



## Université de Limoges

École Doctorale N°522, Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,  
Énergétique et Aéronautique

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (UMR 7315)

Thèse pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

**Arnaud WERRY**

Le 28 novembre 2016

## **Développement de matériaux multi échelles anti-usure et anticorrosion pour le remplacement des Stellites en milieu nucléaire**

Thèse dirigée par Armelle Vardelle et Alain Denoirjean et co-encadrée par Erick Meillot,  
Stéphane Valette et Christophe Chazelas.

### JURY :

#### Rapporteurs

M. Pascal Aubry, Expert Senior. HDR, CEA Saclay

M. Vincent Guipont, Chercheur. HDR, Centre des Matériaux, MINES ParisTech.

#### Examineurs

M. Thierry Czerwiec, Professeur, IJL, Université de Lorraine

Mme Cécile Langlade, Professeure, LERMPS, Université de Technologie de Belfort  
Montbéliard

M. Luca Lusvarghi, Professeur, DIME, University of Modena and Reggio Emilia

M. Erick Meillot, HDR, CEA Senior Fellow, LPTTh, CEA Le Ripault.

#### Invités

M. Christophe Chazelas, Maître de conférences, SPCTS, Université de Limoges

M. Alain Denoirjean, Directeur recherche CNRS, SPCTS, Université de Limoges

M. Stéphane Valette, Maître de conférences, SPCTS, Université de Limoges

Mme Armelle Vardelle, Professeure, ENSIL, Université de Limoges









*À mon grand père, le Docteur Pierre Dutil,*

*À ma famille,*





## Remerciements

---

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS/Université de Limoges n°7315 en collaboration avec le Laboratoire de Projection Thermique (LPTH), Service Développement Industrialisation, Département Matériaux, du CEA Le Ripault.

Je remercie vivement et conjointement Madame Armelle Vardelle, Professeur de l'Université de Limoges, et Monsieur Alain Denoirjean, Directeur de recherche CNRS, pour avoir assuré la direction de ce travail de thèse et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. Leur disponibilité, leurs conseils et leurs réflexions ont toujours permis d'améliorer et de faciliter l'ensemble des travaux de recherche.

J'exprime tout particulièrement ma très sincère reconnaissance à Monsieur Erick Meillot, Docteur du CEA Le Ripault, pour son encadrement, durant ces trois années de thèses. Sa gentillesse, sa disponibilité, ses conseils, ses réflexions pertinentes et constructives ainsi que la très grande indépendance et confiance qu'il a su m'accorder m'ont été très utiles pour mener à bien mon travail.

A mes co-encadrants Stéphane Valette et Christophe Chazelas, Université de Limoges, je vous remercie pour vos conseils prodigués dans les moments clés.

A Monsieur Thierry Czerwiec, Professeur à l'EEIGM et chercheur à IJL, j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse et d'avoir pu assister à l'aboutissement de ma formation d'ingénieur à l'EEIGM.

Je remercie Messieurs Pascal Aubry, Expert Senior HDR CEA et Vincent Guipont, Chercheur. HDR au Mines Paristech, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

Je remercie également Madame Cécile Langlade, Professeur au LERMPS, pour sa participation au jury de thèse et pour ses réflexions très pertinentes.

Sans oublier, Messieurs Luca Lusvarghi et Giovanni Bolelli, Université de Modène, pour leur participation au jury de thèse et pour m'avoir accueilli pendant une semaine dans leur université. Leur aide précieuse a permis une grande avancée dans la phase de caractérisation des matériaux après tribologie.

Mes remerciements vont aussi:

à Geoffroy Rivaux, pour son implication dans les dispositifs de projection,

à Camélia Demian, pour ses conseils et sa transmission du savoir en PTA et caractérisation métallurgique,

à Alice Ravaux, pour ses conseils en coprojection poudre suspension et pour sa gentillesse,

à Paolo Sassatelli, pour son aide précieuse à Modène en caractérisation,

à Vincent Lasseur, Romain Cousty, pour leur petites mains et leur bonne humeur,

à Paule Denoirjean, pour l'utilisation de la Fluorescence X, pour les conseils prodigués en TP Matériaux à l'IUT et pour sa gentillesse infinie,

à Christelle Dublanche-Tixier, pour les mesures et l'analyse des résultats de nano-indentation,

à Simon Goutier, pour son aide lors de la réalisation d'images par ombroscopie,

à Nicolas Tessier Doyen, pour sa formation sur le profilomètre 3D,

à Sébastien et Nicolas de l'atelier, pour leur aide indispensable et inestimable à la réalisation du banc de test tribologique et la remise en fonction du dispositif de mécanofusion.

Je ne saurais oublier l'ensemble du personnel du SPCTS et des étudiants présents qui ont fait de cette thèse un moment inoubliable : Axelle & Portus, Raphy, Marion, Emeline, Yohann, Momo, Florian, Ariane ... et tous ceux que j'ai oublié.



## Table des matières

Introduction générale.....	24
Chapitre I. Position du problème et étude bibliographique .....	28
I.1. Le réacteur refroidi au sodium .....	28
I.1.1. Principe de fonctionnement.....	28
I.1.1.1 Réaction de fission nucléaire.....	28
I.1.1.2 Neutrons lents et neutrons rapides .....	28
I.1.1.3 Fonctionnement global d'un réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium.....	29
I.1.2. Le caloporteur sodium.....	30
I.1.2.1 Caractéristiques du sodium.....	31
I.1.2.2 Avantages et inconvénients du sodium .....	32
I.2. Cahier des charges des applications.....	32
I.2.1. Définition du besoin .....	33
I.2.1.1 Cas des chandelles de sommier .....	34
I.2.1.2 Cas de l'appui platelage sur cuve .....	37
I.2.1.3 Cas des zones de contact pour étanchéité (type joints métalliques).....	38
I.2.1.3.1. Zone d'étanchéité de la liaison pompe sommier (LIPOSO).....	38
I.2.1.3.2. Echangeur Intermédiaire - Etanchéité à la traversée du redan .....	40
I.2.2. Cahier des charges global.....	42
I.2.2.1 Matériau à remplacer.....	42
I.2.2.2 Problèmes particuliers en réacteur à caloporteur sodium .....	45
I.2.2.2.1. Corrosion sous sodium liquide .....	45
I.2.2.2.2. Auto-soudage sous sodium .....	47
I.2.2.2.3. Matériaux sous irradiation .....	52
I.2.2.2.3.1. Tribologie sous sodium.....	48
I.2.2.2.3.2. Matériaux sous irradiation .....	52
I.3. Etude bibliographique .....	54
I.3.1. Etudes précédentes sur les matériaux de substitution.....	54
I.2. Les procédés de revêtement utilisés en milieu nucléaire .....	56
I.2.1. Le rechargement par plasma d'arc transféré (PTA) .....	56
I.3.1.1 Le canon à détonation (D-Gun) .....	57
I.3.2. Les autres procédés de revêtement possibles .....	58
I.3.2.1 La projection dynamique à froid (Cold Spray).....	59
I.3.2.2 La projection plasma (APS/SPS).....	60
I.3.2.2.1. Principe du procédé .....	60
I.3.2.2.2. La projection plasma de suspension (SPS) .....	61
I.2.1.1 La torche Triplex pro.....	63
I.2.2. Comparaison de la projection plasma et du rechargement par plasma.....	64

I.4. Conclusion .....	66
Chapitre II. Stratégie de l'étude, matériel et méthodes .....	68
II.1. Stratégie de l'étude .....	68
II.2. Choix des matériaux et procédés .....	68
II.2.1. La matrice .....	69
II.2.2. Les renforts.....	69
II.2.3. Les procédés de revêtement .....	70
II.3. Matériel et méthodes.....	70
II.3.1. Caractérisation des poudres.....	70
II.3.1.1 Poudres métalliques.....	70
II.3.1.1.1. Nucalloy 453.....	71
II.3.1.1.2. Colmonoy 52.....	72
II.3.1.2 Alumine micrométrique et sub-micrométrique.....	73
II.3.2. Intégration des particules d'alumine dans la matrice métallique.....	74
II.3.2.1 Mélange de poudres.....	74
II.3.2.2 Mélanges par mécanofusion .....	74
II.3.2.3 Préparation des suspensions.....	77
II.3.3. Substrats.....	77
II.3.3.1 Substrats pour les revêtements PTA .....	77
II.3.3.2 Substrats pour la projection plasma .....	77
II.4. Procédé expérimental : rechargements PTA.....	78
II.5. Procédé expérimental : projection plasma .....	80
II.6. Moyens de caractérisation .....	82
II.6.1. Essais de microdureté .....	82
II.6.2. Microscopie optique.....	82
II.6.3. Microscopie électronique – Analyses X.....	82
II.6.4. Porosité par la méthode d'Archimède .....	83
II.6.5. Test d'adhérence .....	83
II.6.6. Essais tribologiques pion-disque .....	83
II.6.7. Tribologie en température sous atmosphère inerte.....	84
II.6.8. Profilométrie 3D .....	86
Chapitre III. Influence de l'ajout d'alumine sur le rechargement par plasma d'arc transféré de Nucalloy 453 .....	88
III.1. Revêtements PTA de Nucalloy 453 et de Nucalloy 453 avec inclusion de particules d'alumine. ....	88
III.1.1. Dépôt de métal pur : Nucalloy 453 (N1 et N2).....	88
III.1.2. Dépôts de Nucalloy avec ajout d'alumine par mélange de poudres.....	92
III.1.2.1 Nucalloy + 20% volumique Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec particules micrométriques (revêtement N3) ..	92
III.1.2.1.1. Nucalloy + 10% volumique d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec des particules de taille micrométrique (revêtement N10).....	97

III.1.2.2 Nucalloy + 2% volumique d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec des particules de taille micrométrique (revêtements N8 et N9).....	98
III.1.2.3 Nucalloy + 2% volumique d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec des particules de taille sub-micrométrique (N11-N12-N13) .....	101
III.1.2.4 Nucalloy + 5% volumique d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sub-micrométrique (revêtements N16 et N17) ...	103
III.1.3. Dépôt de Nucalloy avec ajout d'alumine par mécanofusion .....	105
III.1.4. Effet de l'addition d'alumine sur la microstructure des dépôts Nucalloy.....	105
III.1.5. Essai tribologique pion-disque .....	107
III.1.5.1 Coefficients de frottement et taux d'usure.....	107
III.1.5.2 Analyse des sillons d'usure.....	109
III.2. Conclusion .....	111
Chapitre IV. Revêtements par projection plasma atmosphérique et de suspension .....	114
IV.1. Projection plasma d'un mélange de poudre Nucalloy/ Alumine préparé par mécanofusion	115
IV.1.1. Microstructure .....	115
IV.1.2. Dureté, porosité et adhérence d'un revêtement Nucalloy/Alumine.....	117
IV.1.3. Conclusion .....	118
IV.2. Projection plasma de poudre de Colmonoy et coprojections de poudre de Colmonoy et de suspension d'Alumine .....	119
IV.2.1. Matrice de Colmonoy.....	119
IV.2.1.1 Microstructure – Microscopie optique et électronique .....	119
IV.2.1.2 Microdureté Vickers – Porosité.....	121
IV.2.1.3 Adhérence des dépôts .....	122
IV.2.1.4 Bilan des observations .....	122
IV.2.2. Coprojection plasma de poudre de Colmonoy et de suspension –d'Alumine.....	123
IV.2.2.1 Observation de l'injection de la suspension .....	123
IV.2.2.2 Microstructure – Microscopie optique et électronique .....	124
IV.2.2.3 Microdureté Vickers – Porosité – Adhérence des dépôts.....	126
IV.2.2.4 Bilan des observations .....	127
IV.2.3. Revêtement de Colmonoy par Cold Spray. ....	128
IV.2.3.1 Essais de projection de Colmonoy .....	128
IV.2.3.2 Vitesse critique des particules. ....	131
IV.2.3.3 Influence de la température, existence d'une température de transition fragile-ductile.....	131
IV.2.3.4 Influence des propriétés de la poudre. ....	132
IV.2.3.5 Conclusion. ....	134
IV.2.4. Coprojection plasma de poudre de Colmonoy et de suspension d'alumine : amélioration de l'état de fusion des particules métalliques en vol.....	135
IV.2.4.1 Observation de l'injection de suspension .....	135
IV.2.4.2 Microstructure des revêtements .....	136



IV.2.4.3 Microdureté Vickers – Porosité – Adhérence des dépôts.....	139
IV.2.4.4 Bilan des observations .....	140
IV.3. Conclusion .....	140
Chapitre V. Comportements tribologiques en température et atmosphère neutre de revêtements élaborés par PTA et par projection plasma .....	142
V.1. Caractérisation tribologique de dépôts réalisés par PTA.....	142
V.1.1. Transferts de masse .....	143
V.1.2. Profilométrie 3D.....	144
V.1.3. Analyse des surfaces usées .....	147
V.1.3.1 Stellite 6.....	147
V.1.3.2 Colmonoy 52 .....	149
V.1.3.3 Nucalloy 453.....	151
V.1.4. Comparaison avec le dépôt de Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma avec une poudre préparée par mécanofusion .....	154
V.1.5. Bilan des observations .....	156
V.2. Caractérisation tribologique des dépôts plasma .....	157
V.2.1. Transferts de masse .....	157
V.2.2. Profilométrie 3D.....	158
V.2.3. Microdureté instrumentée .....	161
V.2.4. Analyse des surfaces usées .....	162
V.2.4.1 Série 3, dépôt sans alumine (PI_19).....	162
V.2.4.2 Série 3, dépôt de Colmoy avec addition de particules d'alumine (revêtement PI_22) .....	164
V.2.4.3 Série 4, dépôt de Colmoy sans addition de particules d'alumine (revêtement PI_26) .....	166
V.2.4.4 Série 4, dépôt de Colmoy avec addition de particules d'alumine (revêtement PI_28 et PI_33).....	167
V.2.5. Bilan des observations .....	170
V.3. Conclusion .....	171
Conclusion générale .....	174
Bibliographie.....	178
ANNEXES.....	184
Annexe 1 : Schémas de dissolution préférentielle du nickel et du chrome dans le sodium liquide. .....	184
Annexe 2 : Choix des matériaux CES - diagrammes d'Ashby. ....	186
Annexe 3 : Paramètres variables de rechargement PTA.....	189
Annexe 4 : Paramètres de projection plasma. ....	190
Annexe 5 : Calcul du degré de difficulté de fusion d'un matériau (DDF) .....	191
Annexe 6 : Caractéristiques principales d'un dépôt de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> – Ni par D-Gun [74].....	193
Annexe 7 : Pointés de composition des dépôts PTA .....	194
Stellite 6 à 200°C .....	194



Stellite 6 à 400°C .....	195
Colmonoy à 400°C .....	196
Nucalloy 453 à 400 °C.....	197
Annexe 8 : Données profilométriques .....	198
PI_22 à 200°C.....	198
PI_26 à 400°C.....	199
Annexe 9 : Analyses X des surfaces usées.....	200
PI_19 en coupe – différenciation entre dépôt et beurrage d’acier inoxydable .....	200
Pion 1 (PI_19) – adhésion et arrachement d’une partie du dépôt.....	201
PI_22 surface usée – zones d’arrachement plus petites que pour PI_19 .....	203
Pion 3 (PI_22) – surface du pion avec débris de petites tailles mixés.....	205
PI_26 surface usée – large beurrage de 316L sur la surface .....	209
PI_28 en coupe – arrachement d’une particule et débris adhérents mixés .....	211
PI_28 surface usée –détérioration localisée et beurrage d’acier de faible épaisseur .....	213
Pion 8 (PI_28) – surface lisse incrustée de particules d’alumine .....	214



## Table des illustrations

Figure 1 : Les différentes générations de réacteurs nucléaires [1] .....	24
Figure 2 : Schéma de principe d'un réacteur nucléaire à neutrons rapides à caloporteur sodium [2] ; les zones de contact présentées ci-après sont entourées en rouge. ....	30
Figure 3 : Structure du cœur d'un réacteur type Superphénix (source CEA). ....	34
Figure 4 : Schéma des contacts de l'assemblage chandelle de sommier (d'après [11]) - zones de contact étudiées représentées en rouge. ....	35
Figure 5 : Déflexion de l'assemblage combustible induite par les différences de température [5]. ....	36
Figure 6 : Schéma de principe des contacts de l'appui platelage sur cuve - zones de contact représentés en rouge. ....	38
Figure 7 : Pompe primaire – Schéma de principe des zones d'étanchéité en partie basse. ....	39
Figure 8 : Dispositif d'étanchéité au niveau de la traversée du redan par l'échangeur Intermédiaire	41
Figure 9 : Microstructure du Stellite 6 coulé (gauche) [10] et mis en forme sous forme de revêtement réalisé par par plasma d'arc transféré PTA (droite). ....	44
Figure 10 : Auto-soudure de l'acier inoxydable 304 en fonction du temps de séjour et de la température [28]. ....	47
Figure 11 : Dispositifs tribologiques type pion-disque (gauche) et plan-plan (droite) sous flux de sodium liquide [11]. ....	49
Figure 12 : Comparaison des profondeurs de pénétration lors du test tribologique pion-disque acier-revêtement [11]. ....	50
Figure 13 : Comparaison des taux d'usure lors du test pion-disque revêtement-revêtement [11]. ....	50
Figure 14 : Evolution du coefficient de frottement de $Cr_3C_2$ en fonction de l'environnement [11]. ....	51
Figure 15 : Comparaison des efforts tangentiels par rapport aux efforts normaux appliqués sur différents revêtements [11]. ....	52
Figure 16 : Effet de l'irradiation sur les matériaux en milieux nucléaire d'après C. Lemaignan [34]. ....	52
Figure 17 : Dispositif de test d'usure et de frottement présenté dans le rapport EPRI [37]. ....	54
Figure 18 : Schéma de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc transféré [42]. ....	56
Figure 19: Schéma en coupe du procédé D-Gun [43]. ....	57
Figure 20 : Schéma du procédé de projection dynamique à froid (Cold Spray) [47]. ....	59
Figure 21 : Principe du procédé de projection plasma [51]. ....	61
Figure 22 : Traitement d'une suspension dans un jet de plasma Particules synthétisées par voie chimique (a) et par broyage (b) [53]. ....	62
Figure 23 : Schéma d'une torche plasma F4 (Oerlikon Metco). ....	63
Figure 24 : Schéma de principe de la torche TriplexPro-200, (a) coupe (b) face (Oerlikon Metco). ....	64
Figure 25 : Distribution granulométrique en volume du Nucalloy 453. ....	72

Figure 26 : Micrographie de la poudre de Nucalloy 453. ....	72
Figure 27 : Distribution granulométrique du Colmonoy 52H. ....	73
Figure 28 : Micrographie des particules de Colmonoy 52. ....	73
Figure 29 : Observation MEB (a) et diagramme de diffraction des rayons X (b) de la poudre d'alumine AKP30 [50]. ....	74
Figure 30 : Dispositif de mécanofusion : schéma de principe d'après [60] et photo du dispositif réel. ....	75
Figure 31 : Poudre de Nucalloy 453 + 5% massique d'alumine AKP30. A : Coupe au microscope optique ; B : Observation MEB en coupe ; C : Vue globale d'une particule métallique recouverte d'alumine (image MEB) ; D : Zoom sur la surface d'une particule recouverte. ....	76
Figure 32 : Photo du banc de rechargement PTA. ....	78
Figure 33 : Schéma des trajectoires de rechargement en vue de dessus. ....	79
Figure 34 : Traitement thermique de détensionnement. ....	79
Figure 35 : Schéma de l'installation de projection plasma. ....	80
Figure 36 : Schéma du dispositif de test tribologique en température sous atmosphère inerte. ....	85
Figure 37 : Schéma du contact plan-plan rotatif. ....	85
Figure 38 : Micrographie optique du dépôt de Nucalloy 453 (N1) : A- Vue d'ensemble et B- Interface substrat- dépôt. ....	89
Figure 39 : Micrographie optique du dépôt de Nucalloy 453. ....	89
Figure 40 : Observation MEB en coupe (BSE) du dépôt Nucalloy 453. ....	90
Figure 41 : Observation MEB (SE) du dépôt Nucalloy en coupe avec pointés EDS de composition ....	90
Figure 42 : Micrographie optique de l'interface substrat dépôt après attaque chimique. ....	91
Figure 43: Filiation de dureté (perpendiculaire à l'interface dépôt-substrat) ....	91
Figure 44 : Profil de composition à l'interface (ZFD : Zone de Forte Diffusion) et observation MEB de la zone correspondante. ....	92
Figure 45 : Cliché du dépôt de Nucalloy + 12% pds d' « alumine micrométrique ». ....	93
Figure 46 : Observation optique de l'interface substrat dépôt. ....	93
Figure 47 : Micrographie optique d'une zone refondue. ....	94
Figure 48 : Filiation de dureté (perpendiculaire à l'interface dépôt-substrat). ....	94
Figure 49 : Clichés MEB de la surface du dépôt (revêtement N3). ....	95
Figure 50 : Micrographie optique de l'alumine piégée au pied d'un cordon (revêtement N3). ....	95
Figure 51 : Cartographie X d'une inclusion au pied de cordon. ....	96
Figure 52 : Observation optique du dépôt de Nucalloy + 10% vol alumine micrométrique - formation de nodules ....	97

Figure 53 : Micrographie optique des inclusions d'alumine en bord de nodule (A) et micro-indentations dans le dépôt et dans les zones d'inclusions (B).....	97
Figure 54 : Observation optique des dépôts de Nucalloy +2%vol d' »Alumine micrométrique » (A- dépôt N8 ; B- dépôt N9). .....	98
Figure 55 : Filiation de dureté (perpendiculaire à l'interface dépôt-substrat). .....	99
Figure 56 : Micrographie optique et observation MEB avec pointés EDS de la composition d'une inclusion d'alumine. ....	99
Figure 57 : Micrographie optique de dépôts de Nucalloy +2%vol d' »alumine sub-micrométrique » ; revêtements N11 (a), N12 (b) et N13 (c).....	101
Figure 58: A et B- Micrographies optiques de l'interface substrat-dépôt ; C et D- Micrographies optiques à plus fort grossissement sur les porosités ramifiées. ....	101
Figure 59 : Observation MEB d'une zone d'inclusion d'alumine et pointés EDS de composition (revêtement N11).....	102
Figure 60 : Observation MEB de l'interface substrat-dépôt (revêtement N16).....	103
Figure 61: Cartographie X en bord gauche de cordon - présence de pores avec inclusions d'alumine (cerclés en rouge) (revêtement N16). ....	103
Figure 62 : Schéma des mouvements de convection dans le bain métallique pendant le rechargement PTA (adapté de [61]).....	104
Figure 63 : Rechargement PTA avec mélange de poudre Nucalloy + 5%vol d' »Alumine sub-micrométrique » préparé par mécanofusion.....	105
Figure 64 : Observation MEB des morphologies d'un revêtement de Nucalloy seul (A) et d'un revêtement de Nucalloy + 20%vol d' »alumine micrométrique » (B).....	106
Figure 65: Micro-duretés moyennes des rechargements Stellites 6, Nucalloy 453 et Nucalloy-Alumine. ....	106
Figure 66 : Diffractogramme de la poudre de Nucalloy 453, du rechargement de Nucalloy et des rechargements N8 et N16. ....	107
Figure 67 : Coefficients de frottement des revêtements de Nucalloy et de Stellite et des revêtements composites Nucalloy-Alumine.....	108
Figure 68 : Taux d'usure des revêtements de Nucalloy et de Stellite et des revêtements composites Nucalloy-Alumine. ....	108
Figure 69 : A- Schéma du mécanisme d'usure adhésive [63]; B-Courbe du coefficient de frottement ; C et D- Observation MEB des sillons d'usure du revêtement Nucalloy 453. ....	109
Figure 70 : A et C- Schéma des mécanismes d'usure [63] ; B- Courbe du coefficient de frottement ; D et E- Observations MEB des sillons d'usure des revêtements composites.....	110
Figure 71 : A- Micrographie optique en coupe du dépôt obtenu avec un mélange de poudre de Nucalloy/alumine préparés par mécanofusion ; B- Observation MEB de la microstructure du dépôt. ....	116



Figure 72 : Images de particules d'acier recouvertes d'alumine par mécanofusion collectées en vol et images des splats correspondant collectés sur le substrat [67].....	117
Figure 73 : Faciès de rupture des dépôts Nucalloy/alumine réalisés avec une poudre préparée par mécanofusion.....	118
Figure 74 : Micrographies optique en coupe des dépôts PI_02 (A), PI_03 (B) et PI_04 (C) après attaque chimique.....	119
Figure 75 : Micrographie optique en coupe du dépôt PI_03 montrant la présence de pores et de particules infondues (optique x500). .....	120
Figure 76 : A : Observation MEB du dépôt PI_04; éléments représentatifs de la microstructure ; B : Observation MEB d'une zone riche en phases dures avec des dendrites de différentes tailles à différents endroits de la lamelle. ....	120
Figure 77 : Observation MEB (SE) du dépôt PI_02- avec pointés EDS de composition.....	121
Figure 78 : A- Observation du jet plasma seul ; B- Jet plasma avec ajout de suspension ; C- Jet de suspension avec éclairage arrière ; D- Superposition des images A et C pour apprécier la fragmentation du jet de suspension. ....	124
Figure 79 : Micrographies optique des dépôts PI_10, PI_12, PI_15 et PI_17 avec des particules métalliques non ou incomplètement fondues et des inclusions d'alumine .....	125
Figure 80 : Cartographie X de l'aluminium pour les dépôts PI_12, PI_14 et PI_16; L'alumine est présente autour des grains de Colmonoy sous forme d'agglomérats.....	126
Figure 81 : Pistolet de projection à froid IMPACT INNOVATION GMBH. ....	128
Figure 82 : variation des vitesses des particules en fonction de leur diamètre.....	130
Figure 83 : Tableau comparatif des compositions des deux poudres de NiCrAlY et courbes de transition ductile-fragile de matériaux similaires. ....	132
Figure 84 : Courbes de charge-décharge lors des tests de nano indentation sur les poudres de NiCrAlY 1 et 2 [48] et sur la poudre de Colmonoy 52H. ....	134
Figure 85 : Observation de l'injection de suspension par ombroscopie dans les conditions plasma Argon-Azote.....	136
Figure 86 : Micrographie optique en coupe des dépôts PI_19 et PI_22; Etat de fusion amélioré par rapport à la première campagne de coprojection (section 3.2). ....	137
Figure 87 : Micrographie optique en coupe des dépôts PI_26, PI_28 et PI_33; les particules de grande tailles sont mieux étalées et fondues et la répartition de l'alumine est plus fine que sur la figure 16. ....	137
Figure 88 : Cartographie X de l'aluminium pour le dépôt PI_22; L'alumine est présente autour des grains de Colmonoy et répartie de manière homogène dans le dépôt. ....	138
Figure 89 : Clichés MEB de la surface du dépôt PI_33 ; observation de la morphologie des inclusions d'alumine.....	138
Figure 90 : Différence de masse des échantillons réalisés par PTA et de Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après un test de frottement à 200°C.....	143

Figure 91 : Différence de masse des échantillons réalisés par PTA et de l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après un test de à 400°C.....	144
Figure 92 : Volume positif moyen mesuré pour les échantillons réalisés par PTA et pour l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après le test de frottement à 200°C.....	145
Figure 93 : Volume positif moyen mesuré pour les échantillons réalisés par PTA et pour l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après le test de frottement à 400°C.....	146
Figure 94 : Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Stellite 6 après le tes de frottement à 200°C ; A- Vue d'ensemble ; B- Vue a plus fort grossissement. ....	147
Figure 95 : Observation MEB en coupe sous la trace d'usure de l'échantillon de Stellite 6 après le test de frottement à 200°C ; A- Vue d'ensemble ; B- Zoom sur l'interface 316L étalé/dépôt.....	148
Figure 96 : A- Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Stellite 6 après le test de frottement à 400°C ; B- Zoom de l'observation A sur la zone (2) non affectée ; C- zone de beurrage ; D- zone d'arrachement avec déformation plastique. ....	149
Figure 97 : A et B-Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Colmonoy 52 après frottement à 200°C ; C-, zone d'étalement d'acier ; D- Zoom de l'observation C sur l'interface 316L/dépôt.....	150
Figure 98 : A –Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Colmonoy 52 après le test de frottement à 400°C, vue d'ensemble ; B-, zone de débris d'usure. ....	150
Figure 99 : Observation MEB en coupe sous la trace d'usure de l'échantillon de Colmonoy 52 après le test de frottement à 400°C ; A-Zone d'étalement adhérent ; B- Zone de décohésion de l'acier étalé ; C et D- Vue d'ensemble des zones de fissuration. ....	151
Figure 100 : A et B-Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy 453 après le test de frottement à 200°C ; C-, zone d'étalement d'acier ; D- Zoom de l'observation C sur l'interface 316L/dépôt.....	152
Figure 101 : Observations MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy 453 après le test de frottement à 400°C ; A- Zone de fort étalement ; B- Zone d'arrachement ; C- Zone de ré étalement de débris de dépôt en milieu de trace d'usure ; D- Zone de ré étalement de débris de dépôt en bordure de trace.....	153
Figure 102 : Observations MEB en coupe sous la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy 453 après le test de frottement à 400°C ; A- Zone d'arrachement plastique ; B- Zone d'étalement d'acier.....	153
Figure 103 : A et B-Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy/alumine par plasma après le test de frottement à 200°C ; C-, zone d'étalement d'acier adhérent ; D- zone d'étalement peu cohésif.....	154
Figure 104 : Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy/alumine réalisé par plasma après le test de frottement à 400°C ; A Vue d'ensemble ; B- Observation a plus fort grossissement ; C- zone d'étalement d'acier en décohésion ; D-, zone d'étalement cohésif. ....	155
Figure 105 : Différence de masse des échantillons Colmonoy/alumine avant et après les tests de frottement à 200°C.....	157



Figure 106 : Différence de masse des échantillons plasma Colmonoy/alumine avant et après le test de frottement à 400°C.....	158
Figure 107 : Volume positif moyen mesuré pour les échantillons plasma Colmonoy/alumine après le test de frottement à 200°C.....	159
Figure 108 : Volume positif moyen mesuré pour les échantillons Colmonoy/alumine réalisés par projection après le test de frottement à 400°C. ....	160
Figure 109 : A – Observation MEB en coupe du dépôt PI_19 dans la trace d’usure après frottement à 200°C ; B – Observation en coupe du beurrage d’acier inoxydable sur la surface du dépôt PI_19 ; arrachement d’une partie du dépôt.....	162
Figure 110 : A – Observation MEB de la surface usée de l’échantillon PI_19 après le test de frottement à 200°C ; Zones de larges bandes de 316L et arrachement de dépôt ; B – Zoom sur la zone d’arrachement.....	163
Figure 111 : A – Observation MEB de la surface du pion en 316L après le test de frottement à 200°C ; partie du dépôt incrustée dans le pion ; B – Surface de la zone arrachée ; la surface des particules lisse est observable. ....	163
Figure 112 : Observation optique en surface de l’échantillon PI_19 après le test de frottement à 400°C ; A- Vue d’ensemble des zones d’arrachement ; B- Observation à plus fort grossissement. ....	164
Figure 113 : A – Surface usée du dépôt PI_22 ; Les zones d’arrachement sont de petites tailles et réparties sur toute la largeur de la trace ; B – Trace d’usure du dépôt PI_22 en coupe ; les zones d’arrachement sont limitées à la surface.....	164
Figure 114 : Observation MEB de particules d’alumine incrustées à la surface du pion 316L après le test de frottement à 200°C.....	165
Figure 115 : Observation optique en surface de l’échantillon PI_22 après le test de frottement à 400°C ; A- Vue d’ensemble des zones d’arrachement ; B- Observation à plus fort grossissement. ....	165
Figure 116 : Observation MEB en coupe du « beurrage » de l’acier inoxydable 316L sur la surface du dépôt PI_26 après le test de frottement à 200°C ; l’interface créée est nette et sans fissuration ; B – Observation MEB en surface des bandes de 316L étalées sur la surface du dépôt ; C- Observation MEB en coupe d’une zone d’arrachement du dépôt PI_26 après le test de frottement à 200°C .....	166
Figure 117 : A – Observation MEB en coupe du dépôt PI_28 après le test de frottement à 200°C : adhésion de débris d’usure ; B – Zoom sur l’interface débris-dépôt.....	167
Figure 118 : A- Observation MEB du pion 316L après test de frottement avec l’échantillon PI_28 à 200°C, vue d’ensemble ; B- Observation MEB de la surface du pion 316L avec un plus fort grossissement, présence de particules d’alumine incrustées en surface. ....	168
Figure 119 : Observation MEB en surface du « beurrage » de l’acier inoxydable 316L sur la surface du dépôt PI_33 après le test de frottement à 200°C, A- Vue d’ensemble ; B- Vue à plus fort grossissement ; C- Observation MEB en coupe du « beurrage » de l’acier inoxydable 316L sur la surface du dépôt PI_33 après le test de frottement à 200°C, beurrage peu adhérent. ....	168
Figure 120 : Observation MEB comparative des dépôts PI_26 et PI_33 en surface et en coupe après le test d’usure à 400°C. ....	169



## Table des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physiques du sodium à 400 °C et de l'eau à 20 °C [7]–[9] .....	32
Tableau 2 : Hiérarchisation des contraintes auxquelles est soumis un revêtement protecteur pour l'application des chandelles de sommier. ....	37
Tableau 3 : Caractéristiques générales du matériau (revêtement) et du procédé pour l'utilisation du revêtement en environnement primaire sodium. ....	42
Tableau 4 : Composition chimique du Stellite 6 [10]. ....	42
Tableau 5 : Principales propriétés mécaniques et thermiques du Stellite 6 [10]. ....	43
Tableau 6 : Rôle des éléments d'alliage [12]. ....	43
Tableau 7 : Etapes de la corrosion généralisée d'un acier austénitique sous sodium liquide [18]. ....	45
Tableau 8 : Paramètres du test pion-disque acier inoxydable-revêtement sous sodium [11]. ....	49
Tableau 9 : Paramètres du test tribologique influencé par l'environnement [11]. ....	51
Tableau 10 : Conditions expérimentales du test d'usure du rapport EPRI [37]. ....	55
Tableau 11 : Résultats comparatifs des différents revêtements testés dans le rapport EPRI; évaluation en fonction des pertes de masse, des profondeurs de pénétrations et des coefficients de frottement [37]. ....	55
Tableau 12 : Comparaisons de la projection plasma et du rechargement PTA. ....	65
Tableau 13 : Critères de sélection utilisés dans le logiciel Granta CES. ....	69
Tableau 14 : Composition (% massique) des poudres de Nucalloy 453, Colmonoy 52 et Stellites 6. ....	71
Tableau 15 : Tailles caractéristiques des particules de Nucalloy. ....	72
Tableau 16 : Taille caractéristiques des particules de Colmonoy. ....	73
Tableau 17 : Paramètres utilisés pour le mélange par mécanofusion (d'après [60]) .....	76
Tableau 18 : Paramètres de rechargement constants. ....	78
Tableau 19 : Paramètres de l'essai pion-disque. ....	83
Tableau 20 : Paramètres des essais tribologiques .....	85
Tableau 21 : Paramètres de rechargement du Nucalloy 453. ....	88
Tableau 22 : Composition des différentes phases obtenu par pointés EDS. ....	90
Tableau 23 : Composition des différentes phases en % massique données par EDS (Figure 56). ....	100
Tableau 24 : Composition des différentes phases (revêtement N11) par EDS. ....	102
Tableau 25 : Paramètres de projection plasma utilisés pour la poudre Nucalloy/alumine obtenue par mécanofusion. ....	115
Tableau 26 : Principales propriétés d'un dépôt de Nucalloy/alumine réalisé avec une poudre préparée par mécanofusion. ....	117
Tableau 27 : Composition des différentes phases analysées par EDS. ....	121

Tableau 28 : Microdureté et porosité des échantillons PI_02, PI_03 et PI_04. ....	122
Tableau 29 : Contraintes à la rupture des dépôts de Colmonoy; valeurs minimales d'adhérence (rupture de la colle).....	122
Tableau 30 : Taux d'alumine présent dans les dépôts PI_10 à PI_17 mesuré par fluorescence X.....	124
Tableau 31 : Microdureté, porosité et adhérence des échantillons PI_10 à PI_17. ....	127
Tableau 32 : Spécificités du pistolet IMPACT INNOVATION GMBH. ....	129
Tableau 33 : conditions de projection à froid. ....	129
Tableau 34 : Propriété des poudres et dépôts de NiCrAlY et Colmonoy 52. ....	132
Tableau 35 : Taux d'alumine dans les dépôts PI_19 à PI_33 par fluorescence X. ....	137
Tableau 36 : Microdureté, porosité ouverte et adhérence des dépôts PI_19 à PI_23. ....	139
Tableau 37 : Principaux paramètres de surface des échantillons réalisés par PTA et de l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après le test de frottement à 200°C.....	145
Tableau 38 : Principaux paramètres de surface des échantillons réalisés par PTA et de l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après le test de frottement à 400°C.....	147
Tableau 39 : Principaux paramètres de surface des échantillons Colmonoy/alumine réalisés par projection plasma après le test de frottement à 200°C. ....	159
Tableau 40 : Principaux paramètres de surface des échantillons Colmonoy/alumine après le test de frottement à 400°C.....	160
Tableau 41 : Microdureté HV0.1 des dépôts PI_19, PI_22, PI_26 et PI_28 en surface et dans la trace d'usure.....	161
Tableau 42 : Modules d'élasticité des dépôts PI_19, PI_22, PI_26 et PI_28 mesurés en surface et dans la trace d'usure.....	161
Tableau 43 : Récapitulatif des observations faites après usure.....	170
Tableau 44 : Degré de difficulté de fusion de différents matériaux. ....	192





# Introduction générale

---



## Introduction générale

La croissance du besoin en énergie mondiale et la nécessité de développer des sources d'énergie durable avec de faibles émissions de CO<sub>2</sub> sont des défis sociétaux majeurs. Une des réponses potentielles est la génération IV de réacteurs nucléaires pour la fabrication d'électricité. En l'an 2000 et sur proposition des États-Unis, a été créé le Forum génération IV regroupant l'Argentine, l'Afrique du Sud, le Brésil, le Canada, la Chine, la Corée du Sud, les États-Unis, la Fédération de Russie, la France, le Japon, la République de Corée, le Royaume-Uni, la Suisse et l'Union Européenne. Il a pour objectif la mise en place d'une coopération internationale dans le cadre du développement des systèmes nucléaires de nouvelle génération. Six concepts de réacteurs nucléaires ont été sélectionnés. La France a concentré ses efforts de recherche sur deux de ces technologies : les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (filière de référence) et les réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz (option à plus long terme). Ces centrales sont en rupture technologique avec les réacteurs des générations précédentes ; elles peuvent néanmoins bénéficier des retours d'expérience des installations telles que Phénix, Superphénix et l'EPR [1].

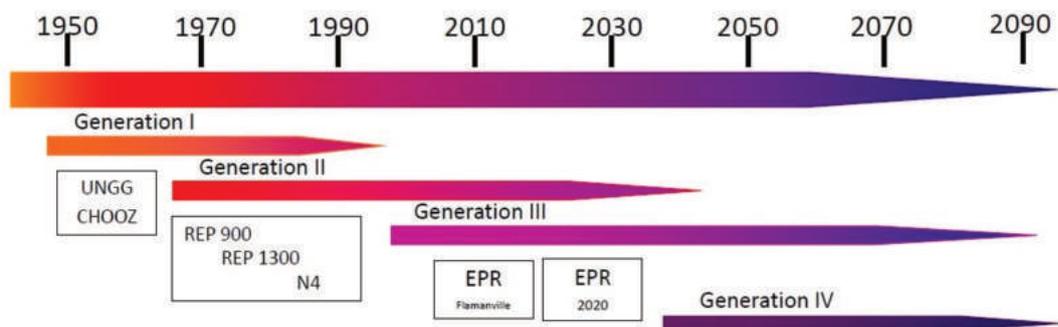


Figure 1 : Les différentes générations de réacteurs nucléaires [1]

Ces nouveaux réacteurs font appel à des concepts de fabrication et d'utilisation ambitieux. En effet, ils doivent :

- présenter une sûreté renforcée,
- être durables c'est-à-dire économes en ressources naturelles et respectueux de l'environnement en minimisant la production de déchets en termes de radio-toxicité à long terme,
- être économiquement compétitifs par rapport aux autres sources d'énergie,
- être résistants vis-à-vis des risques de prolifération (gestion du plutonium) et être résistants aux agressions externes [2].

Le projet ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) est à but démonstratif en cherchant à remplir ce cahier des charges pour un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium

Les études de sa conception ont débuté en 2010 et la phase d'étude doit s'étendre jusqu'en 2019. ASTRID est un réacteur de 600 MW qui sera raccordé au réseau ; son rôle est de démontrer que les options techniques retenues sont extrapolables à une filière de réacteurs de production d'électricité, grâce à des progrès sur l'opérabilité du réacteur. En exploitation commerciale, un réacteur du futur devra être disponible pour produire de l'énergie au moins 90 % du temps [2].

Dans ce type de réacteur nucléaire, l'acier inoxydable est utilisé pour des composants structuraux. Il présente une bonne tenue à la corrosion mais est sujet à l'usure et au grippage dans les zones de

frottement. Pour améliorer son comportement à l'usure dans les zones de contact, un revêtement à base de cobalt, le Stellite 6, est déposé par plasma d'arc transféré (PTA) sur le composant en acier inoxydable. Cet alliage est utilisé historiquement dans ces zones sensibles pour sa bonne résistance à l'usure et sa résistance à la corrosion sur une large plage de température.

Le principal constituant de cet alliage, le cobalt, présente comme inconvénient majeur pour les applications nucléaires de s'activer sous flux neutronique. Ce matériau étant situé dans des zones de contact (circuit primaire du réacteur) où des dégradations dans le temps s'opèrent, les débris d'usure peuvent être potentiellement disséminés dans les autres zones du réacteur par le biais du système de refroidissement.

Aussi, dans une optique de réduction des déchets nucléaire et pour faciliter les opérations de démantèlement, ce matériau de revêtement est amené à être remplacé.

Cette étude se place donc dans ce contexte de remplacement d'un revêtement d'alliage à base cobalt déposé comme matériau anti usure sur des pièces en acier inoxydables utilisées dans différents éléments du réacteur.

Ce manuscrit présente la méthodologie de nos travaux et leurs principaux résultats. Il est divisé en 5 chapitres :

- Le premier est consacré à une revue bibliographique sur les études menées depuis les années 60 sur les matériaux candidats potentiels au remplacement de Stellite essentiellement des alliages à base nickel ou base fer. Le cahier des charges faisant état des sollicitations et des besoins des applications que nous avons considérées dans notre étude est également présenté.
- Le deuxième chapitre présente la stratégie de notre étude. Elle consiste à intégrer des particules d'alumine dans une matrice métallique pour réaliser des revêtements composites métal/céramique, afin de tenter de répondre au cahier des charges des applications. Nous exposons successivement le choix des matériaux pour la matrice métallique et la céramique, les procédés utilisés pour réaliser les revêtements composites et les moyens mis en œuvre pour caractériser ces revêtements.
- Le troisième chapitre présente les dépôts métalliques et les dépôts composites réalisés par Plasma d'Arc transféré (PTA). Il met en évidence les difficultés d'intégration de l'alumine dans une matrice métallique par cette technique de dépôt et l'intérêt de la coprojection plasma de poudre et de suspension pour y parvenir.
- Le quatrième chapitre est consacré à la réalisation de dépôts composites par projection plasma et par Cold Spray. Les dépôts réalisés à partir d'un mélange de poudre préparée par mécanofusion ainsi que ceux réalisés par coprojection plasma de poudre métallique et de suspension d'alumine sont comparés et analysés. Des revêtements avec différentes microstructures et propriétés ont été obtenus en faisant varier les paramètres de projection.
- Enfin, le dernier chapitre propose une étude comparative du comportement tribologique des revêtements obtenus par PTA et projection plasma. Les résultats de tests tribologiques, en condition proche des conditions de fonctionnement réelles, permettent de mettre en évidence les différences de comportement des revêtements et d'évaluer les améliorations apportées par l'ajout d'alumine. Les principaux résultats de cette étude ainsi que les perspectives envisagées sont résumés dans la conclusion générale qui clôture ce manuscrit.



# Chapitre 1 : Position du problème et étude bibliographique

---



## Chapitre I. Position du problème et étude bibliographique

---

Le contexte de l'étude, exposé dans ce premier chapitre, concerne le remplacement des Stellites pour les réacteurs refroidis au sodium de génération 4. Nous présentons d'abord leur principe de fonctionnement et leurs caractéristiques. Puis nous détaillerons le cahier des charges des applications potentielles pour des revêtements alternatifs aux revêtements de Stellites. Enfin nous concluons ce chapitre par une étude bibliographique des matériaux déjà testés comme matériaux de remplacement des Stellites et des techniques de revêtement utilisées.

### I.1. Le réacteur refroidi au sodium

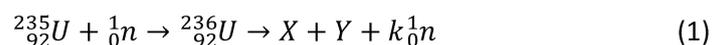
#### I.1.1. Principe de fonctionnement

##### I.1.1.1 Réaction de fission nucléaire

La fission nucléaire est le phénomène de division d'un atome lourd (généralement uranium ou plutonium) en plusieurs atomes plus légers appelés nucléides. Cette séparation s'accompagne de l'émission de neutrons et d'une production d'énergie thermique (de l'ordre de 200 MeV par fission). Ce phénomène peut être spontané (désintégration naturelle sans absorption préalable d'un corpuscule) ou induit. Le premier cas ne survient que pour les noyaux lourds dont l'énergie de liaison par nucléon est plus faible que celle des noyaux moins lourds formés lors de la fission.

La fission induite qui a lieu dans les réacteurs nucléaires se produit quand un noyau lourd capture une particule élémentaire (généralement un neutron) et se désintègre en plusieurs fragments. La réaction la plus connue est celle de la fission de l'uranium 235 mais il est possible de fissionner d'autres noyaux comme l'uranium-233, l'uranium-235, le plutonium-239 et le plutonium-241.

L'équation de la réaction de fission est la suivante pour l'uranium 235



Où X et Y sont des produits de fission, noyaux moyennement lourds et généralement radioactifs.

Cette réaction engendre un dégagement de chaleur et plusieurs neutrons qui à leur tour provoquent la fission d'autres noyaux : une réaction en chaîne s'initie. Au sein d'un réacteur nucléaire, elle est contrôlée par la présence d'absorbeurs de neutrons soit sous forme métallique soit sous forme de composés (exemples : acier hautement boré, carbure de bore). Ces absorbeurs limitent le nombre de neutrons pouvant provoquer une fission et évitent un emballement de la réaction [3].

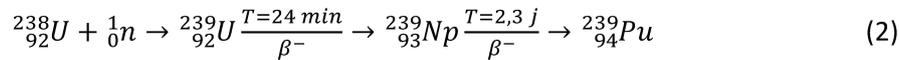
##### I.1.1.2 Neutrons lents et neutrons rapides

Les réacteurs à eau utilisent la fission par *neutrons lents* qui sont des neutrons ralentis par une série de collisions sur des noyaux. Une fois le noyau fissionné, les neutrons expulsés sont ralentis par collisions dans l'eau qui ne peut pas les absorber. Ils possèdent alors une énergie de l'ordre de l'électronvolt ; leur grande section efficace, autrement dit la forte probabilité de fissionner un nouveau noyau, leur permet de fissionner quelques noyaux d'uranium 235 et d'entretenir la réaction.

Les *neutrons rapides* ne sont pas ralentis par collision. Ils possèdent une énergie généralement comprise entre 0,1 et 3 MeV et ont donc la capacité de fissionner un plus grand nombre de noyaux.

Le plus grand avantage des neutrons rapides par rapport aux neutrons lents est le phénomène de surgénération [3] : il est en effet possible de produire davantage de noyaux fissiles qu'il n'en est consommé, en transformant de l'uranium-238 en plutonium-239.

Par capture d'un neutron, un noyau d'uranium 238 peut donner un noyau de plutonium 239 par la réaction suivante [4] :



où Np est le neptunium un élément synthétique qui ne possède aucun isotope stable et T représente la demi vie des deux éléments U et Np, 24 minutes et 2,3 jours respectivement.

Dans le cœur du réacteur à neutrons rapides, on forme donc du plutonium 239 à partir de l'uranium 238.

Dans la pratique, le cœur (zone fissile) est constitué d'un combustible mixte (plutonium + uranium naturel) enrichi à environ 20 % en plutonium. La couverture est réalisée en uranium appauvri. Le cœur est très concentré et les fuites de neutrons vers l'extérieur sont relativement importantes. Ces neutrons sont partiellement récupérés par la couverture qui entoure le cœur et qui contient de l'uranium 238, principale source de formation du plutonium 239.

Le plutonium créé dans le cœur est en grande partie brûlé sur place et le gain de régénération (excédent de plutonium formé rapporté à une fission dans le réacteur) interne est négatif. Au contraire, celui créé dans la couverture est en grande partie récupéré lors du retraitement du combustible : le gain de régénération externe est positif.

Au total, le gain de régénération global est positif, si l'on a judicieusement disposé le combustible et la couverture.

Dans les réacteurs à neutrons rapides de la présente génération, le combustible est utilisé sous forme d'oxydes mixtes de plutonium et d'uranium placés dans une gaine d'acier austénitique ; il est refroidi par du sodium liquide ; la couverture est également composée d'aiguilles d'oxyde d'uranium, gainées d'acier austénitique. Dans ces conditions, le gain de régénération est compris entre 0,10 et 0,20 pour les réacteurs de la taille de Phénix ou de Superphénix.

Un nouveau concept (appelé cœur hétérogène) consiste à placer dans le cœur des zones de matière fertile (oxyde d'uranium appauvri) disposées soit radialement, soit axialement ; il devrait permettre d'atteindre un gain de régénération voisin de 0,4 grâce à une augmentation de l'enrichissement en plutonium du combustible fissile [4].

### I.1.1.3 Fonctionnement global d'un réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium.

Le concept de réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (Sodium Fast reactor, en anglais et Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur sodium ; RNR-Na, en français) est un des six concepts retenus par le forum international Génération IV, une initiative du département de l'Énergie des États-Unis destinée à instaurer une coopération internationale dans le cadre du développement des systèmes nucléaires de nouvelle génération. L'effort de recherche en France porte prioritairement sur ce type de générateur.

Le schéma global de fonctionnement de ce type de réacteur est présenté sur la Figure 2. L'énergie calorifique produite par la réaction nucléaire est transmise à la boucle primaire de sodium dont la température s'élève de 380 °C à 560 °C.

Le sodium échange ensuite son énergie calorifique avec le circuit sodium secondaire. Les températures du sodium dans le circuit secondaire sont comprises entre 340 °C et 540 °C [5]. Finalement le circuit secondaire transmet son énergie au circuit de vapeur d'eau qui alimente une turbine pour produire l'électricité via un alternateur.

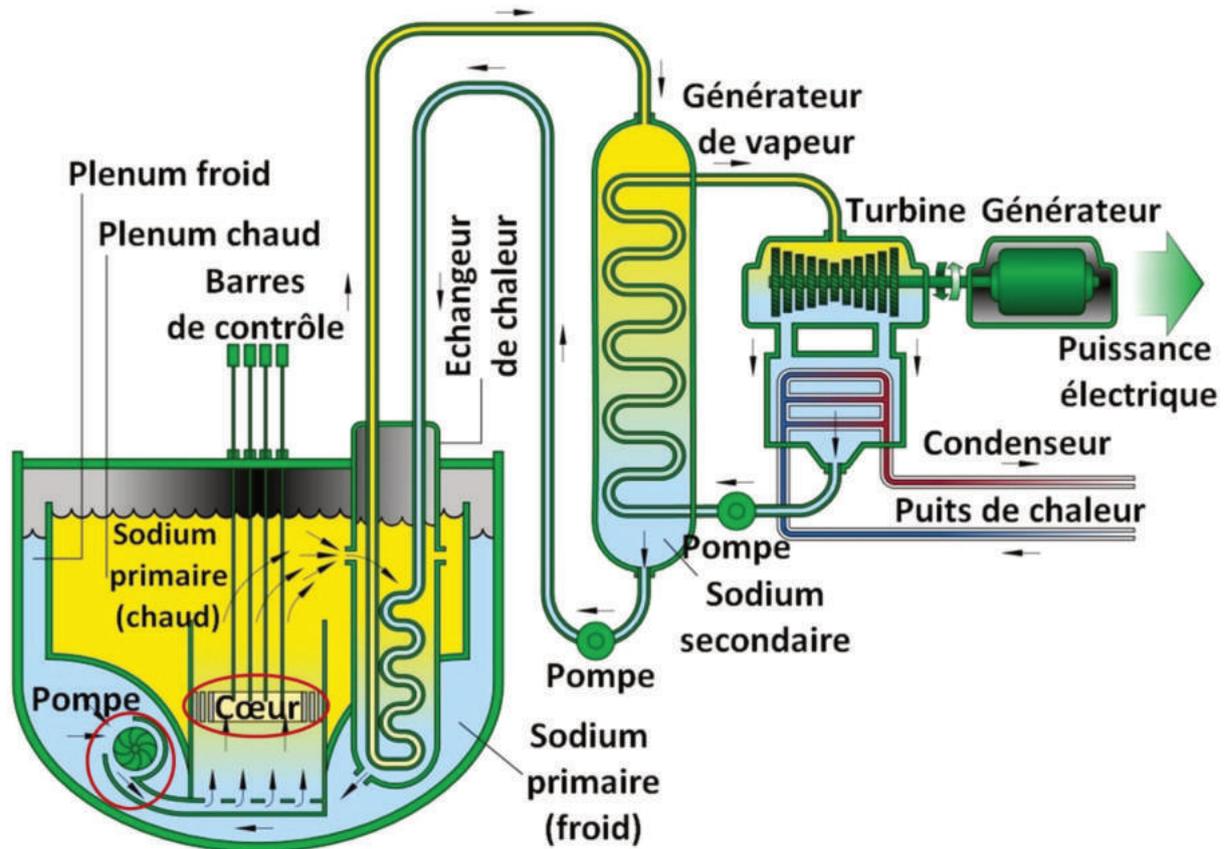


Figure 2 : Schéma de principe d'un réacteur nucléaire à neutrons rapides à caloporteur sodium [2] ; les zones de contact présentées ci-après sont entourées en rouge.

Un échangeur sodium-gaz [6] est proposé à la place de l'échangeur sodium-vapeur d'eau, le sodium étant réactif chimiquement avec l'eau. Ainsi, la chaleur du sodium du circuit secondaire est communiquée à de l'azote qui, sous pression, se détend dans les turbines pour les faire tourner et produire l'électricité.

