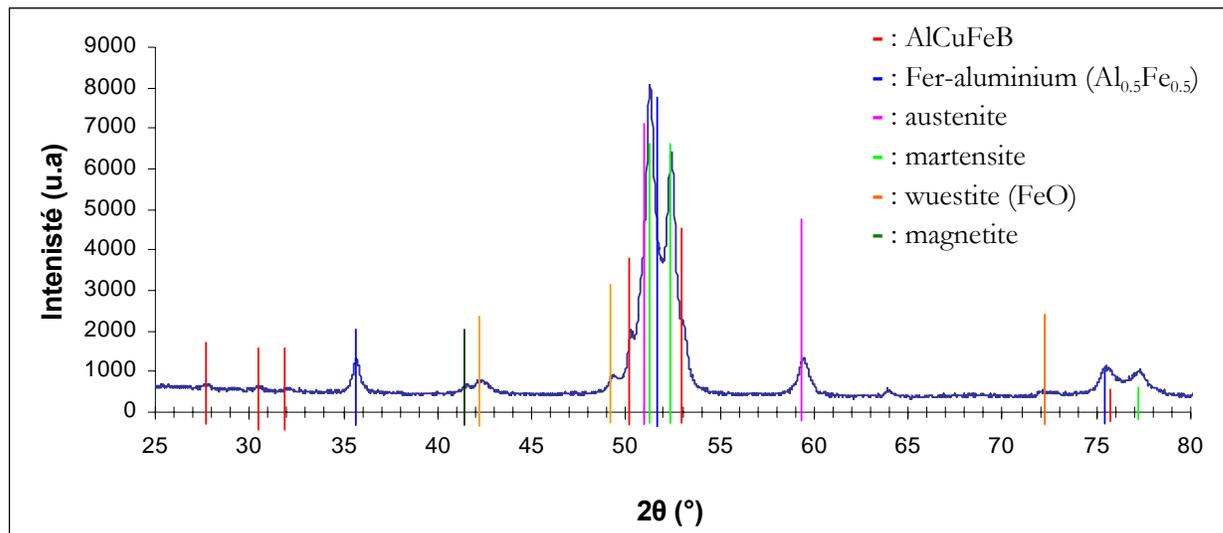


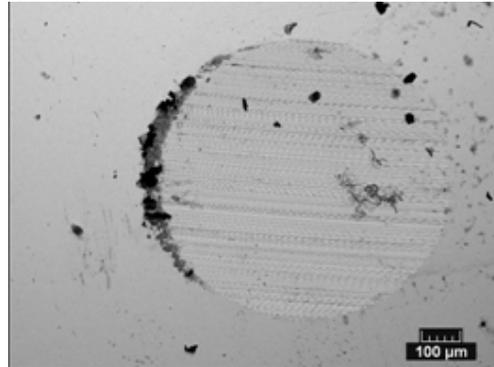
Figure 34 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un revêtement composite à base acier

Les revêtements 1-F2-[26] Ac/QC-40TTH et 1-F2-[26] Ac/QC-40TTH\* ont été réalisés lors d'une même campagne d'essais dans les mêmes conditions. L'essai a tout simplement été doublé or un phénomène de grippage est observé pour le revêtement F2-[26] Ac/QC-40TTH\*. Les essais, sur le même disque ont été répétés et le comportement de ces deux dépôts a toujours été similaire. Les caractéristiques « porosité » et « traitement thermique de la poudre » ne permettent donc pas d'expliquer la présence de grippage.

Afin de comprendre la différence entre les revêtements, le phénomène de grippage a été étudié en détail. Lors de la réalisation des essais, il semble que le grippage apparaisse très rapidement, lors des tous premiers instants de l'essai. Ce phénomène trouve donc son origine lors des premiers instants du contact. L'étude de la trace après frottement, lorsque le grippage apparaît, montre une présence importante de fer, et la bille présente un méplat (Figure 35). L'observation de la bille et de

la trace d'un revêtement présentant des propriétés tribologiques améliorées montrent que la bille conserve son aspect initial et que la trace est à peine visible. Les deux comportements diffèrent donc par l'usure de la bille.

Lorsque la bille s'use, un troisième corps est créé venant modifier les conditions de contact. Des débris de la bille se retrouvent dans la trace et la nature du contact évolue de acier (bille)/Acier+QC (revêtement) à acier (bille)/acier (bille recouvrant la trace).



**Figure 35 :** Image MEB typique d'une bille ayant frotté contre un revêtement présentant un phénomène de grippage

Deux méthodes de travail sont envisageables, l'une consiste à étudier le phénomène d'usure, l'autre à mettre en évidence les différences existantes entre les revêtements donnant naissance à l'usure. L'objectif de ce projet étant de réaliser des revêtements, nous avons préféré étudier la reproductibilité de la réalisation des revêtements, ainsi que leurs principales différences. Une fois cette différence mise en lumière, il sera plus facile de comprendre l'usure. Plusieurs hypothèses expliquant l'apparition du grippage ont été élaborées :

- La première porte sur l'état de surface du revêtement (morphologie de surface)
- La seconde concerne la cohésion générale du revêtement. Si le revêtement ne possède pas une cohésion minimum, des particules peuvent se détacher lors du frottement et faire ensuite partie du contact. Elles peuvent s'écrouir et user le revêtement et/ou le frotteur.
- Lors de ces deux campagnes de projection, des revêtements d'acier seul ont également été réalisés dans l'objectif de servir de témoin et de les comparer aux revêtements contenant des quasicristaux et ainsi étudier l'influence de leur présence sur le comportement tribologique. Or un seul revêtement acier pur ne présente pas de grippage. Une autre hypothèse possible permettant d'expliquer la présence de grippage pourrait donc être reliée aux caractéristiques du fer ou de ses oxydes. Effectivement lors de la projection différents types d'oxyde de fer peuvent se former et la quantité d'oxyde de fer présente dans le revêtement est dépendante des paramètres de projection utilisés.
- Il a été observé que le grippage a lieu lors des premiers instants de l'essai. La morphologie des surfaces en contact peut être différente selon les revêtements (ou suivant la préparation de surface polissage). Cette différence peut engendrer des contraintes de Hertz localement très élevées qui conduisent plus rapidement au cisaillement des aspérités.

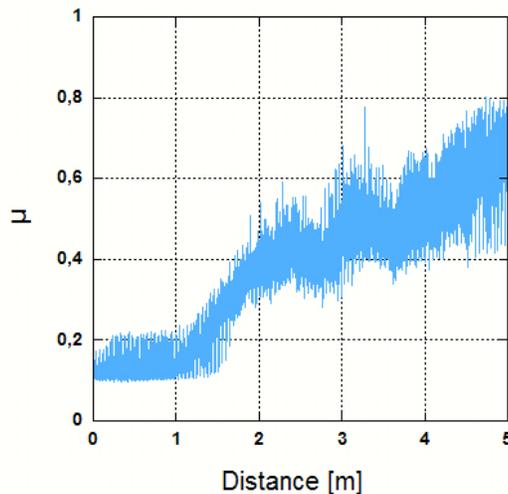
Le grippage peut avoir plusieurs origines, il peut s'expliquer par :

- la répartition des particules à la surface
- la cohésion des particules
- les types et taux d'oxydes
- l'état de surface (morphologie et rugosité)

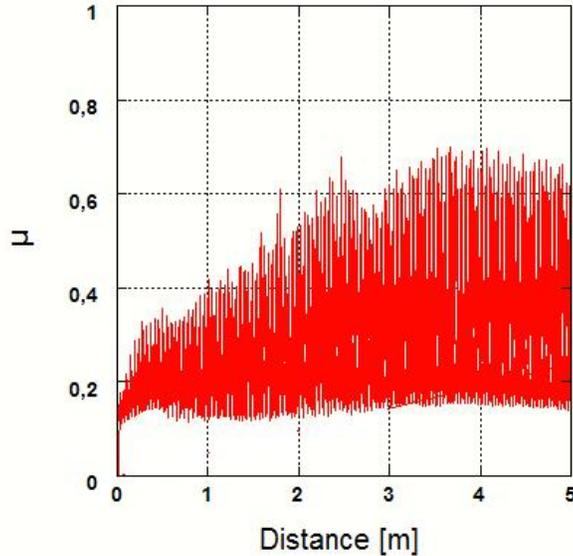
## II.2 Revêtements composites aluminium/quasicristaux

### II.2.1 Description des résultats

Les résultats obtenus pour les composites Al/QC sont partagés en trois campagnes de projection. Il est important de noter que ces campagnes d'essais n'ont pas été réalisées en même temps. Tous les revêtements composites Al/QC ont été réalisés avec la torche F100. La première série (1-F100-[X] Al/QC70) est obtenue à l'aide du plan d'expérience L9 (cf Chapitre II). Les neuf revêtements ainsi réalisés ont été testés en frottement. Ces revêtements montraient assez rapidement un coefficient de frottement élevé. Ils sont caractérisés par une distance avant grippage comprise entre 0,5 m et 2 m. Le coefficient de frottement final peut atteindre deux valeurs 0,7 (Figure 36) ou 0,5 (Figure 37)



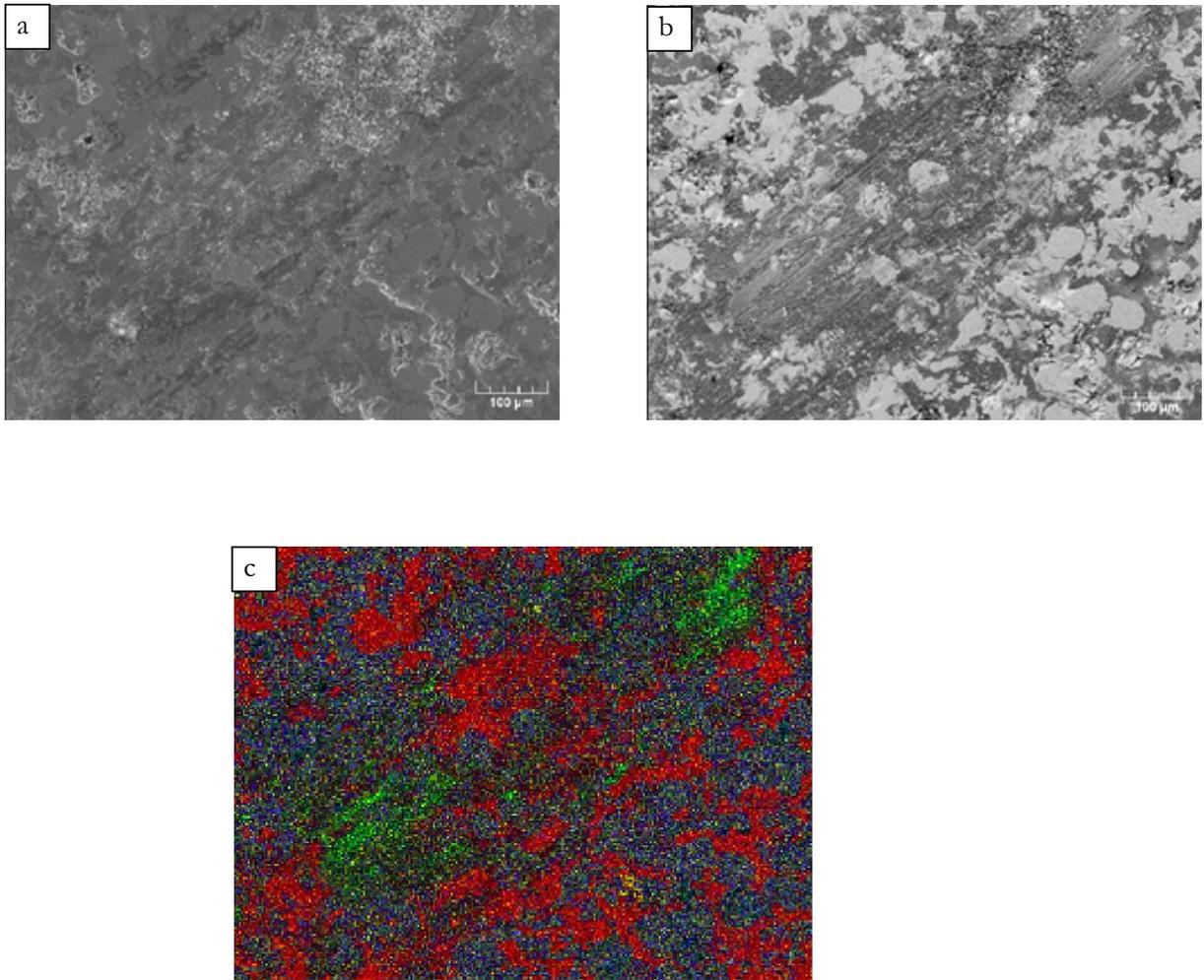
**Figure 36 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le revêtement F100-[7] Al/QC70



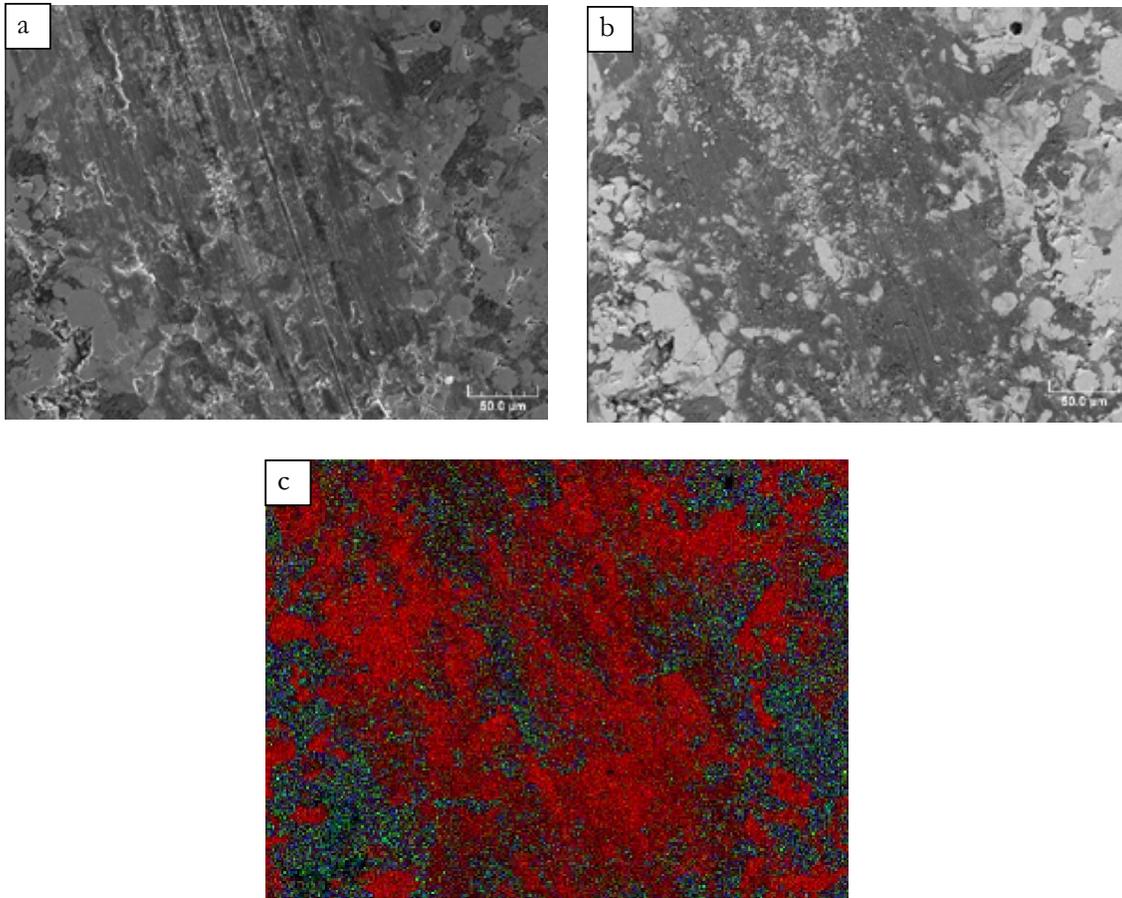
**Figure 37 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le revêtement F100-[2] Al/QC70

L'observation des traces d'usures a montré deux comportements tribologiques différents. Deux types de transfert sont observés : lorsque le coefficient de frottement final atteint une valeur de 0,7, du fer et du chrome provenant de la bille sont retrouvés dans la trace (Figure 38). Le deuxième type de comportement correspond à un « beurrage » de l'aluminium au sein de la trace : la trace est couverte d'aluminium (Figure 39). Le coefficient de frottement final est alors de 0,5.

La différence de valeur du coefficient peut donc s'expliquer par la nature différente du troisième corps créé et également par le changement de la géométrie de contact. Quand du Fe ou du Cr se retrouvent dans la trace (ces éléments proviennent de l'usure de la bille) celle-ci ne présente donc plus la même géométrie qu'au début de l'essai. Lorsque de l'aluminium se retrouve dans la trace, la bille frottera contre de l'aluminium pur et sa géométrie ne sera pas altérée.



**Figure 38 :** Images MEB de la trace de frottement du revêtement F100-[7] Al/QC70 en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b) et cartographie MEB (c)(rouge : Al, bleu : Cu , vert : Fe, jaune : Cr)



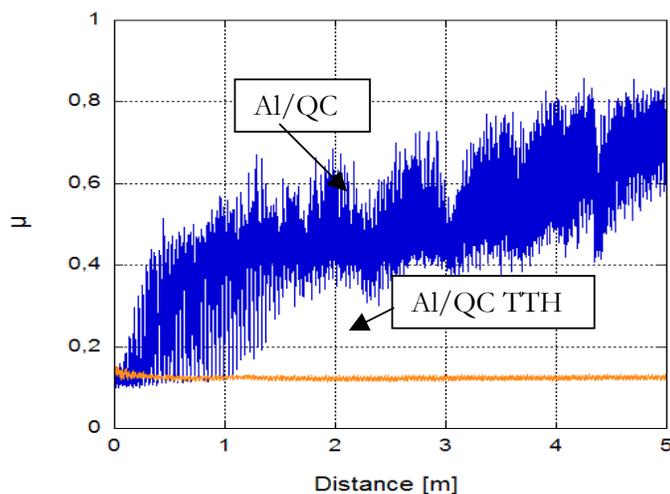
**Figure 39 :** Images MEB de la trace de frottement du revêtement F100-[2] Al/QC70 en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b) et cartographie MEB (c)(rouge : Al, bleu : Cu, vert : Fe, jaune : Cr)

Les revêtements décrits précédemment sont réalisés avec de la poudre quasicristalline non traitée, contenant de la phase  $\beta$ , or il a été montré qu'il était possible d'éliminer la phase  $\beta$  dans la poudre par un traitement thermique. Une partie de la poudre a donc été traitée thermiquement (1h de montée à 600°C, maintien de 2h30 à 600°C) [6]. L'élimination de la phase  $\beta$  améliorerait les propriétés tribologiques des revêtements [7]. La présence de cette phase cristalline augmente le coefficient de frottement pour les films minces, les revêtements et les massifs quasicristallins. Cependant une autre source de provenance de cette phase  $\beta$  dans le dépôt est la création de cette phase lors de la projection thermique soit par évaporation de l'aluminium, soit par oxydation de la poudre quasicristalline. Ces phénomènes entraînent une déplétion d'aluminium dans la phase quasicristalline conduisant à la création de la phase  $\beta$ .

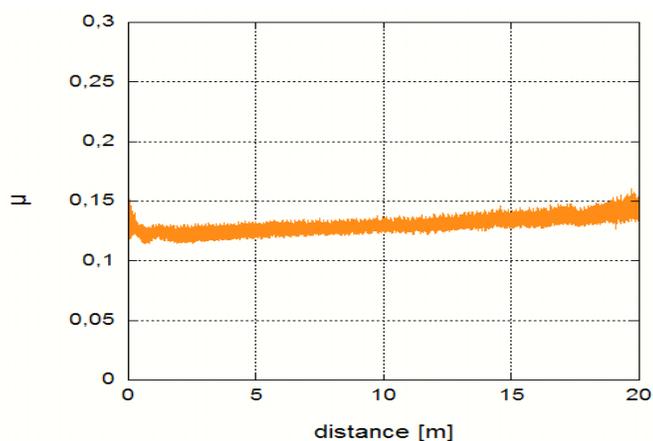
Des revêtements ont été réalisés avec de la poudre quasicristalline traitée thermiquement, ne contenant que la phase quasicristalline pure. Plusieurs paramètres ont été retenus, le paramètre F100-[2] pour l'augmentation linéaire constatée du coefficient de frottement, les paramètres F100-[4] et F100-[8] suite au grippage très rapide observé lors des premiers instants et les paramètres F100-[6] et F100-[7] car le grippage avait lieu pour une distance de frottement plus élevée lors des essais. Les autres paramètres utilisés sont les paramètres F100-[12] et F100-[13].

Pour la majorité des revêtements issus de cette seconde campagne, aucun phénomène de grippage n'est détecté et les coefficients de frottement restent faibles. Les propriétés tribologiques de ces revêtements semblent être largement supérieures à celles des revêtements réalisés à partir de poudre quasicristalline non traitée. Seul le revêtement 2-F100-[12] Al/QC70 TTH présente un phénomène qui pourrait être assimilé à du grippage : la valeur du coefficient de frottement

augmente au bout de 15 m. Tous les revêtements ne seront pas présentés ici car leurs comportements tribologiques sont identiques. La Figure 40 présente l'évolution du coefficient de frottement des revêtements 2-F100-[7] Al/QC70 TTH et 1-F100-[7] Al/QC70 réalisés avec les mêmes paramètres de projection. La seule différence concerne le traitement thermique de la poudre. La Figure 41 présente l'évolution du coefficient de frottement des revêtements 2-F100-[7] Al/QC70 TTH pour une distance de frottement plus importante. Aucun phénomène de grippage n'est observé, le coefficient de frottement reste stable.



**Figure 40 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour les dépôts 1-F100-[7] Al/QC70 (poudre non traitée thermiquement) et 2-F100-[7] Al/QC70 TTH (poudre traitée thermiquement)



**Figure 41 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le dépôt 2-F100-[7] Al/QC70 TTH sur 20 m.

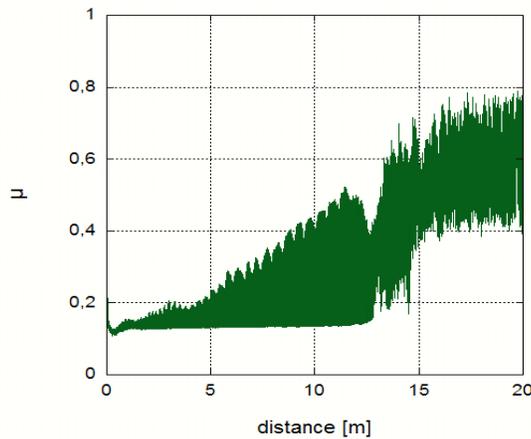
L'analyse par diffractions des rayons X a montré la présence de phase  $\beta$  pour tous les revêtements, ce n'est donc pas la «présumée» absence de cette phase qui améliore aussi nettement le frottement. Ces revêtements ne présentent pas de différences majeures avec les dépôts obtenus avec de la poudre non traitée thermiquement : un tel comportement en frottement paraît étonnant. Une nouvelle campagne de projection a été réalisée afin de confirmer de manière irrévocable le

comportement de ces revêtements. Lors cette nouvelle campagne d'essais des revêtements ont été réalisés sur des plaques en AlSi pour réaliser les essais de frottement lubrifié par HEF.

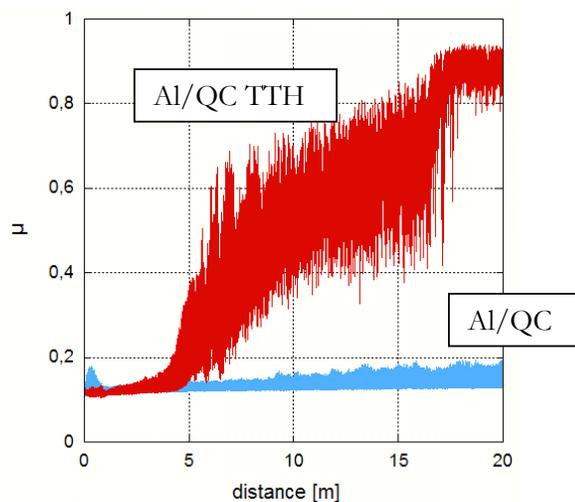
Les essais issus de cette troisième campagne ont montré plusieurs incohérences, le grippage ne semble ni dépendre des paramètres plasmagènes utilisés, ni du traitement thermique préalable de la poudre. Deux revêtements réalisés dans des conditions similaires (même poudre, mêmes paramètres) ne présentent pas le même comportement tribologique.

Les revêtements 3-F100-[7] Al/QC70 TTH et 2-F100-[7] Al/QC70 TTH sont réalisés avec les mêmes paramètres mais issus de deux campagnes différentes. Pour le revêtement 3-F100-[7] Al/QC70 TTH, un grippage est observé pour une distance approximative de 10m (Figure 42). Le comportement final se rapproche de celui obtenu pour des revêtements réalisés avec de la poudre non traitée thermiquement. Alors qu'aucun grippage n'avait été observé pour le revêtement 2-F100-[7] Al/QC70 TTH (Figure 41)

La figure 43 présente deux revêtements réalisés avec le paramètre F100-[12], la seule différence est le traitement de la poudre. Le revêtement réalisé avec de la poudre non traitée montre un comportement tribologique supérieur à celui du revêtement réalisé avec de la poudre traitée.



**Figure 42 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le dépôt 3-F100-[7] Al/QC70 TTH



**Figure 43 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour les dépôts 3-F100-[12] Al/QC70 (poudre non traitée thermiquement) et 3-F100-[12] Al/QC70 TTH (poudre traitée thermiquement)

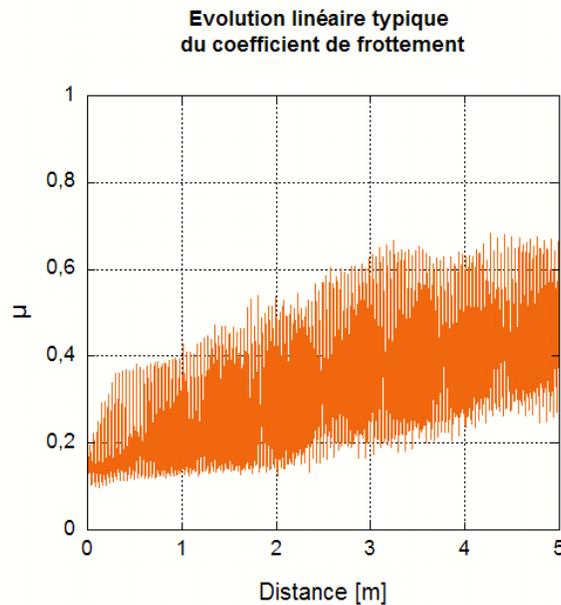
Il résulte de ces campagnes que le traitement thermique ne semble pas influencer le comportement tribologique des revêtements et qu'il ne permet pas de justifier l'absence de grippage observé pour les revêtements issus de la seconde campagne.

Trois campagnes de projection ont donc été réalisées pour ce type de composite. La différence entre la première et la seconde campagne porte sur le traitement thermique de la poudre quasicristalline. La troisième campagne a été menée pour tester la reproductibilité des essais. A nouveau les comportements tribologiques sont de deux types bien discernables :

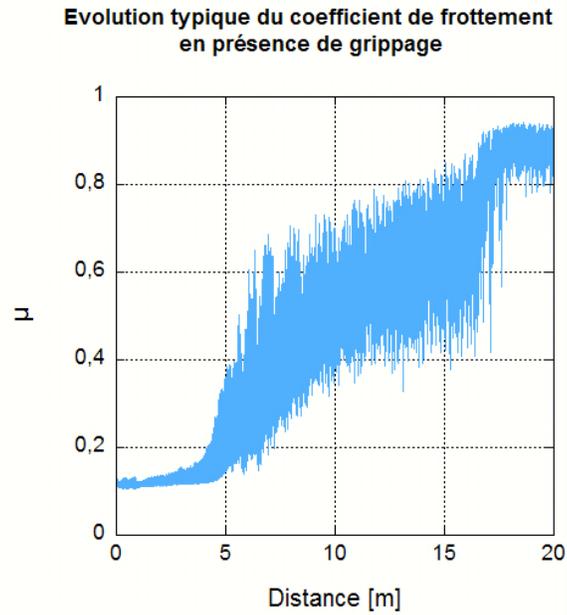
- augmentation rapide du coefficient de frottement au premier stade de l'essai
- le coefficient de frottement observé reste stable sur toute la durée de l'essai

Le tableau 21 récapitule les caractéristiques des différents revêtements réalisés ainsi que leur comportement en frottement. Deux revêtements issus de deux campagnes différentes, mais obtenus avec les mêmes paramètres de projection et la même poudre ne présentent pas les mêmes caractéristiques en frottement (revêtement 2-F100-[5] Al/QC70 TTH et 3-F100-[5] Al/QC 70 TTH, revêtement 2-F100-[6] Al/QC70 TTH et 3-F100-[6] Al/QC70 TTH...).

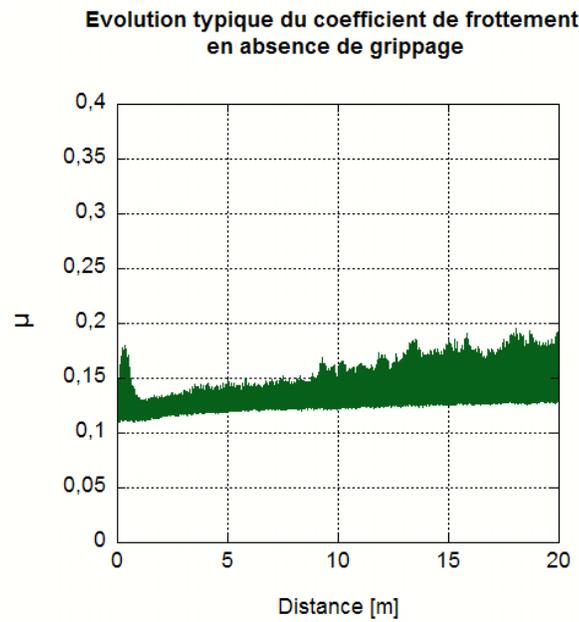
Pour chaque échantillon les essais ont été répétés, il apparaît aussi que le même échantillon ne présente pas sur toute sa surface la même réponse tribologique. Le tableau 21 montre trois comportements en frottement typiques qui sont décrits par les Figures 44, 45 et 46.