### I.1.2. Le caloporteur sodium

Une des caractéristiques principales des SFR qui associent un cycle fermé permettant le recyclage de l'ensemble des actinides et la régénération du plutonium, est le fluide caloporteur : le sodium liquide. La technologie des neutrons rapides nécessite l'emploi d'un caloporteur non modérateur de neutrons ce qui exclut l'emploi de l'eau. Les autres critères pour un fluide caloporteur de cette filière sont [7] :

- une faible section efficace de capture neutronique,
- la capacité d'extraire une puissance thermique volumique élevée,
- un bon comportement face aux radiations, une corrosion réduite des circuits,
- une nocivité réduite voire nulle,
- une grande disponibilité industrielle et un faible coût.

Le sodium semble un bon candidat pour répondre à ces critères mais il nécessite des précautions particulières pour sa mise en œuvre.

### **I.1.2.1 Caractéristiques du sodium**

Le sodium fait partie des métaux alcalins avec le lithium (Li), le potassium (K), le rubidium (Rb), le césium (Cs) et le francium (Fr). À l'état naturel, le sodium occupe le sixième rang en termes d'abondance dans la croûte terrestre. Il existe uniquement sous la forme d'ion sodium (Na<sup>+</sup>) notamment sous forme de sels dans les océans (chlorure de sodium, bromure de sodium, iodure de sodium). Le sodium métal est obtenu à partir de l'électrolyse d'un bain de chlorure de sodium et de chlorure de calcium à 600 °C. Le chlorure de sodium provient du raffinement du sel marin pour obtenir un produit de grande pureté. Le chlore est récupéré à l'anode en graphite et le sodium est récupéré sous forme liquide à la cathode. Le chlorure de calcium est ajouté pour abaisser le point de fusion du bain électrolytique. Le sodium récupéré subit ensuite une série de purifications pour éliminer notamment le calcium (séparé par filtration à basse température). Pour l'industrie nucléaire, il est nécessaire de prendre un sodium de très grande qualité dit « sodium raffiné » ou « sodium de qualité nucléaire », notamment pour éviter l'activation des impuretés. Ce sodium possède en particulier une concentration en calcium inférieure à 2 p.p.m. (1 p.p.m. = 1 mg/kg), contre 300 à 400 p.p.m. pour du sodium standard, cela afin d'éviter des phénomènes de précipitation intempestifs lors de l'exploitation des installations [7].

Ses principales propriétés physiques sont regroupées dans le Tableau 1. Elles sont comparées à celles de l'eau.



Tableau 1 : Propriétés physiques du sodium à 400 °C et de l'eau à 20 °C [7]–[9].

Propriété physique	Eau 20°C	Sodium 400°C
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	998,29	856,2
Viscosité dynamique (10 <sup>-3</sup> Pa.s)	1,003	0,279
Tension superficielle (N/m)	0,073	0,167
Capacité thermique massique Cp (J/kg.K)	4182	1279
Conductivité thermique λ (W/m.K)	0,598	71,6
Résistivité électrique (Ω.m)	1,8x10 <sup>5</sup>	2,2x10 <sup>-7</sup>
Température de fusion à 1 atm (°C)	0	97,8
Température d'ébullition à 1 atm (°C)	100	881,4
Pression de vapeur saturante (mbar)	23,2	0,95 (427°C)

### I.1.2.2 Avantages et inconvénients du sodium

Le sodium de qualité nucléaire possède des qualités remarquables pour une utilisation en tant que caloporteur. En effet, l'état liquide s'étend sur une large plage de température (de 97,8°C à 883°C) ce qui permet son utilisation à pression atmosphérique ; il présente une très bonne conductivité thermique (environ 100 fois supérieure à celle de l'eau) et une faible tension de vapeur ce qui réduit la production d'aérosols. La masse volumique du sodium à 400 °C est voisine de celle de l'eau à 20 °C ce qui permet d'effectuer des simulations hydrauliques avec des maquettes en eau [7].

Néanmoins, le sodium métallique est un très fort réducteur. Son instabilité chimique est caractérisée par une inflammation spontanée au contact de l'air ou d'oxygène à partir de 130 °C et par une vive réaction exothermique produisant de la soude et de l'hydrogène au contact de l'eau. De plus, lorsqu'il contient de l'oxygène dissous, le sodium devient corrosif pour les aciers austénitiques et ferritiques. Il est donc nécessaire de le purifier en continu pour limiter cette corrosion (la teneur en oxygène [O] doit être maintenue en deçà de 5 ppm) d'autant plus qu'il n'est pas possible d'inspecter les structures par des méthodes optiques conventionnelles, le sodium liquide étant totalement opaque [7].

## I.2. Cahier des charges des applications

Les RNR-Na sont composés de nombreuses zones de contact/frottement qui nécessiteront des protections tribologiques (anti-usure, anti-grippage...)



Plus particulièrement, les zones de contact comme les chandelles de sommier, l'appui du platelage sur cuve (option platelage posé) ou les zones de contact pour étanchéité seront traités ; zones pour lesquelles des études/développement de solutions sont nécessaires. Les conditions de fonctionnement seront exposées ainsi que les moyens conventionnels pour y remédier.

### I.2.1. Définition du besoin

Certaines parties du réacteur sont exposées à des sollicitations extrêmes au point de vue mécanique, thermique et physicochimique. Principalement, il s'agit de zones de contact localisées joignant deux parties distinctes du réacteur. Une grande part de ces zones de contact concerne des structures en acier inoxydable austénitique. La nuance 316 L(N) suivant le code de construction RCC-MRx (X2CrNiMo17-12-2 à azote contrôlé appelé 316L(N) dans la suite du manuscrit) est le matériau de structure principal du bloc réacteur et des circuits, comprenant les structures, telles que le platelage, la cuve et les chandelles de sommier. Les détails des zones de contact considéré seront développés aux sections I.2.1.1, I.2.1.2 et I.2.1.3.

Cette nuance 316L(N) a été optimisée pour être utilisée à des températures proches de 550°C et en condition de fluage significatif. Elle se différencie des autres nuances de type 316L et 316LN par sa teneur en azote spécifiée, comprise entre 0,06% et 0,08%. Cette nuance ayant une dureté en surface de l'ordre de 200HV (dépendance selon le type de produits considérés) ne permet pas de s'affranchir d'une protection tribologique.

En effet, les zones de contact comme les chandelles ou l'appui platelage sur cuve (option platelage posé), ont besoin d'être protégées pour éviter des problèmes de grippage et des détériorations trop importantes durant le fonctionnement, ces pièces ne pouvant être remplacées durant toute la durée de vie de la centrale. La solution principale pour protéger ces zones de contact/frottement dans les RNR-Na est un dépôt épais d'un superalliage de base cobalt appelé Stellite. Il existe différentes nuances de cet alliage utilisé pour diverses applications. Les particularités de ce revêtement sont détaillées au paragraphe I.2.2.1.

Néanmoins, les zones de contact comme les chandelles ou l'appui platelage sur cuve, ont besoin d'être protégées pour éviter des problèmes de grippage et des détériorations trop importantes durant le fonctionnement, ces pièces ne pouvant être changées durant toute la durée de vie de la centrale. Le revêtement actuellement employé pour protéger ces zones de l'usure et de la corrosion est un dépôt épais d'un superalliage de base cobalt appelé Stellite. Il existe différentes nuances de cet alliage utilisé pour diverses applications. Les particularités de ce revêtement sont détaillées au paragraphe I.2.2.1. Les revêtements de Stellite sont utilisés depuis plus de 50 ans en milieu nucléaire et dans l'industrie pétrolière pour leurs propriétés mécaniques et tribologiques élevées et leur stabilité thermique et physicochimique [10]. En milieu nucléaire, le problème est que leur principal constituant, le cobalt s'active sous flux neutronique selon la réaction suivante :



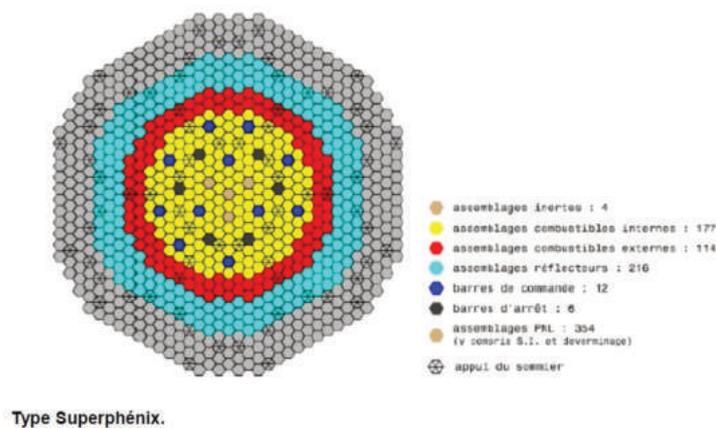
Ce radio-isotope qui a une demi-vie de 5,27 ans, est relâché et se dépose dans les parties froides des circuits de refroidissement et contamine les installations. Au moment du démantèlement de la centrale, de nombreuses parties du réacteur sont alors à traiter comme déchet radioactif.

Dans un souci d'amélioration du démantèlement et de respect de l'environnement, il a été décidé de chercher un remplaçant aux Stellites dans les zones sous flux et dans les zones de frottement d'où des produits de dégradation pourraient migrer vers des zones soumises au flux neutronique.

### I.2.1.1 Cas des chandelles de sommier

La structure mécanique du cœur d'un réacteur rapide refroidi au sodium est assez similaire à celle d'un réacteur thermique à eau. Des tubes d'environ 7mm de diamètre en acier inoxydable sont remplis d'un mélange d'uranium et de plutonium et soudés aux deux extrémités. Ces tubes sont utilisés comme aiguilles de combustible et sont groupées en paquets, les éléments combustibles. Un grand nombre de ces éléments constituent le cœur du réacteur [5]. Pour les réacteurs au sodium, un arrangement triangulaire de ces éléments a généralement été adopté et le cœur du réacteur présente une section hexagonale. La Figure 3 présente l'arrangement global du cœur du réacteur de Superphénix.

Les paquets sont maintenus verticalement par des paliers de contact aux géométries diverses ancrés dans la base de la cuve du réacteur (le sommier). Une schématisation de ces contacts est représentée sur la Figure 4.



Type Superphénix.

Figure 3 : Structure du cœur d'un réacteur type Superphénix (source CEA).



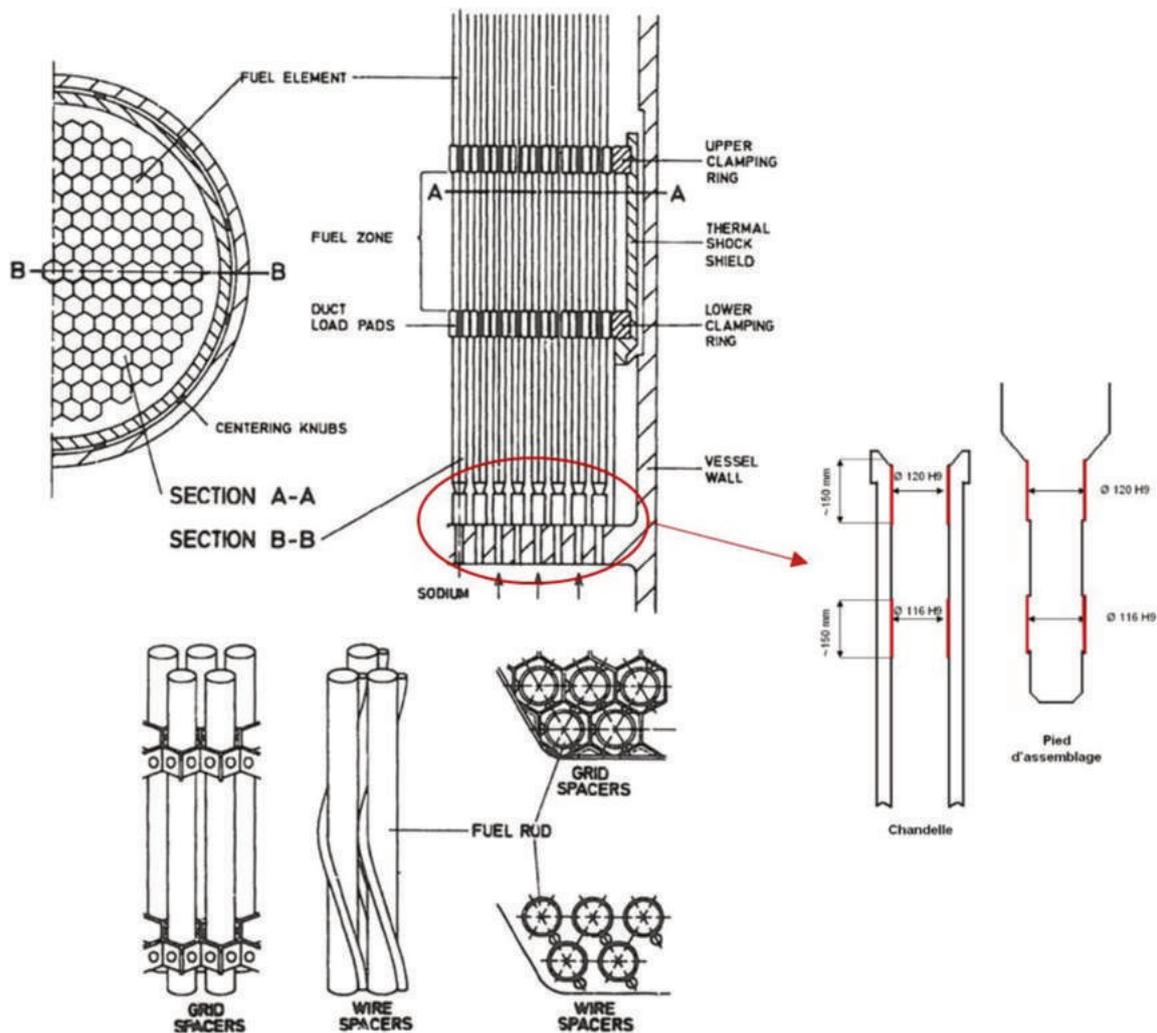


Figure 4 : Schéma des contacts de l'assemblage chandelle de sommier (d'après [11]) - zones de contact étudiées représentées en rouge.

Les chandelles sont des tubes encastrés dans le sommier, qui permettent le maintien, le positionnement et l'alimentation en sodium des assemblages du cœur. Cette partie est prévue pour ne subir aucune maintenance pendant la durée de vie du réacteur (60 ans). Le problème majeur rencontré avec ce type d'assemblage est l'extraction des assemblages de combustible lors des opérations de maintenance. Pendant son fonctionnement, l'assemblage subit des déformations induites par l'irradiation, les fortes températures et le cyclage thermique. Les assemblages sont alors mis en flexion par l'action des radiations et des différences de coefficient de dilatation (Figure 5) [5]. Les parties en contact sont mises sous pression et ont tendance à se souder entre elles aux plus fortes températures. Lors du changement d'un assemblage combustible, il faut alors exercer un effort important pour extraire les assemblages ce qui peut entraîner des dégradations au niveau du sommier. Il est donc nécessaire de protéger les parties où se produisent les contacts.

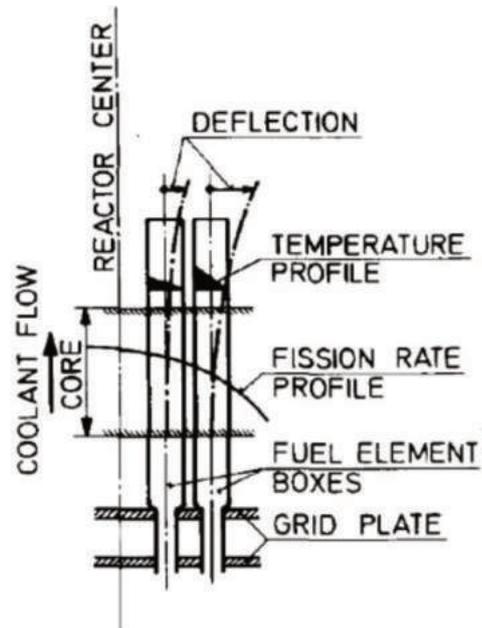


Figure 5 : Déflexion de l'assemblage combustible induite par les différences de température [5].

Les conditions que doit satisfaire le revêtement protecteur pour cette application sont répertoriées et hiérarchisées dans le Tableau 2.



Tableau 2 : Hiérarchisation des contraintes auxquelles est soumis un revêtement protecteur pour l'application des chandelles de sommier.

<b>Contraintes majeures</b>		
Revêtement <b>exempt de cobalt</b> résistant <b>mécaniquement, thermiquement et chimiquement</b> aux sollicitations du circuit primaire pendant <b>60 ans</b>		
Contraintes mécaniques	Contraintes thermiques	Contraintes physico-chimiques
Taux d' <b>usure minimal</b> et <b>coefficient de frottement</b> équivalents ou inférieurs à ceux du Stellite	Température de fonctionnement : <b>400 °C pendant 473 000 heures</b> Température <b>accidentelle</b> : <b>500 °C</b> (variation brusque)	Résistance à la <b>corrosion sous sodium à 400 °C</b> ([O] dissous < 5 ppm)
<b>Cycles de maintenance</b> : 100-200 cycles avec une vitesse d'extraction de 8 mm/s et un effort de 50 MPa sur environ 1 mètre (2x465 mm) à $T_{\text{maintenance}}$	$T_{\text{maintenance}}$ : 150-250 °C (variation de $\pm 10$ °C/h) pendant 52 000 heures	<b>Liaison métallurgique</b> substrat-dépôt exigée
<b>Autres contraintes</b>		
Contraintes mécaniques tribologiques et d'usure	Contraintes physico-chimiques	Contraintes de mise en œuvre
Niveau de <b>dureté</b> et <b>limite d'élasticité</b> supérieur ou égal à celui de la Stellite	<b>Déformation et gonflement</b> du matériau minimisés sous <b>flux neutronique</b>	<b>Soutien et maintien</b> des chandelles optimaux
Résistance aux <b>chocs mécaniques</b> de mise en contact / d'extraction de la chandelle (non quantifiés)		<b>Circulation du sodium</b> et <b>opérations de maintenance</b> facilitées
Taille caractéristique maximale des <b>débris d'usure</b> : 1mm	<b>Coefficient de dilatation</b> thermique du dépôt proche de celui du 316 LN ( $\alpha_{316LN(20-500\text{ °C})} = 18,2 \mu\text{m/m/°C}$ )	<b>Revêtement</b> sur surfaces <b>externes</b> du pied d'assemblage et <b>internes</b> de la chandelle (cylindre $\varnothing$ 100 mm)
		<b>Épaisseur</b> du dépôt non spécifiée ( $\mu\text{m} \rightarrow \text{mm}$ )

### I.2.1.2 Cas de l'appui platelage sur cuve

Une autre zone nécessitant une protection anti usure et anticorrosion est la zone de contact du platelage et de la cuve (option platelage posé). Le platelage, situé à l'intérieur de la cuve primaire, assure le support et le maintien du cœur. Il repose sur un forgé faisant partie intégrante de la cuve primaire et localisé en partie basse de celle-ci. Cet appui doit être maintenu sans grippage ou dégradation pendant la durée de vie du réacteur. Ce contact ne subit pas de mouvements relatifs importants comparé à ceux des chandelles de sommier. Les seuls mouvements induits sont ceux provoqués par les différences de coefficient de dilatation entre la cuve et le platelage. Les pressions de contact sont également moins importantes que pour les chandelles de sommier, de l'ordre de 3 MPa au lieu de 50 MPa. Le contact se situe également plus loin des zones à forte fluence et la dose reçue par le matériau est moindre. Ces zones de contact sont schématisées sur la Figure 6.

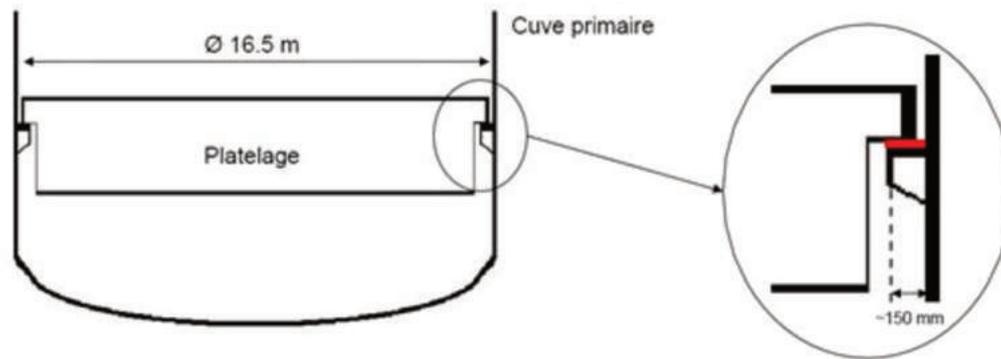


Figure 6 : Schéma de principe des contacts de l'appui platelage sur cuve - zones de contact représentées en rouge.

Une des contraintes fortes énoncées pour les deux applications ci-dessus est l'obtention d'une liaison métallurgique substrat-dépôt pour éviter toute délamination ou écaillage des dépôts. Un procédé de revêtement permettant de créer une liaison métallurgique est donc à rechercher dans ces deux cas. Dans cette étude, le procédé de rechargement par plasma d'arc transféré a été choisi et son principe est développé au paragraphe I.3.3.2.

### I.2.1.3 Cas des zones de contact pour étanchéité (type joints métalliques)

Les zones concernées ont une fonction d'étanchéité (entre 2 fluides comme par exemple sodium à températures différentes) et doivent permettre des accommodations de déplacement. Ces zones de contact, nécessitent un revêtement dur et/ou un traitement de surface pour éviter les risques de grippage et conserver des portées d'étanchéité intact. Celles-ci peuvent être constituées de structures fines au regard de leurs dimensions géométriques, ne permettant pas l'utilisation de solutions de dépôts par soudage (PTA par exemple) vis-à-vis de la tenue des exigences dimensionnelles. Ainsi pour ces zones, l'utilisation d'un procédé de projection plasma ou à la flamme semble intéressant pour garantir une bonne intégrité thermique et dimensionnelle des pièces à revêtir, en dépit d'une liaison non métallurgique entre le substrat et le dépôt.

Deux zones ont été identifiées pour cette fonction, il s'agit de la liaison pompe sommier (LIPOSO) et de la traversée des EI dans le redan.

#### I.2.1.3.1. Zone d'étanchéité de la liaison pompe sommier (LIPOSO)

Les pompes primaires sont situées dans une cheminée où la température varie de 400°C à 520°C environ ; les parties basses sont situées dans le collecteur froid (400°C ; de 180°C à 500°C en transitoire). La durée de vie des GMPP (Groupe Motorisé Pompe Primaire) doit être de 60 ans. L'interface entre la pompe primaire (extractible) et le dispositif de refoulement vers le sommier est assuré par un dispositif d'étanchéité à base de joints métalliques présenté sur la Figure 7.

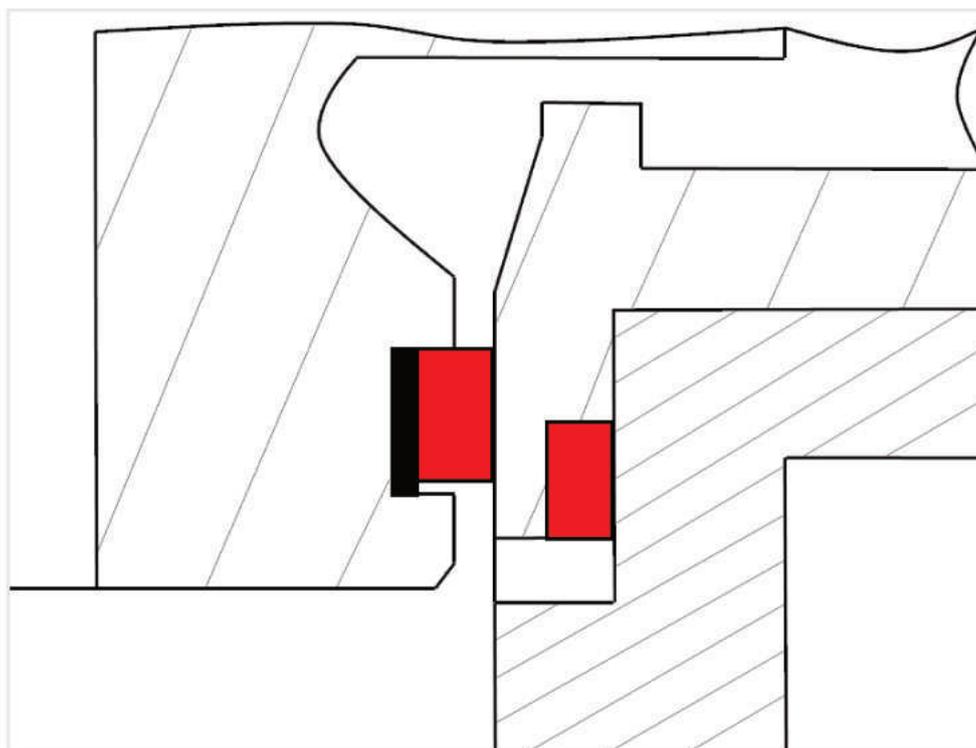


Figure 7 : Pompe primaire – Schéma de principe des zones d'étanchéité en partie basse.

Le dispositif d'étanchéité est situé à l'interface entre la pompe et le dispositif de refoulement. Ce dispositif doit permettre de limiter la fuite entre les deux systèmes, d'accommoder les déplacements relatifs entre la pompe primaire et le dispositif de refoulement lors des transitoires de fonctionnement ; il doit également permettre l'introduction et/ou le retrait du dispositif sans risque de coincement ou d'endommagement des parties en contact.

Le retour d'expérience du PFR (Prototype Fast Reactor, RNR-Na situé à Dounreay, UK et arrêté en 1994), sur des joints métalliques dans un logement (traversée de redan par l'échangeur intermédiaire,  $\varnothing \approx 1400\text{mm}$ ) en exploitation, montre qu'un revêtement ou traitement de surface est souhaitable pour éviter le grippage des joints dans leur logement.

#### Analyse fonctionnelle rapide du contact

La conception ne doit engendrer que des mouvements de type glissement au niveau des segments et racleurs ; les surfaces en contact ne doivent pas gripper pour ne pas bloquer le système. A chaque transitoire de fonctionnement, les dilatations thermiques engendrent un déplacement angulaire de la pompe qui se répercute sur le dispositif d'étanchéité. Il faut également déterminer si le mouvement du palier de la pompe à proximité peut engendrer d'autres mouvements que ceux induits par les dilatations thermiques et s'il peut engendrer des variations cycliques rapides des forces de contact.

Le dispositif est au contact du sodium primaire dit « froid » de température nominale  $400^\circ\text{C}$ . La fourchette de température de fonctionnement se situe entre  $180^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ . L'activation des matériaux est a priori faible mais la contamination reste possible.

Dans un système segment-racler la géométrie du contact est de type « plan sur plan », sachant que par conception le désalignement fort (contact sur une arête) est exclu ; en effet, la géométrie du contact doit être compatible avec la nécessité de fuites limitées au niveau du joint.

### Nuance1 et procédé pour les revêtements durs du dispositif d'étanchéité

Les études R&D menées sur Superphénix, prototype de réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium ont montré que la réalisation d'un revêtement par soudage sur les structures fines ne permet pas de répondre aux exigences d'étanchéité à cause des déformations des pièces induites par les cycles thermiques du soudage. Les revêtements doivent être déposés par des procédés n'ayant pas d'impact thermique sur les pièces ; les procédés de projection thermique pourraient répondre à cette exigence. Sur le dispositif d'étanchéité de la pompe primaire de Superphénix (dispositif à labyrinthe donc à structures fines), un revêtement de carbures de chrome dans un liant Ni (80-90% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> / 10-20% Ni) déposé au canon à détonation a été utilisé. Ce revêtement a donné de bons résultats d'un point de vue usure (couple de frottement carbures / carbures) en R&D, et bénéficie donc d'un retour d'expérience en exploitation (même limité). Néanmoins les dépôts à forte teneur en carbures sont fragiles et susceptibles de se dégrader lors de chocs mécaniques par écaillage ; il subsiste donc une incertitude sur leur tenue dans le temps. Les pistes envisagées pour cette amélioration sont : un meilleur contrôle du procédé pour établir des paramètres de dépôt optimisés, une refusion du revêtement après projection, ou un choix de matériau moins sensible aux chocs.

### **I.2.1.3.2. Echangeur Intermédiaire - Etanchéité à la traversée du redan**

Les échangeurs Intermédiaires (EI) sont situés dans la cuve principale à la fois dans le collecteur chaud (partie haute) et le collecteur froid (partie basse). Au niveau de la traversée de la cuve interne à redan, l'étanchéité entre le collecteur chaud et le collecteur froid est assurée par un dispositif flottant à joints métalliques.

#### Conception retenue et nécessité d'une protection contre l'usure / grippage.

La conception du système d'étanchéité est basée sur le système de manchette avec segments de PFR (surgénérateur RNR (arrêté en 1994)). Ce système permet de reprendre les déplacements différentiels entre l'EI et le redan (Figure 8).

La manchette dispose à chacune de ses extrémités d'un tandem de deux joints : le tandem supérieur est situé dans le sodium chaud à environ 550°C, et le tandem inférieur dans le sodium froid à environ 400°C. Le choix de la nuance pour ces joints n'est pas encore fixé. Les surfaces en contact sont donc soumises aux sollicitations thermiques du sodium environnant. Elles sont également soumises à des frottements du fait du rôle du dispositif.



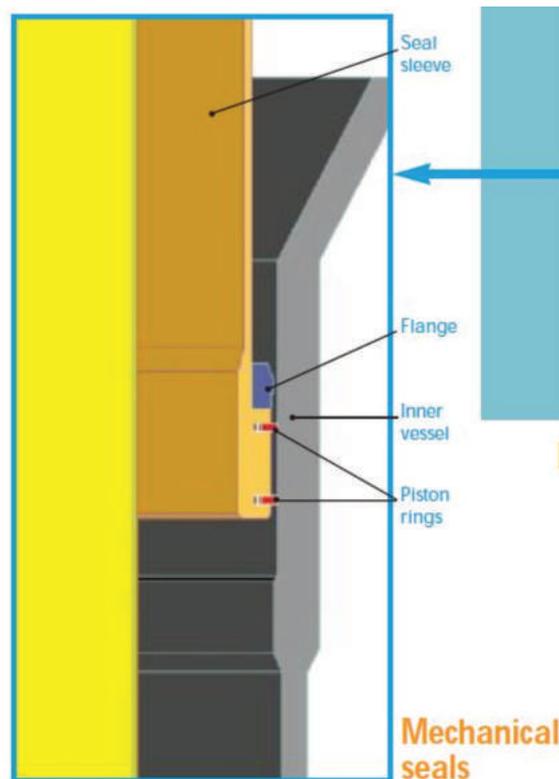


Figure 8 : Dispositif d'étanchéité au niveau de la traversée du redan par l'échangeur Intermédiaire

#### Analyse fonctionnelle rapide du contact

Du point de vue tribologique, cette conception est semblable à celle du dispositif d'étanchéité de la pompe primaire, à l'exception de la température moyenne de fonctionnement du tandem de segments supérieurs. L'utilisation d'un revêtement dur est souhaitable pour éviter les risques de grippage des joints dans leur logement ; la conservation d'une géométrie précise sur les segments est nécessaire pour assurer l'étanchéité.

La conception ne doit engendrer que des mouvements de type glissement au niveau des joints ; les surfaces en contact ne doivent pas gripper pour ne pas bloquer le système. A chaque transitoire de fonctionnement, les dilatations thermiques engendrent un déplacement angulaire de l'EI qui se répercute sur le dispositif d'étanchéité.

Le système est immergé en sodium primaire chaud et froid, de températures nominales 550°C et 400°C respectivement. La plage de température de fonctionnement se situe entre 180°C-550°C. L'activation des matériaux est à priori faible mais la contamination reste possible.

En conditions incidentelles, la température du sodium peut atteindre 580°C.

Dans un système segment-racler, la géométrie du contact est plan sur plan sauf en cas de désalignement fort (contact sur une arête) ; en effet, la géométrie du contact doit être compatible avec les besoins de fuite limitées au niveau du joint.

#### Nuance et revêtements pour le système d'étanchéité

Comme pour les joints du dispositif d'étanchéité de la pompe, les segments ayant un rôle d'étanchéité, il faut veiller à ce que la réalisation du traitement de surface ou revêtement n'engendre pas de déformation thermo mécanique rédhibitoire du segment.



### I.2.2. Cahier des charges global

Pour les chandelles ou l'appui platelage sur cuve mais aussi pour les zones d'étanchéité, les performances du revêtement alternatif au revêtement de stellite doivent être au moins égales à celles du revêtement Stellite ou Ni-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> pour les résistances mécanique, thermique, tribologique et à la corrosion. Ceci impose des contraintes tant au niveau du revêtement que de son procédé de mise en forme. En effet, les propriétés du matériau déposé sont intimement liées au procédé de mise en forme qui influe sur la microstructure finale du revêtement. Les conditions principales que doit satisfaire le couple matériau/procédé sont listées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques générales du matériau (revêtement) et du procédé pour l'utilisation du revêtement en environnement primaire sodium.

Matériau (revêtement)	Procédé
Homogène	Dépôt épais
Dense	
Adhérent	Niveau de contraintes résiduelles réduit
Dur mais pas fragile	
Stable sous sodium liquide entre 125-550°C et stable sous flux neutronique	Adapté à la géométrie des pièces
Résistant à l'usure et à la corrosion	Productivité à l'échelle industrielle

Pour réaliser des revêtements qui présentent ces caractéristiques et notamment pour le remplacement des stellites initié depuis les années soixante, il est nécessaire d'appréhender les phénomènes mis en jeu dans cet environnement particulier. Il faut également comprendre l'origine des propriétés du matériau de référence, le Stellites 6 que l'on cherche à remplacer.

#### I.2.2.1 Matériau à remplacer

Les superalliages base cobalt ont une composition chimique de type Co-Cr-X. La nuance étudiée ici est le Stellite grade 6. Sa composition chimique est présentée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Composition chimique du Stellite 6 [10].

Composition nominale (% massique)								
Co	Cr	W	C	Ni	Mo	Fe	Si	Autres
Base	27-32	4-6	0,9-1,4	< 3	< 1	< 3	< 2	< 0,5

En règle générale, les superalliages base cobalt présentent une bonne tenue à l'oxydation et à la corrosion à haute température, une bonne résistance à l'usure conservée à haute température et une bonne résistance à la fatigue thermique [12]. Pour le Stellite 6, ses principales propriétés sont répertoriées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Principales propriétés mécaniques et thermiques du Stellite 6 [10].

Propriétés mécaniques et thermiques	
Dureté (HV)	380-490
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	8440
Domaine de fusion (°C)	1285-1410
Limite à la rupture, R <sub>m</sub> (x10 <sup>6</sup> Pa)	850
Limite élastique à 0,2% de déformation plastique (x10 <sup>6</sup> Pa), R <sub>p</sub>	700
Module d'Young, E (x10 <sup>9</sup> Pa)	209
Coefficient de dilatation, α : 20°C-100°C (μm/m.K)	11,35
Coefficient de dilatation, α : 20°C-500°C (μm/m.K)	14,2
Dureté à 500°C (HV)	301
Dureté à 700°C (HV)	155

Chacun des éléments atomiques de cet alliage a une influence sur la microstructure et les propriétés finales de l'alliage. Le Tableau 6 résume les effets de chacun de ces éléments d'alliages.

Tableau 6 : Rôle des éléments d'alliage [12].

Éléments	Effet
Cr	Résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud. Durcissement par mise en solution. Formation de carbures. Résistance à l'usure adhésive et abrasive.
C	Durcissement. Formation de carbures. Résistance à l'usure
Mo	Formation de carbures. Résistance à l'usure adhésive.
W	Durcissement par mise en solution. Formation de précipités.
Ni	Stabilisation de l'austénite. Formation de précipités. Amélioration des caractéristiques de fusion.
B	Formation de borures et carbures. Amélioration des qualités de fluidité de fusion. Résistance à l'usure.
Si	Amélioration des qualités de fluidité.

La microstructure de l'alliage Stellite dépend du procédé de mise en forme. En général, les dépôts sont mis en forme par des procédés de fusion de l'alliage ce qui crée une structure dendritique. Cette microstructure complexe est composée d'un réseau dendritique ductile (phase Cobalt – Chrome – Tungstène) séparé par une dispersion inter-dendritique fragile (carbure type M<sub>x</sub>C<sub>y</sub> avec M=Cr,Co,Mo) [10]. Un exemple de microstructure de Stellite coulé et déposé par un procédé de dépôt utilisant un arc transféré (Plasma Transferred Arc, PTA) est présenté sur la Figure 9.

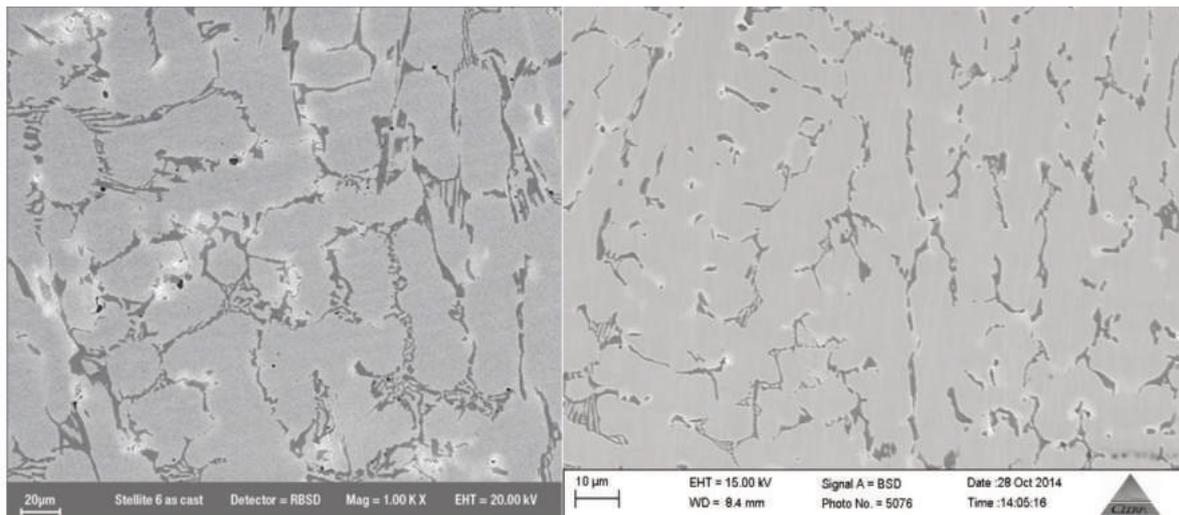


Figure 9 : Microstructure du Stellite 6 coulé (gauche) [10] et mis en forme sous forme de revêtement réalisé par par plasma d'arc transféré PTA (droite).

La taille des dendrites et des carbures est induite par la composition chimique du superalliage. Les paramètres du procédé influencent également, via les champs thermiques imposés par les vitesses de refroidissement, la microstructure du dépôt [13].

On distingue deux types d'amélioration des propriétés mécaniques à haute température des superalliages base cobalt qui sont deux mécanismes de durcissement bien distincts [13] :

- Durcissement de la matrice par solution solide ;
- Durcissement de l'alliage par la précipitation de phases dures type carbures.

Dans le premier cas, les éléments durcissant tels que le carbone, le tungstène et le molybdène se positionnent dans le réseau cristallin de la matrice de cobalt en se plaçant soit en solution solide de substitution soit en solution solide d'insertion suivant leur taille et leur affinité avec le réseau.

Dans le second cas, le durcissement est provoqué par la précipitation d'un composé dans une solution solide sursaturée : des phases de type carbure qui peuvent se former grâce au fort taux de carbone présent dans l'alliage (de 0,2 à 2,5% - pour une fonte la teneur en carbone est supérieure à 2,1% massique). Ces phases précipitent préférentiellement aux joints de grains et des caractéristiques optimales sont obtenues avec une répartition uniforme de petits zones de carbures [13].

Pour un alliage base cobalt, la matrice est de structure cristallographique cubique à faces centrées (c.f.c.) mais sa structure thermodynamiquement stable est hexagonale compacte (h.c). A haute température, par exemple, la présence de défauts d'empilement dans la structure c.f.c. permet de former des germes pour la transformation c.f.c -> h.c. Cette transformation s'accompagne d'une variation d'énergie libre [14]. L'énergie de défauts d'empilement est liée à l'énergie libre de transformation et cette transformation est d'autant plus facile à se produire que l'énergie de défauts d'empilement est faible. Certains éléments d'alliage stabilisent la phase h.c. en faisant décroître l'énergie de défauts d'empilement comme le chrome, le molybdène, le tungstène et le silicium alors que le fer, le carbone, le nickel, le manganèse et le titane stabilisent la phase c.f.c. en augmentant cette énergie de défauts d'empilement [13].

Cette transformation allotropique de la matrice de cobalt est bénéfique du point de vue de l'usure et du phénomène de grippage. En effet, la résistance au grippage est influencée par le niveau d'énergie de défauts d'empilement de l'alliage.

Une grande énergie de défauts d'empilement implique un nombre réduit de défauts d'empilement et une augmentation de la tendance au glissement dévié et au grippage [15]. Pour l'alliage stellite, il s'avère que le rechargement base cobalt à des températures supérieures à 150°C ne grippe pas [16]. Ce phénomène est expliqué par la transformation martensitique c.f.c -> h.c. induite lors du frottement par déformation plastique de la matrice, et ce grâce à une énergie de défauts d'empilement faible. La phase formée se comporte comme un lubrifiant solide en s'orientant préférentiellement pendant le frottement réduisant ainsi le coefficient de frottement.

On peut donc dire que la dureté du matériau n'est pas un facteur prédictif du comportement à l'usure et au grippage. Ce dernier est gouverné principalement par l'énergie de défauts d'empilement : une faible énergie implique un nombre élevé de défauts avec un glissement plan favorisé et une faible ductilité, conduisant à une bonne résistance au grippage. Cockeram et al. [17] comparent la résistance au grippage de plusieurs nuances de rechargements base cobalt, nickel et fer et concluent que le meilleur comportement au grippage est celui des bases cobalt.

### 1.2.2.2 Problèmes particuliers en réacteur à caloporteur sodium

#### 1.2.2.2.1. Corrosion sous sodium liquide

Dans cette étude, un superalliage base nickel a été choisi pour tenter de remplacer les revêtements en Stellites. Nous nous intéressons donc à la corrosion des alliages de nickel sous sodium. Dans un premier temps, nous exposons brièvement le cas des aciers austénitiques (matériau des pièces à revêtir).

##### Cas des aciers austénitiques :

Dans la littérature, la corrosion sous sodium des aciers austénitiques consiste en une dissolution des éléments de surface (Fe, Cr, Ni, Mn, C) en contact avec le sodium, suivie de leur transfert et dépôt ou diffusion sur les structures du réacteur [18]. On peut distinguer quatre étapes dépendantes de la température, de la concentration en oxygène et de la vitesse du sodium pour décrire ces phénomènes ; elles sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Etapes de la corrosion généralisée d'un acier austénitique sous sodium liquide [18].

Etapes	Conditions d'existence	Effet sur l'acier
1- Nettoyage des surfaces	T autour de 350°C [O] < 5 ppm	Dissolution des oxydes et inclusions superficielles – très bon mouillage de la surface
2- Dissolution de l'austénite	T ≥ 570°C	Dissolution sélective du nickel dans l'austénite et diffusion des éléments d'alliage dans le sodium
3- Formation d'une couche de ferrite	T ≥ 590°C	Dissolution du nickel entraînant une ferritisation de l'acier et diffusions des éléments d'alliage dans l'acier vers la surface
4- Comportement en régime permanent	T ≥ 590°C	Corrosion stœchiométrique de l'austénite à régime constant (vitesse inférieure aux étapes 2 et 3)



### Cas des alliages base nickel :

Le cas de la corrosion des alliages de nickel sous sodium est quelque peu différent. Le mode de corrosion du composant principal de l'alliage (ici le nickel) détermine le type de corrosion de l'alliage [19]. Dans le cas de l'acier austénitique énoncé précédemment, il se forme une couche de ferrite appauvrie en nickel et chrome. Les bases nickel ne forment pas de couche avec une structure modifiée sous flux de sodium : leur corrosion est plus rapide et la perte de poids correspond à une perte d'épaisseur [20]. Konvicka et al. [21] ont étudié l'influence de la teneur en nickel dans un alliage Fe-Cr-Ni sous sodium circulant purifié par un piège froid à 165°C. Les alliages contenant moins de 35% de nickel se comportent comme les aciers inoxydables austénitiques en formant une couche de ferrite appauvrie en nickel et fer alors qu'au-dessus de 35% de nickel, la dissolution du nickel est le phénomène dominant.

Une première explication fournie par Weeks et Isaacs [22] de cette dissolution du nickel par rapport au fer est que la corrosion se produit au-dessus du point de Curie du nickel. L'alliage est alors diamagnétique et un meilleur échange de nuages d'électrons est possible entre le nickel et le sodium. Ils seraient donc partiellement « liés » et le nickel serait dissout avec une énergie d'activation plus faible que celle du fer.

M. Roy [23] propose dans ses travaux de thèse plusieurs pistes pour expliquer cette dissolution préférentielle du chrome et du nickel. Il ne semble pas qu'elle soit due à la structure de l'acier mais plutôt aux différences de solubilité des éléments dans le sodium. L'auteur explique également que la dissolution accélérée du nickel et du chrome par rapport au fer pourrait s'expliquer par l'établissement d'un ordre à courte distance dans la matrice austénitique sous l'effet de l'injection de lacunes lors du mécanisme de dissolution.

Enfin d'après Fukushima et al. [24], l'oxygène dissout jouerait un rôle primordial dans ce phénomène de dissolution du chrome et du nickel. Les auteurs ont montré par un calcul des orbitales moléculaires, qu'un atome de chrome à la surface de l'acier est préférentiellement attaqué par l'oxygène électro-négatif par rapport au sodium alors qu'un atome de nickel est préférentiellement attaqué par un atome de sodium électro-positif par rapport à l'oxygène. L'interaction entre le métal liquide et le fer n'est donc pas favorisée. Un schéma explicatif du phénomène est donné en annexe 1.

De nombreux auteurs s'accordent à dire que les alliages base nickel ne peuvent pas travailler sous sodium au-delà de 700°C car ils subissent une dégradation trop importante [22], [25], [26] et en subissant le même type de dégradation. La corrosion sous sodium est également dépendante de la quantité d'impuretés dissoutes dans celui-ci et notamment de la quantité d'oxygène dissout [22]. Pour éviter le bouchage des installations, une corrosion trop importante et assurer de bonnes caractéristiques thermiques au caloporteur sodium, le niveau d'oxygène dissout dans le primaire ne doit pas dépasser 3 ppm.

En résumé, la corrosion sous sodium dépend de plusieurs facteurs : la température, les variations de température, l'activité en oxygène, les géométries, la vitesse de circulation du sodium et le flux de masse.

### 1.2.2.2. Auto-soudage sous sodium

Le phénomène d'auto-soudage (grippage) observable entre deux matériaux métalliques en contact prolongé sous sodium liquide. Le sodium de grande pureté (nucléaire) rend les surfaces ultra propres donc sans film d'oxyde ce qui les rend sujettes à ce phénomène [27].

Le phénomène peut être expliqué en 3 étapes :

- 1- les surfaces en contact apparent sont déformées par la charge et subissent donc une augmentation de la surface réelle de contact (les surfaces sont activées) ;
- 2- une diffusion volumique d'atomes entre en jeu ;
- 3- et enfin une recristallisation de l'interface se produit.

De nombreux chercheurs sont d'accord que l'auto-soudage est le résultat de liaisons métalliques [27]– [29]. Dans le cas idéal, deux surfaces parfaitement lisses, propres et parallèles créent des liaisons métalliques aussi fortes qu'au sein même du métal parent sans l'apport d'énergie extérieur. Mais les surfaces idéales n'existent pas et il y a toujours présence d'une couche d'oxyde et d'aspérités macroscopiques qui interfèrent à la formation des liaisons métalliques [27].

Pour que l'adhésion survienne, il faut qu'une charge élevée maintienne les deux surfaces en contact et provoquent des déformations plastiques dans le métal pour qu'une large surface de contact soit créée. Une température élevée facilite également la mobilité et l'activité atomique des deux matériaux en contact. Les surfaces exemptes de toute contamination et sans couche d'oxyde sont sujettes à l'auto-soudage [27].

A 700°C, tous les matériaux, le stellite 6 inclus, présentent une tendance à l'auto-soudage [27].

Une concentration faible en oxygène implique la dissolution du chrome en surface et empêche la formation de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  protecteur [30]. Les alliages base fer principalement (316L par exemple) ont une forte tendance à l'auto-soudage (Figure 10), d'où l'intérêt de les protéger avec un revêtement moins sensible à ce phénomène. En revanche les surfaces en contact ne se sont pas soudées lorsque la température est supérieure à 540°C même après deux mois de mise en contact [28].

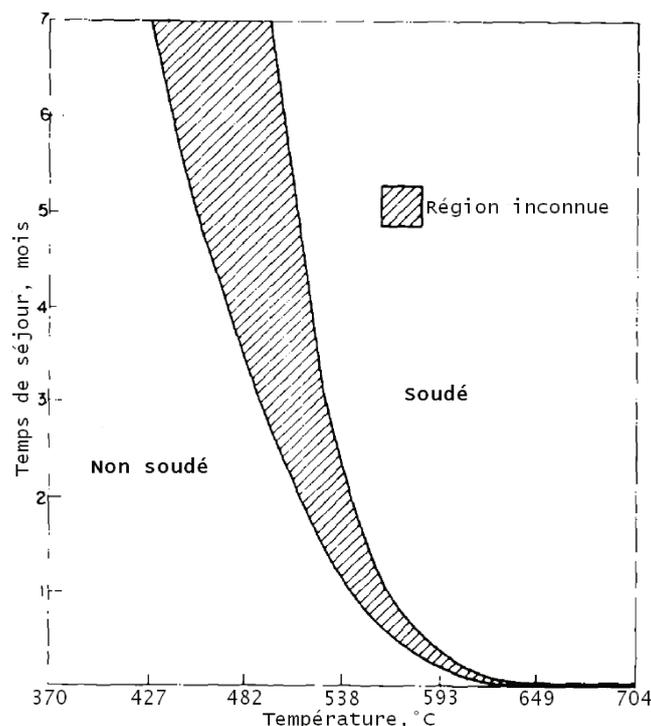


Figure 10 : Auto-soudure de l'acier inoxydable 304 en fonction du temps de séjour et de la température [28].

Yoshida et al. [31] ont testé différentes combinaisons de matériaux avec des aciers inoxydables austénitiques, le Triballoy 700, le Colmonoy 6 et des Stellites sous sodium jusqu'à 700 °C avec une pression constante de 40 MPa pendant des temps allant de 200 à 3200 h. Il n'a pas été observé d'auto-soudage pour aucun des matériaux jusqu'à 450 °C. Les matériaux exempts de cobalt, en base nickel, ne subissent pas d'auto-soudage jusqu'à 500 °C et les Stellites et le Triballoy 700 jusqu'à 600 °C.

Yokota et al. [32] ont étudié la tendance à l'auto-soudage d'aciers et d'alliages de nickel immergés dans du sodium dont la température est comprise entre 505 et 550°C pendant une durée de 100 à 900 heures. Ils observent que la tendance à l'auto-soudage est d'autant plus facile que les matériaux en contact sont les mêmes. Les matériaux ayant une structure cristalline différente se souderont moins facilement. Un coefficient d'auto-soudage a été introduit pour évaluer l'influence des matériaux, de la température, de la pression de contact et de la période de contact :

$$W_f = \frac{\tau}{P} \quad (4)$$

où  $W_f$  est le coefficient d'auto-soudage,  $\tau$  la contrainte de cisaillement et  $P$  la pression de contact. Ce coefficient peut être également exprimé en fonction de la période de contact  $t$  et de la température du sodium :

$$W_f^2 = K \times t \quad (5)$$

avec  $K = K_0 \exp(-\frac{E_a}{RT})$ ;  $K$  est la constante de vitesse d'auto soudage (1/s);  $K_0$  est une constante (1/s);  $E_a$  est l'énergie d'activation (J/mol);  $R$  la constante des gaz parfaits (J/K.mol);  $T$  la température absolue (K) et  $t$  la période de contact (s).

En mesurant les contraintes de cisaillement à la rupture après auto soudage, les auteurs ont établi les coefficients et les énergies d'activations des différents matériaux en contact (2.25 Cr-1 Mo (ASTM A542 base fer) et Type 321 et 304). Les résultats ont montrés que la force de cisaillement du couple 2.25 Cr-1 Mo/2.25 Cr-1 Mo surpassait celles des matériaux à plus fort taux de nickel (type 304 – 8,2% de nickel) ou base nickel (Inconel 718 – 58% de Nickel). Une contrainte de cisaillement supérieure à 10 MPa a été mesurée pour le couple 2.25 Cr-1 Mo contre seulement 0,6 MPa pour le couple inconel 718/inconel 718 pour des pressions de contact de 98 MPa.

### 1.1.1.1 Tribologie sous sodium

Comme énoncé précédemment, le sodium de qualité nucléaire rend les surfaces ultra propres ce qui, du point de vue tribologique, favorise l'usure adhésive et la tendance à l'auto-soudage [33]. Certaines applications dans les réacteurs au sodium privilégient la diminution du coefficient de frottement à celle du taux d'usure comme par exemple les grappes de commande qui imposent une mise en fonctionnement rapide et fiable en cas de problème. L'application des chandelles impose également un coefficient de frottement inférieur à 0,57 pour faciliter les opérations de remplacement des combustibles [33].

Les notions d'usure et d'endommagement des surfaces sont également importantes. Les critères fixés concernant l'usure des revêtements stipulent, en règle générale, que durant la vie du revêtement, pas plus de la moitié de son épaisseur ne doit être perdue par des effets combinés de la corrosion et de l'usure. L'endommagement des surfaces peut être parfois plus important que la perte de matière. Pendant l'usure adhésive ou le grippage, peu de matière est enlevée mais la topographie et les dimensions des surfaces peuvent être grandement affectées.



Ce type d'usure est donc à éviter dans les applications où une intégrité dimensionnelle est nécessaire comme par exemple des joints d'étanchéités. Des revêtements de carbures de chrome et d'aluminures de nickel ont permis d'éliminer les dommages dus au grippage sous sodium. Il faut porter également attention à la taille, la quantité et la localisation des débris d'usure. Ces derniers peuvent entraîner des problèmes de bouchage et endommager les pompes si leur taille et leur abondance s'avèrent importantes [33].