**Figure 44 :** Evolution typique linéaire du coefficient de frottement, cas du revêtement 1-F100-[5]Al/QC 70 TTH



**Figure 45 :** Evolution typique du coefficient de frottement en présence de grippage, cas du revêtement 3-F100-[12]Al/QC 70 TTH



**Figure 46 :** Evolution typique du coefficient de frottement en présence de grippage, exemple présenté du revêtement 3-F100-[9]Al/QC 70 TTH

**Tableau 21** : Récapitulatif des principaux essais réalisés pour les composite Aluminium/QC

Mélange poudre	Dépôts	Porosité (%)	Comportement en frottement	Figures types
Al + QC	1-F100-[1]Al/QC 70	17	Evolution linéaire de $\mu$ ( $\mu_{\text{final}} = 0,6$ ),	Figure 44
Al + QC	1-F100-[2]Al/QC 70	10	Evolution linéaire de $\mu$ ( $\mu_{\text{final}} = 0,4$ )	Figure 44
Al + QC	1-F100-[3]Al/QC 70	9	<b>Grippage</b> débutant à de 3m	Figure 45
Al + QC	1-F100-[4]Al/QC 70	8	<b>Grippage</b> débutant à de 1m	Figure 45
Al + QC TTH	2-F100-[4]Al/QC 70 TTH		$\mu$ stable, $\mu=0,15$ sur de 20m	Figure 46
Al + QC	1-F100-[5]Al/QC 70	8	Evolution linéaire de $\mu$ ( $\mu_{\text{final}} = 0,4$ )	Figure 44
Al + QC TTH	2-F100-[5]Al/QC 70		$\mu$ stable, $\mu=0,17$ sur de 20m	Figure 46
	3-F100-[5]Al/QC 70		Evolution linéaire de $\mu$ ( $\mu_{\text{final}} = 0,5$ )	Figure 44
	3-F100-[5]Al/QC 70 TTH *		Essai non reproductible : - $\mu$ stable - <b>grippage</b>	Figure 46 Figure 45
Al + QC	1-F100-[6]Al/QC 70	8	<b>Grippage</b> débutant à de 3m	Figure 45
Al + QC TTH	2-F100-[6]Al/QC 70 TTH		$\mu$ stable, $\mu=0,15$ sur 20m	Figure 46
	2-F100-[6]Al/QC 70 TTH*		$\mu$ stable, $\mu=0,17$ sur 20m	Figure 46
	3-F100-[6]Al/QC 70 TTH		<b>Grippage</b> débutant à 7m	Figure 45
	3-F100-[6]Al/QC 70 TTH*		<b>Grippage</b> débutant 4m	Figure 45
Al + QC	1-F100-[7]Al/QC 70	10	<b>Grippage</b> débutant à 3m	Figure 45
Al + QC TTH	2-F100-[7]Al/QC 70 TTH		$\mu$ stable, $\mu=0,13$ sur 20m	Figure 46
	2-F100-[7]Al/QC 70 TTH*		$\mu$ stable, $\mu=0,2$ sur 20m	Figure 46
	3-F100-[7]Al/QC 70 TTH		<b>Grippage</b> débutant à 15m	Figure 45
Al + QC	1-F100-[8]Al/QC 70	8	<b>Grippage</b> débutant à 0,5m	Figure 45
Al + QC TTH	2-F100-[8]Al/QC 70 TTH		$\mu$ stable, $\mu=0,2$ sur 20m	Figure 46
Al + QC	1-F100-[9]Al/QC 70	9.5	Evolution linéaire de $\mu$ ( $\mu_{\text{final}} = 0,6$ )	Figure 44
Al + QC TTH	2-F100-[9]Al/QC 70 TTH		$\mu$ stable, $\mu=0,2$ sur 20m	Figure 46
Al + QC	3-F100-[12]Al/QC	10	<b>Grippage</b> débutant à 15m	Figure 45
Al + QC TTH	2-F100-[12]Al/QC 70 TTH		<b>Grippage</b> débutant à 5m	Figure 45
	3-F100-[12]Al/QC 70 TTH		$\mu$ stable, $\mu=0,15$ sur 20m	Figure 46
Al + QC TTH	2-F100-[13]Al/QC 70 TTH	11	$\mu$ stable, $\mu=0,2$ sur 20m	Figure 46
Al + QC	2-F100-[14]Al/QC 70		<b>Grippage</b> débutant à 2m	Figure 45
Al + QC TTH	2-F100-[14]Al/QC 70 TTH		$\mu$ stable, $\mu=0,2$ sur 20m	Figure 46

Les études tribologiques de la trace et de la bille mettent en évidence des phénomènes identiques à ceux observés pour les composites Ac/QC ; lorsque le grippage est présent la bille s'use très rapidement.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer le grippage. Ce phénomène doit impérativement être compris afin de pouvoir sélectionner les meilleurs paramètres de projection. De plus la reproductibilité des essais doit être atteinte dans le but d'une hypothétique industrialisation.

Plusieurs hypothèses, déjà énoncées dans le cadre de l'étude des composites Ac/QC restent valables pour le revêtement Al/QC : l'état de surface peut jouer sur le comportement lors du contact ainsi que la cohésion générale du revêtement lors des essais. Une autre hypothèse concerne l'influence du refroidissement des substrats lors de la projection, cette hypothèse est détaillée plus loin dans ce chapitre.

La suite de cette étude a pour but d'essayer d'isoler le facteur aboutissant à la conséquence dramatique du grippage, entraînant ainsi une usure élevée du revêtement.

### **III) Etude du grippage**

Plusieurs hypothèses ont été formulées concernant l'existence du grippage :

- Influence du type d'oxyde de fer (testée seulement pour les composites Ac/QC)
- Influence du refroidissement lors de la projection
- Influence de l'état de surface
- Influence de la nature de la bille et de la modification de sa géométrie
- Influence du troisième corps

Ces hypothèses ont été testées une à une dans la suite de ce chapitre.

#### **III.1 Etude de l'influence des phases en présence**

Cette hypothèse a pris naissance en étudiant le comportement des composites Ac/QC. Il est certain que lors de la projection des composites Al/QC, une partie de la poudre d'aluminium s'oxyde. L'oxyde d'aluminium alors formé est amorphe [8] et ne peut donc être détecté par diffraction des rayons X.

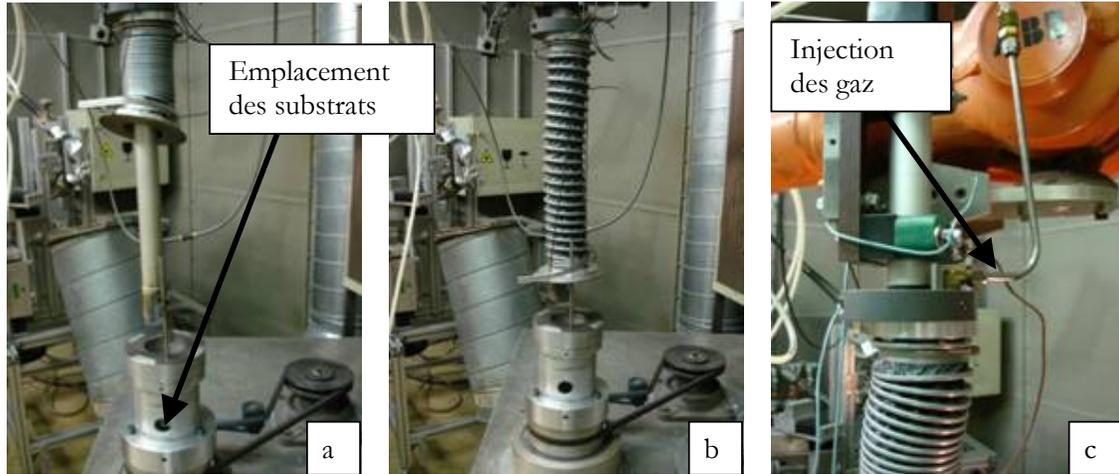
##### **III.1.1 Réalisation de revêtements sous atmosphère contrôlée**

La première hypothèse concerne le taux et le type d'oxyde de fer. Des revêtements d'acier seul ont donc été réalisés sous atmosphère contrôlée. La poudre utilisée n'est pas un mélange de poudre Ac/QC, car lors des différentes campagnes, des revêtements d'acier seul, réalisés dans le but de servir de « témoin » pour les propriétés tribologiques des revêtements composites Ac/QC, ont également montré des différences de comportements similaires à celles déjà explicitées pour les revêtements composites.

Les revêtements ont été réalisés à l'intérieur d'un fût. Un carénage a permis de contrôler et de choisir l'atmosphère. Les dépôts ont été réalisés sous trois types d'atmosphères différentes :

- l'atmosphère ambiante
- une atmosphère protectrice (projection réalisée sous azote)
- une atmosphère oxydante (sous oxygène)

La Figure 47 montre le montage utilisé pour la réalisation de tels revêtements.



**Figure 47 :** Photographies du montage permettant de contrôler l'atmosphère lors de la projection (a et b). Détail concernant l'injection du gaz environnant le plasma (c)

Les paramètres F2-[26], F2-[23] et F2-[28] ont été choisis pour la réalisation des revêtements internes. Ce choix a été motivé par l'absence de colmatage lors des différentes campagnes de projection.

La dénomination des revêtements indique la torche utilisée ainsi que les paramètres plasmagènes. Les lettres Ac désigne le poudre d'acier qui a été projetée. Entre crochets est signalé le type d'atmosphère réalisé : At pour l'atmosphère ambiante, O<sub>2</sub> pour des revêtements réalisés sous oxygène et N<sub>2</sub> pour ceux réalisés sous azote.

Le Tableau 22 présente les revêtements obtenus lors de cette campagne.

**Tableau 22 :** caractéristiques des revêtements réalisés au sein d'un fût

Dépôt	Taux de porosité (%)
Protection	azote
F2 [28] Ac [N <sub>2</sub> ]	4
F2 [26] Ac [N <sub>2</sub> ]	3
F2 [23]Ac [N <sub>2</sub> ]	5
Sous	Atmosphère
F2 [28] Ac[At]	5
Sous	Oxygène
F2 [28]Ac [O <sub>2</sub> ]	5
F2 [26]Ac [O <sub>2</sub> ]	3

### III.1.2 Caractérisations structurales et tribologiques

La diffraction des rayons X a mis en évidence que les paramètres de projection n'influent pas sur les phases en présence (Figure 48) mais que l'atmosphère joue un rôle important. (Figure 49).

La poudre utilisée contient majoritairement de l'austénite alors que les revêtements réalisés sous O<sub>2</sub> ou sans protection (atmosphère ambiante) présentent de la martensite et de l'austénite. Deux types d'oxydes sont observés : la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et la wuestite FeO.

Sous N<sub>2</sub>, les revêtements contiennent peu de martensite et la présence de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est détectée en faible quantité (Figure 49). L'austénite est majoritairement présente.

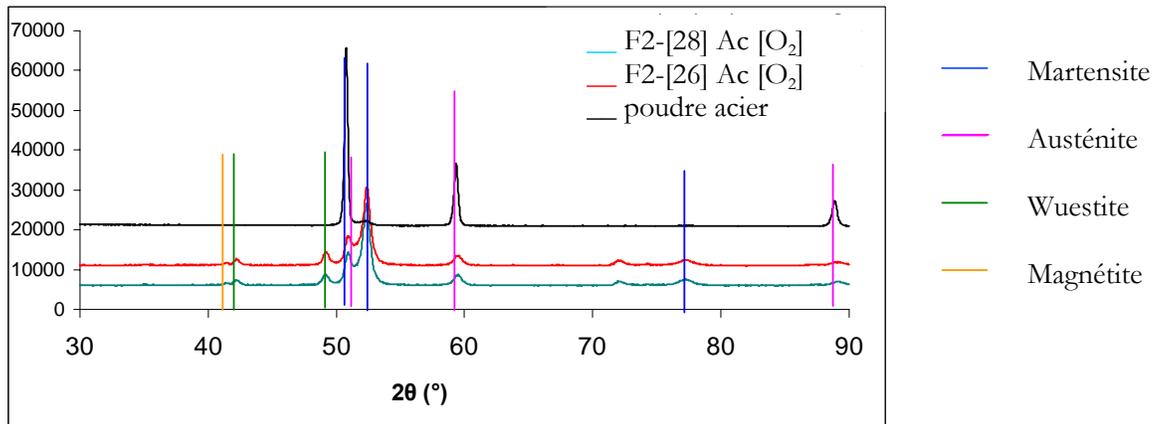


Figure 48 : Diffractogrammes des revêtements réalisés sous O<sub>2</sub> et diffractogramme de la poudre d'acier

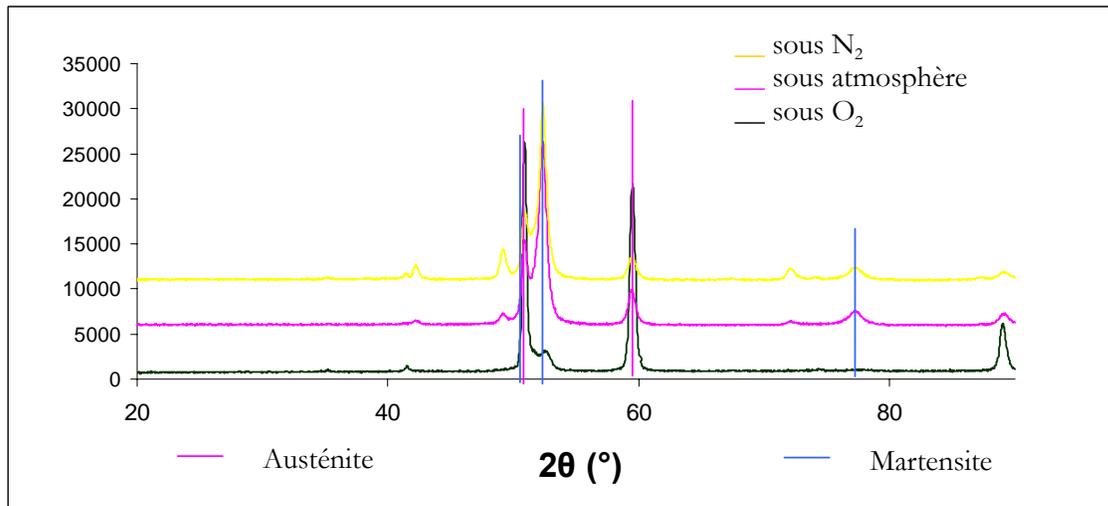
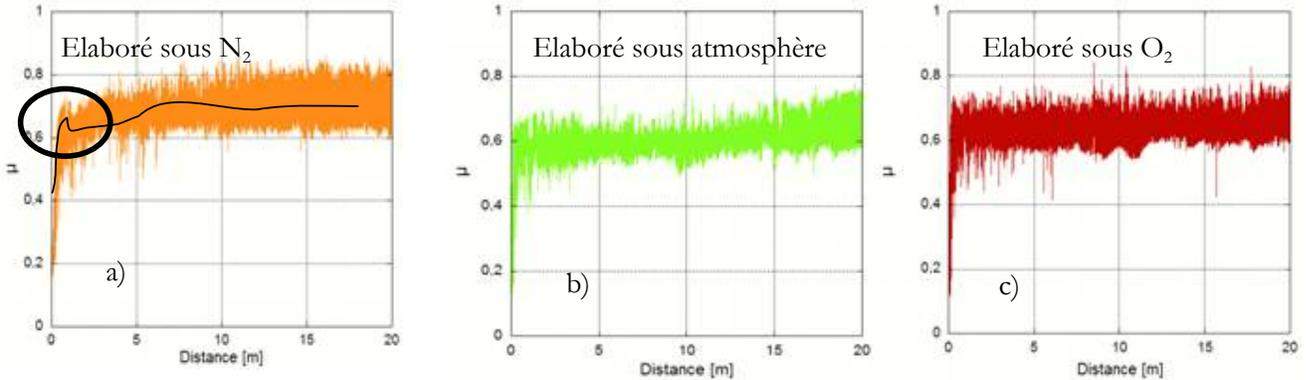


Figure 49 : Diffractogrammes des revêtements réalisés soit sous O<sub>2</sub> soit sous N<sub>2</sub> soit sous atmosphère ambiante.

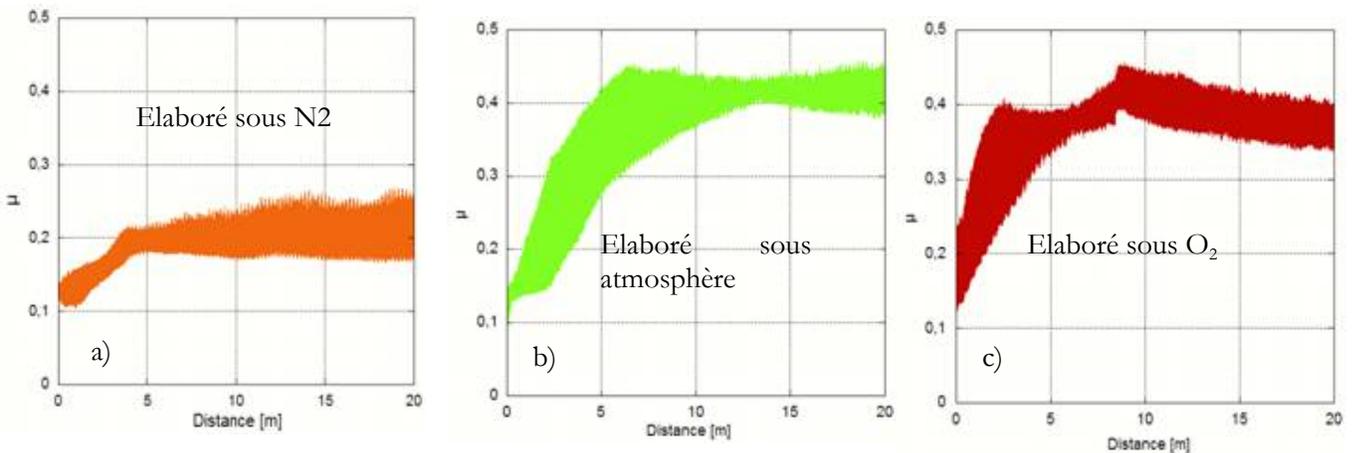
Les essais de frottement présentés sur la Figure 50 ont mis en jeu le couple de matériaux acier 100C6 (bille)/acier (revêtement). Ces essais ont révélé des coefficients de frottement élevés. La présence d'oxyde ne semble pas jouer en faveur d'une diminution de la valeur du coefficient de frottement. Une seule différence a pu être décelée lors des tous premiers instants des essais. En effet, pour le revêtement F2-[28] Ac [N<sub>2</sub>], le coefficient de frottement augmente rapidement. Cette augmentation est suivie par une diminution de la valeur du coefficient de frottement (Figure

50 a). Ce phénomène est caractéristique de la présence de forces de cisaillement nécessaires pour arracher les « jonctions » créées entre le frotteur et l'échantillon. Effectivement cet échantillon ne contient pas d'oxyde de fer ; le contact au début de l'essai est métal/métal. Il est donc envisageable qu'il se crée des micro liaisons qu'il faille briser. Dans la suite de l'essai le fer s'oxyde et la nature du contact est similaire à celle des autres revêtements.



**Figure 50 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par une bille en 100C6) sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour les revêtements F2-[28] Ac (a), sous N<sub>2</sub> (b) sous atmosphère ambiante (c) sous O<sub>2</sub>.

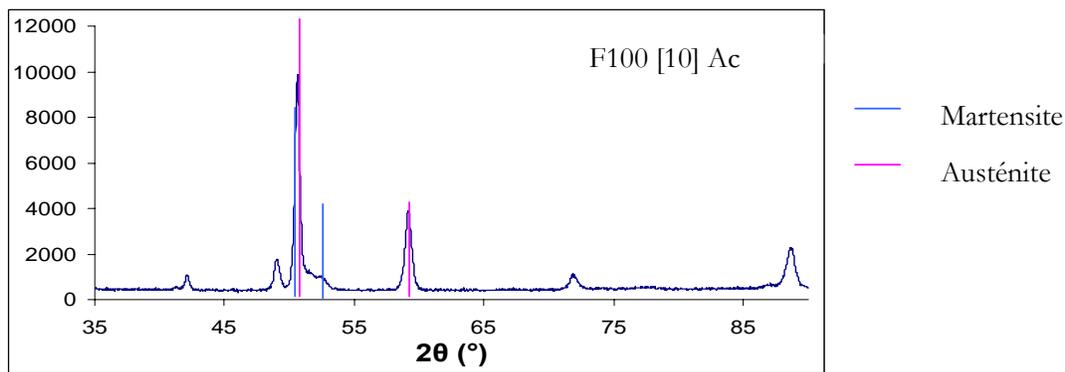
L'étude des transferts de matière de la bille au revêtement, et inversement, s'avère délicate, car les deux matériaux en contact sont en acier. D'autres essais ont donc été réalisés avec des billes de WC/Co (Figure 51). Deux comportements se dégagent : les revêtements élaborés sous atmosphère et O<sub>2</sub> présentent des coefficients de frottement plus élevés que le revêtement élaboré sous N<sub>2</sub> (Figure 51). Ils contiennent de la martensite, de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et de la wuestite (FeO), alors que le revêtement élaboré sous N<sub>2</sub> contient de l'austénite, de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et de la martensite en faible quantité. Deux hypothèses sont envisageables : soit la présence de FeO est néfaste au frottement, soit la détérioration des propriétés tribologiques est liée à la présence de martensite.



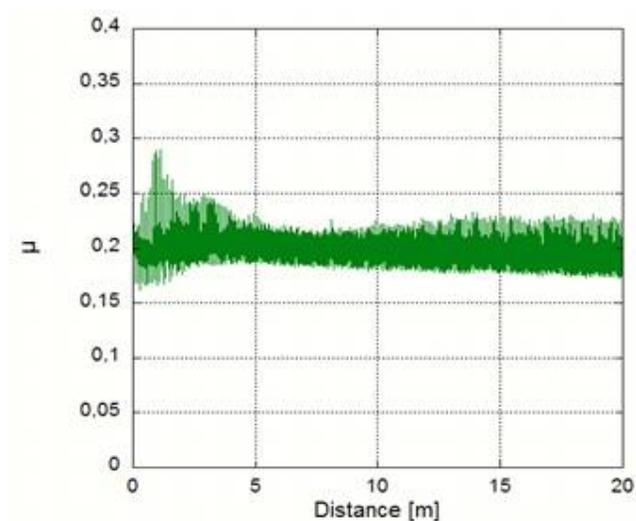
**Figure 51 :** Evolution du coefficient de frottement lors des essais bille (WCCo) / disque sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour les revêtements F2-[28] Ac (a), N<sub>2</sub> (b) sous at.(c) O<sub>2</sub> en fonction de la distance

Dans le but de répondre à cette hypothèse l'utilisation de la torche F100 a permis d'élaborer un revêtement contenant de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et de la wuestite  $\text{FeO}$  (Figure 52), de l'austénite et de la martensite en faible quantité.

La Figure 53 montre que ce type de revêtement présente un comportement tribologique proche de celui du revêtement élaboré sous azote (martensite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )



**Figure 52 :** Diffractogramme du revêtement F100-[10] Ac réalisé avec la torche F100



**Figure 53 :** Evolution du coefficient de frottement lors des essais bille/disque sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour le revêtement F100-[10] Ac en fonction de la distance avec une bille en WCCo

Le Tableau 23 récapitule les différentes caractéristiques des revêtements d'acier : les phases contenues dans ses revêtements et le coefficient de frottement final observée lors des essais avec une bille en WCCo

**Tableau 23** : caractéristiques des revêtements d'acier pur et comportements en frottement vis-à-vis d'une bille en WCCo

Dépôt	Porosité (%)	Phase en présence	$\mu$ observé (bille WC CO)
<b>Protection azote</b>			
F2 [28] Ac [N <sub>2</sub> ]	4	Austénite Martensite en faible quantité Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en faible quantité	0,2
F2 [26] Ac [N <sub>2</sub> ]	3	Austénite Martensite en faible quantité Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en faible quantité	0,2
F2 [23] Ac [N <sub>2</sub> ]	5	Austénite Martensite en faible quantité Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en faible quantité	0,2
<b>Sous atmosphère</b>			
F2 [28] Ac [At]	5	Martensite FeO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Austénite en faible quantité	0,4
<b>Sous oxygène</b>			
F2 [28] Ac [O <sub>2</sub> ]	5	Martensite FeO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Austénite en faible quantité	0,4
F2 [26] Ac [O <sub>2</sub> ]	3	Martensite FeO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Austénite en faible quantité	0,4
<b>Torche F100</b>			
F100 [10] Ac	17	Austénite FeO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Martensite en faible quantité	0,2

La présence de FeO dans le revêtement F100-[10] ne semble donc pas augmenter la valeur du coefficient de frottement. Ce revêtement ne contient que très peu de martensite par rapport aux revêtements élaborés sous oxygène et atmosphère. Le coefficient de frottement observé est plus faible pour les revêtements ne contenant que très peu de martensite. Il semble que la présence de martensite augmente le coefficient de frottement.

L'observation des billes tendrait à confirmer cette hypothèse, les billes ayant frottés contre des revêtements contenant de la martensite présentent une usure plus marquée. Cette usure n'est cependant pas intense, le frottement n'a eu qu'un effet de polissage sur la bille. Effectivement sur la partie frottée, des rayures n'apparaissent pas alors qu'elles sont présentes sur les parties de la bille qui n'étaient pas en contact avec le revêtement.

L'influence de la martensite est visible pour des revêtement d'acier seul, mais elle ne permet pas d'expliquer la présence de grippage pour les revêtements composites, car le grippage a été observé pour des revêtements contenant peu de martensite (série réalisée avec la torche F100) et pour des revêtements en contenant plus (série réalisée avec la torche F2). La différence de structure ne permet donc pas d'expliquer le phénomène de grippage, de plus les différents types d'oxydes

obtenus lors de la projection n'apparaissent pas avoir un rôle déterminant dans le comportement tribologiques des revêtements. Cependant lors de cette phase de l'étude le changement de la nature de la bille a permis d'éviter le grippage pour la totalité des échantillons testés.

### **III.2 Etude de l'influence du refroidissement**

Lors d'une campagne de projection deux montages ont été mis en œuvre :

- un montage pour permettre de déposer sur des disques d'aluminium pour l'étude du frottement sec
- un montage pour permettre de déposer simultanément sur les disques d'aluminium et sur cinq plaques en AlSi pour les essais de frottement lubrifiés.

Il apparaît lors des essais de frottement sec qu'il semble possible d'assimiler un comportement à chaque montage. Effectivement le grippage apparaît majoritairement pour les disques ayant été revêtus en même temps que les cinq substrats en AlSi. Le système de refroidissement utilisé est constitué de venturi (système de refroidissement dans lequel il existe une aspiration d'air, qui forme un jet d'air de débit important soufflant vers le substrat) cependant le nombre de venturis n'est pas identique pour chaque substrat pour les deux montages.

Il n'est donc pas déraisonnable de penser que le refroidissement subis par les disques dans ces deux configurations ne soit pas identique. De même le refroidissement peut ne pas être parfaitement homogène sur toute la surface d'un disque et pourrait donc être à l'origine des différents résultats obtenus lors des différents essais de frottement pour le même disque revêtu.

Les essais de frottement ont montré une possible influence du montage, donc du refroidissement, sur la présence de grippage. Effectivement un refroidissement fort permet de diminuer les contraintes au sein du revêtement en raison de la différence du coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le matériau projeté. Ce refroidissement permet donc de maintenir le substrat à une température acceptable ; la descente en température du couple substrat/revêtement est donc moins grande et permet de limiter les contraintes thermiques. Cependant un refroidissement très fort va augmenter les contraintes, dites de trempe, liées au refroidissement de la particule sur le substrat.

L'influence du refroidissement doit être évaluée car il est fort possible que d'une campagne d'essais à l'autre le refroidissement ne soit pas rigoureusement le même, et cette différence pourrait expliquer la disparité des résultats obtenus lors des essais de frottement. Afin d'éprouver cette hypothèse trois cas de refroidissement ont été testés, un refroidissement dit moyen (noté M dans le Tableau 24), proche du refroidissement normalement appliqué, un refroidissement dit fort (noté F), et un refroidissement dit faible (noté f). La température du substrat (à 1 mm de l'interface) a été suivie lors de la réalisation des revêtements pour chaque type de refroidissement grâce à un thermocouple de type K.

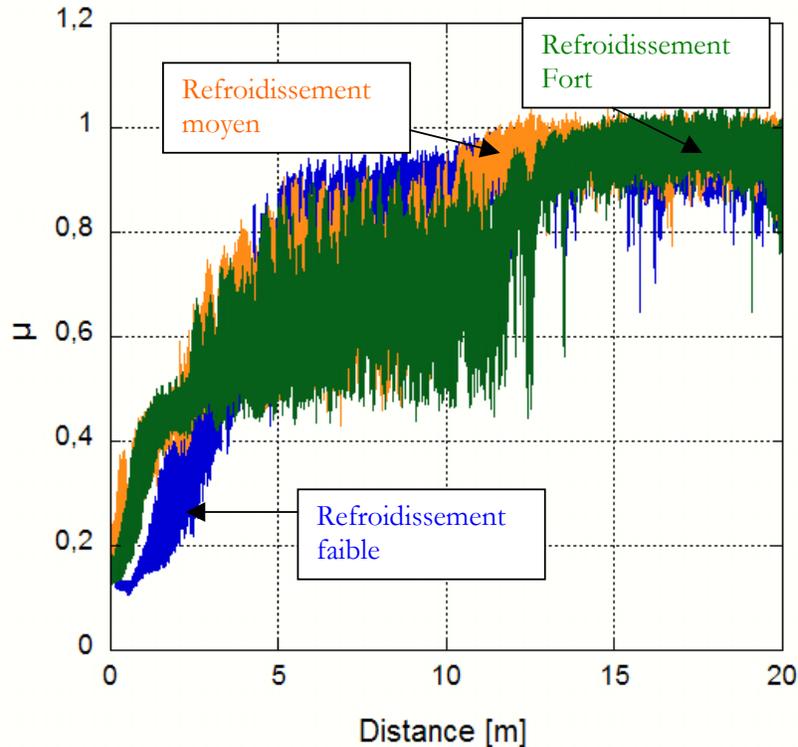
Les essais de l'influence du refroidissement ont été réalisés sur les composites Al/QC suite à l'étude de résultats obtenus pour ce type de revêtement.

Le Tableau 24 mentionne les trois types de refroidissement. Pour le paramètre 6, le substrat a atteint une température maximum de 65°C pour un refroidissement fort, une température de 100°C lors d'un refroidissement dit moyen et une température de 137°C pour un refroidissement faible.

**Tableau 24 :** Tableau des paramètres de projections pour la série 19/02/07/X

Mélange poudre	Dépôt	Type de refroidissement
Al + QC TTH (70 %)	4-F100-[6]Al/QC 70 TTH (F)	Fort
Al + QC TTH (70 %)	4-F100-[6]Al/QC 70 TTH (M)	Moyen
Al + QC TTH (70 %)	4-F100-[6]Al/QC 70 TTH (f)	Faible
Al + QC (70 %)	4-F100-[6]Al/QC 70 (f)	Faible
Al + QC (70 %)	4-F100-[6]Al/QC 70 (M)	Moyen
Al + QC (70 %)	4-F100-[6]Al/QC 70 (F)	Fort
Al + QC TTH (70 %)	4-F100-[7]Al/QC 70 TTH (M)	Moyen
Al + QC TTH (70 %)	4-F100-[9]Al/QC 70 TTH (M)	Moyen
Al + QC TTH (70 %)	4-F100-[2]Al/QC 70 TTH (M)	Moyen

La Figure 54 présente les résultats obtenus en frottement pour des revêtements réalisés à partir du mélange de poudres (QC TTH) avec des paramètres identiques, mais des refroidissements différents. Le grippage apparaît pour tous les revêtements. Les mêmes types de résultats ont été obtenus pour les revêtements élaborés avec de la poudre non traitée thermiquement. En conclusion le grippage s'observe pour tous les revêtements. Il apparaît donc, clairement que le refroidissement ne joue pas un rôle primordial lors du frottement et ne permet pas d'expliquer, ni d'appréhender l'apparition du phénomène de grippage. Ces essais confirment que le traitement thermique n'empêche pas l'apparition du grippage.



**Figure 54 :** Evolution du coefficient de frottement lors des essais bille/disque sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour les revêtements élaborés sous différents refroidissements (moyen, Fort, faible) en fonction de la distance

### III.3 Etude de l'influence du troisième corps

Deux comportements tribologiques se dégagent des essais réalisés sur tous les revêtements composites (Al/QC ou Ac/QC). Cette différence s'exprime non seulement en terme de valeur de coefficient de frottement, mais également en terme d'usure et de morphologie de trace. Les revêtements ne présentent pas cependant des caractéristiques morphologiques et structurales éloignées et ces caractéristiques ne semblent pas influencer de manière aussi importante le comportement lors du contact. Or l'usure implique l'apparition d'un troisième corps pouvant influencer le frottement et la nature du contact.

Lors des essais des billes acier/disques en rotation, les débris produits au cours du frottement restent dans la trace et font donc partie intégrante du contact. Or pour la fonctionnalité future de ces revêtements, les débris ne seront pas recyclés. Ces faits sont importants, surtout dans le cas de revêtements présentant une trace profonde et un taux d'usure élevé. Les débris étant en nombre importants dans ce cas, ils jouent un rôle non négligeable lors du glissement en créant un tribofilm venant perturber le contact.

Deux revêtements ont été choisis pour être testés en « va et vient », c'est-à-dire que la bille ne parcourra non plus un cercle sur le revêtement mais le revêtement aura un mouvement linéaire vis-à-vis de celle-ci. La bille parcourant son trajet dans les deux sens ; les débris produits lors du contact se retrouvent de part et d'autre de la trace.

La nature de la bille a aussi été modifiée pour des questions d'observation. Lors de l'observation de la trace après frottement contre une bille en acier, il était difficile de connaître le type de transfert ayant eu lieu lors du contact (bille ⇔ revêtement) car les revêtements contiennent de l'acier et la

bille était en acier. Une bille en WCCo a été utilisée pour la réalisation de ces essais. Cette bille étant de dureté supérieure, l'usure de la bille sera moins importante et donc la géométrie du contact évoluera moins lors de l'essai.

La vitesse linéaire est identique à celle des essais circulaires pour un nombre de cycles suffisamment faible, mais la charge a été augmentée afin de visualiser plus clairement les phénomènes d'endommagement et d'usure. Pour des essais de plus de 10 000 cycles la vitesse linéaire a dû être modifiée afin que le temps de chaque essai reste acceptable.

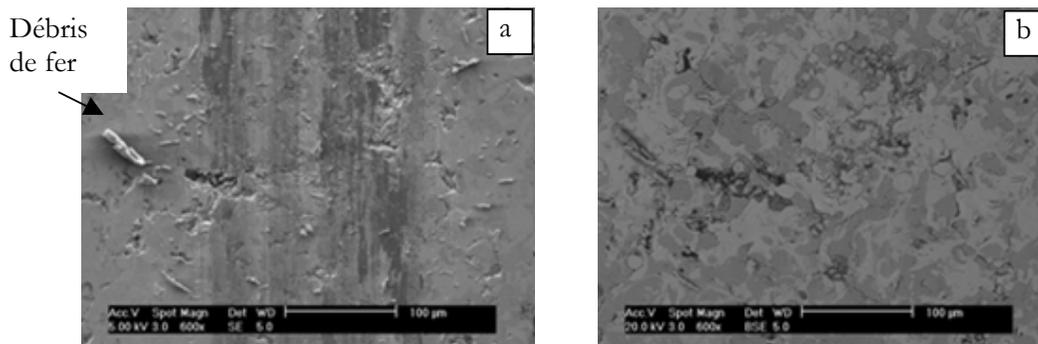
Les deux revêtements étudiés plus spécifiquement sont les dépôts 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH et 1-F2-[21] Ac/QC-40TTH, car ils présentent tous deux le même taux de porosité (12,5%).

### III.3.1 Essais de frottement linéaire

#### III.3.1.1 Essais de 1000 cycles

Les essais en « va et vient » ont été réalisés sous une charge de 10N avec une vitesse linéaire de 0,5 cm/s. La longueur d'une passe est de 10 mm donc la bille parcourt 20 mm par cycles.

A nouveau, pour les premiers essais réalisés, les deux revêtements présentent des comportements différents. Pour le revêtement 1-F2-[21] Ac/QC-40TTH le coefficient de frottement augmente très rapidement, le comportement est similaire à celui observé lors des essais bille/disque rotatif. Dans le cas du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH les résultats ne sont pas identiques lors des différents essais. Lors du premier essai la valeur du coefficient de frottement varie entre 0,15 et 0,18 pour toute la durée du test, mais lors du second essai, un décollement de la valeur du facteur de frottement est observé vers 600 cycles, soit 12 mètres. L'essai a été renouvelé et interrompu aux premiers signes caractérisant ce phénomène afin de l'étudier. Les deux revêtements ne semblent pas se comporter de la même manière car pour le revêtement 1-F2-[21] Ac/QC-40TTH, le décrochement a lieu très rapidement (quelques cycles).

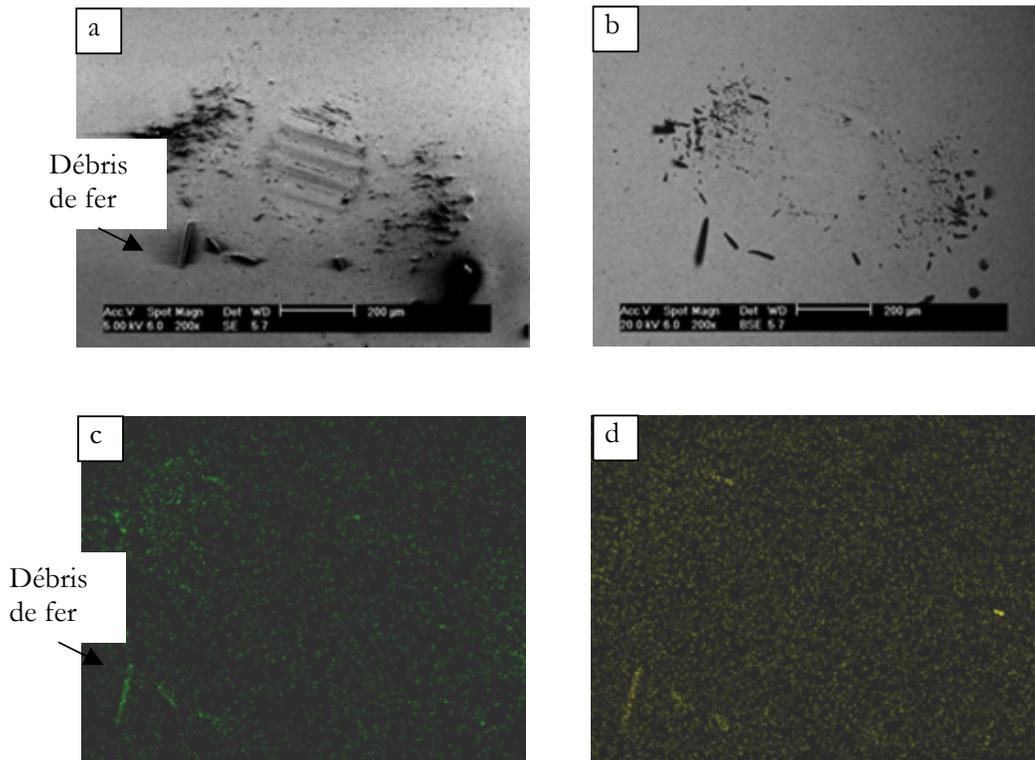


**Figure 55 :** Images MEB de la trace du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH après 1000 cycles a) en électrons secondaires, b) en électrons rétrodiffusés.

L'étude de la trace (Figure 55) du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH (essai sans décrochement) montre qu'il n'y a pas eu de transfert de la bille vers le dépôt, car aucun élément dont est constituée la bille ne se retrouve dans la trace. On observe la formation de débris. Les rayures paraissent être portées équitablement entre les particules de quasicristal et de fer. Il est important de connaître les sites de « portance » des rayures car c'est spécifiquement sur ce type de site que le transfert doit être évité.

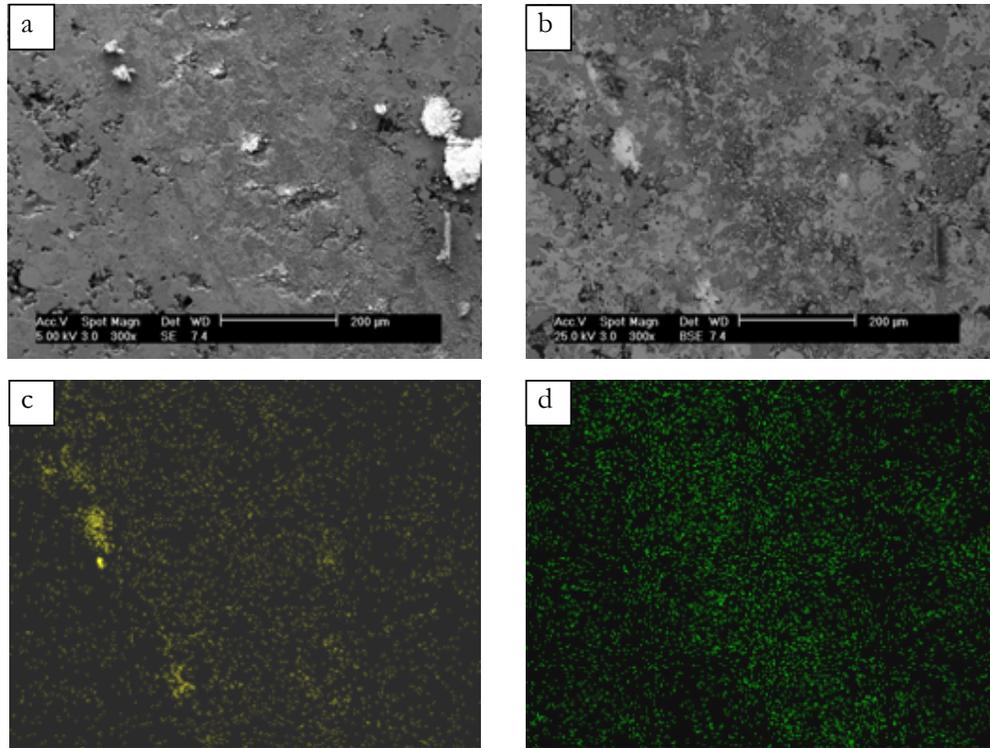
La Figure 56 confirme la formation de débris lors du contact et du frottement. Ces débris se retrouvent sur le frotteur. Les cartographies (Figure 56 c et d) ont permis de nous renseigner sur la nature de ces débris : il s'agit d'oxyde de fer. Ils proviennent de l'usure du revêtement et

particulièrement des particules de fer car aucune trace d'aluminium, ni de cuivre, n'est détectée (éléments contenus dans les particules quasicristallines).



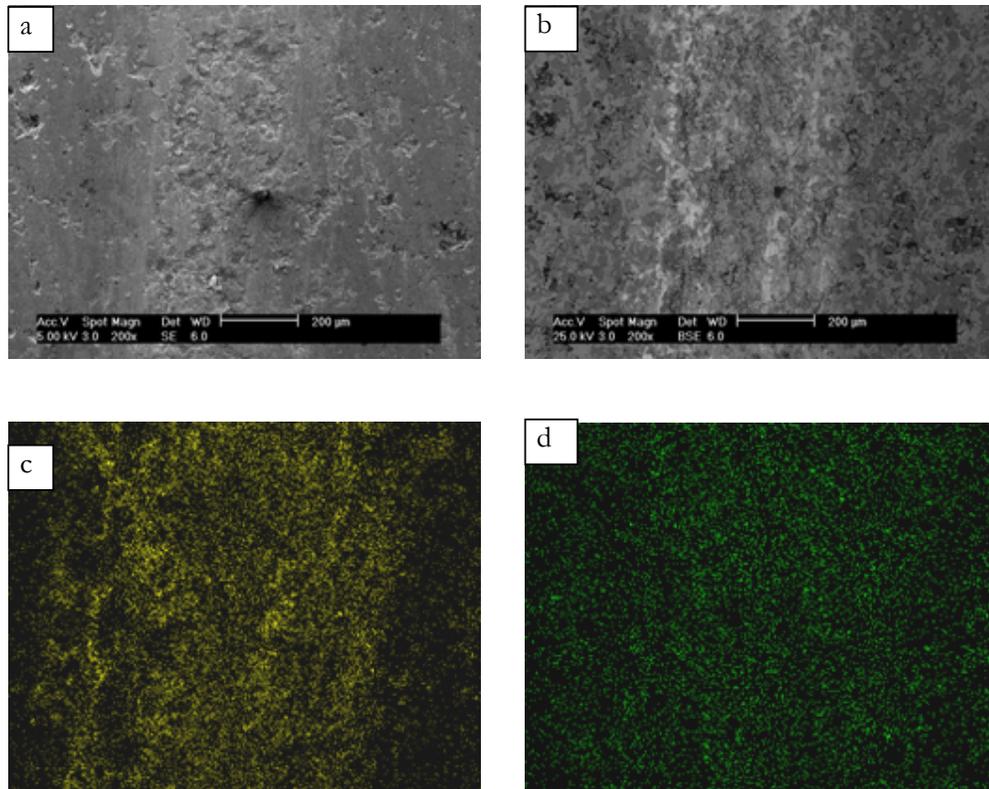
**Figure 56 :** Images MEB de la bille ayant frotté contre le revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH après 1000 cycles sans grippage : (a) en électrons secondaires i (b) en électrons rétrodiffusés, Cartographies de la bille des éléments (c) O (d) Fe

La même méthodologie est employée pour l'étude de la trace et de la bille ayant servi à réaliser le test qui a été arrêté en cours d'essai, lors de l'augmentation du coefficient de frottement. Des débris sont présents dans la trace, ils sont composés de W issu de la bille (Figure 57 c et d). Une faible présence d'oxygène est détectée par EDS sur toute la largeur de la trace. La bille s'est donc usée et les débris issus de cette usure sont restés au sein de trace pour la recouvrir. La morphologie de la trace est perturbée et s'est élargie par rapport à l'essai n'ayant pas présenté de grippage.



**Figure 57 :** Images MEB de la trace d'usure du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH essai arrêté en cours de test, au début du grippage : (a) en électrons secondaires (b) en électrons rétrodiffusés, Cartographies de la trace d'usure des éléments (c) W et (d) O

Le revêtement 1-F2-[21] Ac/QC-40TTH présente dès le début de l'essai une forte valeur du coefficient de frottement. L'étude de la trace a montré que le taux de recouvrement (Figure 58) de celle-ci par les débris issus de la bille était important (présence de W). Le même phénomène avait déjà été observé lors l'étude du frottement bille/disque animé d'un mouvement rotatif. La trace était alors recouverte de fer et d'oxygène. Il est vraisemblable de penser que le fer provient de la bille car celle-ci présentait un faciès d'usure important.



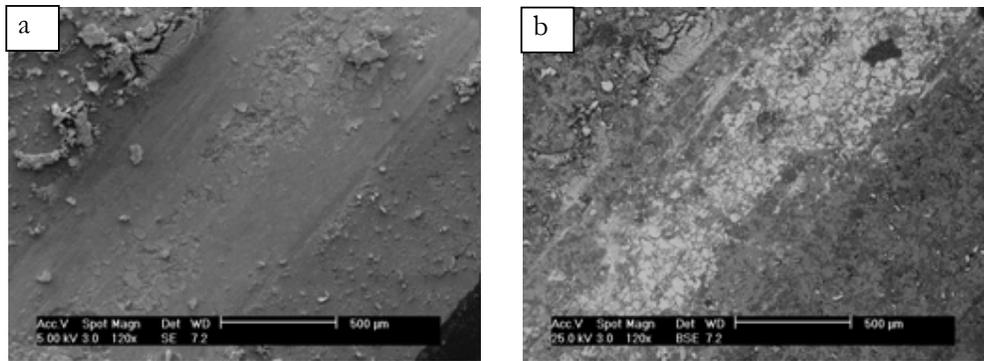
**Figure 58 :** Images MEB de la trace d'usure du revêtement 1-F2-[21] Ac/QC-40TTH après 1000 cycles: (a) en électrons secondaires (b) en électrons rétrodiffusés, Cartographie de la trace des éléments (c) W et (d) O.

L'étude de l'usure et l'observation de la trace ont confirmé que les comportements tribologiques différaient. Le comportement de différents couples de matériaux étudiés diffèrent lors du contact. L'arrêt du test a permis de démontrer que le changement de valeur du coefficient de frottement était dû à un transfert de la bille vers le revêtement. Plusieurs hypothèses concernant la raison de ce transfert sont envisagées. La première concerne la morphologie de la surface frottée et la seconde la cohésion du dépôt.

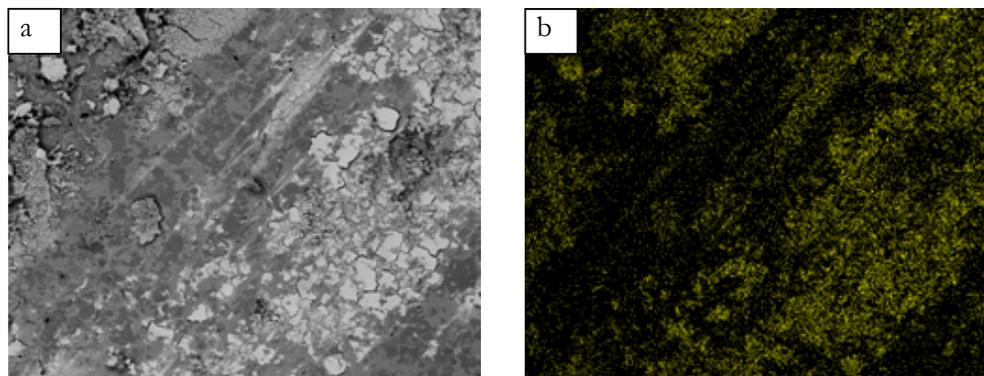
En ce qui concerne la morphologie du dépôt, les revêtements sont rectifiés puis polis à la main. Il est possible que le polissage ne soit pas répétable entre les échantillons et il est même possible qu'il ne soit pas uniforme sur toute la surface de l'échantillon. Si la morphologie est différente, le champ de contrainte, induit par la force appliquée, est modifié. Les aspérités vont agir comme des dents de scies.

### III.3.1.2 Essai de 10 000 cycles

Pour garder un temps d'essai acceptable la vitesse linéaire de frottement a été augmentée à 20 cm/s. Ces essais ont été réalisés pour un cas où le phénomène de grippage n'apparaissait pas lors des essais de 1000 cycles. Cependant lors de ces essais le grippage a toujours été observé. Il apparaît après observation des traces d'usure que ce nombre de cycles est trop élevé, le taux de recouvrement de la trace est important (Figure 59 et Figure 60) et il est difficile de mettre en évidence les phénomènes ayant eu lieu lors de l'essai et les différentes interactions existant entre les matériaux en contact, et tout particulièrement lors des premiers instants.



**Figure 59 :** Images MEB de la trace d'usure du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH après 10 000 cycles a) en électrons secondaires, b) en électrons retrodiffusés



**Figure 60 :** (a) Image MEB de la trace du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH après 10 000 cycles et (b) cartographie de la trace du revêtement 1-F2-[29] Ac/QC-40TTH de l'élément W

L'étude tribologique classique (essai et observation des traces) n'a pas permis de mettre en évidence les caractéristiques fondamentales des revêtements entraînant une différence de comportement lors du contact. Plusieurs hypothèses restent envisageables.

La première hypothèse concerne l'état de surface soit en terme de répartition de particules soit en terme de morphologie (caractérisation de la rugosité).

La seconde hypothèse concerne la cohésion du dépôt. Les particules de quasicristal sont dures et l'acier, qui peut être assimilé à du liant, présente une dureté plus faible. Lors du contact, l'acier est le premier matériau à subir l'usure. Des particules d'acier sont visibles sur la bille après l'essai. Cependant si l'usure de l'acier est trop importante ou si la cohésion du revêtement n'est pas satisfaisante, les particules de quasicristal peuvent se détacher et venir faire partie du troisième corps mis en jeu lors de l'essai. Ce sont des particules très dures qui vont venir amplifier le phénomène d'usure et modifier le comportement lors de l'essai.

Ces essais n'ont pas permis d'expliquer les origines du grippage, malgré la minimisation de débris dans la trace, l'augmentation du coefficient de frottement est observée pour les revêtements. Ils ont démontré qu'au sein d'un même disque, le comportement tribologique n'est pas homogène.

La nature de la bille a également été modifiée, mais la charge appliquée était largement supérieure à celle utilisée lors des essais en rotation. L'augmentation de la charge peut entraîner un phénomène d'adhésion. Il ne serait pas juste de conclure suite à ces essais que la nature de la bille ne joue pas de rôle dans l'apparition du grippage. De plus il a déjà été montré, lors des frottements des

revêtements d'acier pur, que la nature de la bille jouait un rôle important. Cette hypothèse ne doit pas être éliminée.

### III.4 Etude de l'influence de la nature de la bille

La liaison qui s'établit entre deux corps se caractérise par des jonctions interfaciales qui s'établissent entre les aspérités des surfaces en contact selon le schéma classique de Bowden et Tabor [2]. L'adhésion entre deux corps en contact peut avoir des origines multiples (phénomènes électrostatiques, liaisons de nature chimique ou mécanique et même miscibilité métallurgique des matériaux). Les forces d'attraction ou de liaison dépendent donc de la nature des matériaux antagonistes et de la force d'adhérence, qui correspond à la force nécessaire à la séparation des corps et qui dépend de la nature de la liaison, de la géométrie du contact, de la vitesse de séparation. Phénoménologiquement, ces liaisons peuvent être de deux types : adhésives, lorsque l'interface est maintenue, ou cohésive, lorsque des mécanismes diffusionnels font disparaître l'interface. Lorsque la liaison qui s'établit entre les deux corps est telle que l'interface est moins résistante que l'un ou l'autre des matériaux, la séparation se fait au sein de cette interface : c'est la rupture adhésive. Lorsque la liaison qui s'établit entre les deux corps est suffisamment forte, et que la force d'adhérence excède la résistance mécanique de l'un des matériaux, la séparation s'effectue par arrachement de ce matériau : c'est la rupture cohésive.

Quelle que soit l'origine de l'adhésion, la rupture cohésive conduit à un transfert du matériau le plus mou sur le matériau le plus dur. Ce transfert peut conduire à de l'usure adhésive voire à du grippage dans le cas où le matériau transféré est métallique [9].

La nature et la structure des matériaux en contact peuvent jouer un rôle déterminant lors du frottement, les principaux facteurs concernent la solubilité, la structure cristalline et le comportement à la déformation. Notamment certains couples de matériaux se caractérisent par une forte aptitude à l'adhésion (particulièrement les métaux métallurgiquement compatibles). E. Rabinowicz [10] a classé les couples de matériaux en trois grandes familles du point de vue de leur compatibilité métallurgique (Figure 61).

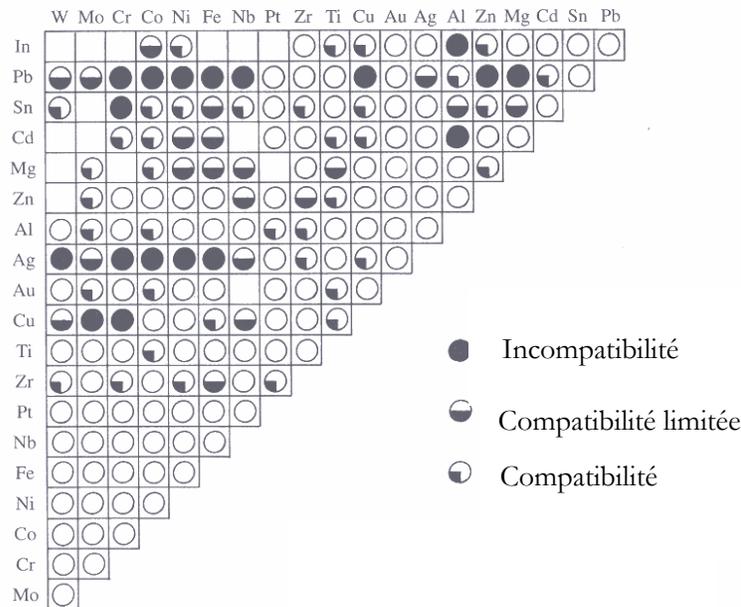


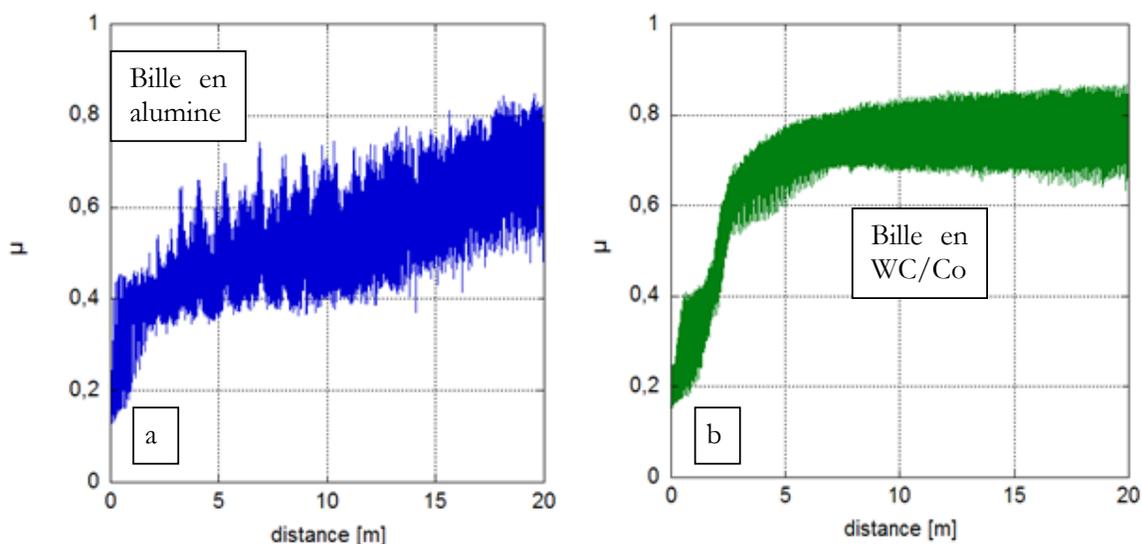
Figure 61: Compatibilité métallurgique des métaux selon E. Rabinowicz [10]

Les risques d'adhésion entre les métaux augmentent en général avec leur compatibilité métallurgique. Pour les alliages, il est admis qu'ils suivent le comportement de leur constituant principal [11], tant que les éléments d'addition n'atteignent pas des teneurs trop élevées. Lors de cette étude, il est donc possible de considérer les couples de matériaux suivant Al/Fe et Fe/Fe. Dans les deux cas la compatibilité métallurgique est élevée, le risque d'adhésion est existant.

Une bille en WCCo est couramment utilisée en tribologie pour ses propriétés particulières de résistance à l'abrasion. Les essais présentés dans cette partie de l'étude ont été réalisés avec deux types de billes en WCCo et en  $Al_2O_3$ .

### III.4.1 Influence de la nature de la bille sur les composites Al/QC

La Figure 62 (a) représente l'évolution du coefficient de frottement avec une bille d' $Al_2O_3$  et la Figure 62 (b) avec une bille de WCCo. Pour un revêtement composite Al/QC le changement de la nature de la bille n'a pas empêché l'apparition du phénomène de grippage.

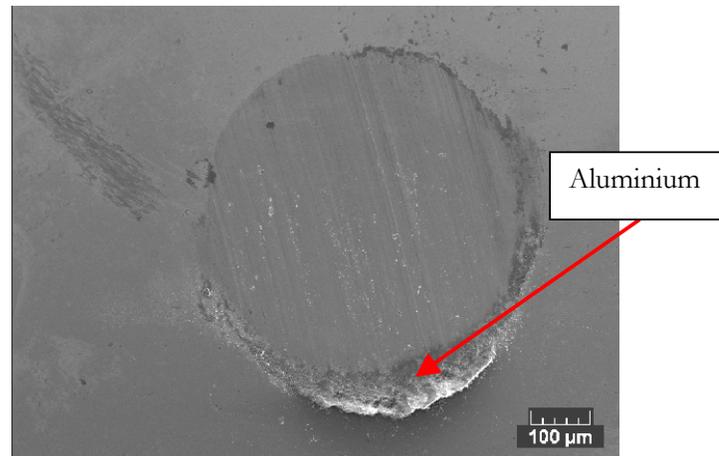


**Figure 62:** Essai de frottement avec une bille (a) en  $Al_2O_3$  (b) en WCCo pour un revêtement composite Al/QC : 4-F100-[6]Al/QC 70 TTH (F)

L'observation de la trace du revêtement ayant frotté contre une bille en WCCo montre qu'elle contient majoritairement de l'oxygène. La bille est partiellement recouverte d'aluminium. Le contact final est donc aluminium/(aluminium + oxygène).

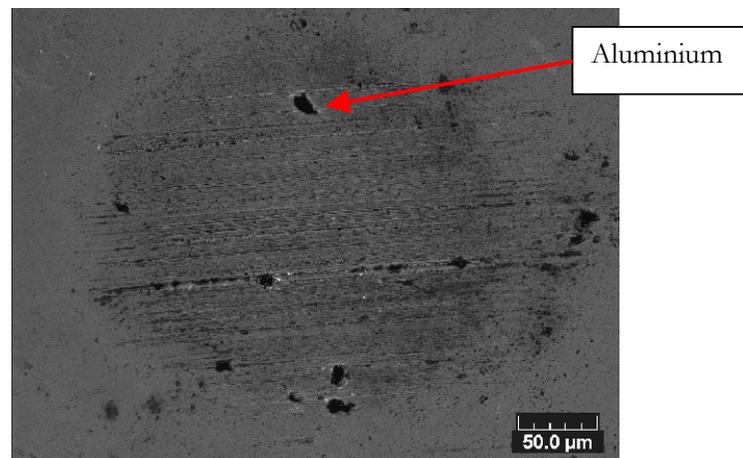
La nature de la bille joue un rôle lors des transferts. Plusieurs transferts ont été observés :

- Pour une bille en acier : la trace de frottement contient du fer (provenant de la bille) et des oxydes. La bille présente un fort degré d'usure et des amas d'aluminium se sont formés autour du méplat (Figure 63).



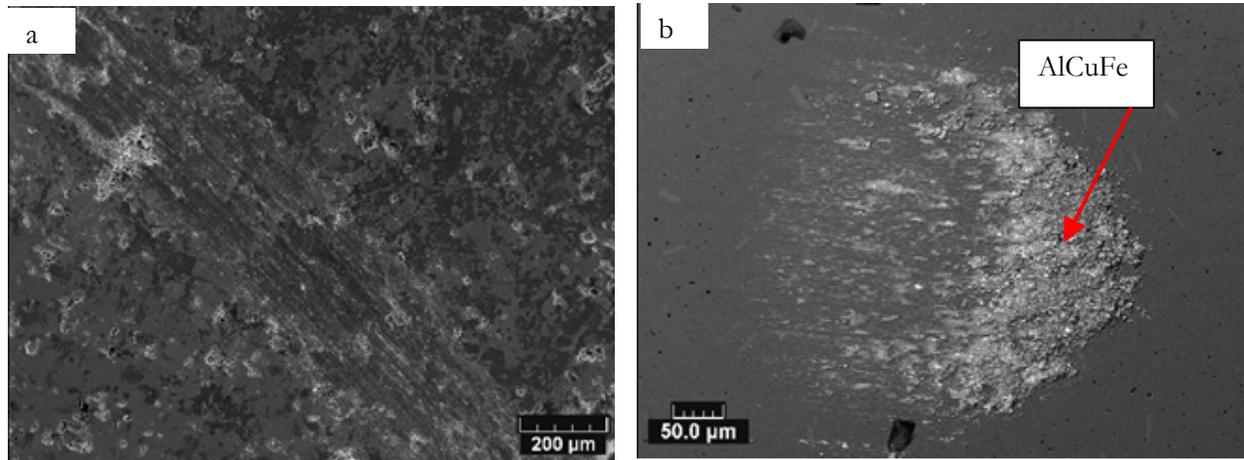
**Figure 63 :** Image MEB en électrons retroréfléchis de la bille en acier ayant frotté contre un revêtement Al/QC

- Pour une bille en WCCo : la trace d'usure est oxydée mais aucun élément de la bille n'est retrouvé dans cette trace. Sur la bille, on observe des particules dispersées d'aluminium (Figure 64).



**Figure 64 :** Image MEB en électrons secondaires de la bille en WC/Co ayant frotté contre un revêtement Al/QC

- Pour une bille en  $Al_2O_3$  : la trace d'usure est oxydée, l'aluminium semble avoir « beurré » la trace (Figure 65). Les éléments Al, Cu et Fe se retrouvent sur la bille et celle-ci n'est cependant pas usée.



**Figure 65 :** Images MEB (a) en électrons secondaires d'un revêtement Al/QC ayant frotté contre une bille en alumine, (b) en électrons rétrodiffusés de la bille.

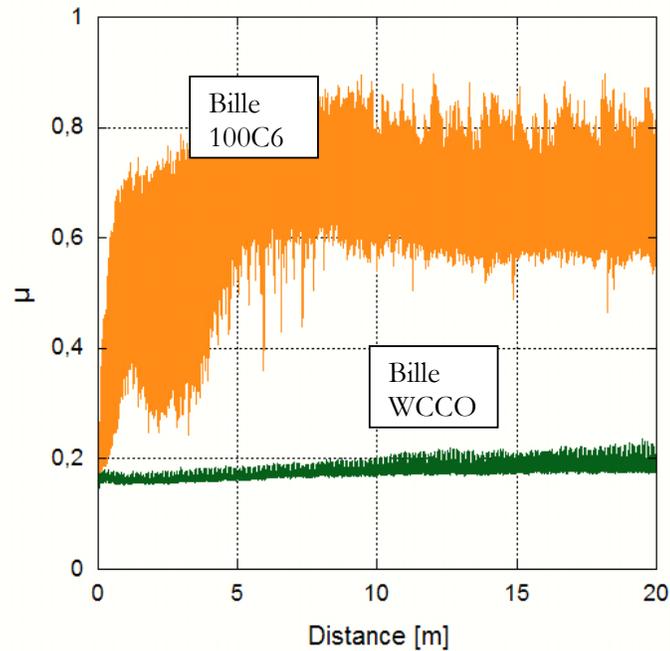
Le changement de la nature de la bille modifie les transferts ayant lieu lors du frottement. Cela peut s'expliquer par les différentes valeurs de dureté de la bille. La bille en acier qui est moins dure comparée à WCCo vient s'user lors du frottement contre le revêtement. Les autres billes présentent une dureté supérieure et elles ne subissent aucune usure. On note que des particules de quasicristal sont même arrachées par la bille en alumine.