Wild et al. [11] ont établi un rapport global concernant la tribologie sous sodium dans les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium en comparant le comportement tribologique d'une grande variété de revêtements en condition proches des conditions de fonctionnement des réacteurs. Les matériaux présentés dans cette étude ont été mis en forme par divers moyens (projection plasma, revêtement par plasma à arc transféré, forgeage...) mais ceux exposés dans cette partie ont été réalisés par forgeage et soudage pour le Stellite 6. Deux systèmes tribologiques ont été principalement utilisés dans leur étude et sont présentés en Figure 11 : un dispositif pion-disque et un dispositif plan-plan plus proche des contacts réels.

Les premiers résultats montrent les taux d'endommagement en essai pion-disque rotatif continu du pion en alliage Stellite 6 et Colmonoy de différentes nuances et du disque en acier AISI 1.4981 assimilable au 316L. Les conditions de l'essai sont présentées dans le Tableau 8 et les profondeurs de pénétration sont comparées sur la Figure 12.

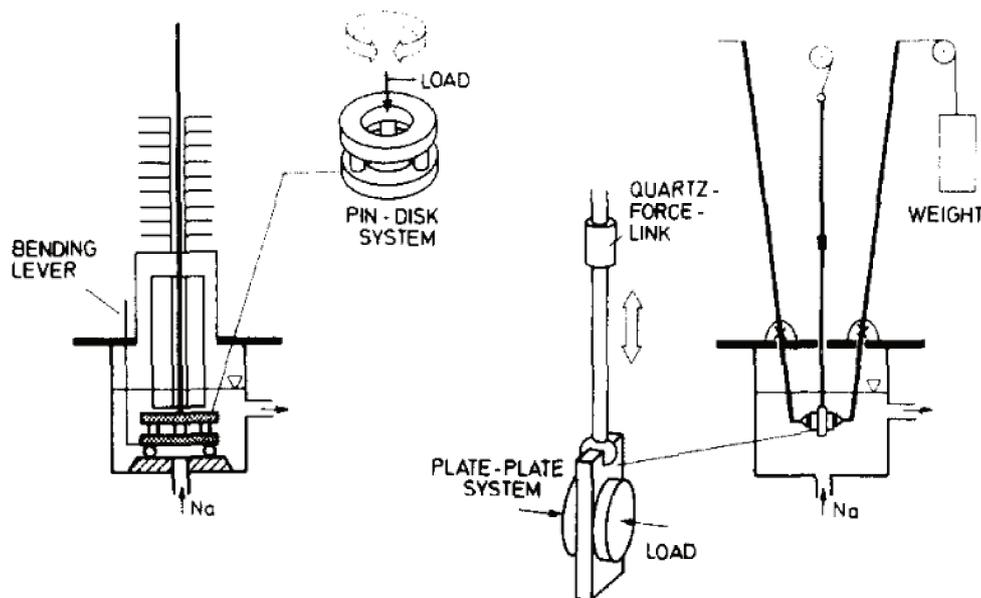


Figure 11 : Dispositifs tribologiques type pion-disque (gauche) et plan-plan (droite) sous flux de sodium liquide [11].

Tableau 8 : Paramètres du test pion-disque acier inoxydable-revêtement sous sodium [11].

Paramètre du test	Valeur
Pression de contact (MPa)	1,2
Vitesse de glissement (cm/s)	7
Température du sodium (°C)	600
Concentration du soden oxygène ium (ppm)	≤ 10
Distance d'usure (x10 <sup>5</sup> cm)	11



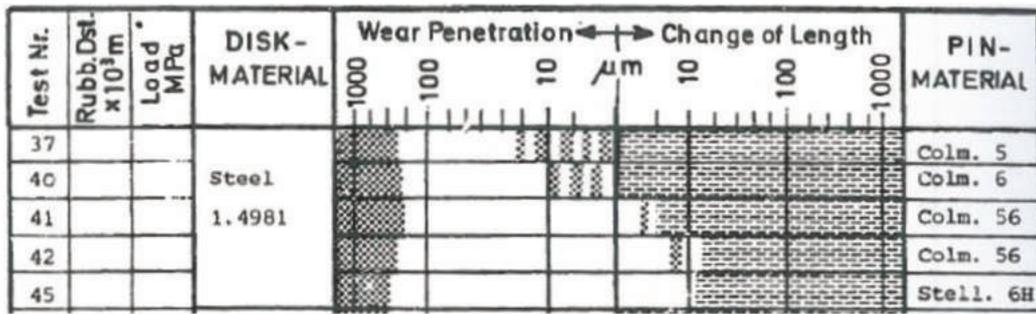


Figure 12 : Comparaison des profondeurs de pénétration lors du test tribologique pion-disque acier-revêtement [11].

Les alliages de nickel Colmonoy et Stellites 6 montrent dans ces conditions une tendance plus faible à l'usure que l'acier. Un transfert de matière s'opère de l'acier vers les bases nickel ce qui conduit à une usure acier-acier dans ce cas. Ce phénomène n'est pas observé pour le Stellite qui, indépendamment des taux d'usure mesurés, montre un meilleur comportement [11].

Des études tribologiques entre matériaux de même nature ont été également réalisées. Elles se sont déroulées dans les mêmes conditions que les études précédentes mais les comportements observés sont différents. L'usure du contact Colmonoy 5-Colmonoy 5 est plus faible que celle du contact Stellite 6-Stellite 6. Les résultats comparatifs sont présentés sur la Figure 13.

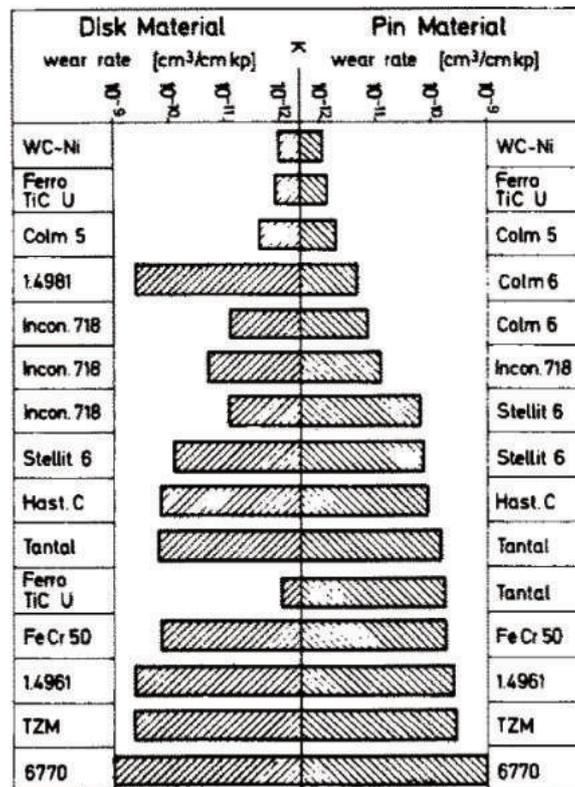


Figure 13 : Comparaison des taux d'usure lors du test pion-disque revêtement-revêtement [11].

L'influence de l'atmosphère a également été étudiée pour l'un des matériaux retenus : le carbure de chrome déposé par canon à détonation. Trois atmosphères ont été comparées : le sodium liquide (SODIUM), l'argon (ARGON) et l'argon saturé en vapeur de sodium (ARGON + NA). Les conditions du test sont présentées dans le Tableau 9 et l'évolution du coefficient de frottement est présentée sur la Figure 14.

Tableau 9 : Paramètres du test tribologique influencé par l'environnement [11].

Contact $\text{Cr}_3\text{C}_2$ - $\text{Cr}_3\text{C}_2$ – plan disque	
Paramètres du test	Valeur
Pression de contact (MPa)	8
Vitesse de glissement (mm/min)	120 sur 20 m – pauses de 16h
Température du sodium (°C)	600

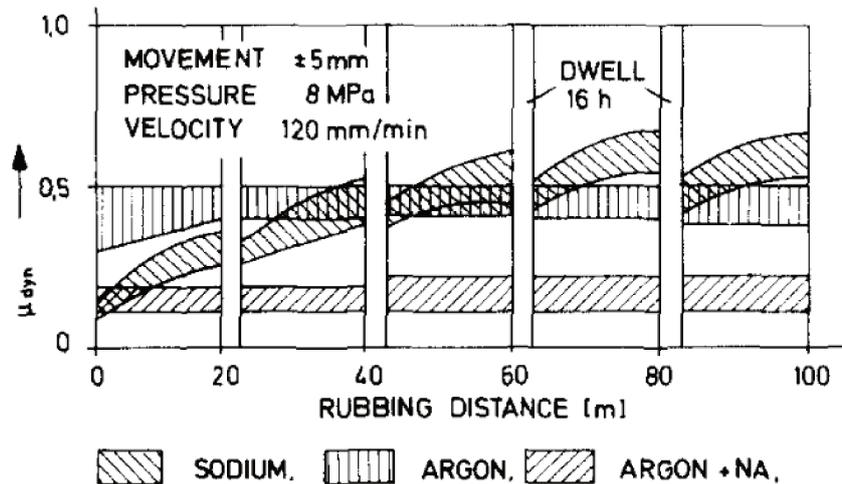


Figure 14 : Evolution du coefficient de frottement de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en fonction de l'environnement [11].

Sous Argon saturé en vapeur de sodium, le coefficient est stable dans le temps. Il est le plus faible des coefficients de frottement mesurés sous les 3 atmosphères. Sous argon seul, le coefficient de frottement est également stable mais, sous sodium, il augmente. Cette augmentation a été expliquée à partir des analyses de la surface des revêtements. Des composés Na-Cr-O se sont formés à la surface des échantillons immergés dans l'argon saturé en sodium et dans le sodium liquide. Ces composés ont été conservés à la surface dans le cas de l'argon saturé en sodium, agissant comme un lubrifiant solide, alors que dans le cas du sodium liquide, ils ont été enlevés par l'écoulement de sodium liquide ce qui a conduit à une dégradation progressive du dépôt. L'usure dans le cas de l'argon seul correspond au coefficient de frottement à sec procuré par l'état de surface initial [11].

Enfin l'influence de la charge normale sur le coefficient de frottement a été étudiée. Les essais ont été conduits dans les conditions du premier essai (sodium liquide avec un taux d'oxygène de 5 ppm). Des charges de 50, 100 et 150 kgf correspondant à des pressions de 25, 50 et 75 MPa respectivement, ont été appliquées sur les surfaces. Les contacts sont de type plan-plan avec des paires de matériaux identiques en contact. Les résultats sont présentés sur la Figure 15.

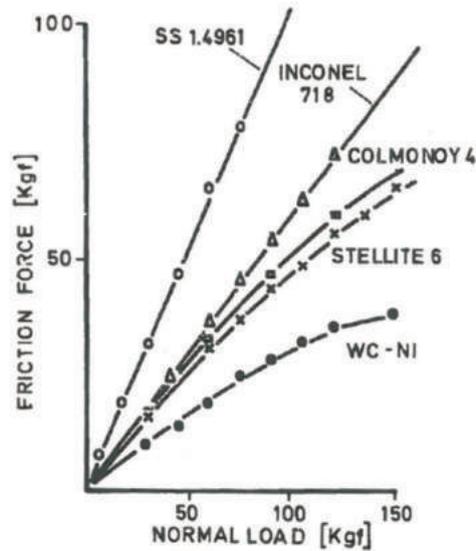


Figure 15 : Comparaison des efforts tangentiels par rapport aux efforts normaux appliqués sur différents revêtements [11].

Ces courbes montrent que le coefficient de frottement du contact acier-acier sous sodium est constant (aux alentours de 1) et est indépendant de la charge. Pour les revêtements durs, les coefficients de frottement sont plus faibles et évoluent vers une valeur fixe aux charges élevées. On note également une transition déformation élastique à déformation plastique pour les charges élevées [11].

En résumé, la tribologie sous sodium est fortement influencée par la nature des matériaux en contact, la pureté du sodium, les efforts mis en jeu, la température et les états de surface des éléments antagonistes.

### I.2.2.2.3. Matériaux sous irradiation

Le principal dommage dû à l'irradiation est le déplacement des atomes dans les structures : le transfert d'énergie cinétique permet à l'atome cible de quitter son site cristallin [34]. Un schéma des répercussions de ces déplacements d'atomes est illustré sur la Figure 16.

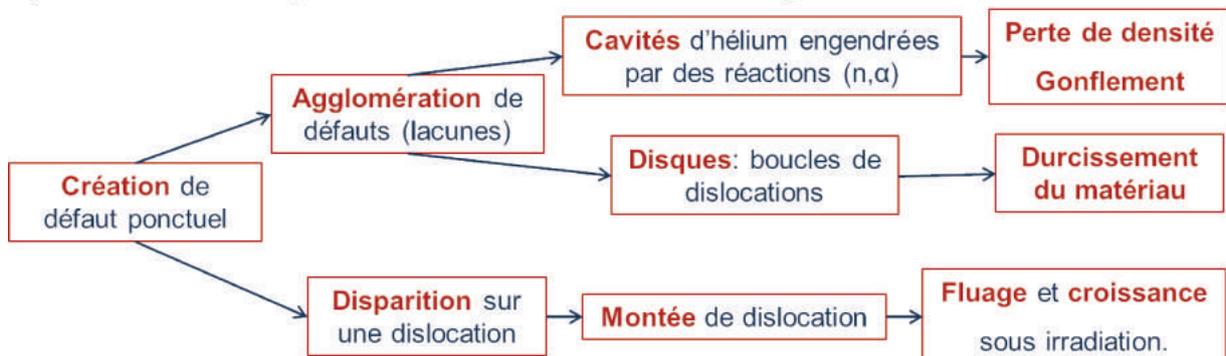
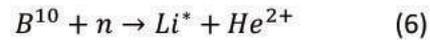


Figure 16 : Effet de l'irradiation sur les matériaux en milieux nucléaire d'après C. Lemaignan [34].

Pour les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium (SFR), la gaine reçoit une dose de l'ordre de 100 dpa/an (déplacement par atome/an dues aux collisions avec les neutrons) mais leur cuve, plus distante de la source d'irradiation, ne reçoit pratiquement aucun neutron.

D'après Johnson [35], l'irradiation est l'un des tests les plus sévères pour évaluer l'intégrité d'un revêtement. Certains matériaux sont à éviter dans les régions exposées à un fort flux neutronique comme le cobalt, comme expliqué au paragraphe I.2.1. Un autre élément évoqué par l'auteur est le bore, un capteur de neutron. Le bore est présenté comme un élément indésirable dans les zones à fort flux neutronique mais pour une raison différente de celle du cobalt. Il se transmute en hélium selon la réaction suivante :



Normalement, la capture d'un neutron par un atome de bore 10 devrait aboutir à un atome de bore 11 mais plus fréquemment elle déclenche une désintégration alpha : le noyau se scinde en un noyau de lithium-7 et un noyau d'hélium [36]. Par conséquent, les propriétés et l'intégrité du matériau sont dégradées.



### I.3. Etude bibliographique

Notre étude bibliographique a porté sur les diverses études menées précédemment pour remplacer les revêtements de Stellite dans les réacteurs nucléaires. Nous présentons les principales études dans le paragraphe suivant avec des exemples de matériaux de remplacement possibles. Nous nous intéressons ensuite aux procédés de revêtement utilisés et à ceux qui pourraient être envisagés pour déposer les matériaux de remplacement.

#### I.3.1. Etudes précédentes sur les matériaux de substitution

De nombreuses études ont été réalisées depuis les années 60 sur le remplacement des Stellites : elles ont montré des possibilités diverses en terme de choix des matériaux et de procédé de revêtement. Un rapport [37] sur des revêtements sans cobalt pour les applications nucléaires publié en 1984 compare différents revêtements déposés par le procédé de plasma à arc transféré (PTA) à partir de leur coefficient de frottement adhésif. Les revêtements sont testés avec un mouvement oscillatoire dans de l'eau borée contenant de l'hydroxyde de lithium. Un schéma du dispositif de test est présenté sur la Figure 17.

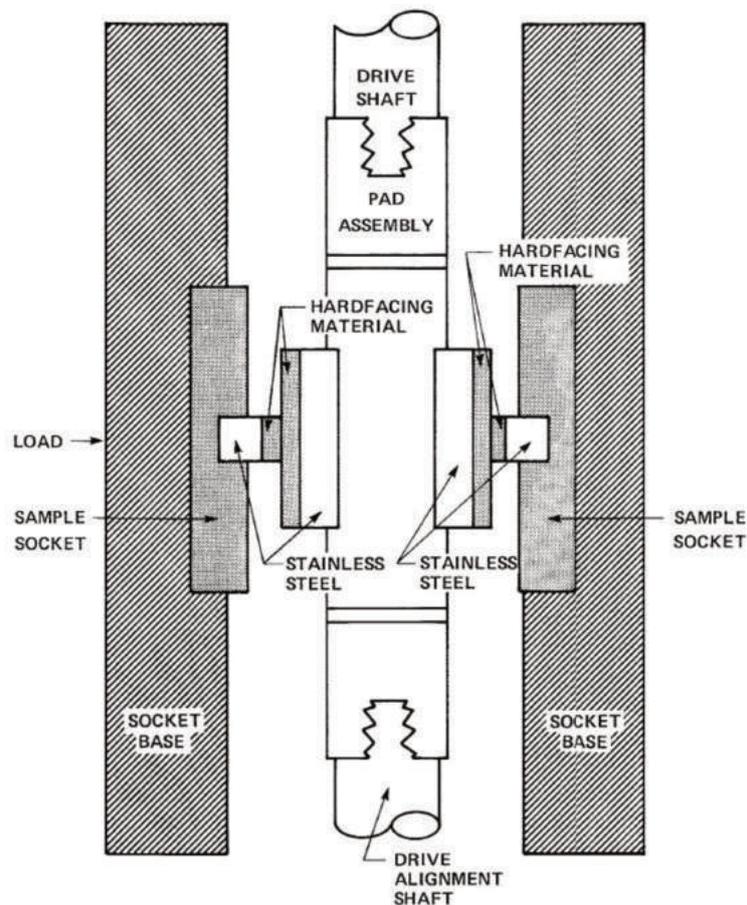


Figure 17 : Dispositif de test d'usure et de frottement présenté dans le rapport EPRI [37].

Le contact présenté dans ce montage est un contact plan-plan entre revêtements antagonistes ; les conditions de test sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Conditions expérimentales du test d'usure du rapport EPRI [37].

Conditions de test	Charge (MPa)	Température (°C)	Milieu	Vitesse (mm/min)	Durée de test
Valeur	34,5 (5000 psi) 103 (15000 psi) 207 (30000 psi)	20	Eau + 500 ppm bore + LiOH, pH≈7	63,5	1000 cycles sur 19,5 mm

Ces conditions de test se rapprochent des conditions opératoires en réacteur pour les chandelles ou les joints segment, à savoir une forte charge et une faible vitesse de frottement. L'environnement et la température sont cependant différents. Après différentes observations et la comparaison de pertes de masse et de coefficients de frottement, l'auteur établit un classement des matériaux sans cobalt susceptibles d'égaliser les revêtements Stellite. Ce classement est présenté dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Résultats comparatifs des différents revêtements testés dans le rapport EPRI; évaluation en fonction des pertes de masse, des profondeurs de pénétrations et des coefficients de frottement [37].

Charge (psi)	Excellent	Bon	Moyen
5,000	Colmonoy 84 Deloro 40 Colmonoy 74	Tribaloy T-700	Vertex 4776
15,000	Deloro 40 Haynes 711 Colmonoy 84 RHDIC Tribaloy -700 Vertex 4776	Colmonoy 74 Vertex 4776	Colmonoy 84 Tribloy T-700 Deloro 40
30,000	Colmonoy 84 Vertex 4776	Deloro 40 Vertex 4776	RHDIC Tribaloy T-700

Les revêtements ayant les meilleurs comportements sont principalement des alliages bases nickel (Colmonoy, Triballoy, Vertex) quelle que soit la charge appliquée pendant le test de frottement. Les revêtements considérés comme excellents présentent à la fois de faibles coefficients de frottement (entre 0,5 et 0,9) et des pertes de masse globale deux fois plus faibles que les revêtements base cobalt testés.

Le Tribaloy 700, une base nickel durcie par des phases de Laves, présente également un bon comportement à l'usure sous air, sous argon [38] et dans le sodium [39]. Ce matériau a un coefficient de frottement dynamique réduit de 50% par rapport à un dépôt de carbure de chrome-Nickel chrome ( $Cr_3C_2$  - 15% NiCr) mais sa tendance à l'auto soudage est plus élevée surtout pour des températures supérieures à 600°C sous sodium.

Les revêtements base fer développés plus tard ont également un bon comportement à l'usure [15]. Différentes nuances de NOREM, un superalliage base fer, sont comparées aux bases nickel et base cobalt pour leur résistance au grippage par H. Ocken [15]. Des tests similaires à ceux effectués dans le rapport EPRI sont conduits mais avec des charges allant jusqu'à 415 MPa sous air et dans l'eau. Une résistance au grippage supérieure à celle des Stellite 6 est mesurée pour des nuances de NOREM, attribuées en partie à la présence de borures et carbures et à la présence de silicium.



Pour des applications telles que les soupapes d'étanchéité, un taux d'usure très faible est requis pour garantir un débit de fuite minimal des surfaces en contact [40]. Des tests pour ces applications ont montré que les revêtements par dépôt physique en phase vapeur (PVD) de carbure de chrome ne sont pas recommandés pour les soupapes car ils fissurent par fatigue sous charge. Les revêtements PTA sont endommagés par adhésion et par abrasion après quelques cycles. Par contre, les revêtements déposés au canon à détonation ont de faibles coefficients de frottement et de très faibles taux d'usure. Les débits de fuite obtenus avec un revêtement de 35% Ni-Cr + 65% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> déposé par canon à détonation sont minimaux et correspondent aux taux d'usure les plus faibles.

Tous ces matériaux candidats au remplacement des revêtements de stellites montrent des caractéristiques intéressantes face aux exigences des conditions de fonctionnement en réacteur nucléaire. Tous n'ont pas été testés dans les conditions exactes de fonctionnement mais certains sont néanmoins déjà validés pour opérer en réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium [41] comme le Colmonoy. Les conditions de frottement sont pour la plupart de type « revêtement contre revêtement » ce qui donne de meilleurs coefficients de frottement et des usures réduites.

## 1.2 Les procédés de revêtement utilisés en milieu nucléaire

De nombreux procédés sont disponibles pour réaliser des revêtements durs. Historiquement, les procédés utilisant un plasma d'arc transféré (PTA) ou un canon à détonation sont utilisés en milieu nucléaire. Le PTA permet d'obtenir des revêtements denses avec une liaison métallurgique substrat/dépôt et le canon à détonation permet également d'obtenir des dépôts denses avec une très bonne adhérence au substrat. Il existe également d'autres procédés de dépôt qui peuvent être utilisés pour la réalisation de revêtements anti-usure comme la projection dynamique à froid (Cold Spray) et la projection plasma d'arc soufflé.

### 1.2.1 Le rechargement par plasma d'arc transféré (PTA)

Le soudage plasma à arc transféré est un procédé de rechargement par soudure à l'arc comparable au soudage TIG sous protection de gaz inerte avec une électrode infusible (tungstène). Historiquement, c'est le procédé de revêtement le plus utilisé dans le milieu nucléaire car il permet d'obtenir des revêtements denses et épais avec une liaison métallurgique substrat/dépôt. Le rechargement est réalisé à l'aide d'une torche à plasma spécifique (Figure 18) fonctionnant en arc transféré [42].

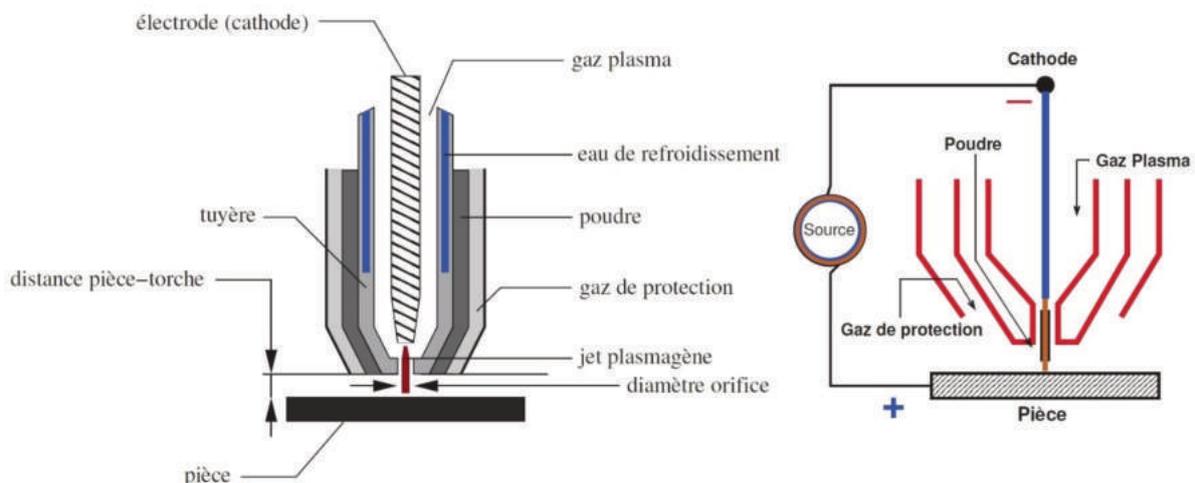


Figure 18 : Schéma de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc transféré [42].

Le principe de base consiste à former une petite zone fondue à la surface de la pièce, nécessairement métallique, à injecter la poudre d'alliage métallique dans le plasma où elle est chauffée dans un état plastique afin qu'elle vienne se coller sur la surface en fusion où elle est ensuite fondue par l'arc transféré. Le bain en fusion en se refroidissant constitue le cordon de soudure. Comme pour le soudage TIG, la fusion du métal est assurée par l'arc électrique qui éclate entre la cathode de la torche de soudage et la pièce à traiter. Le procédé plasma s'en distingue cependant par la présence d'une tuyère, comme montré sur la Figure 18. Celle-ci permet la constriction mécanique de l'arc électrique à travers un orifice calibré. Ce confinement de la colonne d'arc conduit à une densité d'énergie très élevée : la température du gaz (Ar ou Ar-H<sub>2</sub>) peut atteindre 18000 K. Le jet de plasma possède une densité d'énergie supérieure à celle d'un jet de plasma généré par un arc libre avec le même courant d'arc. La poudre d'alliage métallique (particules de poudre de 25 à 150 µm de diamètre) est amenée dans la torche de soudage à partir d'un distributeur de poudre (de 0,2 kg.h<sup>-1</sup> à 15 kg.h<sup>-1</sup>) par un jet d'argon pour homogénéiser la poudre dans la colonne plasma. Les alliages métalliques d'apport peuvent être dopés avec des carbures ou des oxydes qui sont généralement injectés directement dans le bain en fusion sans passer dans le plasma et qui restent donc à l'état solide. L'électrode de tungstène est protégée par un courant de gaz (le gaz plasmagène) avec un débit variant de 0,5 à 8 l.min<sup>-1</sup>. Le bain de métal en fusion est protégé de l'atmosphère extérieure par un cône de gaz (gaz de protection) avec un débit variant de 10 à 30 l.min<sup>-1</sup>. Ce gaz de protection peut être de l'argon ou un mélange Ar+He, Ar+H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>. Un générateur électrique fournit le courant continu pour alimenter l'arc électrique avec une intensité variant de 10 à 300 A [42].

La dilution, c'est-à-dire le pourcentage du matériau de base mélangé à l'alliage déposé dépend beaucoup du flux thermique imposé par l'arc transféré. Cette dilution n'est que de quelques pour-cent alors qu'elle est supérieure à 10 % avec le TIG.

### I.3.1.1 Le canon à détonation (D-Gun)

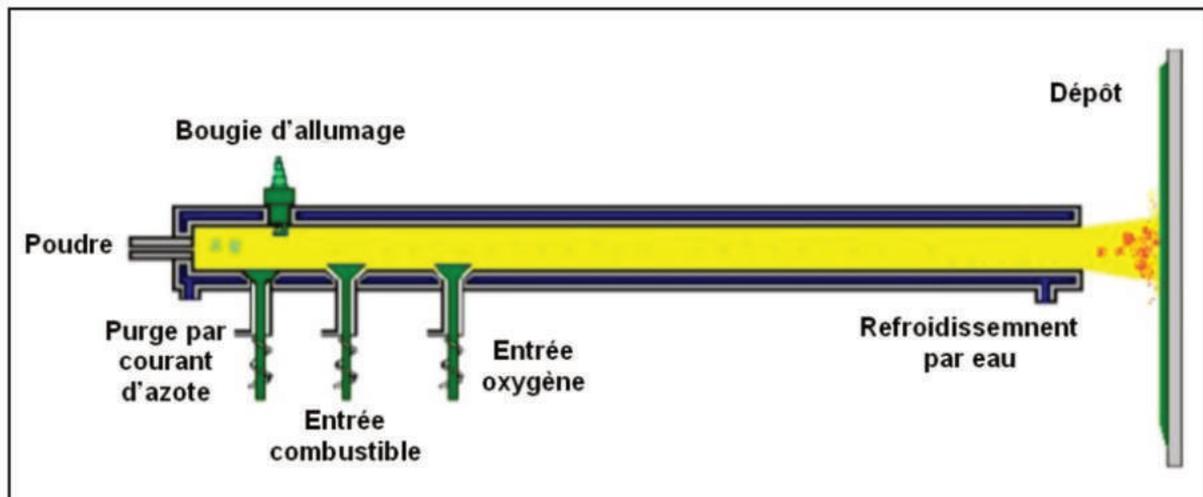


Figure 19: Schéma en coupe du procédé D-Gun [43].

Le canon à détonation (Figure 19) est utilisé actuellement pour déposer les revêtements des zones LIPOSO. De par sa conception, il fonctionne de manière discontinue ce qui le différencie des autres techniques de projection flamme. Il est constitué d'un long tube (de l'ordre de 1 m de long par 25 mm de diamètre) fermé à une extrémité [43]. Le mélange gazeux, généralement constitué en grande part d'oxygène et d'acétylène, est injecté dans le canon en même temps que la poudre à déposer.

Une étincelle permet d'allumer le mélange gazeux combustible et de créer une onde de choc qui fond et propulse les particules de poudre jusqu'à la pièce à recouvrir. Après chaque détonation, les gaz brûlés sont balayés par de l'azote. Le mélange de gaz explosifs est injecté dans le canon à des fréquences comprises entre 1 et 15 allumages par seconde. Le gaz peut atteindre des vitesses supérieures à 2000m/s. A la différence de la majorité des procédés de projection thermique, la masse volumique des gaz qui accélèrent les particules est supérieure à celle des gaz froids et les particules peuvent atteindre des vitesses jusqu'à 1000m/s. Les dépôts obtenus par cette technique sont très denses (porosité < 2%) avec une force d'adhérence (supérieure à 80 MPa) et une force de cohésion supérieures à celles des revêtements réalisés par les autres techniques de projection thermique, d'où l'intérêt de cette technique pour l'application des joints d'étanchéité.

Si ce procédé de revêtement produit des dépôts aux propriétés généralement supérieures à celles des revêtements obtenus par les autres procédés de projection thermique, il est peu répandu du fait de la complexité du matériel et de son usage, de l'encombrement du canon qui dépasse généralement un mètre de longueur (automatisation des mouvements pièce-canon difficile) et de la nuisance sonore engendrée (150 dB) qui nécessite un local très bien insonorisé et résistant aux explosions [43].

Ce procédé est actuellement utilisé pour déposer des dépôts de carbure de chrome avec un liant nickel pour les joints d'étanchéité. Ces dépôts sont très chargés en carbure (80 à 90%) et sont sensibles aux chocs comme exposé dans le paragraphe I.2.1.3.1. Un matériau moins riche en phases durs mais avec des propriétés mécaniques comparables serait intéressant pour cette application.

### **I.3.2. Les autres procédés de revêtement possibles**

Les procédés PTA et D-Gun ont prouvé leur efficacité pour la réalisation de revêtements durs et denses avec une excellente adhérence au substrat. D'autres techniques de dépôt pourraient être intéressantes à utiliser comme la projection plasma et la projection dynamique à froid. Ces procédés peuvent permettre d'obtenir des dépôts avec des microstructures différentes de celle des dépôts réalisés par PTA ou canon à détonation. La co-projection plasma de poudre et de suspension permet par exemple de combiner des matériaux aux granulométries différentes et d'obtenir ainsi des revêtements composites (matrice métallique et renforts céramiques) avec une microstructure multi échelle. Ces techniques sont expliquées en détails dans des thèses ainsi que dans des articles de revue et dans des livres récents et nous les décrivons brièvement dans les paragraphes suivants [44]–[46].



### I.3.2.1 La projection dynamique à froid (Cold Spray)

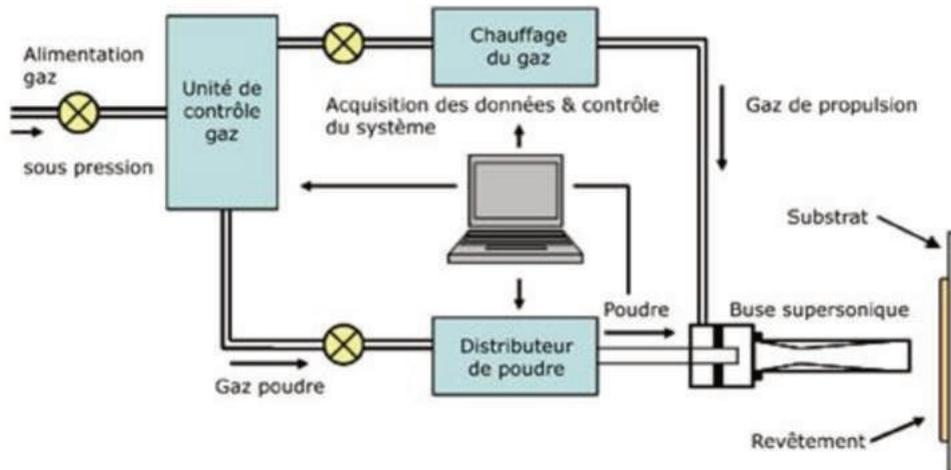


Figure 20 : Schéma du procédé de projection dynamique à froid (Cold Spray) [47].

La projection dynamique à froid (Cold Spray – Figure 20) utilise une tuyère convergente –divergente pour créer un jet de gaz à haute vitesse (300 à 1200m/s). Les gaz généralement utilisés sont l'hélium, l'azote, l'air et des mélanges de ces gaz. La pression de ces gaz en amont de la tuyère est comprise entre 2 et 5 MPa [48]. Ils peuvent être chauffés avant leur introduction dans la buse à des températures variant de 250 à 1100 °C pour augmenter leur vitesse mais aussi éviter leur condensation lors de leur expansion dans la partie divergente de la tuyère qui provoque une baisse de température importante. Cette élévation de température permet aussi d'augmenter la vitesse des particules et leur température et aide à la déformation plastique des particules à l'impact sur le substrat. Les particules adhèrent sur le substrat seulement si leur vitesse d'impact est supérieure à une valeur critique qui dépend de la nature du matériau projeté et de celle du substrat. Si les mécanismes d'adhérence au substrat ou aux couches préalablement déposées ne sont pas complètement compris, il est généralement proposé qu'ils s'expliquent par un ancrage mécanique et des phénomènes physicochimiques fondés sur les liaisons fortes qui existent entre les deux matériaux après le choc. En effet la déformation plastique à l'impact provoque une rupture des films superficiels, tels que les couches d'oxydes, et permet un contact intime de matériaux purs sous haute pression ce qui entraîne la formation de liaisons entre les réseaux cristallins.

Comme les particules sont déposées à l'état solide, elles ne s'oxydent pas pendant leur traitement et conservent leur microstructure originale (pas de phénomène de fusion-recristallisation ou d'évaporation).

Ce procédé permet de réaliser des dépôts de matériaux ductiles (1-50  $\mu\text{m}$ ). Des matériaux fragiles, comme les céramiques peuvent être, cependant, déposées en réalisant une co-projection avec un matériau ductile qui forme une matrice dans laquelle s'insèrent les particules non-ductiles [48]. Dans ce cas, un procédé dit à basse pression (<1 MPa) est utilisé.

### I.3.2.2 La projection plasma (APS/SPS)

#### I.3.2.2.1. Principe du procédé

Le procédé de projection plasma le plus utilisé est la projection plasma conduite sous air à la pression atmosphérique (APS : air plasma spray). Il utilise une torche constituée de deux électrodes : une cathode thermo-émissive en tungstène dopé avec une extrémité conique et une anode cylindrique concentrique en cuivre, éventuellement chemisée tungstène. L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau sous pression (0,1 à 0,2 MPa), afin d'évacuer le flux thermique dissipé par l'arc (environ 50 % de la puissance) à la surface des électrodes et plus particulièrement de l'anode.

Un schéma du procédé est présenté sur la Figure 21.

L'arc électrique est généré par une décharge électrique à haute tension (5 à 10 kV) et haute fréquence (quelques MHz). Il se maintient sous une intensité de courant de 400 à 800 A et une tension de 40 à 80 V. Les gaz plasmagènes sont l'Argon ou l'azote et des mélanges argon-hydrogène ou argon-hélium. Le gaz plasmagène est injecté en vortex ou axialement le long de la cathode dans la chambre d'arc. Une partie du gaz est chauffée par effet Joule pour former le volume de plasma ou colonne d'arc. Autour de la colonne d'arc, une couche limite chaude ( $T > 6000\text{K}$ ) se développe pendant qu'une partie du gaz plasmagène, s'écoulant le long de l'anode, forme une couche limite froide ( $T < 3000\text{K}$ ) gainant la colonne d'arc et assurant sa stabilité. L'épaisseur de cette couche froide est essentiellement liée au débit de gaz plasmagène (et à son mode d'injection), à l'intensité du courant d'arc et à la géométrie de la chambre d'arc. L'arc s'accroche à la paroi de l'anode sous forme d'une boucle d'arc. Cette boucle est soumise à des forces dynamiques (écoulement des gaz, forces électromagnétiques de Lorentz) et à des effets thermiques. Ceci se traduit par une variation de la longueur de l'arc et de la tension d'arc et introduit des fluctuations dans l'enthalpie fournie au plasma et donc dans ses champs de vitesse et de température.

Les poudres sont injectées en amont ou en aval de la sortie de tuyère grâce à un gaz, porteur dont le débit doit être ajusté pour adapter la quantité de mouvement des particules de poudre à celle du jet de plasma, et ainsi permettre leur pénétration dans les régions les plus chaudes de l'écoulement. La température du jet de plasma sur l'axe en sortie de tuyère peut atteindre une température supérieure à  $10000\text{ °C}$  et sa vitesse d'écoulement peut varier entre 600 et  $2200\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ce procédé permet de projeter une large variété de matériaux (métaux et alliages, céramiques, etc) à condition qu'il existe un écart d'au moins  $300\text{ °C}$  entre leur température de fusion et celle d'évaporation ou de dissociation [49]. Les particules impactent sur le substrat dans un état liquide ou partiellement liquide avec des vitesses importantes, de l'ordre de 100 à 350 m/s. Elles s'écrasent sous forme de lamelles et se refroidissent très rapidement (vitesse de trempe  $> 10^6\text{ K/s}$ ). Leurs empilements successifs construisent progressivement un dépôt dont l'épaisseur peut varier de  $50\text{ }\mu\text{m}$  à plusieurs centaines de micromètres. Cette technique de projection utilise des particules de taille « micrométrique » ( $10 - 100\mu\text{m}$ ) [50]. La distance de projection, c'est-à-dire la distance séparant la sortie de la tuyère à la surface du substrat, est en général comprise entre 70 et 130 mm. L'adhérence des dépôts réalisés avec la technique APS est généralement supérieure à 40 MPa et la porosité inférieure à 10%.

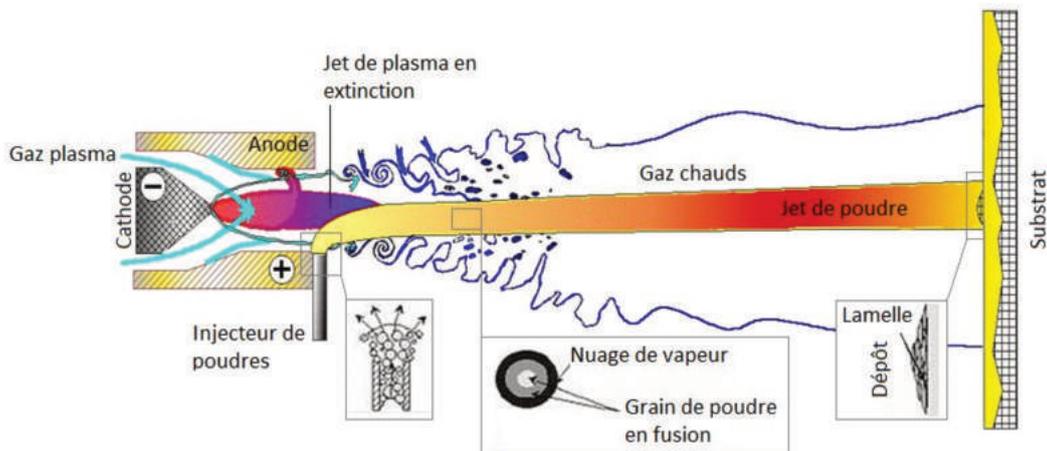


Figure 21 : Principe du procédé de projection plasma [51].

### 1.3.2.2. La projection plasma de suspension (SPS)

Les propriétés spécifiques des matériaux structurés à l'échelle nanométrique ont conduit la communauté de la projection thermique à développer des techniques spécifiques pour réaliser de tels dépôts ou au moins des dépôts plus finement structurés que les dépôts conventionnels : dépôt de particules constituées d'agglomérats de particules nanométriques fondues partiellement ce qui conduit à une structure bimodale (inclusions de particules nanométriques dans une matrice correspondant à l'étalement de la partie fondue des particules) et projection de gouttes de suspensions ou de solutions. Dans ces secondes techniques, l'idée est de diminuer la taille des lamelles qui constituent le dépôt. Cependant, l'injection avec un gaz porteur de particules de diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$  perturbe trop le jet de plasma car elle requiert un débit de gaz très élevé pour faire pénétrer les particules fines au cœur du jet de plasma. Le débit massique du gaz porteur ne doit pas dépasser le quart de celui du gaz plasmagène pour ne pas perturber fortement le jet de plasma et entraver le traitement des particules [52]. La solution a été de remplacer le gaz porteur par un liquide, la masse volumique du liquide étant environ 1000 fois supérieure à celle d'un gaz et d'injecter le matériau sous forme de suspensions (*Suspension Plasma Spraying* ou SPS) ou de solutions (SPSS, *Solution Precursor Plasma Sparying*) [50]. Dans le premier cas, des particules dont la taille varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres sont mises en suspension dans un solvant additionné d'agents dispersants. Dans le second cas, les liquides précurseurs (nitrates, isopropoxides, butoxides...) sont dissous dans un solvant. Nous ne présentons ci-après que la projection de suspension qui sera utilisée dans nos travaux (chapitre 2 pour le dispositif expérimental et chapitre 4 pour les résultats de projection).

Deux types d'injecteurs sont couramment utilisés pour injecter les suspensions dans le jet de plasma : mécanique ou atomisation. L'injecteur mécanique permet d'introduire la suspension sous forme d'un jet de liquide continu, ou éventuellement de grosses gouttes calibrées ( $> 300 \mu\text{m}$ ), avec une injection plus localisée qu'avec l'injection d'un jet de liquide atomisé. Si le liquide est injecté sous forme de jet, l'atomisation est assurée par le jet de plasma transverse. La pression dans le réservoir doit être ajustée de façon à ce que la pression dynamique du jet de suspension  $\rho_s \cdot u_s^2$  soit supérieure à celle de l'écoulement plasma  $\rho_{pl} \cdot u_{pl}^2$  au lieu d'injection où  $\rho_s$  et  $\rho_{pl}$  sont respectivement la masse volumique de la suspension et du plasma et  $u_s$  et  $u_{pl}$  la vitesse de la suspension et du plasma. Une fois introduite dans le jet de plasma, la suspension subit une série de transformations physiques avant son dépôt sur le substrat.

L'interaction entre le jet plasma et le jet de liquide ou les grosses gouttes conduit dans un premier temps à leur fragmentation en gouttelettes. La fragmentation dépend principalement de la différence de vitesse entre le jet de liquide et le plasma et des propriétés du liquide (masse volumique, viscosité et tension de surface). La fragmentation est suivie par le phénomène d'évaporation qui se produit également en quelques microsecondes. Le phénomène de fragmentation conditionne en grande part la taille des gouttes et donc leurs trajectoires et leur traitement dans le jet de plasma. Ce traitement qui comporte différentes phases dont est résumé dans la Figure 23. Une fois le solvant évaporé, les particules sont soumises à des phénomènes physiques comme la fusion partielle ou complète des particules et agrégats avant leur impact sur le substrat [50].

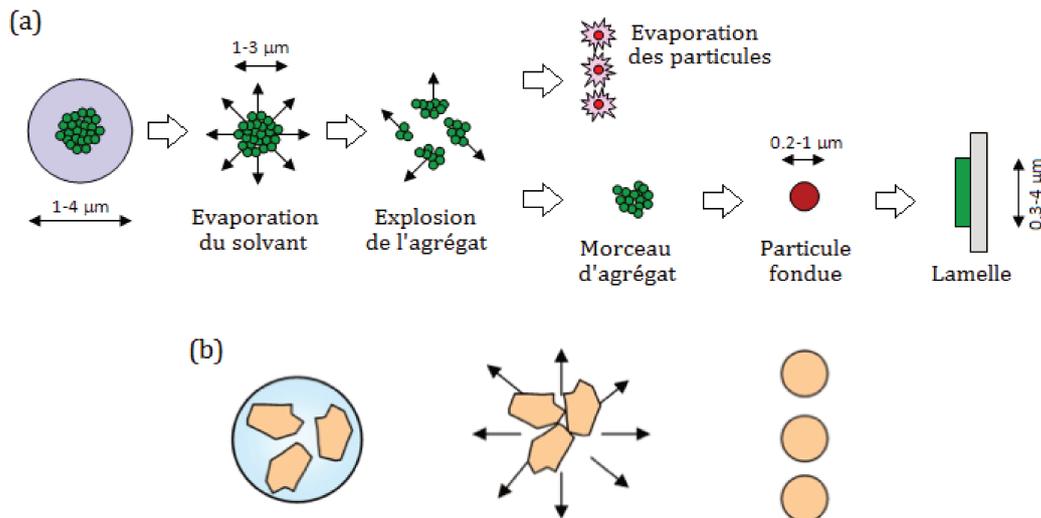


Figure 22 : Traitement d'une suspension dans un jet de plasma  
Particules synthétisées par voie chimique (a) et par broyage (b) [53].

La morphologie et les propriétés des particules de suspension, liée à la méthode de fabrication de la poudre, jouent un rôle important sur l'agglomération ou non des fines particules de suspension et sur leur traitement par le jet de plasma. Ainsi, les particules nanométriques synthétisées par voie chimique (Figure 22 a) ont tendance à s'agréger, les agrégats peuvent soit se rompre en agglomérats de plus petites tailles ou rester sous leur forme initiale. Les plus petites particules peuvent être vaporisées par le jet de plasma alors que les agglomérats les plus gros, après « explosion », forment des agglomérats de plus petite taille dont certains sont fondus pour former des lamelles sur le substrat et participer à la formation du dépôt. Les particules fabriquées par broyage ont des tailles plus importantes et une morphologie anguleuse. Les particules sont généralement traitées de façon individuelle par le jet de plasma car ces particules ont une plus faible tendance à s'agglomérer (Figure 22 b) [53].

La projection de suspension nécessite également des distances de projection plus faible que pour la projection de poudre avec des particules de taille micrométrique. En effet, le jet de plasma est fortement refroidi par la vaporisation du liquide porteur (solvant) puis par sa dissociation et son ionisation éventuelle et donc la décélération et le refroidissement des fines particules est plus rapide qu'en projection plasma conventionnelle et le rendement de déposition diminue avec la distance de tir. Cela implique des distances de tir de 3 à 7 cm au lieu de 10 à 12 cm en projection conventionnelle, avec en corollaire des flux thermique au substrat très élevés (15 à 25 MW/m<sup>2</sup> au lieu de 1 à 2 MW/m<sup>2</sup> en projection conventionnelle) [3].

D'une manière générale, la réalisation d'un dépôt nécessite des particules complètement fondues au moment de leur impact sur le substrat et avec une vitesse suffisante pour adhérer sur le substrat ou la couche précédemment déposée. Si la particule a une vitesse trop faible, elle va être emportée par l'écoulement et ne pas se déposer sur le substrat. Si elle n'est que partiellement fondue, elle ne va pas s'étaler sur le substrat. Comme en projection conventionnelle l'obtention d'un dépôt avec des caractéristiques contrôlées nécessite la maîtrise de l'état thermique et de la vitesse d'impact des particules [50].

La plupart des travaux développés sur la projection de suspensions ont été réalisés avec des torches mono-cathode comme la torche PTF4 de Oerlikon-Metco (Figure 23) avec des puissances électriques de 30 à 50 KW.

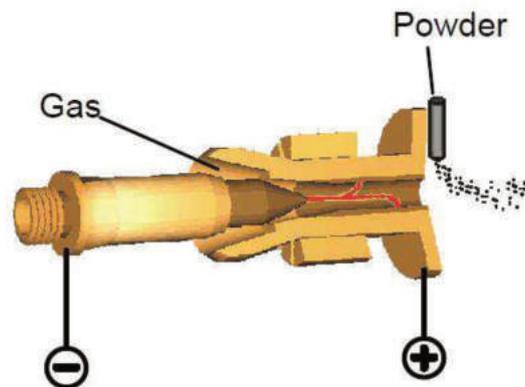


Figure 23 : Schéma d'une torche plasma F4 (Oerlikon Metco)

Cependant, les fines particules de suspensions sont très sensibles aux fluctuations du jet de plasma et l'évaporation du solvant (enthalpie de vaporisation de l'éthanol :  $841 \text{ kJ.kg}^{-1}$  ; eau :  $2257 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ) refroidit et décélère le jet de plasma. Aussi, des torches avec des conceptions différentes ont aussi été utilisées : essentiellement la torche Mettech et la torche Triplex de Oerlikon Metco. La première comporte 3 cathodes et 3 anodes alimentées séparément et avec une tuyère commune où se rejoignent les trois jets de plasma, ce qui permet une injection axiale des poudres (entre les trois jets dans l'axe de la tuyère) et une meilleure fusion des particules céramiques avec des puissances de 80 à 120 kW.

Nous décrivons ci-après la torche Triplex que nous avons utilisée dans nos travaux portant sur la co-projection de poudres et de suspensions.

#### 1.2.1.1 La torche Triplex pro

La torche TriplexPro-200 (Oerlikon Metco) (Figure 24) comporte trois cathodes indépendantes et une tuyère segmentée formée par un ensemble d'anneaux isolés électriquement et se terminant avec un anneau qui sert d'anode. Cette tuyère permet d'allonger l'arc en le forçant à s'accrocher sur le dernier anneau et ainsi permet d'augmenter la tension d'arc.

Les trois cathodes permettent de répartir le courant d'arc sur trois arcs et ainsi de limiter l'érosion des électrodes et en particulier de l'anode. Cette construction permet donc à la fois d'augmenter la tension d'arc, donc la puissance électrique en limitant l'érosion, de l'anode. Par ailleurs les fluctuations du jet de plasma sont moindres que celles d'une torche conventionnelle.

Il semble que si le pied d'arc [54] se déplace sur la longueur de l'anneau-anode, les fluctuations relatives de la tension d'arc ( $\Delta V/V$ ) soient plus faibles que celles d'une torche conventionnelles.

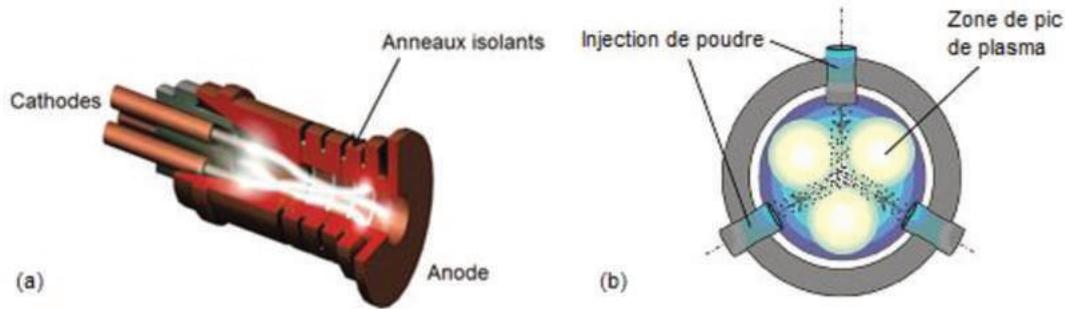


Figure 24 : Schéma de principe de la torche TriplexPro-200, (a) coupe (b) face (Oerlikon Metco)

Le jet de plasma issu de cette torche est constitué de trois lobes. Du fait de la répulsion magnétique, ces lobes sont espacés d'un angle de  $120^\circ$  dans le plan normal à l'axe de la torche [54]. Avec la torche Triplex disponible au SPCTS, trois types de gaz plasmagènes peuvent être employés : argon, argon-hélium ou argon – diazote.

La torche Triplex a une puissance électrique plus élevée (40 à 70 kW) que les torches classiques de type F4. Elle permet de couvrir une large gamme de températures et de vitesses de particules qui recouvrent les gammes de valeurs obtenues avec une torche mono-cathode type F4 et une petite partie de celle du Cold Spray [55].

### 1.2.2 Comparaison de la projection plasma et du rechargement par plasma

Ces deux procédés de revêtement présentent des caractéristiques bien distinctes qui les rendent plus ou moins bien adaptés à l'application et aux propriétés du dépôt requises par l'application. Les principaux points de comparaison sont présentés dans le Tableau 12.



Tableau 12 : Comparaisons de la projection plasma et du rechargement PTA.

	<b>Projection Plasma</b>	<b>Plasma d'Arc Transféré</b>
<b>Épaisseur caractéristique de dépôt</b>	50 - 500 $\mu\text{m}$	1 mm
<b>Dimensions de pièces à recouvrir</b>	Grandes	Grandes
<b>Type de microstructure – Porosité</b>	Empilement de Lamelles – Porosité résiduelle (< 5%)	Dendrites– Porosité très faible (< 1%)
<b>Tenue vis-à-vis de la corrosion</b>	Moyenne	Bonne
<b>Homogénéité du dépôt- Composition chimique</b>	Dépôt homogène – Composition chimique des poudres conservées	Dépôt homogène – Diffusion d'éléments du substrat dans le dépôt
<b>Dureté du dépôt</b>	Élevée à moyenne selon le matériau déposé	Moyenne
<b>Géométries complexes (intérieur de tube &gt; <math>\varnothing 100</math> mm)</b>	Possible (torche coudée)	Possible
<b>Adhérence substrat-dépôt</b>	> 40 MPa Adhérence essentiellement mécanique	Liaison métallurgique
<b>Contraintes résiduelles – déformations</b>	Moyennes (délaminations possibles pour fortes épaisseurs) – Pas de déformation de la pièce si pièces suffisamment épaisses avec système de refroidissement adapté	Importantes (fissurations possibles) – Déformations possibles de la pièce
<b>Productivité industrielle</b>	Bonne	Bonne
<b>Automatisation du procédé</b>	Possible	Possible
<b>Usinabilité du dépôt</b>	Possible	Possible

Ces facteurs sont déterminants pour cadrer avec une application spécifique. Par exemple, si une liaison métallurgique et une porosité résiduelle très faible dans le dépôt sont requises, on privilégiera le procédé PTA. A l'opposé, si une grande dureté du dépôt et une intégrité dimensionnelle de pièces de faible épaisseur sont les facteurs déterminants, la projection plasma qui permet de déposer des céramiques et métaux réfractaires est plus indiquée.



## I.4. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons d'abord brièvement présenté la technologie des réacteurs à neutrons rapides refroidis par sodium liquide de la quatrième génération. Nous avons ensuite exposé le cahier des charges de certaines parties qui requièrent un revêtement protecteur, à savoir les zones de contacts des chandelles de sommier, de l'appui du platelage sur cuve et des zones LIPOSO. Les conditions de fonctionnement de réacteur sont très sévères et ces zones nécessitent des revêtements protecteurs anti-usure et anticorrosion des parties métalliques en acier inoxydable. Le superalliage base cobalt Stellite 6 répond aux exigences de protection mais génère des déchets à vie longue, qui se traduisent par une contamination globale du circuit de refroidissement primaire de la centrale. Par conséquent il complique grandement les opérations de démantèlement et réduit les objectifs de réduction de la production de déchets des futures centrales.

Nos travaux portent sur des voies possibles de remplacement de ces revêtements en Stellite 6. Aussi avons-nous ensuite présenté une bibliographie sur les principales études menées pour trouver revêtements alternatifs. Différents matériaux (alliages à base nickel et à base fer principalement) ont été proposés avec des propriétés comparables et parfois supérieures à celles du Stellite 6, du point de vue des propriétés mécaniques et de la résistance au grippage et à l'usure.

Il apparaît toutefois important de ne pas découpler un matériau sous forme de revêtement de son procédé de mise en forme car il impose la microstructure du revêtement, son adhérence au substrat et donc ses propriétés. Les procédés principalement utilisés en milieu nucléaire pour réaliser des revêtements denses, épais et très adhérents sont le plasma à arc transféré (PTA) et le canon à détonation (D-Gun). Ces deux procédés sont adaptés pour des applications particulières (PTA pour les chandelles et D-Gun pour les zones LIPOSO) et produisent des revêtements avec des microstructures différentes. D'autres procédés sont également disponibles pour réaliser des revêtements épais tels que la projection plasma d'arc soufflé ou la projection dynamique à froid.

L'objectif de nos travaux est d'explorer des microstructures de revêtements différentes de celles déjà utilisées et en particulier des microstructures avec différentes échelles et/ou des matériaux composites (métal-céramique) Pour ce faire nous avons utilisé la technique PTA en renforçant la matrice métallique par des particules de céramiques et la co-projection de poudres métalliques avec des particules de tailles micrométriques et de suspension de particules céramiques avec des tailles nanométriques. Notre démarche est exposée au chapitre suivant (chapitre 2) et les travaux sont présentés respectivement aux chapitres 3 et 4.



## Chapitre 2 : Stratégie de l'étude, matériel et méthodes

---



## Chapitre II. Stratégie de l'étude, matériel et méthodes

---

Dans ce chapitre, nous présentons la stratégie de l'étude pour la réalisation de dépôts composites multi échelle, en décrivant successivement le choix des matériaux et des procédés, les méthodes de réalisation des revêtements ainsi que les moyens utilisés pour caractériser ces revêtements.

### II.1. Stratégie de l'étude

Les études menées depuis les années soixante sur le remplacement des Stellites ont conduit à la formulation de nouvelles nuances d'alliages aux propriétés mécaniques, thermiques, anti usure et anticorrosion se rapprochant de ceux des Stellites. Compte tenu des contraintes auxquelles sont exposés les revêtements dans le circuit primaire de réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium, la stratégie de l'étude se doit d'apporter des éléments novateurs pour répondre à ces contraintes, en particulier pour les parties métalliques en contact. Les principaux problèmes auxquels sont soumises ces dernières semblent être l'usure et le grippage. Comme expliqué dans le chapitre 1, les contacts prolongés à haute température sous forte charge et sous sodium conduisent à l'adhésion entre métaux et par conséquent à des soudures « à froid ».

Les superalliages protecteurs sont nécessaires pour ce type d'application car ils garantissent un fonctionnement de longue durée dans les conditions opératoires des réacteurs. L'idée principale de cette étude consiste donc à « doper » la microstructure d'un superalliage par l'ajout d'un matériau tiers qui pourrait potentiellement réduire les phénomènes de grippage et d'usure adhésive, sans pour autant altérer ses propriétés initiales.

Une possibilité est la réalisation d'un matériau composé d'une matrice en superalliage métallique structurée à l'échelle micrométrique renforcée par une dispersion de renforts nanométriques. Elle impose de choisir :

- un matériau de base servant de matrice,
- le matériau de renfort,
- ainsi que les procédés permettant de réaliser des revêtements dont les propriétés sont adaptés aux applications visées.

Pour l'application des chandelles, le choix s'est porté sur la réalisation de dépôts base nickel avec un ajout de dopant par mélange de poudre en utilisant un procédé de rechargement par plasma d'arc transféré. Pour les zones de liaison pompe-sommier (LIPOSO), il a conduit à des co-projections de poudres métalliques et de suspension par projection plasma d'arc soufflé.

### II.2. Choix des matériaux et procédés

Nous expliquons ci-après la sélection de la matrice et du renfort utilisés pour l'étude en s'assurant que les deux éléments répondent aux exigences très restrictives du cahier des charges.

### II.2.1. La matrice

Le choix de la matrice a été initié en tenant compte des retours d'expérience effectués depuis les années 60. Un logiciel de choix des matériaux, Granta CES (Cambridge Engineering Selector) a été utilisé pour réduire la fenêtre de choix possible. Plusieurs critères de choix ont été utilisés (cf. Tableau 13).

Tableau 13 : Critères de sélection utilisés dans le logiciel Granta CES.

Critère de sélection	Données
Propriétés thermiques	Point de fusion : $T_m > 900^\circ\text{C}$
	Température maximale de service : $700^\circ\text{C}$
Résistance à la corrosion	Résistance aux attaques alcalines fortes (KOH, NaOH, LiOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) : excellente
	Résistance aux attaques alcalines faibles ( $\text{NH}_4\text{OH}$ par exemple) : excellente
Propriété mécanique	Dureté $> 400 \text{ HV}$
Composition chimique	Exclusion des matériaux contenant du <b>cobalt</b>

Les diagrammes d'Ashby obtenus ainsi que la liste des matériaux répondants à ces critères sont présentés en Annexe 2. On retient que les aciers inoxydables, les superalliages base fer et base nickel sont adaptés à ce type d'environnement. Pour notre étude, deux nuances commerciales de superalliages bases nickel ont été retenues : le Colmonoy 52 et le Nucalloy 453. Leurs caractéristiques sont détaillées dans la section II.3.3.1.

### II.2.2. Les renforts

Le choix des renforts a été basé sur les données présentées dans la littérature. Plusieurs catégories de renforts sont utilisables en environnement sodium et possèdent des propriétés intéressantes.

- Les oxydes

Les oxydes comme l'alumine et la zircone présentent une bonne compatibilité avec le sodium liquide [56]. Ils peuvent former une barrière physique qui ralentit la diffusion des éléments d'alliage dans le sodium. Leur principal avantage est d'améliorer la résistance à l'usure comme dans le cas de l'aluminisation de l'inconel 718 [57] ou d'aciers inoxydables [58] ou plus récemment des alliages ODS (Oxyde Dispersion Strengthening) à nano dispersion d'oxydes obtenues par mécanofusion [59].

- Les métaux formeurs d'oxyde

L'aluminium, le chrome ou le zirconium peuvent former une couche d'oxyde protectrice en présence de suffisamment d'oxygène ( $[\text{O}] \approx 25 \text{ ppm}$ ) [20]. Cependant, avec un taux d'oxygène de l'ordre de 5 ppm dans l'environnement sodium, ces oxydes ne peuvent pas se former. Comme énoncé à la section 2.2.2.3 du premier chapitre, le chrome peut former des composés Na-Cr-O à  $600^\circ\text{C}$  agissant comme un lubrifiant solide à la surface du revêtement.

- Les éléments d'alliage

Le molybdène, le tungstène et le titane ont une solubilité extrêmement faible dans le sodium. Les alliages basés sur ces éléments présentent donc une bonne résistance à la corrosion sous sodium. Ainsi il a été montré que l'addition de molybdène à un superalliage base Nickel réduit la sensibilité du matériau à la corrosion sous sodium [20] et il peut résister à la corrosion sous sodium jusqu'à 1030°C. Cependant, sous forme de nanopoudre, les métaux présentent un risque d'inflammation lors de leur mise en œuvre dans l'air.

Le choix du renfort s'est donc porté dans un premier temps sur des particules sub-micrométriques d'alumine dont les caractéristiques sont détaillées à la section II.3.1.2. L'alumine est compatible sous sodium liquide et présente des propriétés mécaniques et de tenue à haute température intéressantes. Ce choix a également été dicté par des considérations de coût des poudres pour l'étude (prix élevé du molybdène par exemple).

### II.2.3. Les procédés de revêtement

Le choix des matériaux étant établi, les procédés permettant de réaliser des revêtements de ces matériaux doivent être choisis en lien avec l'application visée et la microstructure souhaitée pour ces dépôts.

Pour l'application chandelle de sommier, une liaison métallurgique substrat-dépôt est requise ; les procédés de revêtement associés à une fusion superficielle du substrat type rechargement par Plasma d'Arc Transféré (PTA) sont donc à privilégier. Pour les zones LIPOSO, un procédé de dépôt n'entraînant pas de déformations du substrat est nécessaire ; les procédés de projection thermique ou de projection dynamique à froid sont donc plus indiqués.

## II.3. Matériel et méthodes

Dans cette partie, nous présentons les caractéristiques des matériaux ainsi que les moyens de mise en forme utilisés pour réaliser les revêtements.

### II.3.1. Caractérisation des poudres

#### II.3.1.1 Poudres métalliques

Les différents types de revêtements ont été réalisés avec trois types de poudres : Nucalloy 453, et Colmonoy 52 et Stellite 6. Les deux premières poudres ont été utilisées pour les revêtements obtenus par PTA ainsi que la poudre Stellite 6 alors que la poudre Colmonoy 52 a été utilisée en projection plasma.



La composition de ces poudres donnée par le fournisseur est présentée dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Composition (% massique) des poudres de Nucalloy 453, Colmonoy 52 et Stellites 6.

Eléments	Nucalloy 453	Colmonoy 52	Stellite 6
Fe	3	3,8	< 3
Cr	10	12,2	29
Ni	Bal	Bal	< 3
Co	0	-	Bal
Mo	0	-	< 1,5
Si	5,3	3,7	< 1,5
B	0,5	2,2	< 1
W	2	-	4,5
C	0,85	0,5	1,2
Autres	-	-	Mn

### II.3.1.1.1. Nucalloy 453

Ce superalliage base nickel a été développé par la société Deloro Stellite pour avoir des propriétés similaires à celles des alliages à base cobalt avec en particulier une combinaison optimale pour la dureté et la ténacité. Il est présenté comme étant moins sensible à la fissuration pendant le soudage qu'un NiCr-B par exemple dû à son fort taux de silicium [5]. Il comporte également moins de bore que le Colmonoy 52 ce qui le rend intéressant pour les applications sous flux neutronique. Le faible taux de bore est compensé par un plus fort taux de carbone. Ce dernier se combine au tungstène et au chrome, générant ainsi une combinaison de carbures de chrome et de carbures de tungstène dans une matrice de nickel.

Une analyse granulométrique laser a été réalisée pour déterminer la distribution granulométrique de la poudre de Nucalloy 453. La distribution volumique est présentée sur la Figure 25 et les tailles caractéristiques des particules sont données dans le tableau 15.  $D_{v50}$  est le diamètre médian de la distribution en volume : 50% de la population de particules a une taille inférieure à  $D_{v50}$ . On définit ici la taille des particules en utilisant le concept de sphère équivalente. La taille des particules est définie par le diamètre d'une sphère équivalente ayant le même volume que la particule réelle. De la même manière,  $D_{v10}$  et  $D_{v90}$  définissent respectivement 10% et 90% de la population des particules ayant un diamètre inférieur à ces valeurs.

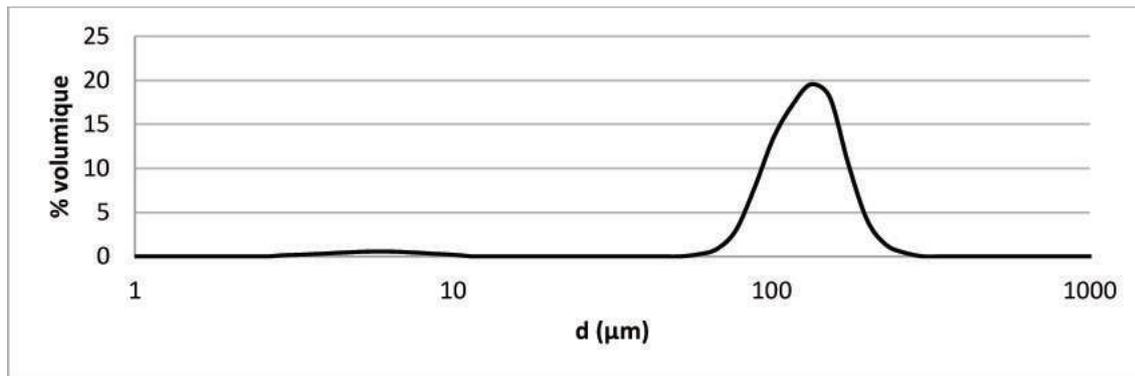


Figure 25 : Distribution granulométrique en volume du Nucalloy 453.

Tableau 15 : Tailles caractéristiques des particules de Nucalloy.

$D_{v10}$ (vol)	$D_{v50}$ (vol)	$D_{v90}$ (vol)
80,6 µm	119 µm	165 µm

Les particules de Nucalloy sont globalement sphériques ; certaines présentent des porosités internes (figure 26). Les principales propriétés de la poudre fournies par Deloro Stellite Inc. sont une densité de  $8,10 \text{ g/cm}^3$  et une température de fusion comprise entre  $980$  et  $1240 \text{ °C}$  (solidus et liquidus respectivement).

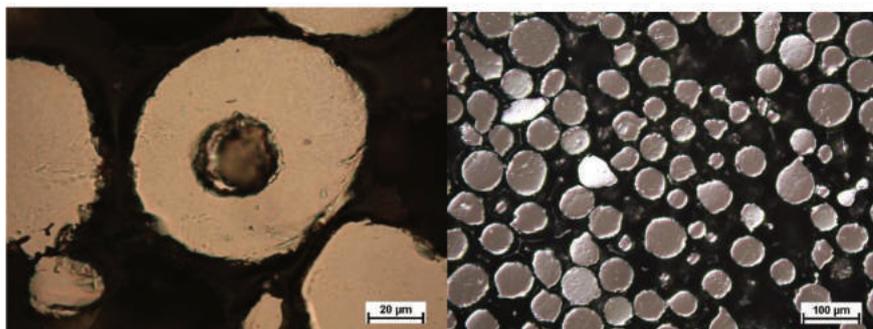


Figure 26 : Micrographie de la poudre de Nucalloy 453.

La taille des particules de cette poudre étant supérieure à celles des poudres généralement utilisées en projection plasma ( $<110 \text{ µm}$ ), elle sera réservée dans notre étude aux rechargements par plasma d'arc transféré.

#### II.3.1.1.2. Colmonoy 52

Un autre candidat au remplacement des Stellites est le Colmonoy 52. Ce superalliage base nickel comporte plus de bore que le Nucalloy 453 et donc plus de borures. Le Colmonoy combine la présence de carbures et borures de chrome comme phases dures mais également sur un durcissement plus important de la matrice de nickel avec un fort taux de bore (phases  $\text{Ni}_3\text{B}$ ).



Une analyse granulométrique laser a été réalisée pour déterminer la distribution granulométrique de la poudre de Colmonoy 52. La distribution en volume est présentée sur la figure 27 et les tailles caractéristiques des particules sont données dans le tableau 16.

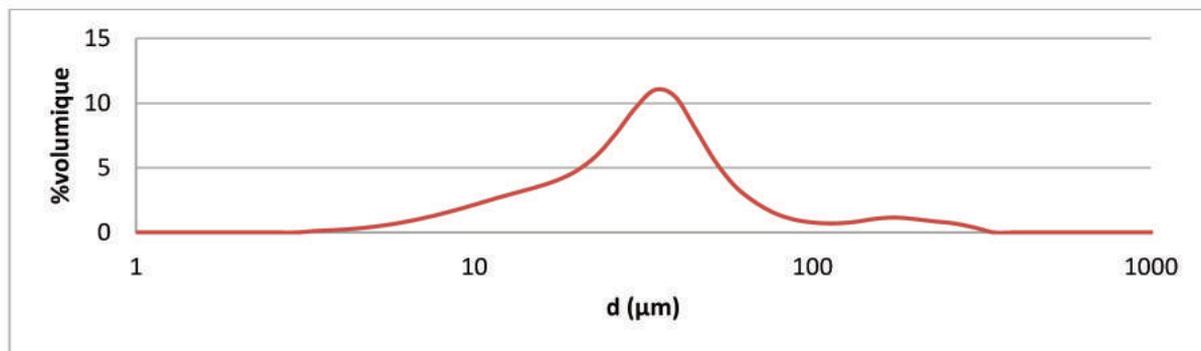


Figure 27 : Distribution granulométrique du Colmonoy 52H.

Tableau 16 : Taille caractéristiques des particules de Colmonoy.

$D_{v10}$ (vol)	$D_{v50}$ (vol)	$D_{v90}$ (vol)
11,2 µm	30,3 µm	67,3 µm

Les particules de Colmonoy sont globalement sphériques ; certaines présentent des porosités internes (Figure 28). Les principales propriétés de la poudre fournies par Wall Colmonoy Corp. sont une densité de 8,24 g/cm<sup>3</sup> et un point de fusion à 1070°C. La granulométrie de cette poudre est bien adaptée au procédé de projection plasma et elle sera utilisée avec ce procédé dans notre étude.

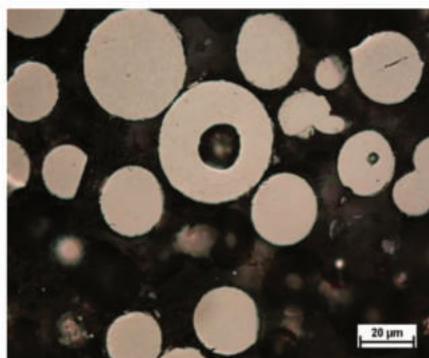


Figure 28 : Micrographie des particules de Colmonoy 52.

### II.3.1.2 Alumine micrométrique et sub-micrométrique

Deux types de poudre d'alumine ont été utilisés pour des mélanges de poudre métal/céramique ([section II.3.2](#)) : elles diffèrent essentiellement par la taille des particules : micrométrique ou sub-micrométrique.

Les particules de la poudre d'alumine AMPERIT® fournie par H.C. Starck ont des diamètres compris entre 22,5 et 45 µm et leur morphologie est plutôt sphérique. Cette poudre a été utilisée pour évaluer l'influence de la taille des particules de renfort sur la construction du dépôt PTA.



Elle n'a en revanche pas été utilisée en projection plasma. Elle est appelée alumine « micrométrique » dans le reste du document.

Les particules de la poudre d'alumine AKP30 fournie par Sumitomo Chemical Corp ont un diamètre moyen de 300 nm et leur morphologie est plutôt angulaire. Elles sont composées exclusivement de phase  $\alpha$  (Figure 29). Cette poudre a été utilisée à la fois en PTA et en projection plasma. Elle est appelée alumine « submicrométrique » dans le reste du document.

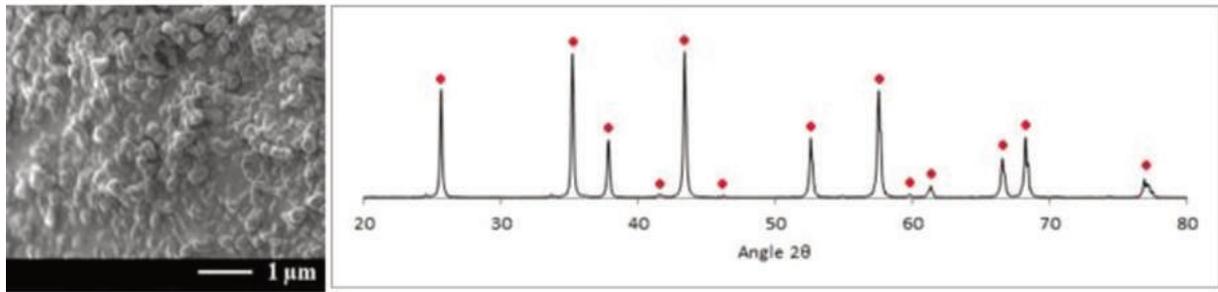


Figure 29 : Observation MEB (a) et diagramme de diffraction des rayons X (b) de la poudre d'alumine AKP30 [50].

### II.3.2. Intégration des particules d'alumine dans la matrice métallique

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour intégrer les particules d'alumine dans la matrice métallique, notamment un mélange des deux poudres ou la mécanofusion. Des suspensions d'alumine submicrométriques ont également été réalisées et utilisées en coprojection plasma avec la poudre métallique Colmonoy 52.

#### II.3.2.1 Mélange de poudres

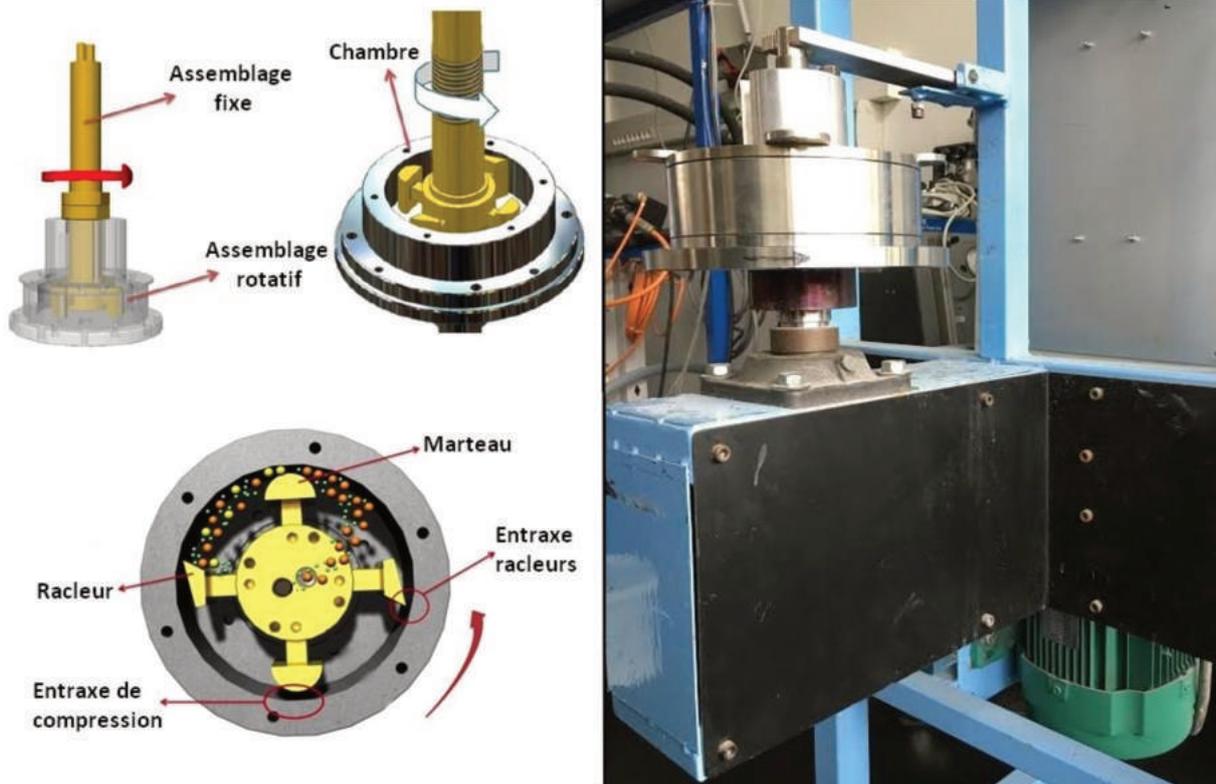
Les mélanges de poudre Nucalloy 453/alumine ont été préparés pour la réalisation de dépôts PTA. Les poudres ont été préalablement étuvées à 80°C pendant 12 heures pour enlever toute trace d'humidité et garantir leur bonne coulabilité. Des mélanges de 450 g de poudre ont été réalisés en ajoutant 40g (20% volumique – 10.9% massique) d'alumine à 410 g de Nucalloy 453. Ces mélanges ont été agités pendant 4 heures dans un agitateur mécanique. Des billes d'attrition en zircone de 0,6 mm de diamètre ont été ajoutées aux mélanges de poudre pour homogénéiser le traitement pendant la phase d'agitation.

#### II.3.2.2 Mélanges par mécanofusion

Les mélanges de poudre Nucalloy453/Alumine « micrométrique » présentaient de bonnes propriétés de coulabilité. En revanche, les mélanges Nucalloy 453/alumine « sub-micrométrique » ont provoqué, pour les plus fortes charges en alumine, des problèmes de bouchage et d'encrassement des systèmes d'injection de poudre.

Afin de pouvoir poursuivre les recherches sans dégrader le matériel, des mélanges de poudres ont permis d'obtenir une poudre homogène constituée de particules de Nucalloy sur lesquelles viennent s'agglomérer les particules d'alumine en fine couche homogène.

Le procédé de mécanofusion utilise un bras fixe muni de marteaux et de racleurs dans une chambre mise en rotation (cf. Figure 30).



Les racleurs ramènent les particules de poudre vers le centre du système et ainsi évitent qu'elles ne s'agglomèrent sur le bord de la chambre ; les marteaux permettent de mettre en forme la poudre finale.

Les paramètres du test sont présentés dans le tableau 17. Le but est de faire adhérer les particules sub-micrométriques d'alumine sur la surface des particules de Nucalloy 453 tout en conservant leur forme sphérique pour ne pas altérer la bonne coulabilité de la poudre.



Tableau 17 : Paramètres utilisés pour le mélange par mécanofusion (d'après [60])

Type de particule	Noyau	Secondaire
Matériau	Nucalloy 453	AKP30
Charge (g)	500	25
Vitesse de rotation (rpm)	1400	
Outils	Deux marteaux et deux racleurs	
Entraxe de compression (mm)	1,1	
Entraxe racleurs (mm)	0,5	
Temps de mélange (min)	30	

Après le test, la poudre a été tamisée avec un tamis (taille de maille de 125  $\mu\text{m}$ ) pour enlever les plus gros agrégats. La poudre obtenue est présentée sur la figure 31.

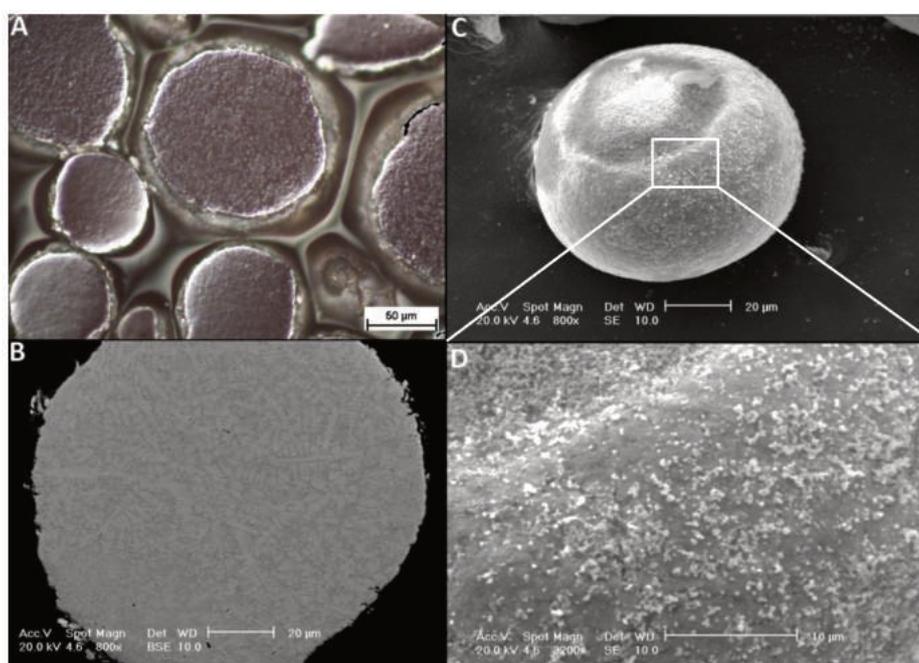


Figure 31 : Poudre de Nucalloy 453 + 5% massique d'alumine AKP30. A : Coupe au microscope optique ; B : Observation MEB en coupe ; C : Vue globale d'une particule métallique recouverte d'alumine (image MEB) ; D : Zoom sur la surface d'une particule recouverte.

Pour vérifier l'adhérence des particules d'alumine à la surface des particules de Nucalloy, une petite quantité de poudre a été soumise à des vibrations ultrasoniques pendant 30 minutes dans un béccher et aucune trace d'alumine n'a été observée en fond de béccher après le test.

Ainsi le procédé de mécanofusion permet de conserver la forme sphérique initiale des particules de la poudre métallique qui sont uniformément recouvertes de particules d'alumine bien adhérentes à leur surface.

### II.3.2.3 Préparation des suspensions

Les particules d'alumines de taille sub-micrométrique n'ont pas une masse suffisante pour être injectée dans un jet de plasma d'arc à l'aide d'un gaz porteur comme dans une injection de poudre conventionnelle. La solution est de les mettre en suspension dans un solvant afin de les injecter avec une quantité de mouvement suffisante pour qu'elles pénètrent dans le jet de plasma. On cherche également à minimiser la consommation d'énergie du solvant pour se vaporiser dans le jet plasma. L'éthanol a été choisi comme solvant à cause de sa faible enthalpie de vaporisation ( $841 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ) comparativement à celle de l'eau ( $2257 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ). De plus, l'alumine a un degré de difficulté de fusion élevé (Cf. Annexe 5) lié à sa faible masse volumique et une température et chaleur latente de fusion élevée (degré de difficulté de fusion de l'alumine  $57528 \text{ J.m}^{3/2}/\text{kg}^{1/2}$  contre  $7973 \text{ J.m}^{3/2}/\text{kg}^{1/2}$  pour le Colmonoy 52 par exemple) d'où l'intérêt de minimiser la consommation d'énergie pour la vaporisation du plasma.

Deux types de suspensions ont été élaborés avec respectivement 10% et 20% d'alumine en poids. Du polyéthylèneimine (PEI) a été ajouté au solvant à hauteur de 0,5% de la masse de poudre d'alumine. Il agit en tant que dispersant et fluidifiant pour garantir la stabilité du mélange et éviter les problèmes de bouchage des tubes d'injection. L'éthanol et le PEI sont d'abord mélangés jusqu'à la dissolution complète du dispersant. Puis, la poudre d'alumine est introduite progressivement sous agitation magnétique. Des pulses ultrasoniques sont appliqués à la suspension à l'aide d'une sonotrode (10 secondes de pulse pour 7 secondes de pause) pendant l'agitation pour casser les agrégats d'alumine et homogénéiser l'ensemble. La suspension est finalement injectée dans le procédé de projection plasma via un injecteur de  $150 \mu\text{m}$  de diamètre.

### II.3.3. Substrats

#### II.3.3.1 Substrats pour les revêtements PTA

Des substrats ( $50 \times 50 \times 25 \text{ mm}^3$ ) en acier inoxydable austénitique 316L ont été utilisés. Ils ont été préalablement surfacés à la meuleuse avec un disque en papier de verre pour enlever la couche d'oxyde superficielle et pour nettoyer la surface. Ces substrats ont une épaisseur de 25 mm pour éviter les déformations et absorber l'énergie thermique pendant le rechargement par plasma.

#### II.3.3.2 Substrats pour la projection plasma

Des pions cylindriques en acier inoxydable austénitique 316L de diamètre 25 mm par 15 mm de hauteur ainsi que des plaquettes  $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}$  de même nuance ont été sablés en surface avec du corindon F20 (particules de  $1,180$  à  $0,850 \text{ mm}$  de diamètre suivant la norme FEPA 42-F-1984) sous une pression de 5 bar. La rugosité moyenne ( $R_a$ ) résultante est comprise entre 6 et  $8 \mu\text{m}$ . Les plaquettes ont été utilisées pour les mesures de porosité des revêtements et les pions pour les autres caractérisations de ces revêtements.

## II.4. Procédé expérimental : rechargements PTA

Les rechargements par plasma d'arc transféré ont été effectués sur une machine PTA DURUM munie d'une plateforme trois axes commandée numériquement. Une photo du dispositif est présentée sur la Figure 32.

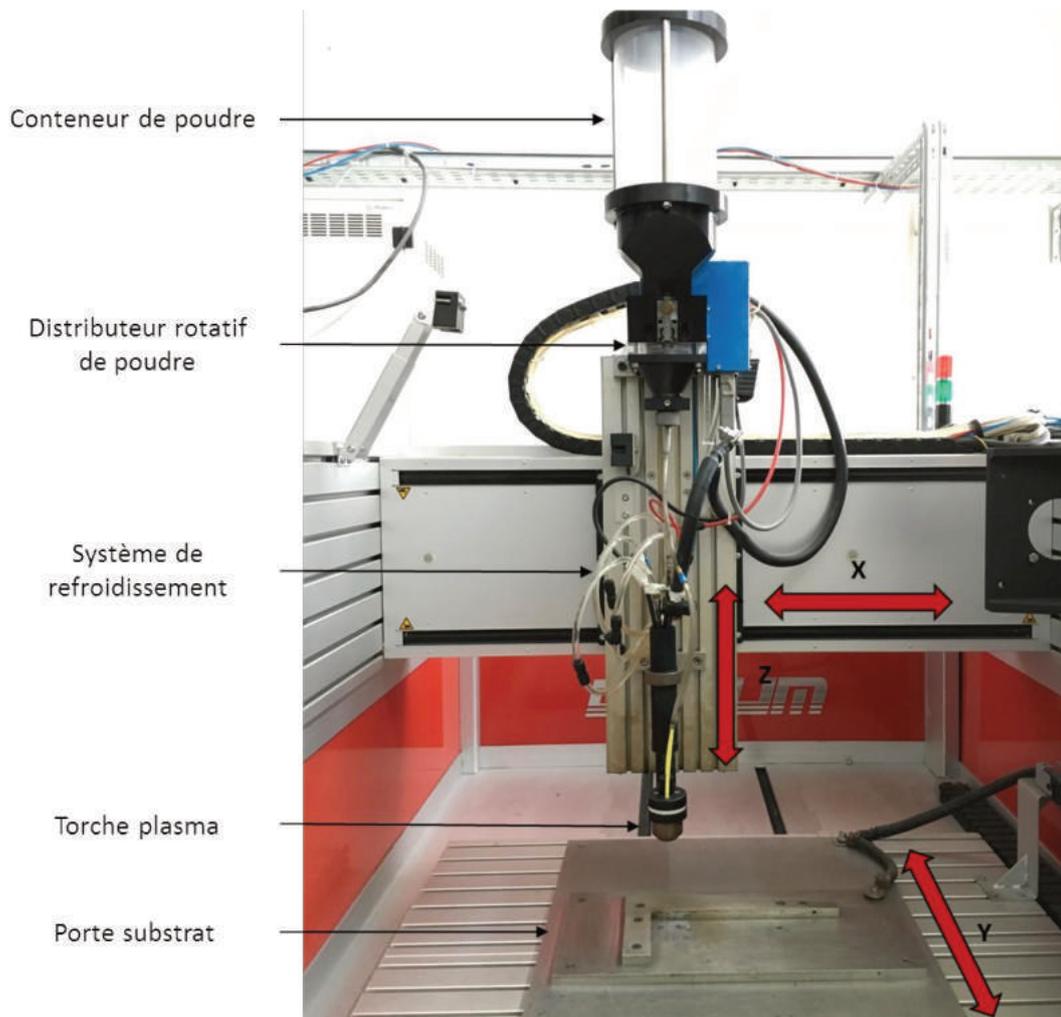


Figure 32 : Photo du banc de rechargement PTA.

La poudre est stockée dans un réservoir situé à la verticale de la torche ; elle est introduite à la fois par le biais d'un distributeur rotatif commandé en vitesse et alimenté en gaz porteur et par gravité. La machine est également munie d'un refroidisseur à circulation de fluide caloporteur pour éviter les surchauffes de la buse en fonctionnement. Les paramètres de rechargement ont été choisis à partir de ceux fournis par EDF qui ont été adaptés à la torche utilisée pour cette étude. Les paramètres opératoires maintenus constants pour l'ensemble des tirs sont présentés dans le tableau 18.

Tableau 18 : Paramètres de rechargement constants.

Paramètre constant	Intensité arc pilote (A)	Débit arc pilote (L/min)	Débit gaz porteur Ar (L/min)	Débit gaz protection Ar+5% H <sub>2</sub> (L/min)	Hauteur de rechargement (mm)
Valeur	10	1,4	4	12	8

Les paramètres variables propres à chaque type de poudre et de mélanges de poudres sont répertoriés en [Annexe 3](#). La cinétique de rechargement choisie pour la plupart des revêtements suit une trajectoire en zigzag ce qui permet d'optimiser le recouvrement des cordons de rechargement. Les détails de ces trajectoires sont exposés sur la figure 33.

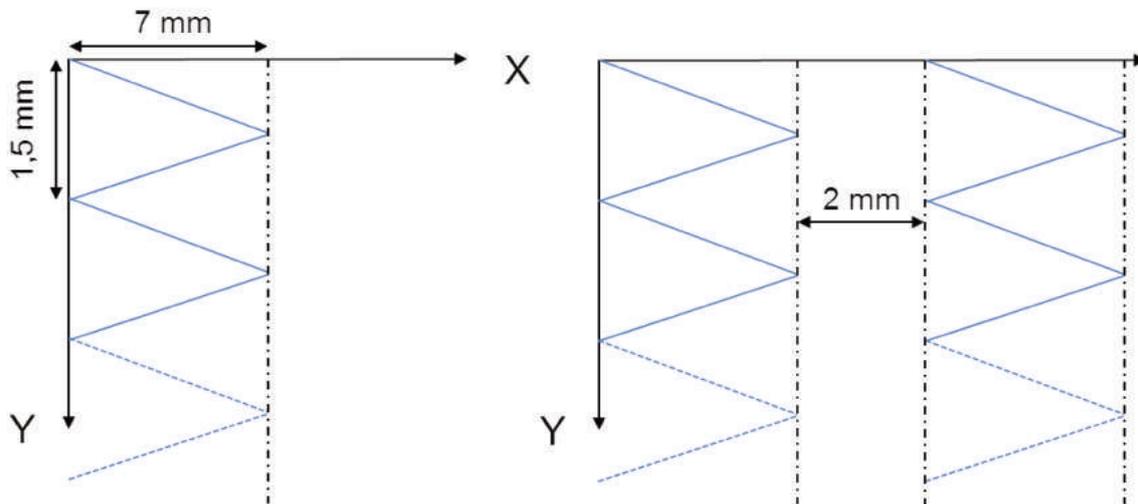


Figure 33 : Schéma des trajectoires de rechargement en vue de dessus.

La distance entre le substrat et la sortie de la torche est fixée à 8 mm ce qui assure le maintien de l'arc transféré pendant le rechargement et évite les collisions torche- dépôt. Plus cette distance est importante, plus la tension d'arc est élevée et plus le flux thermique apporté au substrat est important.

Une opération de rechargement se déroule de la façon suivante :

Les substrats sont surfacés puis préchauffés au four entre 400 et 450 °C ; ils sont ensuite brossés à la brosse métallique avant le rechargement pour éliminer la couche d'oxyde superficielle. Après le rechargement, ils refroidissent lentement sous des couvertures isolantes puis subissent un traitement thermique de détensionnement (Figure 34).

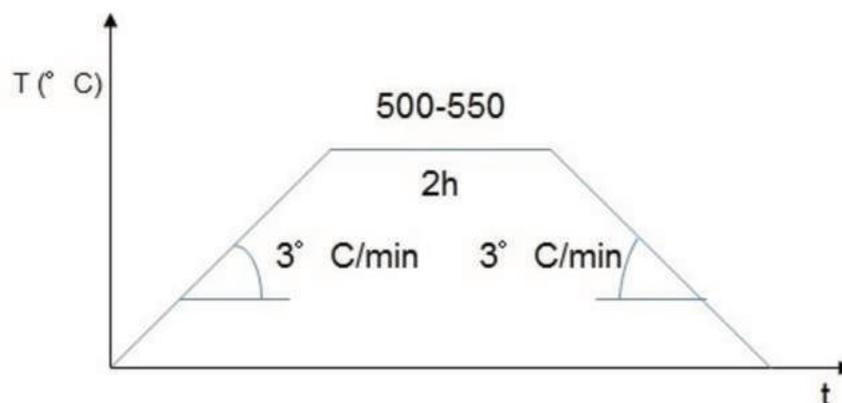


Figure 34 : Traitement thermique de détensionnement.

## II.5. Procédé expérimental : projection plasma

Les revêtements par projection plasma ont été réalisés avec une torche TriplexPro 200 de la société Oerlikon Metco. Cette torche est fixe et est commandée par un système semi-automatique Multicoat qui permet de contrôler les paramètres de tir et de relever les données caractéristiques de celui-ci. Les substrats sont disposés en face de la torche sur un cylindre en rotation comme présenté sur la Figure 35.

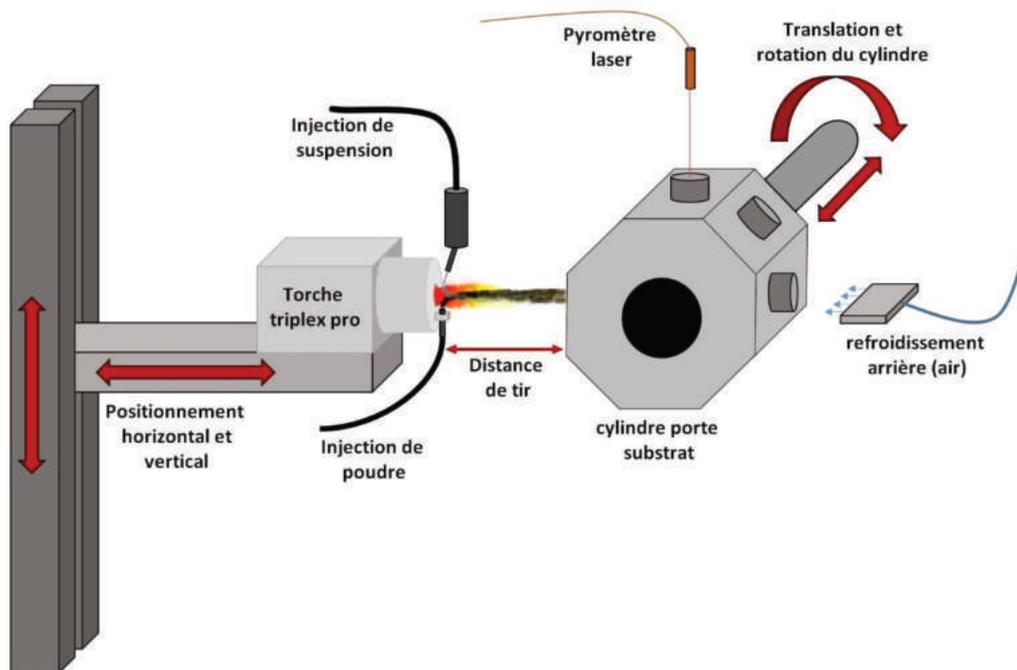


Figure 35 : Schéma de l'installation de projection plasma.

Le cylindre porte substrat effectue des décrites donc un mouvement hélicoïdal devant le cylindre. Le pas de projection est préalablement déterminé pour établir les paramètres nécessaires au bon recouvrement entre chaque passe (un aller-retour).

La température des substrats et des dépôts pendant la projection est contrôlée grâce à un pyromètre infrarouge Raytek MI (Raytek Corporation, État-Unis) qui permet de mesurer des températures jusqu'à 500 °C.

L'injecteur de poudre est placé à 1 cm en aval de la sortie de la tuyère. Il est perpendiculaire à l'axe moyen de la torche et son extrémité est située à 5,5 mm de l'axe moyen de la tuyère. La poudre est injectée par un distributeur à roue de modèle 1264 (Praxair Surface Technologies) avec des débits de poudre variable et un gaz porteur Argon fixé à 7L/min pour que la poudre pénètre dans le jet plasma. Ce paramètre n'a pas été modifié car des variations de la pénétration du jet de poudre dans le plasma n'ont pas été observées en fonction des différents paramètres de projection (débit de gaz plasma et/ou compositions du mélange de gaz).

L'injecteur de suspension est placé en vis-à-vis de l'injecteur de poudre. L'injection de suspension utilise des cuves pressurisées par air comprimé (max 5 bar) dans lesquelles sont placées les suspensions ou de l'éthanol.

Ces cuves sont reliées à l'injecteur qui est constitué d'une pastille de saphir percée d'un trou de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre par lequel s'écoule la suspension. La suspension est injectée à contre-courant de l'écoulement plasma sous un angle de 70° mesuré entre l'axe de la torche et le jet de liquide. La distance entre l'extrémité de l'injecteur et la sortie de tuyère a été fixée à 25 mm et l'injecteur est positionné de façon à ce que le jet de suspension soit centré par rapport à la buse et impacte la partie basse de l'orifice

Les paramètres de projection utilisés pour les différents dépôts sont présentés en [Annexe 4](#). Les substrats préalablement sablés puis dégraissés à l'acétone sont placés sur un cylindre de projection et sont préchauffés par passages successifs du jet de plasma avec injection d'éthanol jusqu'à une température de 200-250 °C pour favoriser l'accrochage des premières particules et nettoyer les substrats des éventuels adsorbats. Une fois les substrats portés à la température choisie, la poudre métallique est injectée seule ou en coprojection avec la suspension d'alumine. La température des substrats est maintenue constante pendant la projection grâce à un dispositif de refroidissement par jet d'air en arrière de cylindre qui couvre la largeur des substrats et qui est fixe par rapport au cylindre. Après projection, les substrats sont refroidis à l'air libre par convection naturelle.



## II.6. Moyens de caractérisation

Une fois les revêtements réalisés, plusieurs méthodes de caractérisations ont été mises en œuvre pour déterminer les caractéristiques des dépôts, leur état microstructural ainsi que leur résistance à l'usure.

### II.6.1. Essais de microdureté

Les essais de microdureté Vickers ont été réalisés avec un micro-indenteur Buehler Micromet 6040 sous une charge de 300 g et un temps de pause de 15 secondes. Les mesures ont été effectuées le long des tranches polies des dépôts et des substrats et dans les zones d'intérêt avec un indenteur pyramidal à base carré

Des tests instrumentés de mesure de microdureté et de module d'Young ont également été réalisés à l'aide d'un indenteur CSM instrument pour certains revêtements. Ces tests ont permis l'enregistrement de la charge et de la profondeur de pénétration de l'indenteur pendant les indentations, permettant ainsi d'obtenir des valeurs de module d'élasticité des dépôts. Les essais de microdureté Vickers (HV0.3 et HV0.1) ont été menés sous des charges de 300 g et 100 g, respectivement avec un indenteur Berkovich. D'une part, ces tests permettent en première approche de caractériser la résistance des dépôts à l'usure avec des indentations pratiquées dans la trace d'usure après frottement. On peut mesurer des dégradations de propriétés en comparant les valeurs obtenues dans le dépôt d'origine et celle dans la trace d'usure. D'autre part, ces tests donnent des éléments de réflexion sur le traitement des particules dans le jet de plasma. Ainsi, lors de certains essais, les fissurations qui apparaissent à l'indentation sont un signe de dépôts faiblement cohésifs qui ont sans doute été élaborés avec des particules qui ne s'étaient pas suffisamment à l'impact (vitesse et/ou degré de fusion trop faibles).

### II.6.2. Microscopie optique

Les premières observations des dépôts en coupe ont été réalisées par microscopie optique après une métallographie et attaque chimique préalables. La qualité de l'interface substrat-dépôt a été observée sans attaque chimique. Une attaque électrochimique a été réalisée après polissage des surfaces. Les pièces ont été immergées dans un mélange 50-50 volumique d'acide chlorhydrique (36%) et d'acide acétique (pur). Un courant continu de 2,4V a été ensuite appliqué pendant 7 à 10 secondes entre la pièce et une contre pièce en acier inoxydable. Cette attaque révèle la structure de l'austénite et met en évidence les phases dures du dépôt (carbures principalement) ainsi que l'état de fusion général des particules dans le cas des dépôts plasma.

### II.6.3. Microscopie électronique – Analyses X

Les dépôts en coupe ainsi que les traces d'usure ont été observés au microscope électronique à balayage (PHILLIPS XL-30) et des analyses élémentaires ont été réalisées dans les zones d'intérêt. Les détecteurs d'électrons secondaires ainsi que les détecteurs d'électrons rétro diffusés ont été utilisés dans certains cas pour mettre en évidence différentes phases avec des contrastes plus prononcés.

#### II.6.4. Porosité par la méthode d'Archimède

La porosité des dépôts a été évaluée par la méthode d'Archimède appliquée à des dépôts non décollés de leur substrat. La formule 1 ci-dessous permet de remonter au pourcentage de porosité ouverte du dépôt.

$$\frac{(M_{H\ totale} - M_{H\ substrat}) - (M_{S\ totale} - M_{S\ substrat})}{(M_{H\ totale} - M_{H\ substrat}) - (M_{I\ totale} - M_{I\ substrat})} = \%P_{ouverte} \text{ du dépôt} \quad (6)$$

avec  $M_{H\ substrat} = M_{S\ substrat}$  ;  $M_H$  : Masse humide ;  $M_I$  : Masse immergée ;  $M_S$  : Masse sèche.

Les plaquettes revêtues ont été placées dans une étuve (80°C-2h) pour la mesure à sec puis sont imprégnées sous vide dans de l'eau desionisée (30 min sous vide et 30 min dans l'eau au minimum) pour les mesures immergées et humides. Les mesures de masse sont effectuées sur les dépôts non décollés ; par la suite, les dépôts sont décollés des substrats et les mesures de masse sèche et masse immergée sont effectuées sur les substrats sans dépôt. La précision des mesures de porosité est environ  $\pm 5\%$ . La porosité ouverte ainsi mesurée permet d'établir des comparatifs entre les dépôts mais il est difficile de connaître l'état exact de la porosité. En effet, pour certains dépôts, les valeurs de porosité sont autour de 5%. L'erreur est donc grande devant les valeurs mesurées dans ces cas.

#### II.6.5. Test d'adhérence

L'adhérence des dépôts a été évaluée selon la norme ASTM C633-01 à l'aide d'une machine de traction Adamel-Lhomargy DY 26. Les essais de traction ont été réalisés en utilisant une colle polymère FM 1000 pouvant résister jusqu'à 80 MPa suivant la qualité du collage. Les tests ont été réalisés à une vitesse de 0.8 mm/min. Après le test, on évalue par observation des surfaces si la rupture s'est produite majoritairement dans la colle ou dans le dépôt.

#### II.6.6. Essais tribologiques pion-disque

Les essais tribologiques sur les dépôts PTA ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre type pion-disque rotatif continu. Ils ont été effectués sous air à température ambiante avec une bille d'alumine de 6 mm de diamètre. Les paramètres du test sont détaillés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Paramètres de l'essai pion-disque.

Force (N)	Rayon d'usure (mm)	Vitesse linéaire (mm/s)	Distance d'usure (m)	Durée du test (min)
5	5	100	1500	250

La surface des dépôts a été rectifiée avant les essais tribologiques en laissant une épaisseur de 2 mm de dépôt. La rugosité de la surface après rectification est caractérisée par un Ra compris entre 0,2 et 0,5  $\mu\text{m}$ . Les forces normales et tangentielles et donc le coefficient de frottement ont été mesurés pendant les essais tribologiques.

Le taux d'usure a été calculé comme le rapport du volume usé sur la force normale multipliée par la distance d'usure, le volume usé étant mesuré par profilométrie des sillons d'usure.

### **II.6.7. Tribologie en température sous atmosphère inerte**

Les mécanismes d'usure mis en jeu dans la configuration pion-disque présentée au paragraphe précédent n'étant pas très représentatifs des conditions de fonctionnement des pièces réelles, un deuxième test plus proche de l'application a également été mis en œuvre.

Ce test a utilisé un banc d'essai tribologique qui a été amélioré et adapté aux spécificités de l'application. Le schéma global du dispositif est présenté sur la figure 36. L'échantillon revêtu est fixé sur un mandrin en rotation. Un arbre sur lequel est fixé un pion de 6 mm de diamètre en 316L joue le rôle de contre pièce. L'arbre est bloqué en rotation par une clavette et une force est appliquée à l'aide d'une vis serrée à la clé dynamométrique. Le couple est ajusté à 2,3 Nm ce qui correspond à un effort final de 50 MPa préalablement calibré. L'ensemble est placé dans une chambre sous atmosphère inerte (Argon) et la température est contrôlée à l'aide d'une résistance chauffante enroulée autour du bras et du mandrin. La résistance est commandée par un régulateur PID et bouclé avec un thermocouple placé au plus près de l'échantillon. L'ensemble de la chambre est refroidi par une circulation d'eau dans une double paroi.

Le contact est de type plan-plan rotatif. Les paramètres des essais sont présentés dans le tableau 20.

Les deux surfaces sont préalablement polies miroir et mises en contact après la montée en température (environ 15 min) et la mise sous argon (balayage préalable et légère surpression dans un bulleur à huile de la chambre pendant l'essai). Un schéma du contact est présenté sur la figure 37.