#### III.4.2 Influence de la nature de la bille sur les composites Acier/QC et revêtements d'acier

Il a déjà été démontré que l'utilisation d'une bille en WCCo pouvait éviter le grippage pour des revêtements d'acier seul (§ III.1.2 de ce chapitre).

Les essais de frottements ont été menés pour tous les revêtements Ac/QC réalisés dans le cadre de cette étude avec une bille en WCCo.

Que ce soit pour les revêtements d'acier pur ou pour les revêtements composites base acier, le grippage est quasiment totalement éliminé lors de l'utilisation de ce type de bille (Figure 66) : seuls deux revêtements sur la totalité des revêtements composites évalués présentent un grippage lors des essais.

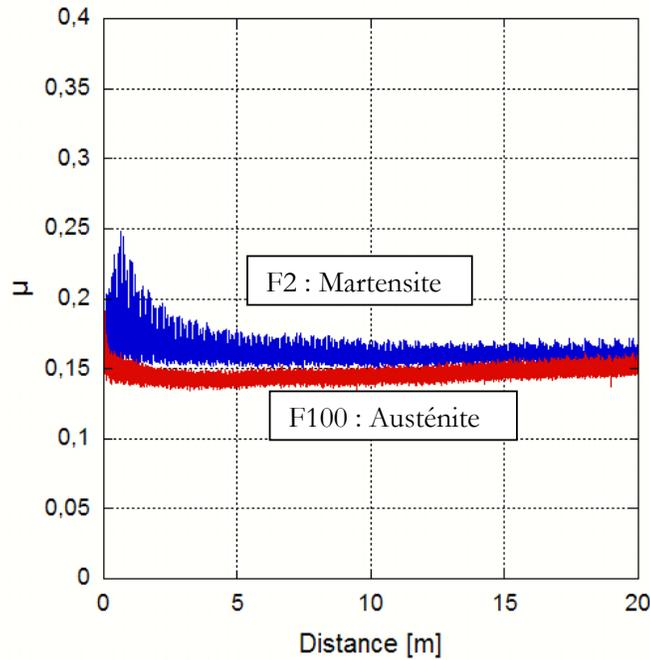


**Figure 66 :** Evolution du coefficient de frottement d'un revêtement Ac/QC (1-F2-[23] Ac/QC-40TTH) pour une bille 100C6 et une bille en WC/Co.

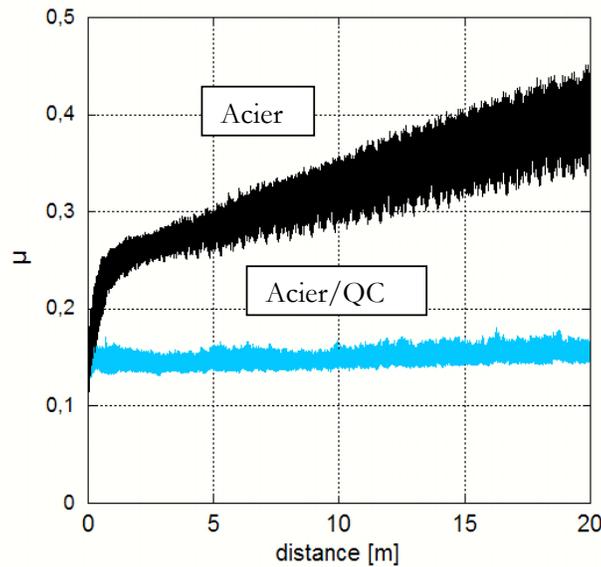
#### III.4.2.1 Influence de la présence de la phase quasicristalline

Les essais réalisés avec des revêtements d'acier seul (avec une bille en WCCo) ont montré que la présence de martensite semble impliquer une augmentation de la valeur du coefficient de frottement (§III.1.2 de ce chapitre). Les paramètres retenus pour la torche F100 présentent tous un rapport de gaz plasmagène H<sub>2</sub>/Ar relativement faible, le revêtement est alors principalement constitué d'austénite avec un faible pourcentage de martensite. Les paramètres sélectionnés pour la torche F2 provoquent la présence de martensite dans les revêtements. Pour des revêtements composites Ac/QC, la présence de martensite ne provoque pas d'augmentation du coefficient de frottement (Figure 67), aucune différence n'est visible entre les dépôts Ac/Qc réalisés avec les deux types de torches.

L'utilisation d'une bille en WCCo a permis de montrer que l'ajout de quasicristal dans la poudre d'acier permet de s'affranchir des effets des paramètres plasmagènes sur la structure du fer. Lorsque le revêtement contient de la martensite, l'ajout du quasicristal permet de diminuer le coefficient de frottement (Figure 68).



**Figure 67 :** Evolution du coefficient de frottement de revêtements Ac/QC réalisés avec une torche F2 et une torche F100 pour une bille WC/Co



**Figure 68 :** Evolution du coefficient de frottement des revêtements Ac/QC et acier, contenant de la martensite pour une bille WCCo (paramètre F2-[29])

Cependant lorsque le revêtement est majoritairement constitué d'austénite, l'ajout de quasicristal ne semble modifier que très peu le comportement tribologique. Le nombre de revêtements testés est trop faible pour permettre d'apporter une conclusion définitive. Seuls deux revêtements d'acier contenant de l'austénite ont été réalisés avec les paramètres F100-[8] et F100-[10]. Les revêtements composites réalisés avec ces mêmes paramètres présentent des valeurs de coefficient très proches de ceux obtenus pour les revêtements d'acier seul ( $\mu=0,2$ ).

Toutefois les risques de liaisons consécutives au rapprochement intime des corps peuvent être limités en jouant sur la rugosité de surface et plus précisément en adoptant une topographie optimale permettant de minimiser l'aire de contact tout en préservant les conditions d'une bonne portance. Plusieurs études ont porté sur l'analyse du grippage, mais actuellement aucune relation générale n'a pu être établie entre le grippage et l'adhésion, les phénomènes de transfert ou la compatibilité métallurgique.

Lors de cette étude et dans ce cas particulier, il semble que la nature de la bille joue un certain rôle dans l'apparition du grippage. Cependant une dernière hypothèse concernant la morphologie de la surface doit encore être vérifiée.

### **III.5 Etude de l'influence de l'état de surface**

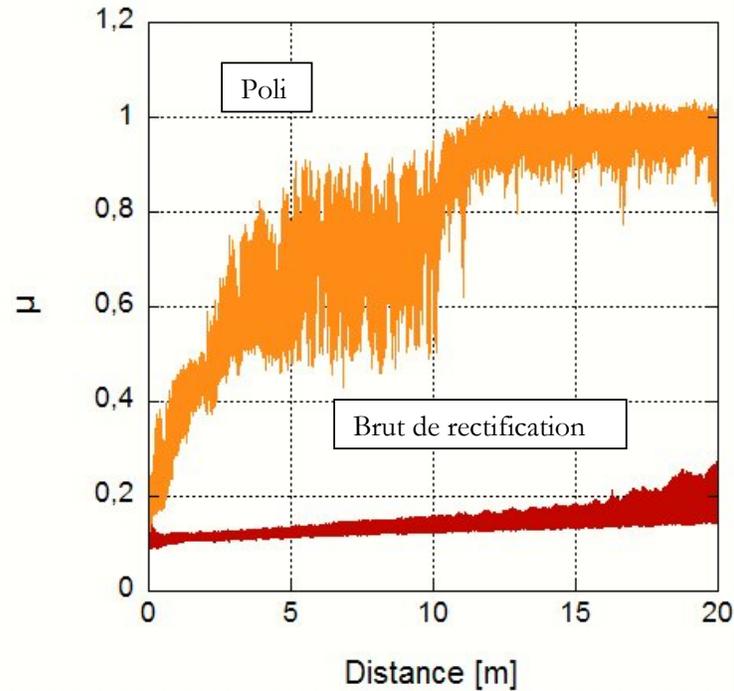
La procédure de préparation de surface est identique pour tous les revêtements testés jusqu'alors. Les échantillons sont rectifiés puis polis avant les essais de frottement. L'étape de polissage est réalisée manuellement, il est possible que cette étape ne soit pas totalement reproductible (usure des draps de polissage, force appliquée à la main...). Afin d'avoir une morphologie de surface identique pour tous les revêtements testés, l'étape de polissage a été éliminée.

#### **III.5.1 Etude des composites Al/QC**

Deux disques sont réalisés lors de la même campagne de projection, avec les mêmes paramètres et la même poudre. Le premier disque est rectifié et poli, le second disque n'est pas poli, il est donc brut de rectification. Les essais de frottements sont réalisés dans les mêmes conditions pour les deux disques revêtus.

Les essais montrent une absence de grippage pour tous les revêtements considérés n'ayant subi aucun polissage (Figure 69).

Les deux disques 4-F100-[7]Al/QC 70 TTH ont été testés bruts de rectification. Les coefficients de frottements observés sont stables et faibles. Un des disques a ensuite été poli et nettoyé aux ultrasons. Un grippage est à nouveau observé sur le disque poli. Deux hypothèses sont envisageables. Lors du polissage il est possible que des grains de SiC provenant des papiers abrasifs s'insèrent dans les porosités et y restent pendant le frottement et cela malgré le nettoyage. Ces grains ont un fort pouvoir abrasif et peuvent être libérés au moment des essais et venir user la bille. Les surfaces sont analysées par EDS afin de confirmer l'absence de SiC dans les porosités.



**Figure 69 :** Evolution du coefficient de frottement lors des essais bille/disque sous une charge de 2N et une vitesse linéaire de 0,5 cm/s pour les revêtements 4-F100-[6]Al/QC 70 TTH polis et bruts de rectification en fonction de la distance

La seconde hypothèse concerne la morphologie de surface proprement dite. Effectivement la pression lors du polissage est appliquée manuellement. Il est presque certain que cette dernière n'est pas identique pour tous les échantillons. De plus il est possible qu'elle ne soit pas homogène sur toute la surface de l'échantillon.

Une étude de la morphologie de la surface a donc été menée sur des échantillons polis et sur des échantillons bruts de rectification

### III.5.2 Définition des paramètres utilisés

Il existe de nombreux de paramètres caractérisant une surface, seuls les paramètres les plus couramment utilisés sont définis :

Les paramètres statistiques

- **Paramètre Ra** : écart moyen arithmétique du profil. Il s'agit de la moyenne arithmétique des valeurs absolues des hauteurs du profil. Ce paramètre fréquemment utilisé n'est pas suffisant pour caractériser totalement une surface. Ainsi, des profils topographiquement très différents peuvent avoir le même paramètre Ra
- **Paramètre Rq** : écart moyen quadratique du profil. Il s'agit de la valeur moyenne quadratique des hauteurs du profil (aussi appelé RMS).

Les paramètres d'amplitude

- $R_p$  : Hauteur maximale des pics (peak), la partie dirigée vers l'extérieur du corps.
- $R_v$  : Profondeur maximale de creux (valley).
- $R_z$  ou  $R_t$  est la somme de ces deux paramètres :  $R_z = R_p + R_v$ .

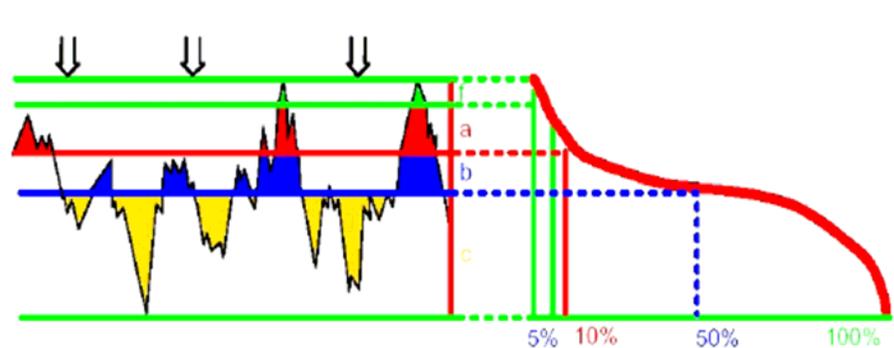
Les paramètres  $R_k$ ,  $R_{pk}$  et  $R_{vk}$  (ISO 13565-2) pour un moteur

Ces paramètres évaluent et décrivent précisément la surface de portance :

- Paramètre  $R_{pk}$  (reduced peak height) : ce paramètre mesure la portion de surface qui va s'user lors de la phase d'accommodation.
- Paramètre  $R_k$  (core roughness depth) : il est utilisé pour mesurer la partie de la surface qui supporte le plus de charge lors du fonctionnement.
- Paramètre  $R_{vk}$  (reduced through-depth) : il traduit la capacité à retenir de l'huile lors du fonctionnement du moteur.

Les paramètres  $R_{pk}$ ,  $R_k$  et  $R_{vk}$  se déterminent à partir de la courbe du taux de portance  $T_p(c)$  ou d'Abbott-Firestone

La courbe d'Abbott est définie comme le taux de portance en fonction de la profondeur, les deux sont exprimées en pourcents. La courbe d'Abbott fournit une image particulièrement représentative de la configuration du profil superficiel. Il est possible d'apprécier d'après l'allure de la courbe quel va être le comportement en fonctionnement. Il s'agit de la courbe cumulée de distribution d'amplitude en fonction de la profondeur de coupe  $c$ . Elle représente le pourcentage de la surface réelle qui porterait sur une surface plane après une usure hypothétique égale à  $c$  (Figure 70). Les valeurs  $R_{pk}$ ,  $R_k$  et  $R_{vk}$  sont déterminées grâce à cette courbe (Figure 71)



**Figure 70 :** Courbe d'Abbott

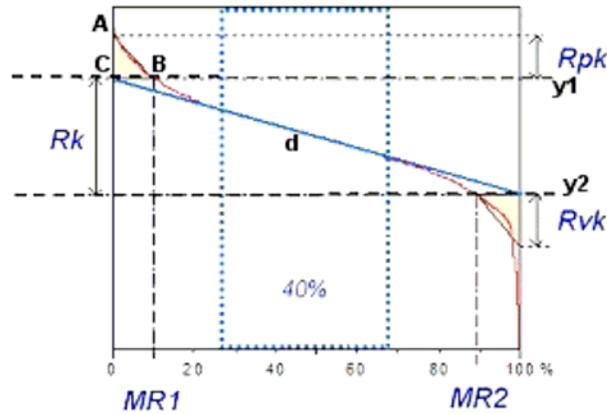


Figure 71 : Paramètres  $R_{pk}$ ,  $R_k$  et  $R_{vk}$

Les valeurs de  $R_{pk}$ ,  $R_k$  et  $R_{vk}$  aident à définir les objectifs pour obtenir une surface avec des propriétés tribologiques favorables lors d'un frottement lubrifié :

- La valeur de  $R_{pk}$  qui représente les aspérités de la surface doit être faible afin d'éliminer celles-ci et de diminuer l'usure. Avec le « rodage plateau », on arrive à obtenir des surfaces sans trop d'aspérités.
- En ce qui concerne la zone de fonctionnement, représentée par  $R_k$ , une faible valeur pour  $R_k$  est favorable pour diminuer la consommation d'huile.
- La valeur  $R_{vk}$  qui représente la profondeur des vallées doit être la plus grande possible afin de garantir une bonne alimentation en huile de la surface par stockage d'huile.

Les échantillons bruts de rectification montrent des valeurs de  $R_{pk}$ ,  $R_k$  et  $R_{vk}$  plus élevées que les échantillons polis. En frottement sec, les valeurs  $R_{pk}$  et  $R_k$  représentent la surface qui va subir la charge (Figure 72 et Figure 73).

Il est possible que lorsque ces valeurs sont plus élevées, la pression réellement appliquée sur la surface soit localement plus faible que pour une surface présentant de faibles valeurs pour ces caractéristiques. La courbe d'abbott nous renseigne aussi sur le taux de portance  $MR1$ . Le taux de portance est plus élevé pour les échantillons bruts de rectification.

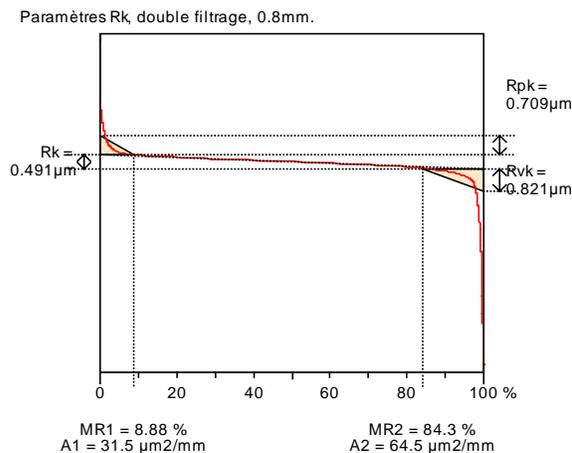
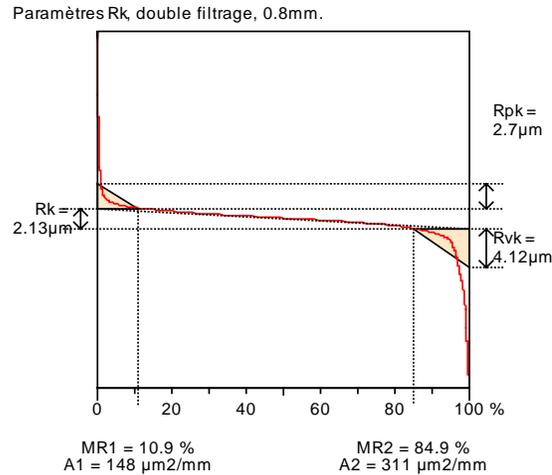


Figure 72 : Courbe d'Abbott et paramètres  $R_{pk}$ ,  $R_k$  et  $R_{vk}$  pour le revêtement 4-F100-[6]Al/QC 70 TTH poli



**Figure 73 :** Courbe d'Abbott et paramètres  $R_{pk}$ ,  $R_k$  et  $R_{vk}$  pour le revêtement 4-F100-[6]Al/QC 70 TTH rectifié

Il apparaît donc que la charge est appliquée, lors des essais en frottement sec, sur une surface plus grande, pour des échantillons rectifiés que pour des échantillons polis. La pression est donc moins forte et la charge est mieux répartie sur la surface. Ces différences de morphologie ont comme conséquence une modification du champ de contraintes induit pas les contraintes de Hertz. Cette différence de répartition pourrait être à l'origine du grippage en créant une usure prématurée de la bille.

La seconde hypothèse concerne la présence de particules abrasives, provenant du polissage. Les échantillons après polissage ont été nettoyés aux ultrasons. Lors des essais de frottements réalisés sur les revêtements nettoyés, le phénomène de grippage a été observé. Cependant l'examen au MEB de la surface de ces échantillons n'a pas permis de constater la présence de trace de SiC ou d'alumine.

La morphologie de surface apparaît comme le paramètre à contrôler permettant d'éliminer le grippage pour les composites Al/QC

### III.5.3 Etude des revêtements Ac/QC

Un changement de nature de bille semble pouvoir éliminer le phénomène de grippage pour les revêtements Ac/QC, cependant, la morphologie de surface peut également jouer un rôle lors de l'adhésion. Il a donc fallu séparer ces deux hypothèses. Deux disques ont été réalisés dans les mêmes conditions, lors des essais de frottement le premier disque est poli, le second est brut de rectification. Ils présentent donc une morphologie de surface différente. Les deux disques ont été testés avec deux billes de natures différentes : acier et WCCO. Le Tableau 25 résume les résultats obtenus pour ces différents essais. La nature de la bille semble être le paramètre majeur permettant d'éviter le grippage. L'état de surface paraît également jouer un rôle mais l'influence du polissage n'est pas toujours le même, le revêtement 4-F2-[26]Ac/QC 70 TTH grippe lors des essais alors qu'il n'a pas été poli, tandis que le revêtement 4-F2-[23]Al/QC 70 TTH grippe alors qu'il a été poli (Bille acier).

Pour les composites Ac/QC le contrôle de la morphologie de surface ne permet pas d'éviter la présence de grippage, ce paramètre de surface n'apparaît pas comme un paramètre à contrôler lors du frottement sec.

**Tableau 25 :** Résultats des essais de frottements pour des revêtements d'acier en fonction de la bille utilisée et de l'état de surface

Numéro de dépôt	Nature de la bille	Etat de surface	$\mu$	Comportement
4-F2-[26]Ac/QC 70 TTH	Acier	poli	0,2 / 0,15	$\mu$ stable
	WCCo	poli	0,15	$\mu$ stable
	Acier	rectifié	0,6	grippage
	WCCo	rectifié	0,15	$\mu$ stable
4-F2-[23]Ac/QC 70 TTH	Acier	poli	0,6	grippage
	WCCo	poli	0,15	$\mu$ stable
	Acier	rectifié	0,2	$\mu$ stable
	WCCo	rectifié	0,13	$\mu$ stable
4-F2-[29]Ac/QC 70 TTH	Acier	poli	0,1	$\mu$ stable
	WCCo	poli	0,15	$\mu$ stable
	Acier	rectifié	0,6	grippage
	WCCo	rectifié	0,13	$\mu$ stable
4-F2-[21]Ac/QC 70 TTH	Acier	poli	0,6	grippage
	WCCo	poli	0,16	$\mu$ stable
	Acier	rectifié	0,6	grippage
	WCCo	rectifié	0,12	$\mu$ stable
4-F2-[11]Ac/QC 70 TTH	Acier	poli	0,8	grippage
	WCCo	poli	0,11	$\mu$ stable
	Acier	rectifié	0,6	grippage
	WCCo	rectifié	0,17	$\mu$ stable

## IV) Conclusion

Des revêtements composites Al/QC et Ac/QC ont été élaborés par projection thermique à la torche à plasma d'arc soufflé. Ces revêtements ont été testés en frottement sec. Les résultats ont montré deux types de comportements et ont également révélé un problème de reproductibilité. Plusieurs hypothèses ont été envisagées :

- certaines sont liées au procédé : type d'oxydes présents, type de refroidissement...
- d'autres sont liées aux conditions de frottement : nature du matériau frottant, morphologie de la surface du revêtement....

Les essais ont montré que pour les composites Ac/QC l'utilisation d'une bille en WCCo permet d'éliminer l'adhésion entre les surfaces provoquant le grippage. Pour les composites Al/QC, une surface trop lisse peut entraîner un grippage. Le grippage a pu être éliminé lorsque les revêtements n'étaient pas polis par l'augmentation du taux de portance.

Pour les deux types de revêtement, la dégradation des propriétés tribologiques se manifeste de façon similaire : augmentation du coefficient de frottement et de l'usure. Cependant les essais ont montré que l'origine du grippage était différente. L'interprétation suivante a été faite.

Pour les revêtements Ac/QC, la présence de grippage est liée à la nature des matériaux en contact. Lorsqu'une bille en acier est utilisée, il est possible qu'il se crée des micro jonctions qu'il faille briser lors du frottement ; l'usure dans ce cas est interprétée comme étant de l'usure adhésive. Cependant il faut noter que cette interprétation des phénomènes est en contradiction avec les propriétés de surface des quasicristaux (faible énergie de surface). Leur faible énergie de surface devrait normalement prévenir les phénomènes d'adhésion.

Ce changement de bille a également permis de mettre en évidence l'influence de certaines phases. Si le revêtement d'acier seul contient de la martensite, son coefficient de frottement sera légèrement supérieur à un revêtement d'acier constitué majoritairement d'austénite. Cette conclusion, certes en désaccord avec les résultats déjà observés sur des matériaux massifs, a été vérifiée sur plusieurs revêtements. L'ajout de particules quasicristallines dans le revêtement a permis d'annuler l'influence de la martensite sur le frottement : le coefficient de frottement est indépendant dans ce cas de la présence de martensite ou d'austénite.

Pour les revêtements Al/QC l'augmentation du taux de portance de la surface élimine le grippage. Il serait possible de comparer ce type d'usure à de l'usure abrasive. Cependant ce processus implique normalement des aspérités de surface dures. Une étude plus précise de la nature des aspérités devrait être menée. Si ces aspérités sont majoritairement constituées de particules quasicristallines dures, cette hypothèse serait valable. Une autre explication serait l'arrachement de particules d'aluminium qui, écrouies par déformations successives, se comporteraient comme des particules abrasives. Il est étonnant de constater un tel mécanisme d'usure pour les revêtements Al/QC moins durs que les revêtements Ac/QC. Il est également possible que le processus d'usure démarre par un phénomène d'usure adhésive créant très rapidement un troisième corps entraînant l'apparition d'usure abrasive.

Le fait que l'aluminium soit ductile entraîne une déformation de la surface lors du premier contact. Lorsque la surface a été polie, l'aire de premier contact peut être supérieure à celle d'une surface rectifiée. Cette augmentation de l'aire de contact peut entraîner une usure adhésive.

Cependant les résultats de frottement de ces deux types de revêtements ne permettent pas de différencier les revêtements vis-à-vis de leurs propriétés tribologiques. Lorsque le grippage est éliminé, le coefficient de frottement est identique pour tous les revêtements.

Bien que cette étude ne permette pas d'apporter des solutions définitives, elle a cependant mis en évidence l'importance des conditions de réalisation des mesures tribologiques. Le grippage n'est pas dû aux propriétés intrinsèques des revêtements mais à des « artefacts ». Les essais de frottement sec sont très éloignés des conditions d'utilisation de ces revêtements dans les moteurs, et il a donc été nécessaire de réaliser des essais lubrifiés.

## **Références**

- [1] : J.M. Georges, “*Frottement, usure et lubrification*”, CNRS Edition, 2000
- [2] : F.P. Bowden et D. Tabor, “*The friction and lubrication of solids*”, Clarendon Press, London, 1950
- [3] : S. Descartes, Y. Berthier, “*Frottement et usure étudiés à partir de la rhéologie et des débits de 3ème corps issu d’un revêtement de MoSx*”, Matériaux et Techniques, Vol. 1-2, 3-12, 2001
- [4] : K.C. Ludema, “*Mechanism-based modeling of friction and wear*” Wear, Vol. 200, N° 1-2, 1-7, 1996
- [5] : M. Chandrasekaran, A.W. Batchelor, N.L. Loh, “*Frictional seizure of aluminium observed by x-ray imaging*” Tribology International, Vol. 35, N° 5, 297-308, 2002
- [6] : S. Kenzary, “*Elaboration et caractérisation de nano-composite metal-intermétalliques complexes*”, Thèse INPL, 2006
- [7] : L. Fehrenbacher, J.S. Zabinski, B.S. Phillips, M.J. Daniels, D. King, K.S. Ketola et J.C. Bilello JC, “*Microstructure development and tribological behavior in AlCuFe quasicrystalline thin films*” Tribology Letters, Vol. 17, N° 3, 435-443, 2004
- [8] : G. Bonhomme, “*Oxydation des quasicristaux pour application industrielle*”, Thèse INPL, 2003
- [9] : M. Cartier, “*Guide d’emploi des traitements de surfaces appliqués aux problèmes de frottement*”, Ed Tech&Doc, 2000
- [10]: E. Rabinowicz, “*Friction and wear of material*”, A Wiley-Interscience Publication, 1995
- [11]: H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, “*Analyse et Technologies des surfaces*”, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003



## **Chapitre IV Caractéristiques tribologiques des revêtements en régime mixte**

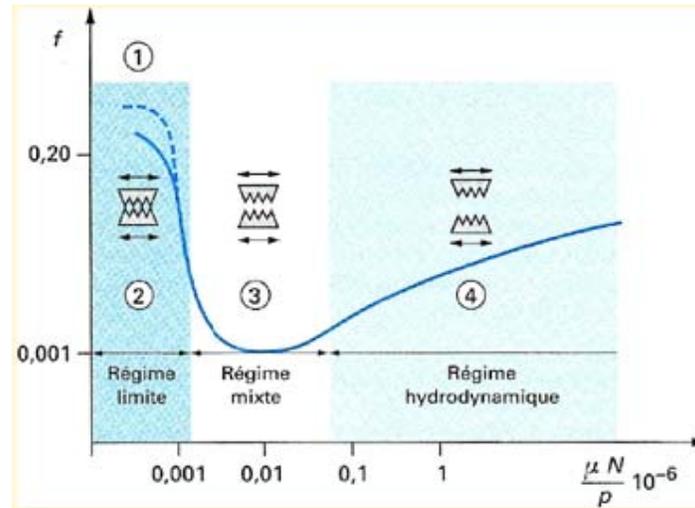
*Ce chapitre présente les résultats obtenus en frottement lubrifié. Ces essais ont deux objectifs. Ils permettent tout d'abord de se rapprocher au mieux des conditions de fonctionnement réelles du moteur (huile et matériaux en contact). Les essais de frottement sec ont montré des influences du matériau frottant ainsi que de la morphologie de surface. L'influence de la surface n'est pas spécifique aux caractéristiques du revêtement réalisé. Une fois le grippage éliminé, tous les revêtements présentent le même comportement tribologique lors des essais de frottement à sec. Ces résultats empêchent donc une classification des revêtements entre eux. Il est nécessaire de connaître le comportement tribologique des revêtements en milieu lubrifié. Ces essais ont été réalisés pour les composites Ac/QC sur deux types d'appareils différents.*

### **I) Généralités sur le frottement lubrifié**

Un système tribologique se définit comme un système mécanique, formé de deux matériaux antagonistes en contact, animés de mouvements relatifs. Ces deux solides évoluent dans un milieu ambiant et peuvent être séparés par un film intercalaire appelé troisième corps. Sur le plan tribologique, le troisième corps [1] est un opérateur qui transmet la charge (ou portance) d'un premier corps sur l'autre et accommode l'essentiel de la différence de vitesse entre les deux corps en s'écoulant (débit) d'une façon dissipative (frottement). Le troisième corps sépare partiellement ou entièrement les premiers corps. Il est introduit dans le contact ou bien par entraînement cinématique (lubrifiant solide ou liquide) ou par formation in situ (particules détachées) L'interface d'un tel système devient alors le siège de phénomènes dissipatifs d'énergie, regroupés sous le terme générique de frottement.

Le lubrifiant est un filet de séparation, de faible résistance au cisaillement, agissant aux interfaces de deux surfaces en contact glissant. Le rôle d'un lubrifiant est de réduire le frottement, l'usure et de réduire les défaillances des composants en introduisant un film entre les deux surfaces en contact. Dans les moteurs il est également utilisé pour protéger les surfaces métalliques des produits de combustion acides. Il existe différents types de lubrification qui peuvent être définis par la courbe de Stribeck.

Lors du déplacement de deux surfaces antagonistes en contact, on distingue quatre régimes de lubrification selon Stribeck (figure 73). La courbe de Stribeck montre l'évolution du coefficient de frottement  $f$  en fonction de la variable de Hershey :  $\mu N/p$  ( $\mu$  = viscosité dynamique,  $N$  = vitesse de glissement,  $p$  = charge).



**Figure 74 :** Courbe de Stribeck : coefficient de frottement par rapport à un paramètre de fonctionnement appelé variable de Hershey (viscosité, vitesse relative pression) qui détermine l'épaisseur du film

Dans le premier cas (1), il s'agit d'un régime de frottement sans interposition de lubrifiant liquide ou frottement à sec. Toutefois, nous nous concentrerons sur le frottement lubrifié.

Dans le cas du régime de lubrification limite (2), la charge appliquée est totalement supportée par les aspérités en contact. L'épaisseur du film d'huile est négligeable par rapport à la rugosité des surfaces. Le coefficient de frottement est élevé dans ce cas et des phénomènes d'adhésion et de labourage peuvent avoir lieu.

Lorsque la charge diminue et la viscosité ou la vitesse augmentent, les conditions tribologiques deviennent moins sévères et l'épaisseur du film d'huile augmente. La viscosité du lubrifiant a une forte influence sur le phénomène de portance. Il y a toujours des zones de contact entre les deux surfaces et la charge du système est supportée en partie par le film d'huile et en partie par les aspérités : il s'agit d'un régime de lubrification mixte (3). Le coefficient de frottement présente une valeur élevée, puis diminue lorsque la variable de Hershey augmente. Le frottement par cisaillement du fluide et des aspérités décroît lorsqu'on augmente la séparation des surfaces.

Dans le cas du régime de lubrification hydrodynamique (4), l'épaisseur du film d'huile entre les deux surfaces frottantes est importante par rapport à la rugosité des surfaces : il n'y a pas de contact entre les deux surfaces. En effet, la charge est totalement portée par le film d'huile. Le coefficient de frottement est relativement faible dans le cas du régime de lubrification hydrodynamique.

En étudiant le système segment – chemise, et en particulier la zone du PMH (Point Mort Haut), on rencontre des conditions de frottement très sévères en raison de la faible vitesse du piston, une pression élevée en raison de la combustion et une faible viscosité du lubrifiant en raison des températures élevées.

Dans cette partie du cylindre, on a un régime de lubrification limite lors du fonctionnement. Il n'y a plus de film d'huile entre les deux surfaces frottantes et celles-ci sont en contact. La viscosité du lubrifiant n'intervient plus, ce sont les additifs dans le lubrifiant qui jouent un rôle prépondérant.

## II) Essais lubrifiés

Les revêtements ont été testés avec deux appareils différents, un appareil CSM modifié et sur le banc d'essais HEF décrit dans la suite de ce chapitre.

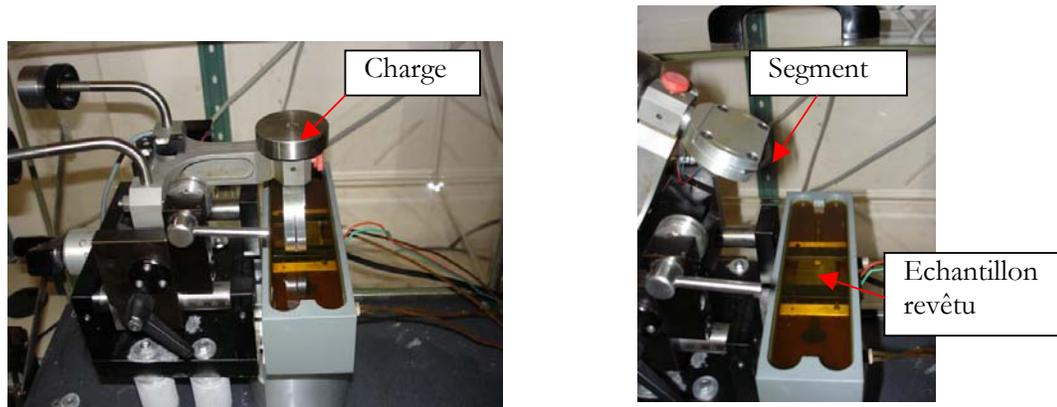
### II.1 Frottement contre un segment

#### II.1.1 Présentation de l'appareil

Les essais ont été réalisés en frottement lubrifié sur un tribomètre CSM bille/disque modifié. La bille est remplacée par un segment maintenu entre deux mors (Figure 75). L'échantillon revêtu est placé dans un bac contenant de l'huile Total chauffée à 90°C. Les segments de type E4 sont fournis par PSA, ces segments sont revêtus par projection thermique de poudre de Mo/Ni.

Le revêtement est animé d'un mouvement de « va et vient » vis-à-vis du segment. La charge utilisée est un poids de 2N. La vitesse de frottement est de 120 mm/min. Les essais ont été menés pendant 24 heures pour chaque échantillon. Les composites Ac/QC testés, ainsi que le taux de porosité, la profondeur et la largeur de trace sont présentés dans le Tableau 26.

Certains de ces échantillons ont également été testés par HEF. Afin de comparer les résultats obtenus sur le banc d'essai HEF et ceux obtenus lors de l'essai décrit ci-dessus, deux types d'essais, il faut avoir des échantillons de références. Comme les deux appareils sont uniques et différents (vitesse et charge appliquée), il est nécessaire, afin de comparer tous les revêtements testés, de connaître le comportement de quelques dépôts lors des deux types d'essais



*Figure 75 : Photographies du dispositif utilisé pour les essais lubrifiés (bille remplacée par un segment).*

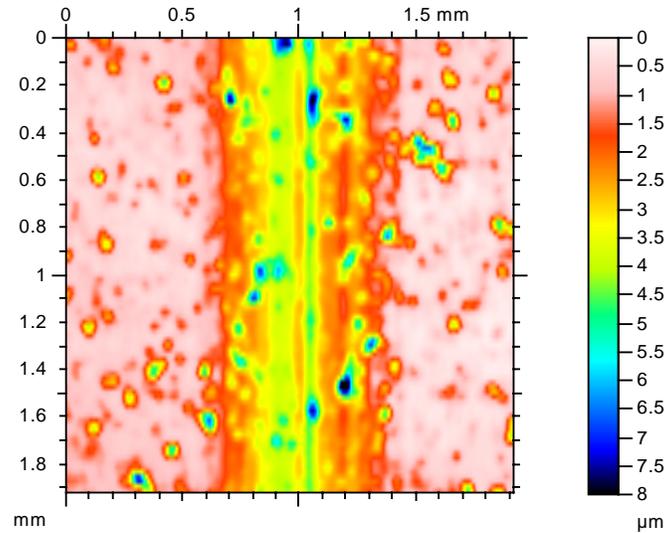
### II.1.2 Résultats obtenus

Le Tableau 26 présente les résultats obtenus pour ce type d'essais. Nous nous sommes placés en régime mixte.

**Tableau 26** : Résultats des essais lubrifiés contre un segment

Numéro du dépôt	Numéro de paramètre	Composition	Porosité (%)	Profondeur usure revêtement ( $\mu\text{m}$ )	Largeur trace usure revêtement ( $\mu\text{m}$ )
<u>1-F100-[8]</u> <u>Ac/QC-</u> <u>40TTH</u>	F100-[8]	Acier Qc TTH (40%)	14	6,5	1400
<u>1-F100-</u> <u>[10]</u> <u>Ac/QC-</u> <u>40TTH</u>	F100-[10]	Acier Qc TTH (40%)	13	1,5	1200
<u>1-F100-[8]</u> <u>Ac/QC-40</u>	F100-[8]	Acier Qc (40%)	23	300	1400
<u>1-F100-[8]</u> <u>Ac/QC-</u> <u>20TTH</u>	F100-[8]	Acier Qc TTH (20%)	19	pas visible	pas visible
<u>1-F100-</u> <u>[10]</u> <u>Ac/QC-</u> <u>20TTH</u>	F100-[10]	Acier Qc TTH (20%)	12	2,6	1000
<u>1-F100-[8]</u> <u>Ac</u>	F100-[8]	Acier seul	22	13	1200

Les essais ont montré des coefficients de frottement identiques pour tous les revêtements ( $\mu=0,1$ ). La précision de la mesure ne permet pas de hiérarchiser les revêtements en fonction du coefficient de frottement. Une mesure par profilométrie de la trace de frottement a permis de mesurer l'usure. (Figure 76).



**Figure 76 :** Profil d'une trace d'usure après séparation de l'ondulation et de la rugosité.

La surface obtenue est traitée afin de séparer les phénomènes de rugosité et d'usure ; le traitement appliqué est identique pour toutes les surfaces obtenues. Pour certains revêtements, l'usure est si faible qu'aucune mesure n'est possible si la rugosité et l'ondulation de surface ne sont pas extraites.

L'usure mesurée pour le revêtement réalisé à partir de la poudre d'acier seul est de 13 µm.

Les résultats montrent que l'ajout de quasicristal traité thermiquement diminue l'usure des revêtements. Presque tous les revêtements contenant la phase quasicristalline présentent une usure inférieure à 7 µm. Il semblerait que l'ajout de quasicristal diminue l'usure lors de ce type d'essai.

#### Influence des paramètres de projection et de la proportion de poudre quasicristalline

Les revêtements présentés dans cette étude ont été réalisés avec deux jeux de paramètres de projection. Plusieurs mélanges de poudre ont été projetés. Le choix des paramètres ne semble pas avoir un effet similaire sur les deux mélanges de poudre étudiés (20% et 40% en masse de quasicristal). Pour le mélange contenant 40% de poudre quasicristalline, le jeu de paramètre noté F100-[10] semble plus adapté, alors que pour le mélange contenant 20%, le F100-[8] semble donner de meilleurs résultats vis-à-vis de l'usure.

Le taux de porosité ne semble pas avoir d'effet marqué sur l'usure. Le revêtement 1-F100-[8] Ac/QC-20TTH est plus poreux que le revêtement 1-F100-[10] Ac/QC-20TTH, cependant l'usure du revêtement 1-F100-[8] Ac/QC-20TTH est moins marquée.

Une conséquence de ces observations est que la proportion de poudre quasicristalline contenue dans le mélange de poudre initial n'a pas le même effet en fonction des paramètres. Il est sûrement possible que d'autres caractéristiques du revêtement gouvernent l'usure : la cohésion du revêtement devrait être mesurée ou du moins caractérisée. Une mauvaise cohésion peut entraîner la délamination du revêtement.

### Influence du traitement thermique de la poudre quasicristalline

Les revêtements 1-F100-[8] Ac/QC-40TTH et 1-F100-[8] Ac/QC-40 ont été réalisés dans les mêmes conditions. Ils diffèrent seulement par le traitement thermique de la poudre. Le revêtement réalisé avec de la poudre non traitée présente une trace d'usure très marquée (300  $\mu\text{m}$  de profondeur). Cette usure est très élevée, voire anormalement élevée. Le nombre de revêtements testés ici ne permet pas de conclure sur la diminution de l'usure en fonction du traitement thermique. Effectivement seul un revêtement a été réalisé avec de la poudre non traitée. Son comportement (usure extrêmement élevée) peut également être lié à sa microstructure. Par exemple un manque de cohésion peut provoquer le détachement de particules lors de l'essai. L'huile contiendrait alors des particules abrasives.

Une étude des revêtements réalisés par la concurrence a été réalisée lors du projet. Un des revêtements est projeté par Sulzer Metco, à partir d'une poudre d'acier identique à celle utilisée au laboratoire. Ce revêtement ne contient qu'en faible quantité de la martensite et majoritairement de l'austénite. Le coefficient de frottement et l'usure mesurés pour ce revêtement sont identiques à ceux mesurés pour les revêtements réalisés au LERMPS. Ce revêtement est comparable du point de vue tribologique aux revêtements composites réalisés au LERMPS. Cependant il est moins poreux et beaucoup moins épais. Or les essais menés au LERMPS ont montré que pour des paramètres identiques, l'ajout de quasicristal améliorait le frottement (Chap III). La diminution de la porosité a permis d'obtenir un revêtement constitué d'acier seul présentant un faible coefficient de frottement. Une voie d'amélioration est donc de diminuer la porosité des revêtements composites, tout en veillant à ne pas transformer l'austénite (constituant de la poudre) en martensite.

## **II.2 Banc d'essai HEF**

### **II.2.1 Présentation de l'appareillage**

Les essais présentés dans ce paragraphe ont été réalisés sur un tribomètre développé par HEF ; la Figure 77 présente le fonctionnement de cet appareil. La largeur de contact est de 35 mm et la course parcourue par l'éprouvette est de 10 mm. La charge appliquée est de 60 daN, ce qui correspond à une pression de Hertz de 70 Mpa. L'éprouvette plane simulant la chemise est en fonte.

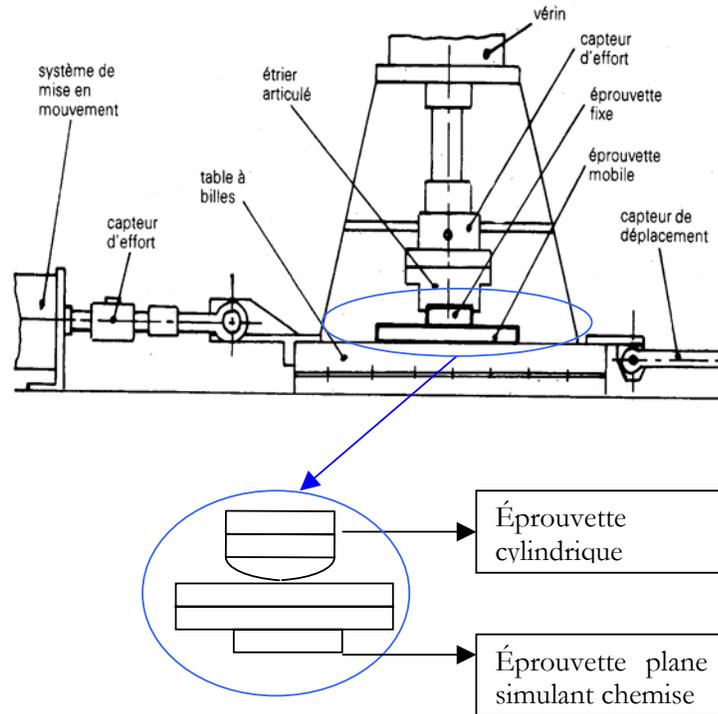


Figure 77 : schéma du dispositif utilisé par HEF pour les essais lubrifiés contre de la fonte.

Les essais mettant en jeu le contact fonte/fonte ont servis de référence. Ils ont deux objectifs :

- Montrer la fiabilité des mesures (figure 78)
- Servir de référence dans le projet pour les échantillons testés sur différents tribomètres (par HEF et au LMS)

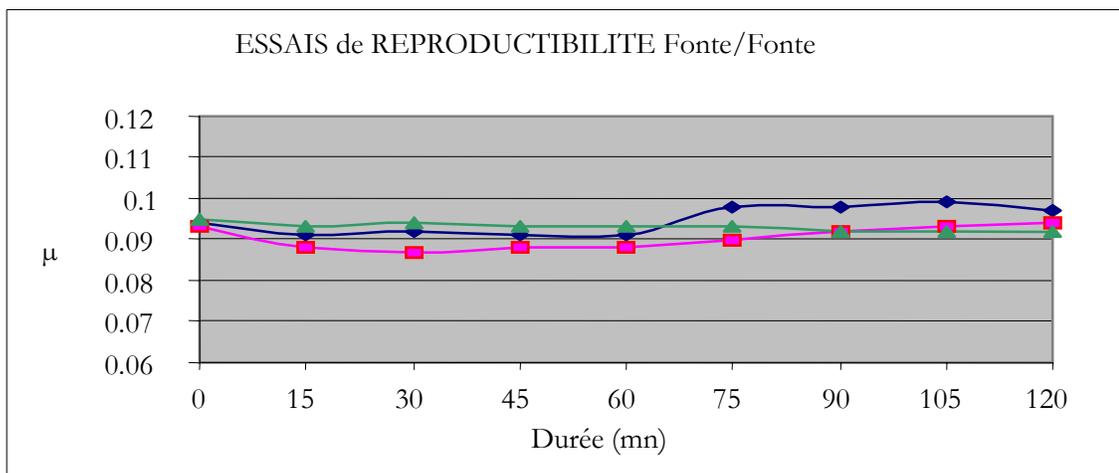


Figure 78 : Essai de reproductibilité pour le contact fonte fonte

Ce type d'essais montre que les mesures sont répétables et que le système d'acquisition est fiable.

## II.2.2 Résultats obtenus

Les frottements réalisés par HEF ont mis en jeu le couple de matériaux revêtement/fonte. L'usure du revêtement est trop faible pour être mesurée. L'usure de la fonte est indiquée dans les Tableau 27 et Tableau 28.

Le traitement thermique de la poudre quasicristalline semble diminuer l'usure ainsi que le coefficient de frottement. Le revêtement réalisé avec de la poudre traitée thermiquement présente un coefficient de frottement et une usure de la fonte plus faible que le revêtement réalisé avec les mêmes paramètres mais avec de la poudre quasicristalline non traitée. Ce résultat se retrouve pour les revêtements réalisés avec les paramètres de projection F100-[8] et F100-[10]. (Tableau 27). Le traitement thermique de la poudre quasicristalline semble donc être bénéfique à la diminution du frottement et à la réduction de l'usure, lors des essais lubrifiés.

**Tableau 27 :** Résultats des essais lubrifiés contre de la fonte pour la série réalisée avec la torche F100

Numéro du dépôt	Composition	Taux de porosité	$\mu$ lubrifié	Usure de la fonte (mm <sup>2</sup> )
<u>1-F100-[8] Ac/QC-40TTH</u>	Acier/QC TTH	14	0,094	57
<u>1-F100-[10] Ac/QC-40TTH</u>	Acier/QC TTH	13	0,116	48,2
<u>1-F100-[11] Ac/QC-40TTH</u>	Acier/QC TTH	23	0,101	65
<u>1-F100-[12] Ac/QC-40TTH</u>	Acier/QC TTH	9	0,110	31,5
<u>1-F100-[8] Ac/QC-40</u>	Acier/QC	23	0,111	520
<u>1-F100-[10] Ac/QC-40TTH</u>	Acier/QC	13	0,120	61

Le revêtement 1-F100-[8] Ac/QC-40TTH (réalisé avec de la poudre traitée thermiquement) présente un coefficient de frottement et une usure de la fonte plus faible que le revêtement 1-F100-[8] Ac/QC-40, réalisé avec les mêmes paramètres mais avec de la poudre quasicristalline non traitée. Le traitement thermique de la poudre quasicristalline semble donc être bénéfique à la diminution du frottement et à la réduction de l'usure, lors des essais lubrifiés. Cette observation se vérifie pour deux paramètres de projection (F100-[8] et F100-[10]).

Cette campagne d'essais ne démontre pas qu'un faible taux de porosité améliore le frottement. Ce résultat était pourtant attendu car le taux de porosité est aussi un indicateur de la cohésion. Il est possible que la forme de la porosité joue un rôle important. Les caractéristiques mécaniques peuvent aussi influencer les frottements. Des mesures de duretés ont été réalisées pour les revêtements présentés dans le Tableau 27. Il faut toutefois noter que ces mesures sont à interpréter avec beaucoup de précautions car elles tiennent compte de la porosité : ces mesures de

dureté ont été réalisées sous deux charges différentes 15 g et 300 g. La dureté mesurée sous 15 g est de 650 HV pour la quasi totalité des revêtements ; l'écart type de ces mesures est assez important (250 HV) car l'indentation peut se faire soit sur une particule d'oxyde, soit sur une particule quasicristalline ou sur la matrice en acier. Les mesures réalisées sous 300 g indiquent une dureté de 450 HV. Les mesures réalisées sous une charge de 300 g montrent que le revêtement 1-F100-[8] Ac/QC-40 présente une dureté légèrement plus faible (370 HV). De plus la dispersion des mesures pour ce revêtement est particulièrement importante. Ce dépôt présente un comportement particulier, qui avait déjà été noté lors des essais de frottement contre un segment.

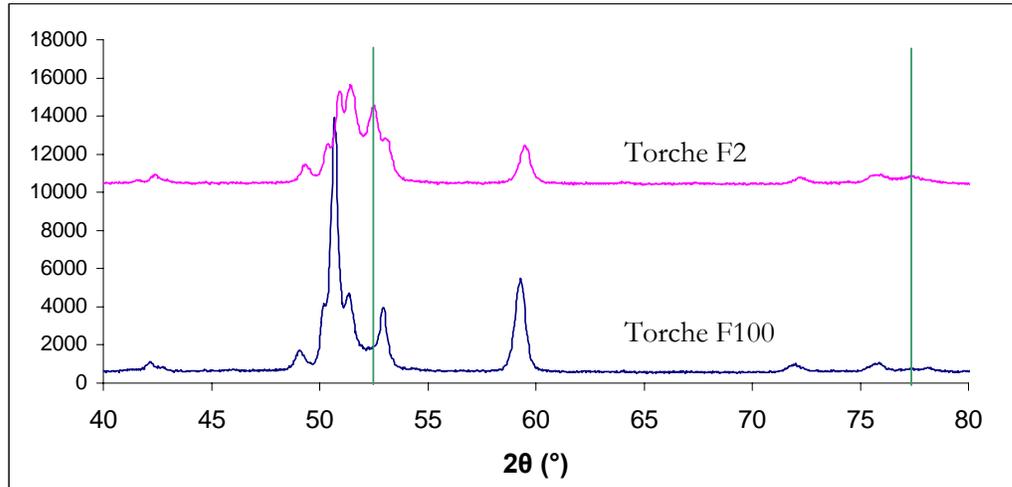
La campagne d'essais relative aux revêtements F2-Ac/QC-40TTH indique que l'ajout de la poudre quasicristalline améliore le frottement (Tableau 28). Effectivement le revêtement 1-F2-[26] Ac a été réalisé à partir de la poudre d'acier, avec les mêmes paramètres de projection que le revêtement 1-F2-[26] Ac/QC-40TTH. Ce revêtement élaboré à partir du mélange de poudres montre un coefficient de frottement ainsi qu'une usure de la fonte plus faible que le revêtement d'acier seul (Tableau 28). Cette campagne d'essais tendrait à montrer qu'un faible taux de porosité favorise un coefficient de frottement faible (pour des revêtements réalisés avec la même torche)

**Tableau 28** : Résultats des essais lubrifiés contre de la fonte pour la série réalisée avec la torche F2

Numéro du dépôt	Composition	Numéro de paramètre	Taux de porosité (%)	$\mu$ lubrifié	Usure de la fonte (mm <sup>2</sup> )
<u>1-F2-[26] Ac/QC-40TTH</u>	Acier/QC TTH	26	5	0,108	45,6
<u>1-F2-[23] Ac/QC-40TTH</u>	Acier/QC TTH	23	10,5	0,111	62,1
<u>1-F2-[29] Ac/QC-40TTH</u>	Acier/QC TTH	29	12,5	0,117	60
<u>1-F2-[16] Ac/QC-40TTH</u>	Acier/QC TTH	16	15	0,114	64,6
<u>1-F2-[26] Ac</u>	Acier	26	8	0,112	54,8

Les revêtements de la série F2-Ac/QC-40TTH ont un taux de porosité globalement plus faible que ceux issus de la campagne de projection F100-Ac/QC, cependant ils ne présentent pas des coefficients de frottement plus faibles, ni une usure moins élevée que la série F100-Ac/QC. La série F2-Ac/QC-40TTH a été réalisée avec la torche F2 et la série F100-Ac/QC avec la torche F100. Lors de l'étude des revêtements d'acier (chapitre III), il a été montré que les revêtements réalisés avec la torche F2 contenaient de la martensite en quantité plus élevée que ceux réalisés avec la torche F100. La présence de martensite diminuait les propriétés tribologiques lors des essais réalisés avec une bille en WCCo. L'influence du choix de la torche sur les phases en présence reste inchangée lors de la projection du mélange de poudres Ac/QC. Les revêtements composites Ac/QC réalisés avec la torche F2 contiennent de la martensite. Sur la Figure 79, par soucis de clarté, seul les pics relatifs à la martensite ont été indiqués. L'augmentation du coefficient de frottement entre les séries F100-Ac/QC et F2-Ac/QC-40TTH (revêtements pourtant moins poreux) peut se justifier par le choix de la torche utilisée et des paramètres de

projection. Il apparaît que la présence de martensite pourrait dégrader le comportement en frottement des revêtements contenant de l'acier.



**Figure 79** : Diffractogrammes caractéristiques des revêtements Ac/QC réalisés lors des différentes campagnes de projection

Il est aussi apparu lors de ces essais que le traitement thermique de la poudre quasicristalline améliorerait le frottement. L'influence du traitement thermique de la poudre sur les phénomènes mis en jeu lors des essais de frottements n'est pas encore complètement compris. La voie d'investigation privilégiée est l'oxydation des particules quasicristallines lors du traitement thermique. La présence d'oxyde d'aluminium permettrait donc de diminuer le coefficient de frottement.

### **II.3 Comparaison des résultats**

Le Tableau 29 présente les résultats obtenus pour les différents types d'essais lubrifiés réalisés. Le revêtement 1-F100-[8] Ac/QC-40 se démarque fortement. Effectivement il accuse une usure fortement plus élevée lors des essais contre le segment et lors des essais réalisés par HEF on a noté une forte usure de la fonte. Il apparaît qu'il existe une influence du traitement thermique de la poudre quasicristalline avant projection. Effectivement lors des deux types d'essais lubrifiés réalisés, le traitement thermique permet de diminuer l'usure, soit du revêtement lui-même, soit de la partie frottante. Cette observation a été vérifiée pour plusieurs paramètres de projection et lors des deux types d'essais réalisés.

**Tableau 29:** Comparaisons des résultats des essais lubrifiés

Numéro du dépôt	Composition	Porosité (%)	$\mu$ moyen HEF	Usure HEF (mm <sup>2</sup> )	Profondeur usure revêtement (μm) (contre segment)	Largeur trace usure revêtement (μm) (contre segment)
1-F100-[8] Ac/QC-40TTH	Acier Qc TTH (40%)	144	0,094	57	6,5	1400
1-F100-[10] Ac/QC-40TTH	Acier Qc TTH (40%)	13	0,116	48,2	1,5	1200
1-F100-[8] Ac/QC-40	Acier Qc (40%)	23	0,111	520	300 μm	1400
1-F100-[8] Ac/QC-20TTH	Acier Qc TTH (20%)	19	/	/	pas visible	pas visible
1-F100-[10] Ac/QC-20TTH	Acier Qc TTH (20%)	12	/	/	2,62	1000
1-F100-[8] Ac	Acier seul	23	/	/	13	1200

Il est difficile de mettre en évidence l'influence des caractéristiques des revêtements testés. Effectivement le procédé ne permet pas de ne faire varier qu'une seule caractéristique du revêtement et de conserver les autres caractéristiques.

Aucune grande tendance concernant l'influence du taux de porosité sur la valeur du coefficient de frottement des revêtements testés n'a pu être mise en évidence. (Figure 80). Cependant le taux de porosité semble avoir une influence sur l'usure de la fonte. En effet, la Figure 81 présente l'évolution de l'usure de la fonte en fonction du taux de porosité du revêtement ayant impliqué cette usure (série 1-F100-Ac/QC). L'aire usée augmente avec le taux de porosité. Les résultats de la série F2-Ac/QC-40TTH confirment cette constatation.

Cependant cette conclusion n'est pas vérifiée lors des essais de frottement contre le segment, (cf revêtement 1-F100-[8] Ac/QC-20TTH (taux de porosité =19% et usure non visible) et 1-F100-[10] Ac/QC-20TTH (taux de porosité =12% et usure =2,62 μm).

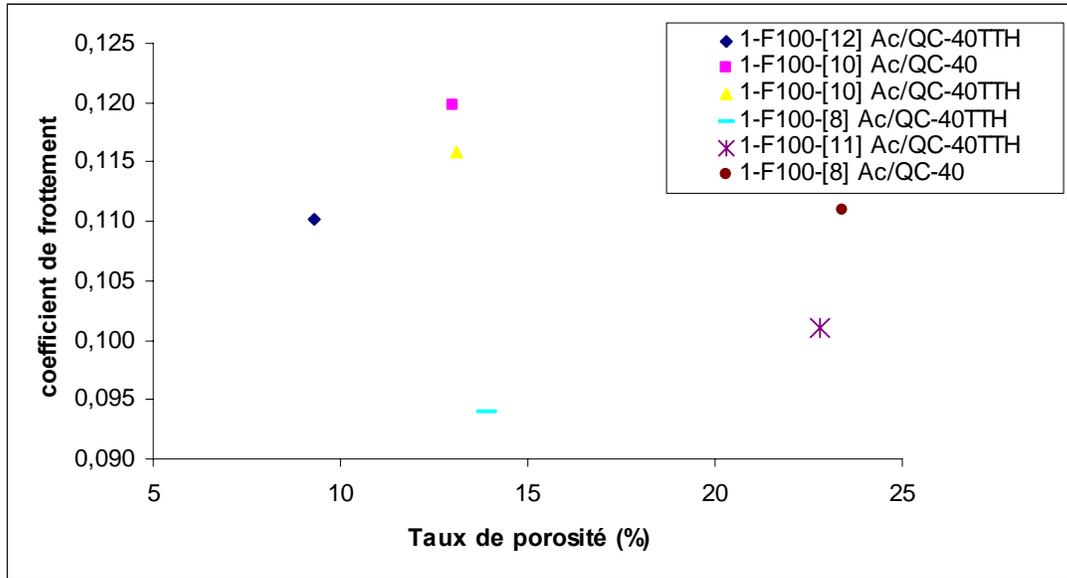


Figure 80 : Evolution du coefficient de frottement lubrifié contre de la fonte en fonction du taux de porosité

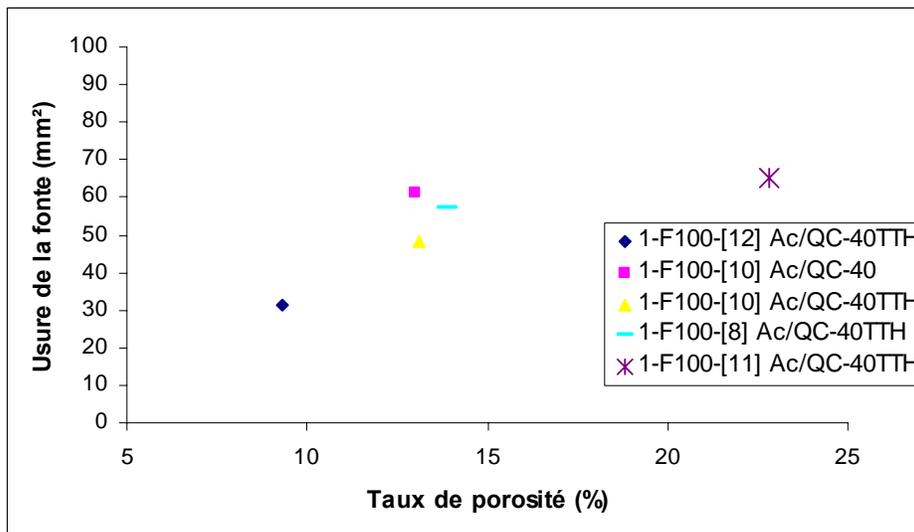


Figure 81 : Evolution l'usure de la fonte en fonction du taux de porosité.

Il ressort de cette étude comparative que le traitement thermique de la poudre permet d'améliorer le comportement tribologique de ces revêtements : cependant cette conclusion n'est pas facilement explicable aux regards des caractérisations réalisées sur ces revêtements. Les analyses par diffraction des rayons X ont montré des compositions structurales identiques entre les revêtements réalisés avec la poudre traitée et non traitée. Une hypothèse est envisageable : le traitement thermique permet une homogénéisation des phases ( $\beta$  et  $i$ ). Il est également possible que lors du traitement thermique des oxydes d'aluminium se forment. Ces oxydes ne sont pas

détectés par diffraction des rayons X car ils sont amorphes et la présence de ces oxydes amorphes modifierait les propriétés mécaniques des revêtements.

## II.4 Revêtement de la concurrence

Six revêtements élaborés par la concurrence ont été testés par HEF. Trois revêtements ont été élaborés par Arc fil, au laboratoire. Trois autres revêtements ont été élaborés par APS par Sulzer Metco. Le principe de la projection Arc fil consiste à faire éclater un arc électrique entre deux fils ductiles consommables d'un métal d'apport. Le métal fondu dans l'arc est ensuite atomisé et propulsé par un jet d'air comprimé sur le substrat. Cette technique est très simple et très répandue dans l'industrie, mais elle est limitée en température et en vitesse de projection. Il est possible de projeter indifféremment le matériau sous forme de poudre ou de fil. Les revêtements réalisés dans le cadre de cette étude sont obtenus à partir de fil.

Les revêtements réalisés par la projection Arc fil sont de différentes compositions : Cu+Ni, Bronze et Cu+NiCr.

Les revêtements projetés par Sulzer Metco sont obtenus à partir de la même poudre que les composite Ac/QC :

un revêtement ne contient que cette poudre (acier XPT 512)

un second est renforcé par des particules de molybdène (acier XPT 512 + Mo)

le dernier, noté, MMC est renforcé par 15 % en volume de particules céramiques ( $Al_2O_3/ZrO_2$ ) : (acier XPT 512 +  $Al_2O_3/ZrO_2$ )

Les figures 82 et 83 présentent les résultats en termes d'usure et de coefficient de frottement. Le revêtement MMC se démarque des autres (coefficient de frottement faible), cependant la dureté annoncée par Sulzer Metco est équivalente pour les trois revêtements élaborés par APS.