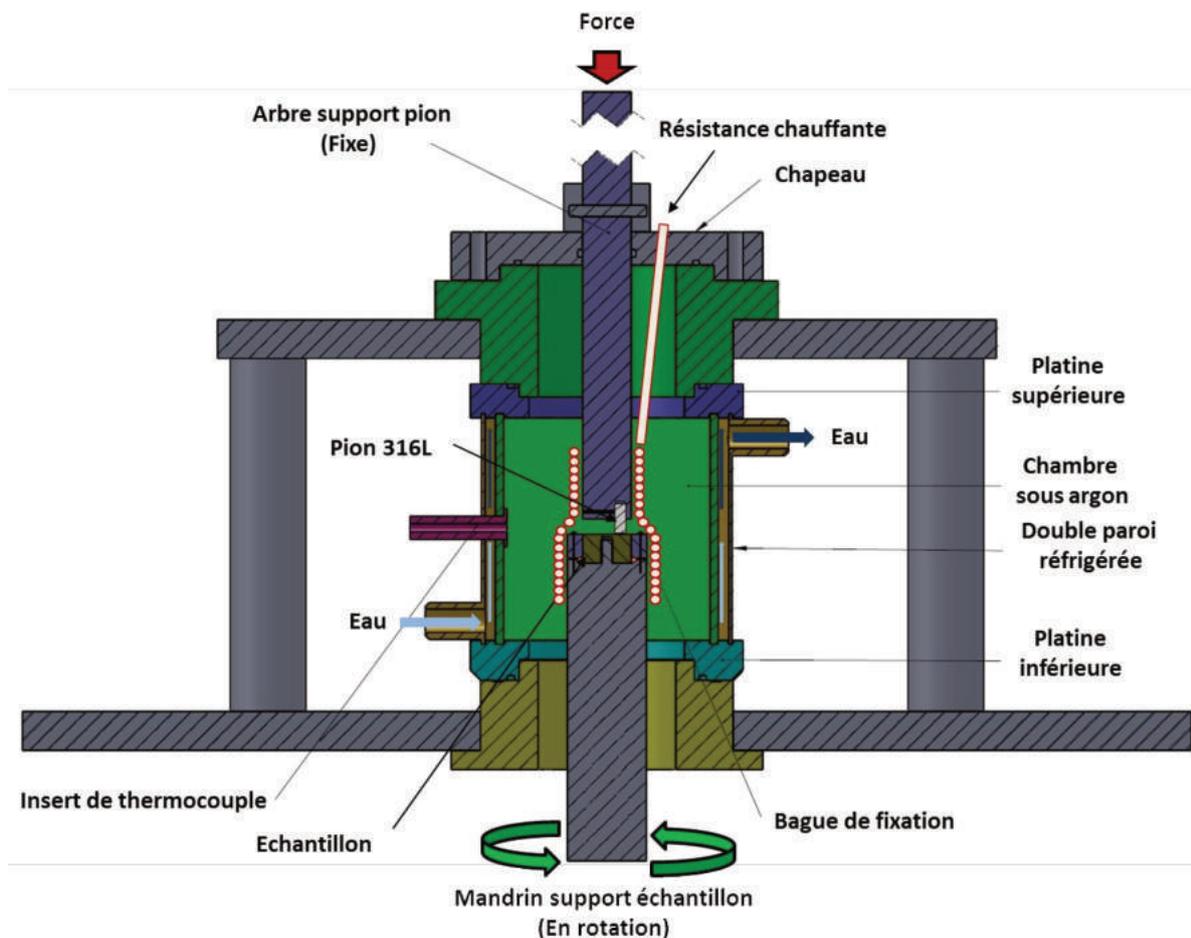


Figure 36 : Schéma du dispositif de test tribologique en température sous atmosphère inerte.

Tableau 20 : Paramètres des essais tribologiques

Force (MPa)	Rayon d'usure (mm)	Vitesse linéaire (mm/s)	Distance d'usure (m)	Durée du test (min)	Atmosphère	Température (°C)
50	6,5	2,5	1,5	10	Argon [O <sub>2</sub> ]=2 ppm	200 - 400

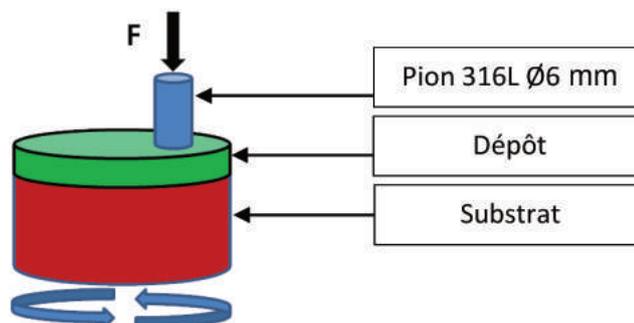


Figure 37 : Schéma du contact plan-plan rotatif.

Avant l'essai, le pion et l'échantillon sont pesés pour évaluer les pertes/gains de masse des deux éléments en contact. Le dispositif n'étant pas instrumenté, le coefficient de frottement durant l'essai n'est pas accessible. L'usure est observée dans la trace au microscope électronique à balayage et les volumes usés sont quantifiés par profilométrie 3D.

### **II.6.8. Profilométrie 3D**

Les profils de traces d'usure produites lors des tests de frottement ont été analysés par profilométrie 3D à l'aide d'un profilomètre CSM Instrument à contact et par la suite avec un microscope interférométrique.

Pour le profilomètre à contact, des bandes radiales de 5,5 à 7 mm par 1 mm de largeur par pas de 20  $\mu\text{m}$  ont été cartographiées dans les zones d'intérêt pour certains échantillons, les traces d'usure décrivant un anneau de 6 mm de largeur. Ces données ont été traitées pour fournir une reconstruction tridimensionnelle des zones usées. Les grandeurs caractéristiques telles que les hauteurs maximales, les hauteurs minimales, la rugosité arithmétique  $R_a$  et les surfaces positives et négatives de ces zones ont été calculées.

Pour la profilométrie par interférométrie, un microscope interférométrique ZoomSurf 3D de la société Fogale nanotech équipé d'un objectif 10x a été utilisé. Il permet de couvrir une zone de 480  $\mu\text{m}$  x 640  $\mu\text{m}$ . Pour un profil de la bande d'usure, 13 à 15 images ont été juxtaposées pendant l'acquisition. Pour un échantillon, trois bandes d'analyses ont été réalisées pour remonter aux volumes globaux positifs et négatifs et aux grandeurs caractéristiques des surfaces.



# **Chapitre 3 : Influence de l'ajout d'alumine sur le rechargement par plasma d'arc transféré de Nucalloy 453**

---



### Chapitre III. Influence de l'ajout d'alumine sur le rechargement par plasma d'arc transféré de Nucalloy 453

Ce chapitre est consacré aux dépôts composites Nucalloy/alumine élaborés par plasma à arc transféré (PTA). L'objectif est d'intégrer des particules d'alumine dans les dépôts PTA pour les rendre plus résistants au frottement. Dans un premier temps, des revêtements de Nucalloy ont été réalisés avec des conditions opératoires basées sur les données disponibles. Dans un deuxième temps, différents mélanges de poudres Nucalloy/alumine avec des particules de taille micrométrique et sub-micrométrique ont été utilisés. L'influence de la taille des particules d'alumine, de leur quantité et également des paramètres de rechargement PTA a été étudiée.

En faisant varier la quantité d'alumine dans les différents mélanges de poudre utilisés, on peut déterminer une limite de « faisabilité » des dépôts, c'est à dire qu'on peut trouver le bon compromis entre quantité maximale d'alumine incorporée dans le mélange de poudre et exploitabilité du dépôt élaboré. L'intensité du courant d'arc transféré est aussi un paramètre à adapter car il joue sur l'état de fusion et la vitesse de solidification du bain métallique et peut affecter l'incorporation des particules d'alumine dans le cordon de rechargement. Le mélange des poudres Nucalloy –alumine a été réalisé soit par mélange des deux poudres soit par un procédé de mécanofusion.

Les revêtements les plus représentatifs ont été caractérisés par un test tribologique pion-disque et leur comportement comparé à celui du dépôt de référence en Stellite 6 pour évaluer l'intérêt de cette méthode.

Les paramètres opératoires utilisés pour les différents essais sont regroupés dans l'Annexe 3.

#### III.1. Revêtements PTA de Nucalloy 453 et de Nucalloy 453 avec inclusion de particules d'alumine.

##### III.1.1. Dépôt de métal pur : Nucalloy 453 (N1 et N2)

Les revêtements de Nucalloy sont constitués par un ensemble de cordons réguliers et homogènes (figure 38). L'interface avec le substrat est nette et exempte de fissuration ou de porosité (figure 38-B). Les paramètres de rechargements présentés dans le Tableau 21 sont ceux qui ont permis le meilleur compromis entre fusion du bain et vitesse de solidification. En effet, pendant le rechargement, on peut apprécier la vitesse de solidification du bain en observant le front de solidification en arrière du jet plasma. Si la fusion du bain est trop importante, le cordon s'étale et le front de solidification est loin du jet plasma. On obtient alors un cordon large et de faible épaisseur avec de possibles pertes de matière en bord de pièce (bain trop liquide). On augmente également la dilution à l'interface substrat-dépôt avec une plus forte énergie de soudage. En revanche, une fusion trop faible du bain métallique provoque une solidification rapide et peut engendrer des fissurations dans le dépôt.

Tableau 21 : Paramètres de rechargement du Nucalloy 453.

Pièce	Cordon	Poudre	V soudage (mm/s)	I arc transféré (A)	U (V)	T substrat (°C)	Débit de poudre (g/min)
N1	1	Nucalloy 453	6	95	27,1	350	24

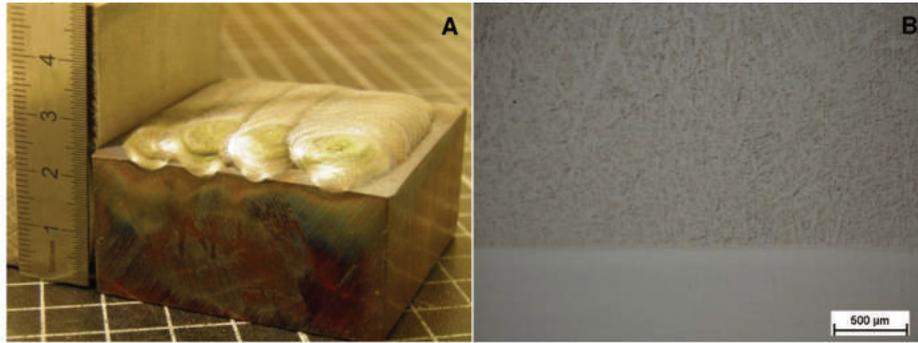


Figure 38 : Micrographie optique du dépôt de NuCALLOY 453 (N1) : A- Vue d'ensemble et B- Interface substrat-dépôt.

Le dépôt présente un taux de dilution de l'ordre de 7.5%. Il s'agit du rapport entre le volume de matière du substrat fondu pendant le soudage sur le volume du dépôt. Il est mesurable par une observation macrographique en coupe de la pièce revêtue et en mesurant les aires du dépôt et du substrat affecté sous sa surface d'origine. La zone affectée thermiquement (ZAT- zone située sous l'interface substrat-dépôt) a une épaisseur d'environ 500 µm et la structure austénitique du substrat est conservée au niveau de l'interface. Pour révéler la microstructure du dépôt et du substrat, une attaque électrochimique a été réalisée après polissage des surfaces en coupe. La pièce a été immergée dans un mélange 50%-50% volumique d'acide chlorhydrique (dilué à 36%) et d'acide acétique (pur). Un courant continu de 2,4V a été ensuite appliquée pendant 10 à 12 secondes entre la pièce et une contre pièce en acier inoxydable. Cette attaque révèle la structure de l'austénite et met en évidence les phases dures du dépôt (carbures principalement).

La structure dendritique du dépôt est mise en évidence sur la micrographie de la figure 39.

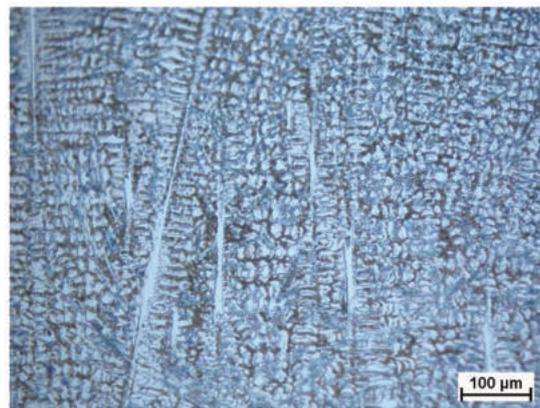


Figure 39 : Micrographie optique du dépôt de NuCALLOY 453.

Les carbures de chrome (« phase bleue » sur la micrographie) sont entourés d'une solution solide de Nickel, structure typique d'un superalliage base nickel. Des observations au Microscope Electronique à Balayage (figure 40) ont permis de distinguer les différents types de phases dures.



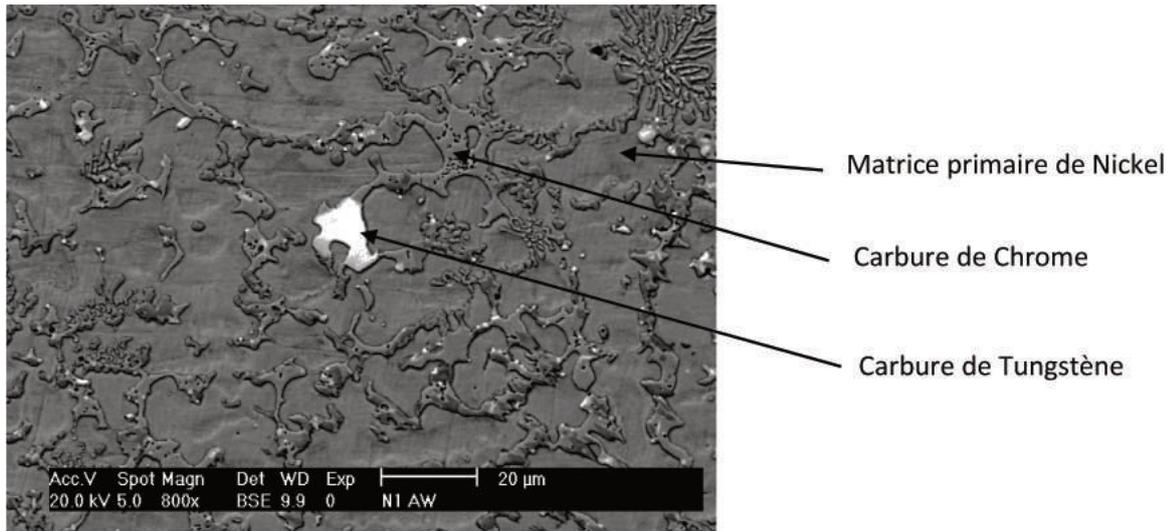


Figure 40 : Observation MEB en coupe (BSE) du dépôt Nucalloy 453.

Les zones plus claires indiquent la présence de carbures de tungstène et les zones plus sombres celle de carbures de chrome. Les carbures jouent le rôle de renforts. La matrice  $\gamma'$  de nickel entoure les ilots de carbures et apporte la plasticité et la cohésion à l'ensemble. La répartition de ces phases par pointés de composition (figure 41) et leur composition sont résumés dans le tableau 22.

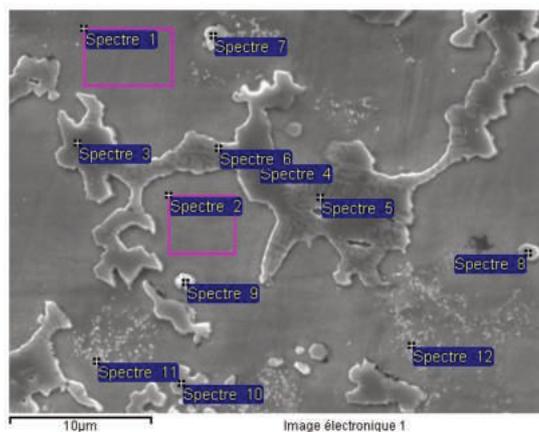


Figure 41 : Observation MEB (SE) du dépôt Nucalloy en coupe avec pointés EDS de composition

Tableau 22 : Composition des différentes phases obtenu par pointés EDS.

Spectre	% Mass B	% Mass C	% Mass Si	% Mass Cr	% Mass Fe	% Mass Ni	% Mass W	% Mass Total	
Spectre 1		2,27	4,37	7,15	11,31	73,45	1,45	100,00	Matrice de Nickel
Spectre 2		1,94	4,62	6,61	11,33	74,33	1,17	100,00	
Spectre 3		3,17	2,17	35,69	7,79	48,15	3,03	100,00	Carbures
Spectre 7		4,00	4,20	7,11	11,61	71,37	1,71	100,00	
Spectre 9		4,48	3,14	18,71	8,84	62,76	2,07	100,00	
Spectre 11	11,02	3,16	3,57	10,38	9,63	60,36	1,87	100,00	

A l'interface dépôt-substrat, on observe une zone de forte diffusion caractérisée par une zone blanche et une zone avec des grains recristallisés de plus petite taille (figure 42). Son épaisseur est d'environ 60  $\mu\text{m}$ .

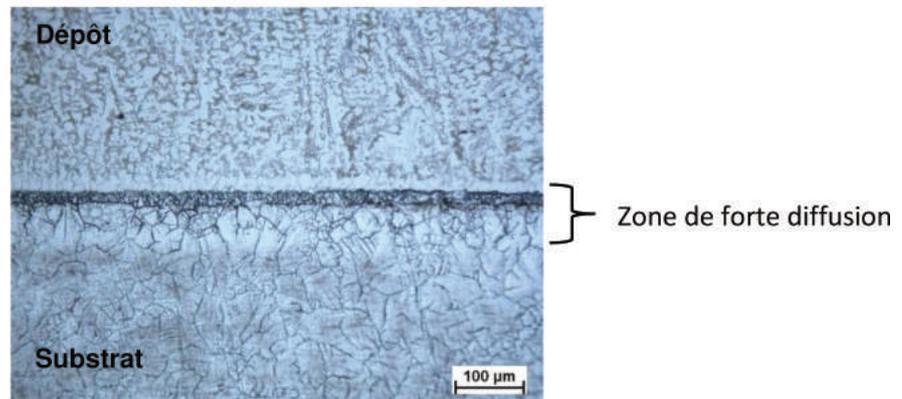


Figure 42 : Micrographie optique de l'interface substrat dépôt après attaque chimique.

C'est une zone de transition de dureté entre celle du dépôt (entre 400 et 500 HV0.3) et celle du substrat (de l'ordre de 160-170 HV0.3) comme le montre la figure 43. La fusion du substrat s'est accompagnée d'une forte diffusion du fer dans le dépôt et inversement du nickel dans le substrat. Le silicium et le chrome ont également diffusé à travers l'interface du fait de la dilution (cf. figure 44).

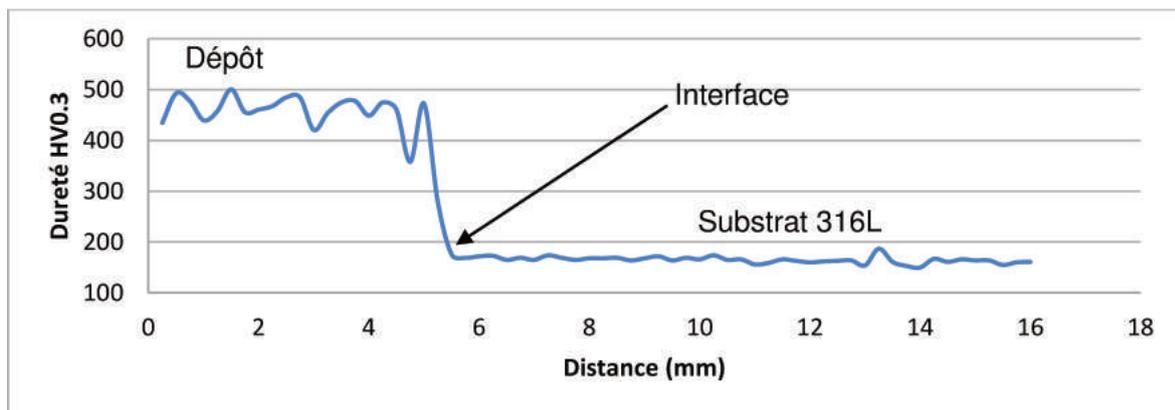


Figure 43: Filiation de dureté (perpendiculaire à l'interface dépôt-substrat)

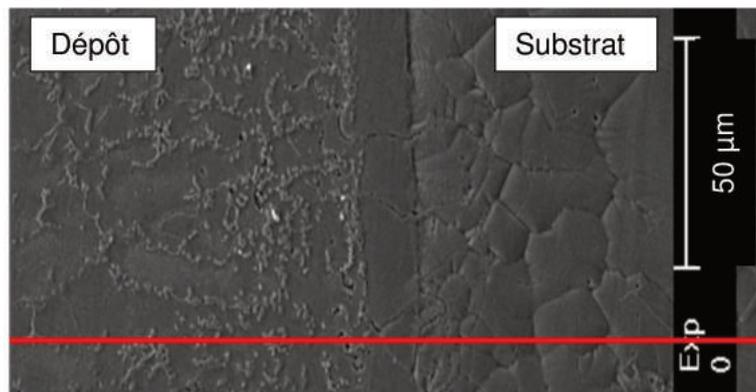
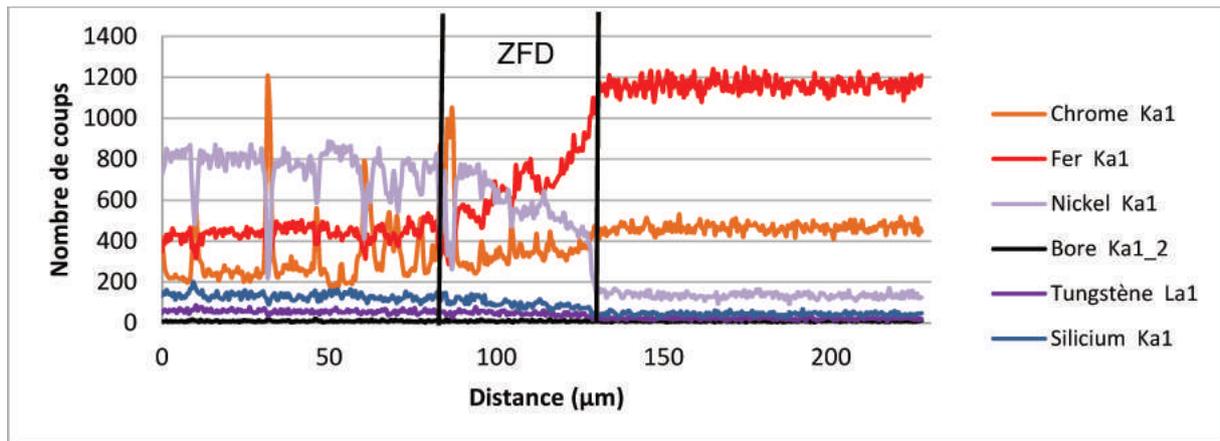


Figure 44 : Profil de composition à l'interface (ZFD : Zone de Forte Diffusion) et observation MEB de la zone correspondante.

Les revêtements de Nucalloy 453 obtenus par PTA présentent une liaison substrat-dépôt sans fissuration, une faible dilution et également un très faible taux de porosité. Aussi les paramètres opératoires utilisés pour réaliser ces revêtements ont-ils été utilisés dans la section 2.2 comme point de départ pour la réalisation de revêtements avec mélange de poudres métal/céramique.

### III.1.2. Dépôts de Nucalloy avec ajout d'alumine par mélange de poudres

Plusieurs types de mélanges de poudre Nucalloy/Alumine ont été utilisés pour les revêtements : trois mélanges de poudres avec une poudre d'alumine avec des particules de taille micrométrique (22-45μm) et deux mélanges de poudres avec une poudre d'alumine avec des particules de taille sub-micrométrique ( $d_{50}=300\mu\text{m}$ ). L'idée est de déterminer la quantité maximale d'alumine pouvant être utilisée ainsi que la meilleure granulométrie. Tous les paramètres de rechargement utilisés sont répertoriés dans l'Annexe 3

#### III.1.2.1 Nucalloy + 20% volumique $\text{Al}_2\text{O}_3$ avec particules micrométriques (revêtement N3)

Pour ce premier essai, le rechargement a été initié avec une plus forte intensité (125A) que pour le Nucalloy seul (95 A). L'alumine recouvrant la surface des particules de Nucalloy, il semblait judicieux d'utiliser une intensité plus élevée que pour le Nucalloy 453 seul pour assurer la fusion du bain métallique.

L'ajout de 20% volumique (12% massique) d'« alumine micrométrique » provoque la formation de nodules pendant l'opération de rechargement et le dépôt obtenu est très irrégulier et hétérogène (cf. figure 45) quelle que soit l'intensité du courant d'arc utilisée. Les cordons ne sont plus définis et le dépôt présente des irrégularités à tendance sphérique.

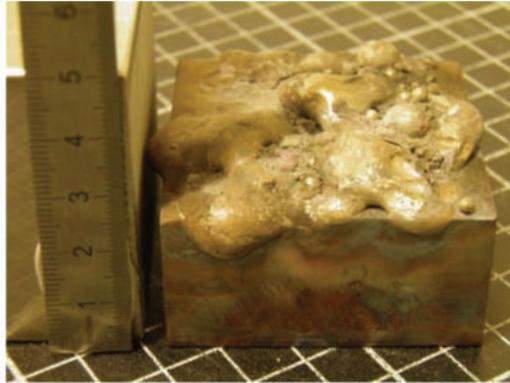


Figure 45 : Cliché du dépôt de Nucalloy + 12% pds d' « alumine micrométrique ».

Dans les zones où le revêtement adhère au substrat, l'interface substrat-dépôt (cf. Figure 46) est globalement nette et sans fissuration apparente. Quelques fissurations sont néanmoins présentes au pied de cordon et proches des zones refondues.

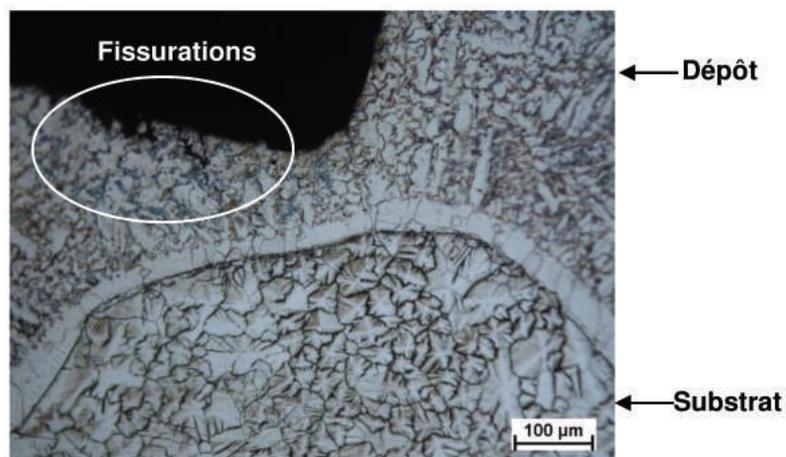


Figure 46 : Observation optique de l'interface substrat dépôt.

En effet, lors du rechargement, des nodules se forment ; ils peuvent être repoussés hors de la trajectoire de rechargement. Lors de la réalisation d'un second cordon, ces nodules sont refondus et forment des zones spécifiques dans le dépôt (figure 47). En dehors de ces zones, le dépôt présente la structure classique d'un dépôt de Nucalloy.



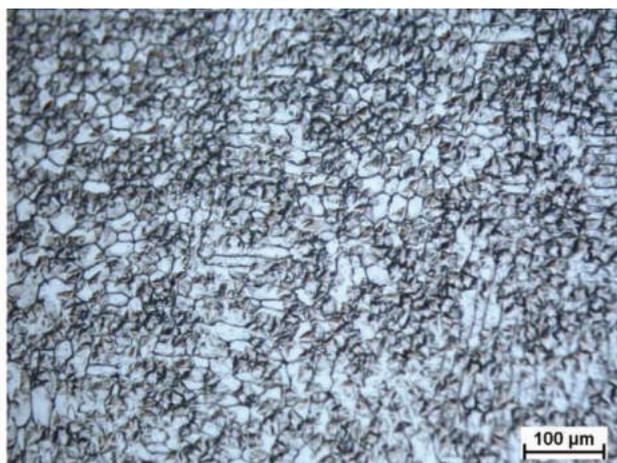


Figure 47 : Micrographie optique d'une zone refondue.

La filiation de microdureté présentée sur la figure 48 montre l'effet de la présence des nodules sur la dureté du dépôt. L'augmentation du courant d'arc transféré de 95 à 120A par rapport au rechargement de nocalloy seul s'accompagne d'une diminution de la dureté du dépôt d'environ 50 HV0.3. Cela peut s'expliquer par un temps de refroidissement plus long du bain liquide avec une intensité plus élevée et par conséquent une dureté plus faible au final. La dureté des zones refondues est de l'ordre de 300 HV0.3.

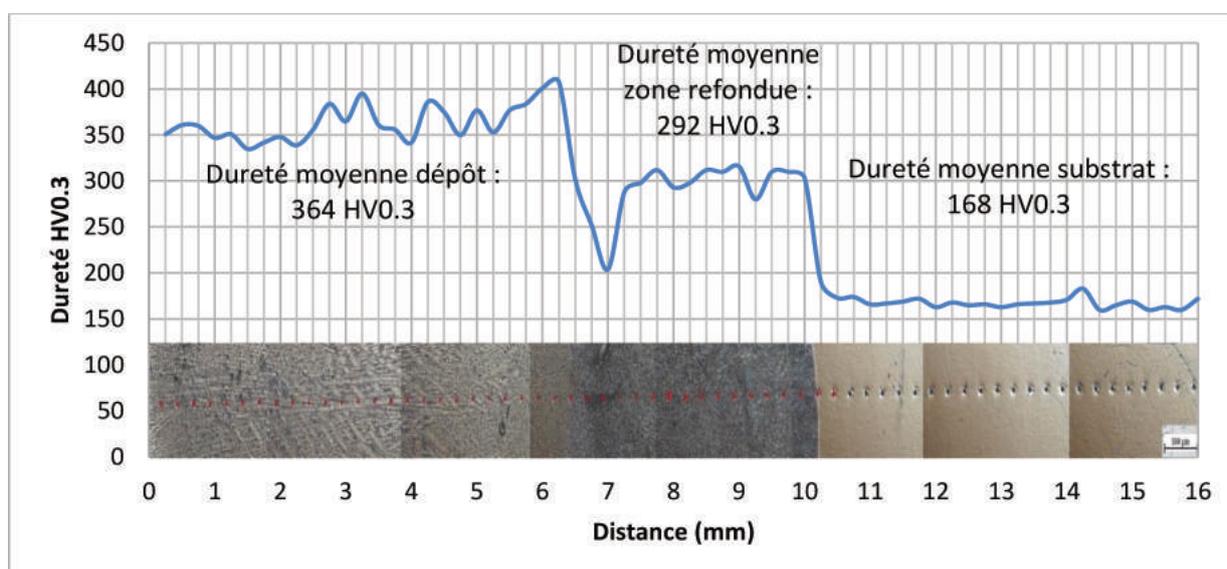


Figure 48 : Filiation de dureté (perpendiculaire à l'interface dépôt-substrat).

La dureté du substrat n'est pas modifiée mais les traces d'érouissage observables dans la microstructure d'origine sont moins présentes dans les zones proches de l'interface ce qui peut s'expliquer par un détentionnement local dû à l'augmentation de température.

L'alumine n'est pas répartie de façon homogène dans le dépôt. Elle est principalement localisée dans deux zones : en surface du dépôt (figure 49) et au pied des cordons (zone de recouvrement entre cordons proche de l'interface substrat-dépôt) (figure 50).

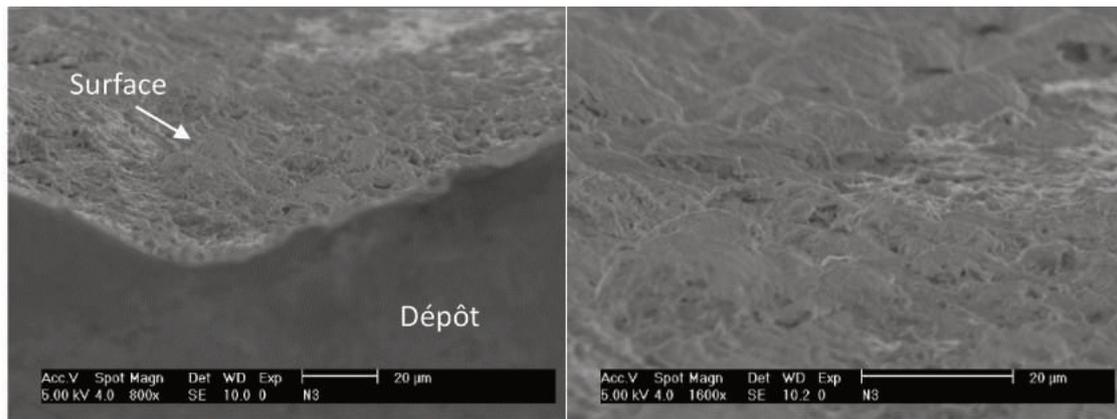


Figure 49 : Clichés MEB de la surface du dépôt (revêtement N3).

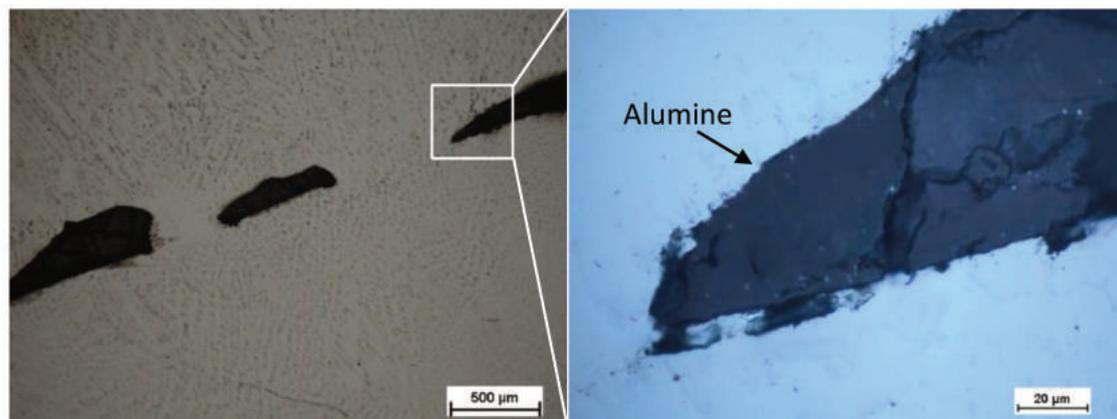


Figure 50 : Micrographie optique de l'alumine piégée au pied d'un cordon (revêtement N3).

L'analyse par cartographie X (figure 51) a permis de mettre en évidence la présence d'agglomérats d'alumine au pied de cordon. Ces agglomérats plus légers que la matrice métallique flottent sur le bain métallique pendant le rechargement. Ils forment une fine couche d'oxyde à la surface des cordons et lorsqu'un nouveau cordon est déposé (chevauchement d'un cordon sur un autre), les mouvements du bain métallique piègent l'alumine à l'interface cordon/cordon ou cordon/substrat.



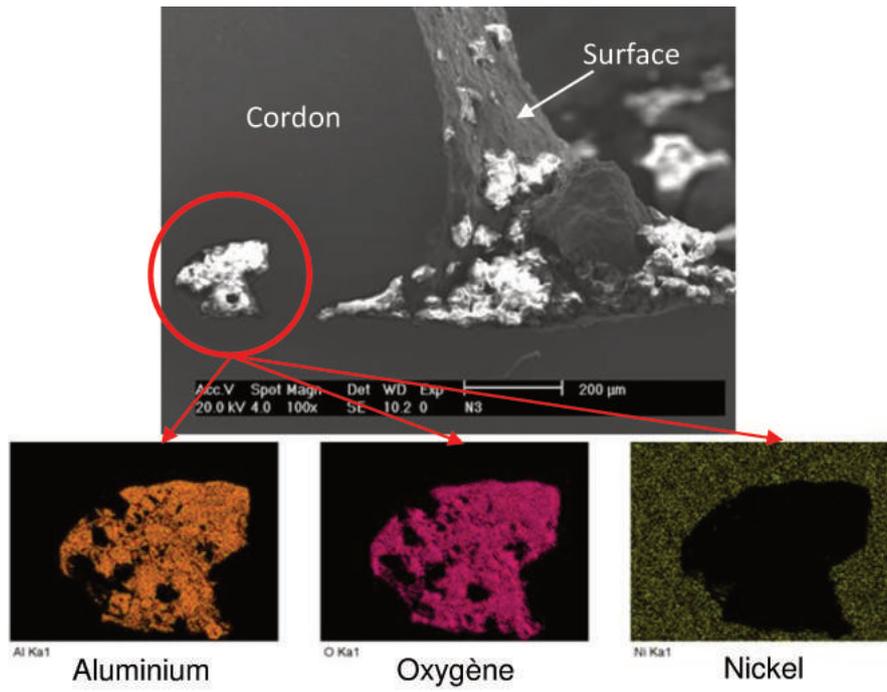


Figure 51 : Cartographie X d'une inclusion au pied de cordon.

### III.1.2.1.1. Nucalloy + 10% volumique d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des particules de taille micrométrique (revêtement N10)

Pour tenter d'obtenir un dépôt utilisable, la quantité d'alumine (10% volumique - 5,75% massique) a été réduite de moitié. Trois cordons ont été réalisés pour ce revêtement : le premier avec une intensité du courant d'arc de 95A (comme utilisé pour un revêtement de Nucalloy pur) et deux autres avec une intensité plus élevée (120A). Aucune différence entre les cordons n'a pu être observée lors de leur construction. Le constat est le même que pour le revêtement N3 (20%vol alumine micrométrique) présenté au paragraphe précédent : Le dépôt est très irrégulier et comporte des nodules plus ou moins adhérents (figure 52).

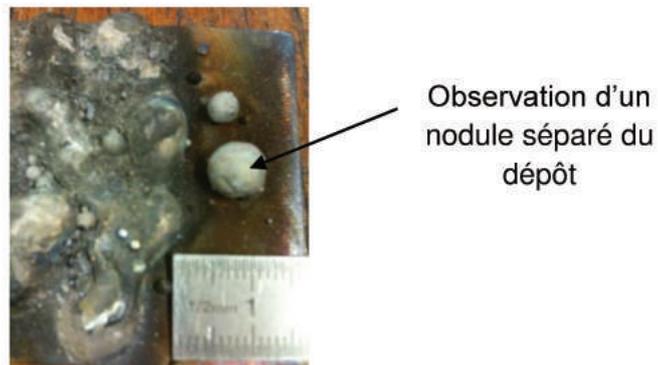


Figure 52 : Observation optique du dépôt de Nucalloy + 10%vol alumine micrométrique - formation de nodules

Une coupe métallographique a été réalisée sur l'un de ces nodules et des essais de microdureté ont été pratiqués sur la surface. Ces nodules sont constitués d'un cœur métallique revêtu d'une couche d'alumine. La dureté est homogène dans la partie métallique du nodule avec une moyenne de dureté de 472 HV0.3. En revanche, la dureté chute à environ 70 HV0.3 dans les parties périphériques contenant de l'alumine comme le montre les micrographies de la figure 53.

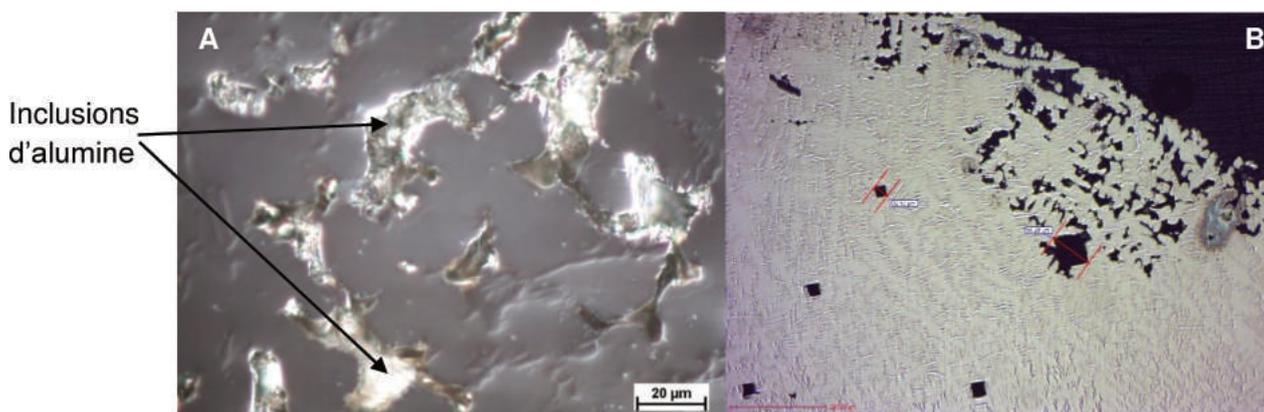


Figure 53 : Micrographie optique des inclusions d'alumine en bord de nodule (A) et micro-indentations dans le dépôt et dans les zones d'inclusions (B).

Cette diminution de dureté très importante peut être expliquée par l'absence de liaison entre les inclusions d'alumine et l'alliage métallique, ce qui d'un point de vue purement mécanique fragilise le dépôt. La quantité d'alumine semble encore trop importante pour pouvoir obtenir des cordons réguliers comme ceux obtenus avec un revêtement de Nucalloy.

### III.1.2.2 Nucalloy + 2% volumique d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des particules de taille micrométrique (revêtements N8 et N9)

La quantité d'alumine a été réduite de dix fois par rapport au premier essai (2% volumique - 1,2% massique) pour essayer d'obtenir un dépôt uniforme. Les paramètres de rechargement utilisés sont soit les mêmes que ceux utilisés pour le revêtement de Nucalloy 453 (95A-revêtement N8) soit avec une augmentation de 10A de l'intensité du courant d'arc (105A-revêtement N9), la quantité d'alumine étant faible. Les dépôts obtenus avec une charge très réduite d'alumine micrométrique sont plus uniformes, réguliers et adhérents que ceux obtenus avec des charges de 20% et 10% volumique d'alumine. L'oxyde se trouve cependant toujours en surface et tend à s'écailler lors de la phase de solidification. Le dépôt N8 a pu être réalisé avec les mêmes conditions de rechargement que le dépôt de Nucalloy. L'augmentation de l'arc de soudage de 95A à 105A pour le revêtement N9 s'est accompagnée d'une diminution de l'épaisseur des cordons, le bain métallique étant plus liquide et la solidification plus lente (elle est d'environ 5 mm pour le revêtement N8 alors qu'elle est de 4 mm pour le revêtement N9), mais elle ne semble pas influencer sur la localisation de l'alumine. L'aspect des rechargements est présenté sur la figure 54.

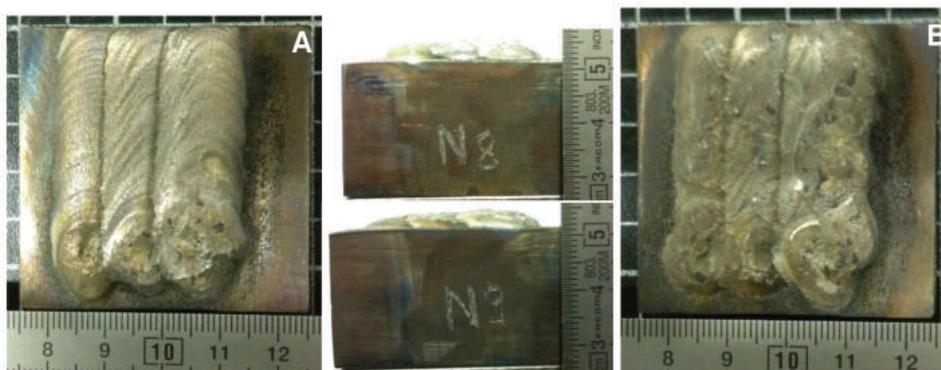


Figure 54 : Observation optique des dépôts de Nucalloy +2%vol d' »Alumine micrométrique » (A- dépôt N8 ; B- dépôt N9).

La dureté est également affectée par l'augmentation de l'intensité du courant d'arc de soudage avec une diminution de dureté de 80 HV0.3 comme montré sur la figure 55. Le dépôt N9 plus fondu paraît moins régulier que le dépôt N8 et il en résulte une légère baisse de propriétés due à un apport thermique plus important. Cependant des différences microstructurales dans les cordons ne sont pas clairement observables.

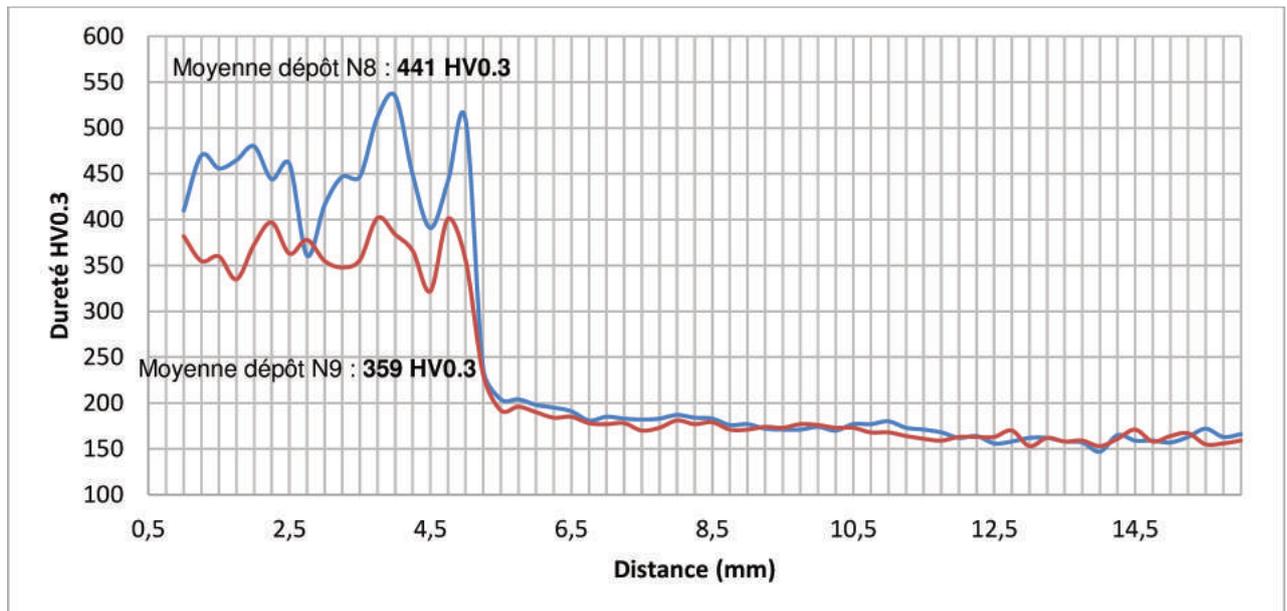


Figure 55 : Filiation de dureté (perpendiculaire à l'interface dépôt-substrat).

Une amélioration de l'intégration des particules d'alumine dans le dépôt par l'augmentation de la puissance fournie au bain n'est pas avérée et l'alumine se présente encore sous forme d'agglomérats fondus ou non au niveau de l'interface substrat/dépôt (figure 56) et au pied des cordons. Les agglomérats sont très localisés et de grande taille. Les compositions des différents spectres comparés aux données des matériaux de base sont présentées dans le tableau 23.

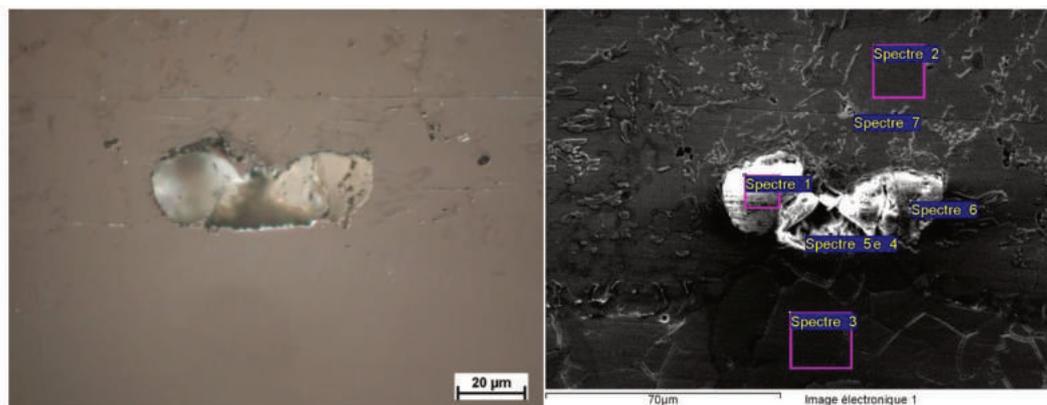


Figure 56 : Micrographie optique et observation MEB avec pointés EDS de la composition d'une inclusion d'alumine.

Tableau 23 : Composition des différentes phases en % massique données par EDS (Figure 56).

Spectre	C	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	W	Total
Spectre 1		48,81	51,19								100
Spectre 2				3,32	9,3		16,78	68,93		1,67	100
Spectre 3	1,97				16,83	1,01	69,19	9,11	1,88		100
Spectre 4	6,75	39,65	35,94	8,93	2,63		4,28	1,81			100
Spectre 5	5,21	42,32	39,08	7,93	1,75		1,57	2,13			100
Spectre 6		40,8	51,37	0,84	1,31		4,37	1,31			100
Spectre 7	3,58			3,47	12,76		20,05	60,15			100
316L	0-0,035	-	-	0-1	16,5-18,5	0-2	62,8-71,5	10-13	2-2,5	-	100
Nucalloy (poudre)	0,85	-	-	5,3	10	-	3	78	-	2	100

La composition du substrat est légèrement enrichie en carbone et appauvrie en nickel (spectre 3) et celle du Nucalloy (spectre 2) enrichie en fer du fait de la diffusion des éléments respectifs du substrat dans le dépôt et inversement. Les agglomérats d'alumine ne semblent pas avoir de liaison intime avec l'alliage métallique.

En conclusion, l'intégration de l'« alumine micrométrique » n'a été possible que de manière locale et au détriment de l'homogénéité et de la cohésion du dépôt. Un faible taux d'alumine (revêtements N8 et N9) permet cependant d'obtenir des dépôts dont le comportement tribologique peut être testé.



### III.1.2.3 Nucalloy + 2% volumique d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des particules de taille sub-micrométrique (N11-N12-N13)

Les revêtements avec ajout d' « alumine sub-micrométrique » ont été initiés avec des faibles taux de renforts (2% volumique – 1,2 % massique) pour limiter les problèmes de coulabilité de la poudre dans les conduites 95 A , paramètre utilisé pour le dépôt de Nucalloy 453, (revêtement N11) à 135A (revêtement N13) pour obtenir des dépôts avec des différences microstructurales (cf. [Annexe 3](#)). Un taux de renforts de 2% volumique a permis la réalisation de revêtements relativement homogènes et adhérents au substrat (figure 57) avec cependant l'écaillage des oxydes de surface au refroidissement.

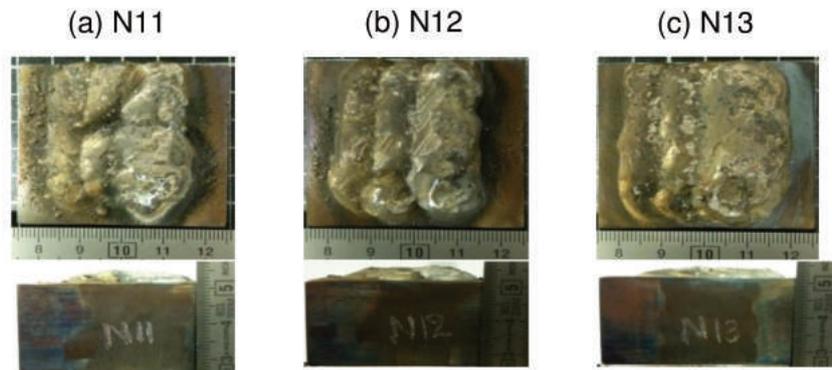


Figure 57 : Micrographie optique de dépôts de Nucalloy +2%vol d' « alumine sub-micrométrique » ; revêtements N11 (a), N12 (b) et N13 (c).

L'augmentation de l'intensité du courant d'arc (de 95 à 135 A) n'a pas permis d'établir des différences microstructurales importantes entre les revêtements. L'interface substrat dépôt est globalement nette mais des zones poreuses localisées et de taille importante sont présentes près de l'interface. Egalement des agglomérats d'alumine et des porosités interconnectées sont présents au-dessus de l'interface (figure 58).

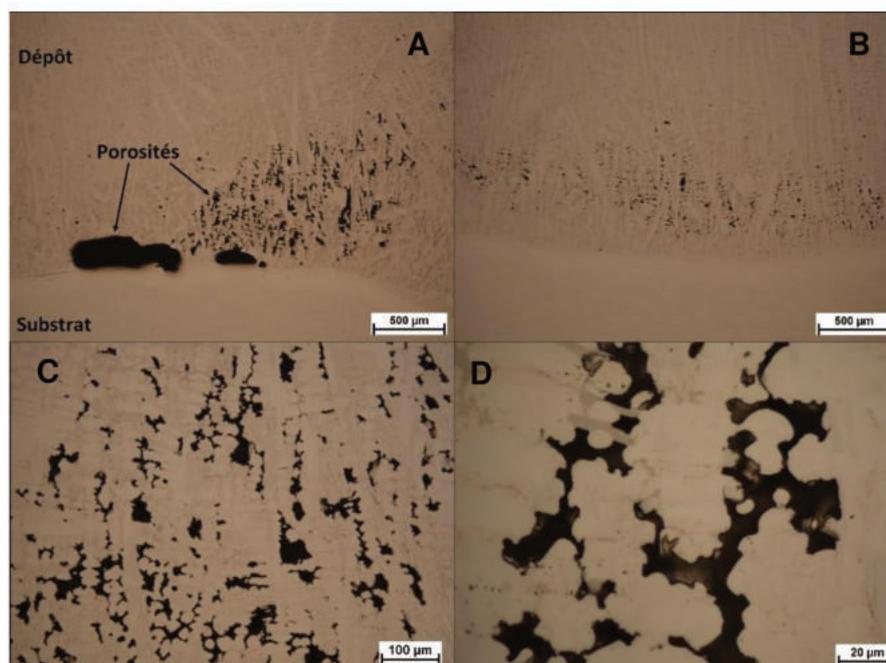


Figure 58: A et B- Micrographies optiques de l'interface substrat-dépôt ; C et D- Micrographies optiques à plus fort grossissement sur les porosités ramifiées.