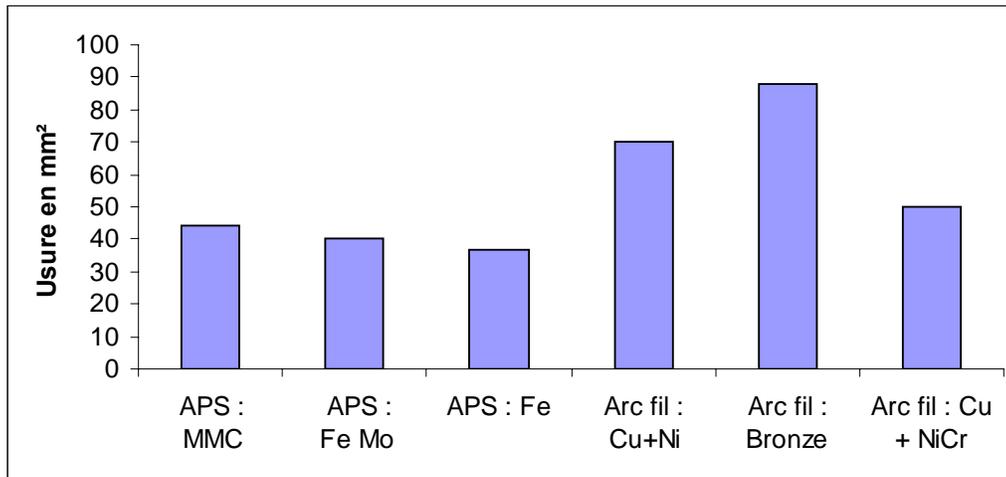
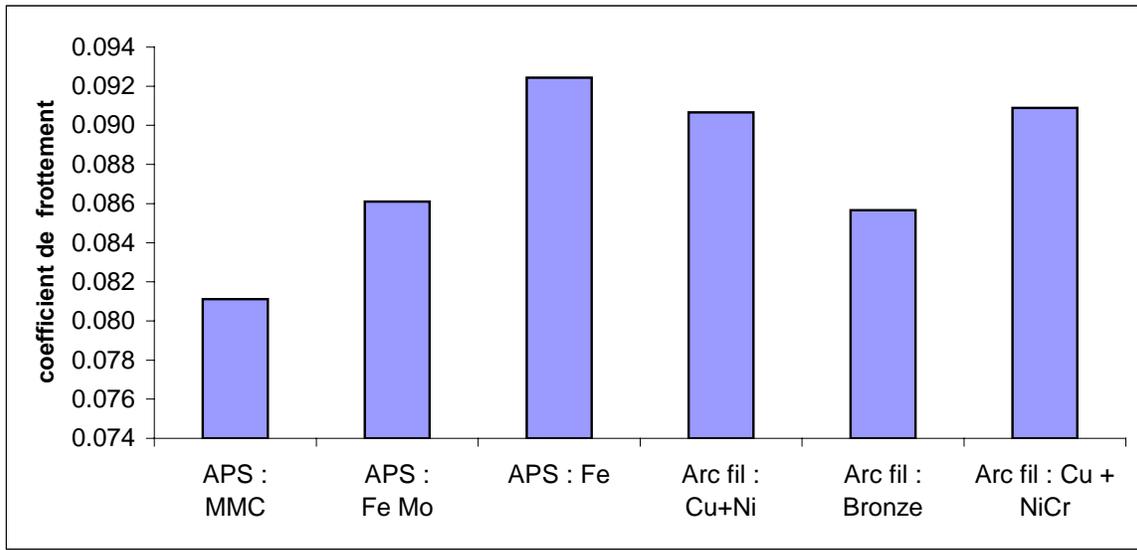


Figure 82 : Usure mesurée de la fonte pour les revêtements de la concurrence



**Figure 83 :** Coefficient de frottement lubrifié (contre de la fonte) pour les revêtements de la concurrence.

Une observation MEB du dépôt MMC n'a pas permis d'obtenir le taux de porosité en raison de sa très faible épaisseur. Le taux de porosité annoncé par Sulzer Metco est de 1%. Au vu des images MEB, cette valeur nous semble sous évaluée, mais le revêtement est relativement dense. De plus les analyses par diffraction des rayons X n'ont pas permis de mettre en évidence les céramiques incorporées à ce revêtement, ce qui peut laisser supposer que leur pourcentage en volume reste relativement faible. Ces analyses montrent que la poudre n'a subi aucune transformation structurale : l'austénite est majoritairement présente dans le revêtement : aucune trace de martensite n'est observée. Ce revêtement a été optimisé par Sulzer Metco. Nous pouvons donc supposer que l'absence de martensite est un phénomène désiré. Cela confirme que la présence de martensite dégrade les propriétés tribologiques, phénomène observé lors des essais de frottements secs dans cette étude.

### **III) Conclusion**

Certains revêtements élaborés lors de cette étude sont comparables du point de vue tribologique aux meilleurs dépôts de la concurrence. Cependant il serait nécessaire de mieux comprendre les caractéristiques des revêtements gouvernant les phénomènes de frottement lubrifié ainsi que l'usure. Cette étude a permis de montrer le potentiel des dépôts composites quasicristallins, mais sans une étude approfondie des mécanismes proprement dits, il est très difficile de donner des voies d'amélioration. Il apparaît lors de l'étude du revêtement acier XPT512 (APS Fe) élaboré par la concurrence qu'un taux de porosité faible permet de diminuer le coefficient de frottement ( $\mu=0,092$  contre de la fonte), alors que le revêtement élaboré lors de cette étude au LERMPS (avec la même poudre) présente un coefficient de frottement plus élevé ( $\mu=0,112$ ). Notre revêtement est plus poreux (8%) alors que Sulzer Metco annonce un taux de porosité inférieur à 1%. Les résultats obtenus par DRX pour ces deux revêtements sont identiques. Il semble donc que la diminution du taux de porosité entraîne une amélioration des propriétés tribologiques. Il a également été montré que l'ajout de quasicristaux permet de diminuer le frottement. Une voie d'amélioration possible est donc la réalisation de dépôts composites peu poreux.

## **Références**

- [1] : G. Zambelli, L. Vincent, Matériaux et Contacts, *“Une approche tribologique”*, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 1998
- [2] : F.P. Bowden et D. Tabor, *“The friction and lubrication of solids”*, Clarendon Press, London, 1950
- [3] : G. Bonhomme, *“Oxydation des quasicristaux pour application industrielle”*, Thèse INPL, 2003



## **Chapitre V Réalisation et caractérisation de films minces**

*Les segments peuvent également être revêtus et pour cette pièce des dépôts minces ont été réalisés. Pour l'élaboration de tels revêtements, une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) a été choisie : la pulvérisation cathodique magnétron. Dans ce chapitre, la réalisation de films minces quasicristallins sera décrite puis leur caractérisation chimique et mécanique. L'objectif est de tester la faisabilité de films minces quasicristallins composites (QC/ Al) par voie PVD. Cette étude n'a pas l'ambition d'expliquer tous les mécanismes de formation de la phase quasicristalline, mais d'explorer les possibilités offertes par la pulvérisation cathodique magnétron pour la réalisation de dépôts quasicristallins composites.*

### **I) Procédé de pulvérisation cathodique magnétron**

Pour la réduction des frottements entre le segment et la chemise, des films minces élaborés par PVD sont étudiés par d'autres équipes. Des films minces bicouches Ag/Mo et des dépôts de lubrifiants solides tels que WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> Al sont proposés par General Motors [1]. En vue du seul but de la réduction de l'usure, des films de TiN sont envisagés par Nippon Piston Rings [2]. Pour le remplacement du chrome dur des revêtements de type CrN, TiAlN synthétisés par PVD sont également proposés [3].

Le but de cette partie de l'étude est d'obtenir des films minces composites contenant la phase quasicristalline AlCuFe. La difficulté majeure est d'obtenir la phase quasicristalline in situ, c'est-à-dire lors de la pulvérisation cathodique magnétron. L'étude bibliographique a montré qu'un traitement thermique était généralement nécessaire à l'obtention de cette phase [4][5][6][7]. Cette technique ne peut être employée dans notre étude, car dans le cas d'un dépôt composite, il existe un risque de diffusion des éléments formant le quasicristal dans la matrice aluminium. Lors du traitement thermique, la diffusion de ces éléments pourrait déstabiliser la phase quasicristalline, ou former un alliage différant en composition de celui souhaité. Il est donc nécessaire d'obtenir la phase quasicristalline sans traitement thermique. De le traitement thermique une étape supplémentaire qu'il est préférable d'éliminer pour des soucis d'industrialisation.

#### **I.1 Enceinte et générateurs**

L'enceinte utilisée est une enceinte Balzer BAL640 semi industrielle d'un volume de 650L. Le groupe de pompage est formé de deux pompes sèches (pompe à palette et pompe roots) pour le pompage primaire et d'une pompe à diffusion d'huile pour le pompage secondaire. Cette enceinte

offre la possibilité d'utiliser deux cibles simultanément ; elles sont fixées sur le système magnétron et refroidies par une circulation d'eau. Le porte-échantillons est entraîné par un moteur permettant sa rotation pendant la phase de dépôt afin d'obtenir des revêtements homogènes en composition. Il est placé en face des deux cibles et est isolé électriquement afin de pouvoir être polarisé. La polarisation est obtenue grâce à un générateur radiofréquence (César Dressler 1310). La cible (matière qui sera pulvérisée) sera alimentée avec deux types de générateurs différents : soit un générateur dit classique de marque Pinacle, soit un nouveau type de générateur dit HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering), également noté HPPMS (High Pulsed Magnetron Sputtering).

Ce générateur permet d'augmenter la densité du plasma en appliquant de façon périodique (ou pulsée) une très forte intensité. La tension, paramètre de régulation, peut atteindre plus de 1000V et la puissance variant entre 10 kW et 5 MW, selon la taille de la cible [8].

L'intérêt de ce générateur de nouvelle génération réside dans le fait que sur une période très courte dans le temps, la puissance délivrée est très élevée. Cette puissance pourrait permettre l'obtention in situ de la phase quasicristalline, c'est-à-dire atteindre la température nécessaire à la cristallisation.

Avec un générateur classique, Pinacle, l'intensité de la décharge est choisie comme paramètre de régulation du procédé de pulvérisation.

## 1.2 Réalisation des cibles

Il n'existe pas de cible dans le commerce de la composition souhaitée ( $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,4}B_{3,1}$ ). Plusieurs solutions sont envisageables pour l'obtention de films minces quasicristallins : il est possible de réaliser ce type de films par co-pulvérisation de trois cibles (Al, Cu, Fe). Cette solution permet de contrôler parfaitement le procédé. La modification de la composition chimique du film se fait par le contrôle des intensités de courant de chaque cible. Cette solution présente des avantages certains, mais les segments doivent être revêtus sur la tranche et les enceintes disponibles au laboratoire permettant la pulvérisation de trois cibles simultanément n'autorisent pas cette opération.

Il a été choisi de partir d'une cible de composition chimique proche de celle du film désiré. Deux techniques ont été envisagées : le compactage de la poudre quasicristalline sous une presse et la réalisation de cette cible par projection thermique. La taille de la cible n'a pas permis de la réaliser sous presse. Elle a donc été produite par projection thermique. La poudre de quasicristaux traitée thermiquement (cf chapitre II) a été utilisée. L'étude bibliographique a montré que la pulvérisation cathodique magnétron provoque une perte d'aluminium. Selon Y.Ding *et al* [4], en partant d'une cible de composition 65,0% à 63,0% d'aluminium, 20,0% à 15,5% de cuivre, et de 15,0% à 21,0% pour le fer, on peut obtenir la phase quasicristalline. Cependant il existe dans ce type de cible des intermétalliques tels que  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_{23}CuFe_4$ ,  $Al_{13}Fe_4$  et des phases riches en cuivre.

Pour notre étude, nous avons préféré projeter de la poudre de quasicristal seule et non un mélange de poudres, car il est plus facile de compenser le manque d'aluminium dans le film mince obtenu par l'utilisation d'une seconde cible d'aluminium pur. La diffraction par rayons X montre la présence de phase  $\beta$  au sein de la cible ainsi réalisée (Figure 84). La proportion de cette phase est estimée à environ 3% à 5%, proportion identique à la poudre sans traitement thermique). Les paramètres ont été optimisés de manière à conserver au maximum le pourcentage

de phase icosaédrique. Le rapport  $\frac{i}{i+\beta}$  de la cible vaut 0,39, alors que pour la poudre il valait 0,37. On peut donc en conclure que la composition de la cible est identique à celle de la poudre.

La Figure 85 montre une coupe transverse de la cible observée au MEB en électrons rétrodiffusés. Le revêtement est homogène. Des particules infondues (Figure 85 b : particules rondes) sont observées. Elles présentent la même structure que la poudre quasicristalline. Dans le revêtement, en dehors des particules infondues, les deux phases ne sont pas discernables. La cible présente une porosité non négligeable, mais la présence de cette porosité ne perturbera pas sa pulvérisation.

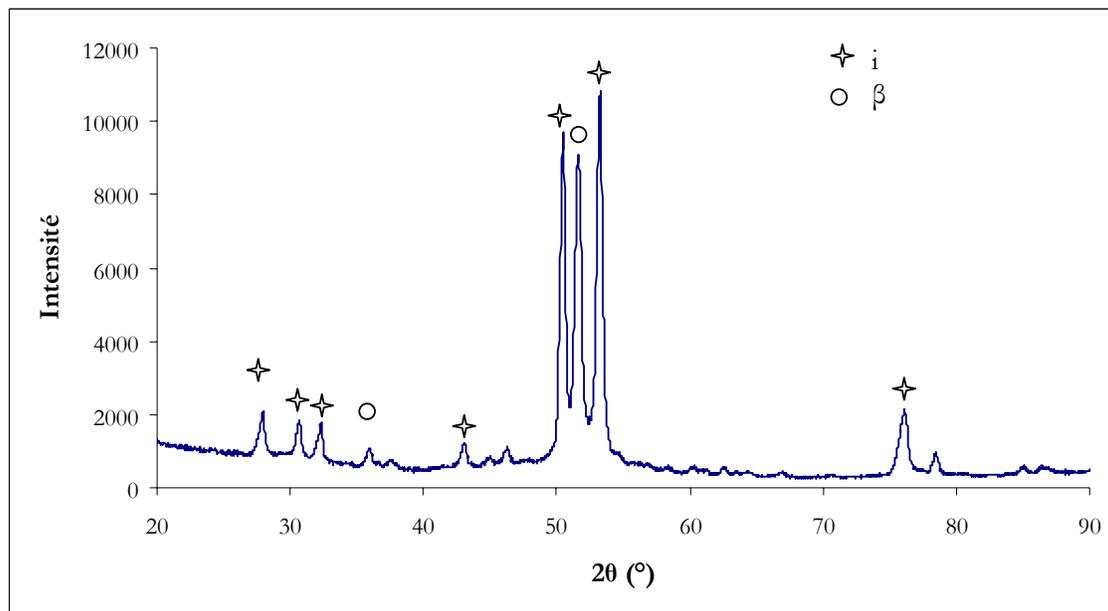


Figure 84 : Diffractogramme de la cible réalisée par APS avec la torche F4

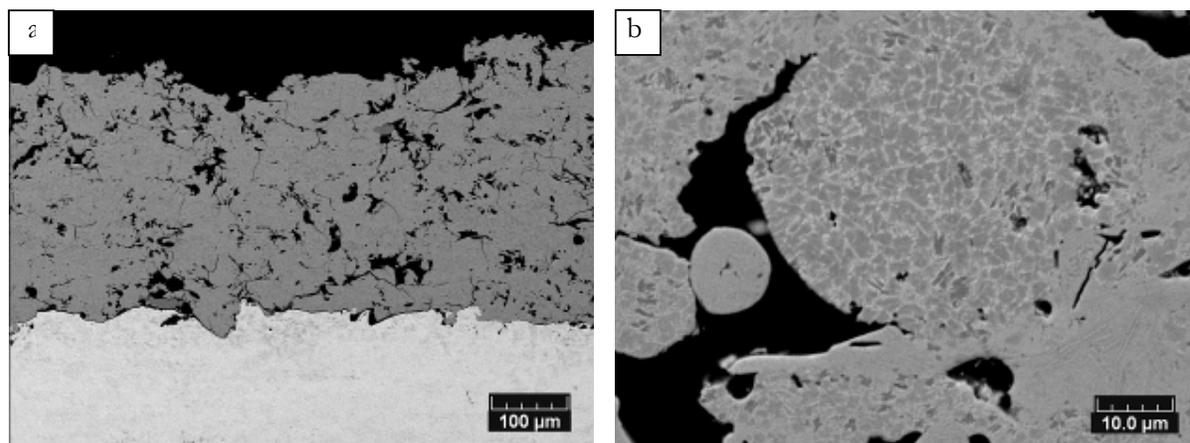


Figure 85 : Images MEB de la cible AlCuFeB en électrons rétrodiffusés a) en coupe transverse b) zone faisant apparaître une particule ronde infondu

## II) Obtention de films « quasicristallins »

Le but final de cette étude est d'élaborer un film composite à base de quasicristaux par pulvérisation cathodique magnétron. La littérature montre qu'il est difficile de pouvoir obtenir la phase quasicristalline in-situ. Un traitement thermique post pulvérisation est souvent nécessaire car le film obtenu est le plus souvent amorphe [4][5][6][7]. Ce traitement thermique doit impérativement être éliminé dans le cas de films composites. Il est donc nécessaire de travailler à l'obtention d'un film mince quasicristallin in situ. L'obtention de films minces composites est envisagée par la co-pulvérisation de deux cibles : cible quasicristalline et cible d'aluminium.

Une phase de décapage des substrats est nécessaire. Les conditions de décapage des substrats sont identiques pour la réalisation de tous les films. Deux types de substrat ont été utilisés : acier rapide de type M2 poli miroir et des lames de verre. Ils ont été nettoyés dans un mélange d'acétone et d'alcool, soumis aux ultrasons pendant une dizaine de minutes avant d'être séchés sous jet d'air comprimé sec.

Des molécules d'eau et des hydrocarbures s'adsorbent très rapidement à la surface des substrats quand ils sont exposés à l'air (1 couche/s sous  $10^{-6}$  mbar) et il est donc nécessaire de compléter la procédure de nettoyage par un décapage ionique quand l'échantillon est fixé dans la chambre de dépôt, après l'obtention du vide secondaire (environ  $10^{-5}$  Pa). Ces impuretés sont éliminées par bombardement de la surface du substrat par des ions argon ( $\text{Ar}^+$ ) énergétiques. Les conditions de décapage ionique, optimisées lors d'une étude précédente, ont été conservées tout au long de l'étude (Tableau 30) car le décapage joue un rôle très important dans l'adhérence des dépôts et ne doit pas être négligé.

La cible doit être elle aussi décapée, de la même façon que pour les substrats, afin d'éliminer les couches de pollution en surface (oxydes, C,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...).

**Tableau 30 :** Conditions de décapage de la cible quasicristalline et du porte-substrat

Conditions de décapage				
Argon (sccm)	Cible QC			Porte-substrat
	I (A)	Fréq (kHz)	T+ ( $\mu\text{s}$ )	U (V)
30 sccm P=0,3 Pa	0,15	....	....	-400

Dans un premier temps, seule la cible quasicristalline a été pulvérisée afin de corrélérer les différents paramètres de pulvérisation (pression, polarisation) à la composition et à la cristallographie des films obtenus.

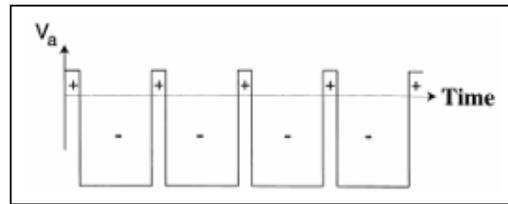
Les revêtements sont caractérisés par diffraction des rayons X en incidence fixe ( $\theta=4^\circ$ ). La durée d'acquisition est d'environ 30 minutes pour un angle  $2\theta$  variant de  $15^\circ$  à  $90^\circ$  et la composition chimique est obtenue par SDL (spectrométrie de décharge lumineuse).

Dans le cas des films amorphes, un traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$  ex situ pendant quatre heures a été réalisé afin de mettre en évidence l'intérêt de la cristallisation sur les propriétés tribologiques. Cependant ce traitement thermique n'a pas été réalisé sous atmosphère contrôlée ; un

phénomène d'oxydation doit donc également être pris en compte lors de l'interprétation des résultats.

### II.1.1 Influence de la polarisation du substrat

Les films ont été obtenus avec un débit d'argon de 30 sccm. La pression régnant au sein de l'enceinte est alors de 0,3 Pa. Afin d'obtenir un plasma stable, l'intensité a dû être pulsée. La cible quasicristalline n'étant pas conductrice, l'utilisation d'un pulse permet d'éviter la formation d'arc à la surface de la cible. La pulvérisation en DC permet l'obtention de conditions favorables pour éviter ces arcs. Ceci se fait par l'application d'une tension pulsée à la cible comme le montre la Figure 86.



**Figure 86 :** Tension de la cible en fonction du temps

L'impulsion positive imposée va orienter les électrons vers la cible et ce flux de particules négatives va décharger complètement ou partiellement la couche formée à la surface de la cible. Les arcs électriques n'auront plus lieu et la qualité des dépôts deviendra optimale

Le Tableau 31 présente les conditions d'élaboration des films minces ainsi que les résultats des analyses par diffraction des rayons X et de composition par SDL. L'analyse SDL est réalisée avant traitement thermique. La dernière colonne donne la valeur du rapport Cu (% at.) / Fe (% at.). Ce rapport vaut 2 en théorie pour le quasicristal étudié. La pulvérisation cathodique magnétron entraîne une perte de Cu. Cette perte de cuivre peut être expliquée par le taux de pulvérisation de cet élément ( $\eta$ ). Il représente le nombre d'atomes éjectés du solide par ion incident. Il croît généralement de façon linéaire avec l'énergie de l'ion, est inversement proportionnel à l'énergie de sublimation du matériau constituant la cible et dépend du rapport de masses  $M_i$  et  $M_c$  respectivement de l'ion et du matériau de la cible suivant la relation :

$$\eta = \frac{M_i \cdot M_c}{(M_i + M_c)^2} \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{E}{U_0}$$

avec  $\alpha$  grandeur sans dimension qui dépend du rapport entre  $M_i$  et  $M_c$

$M_i$  masse de l'ion incident

$M_c$  masse de l'atome pulvérisé

$E$  énergie du bombardement ionique

$U_0$  énergie de liaison des atomes à la surface du matériau considéré

Le cuivre étant l'élément le plus lourd dans la cible utilisée, il est aussi l'élément le plus difficile à pulvériser.

**Tableau 31** : Conditions de pulvérisation en fonction de la polarisation

Conditions de pulvérisation				Résultats					
Cible QC			Porte-substrat	DRX	DRX films TTH	Composition			Rapport
I (A)	Fréq (KHz)	Toff ( $\mu$ s)	U (V)			Al	Cu	Fe	Cu/Fe
1,5	240	1,7	0	amorphe	$\alpha + \beta$	68	20	12	1,6
1,5	240	1,7	-100	amorphe	$\beta$	65,0	20,0	13,0	1,5
1,5	240	1,7	-200	$\beta$	$\beta$	58,5	25,0	15,5	1,6

La polarisation du substrat a deux effets qui peuvent être liés : une perte d'aluminium et la crystallisation du film dans la phase  $\beta$ . Lorsque la polarisation du porte-substrats est à -200V, le film cristallise sans traitement thermique. Cette cristallisation peut être liée soit à la composition chimique du film, (proche de celle de la phase  $\beta$ , due à la perte d'aluminium), soit à une augmentation locale de la température (température suffisante pour permettre la cristallisation). Le film mince réalisé avec un bias de -100V est amorphe. Le traitement thermique provoque la cristallisation du film dans la phase  $\beta$ . La composition chimique du film est donc celle de cette phase. Nous pouvons donc penser que l'obtention d'un film à la composition chimique de la phase  $\beta$  n'est pas suffisante à la cristallisation de ce film.

Le dépôt réalisé sans polarisation est amorphe. Après traitement thermique il cristallise en phase icosaédrique et en phase  $\beta$ . La composition chimique de ce film se rapproche donc de la composition désirée. Les analyses chimiques réalisées par SDL ne donnent cependant pas la composition de la phase quasicristalline. La somme des pourcentages atomiques n'est pas égale à 100. Ceci est dû à la présence d'impuretés (Si, N...) en très faible quantité. De plus le pourcentage d'aluminium mesuré ne semble pas être correct. Effectivement le film réalisé à U=-100V cristallise dans la phase  $\beta$  après traitement thermique. Or la SDL indique un pourcentage d'aluminium de 65%, alors que la phase  $\beta$  ne contient que 50% d'aluminium. Deux hypothèses sont envisageables : soit la concentration d'aluminium est surestimée soit l'aluminium s'oxyde lors du traitement thermique sous la forme  $Al_2O_3$  amorphe [11]. Cependant n'ayant pas pu vérifier par DRX la présence de cet oxyde amorphe et étant donné les différences entre les résultats attendus et ceux obtenus, ces analyses chimiques ne seront donc utilisées qu'à titre comparatif.

En conclusion, la polarisation provoque une perte d'aluminium et/ou la cristallisation du film.

B.S. Phillips a également observé que l'augmentation du bias provoquait l'apparition de la phase cubique. Il en conclut que cette augmentation diminue le pourcentage d'aluminium contenu dans le film [9].

La solution envisagée pour l'obtention de la phase quasicristalline est la polarisation du porte-échantillons afin de communiquer une énergie suffisante aux atomes incidents. Une seconde cible d'aluminium est utilisée afin de compenser la perte d'aluminium lors de la phase de dépôt.

## II.1.2 Influence de la pression (débit d'Ar)

La pression a été diminuée pour réduire au maximum la perte d'aluminium lors du dépôt. La loi d'émission de l'aluminium n'est pas directive cela entraîne donc une perte d'aluminium, et lorsque la pression augmente, ce phénomène est accentué [10]. Cette constatation est connue pour une cible d'aluminium pure. Dans le cas d'une cible composée de différents éléments, et majoritairement d'aluminium, on peut supposer que ce résultat reste valable.

**Tableau 32 :** Conditions de pulvérisation afin d'évaluer l'influence de la pression

Pression	Conditions de pulvérisation				Résultats	
	Cible QC			Porte-substrat	DRX	DRX films TTH
	I (A)	Fréq (KHz)	Toff (µs)	U (V)		
0,3 Pa	1,5	240	1,7	0	Amorphe	β + i
0,16 Pa	1,5	240	1,7	0	Amorphe	β + (i?)
0,3 Pa	1,5	240	1,7	-200	Amorphe	β
0,16 Pa	1,5	240	1,7	-200	β	β
0,3 Pa	1,5	240	1,7	-100	Amorphe	β
0,16 Pa	1,5	240	1,7	-100	β	β

La diminution de la pression favorise la cristallisation du film. Cette constatation peut s'expliquer par l'augmentation du libre parcours moyen des atomes expulsés de la cible. Cette augmentation permet de perdre moins d'énergie lors des chocs avec les ions argon. Le libre parcours moyen des atomes pulvérisés est défini par la relation :

$$LPM = \frac{K \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (r_g + r_m)^2 \cdot P} \quad (\text{m})$$

Avec : K constante de Boltzman =  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

T température du gaz (on considère généralement T= 300 K)

$r_g$  rayon atomique de l'argon  $\approx 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$r_m$  rayon atomique de l'atome métallique (m)

P pression régnant dans le réacteur (Pa)

Il est toujours important de connaître l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des particules en présence, pour pouvoir les comparer à la distance cible/portesubstrats. Cela permet d'avoir une idée sur le nombre de collisions que peut avoir une espèce dans la gaine avant d'atteindre le substrat et d'avoir un ordre de grandeur de son énergie.

Pour des films réalisés sous une faible pression, la cristallisation de la phase β est observée. Les atomes arrivant sur le substrat seront plus énergétiques pour une faible pression, car le nombre de collisions est moins important.

### II.1.3 Influence du type de générateur utilisé

La polarisation du porte-échantillons ne peut être utilisée avec un générateur HIPIMS, car la puissance du plasma alors obtenue détériore le générateur radiofréquence. Celui-ci devrait être protégé par un filtre passe haut. Lors de cette étude cette solution n'a pas pu être mise en œuvre. Les revêtements réalisés avec ce type de générateur ont été obtenus sans polarisation. Le Tableau 33 présente les conditions d'élaboration d'un film synthétisé avec un tel générateur (U=650 V, Ton=100µs, f=300Hz). Il semble que l'utilisation de cette nouvelle génération de générateur ne permette pas la cristallisation de la phase quasicristalline. Cependant la perte de cuivre semble moins importante qu'avec une source de courant classique. La valeur du rapport Cu/Fe se rapproche de celle théorique (Cu/Fe théorique = 2).

**Tableau 33 :** Conditions de pulvérisation avec un générateur HIPIMS

Conditions de pulvérisation			Résultats					
Argon (sccm)	Générateur	Cible QC	DRX	DRX films TTH	Com position			Rapport
		U (V)			Al	Cu	Fe	Cu/Fe
50 sccm P=0,177 Pa	HPIMS	650	Amorphe	$\beta$	70	17	10	1,7

## III) Elaboration de films composites

### III.1 Films composites élaborés avec un générateur classique

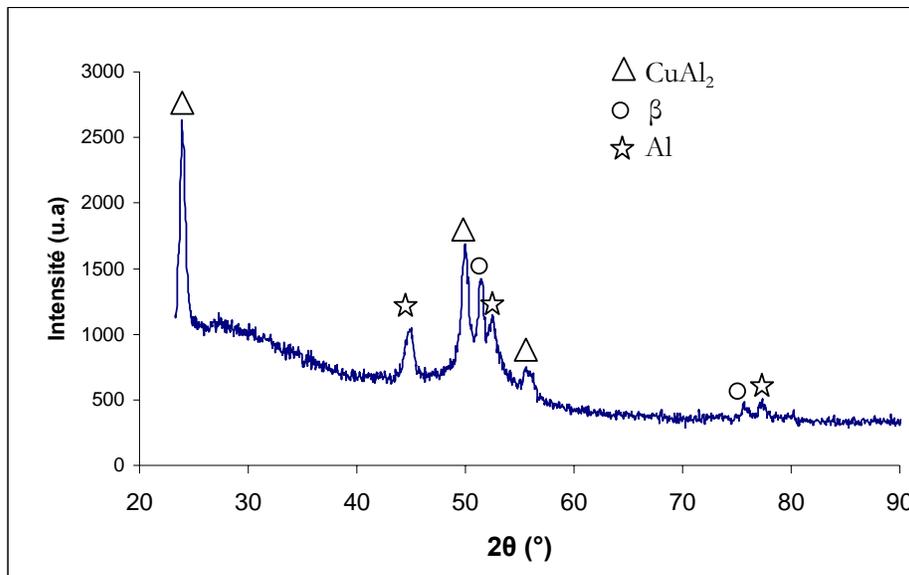
Suite aux premières investigations menées, il a été choisi de travailler à une pression de 0,16 Pa, avec une tension de polarisation de -200V sur le porte substrat car à cette tension il y a cristallisation pendant la phase de dépôt. Cette tension ne peut être augmentée avec les appareils disponibles au laboratoire car cela entraîne une détérioration très rapide du câble radiofréquence reliant le porte-substrats au générateur.

Une seconde cible d'aluminium a été pulvérisée afin de compenser la perte d'aluminium provoquée par la polarisation. Pour modifier la teneur en aluminium dans les dépôts, nous avons fait varier l'intensité de cette seconde cible. Les résultats sont présentés dans le Tableau 34.