Ces porosités ont une distribution assez régulière et une analyse dispersive en énergie pratiquée dans une zone avec des porosités met en évidence la présence d'alumine piégée dans certains pores (spectre 1, 2 et 3 – Tableau 24 et figure 59).

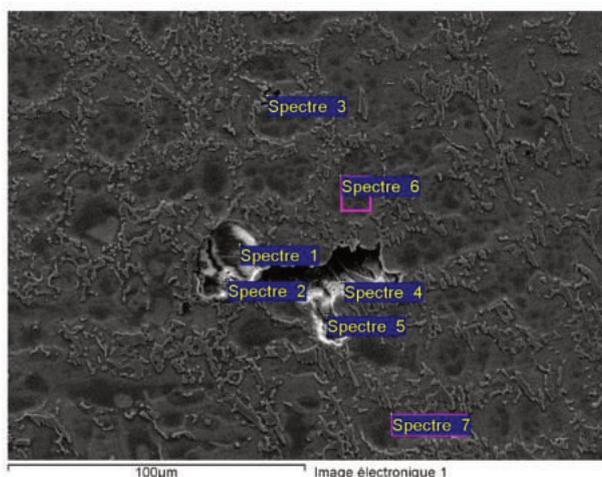


Figure 59 : Observation MEB d'une zone d'inclusion d'alumine et pointés EDS de composition (revêtement N11)

Tableau 24 : Composition des différentes phases (revêtement N11) par EDS.

Spectre	% mass C	% mass O	% mass Al	% mass Si	% mass Cr	% mass Fe	% mass Ni	% mass W	% mass Total
Spectre 1	3.84	47.58	48.58						100.00
Spectre 2		50.04	49.96						100.00
Spectre 3		31.82	37.90	2.17	2.05	3.31	22.75		100.00
Spectre 4	3.49	2.26		4.30	6.87	11.93	71.15		100.00
Spectre 5		5.40	5.12	2.88	16.25	27.60	42.74		100.00
Spectre 6		1.49		2.79	11.95	15.55	66.75	1.47	100.00
Spectre 7		2.82		3.39	10.73	15.93	65.61	1.52	100.00

L'alumine étant peu liée avec la matrice métallique, peu d'alumine reste dans les pores après les étapes de polissage et d'attaque électrochimique qui probablement extraient en grande partie les agglomérats d'alumine.

Pour tenter d'intégrer de l'alumine à l'intérieur du revêtement, les dépôts seront donc ensuite réalisés avec un taux d'alumine plus important dans la poudre initiale.

### III.1.2.4 Nucalloy + 5% volumique d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sub-micrométrique (revêtements N16 et N17)

Les revêtements réalisés avec un mélange de poudre Nucalloy+ 5% volumique (3% massique) d' « alumine sub-micrométrique » présentent le même défaut à l'interface dépôt-substrat que ceux réalisés avec des mélanges de poudres contenant 2% volumique (revêtement N11, N12 et N13) d'alumine soit la présence de pores de taille importante à l'interface (figure 60), certains contenant encore de l'alumine (figure 61).

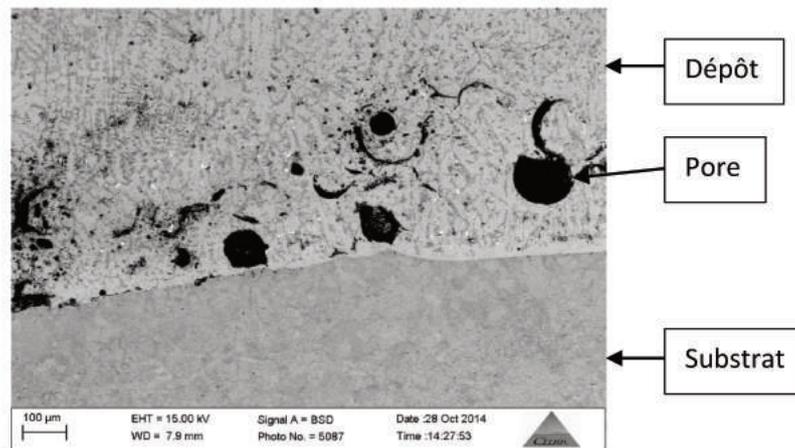


Figure 60 : Observation MEB de l'interface substrat-dépôt (revêtement N16).

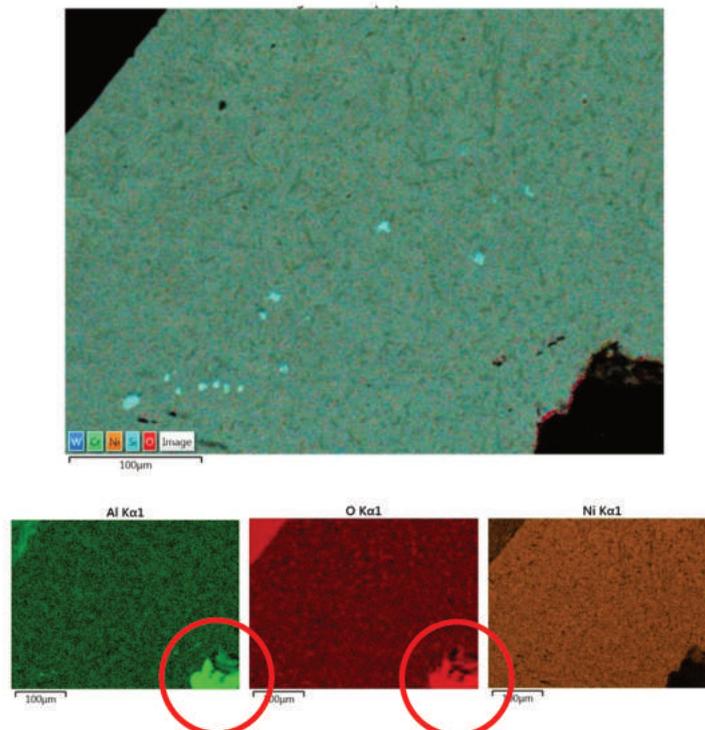


Figure 61: Cartographie X en bord gauche de cordon - présence de pores avec inclusions d'alumine (cerclés en rouge) (revêtement N16).

Aucune trace d'alumine n'a été observée à l'intérieur du revêtement ; l'alumine reste dans la zone proche de l'interface et en surface. Les pores ont une taille plus importante ce qui suggère une agglomération plus importante des particules d'alumine lorsque sa proportion dans la poudre augmente.

Cette répartition inhomogène peut être expliquée d'une part par la forte différence de densité entre les deux matériaux ( $d_{\text{Alumine}}=3,95 < d_{\text{Nucalloy}}=8,1$ ). L'alumine moins dense que le Nucalloy « flotte » au-dessus du bain métallique en fusion pendant le rechargement et se trouve donc en surface du revêtement pendant la phase de solidification. LA répartition inhomogène est également induite par la faible mouillabilité du bain métallique sur l'alumine. Une partie de l'alumine est cependant piégée à l'interface substrat/dépôt et juste au-dessus de l'interface (figure 58 et 60) dans le cas de l'alumine sub-micrométrique ce qui peut s'expliquer par les mouvements thermocapillaires (dit « de Marangoni ») dans le bain métallique [61], [62]. Ces mouvements de convection repoussent l'alumine en surface de cordon et, combiné au mouvement d'avance du bain, une partie est piégée à l'interface (cf. figure 62). Cependant, la majeure partie de l'alumine forme une couche en surface du revêtement et avance avec le front de solidification.

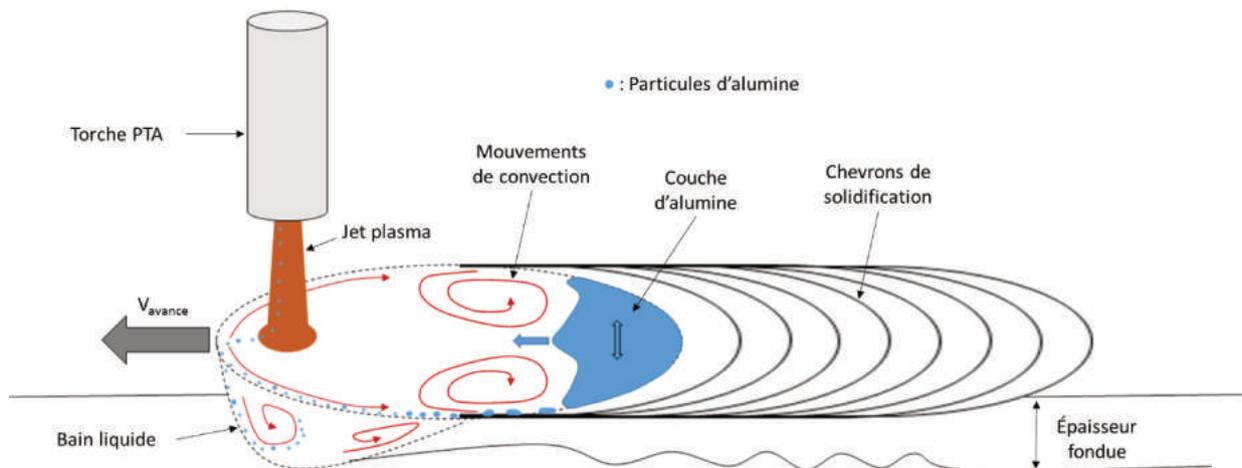


Figure 62 : Schéma des mouvements de convection dans le bain métallique pendant le rechargement PTA (adapté de [61]).

Des problèmes de bouchage de l'injection de la poudre chargée en particules d' « alumine sub-micrométrique » ont amené à utiliser une autre méthode pour la préparation du mélange de poudre : la mécanofusion (chapitre 2).

### III.1.3. Dépôt de Nucalloy avec ajout d'alumine par mécanofusion

La poudre préparée par mécanofusion a effectivement permis de supprimer les problèmes de mauvaise coulabilité et d'injection de la poudre. Néanmoins, le dépôt réalisé avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour réaliser le revêtement N16 n'est pas exploitable (Cf. figure 63).

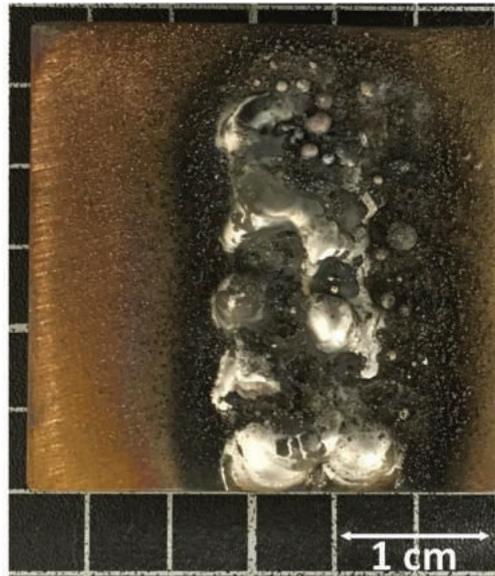


Figure 63 : Rechargement PTA avec mélange de poudre Nucalloy + 5%vol d' «Alumine sub-micrométrique » préparé par mécanofusion.

En conclusion, l'ajout de particules sub-micrométriques d'alumine a permis une dispersion dans les dépôts plus fine (présence d'agglomérats dans la partie supérieure de l'interface substrat-dépôt) que pour l' « alumine micrométrique » mais toujours à l'interface substrat-dépôt et aux jonctions entre cordons.

### III.1.4. Effet de l'addition d'alumine sur la microstructure des dépôts Nucalloy

L'ajout d'alumine dans les dépôts de Nucalloy 453 s'accompagne d'un raffinement de la microstructure. La figure 64 illustre les différences de microstructures observées entre les revêtements N1 (Nucalloy seul) et N3 (Nucalloy + 20%vol d' « alumine micrométrique »). On note une diminution de la ségrégation des éléments d'alliage qui se traduit par un élargissement de la zone matricielle. Les deux clichés ont été pris en milieu de cordon. Les phases dures (sous formes continues de plaques plus ou moins interconnectées) sont réduites en îlots isolés de taille plus petite et plus dispersés.



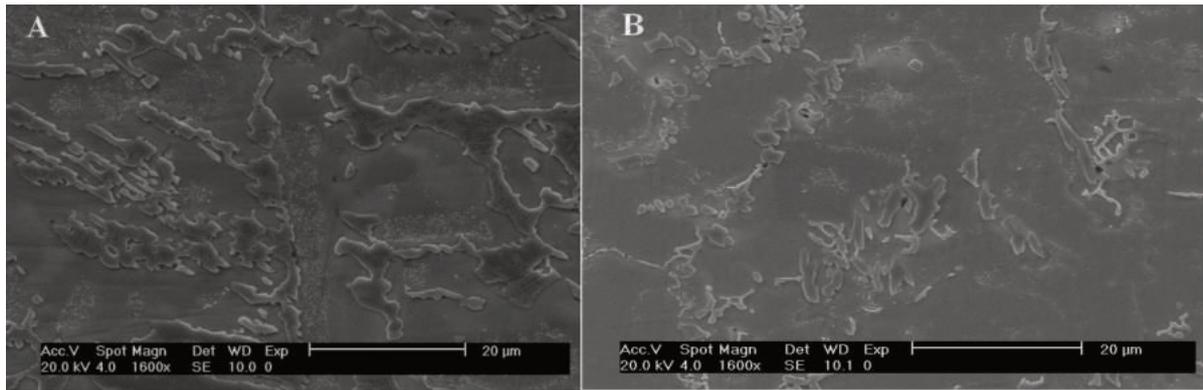


Figure 64 : Observation MEB des morphologies d'un revêtement de Nucalloy seul (A) et d'un revêtement de Nucalloy + 20%vol d' «alumine micrométrique » (B).

Le même phénomène a été observé par Q.Y. Hou et al [3] après ajout de nanoparticules d'alumine dans une matrice de base nickel. Le raffinement de la microstructure ne semble pas affecter la dureté globale du dépôt à température ambiante comme le montre la figure 65. On observe seulement une dispersion plus importante des résultats avec l'ajout d'alumine due aux inclusions d'alumine dans le dépôt et à la formation de pores comme expliqué au paragraphe 2.2. Cependant, l'addition de ces particules d'alumine affecte les performances des dépôts face à l'usure et au frottement comme développé dans le paragraphe 2.5.

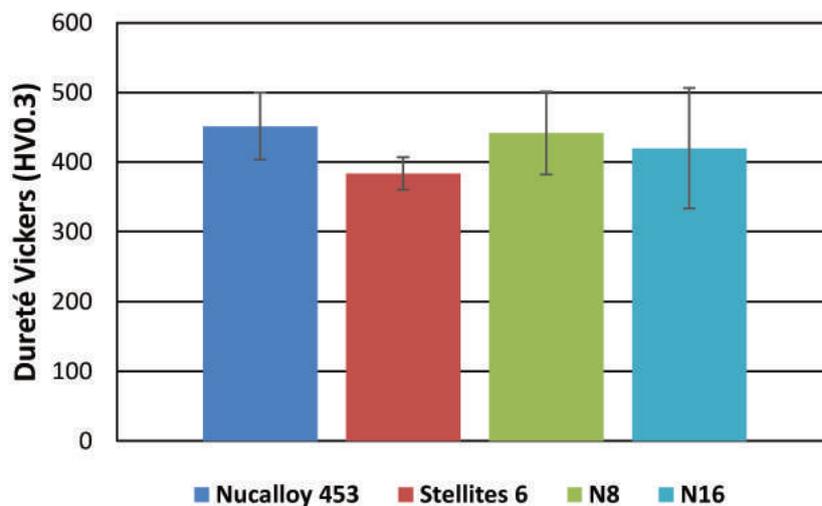


Figure 65: Micro-duretés moyennes des rechargements Stellites 6, Nucalloy 453 et Nucalloy-Alumine.

### III.1.5. Essai tribologique pion-disque

#### III.1.5.1 Coefficients de frottement et taux d'usure

Les essais tribologiques ont d'abord été réalisés sous atmosphère d'air. Les revêtements PTA ont été rectifiés en surface pour obtenir une surface plane pour les essais en laissant une épaisseur de dépôt de 2 mm. Une analyse par diffraction des rayons X a été pratiquée sur les surfaces rectifiées pour détecter la présence éventuelle d'alumine à la surface de l'échantillon avant test (figure 66). Aucune trace d'alumine et aucun changement ou modification de phase n'ont été détectés par ce test. L'identification des phases indique la présence d'un mélange nickel chrome tungstène (JCPDS n°04-017-5180) ce qui correspond à la composition principale de la poudre de Nucalloy 453.

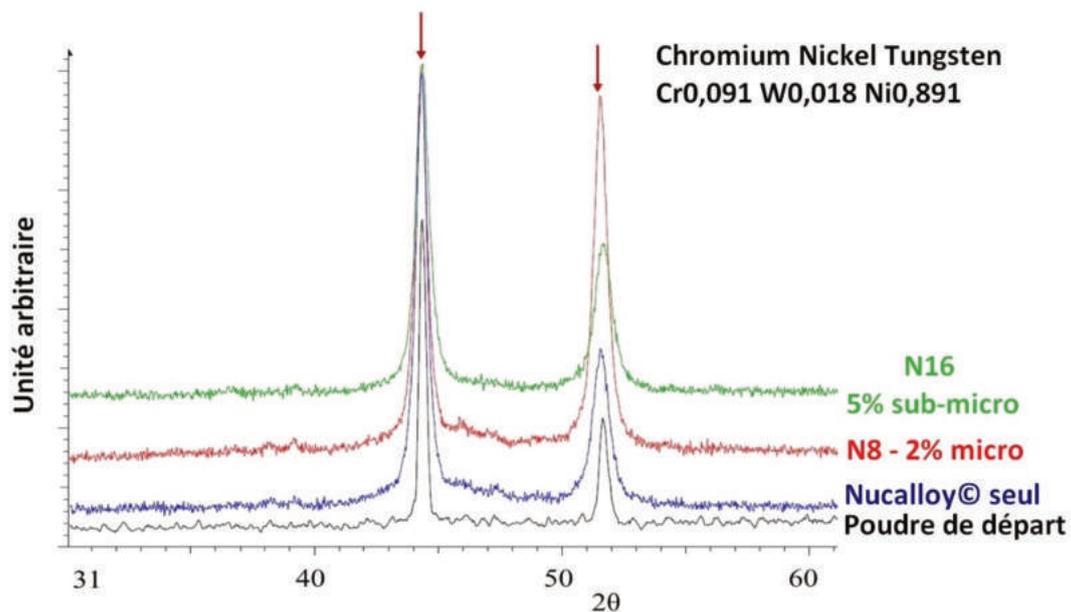


Figure 66 : Diffractogramme de la poudre de Nucalloy 453, du rechargement de Nucalloy et des rechargements N8 et N16.

La figure 67 compare les coefficients de frottement des revêtements de Nucalloy (N1), de Stellite 6 (revêtement de référence réalisé en PTA(N15)) et de Nucalloy avec ajout d' « alumine micrométrique » (revêtement N8 – 2%vol d'alumine) et d' « alumine sub-micrométrique » (revêtement N16 – 5%vol d'alumine). Ces dépôts ont été choisis pour comparaison car ils ont été réalisés avec les quantités maximales d'alumine ajoutées tout en étant « utilisables » pour les tests. Cette comparaison montre une légère diminution du coefficient de frottement par l'ajout d'alumine ainsi que qu'une légère diminution de la dispersion des résultats.



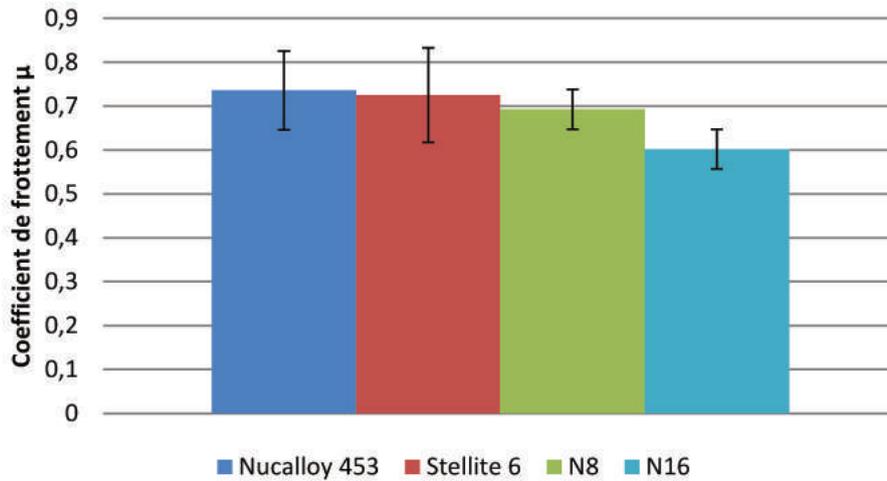
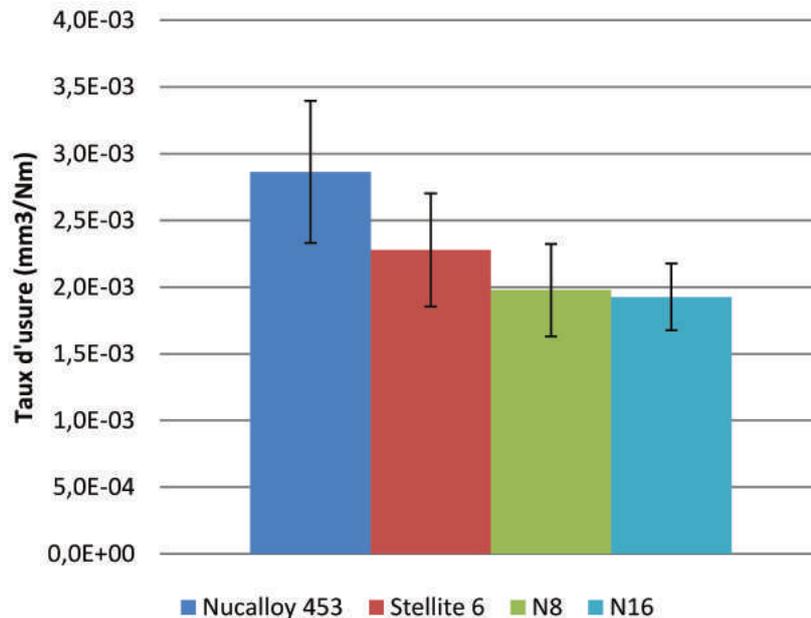


Figure 67 : Coefficients de frottement des revêtements de Nucalloy et de Stellite et des revêtements composites Nucalloy-Alumine.

Le taux d'usure diminue également avec l'ajout d'alumine mais de manière plus marquée comme le montre la figure 68. Il est réduit de plus de 30% par rapport à un revêtement de Nucalloy et de plus de 13% par rapport à un revêtement de Stellite 6. Une analyse des sillons d'usure, présentée en section 2.5.2, a été effectuée pour tenter d'expliquer cette diminution.



a)

Figure 68 : Taux d'usure des revêtements de Nucalloy et de Stellite et des revêtements composites Nucalloy-Alumine.



### III.1.5.2 Analyse des sillons d'usure

L'analyse des sillons d'usure par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence les mécanismes d'usure dans le cas des revêtements Nucalloy et Nucalloy/Alumine et d'expliquer la diminution du taux d'usure. Un schéma du mécanisme d'usure, une courbe du coefficient de frottement illustrant ce mécanisme et des observations MEB des sillons sont présentés sur la figure 69.

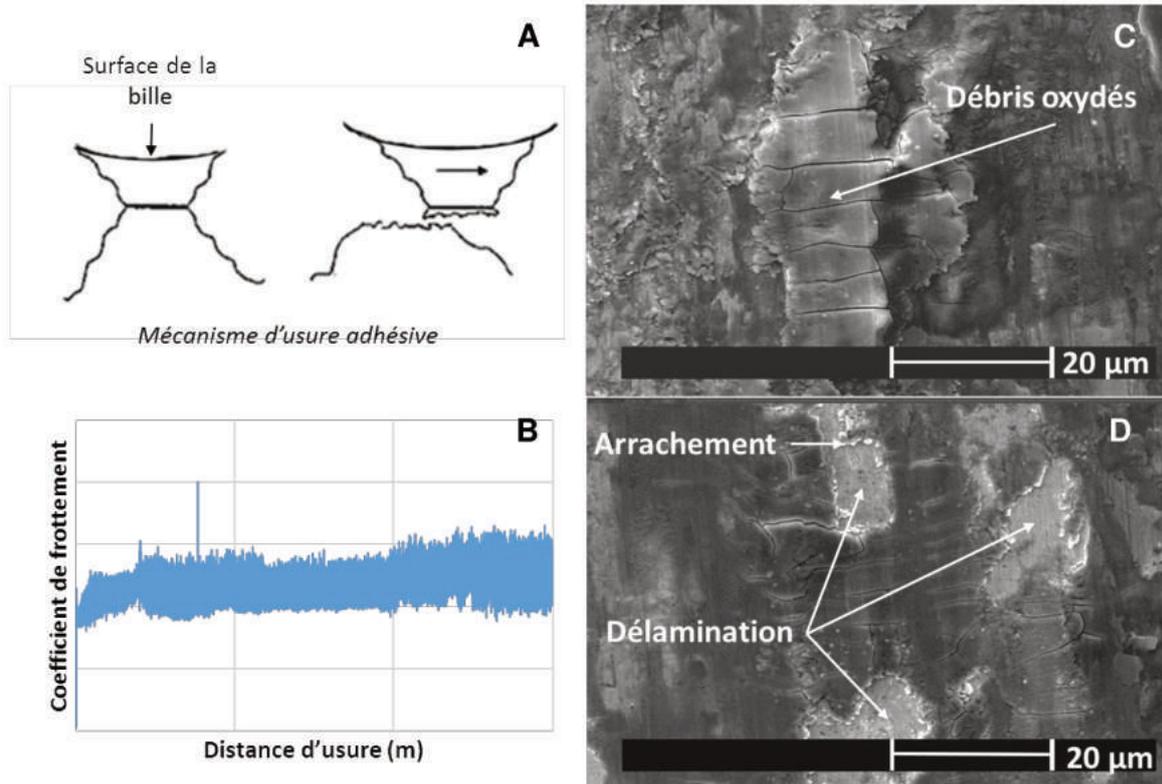


Figure 69 : A- Schéma du mécanisme d'usure adhésive [63]; B-Courbe du coefficient de frottement ; C et D- Observation MEB des sillons d'usure du revêtement Nucalloy 453.

De larges débris oxydés ainsi que des zones d'arrachement et de délamination peuvent être observés dans les sillons d'usure de l'échantillon de Nucalloy 453. Cela suggère un mécanisme d'usure adhésive décrit par Bhushan [63] par une formation continue de jonctions entre le dépôt et la surface de la bille et par la rupture de ces jonctions. La bille d'alumine se charge de débris de Nucalloy puis vient créer ces jonctions. Ce mécanisme s'illustre par un bruit large et régulier sur la courbe du coefficient de frottement.

Les mécanismes d'usure des dépôts avec ajout d'alumine sont différents de ceux observés pour le dépôt de Nucalloy 453. Un schéma des mécanismes d'usure, une courbe du coefficient de frottement illustrant ces mécanismes et des observations MEB des sillons sont présentés sur la figure 70.

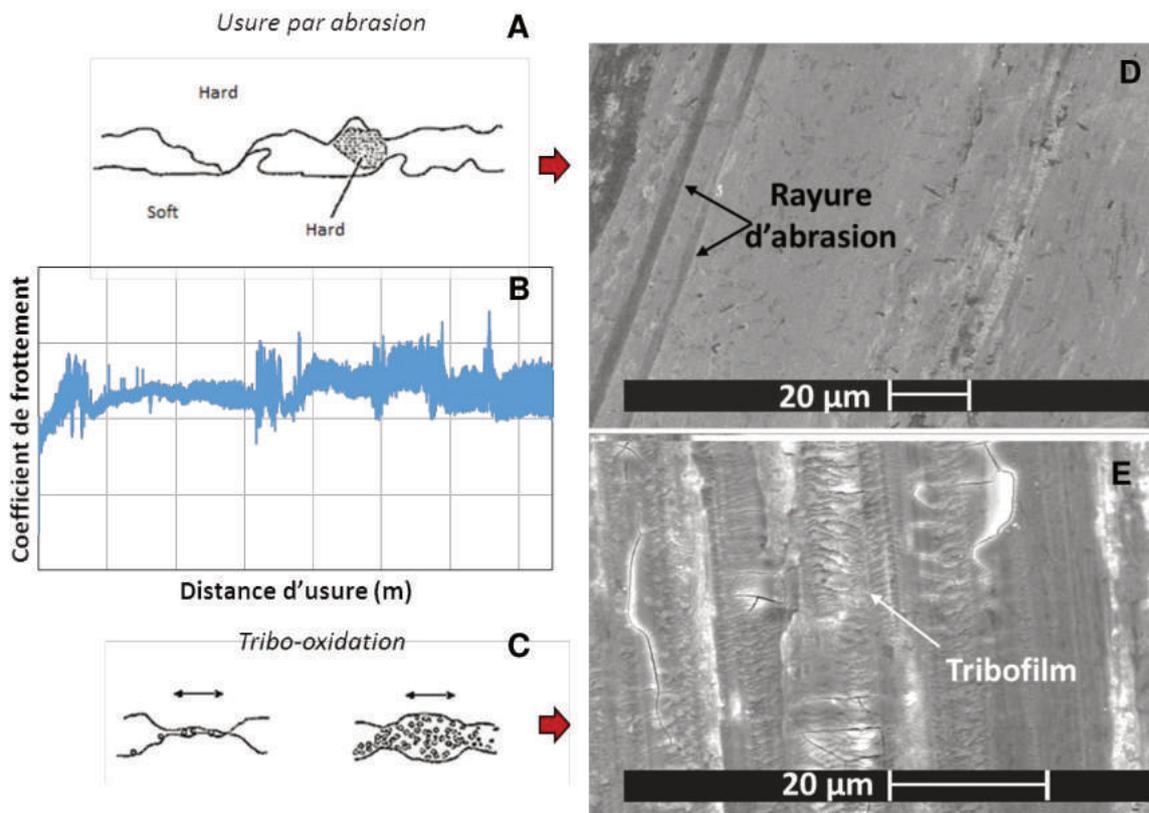


Figure 70 : A et C- Schéma des mécanismes d'usure [63] ; B- Courbe du coefficient de frottement ; D et E- Observations MEB des sillons d'usure des revêtements composites.

Dans les sillons d'usure, on peut observer :

- D'une part, de fines rayures d'abrasion représentatives d'une usure abrasive. Ce mécanisme intervient lorsque des particules sont introduites au niveau du contact bille-dépôt et entraînées par la bille [64]–[66]. Ces particules dures déforment plastiquement le dépôt et créent des rayures en surface. Pour les dépôts Nucalloy/Alumine, ce mécanisme peut être dû à la diminution de la taille des phases dures qui peuvent être plus facilement entraînées et créer ces rayures.
- D'autre part, on note la présence de zones avec une surface « ondulée » ou présentant des écailles ; elles sont principalement composées de débris oxydés empilés qui forment un film tribologique dit « tribofilm ». Ce dernier illustre un mécanisme d'usure par tribo-oxydation ou usure chimique. Ce mécanisme intervient lorsque le contact a lieu dans un environnement corrosif ou dans un milieu favorable au processus d'oxydation comme l'air ambiant dans ce test [64]–[66]. L'augmentation locale de température au niveau du contact provoquée par le frottement sous air conduit à la formation de débris oxydés qui sont étalés dans le sillon d'usure. Ces débris forment au fur et à mesure un tribofilm.

La courbe de l'évolution du coefficient de frottement illustre ce mécanisme. Les phases avec peu de bruit et un coefficient de frottement constant illustrent le frottement sur le tribofilm. Elles sont séparées par des phases de rupture de ce tribofilm qui se manifeste par un bruit plus important et un coefficient moins stable.

La formation du tribofilm ralentit le processus d'usure. Sa formation n'est pas directement attribuée à la présence d'alumine dans le contact mais plutôt au raffinement de la microstructure. Une plus grande surface du matériau matricielle étant exposée au frottement pour les dépôts avec ajout d'alumine, la formation du tribofilm serait plus importante.

L'intégration de renforts en alumine dans le revêtement de Nucalloy étant l'objectif premier de l'étude, un essai de revêtement avec le mélange de poudre préparé par mécanofusion a été réalisé par projection plasma. Le dépôt obtenu et ses caractéristiques sont présentés dans le chapitre suivant (chapitre 4) consacrés aux revêtements réalisés par projection plasma.

### III.2. Conclusion

Avec le procédé de dépôt par PTA et les conditions utilisées, la répartition de « l'alumine micrométrique » au sein du dépôt de Nucalloy est inhomogène ; elle se présente sous forme d'agglomérats à la surface des cordons et à l'interface substrat-dépôt. Les particules d' « alumine sub-micrométrique » se dispersent mieux dans le dépôt mais sont également présentes sous forme d'agglomérats à l'interface substrat-dépôt. L'addition d'alumine a provoqué un raffinement de la microstructure du Nucalloy 453 et a conduit à une limitation de ségrégation des éléments d'alliage.

Le coefficient de frottement (déterminé avec un test sous atmosphère d'air) des dépôts composites est comparable à ceux des revêtements de Nucalloy et du Stellite; on note cependant un comportement un peu plus régulier au frottement ( $\mu=0.69\pm 0,04$  pour N8 contre  $\mu=0,74\pm 0,09$  pour N1). Le taux d'usure a été réduit de plus de 30% par rapport au dépôt de Nucalloy 453 et de plus de 13% par rapport au dépôt de Stellite 6 pour les deux types de revêtements N8 et N16 réalisés respectivement avec une poudre contenant 2 et 5 %vol d'alumine. Cette diminution du taux d'usure s'explique par un changement des mécanismes d'usure pour les dépôts qui contiennent de l'alumine. Ces mécanismes correspondent à une usure adhésive pour le dépôt de Nucalloy 453 et une combinaison d'usure abrasive et de tribo-oxydation pour les dépôts composites. La réduction de l'usure par la formation d'une couche d'oxyde pendant le test de frottement renforce l'intérêt d'intégrer des particules d'alumine dans le dépôt, l'addition d'alumine ne se limitant à modifier la microstructure de la matrice métallique.

Les conditions d'usure appliquées dans ce premier test ne sont pas représentatives des conditions d'utilisation de ces revêtements sous sodium. Le sodium étant très pur ( $[O_2] < 5$  ppm), le mécanisme de tribo-oxydation interviendrait dans une moindre mesure d'où la nécessité de tester la tenue des revêtements a minima en environnement neutre.





## **Chapitre 4 : Revêtements par projection plasma atmosphérique et de suspension**

---



## Chapitre IV. Revêtements par projection plasma atmosphérique et de suspension

---

Ce chapitre porte sur la réalisation de dépôts par projection plasma destinés aux joints métalliques d'étanchéité (zones LIPOSO). L'objectif est de renforcer la matrice métallique par des particules d'alumine et d'étudier l'effet de ces particules sur les propriétés mécaniques du revêtement.

Pour cette application, le Stellite 6 déposé par PTA n'est plus le matériau de référence, cette technique n'étant pas adaptée au revêtement de structures fines à cause des déformations potentielles des pièces induites par les cycles thermiques du soudage et les Stellites étant le matériau que l'on cherche à éviter à cause de leur teneur en cobalt. Le dépôt de référence pour cette application est un cermet constitué de carbures de chrome enchâssés dans une matrice de nickel (80-90%mass  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  / 10-20%mass Ni) déposé au canon à détonation (D-Gun). Ce dépôt de référence n'a pas pu être réalisé pour cette étude car le D-Gun est une technique peu répandue et il existe assez peu de données sur la tenue à l'usure de ce type de revêtement. Néanmoins, des données sur les caractéristiques principales d'un revêtement de (83 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  16Ni 4Cr) réalisé par D-Gun ont été publiées et sont présentées en Annexe 6. Elles seront utilisées comme référence.

Les travaux du chapitre précédent ont montré la difficulté à intégrer des particules d'alumine dans les revêtements métalliques réalisés par PTA. Nous avons donc choisi de réaliser un dépôt avec les mêmes poudres de Nucalloy et d'alumine mais avec un procédé plasma qui n'est pas basé sur la création d'un bain métallique. Nous avons, dans un premier temps, réalisé des dépôts utilisant un mélange de poudre de Nucalloy et d'alumine par projection plasma pour évaluer l'impact de ce procédé sur la microstructure du dépôt et sur la possible intégration de l'alumine dans la matrice métallique. Les propriétés tribologiques de ces dépôts ont été comparées à celles d'un revêtement de Nucalloy (Chapitre 5) pour évaluer l'intérêt de l'ajout d'alumine.

Dans un second temps, nous avons mené une étude paramétrique sur les conditions de projection plasma pour réaliser des revêtements par coprojection plasma de poudres de Colmonoy 52 et de suspension d'alumine, la nuance de Nucalloy 453 n'étant pas disponible dans une granulométrie projetable par plasma. L'objectif est d'obtenir le meilleur compromis entre une bonne cohésion de la matrice métallique et un taux d'alumine élevé dans cette matrice avec une répartition homogène des particules d'alumine, celle-ci en essayant de se rapprocher autant que faire se peut, des caractéristiques du revêtement  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Ni déposé par D-GUN.



#### IV.1. Projection plasma d'un mélange de poudre Nucalloy/ Alumine préparé par mécanofusion

Les travaux d'intégration de l'alumine dans les dépôts de Nucalloy par PTA, exposés au chapitre 3, ont montré la difficulté d'obtenir une répartition homogène des particules d'alumine dans la microstructure métallique à cause de la faible densité de la poudre par rapport à celle de l'alliage métallique et des mouvements du bain. Aussi nous avons essayé de réaliser un revêtement par plasma d'arc soufflé avec une poudre de Nucalloy/alumine obtenue par mécanofusion. La poudre d'alumine est la poudre AKP30 de Sumitomo Chemicals avec des particules d'environ 300 nm. Le mélange a été préparé selon la procédure expliquée au chapitre 2 (paragraphe II.3.2.2).

Des études préalables (non présentées dans ce document) ont montré que la granulométrie de la poudre utilisée en PTA (50-150 $\mu$ m) n'était pas adaptée au procédé de projection plasma car une quantité importante de particules métalliques n'étaient pas ou peu fondues avant l'impact sur le substrat. Aussi, avons-nous effectué un tamisage pour éliminer les plus grosses particules qui sont les plus difficiles à fondre (maille de tamis de 130  $\mu$ m de diamètre). Nous avons utilisé une torche plasma F4 d'Oerlinkon Metco. Cette torche offre la possibilité d'utiliser des gaz plasmagènes avec une enthalpie spécifique et une conductivité thermique supérieures à celles de l'argon (H<sub>2</sub> par exemple) alors que la torche Triplex Pro dont nous disposons (présentée au chapitre 2) au laboratoire n'autorise que l'usage d'argon et d'hélium. Les paramètres de projection utilisés sont répertoriés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Paramètres de projection plasma utilisés pour la poudre Nucalloy/alumine obtenue par mécanofusion.

Gaz plasma (NLPM)	courant d'arc (A)	Diamètre tuyère (mm)	Enthalpie plasma (MJ/kg)	Gaz porteur (L/min)	Débit de poudre (g/min)	Diamètre injecteur (mm)	Distance de tir (mm)	T° préchauffe substrat (°C)
Ar : 45 – H <sub>2</sub> : 15	650	6,5	30,9	4,3	25	1,8	100	250

Les revêtements ont été réalisés selon la procédure exposée au chapitre 2 (paragraphe 5).

##### IV.1.1. Microstructure

Les dépôts ont une épaisseur de 350 à 400  $\mu$ m pour 50 cycles de projection soit une épaisseur déposée par passe de 3,5 à 4  $\mu$ m. De façon générale, ils présentent une interface propre et sans fissuration (cf. Figure 71). L'analyse de la microstructure au microscope électronique à balayage, montre que l'alumine est présente dans le revêtement et incorporée sous forme d'agglomérats. Elle révèle aussi la présence de pores et de particules de Nucalloy infondues. Les agglomérats d'alumine ont une forme plus ou moins étalée et sont situés entre les lamelles de Nucalloy. Ils ont également une taille relativement grande (diamètre de l'ordre de la dizaine de micromètres pour certains). Le taux d'alumine mesuré par Fluorescence X est de l'ordre de 9% massique.

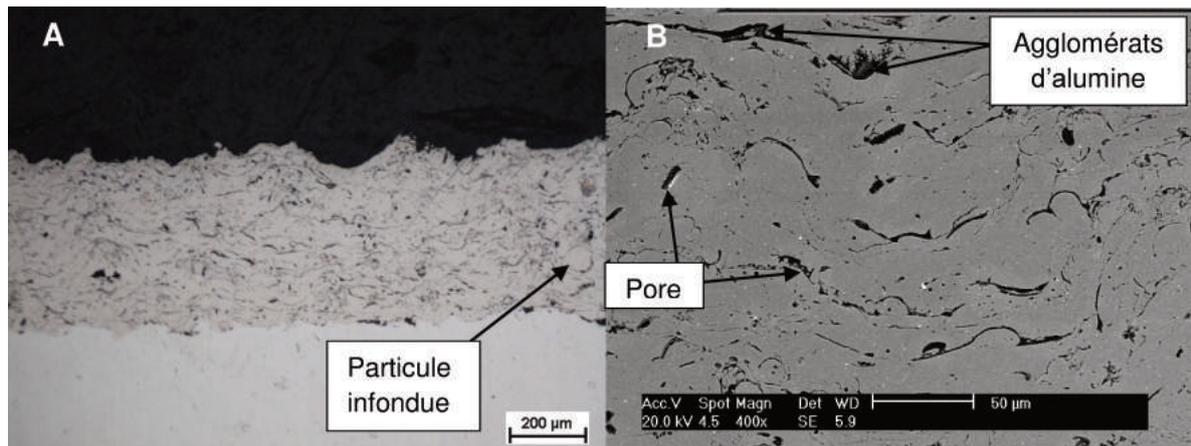


Figure 71 : A- Micrographie optique en coupe du dépôt obtenu avec un mélange de poudre de Nucalloy/alumine préparés par mécanofusion ; B- Observation MEB de la microstructure du dépôt.

Ce phénomène d'agglomération des particules d'alumine dans la microstructure a déjà été observé par Ageorges et al [67] qui ont collectées des particules d'acier inoxydable recouvertes d'alumine par mécanofusion et analysé ces particules ainsi que les splats obtenus lorsqu'elles s'écrasent sur un substrat. L'analyse des particules collectées en vol (cf. Figure 72) montre que l'alumine, initialement présente à la surface des particules métalliques sous forme de couche homogène, peut se déplacer vers l'arrière de la particule métallique fondue dans la direction opposée à la direction du vol de la particule (Cas 1) pendant son traitement dans le jet de plasma ou se fragmenter à cause du fort coefficient d'expansion de l'acier ( $\sim 17 \times 10^{-6} / K^{-1}$  contre  $\sim 7 \times 10^{-6} / K^{-1}$  pour l'alumine) (Cas 2). Le cas 1 semble correspondre au cas de particules métalliques fondues surchauffées.

Dans ce cas, le métal s'étale en premier lorsque la particule impacte le substrat puis il est recouvert par de l'alumine qui s'étale sous forme d'une lamelle. Le dépôt se construit alors par empilement local successif de métal et d'alumine.

Dans le second cas, à l'impact la couche d'alumine fragmentée en surface de la particule métallique est dispersée à la surface de la lamelle métallique et repoussée par le métallique liquide [67]. L'alumine est alors plus uniformément répartie dans le dépôt.

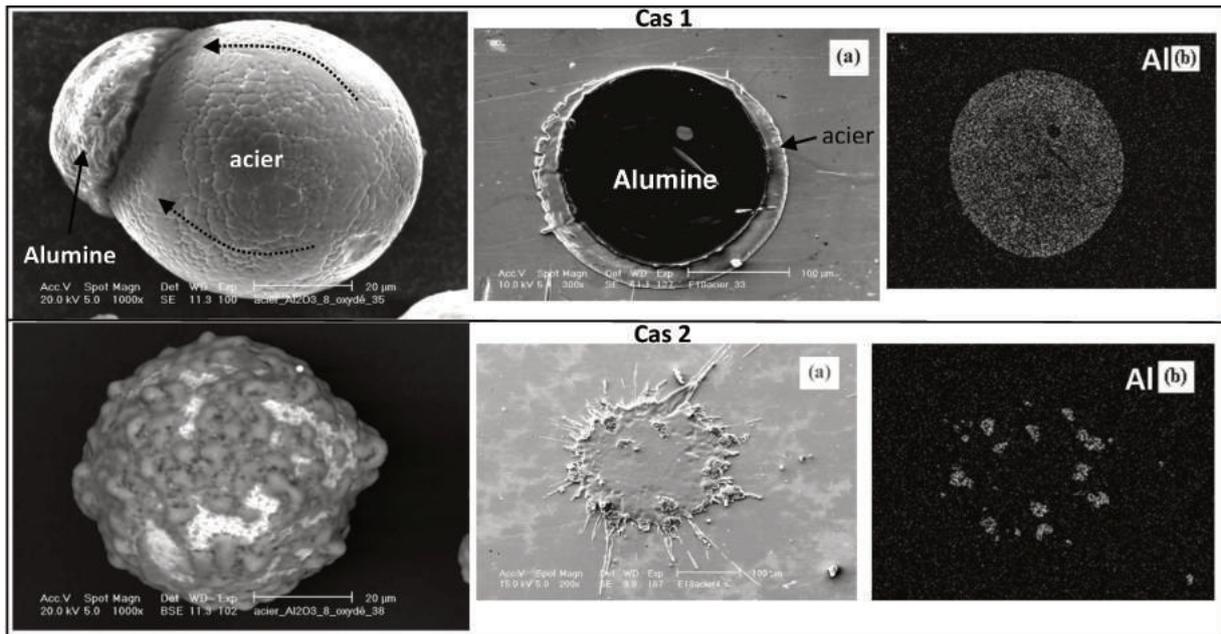


Figure 72 : Images de particules d'acier recouvertes d'alumine par mécanofusion collectées en vol et images des splats correspondant collectés sur le substrat [67].

L'observation des particules de Nucalloy/alumine après la mécanofusion montre que les particules d'alumine ne couvrent pas la totalité de la surface des particules métalliques et celles des coupes des revêtements que l'alumine se retrouve sous forme de lamelles dispersées dans le revêtement. Nous pouvons donc supposer que le cas 1 est prédominant dans la construction du dépôt Nucalloy/alumine, ce qui risque de fragiliser le dépôt. En effet, la surface de contact métal-métal assurant la cohésion entre lamelles de la matrice métallique est diminuée dans le cas 1. Cela sera confirmé par l'évaluation des propriétés mécaniques du dépôt présentée ci-après.

#### IV.1.2. Dureté, porosité et adhérence d'un revêtement Nucalloy/Alumine

Les principales propriétés du revêtement sont répertoriées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Principales propriétés d'un dépôt de Nucalloy/alumine réalisé avec une poudre préparée par mécanofusion.

Propriété	Dureté (HV0.3)	Porosité ouverte (%)	Adhérence (MPa)
Valeur	396 ± 39	8	36,5 ± 7

La microdureté mesurée sur la tranche du dépôt est relativement élevée mais est inférieure à celle mesurée sur le dépôt de Nucalloy réalisé par PTA (PTA N1) dont la dureté moyenne est de 465 HV0.3. Cette diminution de 70 HV0.3 par rapport à un revêtement dense s'explique par la porosité et par les inclusions d'alumine de taille importante qui entraînent un manque de cohésion interne du dépôt comme le montre les fissures sous certaines empreintes d'indentation. L'alumine ne formant pas de liaison forte avec la matrice, la taille importante de ces dernières réduit la cohésion du dépôt.

Les essais d'adhérence montrent la même tendance. La valeur moyenne de rupture du dépôt est de 36,5 MPa (cf. Tableau 26) : la rupture s'effectue soit au niveau de l'interface, soit au milieu du dépôt (cf. Figure 73) ce qui confirme le manque de cohérence du dépôt.



Figure 73 : Faciès de rupture des dépôts Nucalloy/alumine réalisés avec une poudre préparée par mécanofusion.

#### IV.1.3. Conclusion

La projection plasma de la poudre Nucalloy/alumine préparée par mécanofusion a permis l'intégration de l'alumine dans le dépôt. La cohésion du dépôt est cependant limitée par la taille importante des agglomérats d'alumine et la porosité. Aussi, la poudre métallique initiale (granulométrie entre 50 et 130  $\mu\text{m}$ ) a exigé de travailler avec un courant d'arc élevé (650 A) et un mélange de gaz à forte enthalpie spécifique (30,9 MJ/kg). Ces conditions n'ont sans doute pas permis de fondre complètement les plus grosses particules et de les accélérer suffisamment alors que les plus fines étaient surchauffées. La mauvaise cohésion finale des dépôts peut donc s'expliquer par l'inclusion de particules métalliques de Nucalloy peu ou pas fondues du fait de leur taille, et la présence des agglomérats d'alumine. Nous n'avons malheureusement pas trouvé de poudre de Nucalloy de granulométrie plus faible, ce qui aurait permis un meilleur traitement thermique et cinétique en projection plasma et ainsi nous aurait aidé à comprendre le rôle des inclusions d'alumine sur la cohésion du dépôt.

## IV.2. Projection plasma de poudre de Colmonoy et coprojections de poudre de Colmonoy et de suspension d'Alumine

Pour tenter d'obtenir une répartition plus fine de l'alumine dans le dépôt métallique, nous nous sommes intéressés à la projection simultanée d'une poudre métallique et d'une suspension d'alumine. Le Colmonoy 52 a été choisi pour la matrice métallique car il est présent sur le marché avec une granulométrie plus favorable à la projection plasma (entre 22 et 45  $\mu\text{m}$  contrairement au Nucalloy). De plus il fait partie des matrices potentiellement intéressantes pour l'application visée.

Nous avons d'abord réalisé un revêtement de Colmonoy qui servira de référence. Puis nous avons réalisé des revêtements Colmonoy/alumine par projection plasma simultanée de la poudre métallique et de la suspension de céramique. Nous avons effectué une étude paramétrique sur les conditions opératoires de la torche à plasma pour obtenir le meilleur compromis entre propriétés des dépôts et quantité d'alumine dans les dépôts.

L'ensemble des essais avec le Colmonoy ont été menés avec la torche Triplex Pro avec de l'argon comme gaz plasmagène et, par la suite, un mélange Argon-Azote.

### IV.2.1. Matrice de Colmonoy

Les premiers essais de projection de la matrice de Colmonoy ont été réalisés avec différents débits de gaz plasmagène soit 50 (dépôt PL\_02), 70 (dépôt PI\_03) et 90 (dépôt PI\_04) SLPM respectivement, pour un courant d'arc de 450A. L'Annexe 4 présente l'ensemble des paramètres de projection.

#### IV.2.1.1 Microstructure – Microscopie optique et électronique

Quel que soit le débit de gaz plasmagène, les dépôts ont des épaisseurs similaires, comprises entre 450 et 500  $\mu\text{m}$  pour 50 cycles de projection (soit une épaisseur de 9 à 10  $\mu\text{m}$  déposée par cycle). Les micrographies des dépôts en coupe après attaque électrolytique sont présentées sur la figure 74. Nous pouvons noter un bon état de fusion général des particules ainsi qu'un bon accrochage du dépôt au substrat avec peu de défauts à l'interface.

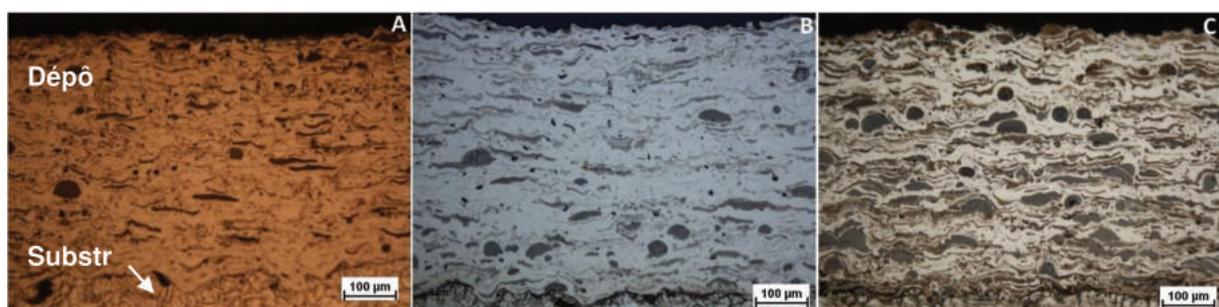


Figure 74 : Micrographies optiques en coupe des dépôts PI\_02 (A), PI\_03 (B) et PI\_04 (C) après attaque chimique.

Nous pouvons néanmoins observer la présence de pores ainsi que l'inclusion de particules de taille importantes non fondues (cf. figure 75).

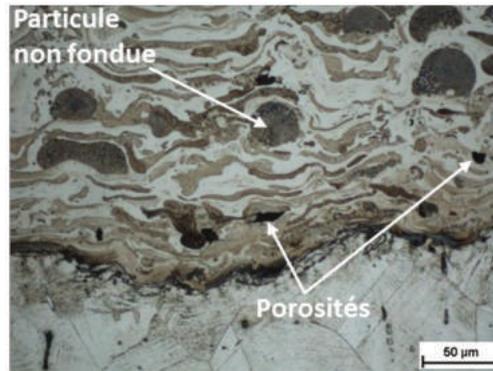


Figure 75 : Micrographie optique en coupe du dépôt PI\_03 montrant la présence de pores et de particules infondues (optique x500).

Une observation à plus fort grossissement au microscope électronique à balayage montre que la microstructure du dépôt est composée de zones métalliques fondues (particules étalées), de zones de croissances de phases dures, de particules non fondues réparties de manière ponctuelle et de pores (cf. figure 76-A).

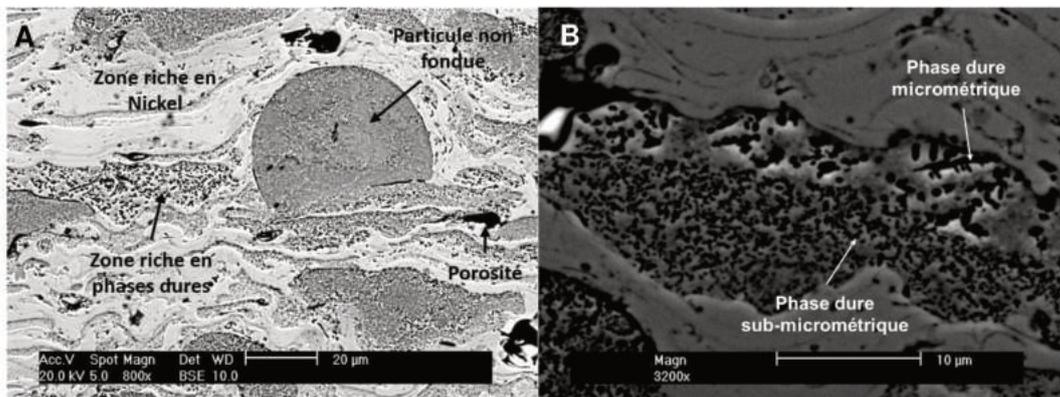


Figure 76 : A : Observation MEB du dépôt PI\_04; éléments représentatifs de la microstructure ; B : Observation MEB d'une zone riche en phases dures avec des dendrites de différentes tailles à différents endroits de la lamelle.

Dans les zones riches en phases dures, différentes régions apparaissent avec des phases dures de taille sub-micrométriques et d'autres de taille micrométriques (cf. figure 76-B). Elles sont difficilement analysables du fait de leur petite taille et peu de différences de composition sont détectées par analyse X (cf. Figure 77 et Tableau 27).



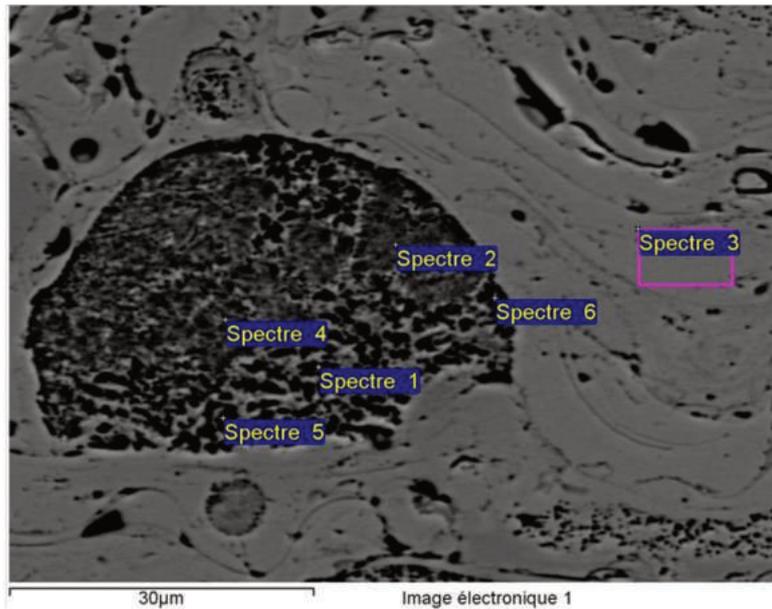


Figure 77 : Observation MEB (SE) du dépôt PI\_02- avec pointés EDS de composition

Tableau 27 : Composition des différentes phases analysées par EDS.

Spectre	% Mass B	% Mass C	% Mass O	% Mass Si	% Mass Cr	% Mass Fe	% Mass Ni
Spectre 1	9,02	2,18		1,86	24,43	8,83	53,69
Spectre 2	10,41	3,70	1,37	1,56	15,87	5,38	61,73
Spectre 3	9,59	2,56		2,37	13,47	5,48	66,54
Spectre 4	7,65	3,22	0,87	1,70	17,35	6,06	63,15
Spectre 5	10,17	4,48	1,13	2,41	10,62	4,61	66,59
Spectre 6	11,73	2,67		2,35	13,26	5,24	64,76

#### IV.2.1.2 Microdureté Vickers – Porosité

Les valeurs de microdureté mesurées sur la tranche des revêtements sont présentées dans le tableau 28. Elles ont tendance à légèrement diminuer quand le débit de gaz de plasma augmente. Ceci peut s'expliquer par une enthalpie plus faible du jet de plasma et un temps de séjour plus court des particules lorsque le débit de gaz augmente et donc un chauffage moindre des particules dans le jet de plasma. La dureté du revêtement reflète son état de cohésion interne.

Tableau 28 : Microdureté et porosité des échantillons PI\_02, PI\_03 et PI\_04.

Echantillon	Dureté HV0.3	Gaz plasmagène Argon (L/min)	Enthalpie du plasma (MJ/kg)	% Porosité ouverte
PI_02	719 ± 53	50	15,4	5
PI_03	679 ± 69	70	13,2	4,6
PI_04	627 ± 92	90	11,4	3,5

Les taux de porosité mesurés pour les dépôts de cette série sont du même ordre de grandeur. La diminution observée entre PI\_02 et PI\_04 n'est pas significative, les mesures de porosité étant précises à ± 5% et la différence de 1,5 % entre les revêtements PI\_02 et PI\_04 étant inférieure à l'incertitude des mesures.

#### IV.2.1.3 Adhérence des dépôts

Les dépôts présentent une bonne adhérence au substrat : lors des tests d'adhérence, aucune délamination n'a été observée et les valeurs des contraintes à la rupture sont élevées, avec principalement des ruptures dans la colle polymère comme montré dans le tableau 29. Les différences de valeurs de contraintes à la rupture proviennent essentiellement de la qualité du collage, du centrage des pièces dans le montage de traction et de l'état de surface de l'échantillon. Un petit défaut peut entraîner une chute importante par rapport à la donnée de résistance maximale annoncée de la colle (80 MPa). Pour le dépôt PI\_04, nous atteignons les limites de la cohésion du dépôt et une petite partie de ce dernier est arrachée en extrême surface pour un effort de 66 MPa.

Tableau 29 : Contraintes à la rupture des dépôts de Colmonoy; valeurs minimales d'adhérence (rupture de la colle).

Echantillon	Contrainte à la rupture moyenne (MPa)	Allongement moyen (mm)	Remarque
PI_02	> 55	1,9	Rupture de la colle
PI_03	> 64	2,4	Rupture de la colle
PI_04	> 66	2,1	Rupture de la colle et dans une partie du dépôt

#### IV.2.1.4 Bilan des observations

La première campagne de projection a montré la faisabilité de réaliser des dépôts de Colmonoy 52 avec la torche plasma Triplex pro. Des dépôts homogènes, denses, durs et adhérents ont été réalisés. Ils serviront de référence pour les expérimentations de coprojection poudre/suspension.

## IV.2.2. Coprojection plasma de poudre de Colmonoy et de suspension –d’Alumine

La seconde campagne de projection a porté sur l’intégration de particules d’alumine de taille sub-micrométrique (300 nm) dans la matrice métallique de Colmonoy. Pour cela, quatre types de dépôts ont été réalisés avec taux d’alumine variant de 0 à 18% massique (PI\_10 à PI\_17 – [Annexe 4](#) avec les conditions de tir utilisées pour réaliser le dépôt PI\_03 (450 A et 70 SLPM d’argon). Cette série de test devrait permettre d’évaluer le comportement de la matrice métallique avec l’ajout de particules d’alumine et de proposer des améliorations du procédé par la suite.

Combiner la projection de poudre et de suspension pose le problème de la position du substrat. En effet, la projection de suspension impose des distances plus courtes qu’avec la projection de poudres car les fines particules de suspension décélèrent et se refroidissent plus vite. Elles doivent cependant avoir une inertie dynamique suffisante à proximité de la surface du substrat pour ne pas être emportées par l’écoulement qui contourne le substrat et également ne pas être resolidifiées.

Nous avons donc décidé de réduire la distance de tir initiale de 100 mm à 70 mm pour avoir un compromis entre les distances de tir couramment utilisées en projection de suspension (en général entre 10 et 50 mm) et les distances de tir utilisées en projection de poudre (supérieures à 100 mm). Nous nous sommes donc placés dans des conditions plus favorables à la projection de suspension pour augmenter la quantité de particules d’alumine intégrées au dépôt au détriment d’un traitement optimal de la poudre métallique. L’injection de poudre a également été modifiée pour favoriser leur pénétration au cœur des zones chaudes du plasma (injecteur de diamètre 1,5 mm au lieu de 1,8 mm avec le même débit de gaz porteur d’argon de 7 SLPM). Cette modification de l’injecteur devrait permettre une vitesse plus élevée pour les particules métalliques ce qui peut être bénéfique à la construction du dépôt.

### IV.2.2.1 Observation de l’injection de la suspension

Un dispositif d’ombroscopie (LaVision) basé sur l’imagerie haute résolution en éclairage de fond pulsé (laser) a permis d’observer la fragmentation du jet de suspension dans le plasma (Cf. Figure 78). Le jet de suspension pénètre en grande partie dans le jet plasma ce qui devrait permettre d’assurer un bon traitement thermique des particules d’alumine. L’interaction du jet de suspension et du jet de plasma, se traduit par une diminution de l’intensité lumineuse du jet plasma en aval de l’injection de suspension (Figure 78-B) : elle s’explique par l’évaporation du solvant de la suspension (éthanol ; enthalpie de vaporisation de  $841 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ) qui entraîne une baisse de température du jet plasma à cet endroit [68]. Cette diminution devrait influencer sur le traitement thermique de la poudre métallique.

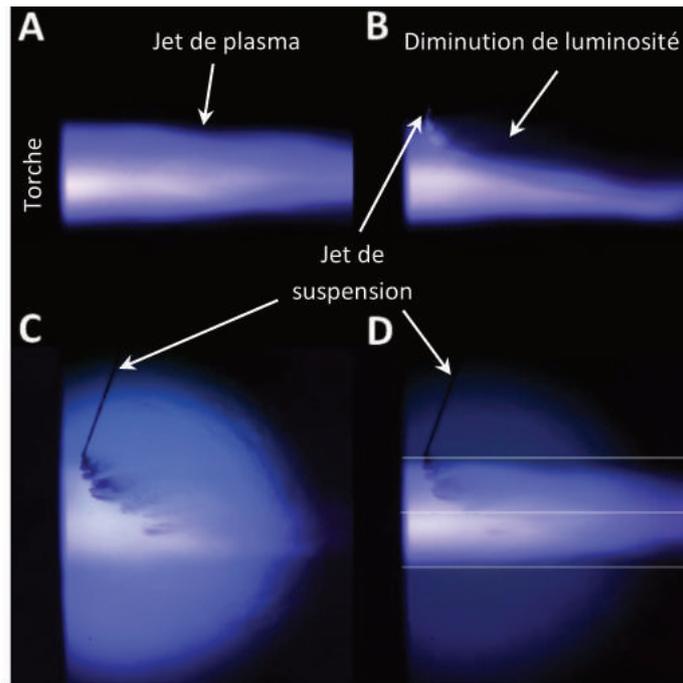


Figure 78 : A- Observation du jet plasma seul ; B- Jet plasma avec ajout de suspension ; C- Jet de suspension avec éclairage arrière ; D- Superposition des images A et C pour apprécier la fragmentation du jet de suspension.

#### IV.2.2.2 Microstructure – Microscopie optique et électronique

Les épaisseurs de dépôts obtenues avec 50 passes successives sont représentatives des débits de la poudre de Colmonoy : soit 800  $\mu\text{m}$  pour un débit de poudre de 40.8 g/min et environ 400  $\mu\text{m}$  pour un débit de poudre de 20.8 g/min. La variation du débit de poudre de Colmonoy et de celle de la charge d'alumine dans la suspension conduisent à des taux d'alumine différents dans les dépôts comme présenté dans le tableau 30. Ces pourcentages massiques ont été mesurés par fluorescence X de l'aluminium, ce qui permet de remonter à la quantité d'alumine.

Tableau 30 : Taux d'alumine présent dans les dépôts PI\_10 à PI\_17 mesuré par fluorescence X.

Echantillon	Débit de poudre de Colmonoy (g/min)	Débit de suspension (g/min)	Charge d'alumine dans la suspension (% massique)	% mass d'alumine dans le dépôt
PI_10-11	40,8	0	0	0
PI_12-13	40,8	24	10	3,5
PI_14-15	20,8	24	10	11
PI_16-17	20,8	29,5	20	18

Les microstructures des dépôts sont présentées sur la figure 79. La fusion des particules de Colmonoy est insuffisante pour cette série de dépôts.



Cela s'explique par i) la diminution de la distance de tir (de 100 à 70 mm) et ii) la réduction de la taille de l'injecteur (1,8 à 1,5 mm) qui entraîne une augmentation de la vitesse des particules métalliques qui pénètrent mieux au cœur du jet de plasma et donc entraîne aussi une diminution de leur temps de séjour.

Les plus grosses particules métalliques n'acquièrent pas assez d'énergie cinétique et ne sont pas suffisamment chauffées pour s'étaler correctement sur le substrat. De plus, l'injection de la suspension « absorbe » une partie de l'enthalpie du plasma pour l'évaporation du solvant et affecte également le traitement de ces particules métalliques.

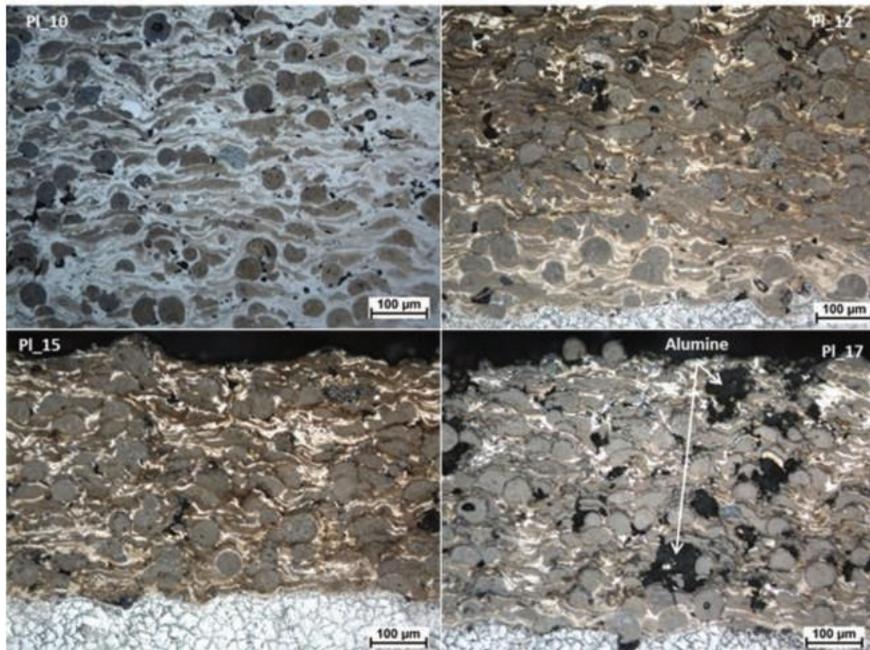


Figure 79 : Micrographies optique des dépôts PI\_10, PI\_12, PI\_15 et PI\_17 avec des particules métalliques non ou incomplètement fondues et des inclusions d'alumine

Les micrographies de la figure 79 montrent également la présence de pores et d'inclusions d'alumine dans les dépôts coprojetés. Ces inclusions d'alumine sont détectables par cartographie X au microscope électronique à balayage en se focalisant sur l'aluminium comme montré sur la figure 80. L'alumine est répartie autour des particules de Colmonoy et forme des agglomérats dispersés en particulier pour les forts taux d'alumine (PI\_16-17). La répartition de l'alumine est néanmoins homogène sur l'ensemble du dépôt.

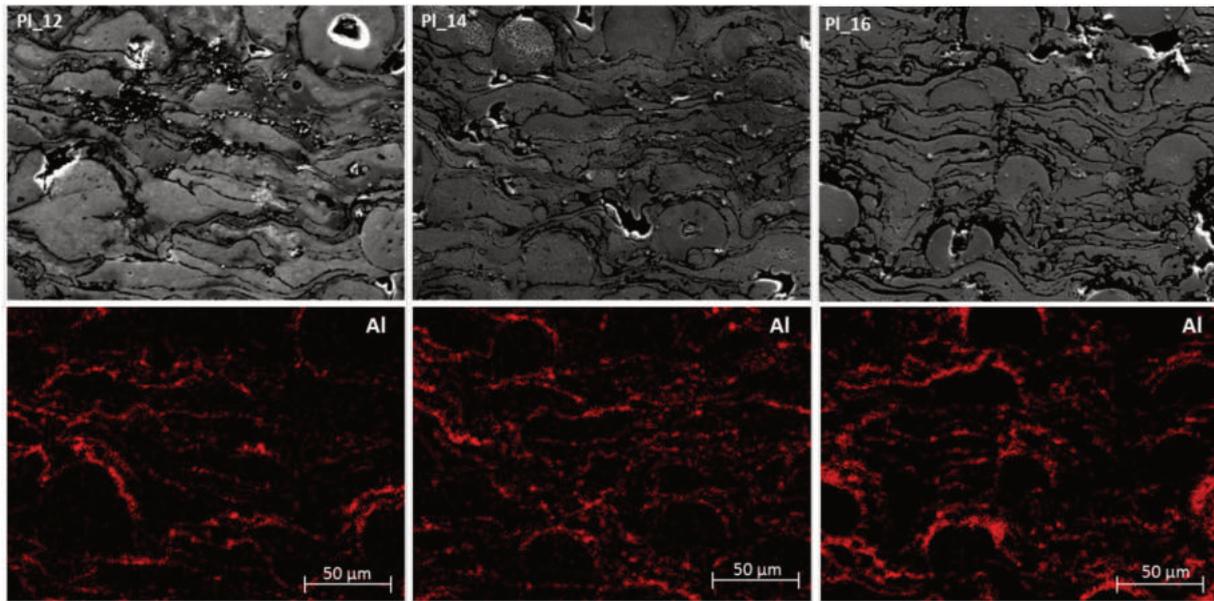


Figure 80 : Cartographie X de l'aluminium pour les dépôts PI\_12, PI\_14 et PI\_16; L'alumine est présente autour des grains de Colmonoy sous forme d'agglomérats.

#### IV.2.2.3 Microdureté Vickers – Porosité – Adhérence des dépôts

La dureté du dépôt PI\_10-11 en Colmonoy pur diminue d'environ 70 HV0.3 par rapport au dépôt PI\_03 aussi en Colmonoy pur mais réalisé à une distance de tir de 100 mm au lieu de 70 mm et avec un injecteur de poudre de 1,5 mm au lieu de 1,8 mm. Cela s'explique par la diminution du temps de séjour des particules métalliques dans le plasma qui affecte leur état de fusion final. Le traitement thermique de la poudre n'étant pas optimal, la structure du dépôt est moins cohésive.

La microdureté Vickers mesurée sur la tranche des dépôts a également tendance à diminuer lorsque la quantité d'alumine augmente comme le montre les résultats du tableau 31. La décohésion des dépôts augmente lorsque la quantité d'alumine incorporée dans le dépôt augmente. Cette diminution de la cohésion du dépôt est observable par des fissurations à l'indentation et une augmentation importante de la porosité ouverte. Les particules métalliques n'ayant pas acquis assez d'énergie cinétique et n'étant pas assez fondues lorsqu'elles impactent sur le substrat, leur degré d'étalement est faible. Combiné à l'ajout d'alumine sous forme d'agglomérats, le taux de porosité augmente donc de manière importante.



Tableau 31 : Microdureté, porosité et adhérence des échantillons PI\_10 à PI\_17.

Echantillon	% mass d'alumine dans le dépôt	Dureté (HV0.3)	% porosité ouverte	Contrainte à la rupture moyenne (MPa)	Remarque
PI_10-11	0	607 ± 60	4,6	-	-
PI_12-13	3,5	553 ± 79	7,8	19,3	Rupture cohésive et adhésive
PI_14-15	11	532 ± 81	18,6	26,7	Rupture cohésive
PI_16-17	18	498 ± 97	16,9	20,5	Rupture cohésive

L'adhérence des dépôts est également réduite par la faible cohésion de la matrice métallique. La valeur de rupture en traction diminue de 58% et jusqu'à 70% pour la série PI\_12-13 par rapport au dépôt de référence (PI\_03). La rupture s'effectue dans le dépôt et dans certains cas (revêtement PI\_12-13) à l'interface substrat-dépôt. Nous n'avons cependant pas trouvé de relation claire entre le taux d'alumine dans le dépôt et son adhérence.

#### IV.2.2.4 Bilan des observations

Cette première série de projection plasma simultanée de poudre et de suspension a montré la possibilité d'intégrer de l'alumine dans un dépôt Colmonoy grâce à ce procédé de coprojection. En revanche, le manque de cohésion de la matrice (Colmonoy) combiné à l'ajout d'alumine a provoqué une diminution importante des propriétés mécaniques des dépôts comparées à celles d'un dépôt de Colmonoy pur.

Nous avons aussi réalisés des essais de coprojection en augmentant le débit de gaz plasmagène à 90 SPLM pour tenter d'accélérer au maximum les particules de Colmonoy et ainsi favoriser leur étalement plastique sur le substrat. Ces essais ne sont pas présentés dans ce document car ils n'ont pas permis l'obtention d'une meilleure cohésion par rapport aux dépôts présentés précédemment, sans doute à cause de la diminution du temps de séjour des particules dans le plasma, le gain en énergie cinétique étant annihilé par un moins bon chauffage de la poudre.

Nous avons donc tenté une autre technique de revêtement, la projection dynamique à froid (Cold Spray) qui permet d'atteindre des vitesses de particules plus élevées que la projection plasma. Dans ce procédé les particules métalliques à projeter sont introduites dans un écoulement gazeux supersonique dont la température est en général inférieure à 1000 °C. Au-delà d'une vitesse spécifique à chaque matériau, appelée vitesse critique, les particules peuvent adhérer sur le substrat. Ces essais devraient nous permettre de vérifier la possibilité de construire un dépôt de Colmonoy 52 grâce à l'étalement plastique des particules de Colmonoy sur le substrat. En effet les particules se déposent sur le substrat en projection dynamique à froid grâce à leur déformation plastique à l'impact. L'adhérence est attribuée à une élévation de la température due à des phénomènes d'instabilités de cisaillement adiabatique présents à l'interface particule-couche sous-jacente

### IV.2.3. Revêtement de Colmonoy par Cold Spray.

Nous avons fait plusieurs tentatives de revêtement par Cold Spray à différentes pressions et températures de gaz mais sans pouvoir réaliser un dépôt. En effet, les particules Colmonoy n'adhèrent pas sur le substrat d'acier inoxydable 316L. Elles rebondissent en sablant la surface du substrat.

Dans cette partie, nous présentons les essais effectués et nous proposons des éléments de compréhension pour expliquer les difficultés d'obtention d'un dépôt de Colmonoy 52H par projection dynamique à froid. Ces difficultés peuvent être liées à la vitesse critique des particules, à la température du gaz de projection et également à la composition et aux propriétés de la poudre de Colmonoy.

Nos explications s'appuieront principalement sur les travaux de thèse de F. Raletz [48] et sur des mesures comparatives réalisées dans le cadre de cette thèse. En particulier, nous comparerons la poudre de Colmonoy 52H à deux poudres de NiCrAlY dont une est projetable par Cold Spray (NiCrAlY 2) alors que la seconde ne l'est pas (NiCrAlY 1).

#### IV.2.3.1 Essais de projection de Colmonoy

Pour tenter de réaliser un dépôt de Colmonoy par projection à froid, nous avons utilisé l'installation IMPACT INNOVATION GMBH <sup>1</sup> du laboratoire de projection thermique du CEA au RIPAULT. Les caractéristiques techniques de cette installation récente (cf. figure 81) sont reportées dans le tableau 32.



Figure 81 : Pistolet de projection à froid IMPACT INNOVATION GMBH.

<sup>1</sup>Notice utilisation, version du 02 avril 2014, [www.impact-innovation.com](http://www.impact-innovation.com)



Tableau 32 : Spécificités du pistolet IMPACT INNOVATION GMBH.

Items	Valeurs	Unités
<b>Nature du gaz</b>	<b>hélium</b>	
Pression d'utilisation du gaz	40	Bars
Température maximale d'utilisation du gaz	1100	°C
<b>Nature du gaz</b>	<b>azote</b>	
Pression d'utilisation du gaz	50	Bars
Température maximale d'utilisation du gaz	1100	°C

Deux types de substrat ont été utilisés: des substrats en cuivre de qualité industrielle et des revêtements brut de Colmonoy déposés par projection plasma à l'air (épaisseur des dépôts : 800 µm ; cf. chapitre 4 section IV.3.2 sur la construction de dépôts en Colmonoy pur).

La poudre est la même que celle présentée dans le chapitre 2 section II.3.1.1.2. Sa distribution granulométrique varie entre 22 et 45 µm.

Le pistolet COLD SPRAY est équipé d'une tuyère convergente – divergente, fournie par IMPACT INNOVATION GMBH, avec un col sonique de diamètre de passage de 2,7 mm et une longueur de divergent de 126 mm. Ce col implique la non-utilisation de la pression maximale de gaz acceptée par le dispositif.

Les paramètres de projection utilisés avec la poudre de Colmonoy sont récapitulés dans le tableau 33. La vitesse d'éclairement (passage du pistolet cold spray devant l'échantillon) est de 200 mm/s.

Tableau 33 : conditions de projection à froid.

	Valeurs	Unités
<b>Nature du gaz</b>	hélium	
<b>Distance de projection</b>	20	mm
<b>Pression d'utilisation du gaz</b>	25 ou 23	Bars
<b>Température d'utilisation du gaz</b>	800 - 950	°C

Des mesures de vitesses des particules de Colmonoy ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de mesure DPV 2000 [69] et d'une illumination des particules par laser.



La variation des vitesses des particules en fonction de leur diamètre mesuré est représentée sur la figure 82. La vitesse moyenne atteinte par les particules est de l'ordre de 480 m/s et la vitesse maximale est de 700 m/s. La mesure est statistique dans un volume de quelques mm<sup>3</sup> sur des particules de granulométrie assez large qui peuvent se répartir spatialement. Toutes les configurations sont possibles avec des écarts importants. Par exemple :

- les grosses particules étant restées sur l'axe du jet : elles subissent une forte accélération, donc acquièrent une vitesse élevée mais cela concerne peu de particules
- les petites particules en périphérie du jet : elles subissent une accélération moins forte donc la vitesse enregistrée est fonction de la taille et de la position des particules dans le jet.

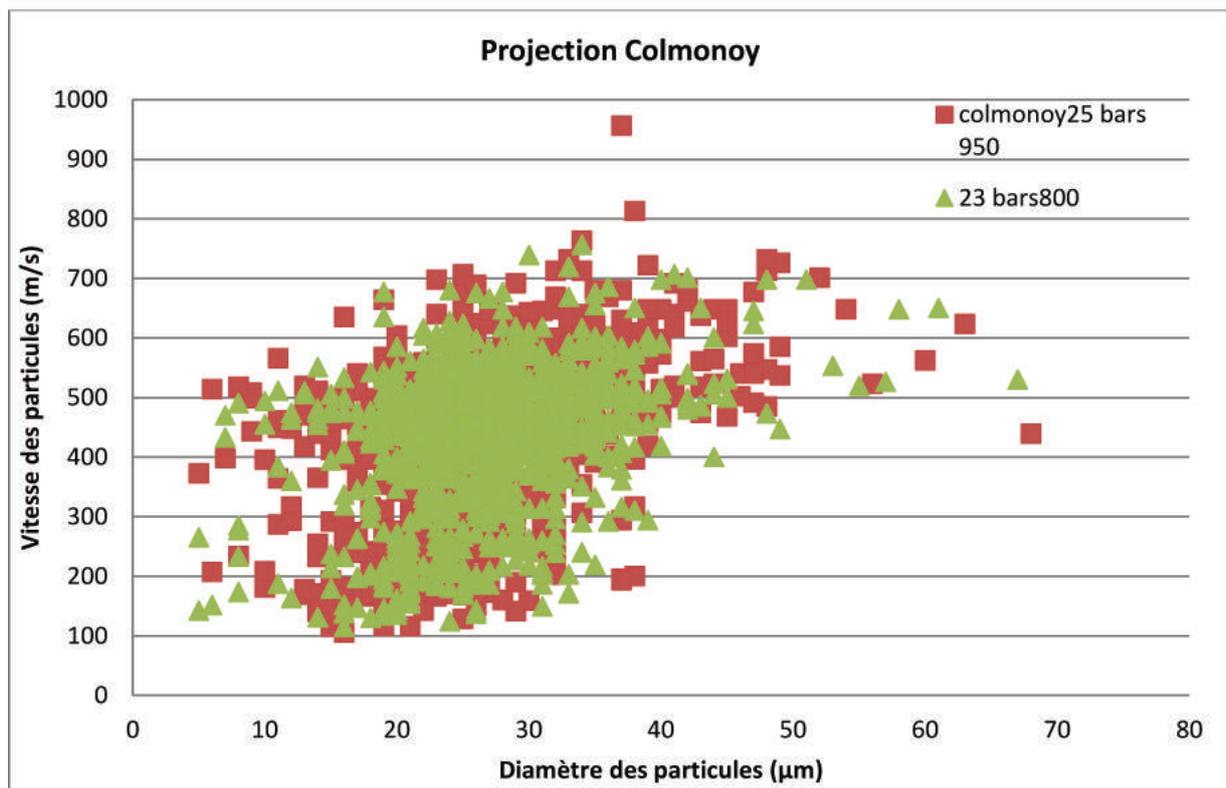


Figure 82 : variation des vitesses des particules en fonction de leur diamètre.

Sur les substrats de cuivre, la vitesse atteinte par les particules conduit non pas à la construction d'un dépôt mais à l'ablation de la surface du cuivre. Ainsi, chaque passe du jet de particules sur le substrat conduit à une ablation d'environ 8 µm, au bout de six passes, l'épaisseur érodée est d'environ 50 µm.

Sur les substrats de Colmonoy, le même phénomène d'érosion est observé mais avec une érosion de 75 µm par passe. Cette très forte érosion s'explique par la porosité du dépôt (de l'ordre de 5 %) et donc une moins bonne cohésion du revêtement par rapport à un substrat brut.

Ainsi il semble difficile de construire un dépôt de Colmonoy par cold spray à moins de redimensionner une tuyère pour éventuellement augmenter le débit de gaz via la pression d'utilisation afin de dépasser la vitesse critique d'impact des particules.

### IV.2.3.2 Vitesse critique des particules.

C'est la vitesse minimum que la particule doit atteindre pour pouvoir adhérer sur la surface. Elle dépend du couple substrat-poudre à projeter et peut être atteinte en jouant sur la pression d'injection de gaz et/ou sur la température de celui-ci. Dans une première approximation, elle peut se calculer comme suit [48]:

$$u = 667 - 14\rho + 0,08T_m + 0,1\sigma_u - 0,4T_i \quad (1)$$

où  $T_i$  et  $T_m$  sont les températures initiales et de fusion du matériau (°C),

$\sigma_u$ , la résistance à la rupture en traction (MPa),

et  $\rho$  la densité du matériau projeté.

Cette formule est applicable pour des particules de taille comprise entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Grâce à une analyse plus avancée exposée dans sa thèse [48], F. Raletz a pu déterminer la vitesse critique du NiCrAlY en projection Cold Spray ; elle se situe entre 1250 et 1260 m/s pour un substrat dont la dureté est de 200 HV<sub>300N</sub>. Cette analyse nécessite d'obtenir un dépôt pour pouvoir calculer le rendement de déposition et ainsi remonter à la vitesse critique des particules. Il faut cependant noter que le rendement de déposition du NiCrAlY est de 6% comparé à 92% pour celui du Nickel pur.

A partir de données de la littérature [70] et de données obtenues sur des dépôts PTA de Colmonoy (contrainte à la rupture en traction), la vitesse critique du Colmonoy 52 a été estimée à environ 723 m/s par un calcul approché selon l'équation 1 ci-dessus. Elle se situerait dans la gamme de la vitesse critique de l'acier 316L (entre 700 et 750 m/s) qui est déposable par Cold Spray. Cette donnée n'est donc pas suffisante et probante pour justifier l'impossibilité de déposer du Colmonoy par Cold Spray.

### IV.2.3.3 Influence de la température, existence d'une température de transition fragile-ductile.

Une deuxième donnée à considérer est la possible existence d'une température de transition ductile-fragile de la poudre. En effet, si la particule est suffisamment chauffée en vol et portée à un état pâteux, elle peut s'étaler sur le substrat compte tenu de l'énergie cinétique acquise. Cet effet est présenté sur la Figure 83.



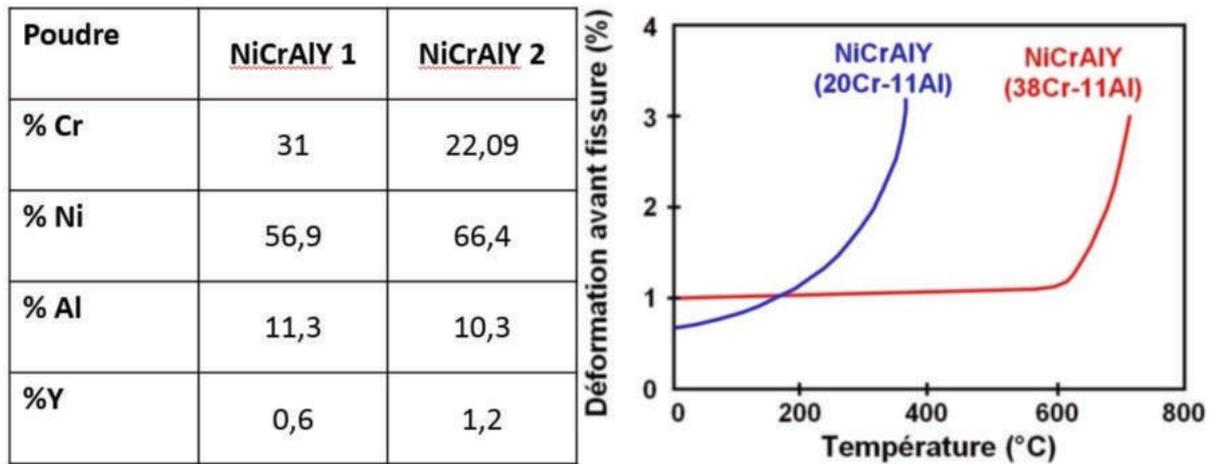


Figure 83 : Tableau comparatif des compositions des deux poudres de NiCrAlY et courbes de transition ductile-fragile de matériaux similaires.

La poudre NiCrAlY 2 est projetable par cold spray contrairement à la poudre NiCrAlY 1 qui contient plus de chrome. La poudre 2 peut atteindre un état plastique en vol contrairement à la poudre 1 dont la transition ductile/plastique est située environ 400 °C plus haut.

Nous n’avons pas réalisé des mesures de déformations plastiques sur la poudre de Colmonoy. Par contre des essais de traction à 400 °C sur des échantillons massifs de Colmonoy ont montré que leur taux de déformation avant rupture était de l’ordre de 0,5% (données MASNA). Le Colmonoy conserve donc un état fragile avec une très faible réserve de ductilité jusqu’à des températures proches de son point de fusion. Il paraît donc difficile d’atteindre une température de transition ductile-fragile avec ce matériau.

#### IV.2.3.4 Influence des propriétés de la poudre.

Finalement, nous avons comparé les propriétés des poudres de Colmonoy et de NiCrAlY grâce à un test de nano indentation qui permet de mesurer la dureté des grains de poudre et leur module élastique. Des tests de nano indentation ont été réalisés sur la tranche d’échantillons de poudre de Colmonoy 52H enrobée et polie en suivant la même méthode d’analyse que celle proposée par F. Raletz pour des poudres de NiCrAlY. Les propriétés des poudres sont présentées dans le tableau 34. Les indentations ont été faites avec un indenteur Berkovich (pyramide à base triangulaire) en imposant une charge de 25 mN et en laissant libre la profondeur d’indentation.

Tableau 34 : Propriété des poudres et dépôts de NiCrAlY et Colmonoy 52.

Poudre	NiCrAlY 1	NiCrAlY 2	Colmonoy 52H
Dureté poudre	140 HV <sub>0,025N</sub>	367 HV <sub>0,025N</sub>	1023 HV <sub>0,025N</sub>
Dureté dépôt	-	Zone interface (0-80 µm) : 1103 HV <sub>0,1N</sub> Dépôt : 858 HV <sub>0,5N</sub>	-
Module élastique poudre (Gpa)	16	43	117 ±17
Module élastique dépôt (Gpa)	-	158	-

La poudre de Colmonoy est 2,8 fois plus dure que la poudre de NiCrAlY 2 et plus de 7 fois plus dure que la poudre de NiCrAlY 1. Le dépôt de NiCrAlY 2 réalisé par cold spray est bien plus dur que la poudre initiale. La même observation devrait s'appliquer à un dépôt de Colmonoy dans l'éventualité de la construction de ce dépôt, ce qui laisse peu de marge d'évolution de la dureté dans ce cas. En effet, la poudre de Colmonoy étant composée d'une matrice de Nickel renforcée avec des carbures et des borures, sa dureté initiale s'apparente plus à celle d'une céramique qu'à celle d'un métal. Les dépôts de Colmonoy réalisés par projection plasma ont une dureté de l'ordre de 700 à 800 HV<sub>0,3</sub> avec une structure non écrouie contrairement à celle d'un dépôt réalisé par cold spray.

Cependant, des matériaux très durs comme le tungstène (dureté d'environ 500 HV) sont « déposables » par Cold Spray. De plus, la poudre de NiCrAlY 2 est plus dure que la poudre de NiCrAlY 1 alors que cette dernière ne permet pas l'obtention d'un revêtement. Des courbes de charge-décharge enregistrées lors des tests de nano indentation sont présentées sur la figure 84. Les courbes obtenues pour les poudres de NiCrAlY 1 et 2 sont comparées avec la courbe obtenue pour la poudre de Colmonoy dans les mêmes conditions de test.

La poudre de NiCrAlY 1 présente un module d'élasticité faible et un grand retour élastique ce qui doit favoriser les rebonds des particules à l'impact sur le substrat. La poudre de NiCrAlY 2 présente une profondeur de pénétration plus faible et un module élastique plus élevé. Les particules doivent être plus facilement capables de se déformer à l'impact et de constituer un dépôt. Le module d'Young du matériau projeté est supérieur lorsqu'il est sous forme de dépôt [48] : « *Il doit être suffisamment élevé pour limiter les phénomènes de rebond mais pas trop pour permettre la déformation plastique. Dans le cas des bases nickel une valeur comprise entre 30 et 45 GPa semble correcte* ». En revanche, la poudre de Colmonoy 52H a un module élastique près de trois fois supérieur à celui de la poudre de NiCrAlY 2 et la profondeur de pénétration de l'indenteur est plus faible. Le matériau ne comportant qu'une très faible réserve de ductilité (0,5%), les particules de Colmonoy ne sont pas à même de se déformer pour s'empiler les unes sur les autres et donc de construire un dépôt. Il est également à noter que le module d'élasticité mesuré sur des dépôts de Colmonoy 52 réalisés par projection plasma est supérieur à 159 GPa pour une structure non écrouie.



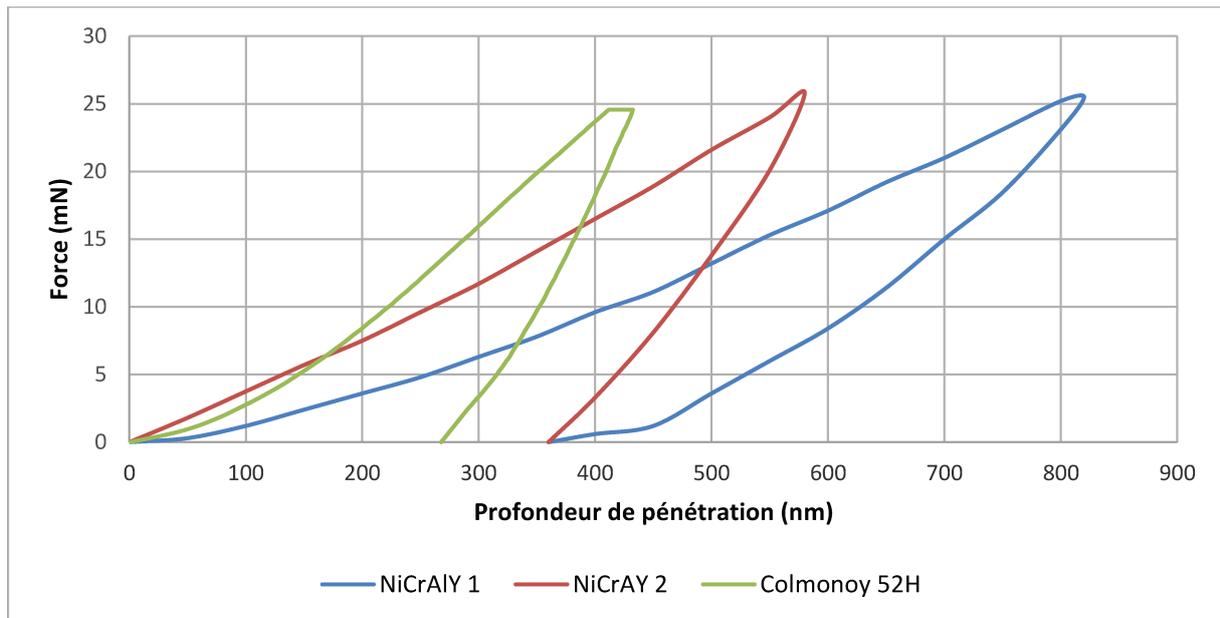


Figure 84 : Courbes de charge-décharge lors des tests de nano-indentation sur les poudres de NiCrAlY 1 et 2 [48] et sur la poudre de Colmonoy 52H.

#### IV.2.3.5 Conclusion.

Les essais de projection de poudre Colmonoy 52H sur un substrat 316L par projection dynamique à froid n'ont pas permis de réaliser un dépôt. Des éléments de réponse à cet échec ont été proposés. Il n'a pas été possible de quantifier précisément la vitesse critique des particules de Colmonoy en suivant la méthode proposée par F. Raletz car elle nécessite la réalisation d'un premier dépôt. Des calculs approchés ont néanmoins permis d'estimer cette vitesse à environ 723 m/s. La transition ductile-fragile de la poudre de Colmonoy semble difficile à atteindre en vol mais des études plus poussées devraient être réalisées pour le confirmer et tenter d'obtenir cette donnée. Enfin, les essais de nano-indentation réalisés sur la poudre de Colmonoy ont mis en évidence une dureté et un module élastique très élevés. Ces propriétés combinées à une très faible réserve de ductilité rendent impossible la projection de Colmonoy 52H sur substrat 316L par projection dynamique à froid.

Il apparaît donc important de se focaliser sur la réalisation d'un revêtement de Colmonoy par projection plasma pour obtenir un revêtement cohésif. Dans ce cas, l'étalement des particules nécessaire à la formation d'un dépôt cohésif résulte d'un traitement thermique correct de la poudre dans le jet de plasma. La dernière campagne de projection a donc été centrée sur cet objectif.

#### IV.2.4. Coprojection plasma de poudre de Colmonoy et de suspension d'alumine : amélioration de l'état de fusion des particules métalliques en vol

La troisième campagne de projection a également porté sur l'intégration de particules d'alumine dans un revêtement de Colmonoy en cherchant à améliorer i) la répartition des particules d'alumine dans la matrice métallique et ii) l'état de fusion des particules métalliques dans le jet de plasma.

Dans un premier temps, deux paramètres de tir ont été modifiés (revêtements PI\_19 et PI\_22 – Cf. Annexe 4) :

- le débit de gaz plasmagène (argon) qui a été réduit de 70 NLPM à 50 NLPM pour augmenter le temps de séjour des particules dans le plasma et aussi augmenter l'enthalpie spécifique de celui-ci.
- le diamètre de l'injecteur qui a été augmenté de 1,5 mm à 1,8 mm pour un même débit de gaz porteur. Le but est également d'augmenter le temps de séjour des particules dans le jet de plasma.

Ces deux modifications devraient permettre de mieux traiter la poudre métallique dans le jet de plasma (meilleur état de fusion des particules à l'impact). Il faut cependant noter que les conditions choisies correspondent au débit de gaz minimal et à l'intensité maximale soit à l'enthalpie spécifique du plasma maximale (15,9MJ/kg) avec la torche Triplex Pro du laboratoire.

Dans un deuxième temps et afin d'optimiser le traitement thermique, un mélange de gaz plasmagène Argon-Azote a été utilisé avec la même torche Triplex Pro (revêtements PI\_26, PI\_28 et PI\_33 – cf. Annexe 4). La conductivité thermique de l'azote (0,720 W/m.K à 5000K °C et 1,013 bar) étant plus élevée que celle de l'Argon (0,281 W/m.K à 5000 K et 1,013 bar), le transfert thermique du plasma vers les particules est amélioré et leur état de fusion à l'impact devrait être meilleur. De plus, la distance de tir a été augmentée pour augmenter le temps de séjour des particules métalliques dans le jet plasma et, améliorer aussi leur état de fusion. Cependant, il faut noter qu'en augmentant la distance de tir torche-substrat, nous limitons l'efficacité de la projection de suspension (vitesse plus faible des fines particules à l'impact) et donc, la charge finale d'alumine dans le dépôt.

##### IV.2.4.1 Observation de l'injection de suspension

L'injection de la suspension a été contrôlée pour le mélange de gaz plasmagène argon-azote. La condition pour que le jet de liquide pénètre dans le jet plasma est que densité de quantité de mouvement soit supérieure à celle du plasma, c'est-à-dire que  $\rho_{liquide}V_{liquide}^2 > \rho_{plasma}V_{plasma}^2$  [71]. L'ajout d'azote au mélange de gaz plasmagène entraîne une modification de la masse volumique et a priori de la vitesse du plasma. Il convient donc de contrôler la pénétration du jet de liquide dans le jet de plasma et sa fragmentation par le jet de plasma transverse.

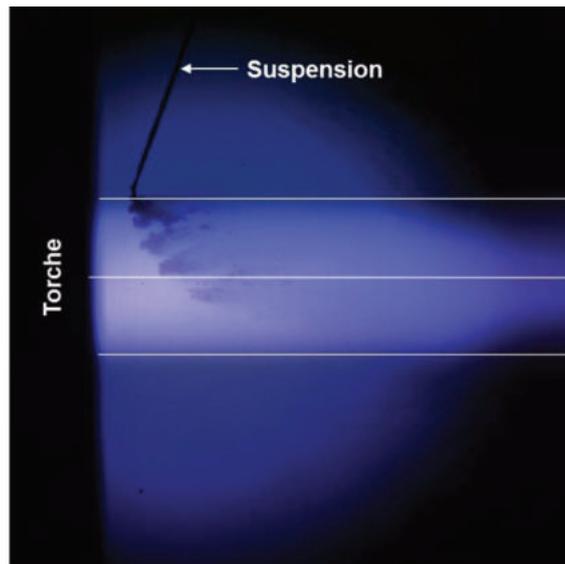


Figure 85 : Observation de l'injection de suspension par ombroscopie dans les conditions plasma Argon-Azote.

Il s'avère que sans changer les conditions d'injection de la suspension, le jet de liquide pénètre bien dans le jet plasma (cf. Figure 85), ce qui peut s'expliquer par des variations minimales des propriétés du jet de plasma par l'ajout de 10 SPLM d'azote à 50 SLPM d'argon.

#### IV.2.4.2 Microstructure des revêtements

Les épaisseurs des dépôts sont de l'ordre de 300 à 430  $\mu\text{m}$  pour 50 cycles de projection. Pour le dépôt PI\_33, 80 cycles de projection ont été nécessaires pour obtenir une épaisseur comparable aux autres dépôts, le débit de poudre étant réduit de 45 g/min à 21 g/min. Les quantités d'alumine incluse dans les dépôts sont présentées dans le tableau 35. On note une diminution du taux d'alumine de 50% lors de la projection PI\_28 par rapport à la projection PI\_22 (quasiment les mêmes paramètres de projection à l'exception de la distance de tir et de l'ajout d'azote). Cependant des taux d'alumine comparables sont mesurés pour les projections PI\_22 et PI\_33. La diminution du débit de poudre métallique compense la perte d'alumine provoquée par une distance de tir plus grande avec la même injection de suspension pour les deux dépôts.

Les modifications des paramètres de tir ont bien permis une amélioration de l'état de fusion des particules métalliques (cf. Figure 86) grâce à un temps de séjour plus long dans le plasma et une augmentation de l'enthalpie spécifique et de la conductivité thermique du plasma. La diminution de 20SLPM d'argon entraîne également a priori une diminution de la vitesse du jet de plasma et donc des particules ce qui devrait se traduire par un moindre étalement des particules à l'impact sur le substrat. Mais cet effet peut être compensé par la viscosité plus faible des particules qui sont mieux chauffées.

Les micrographies en coupe des dépôts réalisés avec un mélange plasma Argon-Azote sont présentées sur la figure 87. Elles montrent que les particules de la matrice de nickel ont atteint un « bon » état de fusion car les plus grosses sont étalées ou partiellement étalées dans la majorité du dépôt.

Tableau 35 : Taux d'alumine dans les dépôts PI\_19 à PI\_33 par fluorescence X.

Echantillon	Débit de Colmonoy (g/min)	Débit suspension (g/min)	Charge d'alumine en suspension (% massique)	% mass Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans les dépôts
PI_19	40,3	0	0	0
PI_22	40,3	29,5	20	10,2
PI_26	45	0	0	0
PI_28	45	29,5	20	4,8
PI_33	21	29,5	20	12,3

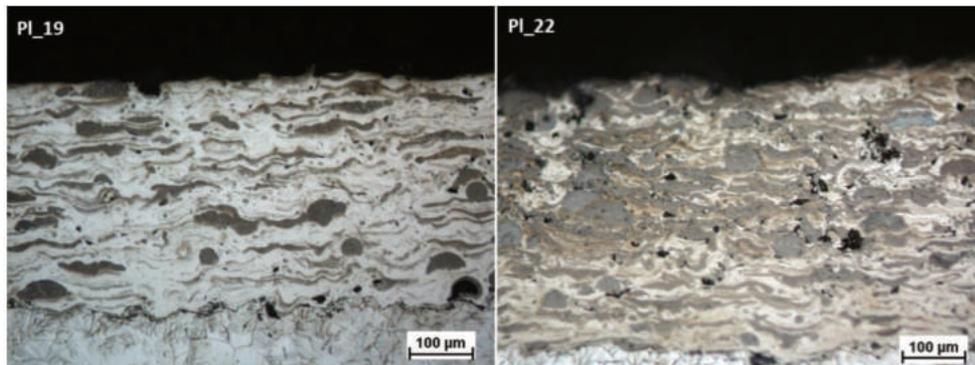


Figure 86 : Micrographie optique en coupe des dépôts PI\_19 et PI\_22; Etat de fusion amélioré par rapport à la première campagne de coprojection (section 3.2).

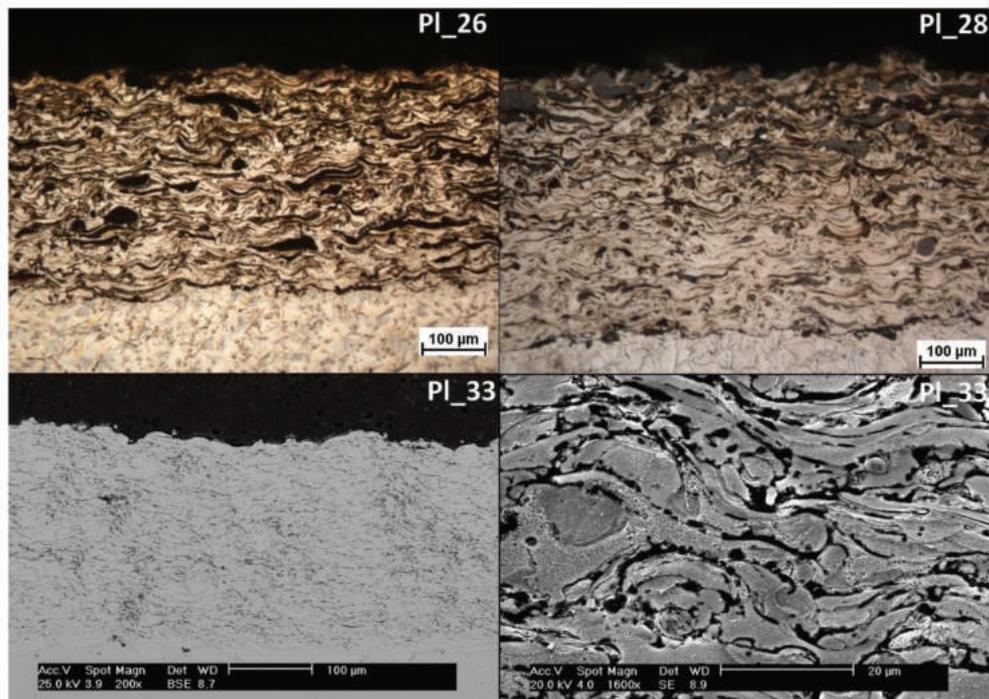


Figure 87 : Micrographie optique en coupe des dépôts PI\_26, PI\_28 et PI\_33; les particules de grandes tailles sont mieux étalées et fondues et la répartition de l'alumine est plus fine que sur la figure 86.



#### IV.2.4.3 Microdureté Vickers – Porosité – Adhérence des dépôts

Les mesures de la microdureté, de la porosité et de l'adhérence des revêtements sont présentées dans le tableau 36. Pour les dépôts PI\_19 et PI\_22 réalisés avec de l'argon comme gaz plasmagène, les mêmes tendances que pour la première série de coprojection sont observables, à savoir une diminution de la microdureté du dépôt avec l'ajout d'alumine, cette dernière étant localisée entre les lamelles de Colmonoy. La porosité des dépôts est cependant réduite du fait d'un meilleur traitement des particules métalliques dans le jet de plasma et l'adhérence des dépôts est également améliorée. La rupture s'effectue cependant toujours dans le dépôt mais avec une augmentation de la valeur de rupture de 14 MPa en moyenne (+38%) par rapport aux premiers essais de coprojection.

Tableau 36 : Microdureté, porosité ouverte et adhérence des dépôts PI\_19 à PI\_23.

Echantillon	% mass d'alumine dans les dépôts	Dureté (HV0.3)	% porosité ouverte	Contrainte à la rupture moyenne Adhérence (MPa)	Remarque
PI_19	0	738 ± 72	5	37,8	Rupture cohésive
PI_22	10,2	532 ± 105	14,4	35,4	Rupture cohésive
PI_26	0	690 ± 47	6,5	-	-
PI_28	4,8	764 ± 41	7,8	-	-
PI_33	12,3	752 ± 54	11,2	> 40	Rupture de la colle

Pour les dépôts réalisés avec le mélange plasma Argon-Azote, la microdureté du dépôt de Colmonoy pur (PI\_26) est comparable à celle du dépôt PI\_19 réalisé avec 50 SLPM d'argon à une intensité de courant de 450 A: les mesures de microdureté sont cependant moins dispersées grâce à la meilleure cohésion de la matrice. L'alumine ne nuit pas à la cohésion inter lamellaire du dépôt contrairement au dépôt PI\_22 car elle est se présente sous forme de petits agglomérats uniformément répartis. La porosité augmente avec l'ajout d'alumine et est relativement élevée pour le dépôt PI\_33 qui contient 12,3% d'alumine en masse.