L'ajout d'aluminium dans le film réalisé avec une intensité de la cible à 0,7A a pour conséquence l'apparition d'une nouvelle phase : la khatyrite  $\text{CuAl}_2$  (Figure 87)

**Tableau 34 :** Conditions de pulvérisation des films composites avec un générateur classique

Conditions de pulvérisation					Résultats					
Cible QC			Cible Al	Porte-substrat	DRX	DRX films TTH	Composition			rapport
I (A)	Fréq (KHz)	Toff (µs)	I (A)	U (V)			Al	Cu	Fe	Cu/Fe
1,5	240	1,7	0	-200	$\beta$	$\beta$	62,4	22,4	13,8	1,62
1,5	240	1,7	0,2	-200	$\beta$	$\beta + i$	64,0	20,0	14,3	1,40
1,5	240	1,7	0,5	-200	$\beta$	Al + cristallites	74,0	15,0	9,5	1,58
1,5	240	1,7	0,7	-200	CuAl <sub>2</sub> + Al + $\beta$	Al + cristallites	80,0	11,3	7,7	1,47



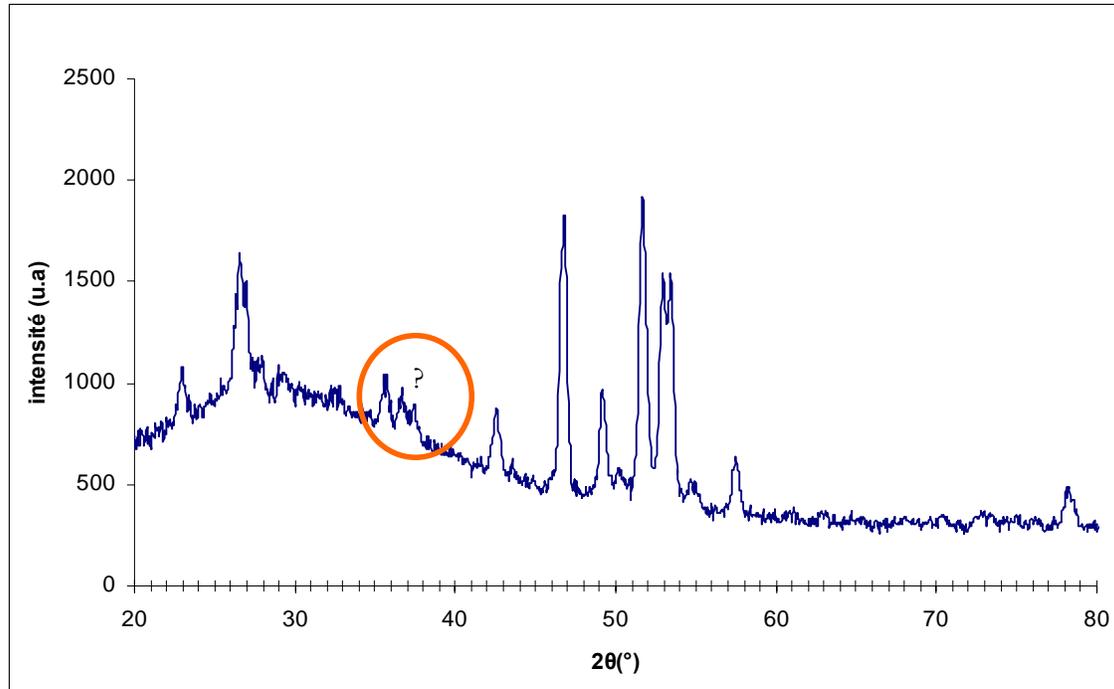
**Figure 87 :** Diffractogramme du film PVD synthétisé avec  $I_{Al} = 0,7A$  (sans TTH)

Ces essais montrent qu'il est possible de réaliser des revêtements composites par pulvérisation cathodique magnétron sans traitement thermique.

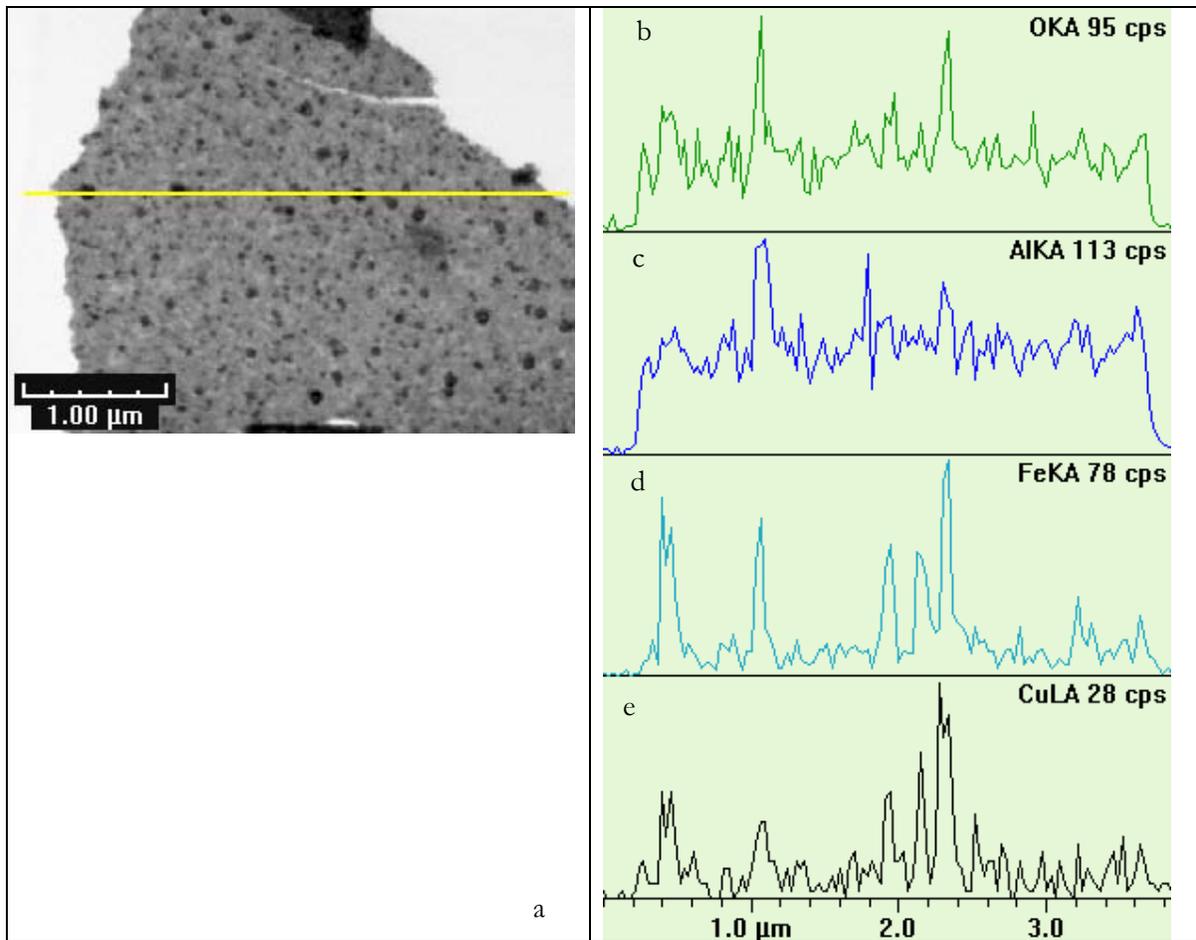
Il n'a pas été possible d'indexer le diffractogramme du film. Après TTH (pour  $I_{Al}=0,7$  et  $I_{Al}=0,5$  A). On distingue les pics de l'aluminium, mais les pics sortant entre  $30^\circ$  et  $40^\circ$  n'ont pu être attribués à aucune phase (Figure 88). Des analyses par Microscopie électronique en transmission ont donc été réalisées.

Ces analyses confirment l'absence de phase quasicristalline. Le revêtement est partiellement cristallisé : on observe une matrice amorphe d' Al+Cu+Fe+O et des particules cristallisées de quelques dizaines de nanomètres contenant les mêmes éléments que la phase amorphe mais plus riches en cuivre et en fer ( Figure 89). L'oxygène présent dans le film provient du traitement thermique (réalisé dans un four classique).

La structure obtenue est bien composite mais exempte de phase quasicristalline. Les propriétés tribologiques d'une telle structure sont présentées au paragraphe suivant.



**Figure 88 :** Diffractogramme du film PVD synthétisé avec  $I_{Al} = 0,5A$  après TTH



**Figure 89 :** image MET en champ clair du dépôt synthétisé avec  $I_{Al} = 0,5A$  après TTH a) et profils de coups par EDX le long de la ligne jaune pour oxygène b) aluminium c) fer d) cuivre e)

### III.2 Films composites élaborés avec un générateur HIPIMS

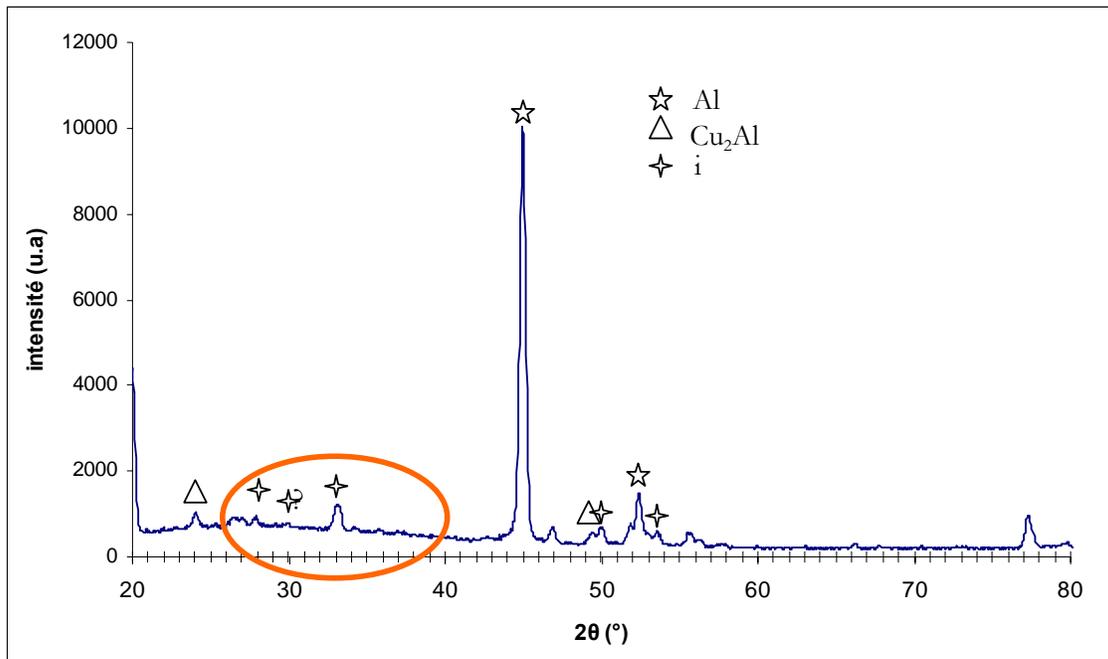
La cible quasicristalline est alimentée par un générateur HIPIMS et la seconde cible d'aluminium est alimentée avec un générateur DC classique. Le Tableau 35 présente les conditions de dépôt des différents revêtements réalisés.

**Tableau 35 :** Conditions de pulvérisation des films composites (cible QC alimentée avec un générateur HPIMS)

Conditions de pulvérisation				Résultats					
Argon (sccm)	Générateur	Cible QC	Cible Al	DRX	DRX films TTH	Composition			rapport
		U(V)	I (A)			Al	Cu	Fe	Cu/Fe
50 sccm P=0,177 Pa	HPIMS	650	0	Amorphe	$\beta$	70	17	10	1,7
50 sccm P=0,177 Pa	HPIMS	650	0,2	Al + amorphe	Al + cristallites	87	6,5	4,5	1,444
50 sccm P=0,177 Pa	HPIMS	650	0,5	Al + amorphe	Al + i ?	94	3,2	2	1,6
50 sccm P=0,177 Pa	HPIMS	650	0,7	Al + amorphe	Al + i ?	95	2,2	1,2	1,833

Lors de l'élaboration des revêtements composites avec le générateur HIPIMS les mêmes phases cristallines sont observées pour tous les films (avant traitement thermique et post traitement thermique). Avant le traitement thermique, (pour  $I_{Al} = 0,2$ ). Le film est composé d'aluminium cristallisé et d'un composé amorphe. Après traitement, le diffractogramme montre que le film présente une structure similaire à celle observée pour le film réalisé avec le générateur pinacle et une intensité de courant d'aluminium de 0,7 ou 0,5 A (structure étudiée au MET). La seule différence est l'intensité et la résolution du pic relatif à l'aluminium.

Lorsque l'intensité de la cible d'aluminium est plus élevée, il est possible qu'il apparaisse des grains quasicristallins mais l'indexation du diffractogramme (Figure 90) reste hasardeuse et ce résultat devrait être vérifié par MET.



**Figure 90 :** Diffractogramme du film PVD synthétisé avec  $I_{Al} = 0,5A$  et un générateur HIPIMS après TTH

### **III.3 Comparaison des revêtements obtenus avec différents générateurs**

Lors de l'élaboration des revêtements composites, avec le générateur HIPIMS on observe une cristallisation partielle pendant la phase de dépôt (Al cristallisé + composé amorphe). Après traitement thermique, le film élaboré avec  $I_{Al} = 0,2$  présente une structure similaire à celle observée avec un pinacle et  $I_{Al}=0,5$  ou  $0,7$  A (structure étudiée au MET) : les seules différences concernent l'intensité et la résolution du pic relatif à l'aluminium.

L'utilisation d'un générateur HIPIMS minimise la perte d'aluminium. Cependant la température n'est pas encore suffisante à la cristallisation de la phase quasicristalline sans traitement thermique. On retrouve des structures identiques pour les films réalisés  $I_{Al}=0,2$  A avec un générateur HIPIMS et pour les films réalisés avec  $I_{Al} =0,5$  ou  $0,7$  A avec un pinacle. De plus les analyses SDL confirment que les films réalisés avec un générateur HIPIMS contiennent plus d'aluminium.

## **IV) Comportement tribologique des films minces**

### **IV.1 Influence de la polarisation sur le comportement tribologique**

Les films réalisés sous une pression de  $0,3$  Pa avec différentes polarisations montrent une différence de cristallographie après le traitement thermique (présence ou pas de la phase quasicristalline).

Ces films ont été caractérisés en frottement avant et après traitement thermique. On observe que le comportement tribologique de deux films amorphes n'est pas similaire (Figure 91 a et Figure 92). Cette différence de comportement peut être liée à la différence d'épaisseur (et de composition ?). L'observation des traces n'indique aucune différence en terme de morphologie au sein de la trace. La trace n'a cependant pas la même largeur. Pour le film réalisé avec une polarisation de  $-100V$  elle mesure  $510 \mu m$  et  $400 \mu m$  pour le film réalisé sans polarisation.

Le film cristallisé, de structure  $\beta$  ( $U=-200V$ ) ne présente pas un meilleur comportement tribologique lors du frottement ( $\mu=0,6$ ) (figure 93).

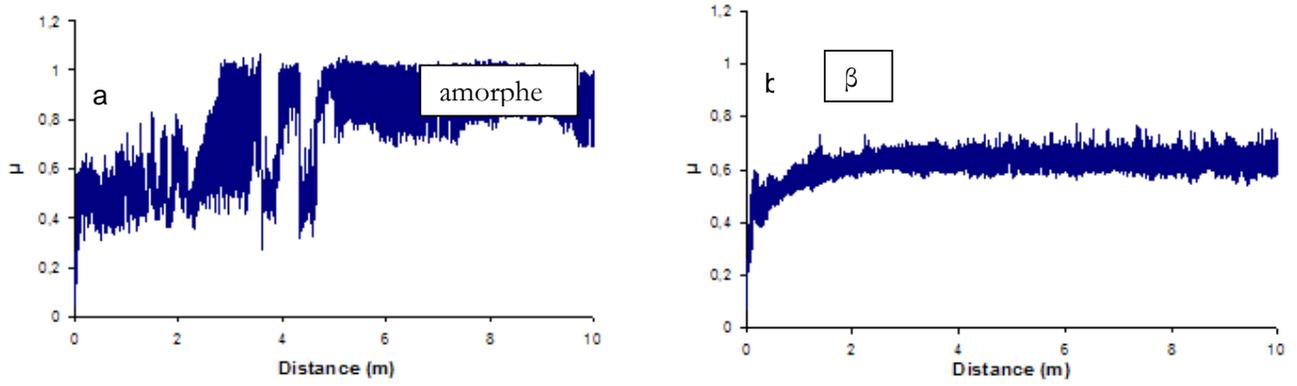


Figure 91 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec polarisation  $U=-100V$  traité thermiquement (a) et non traité (b)

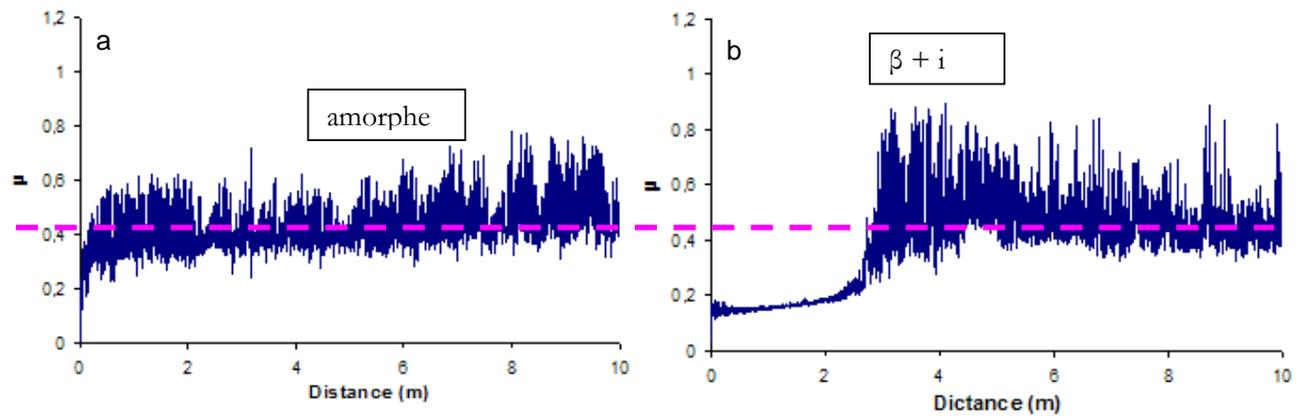


Figure 92 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé sans polarisation traité thermiquement (a) et non traité (b)

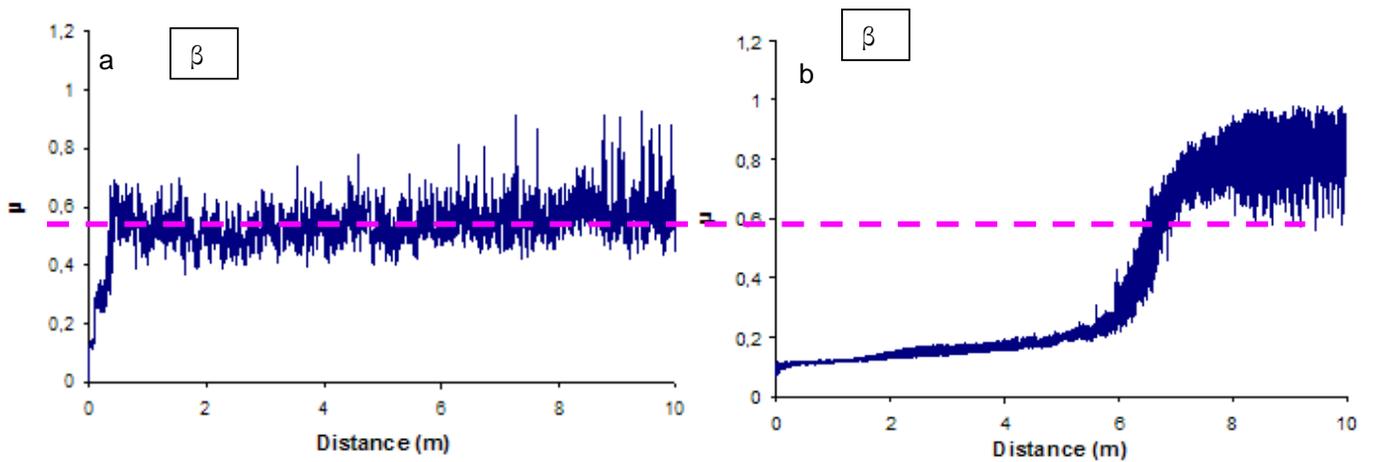
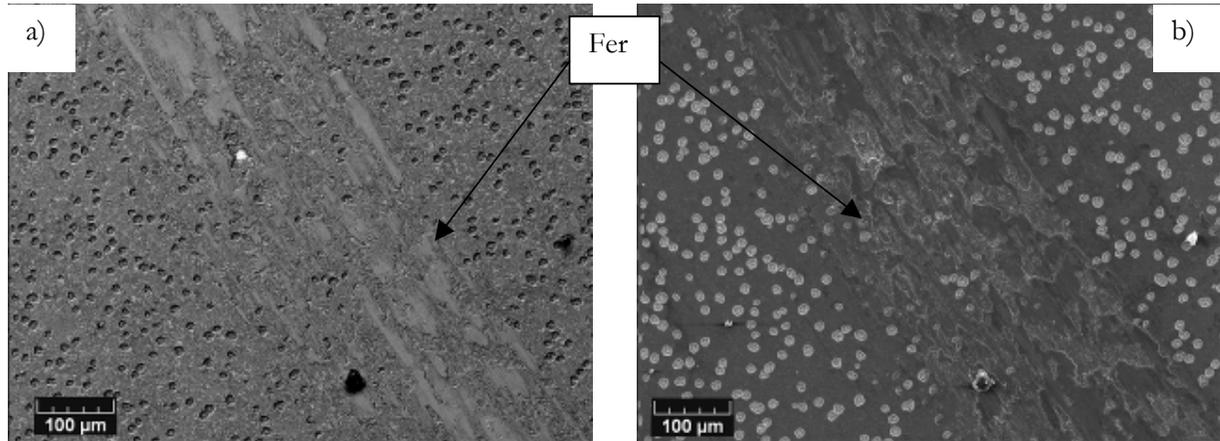


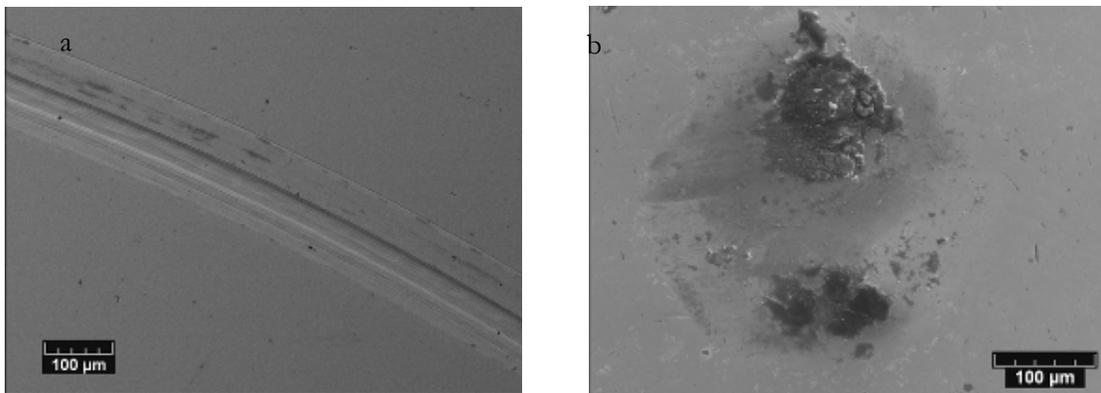
Figure 93 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec polarisation  $U=-200V$  non traité (a) et traité thermiquement (b)

Après traitement thermique, le comportement tribologique change radicalement pour tous les films. Le film réalisé avec une polarisation de -100V qui présentait un phénomène de grippage avant traitement montre un coefficient de frottement stable sur toute la durée du test (Figure 91). L'observation de la trace d'usure de ce film traité thermiquement montre la présence de fer recouvrant la trace (Figure 94). La bille s'use et vient partiellement recouvrir la trace. Le contact est donc métal/métal.



**Figure 94 :** Images MEB de la trace de frottement (a) en électrons retrodiffusés (b) en électrons secondaires après frottement pour le film réalisé avec une polarisation  $U=-100V$  et traité thermiquement

L'observation des traces d'usure et de la bille au MEB indique un mécanisme d'usure identique pour les films traités thermiquement, réalisés sans polarisation et synthétisés avec une polarisation de -200V (Figure 95). La trace est à peine visible et l'analyse EDS n'indique pas d'éléments étrangers aux films. Des parties du dépôt sont cependant visibles sur la bille. Pour ce type de revêtement, c'est le dépôt qui s'use et non la bille.



**Figure 95 :** Images MEB (a) de la trace d'usure et (b) de la bille après frottement pour le dépôt réalisé sans polarisation et traité thermiquement

Pour ces deux dépôts, des augmentations du coefficient de frottement sont observées pour une distance de frottement de 2,5m ou 5,5m. Le coefficient de frottement final de ces films après traitement est « similaire » à ceux mesurés au début des tests de frottement pour les mêmes films sans traitement. Cette observation peut s'expliquer par l'influence de l'oxydation. Lors du traitement thermique, la surface du film s'oxyde et le contact est donc oxyde/acier au début de l'essai de frottement. L'analyse SDL de la surface de ce film après traitement thermique confirme lors des premiers instants la présence d'oxygène sur la surface (Figure 96). Lors du frottement la surface oxydée s'use et disparaît et le contact devient quasicristal/ acier.

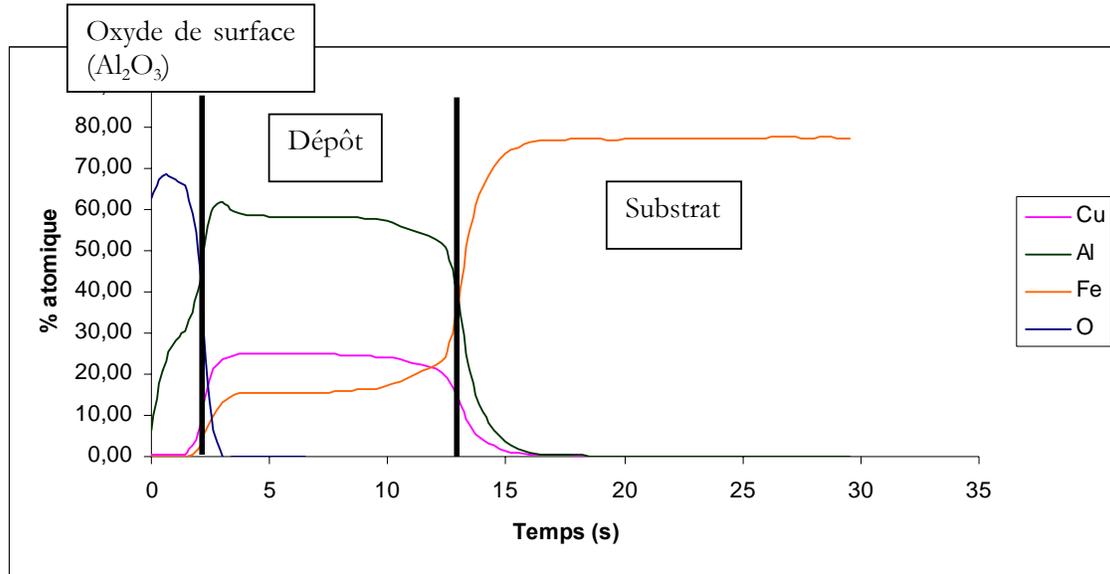
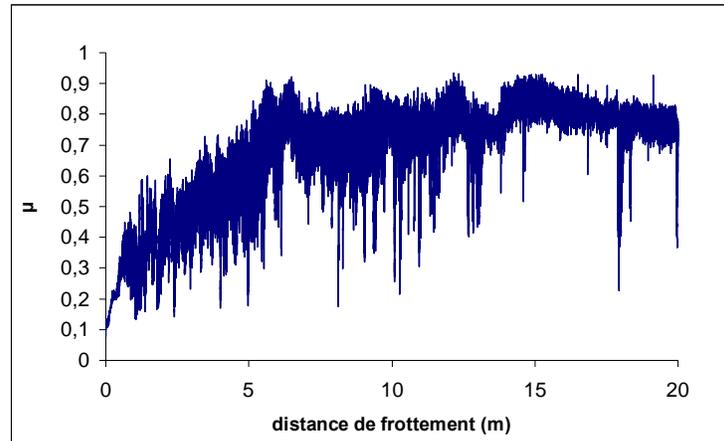


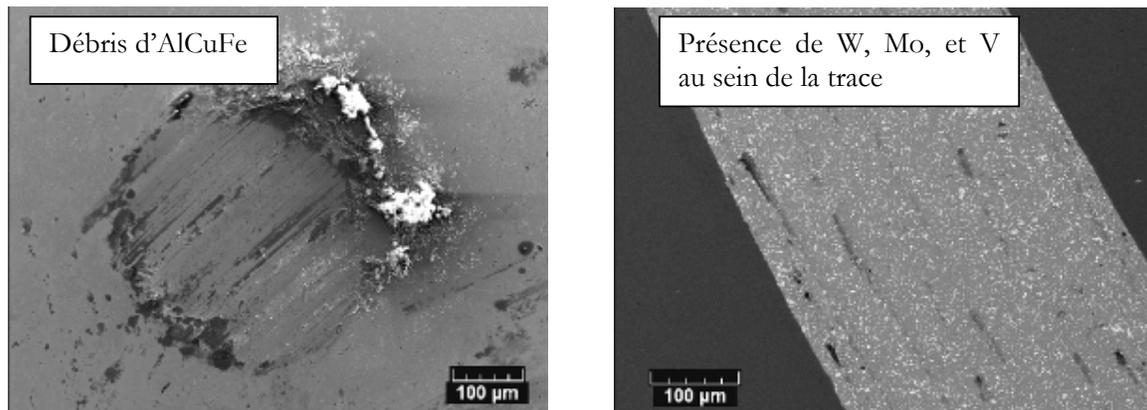
Figure 96 : Analyse SDL du revêtement réalisé avec une polarisation  $U=-200V$  et traité thermiquement

## IV.2 Influence du type de générateur sur les propriétés tribologiques

Nous cherchons dans cette partie de l'étude à étudier les principales différences de comportement tribologique induites par le changement de générateur. Tous les essais présentés dans la suite de ce chapitre ont été réalisés sur des films non traités thermiquement. La Figure 97 présente l'évolution du coefficient de frottement pour un film synthétisé avec un générateur HIPIMS. L'analyse de la trace montre que le film a été complètement dégradé ; le contact en fin de l'essai est donc acier/acier (bille/substrat). Des débris du revêtement se retrouvent sur la bille (Figure 98)

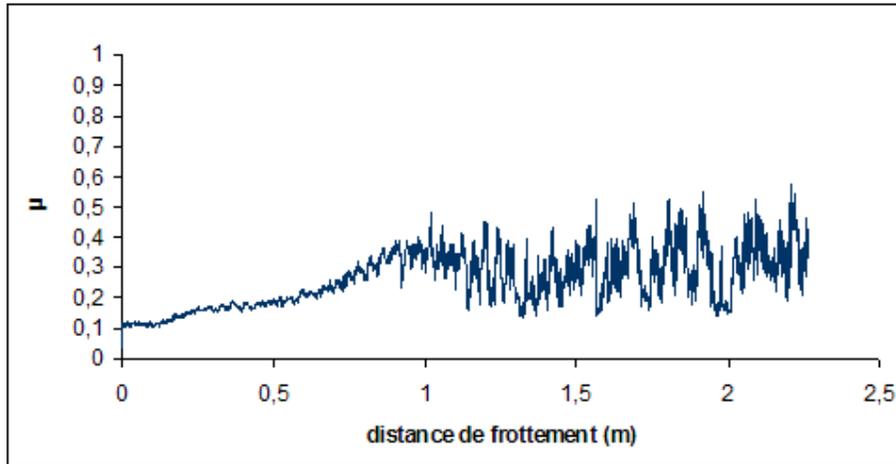


**Figure 97** : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue pour le film réalisé avec le générateur HIPIMS.



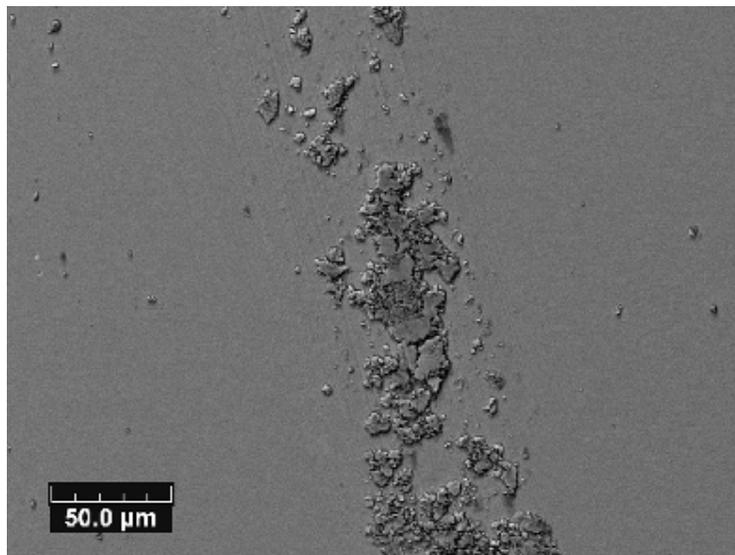
**Figure 98** : Images MEB (a) de la bille en électrons secondaires et (b) de la trace d'usure en électrons retrodiffrusés après frottement pour le dépôt réalisé avec le générateur HIPIMS.

Nous avons refait le même test mais en arrêtant l'essai en cours (dès qu'il y a modification du coefficient de frottement) afin de mieux comprendre le mécanisme d'usure d'un tel revêtement (Figure 99).



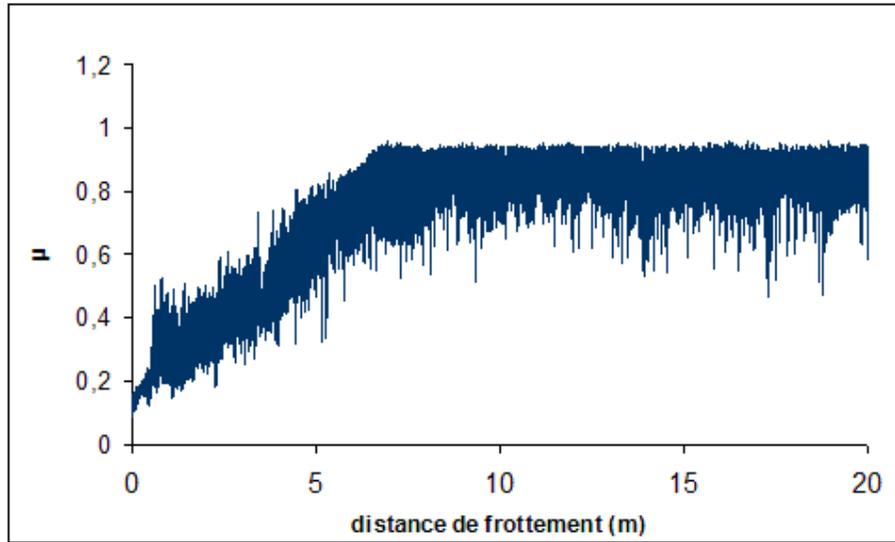
**Figure 99 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec le générateur HIPIMS (second essai arrêté en cours).

L'observation MEB montre que le revêtement s'use lors de l'essai. Des débris de composition AlCuFe (analyse EDS) sont observés au sein de la trace pour l'essai arrêté (Figure 100). Le dépôt est usé par la bille. Ces débris certainement écrouis dans la suite de l'essai conduisent à une usure rapide du film.



**Figure 100 :** Image MEB de la trace d'usure en électrons secondaires pour le film réalisé avec le générateur HIPIMS (essai arrêté en cours).

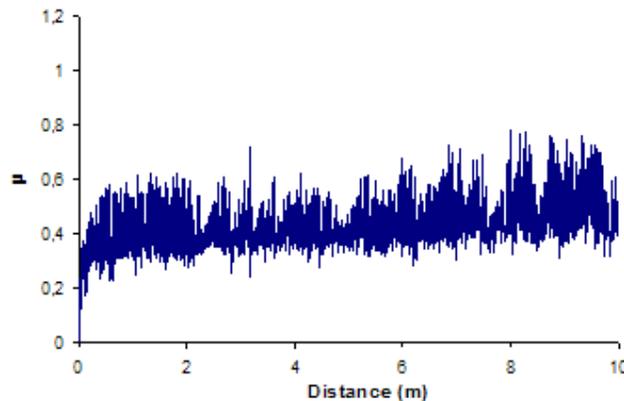
La Figure 101 montre l'évolution du coefficient de frottement pour un revêtement obtenu avec un générateur classique sans polarisation. Le comportement de ces deux films minces est identique, l'usure complète du film est atteinte pour la même distance de frottement.



**Figure 101** : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec un générateur classique ( $P= 0,16$  Pa)

### IV.3 Influence de la pression sur les propriétés tribologiques

La Figure 101 présente les résultats obtenus pour un essai de frottement d'un film élaboré sous une pression de 0,16 Pascal et la Figure 102 celui du film réalisé dans les mêmes conditions mais avec une pression de 0,3 Pa. On constate que le coefficient de frottement est légèrement inférieur pour une pression plus élevée. L'observation de la trace et de la bille montre que les phénomènes d'usure sont identiques et ne semblent pas dépendre de la pression : particule de revêtement sur la bille, trace peu visible. L'usure est cependant beaucoup moins dramatique et moins rapide pour le revêtement élaboré sous 0.3 Pa.



**Figure 102** : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec un générateur classique ( $P= 0,3$  Pa)

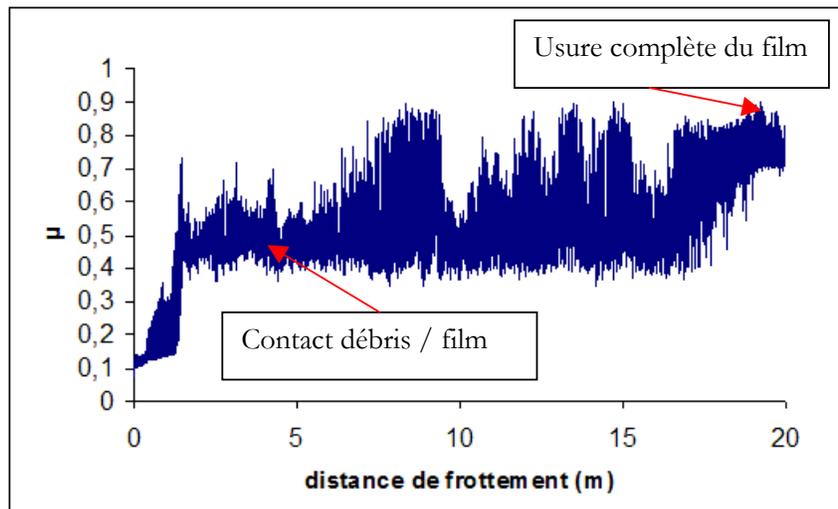
## IV.4 Influence de l'ajout d'aluminium

### IV.4.1 Films composites obtenus avec un générateur classique

Les figures 103, 104 et 105 présentent l'évolution du coefficient de frottement pour des revêtements réalisés respectivement avec une intensité de 0, 0,2 et 0,7 A sur la cible d'aluminium. Le Tableau 36 récapitule les structures observées dans ces revêtements par diffraction des rayons X. Les essais de frottement ont été arrêtés en cours et les observations faites au MEB de la trace et de la billes sont notées sur les graphiques

**Tableau 36 :** Structure cristallographique des revêtements en fonction de l'intensité appliquée sur la cible d'aluminium.

Cible Al	DRX
I (A)	
0	$\beta$
0,2	$\beta$
0,5	$\beta$
0,7	$\text{CuAl}_2 + \text{Al}$ $+ \beta$



**Figure 103 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec  $I_{Al} = 0 \text{ A}$

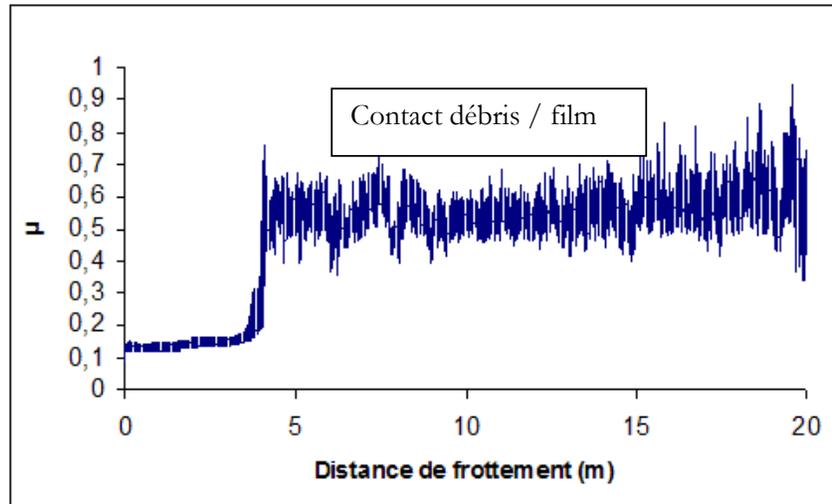


Figure 104 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec  $I_{Al} = 0,2A$

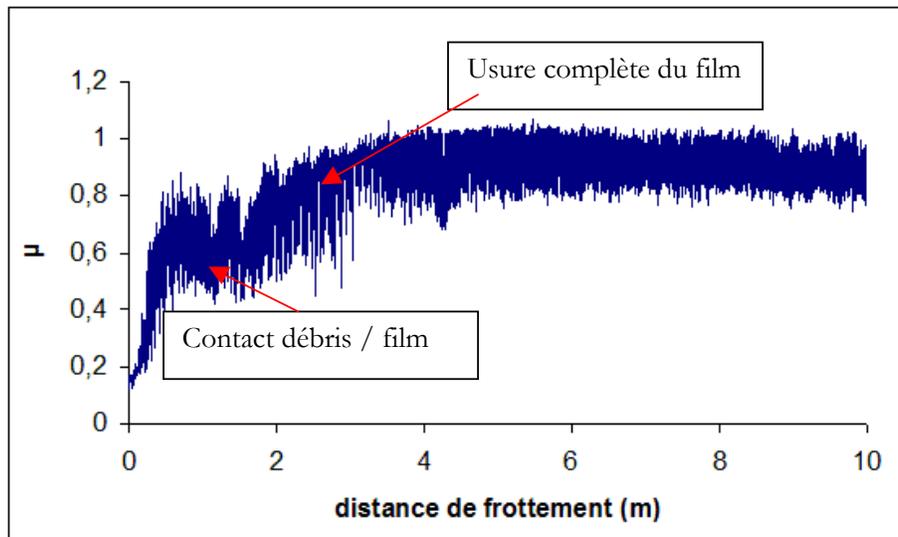


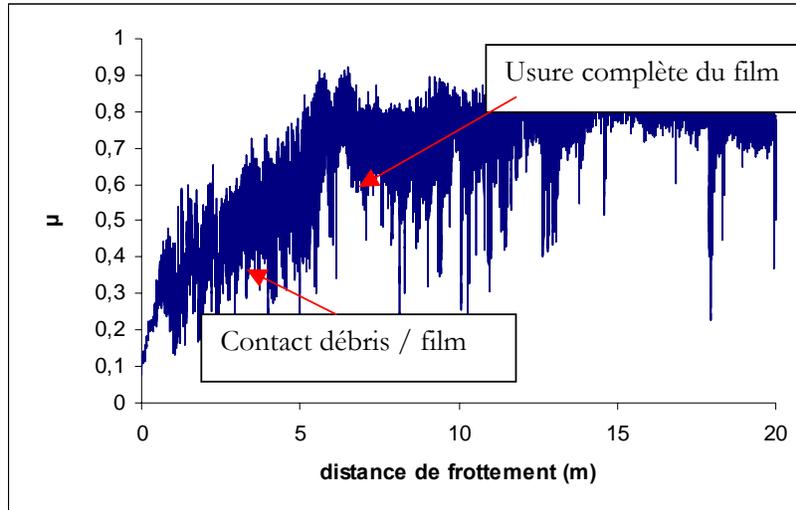
Figure 105 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec  $I_{Al} = 0,7A$

L'ajout d'aluminium permet d'augmenter la distance avant la formation de débris de revêtement (Figure 103 et Figure 104). La distance, avant usure complète du film, n'est pas représentative du taux d'usure car l'épaisseur des films n'est pas exactement identique.

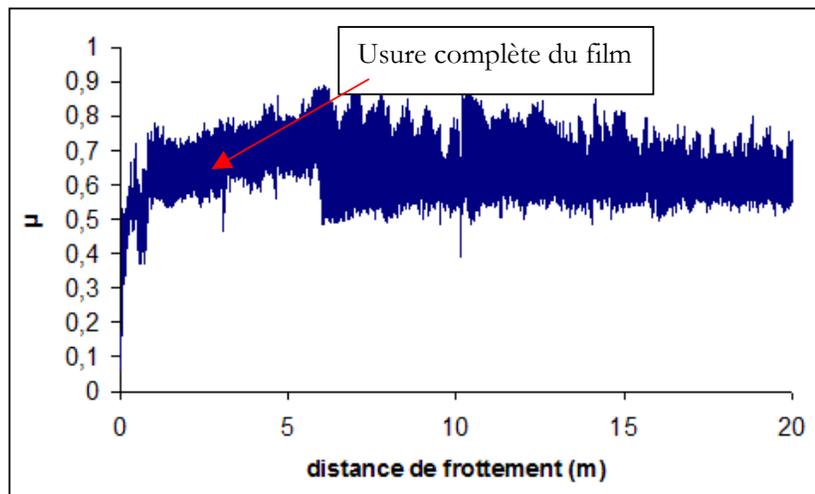
Cependant, lorsque l'ajout d'aluminium est trop important, il provoque la formation de  $Al_2Cu$  et dans ce cas, la formation de débris est rapide (Figure 105).

#### IV.4.2 Films obtenus avec un générateur HPIMS

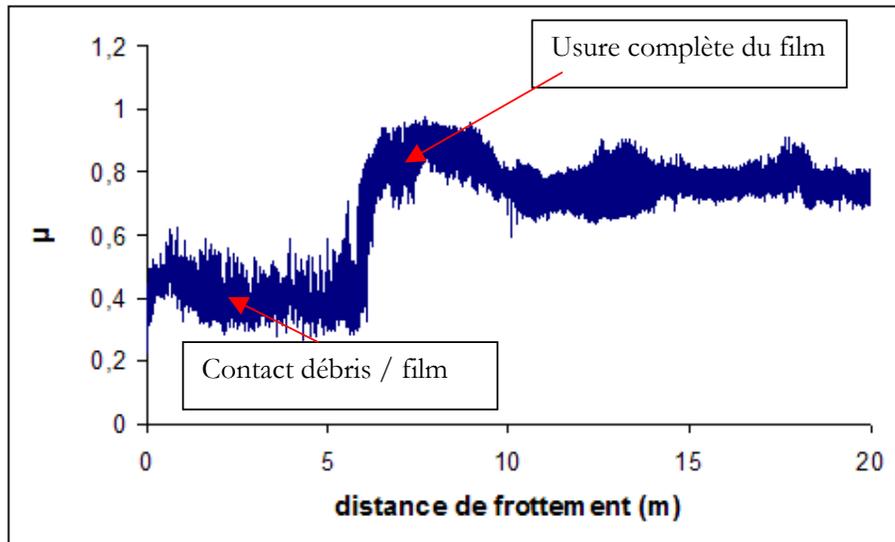
Les figures 106, 107 et 108 présentent l'évolution du coefficient de frottement pour des revêtements réalisés avec un générateur HIPIMS et une intensité sur la cible d'aluminium de 0A, 0,2 A et 0,7 A respectivement. A nouveau, le taux d'aluminium présent dans le revêtement influe sur la vitesse de formation des débris.



**Figure 106 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec l'HPIMS et  $I_{Al} = 0$

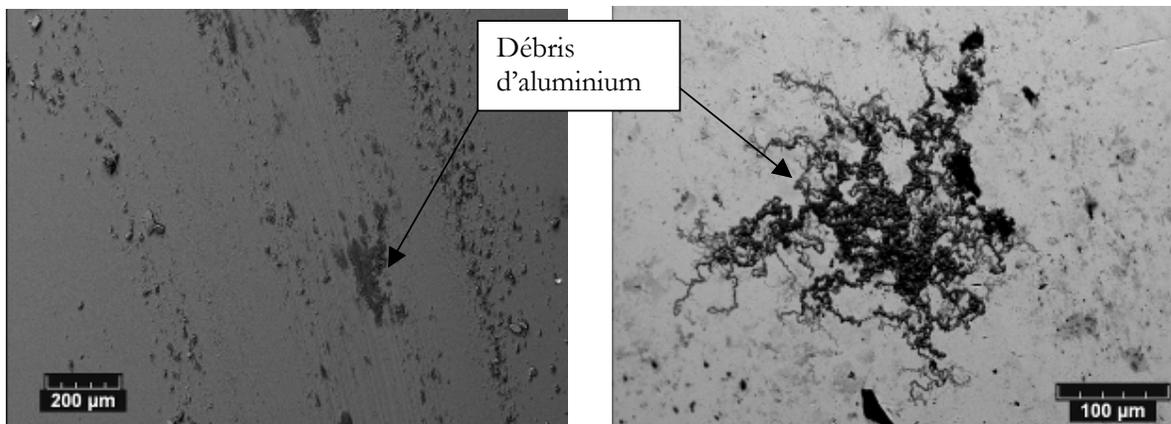


**Figure 107 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec HIPIMS et  $I_{Al} = 0,2$



**Figure 108 :** Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour le film réalisé avec HIPIMS et  $I_{Al} = 0,7$

La Figure 109 présente les images MEB de la trace et de la bille pour un essai arrêté au bout de 5 mètres sur le film élaboré avec un intensité de  $I = 0,7A$  (cible d'aluminium). Des débris d'aluminium pur se retrouvent dans la trace et sur la bille.



**Figure 109 :** Image MEB en électrons retrodiffusés de la trace et de la bille après un essai arrêté en cours pour le film réalisé avec l'HIPIMS et  $I_{Al} = 0,7$

La nature des débris évolue avec la teneur en aluminium des revêtements : pour un film synthétisé avec l'HIPIMS, sans ajout d'aluminium, les éléments contenus dans les débris sont Al, Cu et Fe, alors que pour une intensité de  $0,7A$  sur la cible d'aluminium, les seuls débris retrouvés en cours et en fin de test sont des débris d'aluminium. Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que l'ajout d'aluminium favorisait la cristallisation de l'aluminium. Cet élément est connu pour ses mauvaises propriétés tribologiques et pour sa propension au beurrage.

L'ajout d'aluminium pour les revêtements synthétisés avec les deux types de générateurs semble avoir le même effet du point de vue tribométrique. Cependant l'analyse des débris et de la trace montre que le mécanisme d'usure mis en jeu n'affecte pas les mêmes éléments.

Les essais de frottement sur des dépôts traités thermiquement n'ont pu être réalisés, car le traitement a entraîné un décollement partiel ou total des revêtements.

## **V) Conclusion**

Cette étude avait un double objectif : démontrer la possibilité d'obtenir un film composite par pulvérisation cathodique magnétron et éliminer la phase de traitement thermique pour l'obtention de la phase quasicristalline. Il a été montré qu'un dépôt composite (Al + Al<sub>2</sub>Cu +  $\beta$ ) peut être synthétisé, cependant les propriétés tribologiques d'un tel revêtement ne sont pas supérieures à un film ne contenant que de la phase  $\beta$ . La phase quasicristalline n'a pas pu être obtenue sans traitement post dépôt. Plusieurs moyens ont été proposés afin d'augmenter l'énergie des atomes (utilisation d'HIPIMS et de la polarisation en même temps).

Une autre solution est d'utiliser une machine triode. Le problème majeur est d'augmenter localement la température.

Dans cette étude on a démontré qu'il est difficile de relier les caractéristiques tribologiques aux seules phases présentes dans les dépôts. Il faut mesurer la dureté et observer la morphologie de chaque revêtement. A la lumière de ces informations, il serait alors envisageable d'expliquer le comportement tribologiques de ces films.

## **Références**

- [1] S.J. Simko, M.C. Militello, S.C. Tung, “*Surface and tribological characterization of coatings for friction and wear reduction*” SAE International, Document N° 932787, 1993
- [2] Y. Tayaishi, , “*Tribological issues in reducing piston ring friction losses*” Tribology International, Vol 27, N° 1, pp 17-23, 1994
- [3] K.O. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, B. Sartwell, “*The replacement of electroplating*” Surface and Coatings Technology, Vol. 81, N° 1, pp 99-105, 1996
- [4] Y. Ding, D. O. Northwood and A. T. Alpas, “*Fabrication by magnetron sputtering of Al-Cu-Fe quasicrystalline films for tribological applications*” Surface and Coatings Technology, Vol. 96, N° 2-3, 140-147, 1997
- [5] C.L. Chein, M. Lu, “*Three states of Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub>: Amorphous, crystalline, and quasicrystalline*” Physical Review B, Vol 45, N° 22, 12793-12796, 1992
- [6] T. Klein, O.G. Symko, Appl. Phys. Lett., 64, 431, 1994
- [7] T. Klein, O.G. Symko, “*Formation of AlCuFe quasicrystalline thin films by solid state diffusion*” Applied Physics Letters, Vol 64, N° 4, 431, 1994
- [8] J. Bohlmark, , “*Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering*” Thèse, Institute of technology Linköping University, Suède
- [9] B.S. Phillips, J.S. Zabinski, “*Frictional characteristics of quasicrystals at high temperatures*” Tribology Letters, Vol. 15, N° 1, 57-64, 2003
- [10] : A. Billard, F. Perry, “*Pulvérisation cathodique magnétron* ” Techniques de l'ingénieur, Dossier M1 654-1 – 654-17
- [11] : G. Bonhomme, “*Oxydation des quasicristaux pour application industrielle*”, Thèse INPL, 2003



## **Conclusion générale**

L'objet de cette recherche s'inscrit dans le projet SPCMat et a pour but la réalisation de dépôts composites à base de quasicristal AlCuFeB afin de diminuer les frottements dans le bloc moteur et ainsi réduire la production de CO<sub>2</sub>.

Après une brève présentation du projet SPCMat et en particulier des conditions de fonctionnement des revêtements synthétisés et une introduction aux propriétés des quasicristaux, nous avons présenté la méthodologie mise en œuvre pour la réalisation de revêtements composites en projection thermique. Différents composites ont été élaborés : acier + quasicristal et aluminium + quasicristal

Plusieurs plans d'expériences ont été réalisés, afin de mettre en évidence l'influence des paramètres plasmagènes sur les caractéristiques structurales et morphologiques des revêtements. La maîtrise de l'influence des paramètres peut nous permettre d'optimiser les caractéristiques du revêtement. Dans la suite de l'étude, des essais de frottement secs ont été réalisés dans le but de corréliser les caractéristiques (taux de porosité, conservation de la phase icosaédrique) des dépôts avec les propriétés tribologiques. La connaissance de ces informations (influence des paramètres sur les caractéristiques, ainsi que l'influence de ces caractéristiques sur les propriétés tribologiques) aurait pu nous permettre d'appliquer une démarche d'amélioration continue. Malheureusement la méthodologie des plans d'expériences n'a pas permis de conclure de façon tranchée sur l'effet des paramètres plasmagènes. La réalisation de ces plans d'expériences a mis en évidence des tendances qui ont servi à l'optimisation des revêtements. Ces tendances nous ont guidé dans la recherche de la réduction du taux de porosité dans les dépôts. Elles nous ont également permis de mettre en évidence l'influence du rapport des gaz plasmagènes sur la transformation de la poudre d'acier. Lorsque le rapport des gaz plasmagènes H<sub>2</sub>/Ar augmente, la poudre, initialement austénitique, se transforme en martensite. L'origine de cette transformation n'est pas claire mais lorsque ce rapport augmente, la température de la particule est plus élevée. Deux causes possibles ont été identifiées : soit la vitesse de trempe de la particule est plus rapide, soit l'homogénéisation structurale et chimique de la particule est complète lors de son passage dans le plasma

Une fois des revêtements de qualité satisfaisante obtenus, vis-à-vis du cahier des charges et des torches utilisées, des essais de frottements secs ont été réalisés. Pour certains revêtements, dont le comportement semblait hasardeux, d'autres campagnes de projection ont été menées pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Afin de valider les résultats, les essais ont été réalisés trois fois. La réalisation de différentes campagnes (même paramètre de projection, même poudre) a montré que certains résultats n'étaient pas cohérents ni mêmes reproductibles. Le grippage était observé de façon aléatoire, des revêtements réalisés avec les mêmes paramètres lors de deux campagnes de projection différentes n'exhibent pas le même comportement tribologique.

Même si le phénomène de grippage n'est observé que sur quelques dépôts composites Ac/QC et pourrait paraître anodin, ce phénomène ne doit pas être négligé et doit surtout être expliqué. Effectivement le taux de quasicristaux incorporé au mélange de poudres initiale n'est pour l'heure pas optimisé. La composition Ac/QC ne peut pas être réalisée par frittage : la seule manière d'optimiser la composition de la poudre est la réalisation des revêtements.

Les essais tribologiques des revêtements composites Al/QC ont montré des problèmes de reproductibilité au sein d'un même revêtement (même disque).

Plusieurs hypothèses ont été formulées concernant l'existence du grippage, qui sont :

- Influence du type d'oxyde de fer (testé seulement pour les composites Ac/QC)
- Influence du refroidissement lors de la projection
- Influence de l'état de surface
- Influence de la nature de la bille et de la modification de sa géométrie
- Influence du troisième corps

Ces hypothèses ont été testées une à une dans le chapitre 3. Il semblerait que les origines de ce phénomène soient différentes selon les composites. Pour les deux types de revêtement la dégradation des propriétés tribologiques se manifeste de façon similaire : augmentation du coefficient de frottement et de l'usure. Cependant les essais ont montré que l'origine du grippage était différente.

Pour les revêtements composites Ac/QC et pour les revêtements d'acier seul, un changement de la nature des éléments en contact (changement de nature de bille) est nécessaire, pour éliminer le grippage. Pour les revêtements Ac/QC, la présence de grippage est liée à la nature des matériaux en contact. Lorsqu'une bille en acier est utilisée, il est possible qu'il se crée des micro jonctions qu'il faille briser lors du frottement l'usure dans ce cas est interprétée comme étant de l'usure adhésive.

Ce changement de bille a également permis de mettre en évidence l'influence de la présence de la phase martensitique. Si le revêtement contient de la martensite, le coefficient de frottement sera légèrement supérieur à celui d'un revêtement constitué d'austénite. Cette conclusion, certes en désaccord avec les résultats déjà observés sur des matériaux massifs, a été vérifiée sur plusieurs revêtements. Indépendamment de la présence de ces phases, un coefficient de frottement de 0,2 est observé lorsque le revêtement contient des particules quasicristallines.

Pour les composites Al/QC, un contrôle de l'état de surface du revêtement permet d'empêcher l'apparition du grippage : un revêtement « lisse » (surface spéculaire) présente un grippage alors qu'un revêtement plus « rugueux » (brut de rectification) présente un coefficient de frottement relativement bas et stable tout au long de l'essai. Pour les revêtements Al/QC, l'augmentation du taux de portance de la surface élimine le grippage. Il serait possible de comparer ce type d'usure à de l'usure abrasive. Cependant ce processus implique normalement des aspérités de surface dures. Une étude plus précise sur la nature des aspérités de la surface devrait être menée. Si ces aspérités sont majoritairement constituées de particules quasicristallines dures, cette hypothèse est valable. Une autre explication pourrait être l'arrachement de particules d'aluminium qui, écrouies par déformations successives, se comporteraient comme des particules abrasives. Il est également possible que le processus d'usure démarre par un phénomène d'usure adhésive créant très rapidement un troisième corps entraînant l'apparition d'usure abrasive.

Cependant les résultats de frottement de ces deux types de revêtements ne permettent pas de les différencier vis-à-vis de leurs propriétés tribologiques. Lorsque le grippage est éliminé, le coefficient de frottement est identique pour tous les revêtements. Bien que cette étude ne permette pas d'apporter des solutions définitives, elle a cependant mis en évidence l'importance des conditions de réalisation des mesures tribologiques. Le grippage n'est pas dû aux propriétés intrinsèques des revêtements mais à des « artefacts ». Les essais de frottement sec sont très éloignés des conditions d'utilisation de ces revêtements dans les moteurs et il a donc été nécessaire de réaliser des essais lubrifiés en régime mixte avec des morphologies de surface proches de celles obtenues en industrie après le rodage.

Le quatrième chapitre présente les différents essais de frottement en régime lubrifié. Ces essais mettent en évidence que le traitement thermique préalable de la poudre quasicristalline permet

une réduction de l'usure et de la valeur du coefficient de frottement. Une hypothèse permettant d'expliquer cette constatation est la présence d'oxyde d'aluminium amorphe. Effectivement les revêtements réalisés avec de la poudre traitée ou non présentent des caractéristiques semblables (valeurs de dureté, taux de porosité). Une étude plus détaillée devra être menée sur la caractérisation des revêtements en frottement lubrifiés : compréhension globale des phénomènes mis en jeu lors des essais (nature de l'huile, adsorption de l'huile dans les porosités, influence de la forme des porosités et également la vérification par MET la présence d'oxyde amorphe dans les revêtements).

Ces essais ont permis de situer les revêtements élaborés au laboratoire par rapport à ceux élaborés par la concurrence. Il reste certes des voies d'amélioration, mais les revêtements réalisés au laboratoire se situent au niveau des meilleurs revêtements élaborés par la concurrence.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus par pulvérisation cathodique magnétron : cette étude n'est qu'une étude de faisabilité de films minces composites. Il est possible de réaliser des dépôts composites d' $\text{Al}_2\text{Cu}$  + Beta + Al, cependant aucune phase quasicristalline n'est obtenue. Ces films sont réalisés sans traitement thermique, à partir de deux cibles (AlCuFeB et Al)

Pour clore cette étude rappelons les principaux résultats obtenus (ayant fait l'objet de conclusions séparées)

- Importance des conditions d'essais lors des tests de frottement
- Importance de la présence de martensite pour des revêtements d'acier vis-à-vis de leurs propriétés tribologiques
- La présence de quasicristal annule l'effet de la présence de martensite
- Le traitement thermique de la poudre améliore le comportement en frottement lubrifié d'un revêtement Ac/QC

Ce travail demanderait encore plusieurs investigations particulièrement au niveau de la compréhension des mécanismes d'usure. L'influence du traitement de la poudre reste à être étudié d'un point de vue plus fondamental. Dans la continuité de ce travail, des essais de frottements lubrifiés doivent être réalisés pour les composites Al/QC et pour des revêtements Ac/QC pour différentes proportions de quasicristaux. Une suite logique de cette étude serait de déterminer le mélange de poudres optimal à utiliser afin de réduire le coût du revêtement.

Des investigations plus approfondies sur les revêtements Ac/QC TTH permettraient d'analyser l'effet du traitement de la poudre quasicristalline avant projection.

L'élaboration de films minces composites nécessite encore un travail important. L'utilisation d'un substrat polarisé et d'un générateur HIPIMS pourrait permettre d'obtenir la phase quasicristalline sans traitement thermique. Dans ce cas l'élaboration des revêtements composites pourrait être envisagée avec ce type de générateur. Les revêtements ainsi synthétisés devront être étudiés du point de vue tribologique.



## Résumé

L'automobile est aujourd'hui confrontée à de nombreux défis dont l'un des plus importants est celui de la maîtrise de son impact sur l'environnement et particulièrement sa contribution aux émissions de gaz à effet de serre, au premier rang duquel se trouve le gaz carbonique.

Un des moyens de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> est de diminuer la consommation en carburant. La solution envisagée dans cette étude est la réduction des frottements dans le bloc moteur (Segments/Piston/Chemise). Un des objectifs de ce travail a été de contribuer à la mise au point de revêtements internes de cylindres moteurs par projection thermique. Deux types de composites à base de quasicristaux, ont été étudiés.

Les essais de frottement donnent des résultats surprenants, notamment dans certains cas des coefficients de frottements relativement faibles. Cependant pour certains revêtements un phénomène de grippage apparaît après quelques mètres de frottement. Plusieurs hypothèses ont été éprouvées ; il en ressort que certaines morphologies de surface provoquent un phénomène de grippage. Afin de s'affranchir de ce phénomène, des essais lubrifiés ont été réalisés.

Dans un second temps, des films minces ont été obtenus par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible quasicristalline et d'une cible d'aluminium. Les caractéristiques des films obtenus ainsi que leurs comportements tribologiques dépendent fortement des conditions opératoires. Après traitement thermique de ces films, la diffraction des rayons X confirme la présence d'une phase quasicristalline. Ces essais ont démontré la possibilité de réaliser des films minces composites par pulvérisation cathodique magnétron.

**Mots clés : revêtements dans le bloc moteur, dépôt quasicristalline, propriétés de frottement, projection thermique, pulvérisation cathodique magnétron.**

## Abstract

The automobile is confronted today with many challenges of which one of most important is that of the control of its environmental impact and particularly its contribution to greenhouse gas emissions, to first rank of which is the carbon dioxide.

One of the means of reducing the CO<sub>2</sub> emissions is to decrease the emissions with the source i.e. consumption while carburizing. The solution under consideration in this study is the reduction of frictions in the engine, considering that the principal friction take place in station of piston ring/Piston/cylinder bore. One of the objectives of this work was to contribute to the development of internal coatings on the cylinder bore by thermal spraying for various solutions materials. Two types of composites containing quasicrystal, are considered.

The first tests of spraying showed that it was possible to preserve the quasicrystalline phase during spraying. After tests of spraying with various plasma-producing parameters for the solutions materials considered, a first type of composite emerges during the friction test. In some case, the friction coefficients are very low. But for some coatings a phenomenon of seizing appears. The origins of seizure are studied.

In the second time, thin films were obtained by sputtering magnetron, with a quasicrystalline target and an aluminium target. The characteristics of these films and their tribological behaviour strongly depend on the operating conditions. After heat treatment, the X Rays Diffraction confirms the presence of a quasicrystalline phase. These tests showed the possibility of carrying out composite thin films by sputtering magnetron.

**Key words : coatings in the engine, quasicrystalline coatings, friction properties, thermal spraying, magnetron sputtering**