Les tests d'adhérence des dépôts les plus chargé en alumine (PI\_33) ont donné une valeur d'adhérence supérieure à 40 MPa avec une rupture de la colle. Cette valeur est plus basse que la valeur de la rupture spécifiée de la colle (80 MPa). Elle peut s'expliquer par des défauts de collage.

Les caractérisations en tribologie de ces dépôts sont présentées dans le chapitre 5. Les différences de comportements entre les deux types de matrices y sont exposées ainsi que l'effet de l'inclusion de particules d'alumine dans le revêtement sur leur tenue au frottement.



#### IV.2.4.4 Bilan des observations

Cette campagne visait à améliorer le traitement des particules en vol ; elle s'est déroulée en deux parties.

La première a consisté à diminuer le débit de gaz plasmagène pour allonger le temps de séjour des particules dans le jet de plasma et augmenter l'enthalpie spécifique du plasma. Une augmentation de la dureté, une diminution de la porosité ouverte et une augmentation de la cohésion des dépôts ont été observées par rapport aux premiers essais de coprojection (voir paragraphe 3.2). La cohésion des dépôts est néanmoins à améliorer dans les cas des revêtements PI\_19 et PI\_22 car les dépôts rompent dans la matrice lors des tests d'adhérence et les valeurs d'adhérence sont inférieures à celles de la série Colmonoy de référence du fait de la présence d'alumine dans la matrice. Si les temps de séjour des particules sont augmentés avec ces conditions de tir, leur vitesse est diminuée et ne permet pas de leur assurer un bon étalement sur le substrat.

La seconde partie a consisté à modifier le gaz plasmagène en ajoutant de l'Azote et à augmenter la distance de tir. Ces nouvelles conditions de tir ont permis l'obtention de dépôts co-projetés avec une dispersion homogène de particules d'alumine dans une matrice de Colmonoy fondue. L'ajout d'alumine a un faible impact sur la microdureté comparé à celle de dépôts de Colmonoy pur. Par contre il entraîne une augmentation de la porosité ouverte. L'observation de la morphologie des inclusions d'alumine a montré qu'elles se présentaient sous forme sphérique mais également sous forme d'inclusions fondues et agglomérées. Les agglomérats restent cependant de petite taille.

#### IV.3. Conclusion

La projection plasma de mélanges de poudre Nucalloy/alumine par mécanofusion et la coprojection plasma de poudre de Colmonoy et de suspension d'alumine ont permis l'obtention de revêtements avec des inclusions de particules d'alumine dans une matrice métallique.

Le mélange de poudre de Nucalloy/alumine préparé par mécanofusion a permis d'incorporer de l'alumine dans la matrice métallique contrairement au procédé PTA. Néanmoins, la grande taille des inclusions d'alumine a provoqué une diminution de la cohésion du dépôt composite.

Une étude paramétrique sur les conditions de tir pour la réalisation de dépôts par coprojection de Colmonoy et de suspension d'alumine a permis l'obtention d'inclusions fines d'alumine dans la matrice de Colmonoy. Cette étude paramétrique visait à assurer un traitement optimal des particules métalliques dans le jet de plasma afin qu'elles soient fondues à l'impact sur le substrat. Les conditions choisies ont également permis de fondre, au moins partiellement, les particules d'alumine qui s'étaient alors sous forme de lamelles. Cependant une partie de l'alumine se retrouve sous forme de petites billes; elles peuvent provenir de particules re-solidifiées ou de particules partiellement fondues et sphéroïdisées. Les revêtements ont une dureté comparable à celle du revêtement de Colmonoy pur soit autour de 700 HV<sub>0,3</sub>.

La tenue de ces revêtements au frottement a été testée dans des conditions qui se rapprochent des conditions finales d'utilisation. Les résultats de ces tests sont présentés dans le chapitre suivant. Ils visent à vérifier l'intérêt i) de l'ajout d'alumine dans les dépôts et ii) de la répartition homogène d'alumine sous forme de particules sphériques dans une matrice cohésive par rapport à des agglomérats d'alumine de grande taille dans une matrice moins cohésive du point de vue tribologique.

# **Chapitre 5 : Comportements tribologiques en température et atmosphère neutre de revêtements élaborés par PTA et par projection plasma**

---



## Chapitre V. Comportements tribologiques en température et atmosphère neutre de revêtements élaborés par PTA et par projection plasma

---

Nous présentons dans ce chapitre, les tests tribologiques plan sur plan sous atmosphère neutre et température contrôlée avec un mouvement rotatif continu (surfaces en regard : substrat 316L/dépôt) réalisés sur les revêtements élaborés par PTA et par projection plasma. Les conditions de test font intervenir une charge élevée (50MPa) et la vitesse minimale de frottement accessible par le dispositif de test (vitesse de déplacement : 2,5 mm/s) pour favoriser l'adhésion métal-métal qui est le moteur de l'usure et du grippage. L'atmosphère choisie est de l'Argon en balayage ( $[O_2] < 2$  ppm) pour limiter l'action de l'oxydation dans les mécanismes d'usure. Ces conditions se rapprochent au mieux des conditions de fonctionnement sous sodium liquide, l'évaluation du comportement des dépôts sous sodium n'ayant pas pu être réalisée dans cette étude pour des raisons de coût et de temps. L'influence de la température a été évaluée à travers deux températures de test (200 et 400 °C).

Ce test tribologique met en évidence l'importance de la protection contre le grippage car un frottement sans protection (316L/316L) conduit à un blocage du dispositif et une détérioration complète du pion en acier en 2 min (test à 400°C).

Dans une première partie, nous présentons une étude du comportement tribologique des divers dépôts réalisés par PTA et les comparons à celui du dépôt réalisé par projection plasma de la poudre Nucalloy/alumine préparée par mécanofusion. Ce type de dépôt n'étant pas utilisable pour l'application chandelle (notamment à cause de l'absence de liaison métallurgique substrat/dépôt), cette comparaison illustre en première approche l'intérêt de l'ajout d'alumine dans la matrice métallique des revêtements.

Dans une seconde partie, nous détaillons les microstructures des dépôts de Colmonoy 52 et Colmonoy/alumine réalisés par projection plasma et les comparons pour l'application des liaisons pompes-sommier (application LIPOSO). Nous évaluons également leur différence de comportement face au grippage et l'intérêt de l'ajout d'alumine.

### V.1. Caractérisation tribologique de dépôts réalisés par PTA

Les dépôts réalisés par PTA (présentés au chapitre 3) qui ont été testés sont le dépôt de référence en Stellite 6 et des dépôts de deux nuances potentielles pour son remplacement : Nucalloy 453 et Colmonoy 52. Les dépôts réalisés par projection plasma avec la poudre Nucalloy/alumine préparée par mécanofusion ont également été testés pour évaluer l'intérêt de l'ajout d'alumine dans les dépôts. Les dépôts PTA, avec ajout d'alumine (présentés dans le chapitre 3), n'ont pas été testés par cette méthode car l'alumine n'est pas intégrée correctement dans le dépôt et leur intérêt est donc limité.

Pour étudier le comportement des dépôts au type de sollicitation que nous avons mis en œuvre, nous avons mesuré :

- les différences de masse des échantillons et des pions antagonistes pour observer le transfert de masse et/ou la détérioration des dépôts.

- les profils des surfaces usées pour évaluer principalement les volumes transférés entre les parties en contact. Les grandeurs caractéristiques ( $S_a$ ,  $S_z$ ,  $S_{ku}$ ) fournissent des informations sur l'état de surface après frottement. Ces grandeurs seront rappelées au paragraphe V.2.2.

Enfin, nous avons observé les surfaces usées et des coupes sous trace d'usure pour évaluer les mécanismes d'usure.

### V.1.1. Transferts de masse

La comparaison des différences de masse relevées pour les différents échantillons après le test de frottement à 200°C (cf. Figure 90) donne une première approche des transferts de matière. Tous les échantillons de cette série présentent un gain de masse après le test de frottement. Cela montre que l'acier inoxydable 316L du pion « s'étale » sur la surface des dépôts plus qu'il ne la détériore ; la dureté du 316L étant de l'ordre de 170 HV0.3 contre 400 HV0.3 pour les dépôts PTA qui ont des duretés supérieures.

Le rechargement de Stellite 6 présente le plus faible gain de masse et la plus faible usure du pion. Le Nucalloy 453 et le Colmonoy 52 ont des différences de masse du même ordre avec un gain de masse presque triplé par rapport à celui du Stellite 6. À 200°C, le dépôt Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma semble avoir un comportement similaire.

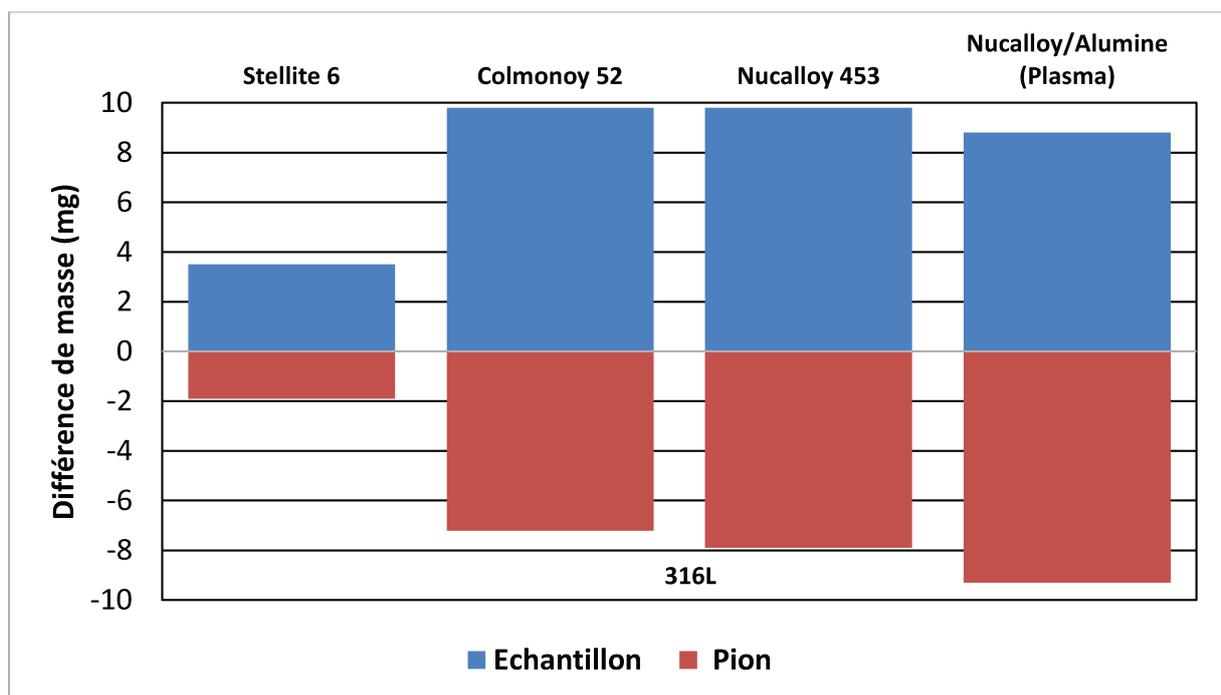


Figure 90 : Différence de masse des échantillons réalisés par PTA et de Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après un test de frottement à 200°C.

Les écarts sont un peu plus marqués après les tests à 400°C entre les différents dépôts. Les gains/pertes de masse des échantillons de Stellite 6 et de Nucalloy 453 (cf. Figure 91) augmentent après les tests à 400°C alors que l'échantillon de Colmonoy semble moins affecté par l'augmentation de la température. Cette différence de comportement peut être expliquée par l'observation des surfaces usées et sera discutée dans le paragraphe V.2.3 de ce chapitre.

On observe également une diminution du gain de masse plus prononcée à 400°C pour le dépôt de Nucalloy/alumine par rapport au rechargement de Nucalloy 453. L'usure du pion est également réduite de près de 53% avec l'ajout d'alumine ce qui illustre bien le fait que la diminution du gain de masse de l'échantillon n'est pas forcément due à une dégradation plus sévère du dépôt réalisé par projection plasma.

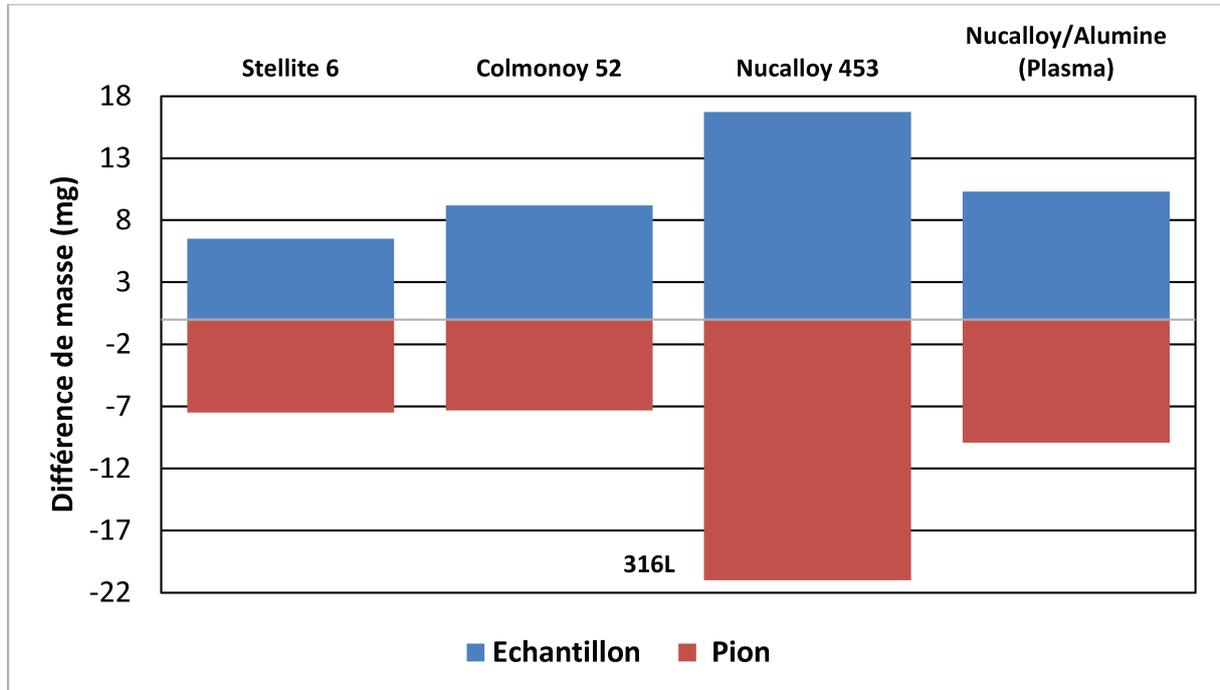


Figure 91 : Différence de masse des échantillons réalisés par PTA et de l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après un test de à 400°C

### V.1.2. Profilométrie 3D

Les mesures de profil sur les surfaces usées fournissent des données sur les volumes transférés en surface de dépôt. Les résultats présentés sur la Figure 92 relatent les volumes positifs mesurés en surface des revêtements après le test d'usure à 200°C. Les volumes négatifs ne sont pas détaillés car ils ne sont pas représentatifs de la détérioration réelle de ces revêtements : les creux formés sont trop dispersés et les différences de hauteur qui apparaissent pendant le beurrage du 316L qui constitue le pion sont difficilement différenciables de l'usure réelle du dépôt par rapport à la ligne moyenne. En effet, les volumes négatifs relevés ne dépassent pas 0,5 mm<sup>3</sup> pour l'ensemble des mesures effectuées à cause de la faible durée du test d'usure et ne sont donc pas représentatifs.

On remarque que le Stellite 6 est le revêtement le moins affecté par le transfert de matière suivi du revêtement de Colmonoy 52 et de Nucalloy 453 qui présentent des volumes positifs respectivement triplés et quadruplés par rapport au revêtement de Stellite 6. L'ajout d'alumine dans le dépôt de Nucalloy réalisé par projection plasma permet de réduire le volume positif de 41% par rapport au revêtement de PTA de Nucalloy 453. Le volume transféré pour le dépôt composite Nucalloy/alumine reste cependant plus important que pour le dépôt PTA de Stellite 6 à cette température.

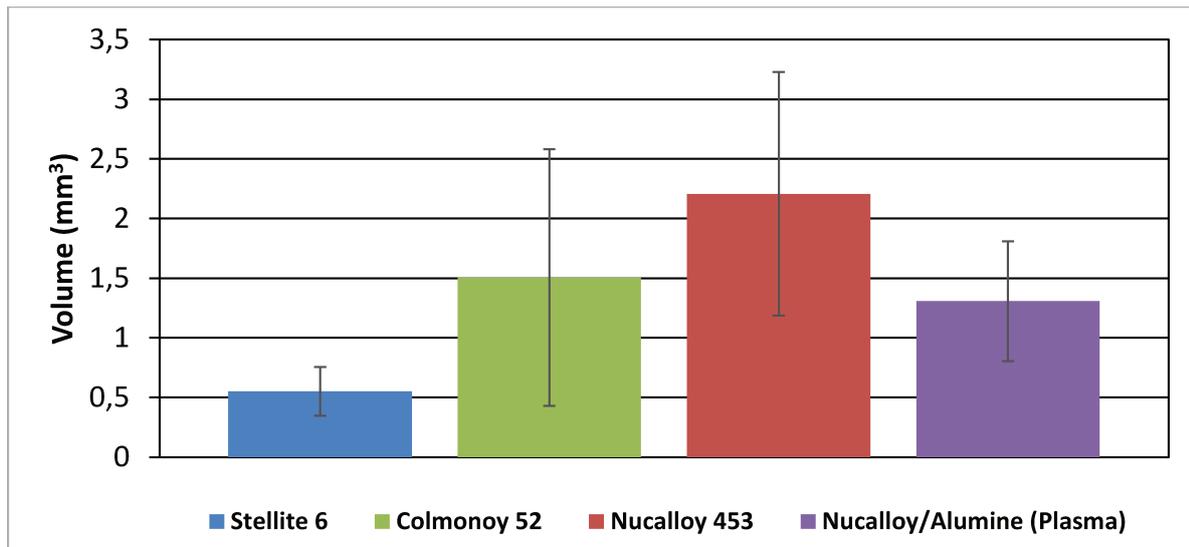


Figure 92 : Volume positif moyen mesuré pour les échantillons réalisés par PTA et pour l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après le test de frottement à 200°C

Les principaux paramètres des surfaces usées (cf. Tableau 37) nous donnent une indication sur l'état de surface après frottement.

Tableau 37 : Principaux paramètres de surface des échantillons réalisés par PTA et de l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après le test de frottement à 200°C

	Sa moyen (µm)	Sz moyen (µm)	Sku moyen
<b>Stellites 6</b>	1,8 ± 0,5	18 ± 2,9	7,7 ± 6,5
<b>Colmonoy 52</b>	5,5 ± 3,7	42 ± 21	6,9 ± 2,6
<b>Nucalloy 453</b>	9,1 ± 5,2	74 ± 38	7,6 ± 2,4
<b>Nucalloy/Alumine (Plasma)</b>	4,2 ± 0,9	44 ± 3,7	9,2 ± 2,9

La rugosité arithmétique moyenne Sa représente l'écart à la moyenne des pics et creux mesurés. Elle se calcule suivant l'équation (7). Une valeur faible indique un état de surface régulier et relativement proche de l'état d'origine (Ra ≈ 0.1 µm pour le poli miroir).

$$S_a = \frac{1}{nm} \iint_0^{nm} |Z(x, y) - Z_{moyen}| dx dy \quad (7)$$

La rugosité maximale Sz représente l'écart entre le pic le plus haut et le creux le plus profond et se calcule avec l'équation (8).

$$S_z = |Z_{max} - Z_{min}| \quad (8)$$

Enfin, la rugosité Kurtosis Sku est la moyenne quadratique des hauteurs mesurées et indique la présence ponctuelle de pics importants et/ou de vallées profondes (Sku > 3) ou leur absence (Sku < 3). Si la surface est normalement distribuée et totalement régulière alors Sku=3. Cette donnée se calcule avec l'équation suivante (9).

$$S_{ku} = \frac{1}{S_q^4} \iint (Z(x, y))^4 dx dy \quad (9)$$

On notera que la rugosité moyenne  $S_a$  suit la même tendance que la courbe de volume positif à savoir une surface peu affectée pour le revêtement de Stellite 6 et une rugosité élevée pour le revêtement de Nucalloy 453. L'état de surface du dépôt composite Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma est moins affecté que celle du dépôt de Nucalloy 453 réalisé par PTA. Cette diminution de plus de 50% est probablement due à la présence des particules d'alumine qui réduit le phénomène d'adhésion métal-métal.

Ce revêtement a une rugosité maximale du même ordre que celle du revêtement Colmonoy 52 réalisé par PTA. En revanche sa surface présente des pics élevés avec une plus grande fréquence d'apparition, illustré par un plus faible écart type, que pour le dépôt de Colmonoy 52. Les hauteurs maximales sont plus faibles que celles observées à la surface du dépôt de Nucalloy mais plus élevées que celles de la surface du revêtement de Stellite 6 (revêtement de référence).

On notera enfin que tous les dépôts présentent une rugosité Kurtosis bien supérieure à 3 ce qui indique la présence de pics isolés sur la surface disposés de manière irrégulière.

Les résultats des tests à 400 °C, montrent une augmentation globale du volume transféré comparé aux tests effectués à 200 °C (cf. Figure 93). A plus haute température, l'acier inoxydable 316L devient plus malléable et donc s'étale plus facilement sur les surfaces usées.

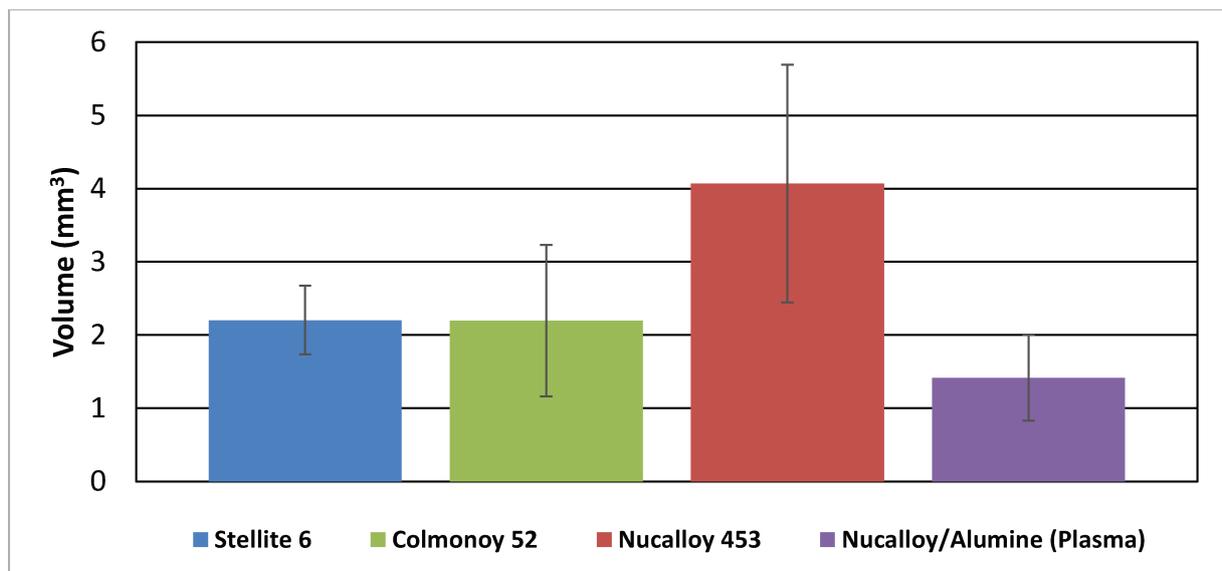


Figure 93 : Volume positif moyen mesuré pour les échantillons réalisés par PTA et pour l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après le test de frottement à 400°C

Le volume positif pour le Stellite 6 est multiplié par 4 alors que pour le Colmonoy, l'augmentation n'est que de 30% environ. L'ajout d'alumine dans le dépôt Nucalloy/alumine par plasma permet de réduire le volume positif de 65% par rapport au rechargement de Nucalloy 453. Le volume transféré pour le dépôt composite est cette fois plus faible que pour le revêtement Stellite 6, d'environ 36%. L'ajout d'alumine paraît ici plus impactant à plus haute température.

Tableau 38 : Principaux paramètres de surface des échantillons réalisés par PTA et de l'échantillon Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma après le test de frottement à 400°C.

	Sa moyen (µm)	Sz moyen (µm)	Sku moyen
Stellites 6	6,6 ± 1,6	51 ± 14	5,4 ± 0,9
Colmonoy 52	5,8 ± 2,9	49 ± 13	9 ± 4,5
Nucalloy 453	13 ± 6,9	74 ± 32	4,2 ± 0,8
Nucalloy/Alumine (Plasma)	4,1 ± 1,9	39 ± 9,6	4,7 ± 1,4

Les mesures des paramètres de surface vont également dans ce sens (cf. Tableau 38). Les paramètres de surface Sa et Sz des revêtements de Stellites 6 et de Colmonoy 52 sont comparables. Par contre le paramètre Sku révèle une irrégularité plus forte des pics pour le revêtement de Colmonoy (Sku plus élevé). Les deux dépôts sont globalement plus affectés par les tests à 400°C que par ceux à 200°C. Il en va de même pour le revêtement de Nucalloy qui a subi plus de transfert de matière. L'effet de l'ajout d'alumine est ici plus probant car le dépôt composite conserve quasiment le même état de surface après les tests à 200°C et à 400°C. La surface usée est moins affectée que pour l'ensemble des autres dépôts avec une rugosité moyenne plus faible et des pics moins hauts. On notera enfin que le Sku de tous les dépôts excepté celui de Colmonoy a diminué avec l'augmentation de la température de test, ce qui peut se traduire par un étalement plus régulier du 316L sur les surfaces.

### V.1.3. Analyse des surfaces usées

#### V.1.3.1 Stellite 6

L'observation des surfaces usées du revêtement de Stellite 6 (cf. Figure 94) après le test à 200°C montre que la surface de ce revêtement est peu affectée comme analysé précédemment. On notera la présence de bandes de 316L étalées mais de manière isolée avec toutefois la présence de quelques larges bandes (environ 50 µm de largeur). Aucune zone détériorée par des arrachements n'a été observée sur cet échantillon.

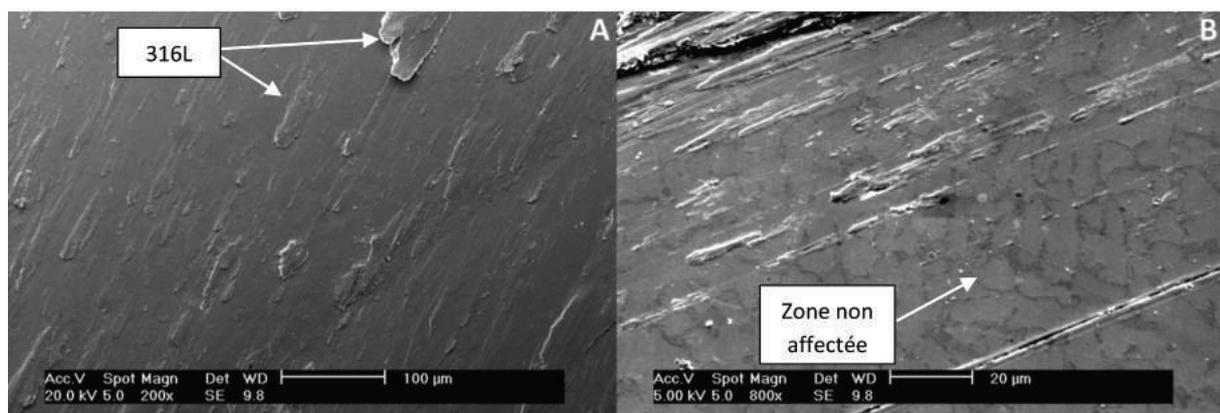


Figure 94 : Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Stellite 6 après le test de frottement à 200°C ; A- Vue d'ensemble ; B- Vue à plus fort grossissement.

L'observation en coupe pratiquée au niveau d'une zone d'étalement révèle qu'il existe une liaison forte entre la surface du dépôt et l'acier étalé (cf. Figure 95-A). Il est difficile de déterminer clairement la jonction entre les deux matériaux (CF. Figure 95-B). Des pointés de composition ont été pratiqués sur cette zone et sont présentés en [Annexe 7](#). Ils ont permis de déterminer plus précisément où se situent les différents matériaux et on peut voir que la zone de rupture se situe dans l'acier sans affecter le dépôt de Stellite.

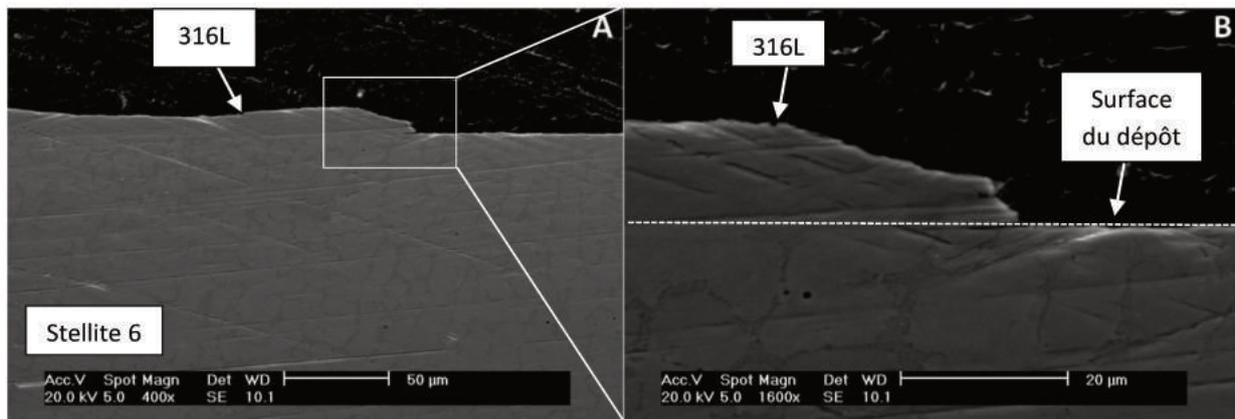


Figure 95 : Observation MEB en coupe sous la trace d'usure de l'échantillon de Stellite 6 après le test de frottement à 200°C ; A- Vue d'ensemble ; B- Zoom sur l'interface 316L étalé/dépôt.

A 400°C le phénomène d'étalement de l'acier est accentué avec plus de zones beurrées à la surface du revêtement Stellite 6. On notera pendant cet essai, un phénomène dit de « Stick-Slip », ou collé-glissé, provoquant un mouvement saccadé des pièces en regard [72]. Des arrêts très ponctuels indiquant un soudage local du pion sur la surface ont lieu puis une rupture de la liaison se produit. Ce phénomène intervient principalement dans les premières phases du frottement (dans les 2 premières minutes) pendant la phase de rodage puis le frottement redevient continu. Ce phénomène est accentué par le contact métal-métal et la faible vitesse de frottement. Il peut à terme conduire au grippage des parties en contact.

On peut noter la présence de zones illustrant ce phénomène de collé-glissé (cf. Figure 96-A et B) avec une zone d'arrêt fortement beurrée (1) suivie par un saut (2) et une zone de reprise du glissement (3) plus faiblement affectée [72]. Quand des zones suffisamment beurrées sont arrachées, des dégâts sur le dépôt sont observables (cf. Figure 96-D). La ductilité du Stellite empêche dans ce cas la propagation de fissures et le dépôt est seulement affecté en extrême surface. Les rugosités ainsi créées sont par la suite remplies de 316L (cf. Figure 96-C et pointés en [Annexe 7](#)) et le processus d'usure reprend avec plus de surface d'accrochage.

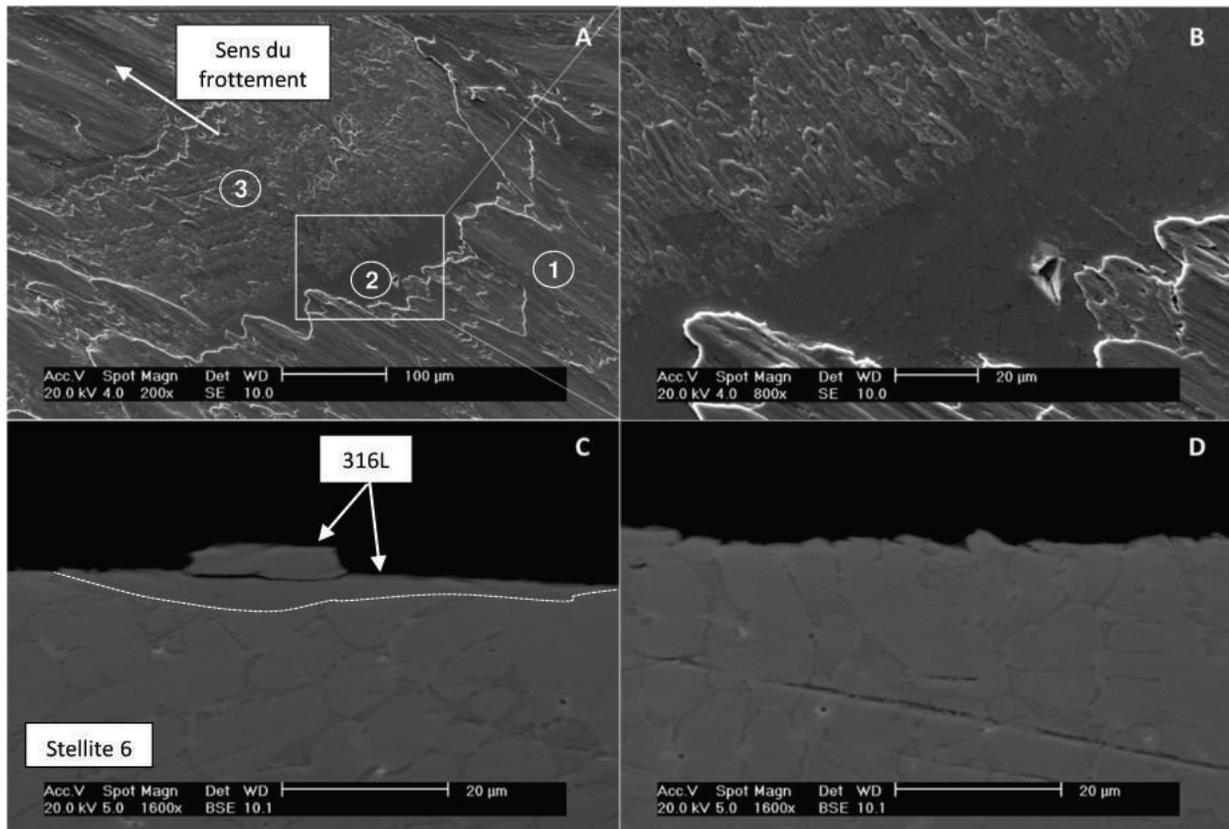


Figure 96 : A- Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Stellite 6 après le test de frottement à 400°C ; B- Zoom de l'observation A sur la zone (2) non affectée ; C- zone de beurrage ; D- zone d'arrachement avec déformation plastique.

### V.1.3.2 Colmonoy 52

On observe les mêmes mécanismes d'usure adhésive sévère sur le revêtement de Colmonoy 52. Le phénomène de « Stick-Slip » est également observé pendant le test de ce revêtement aussi bien à 200°C qu'à 400°C. La surface usée est en grande partie recouverte de 316L avec cette fois de larges bandes de l'ordre de la centaine de microns (cf. Figure 97-A et B) après le test à 200°C. L'observation en coupe de ces bandes d'acier est présentée sur les Figures 97-C et 97-D. On remarque un décollement de la bande probablement provoqué par les étapes de découpe et de préparation de surface ce qui peut indiquer une faible adhérence de ces bandes à la surface de l'échantillon car la matrice du Colmonoy est peu ductile et moins sujette à l'arrachement comme observé dans le cas du Stellite. La surface du dépôt sous la partie d'acier décollée ne semble pas altérée par l'arrachement. Cependant à plus fort grossissement (cf. Figure 97-D), on observe l'apparition de fissurations perpendiculaires au front de décollement de la bande d'acier. Le dépôt est moins ductile que le revêtement de Stellite 6 et donc moins tenace ce qui peut engendrer des fissurations en profondeur dans le dépôt.

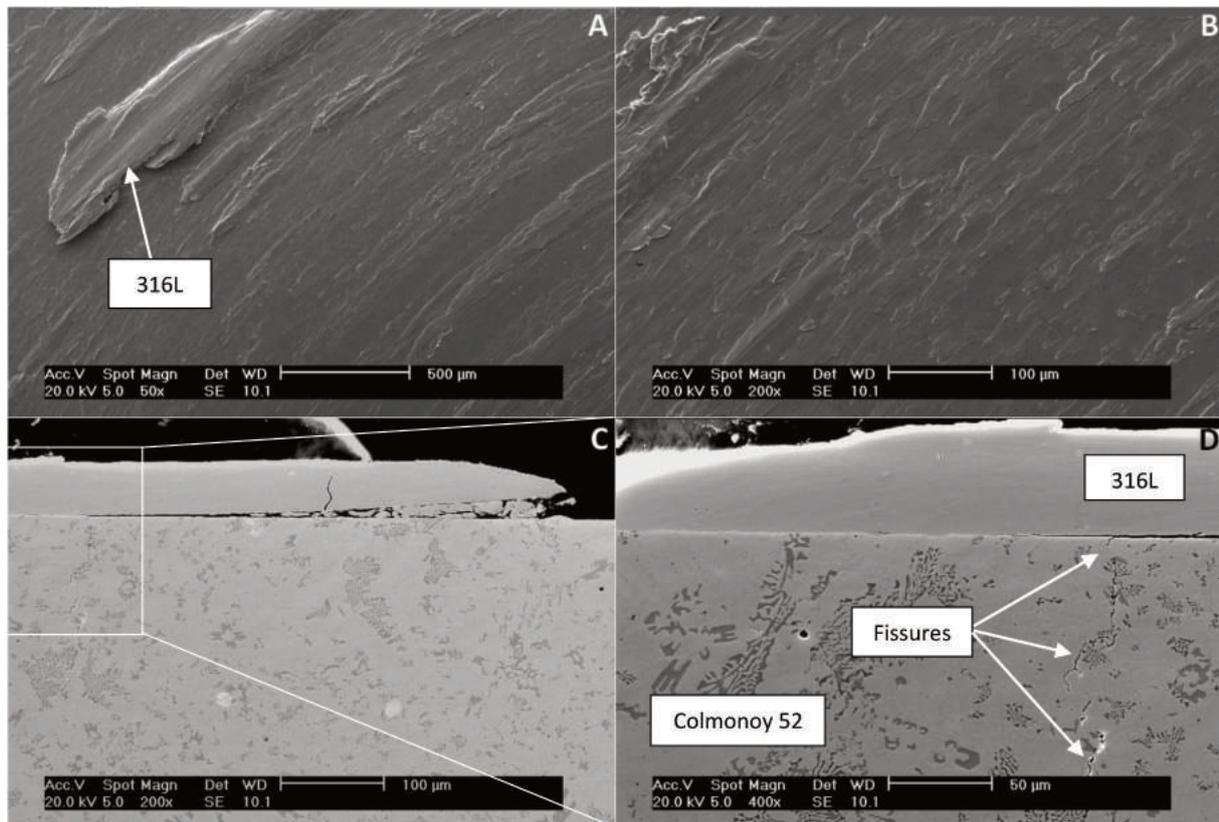


Figure 97 : A et B-Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Colmonoy 52 après frottement à 200°C ; C-, zone d'étalement d'acier ; D- Zoom de l'observation C sur l'interface 316L/dépôt.

Le constat est le même après le test à 400°C avec un étalement d'acier plus continu (cf. Figure 98-A). On observe également des petites zones de débris d'usure en surface (cf. figure 98-B) signes d'une dégradation du dépôt (les pointés de composition sont donnés dans l'Annexe 7).

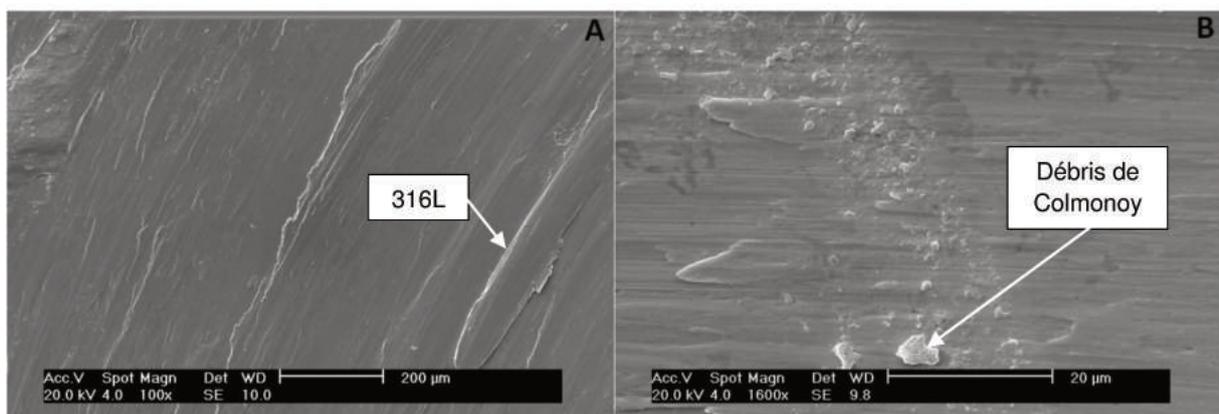


Figure 98 : A –Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Colmonoy 52 après le test de frottement à 400°C, vue d'ensemble ; B-, zone de débris d'usure.

De larges bandes de 316L étalées en surface (Cf. Figure 99-A) semblent encore une fois peu adhérentes et leur décollement affecte le dépôt de manière limitée en surface (cf. Figure 99-B). Dans les zones de frottement où le beurrage de 316L est peu observé, on note la présence d'importantes fissurations en profondeur dans le dépôt (cf. Figure 99-C et D).

La dégradation du dépôt semble être accentuée avec l'augmentation de la température car les fissures peuvent mesurer jusqu'à 3 mm à l'intérieur du dépôt contre 100-150 µm après le test à 200°C.

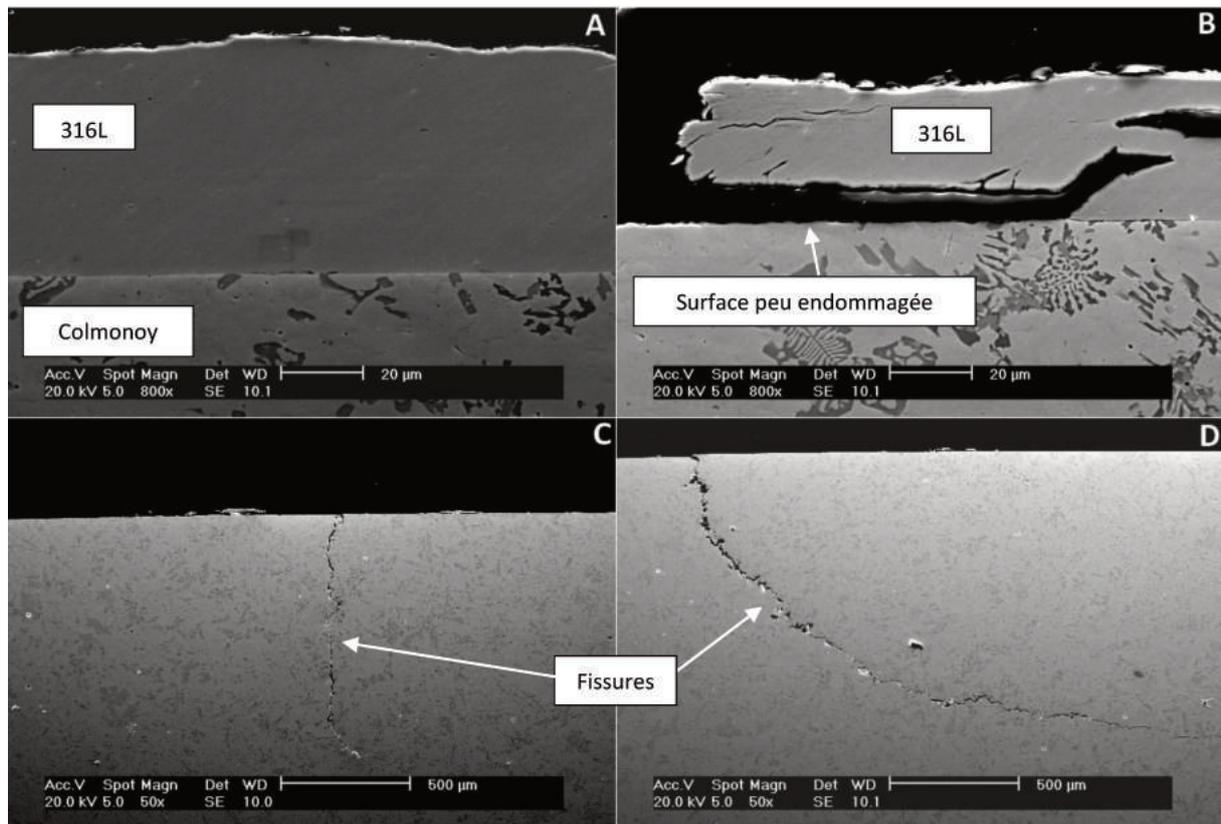


Figure 99 : Observation MEB en coupe sous la trace d'usure de l'échantillon de Colmonoy 52 après le test de frottement à 400°C ; A-Zone d'étalement adhérent ; B- Zone de décohésion de l'acier étalé ; C et D- Vue d'ensemble des zones de fissuration.

### V.1.3.3 Nucalloy 453

La surface usée du dépôt Nucalloy est recouverte de larges bandes plus hautes et larges que les autres dépôts PTA (cf. Figure 100-A et B). Le phénomène de « Stick-Slip » est également observé pendant le test de ce revêtement aussi bien à 200°C qu'à 400°C. Les bandes d'acier étalé peuvent atteindre 50 à 60 µm de haut pour 500 µm de large. La surface n'est cependant pas complètement recouverte de 316L pour le test à 200°C. Le 316L étalé semble très adhérent à la surface sur l'échantillon de Nucalloy 453 comme le montre les coupes des zones concernées (cf. Figure 100-C et D). La liaison formée n'est pas altérée par les étapes de préparation ce qui peut s'expliquer par la plus grande ductilité de la matrice de nickel du Nucalloy qui favorise l'adhésion métal-métal. On note aussi que ce dépôt ne présente aucune fissuration contrairement au dépôt de Colmonoy 52 après les tests de frottement aussi bien à 200°C qu'à 400°C.

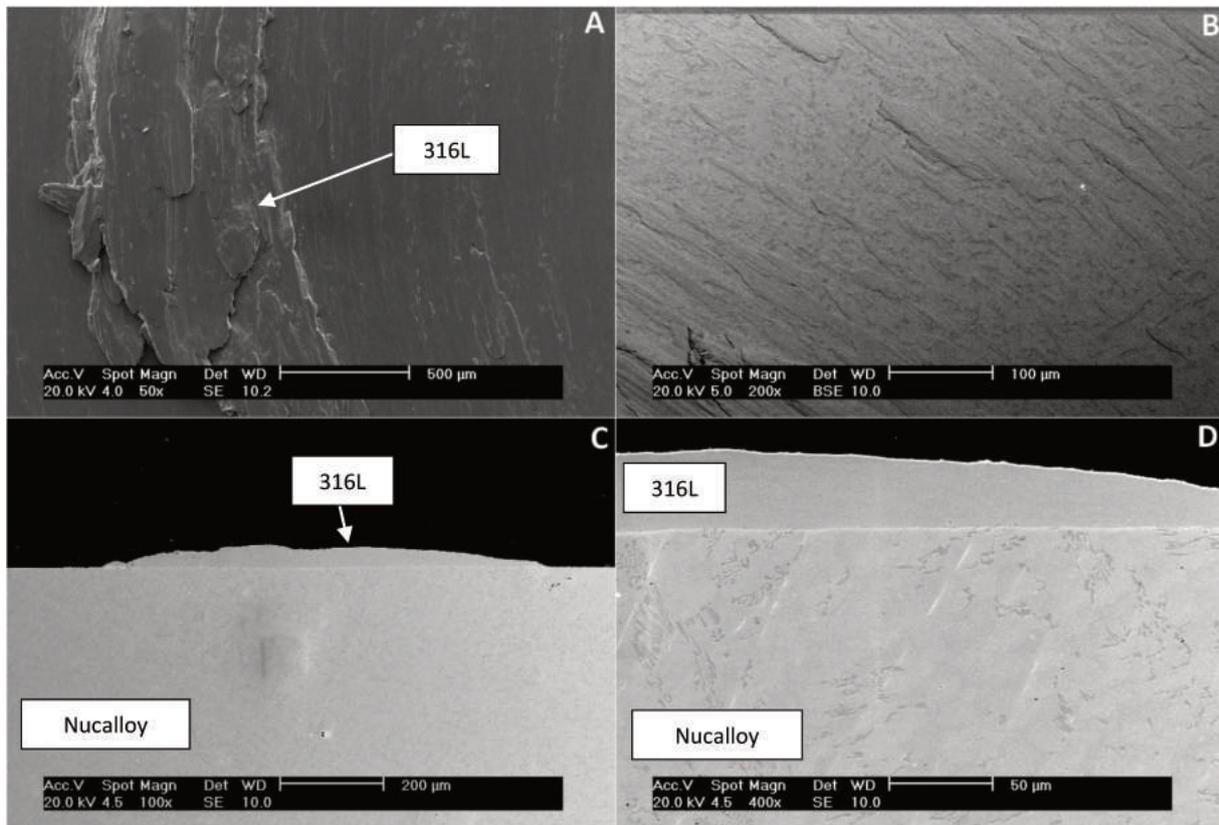


Figure 100 : A et B-Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy 453 après le test de frottement à 200°C ; C-, zone d'étalement d'acier ; D- Zoom de l'observation C sur l'interface 316L/dépôt.

En observant la surface usée à 400°C, on constate une nette augmentation de la surface beurrée par l'acier avec de larges zones couvrantes (cf. Figure 101-A). Dans certaines zones moins recouvertes, on peut observer de petites zones d'arrachement de dépôt (cf. figure 101-B) signe d'une dégradation par adhésion. Les débris d'usure se retrouvent emmenés dans la trace d'usure et on peut observer quelques-uns d'entre eux en bord de sillon (cf. Figure 101-D) ou mélangés au 316L dans les parties beurrées (cf. Figure 101-C). Des pointés de compositions ont été pratiqués sur ces zones pour vérifier la présence de Nucalloy et sont présentés en [Annexe 7](#) : on identifie clairement une petite partie de dépôt arrachée et repoussée au bord du sillon d'usure.

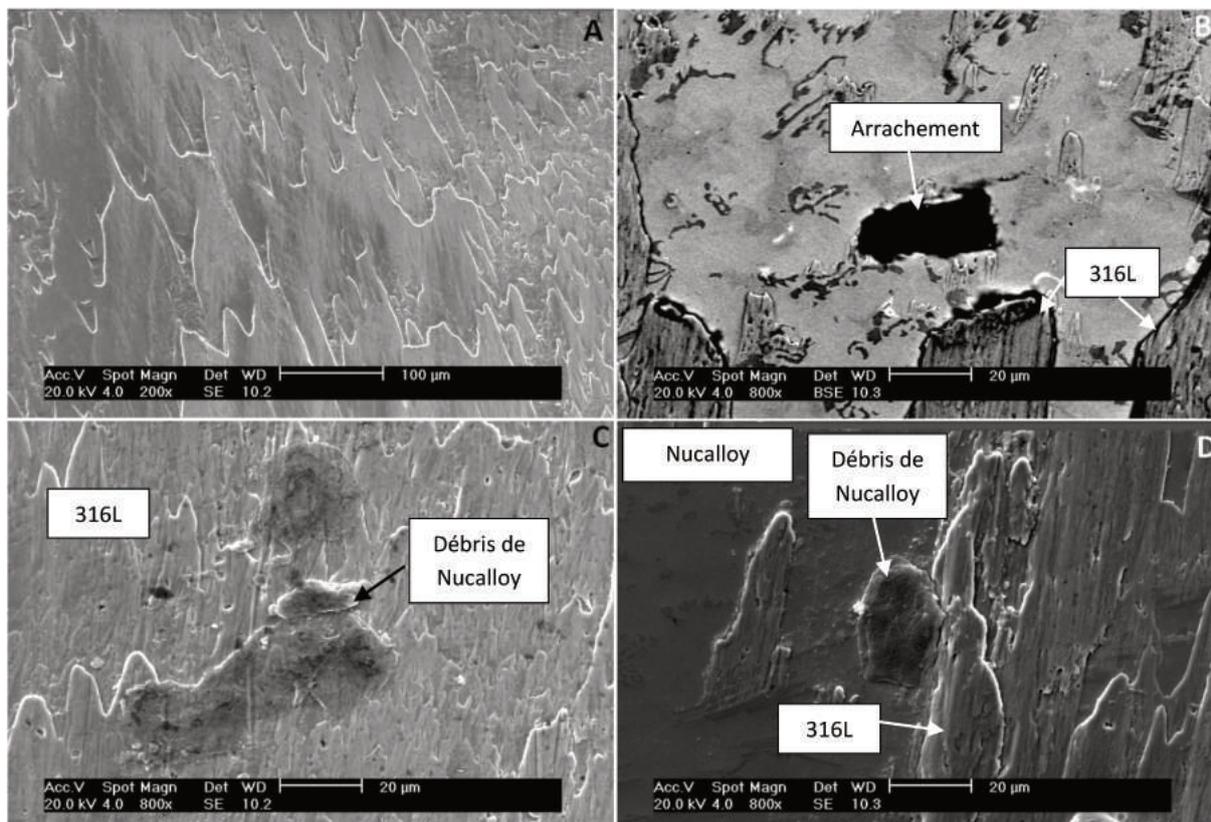


Figure 101 : Observations MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy 453 après le test de frottement à 400°C ; A- Zone de fort étalement ; B- Zone d'arrachement ; C- Zone de ré étalement de débris de dépôt en milieu de trace d'usure ; D- Zone de ré étalement de débris de dépôt en bordure de trace.

Deux types de zone ont pu être observés en coupe pour cet échantillon. Le premier correspond à une zone d'arrachement où il reste une petite partie de 316L (cf. Figure 102-A). La déformation du dépôt engendrée par l'arrachement présente une morphologie arrondie et non anguleuse ce qui peut refléter une déformation plastique locale. Le second correspond à une zone d'étalement de l'acier qui est adhérent comme pour l'échantillon testé à 200°C (cf. Figure 102-B).

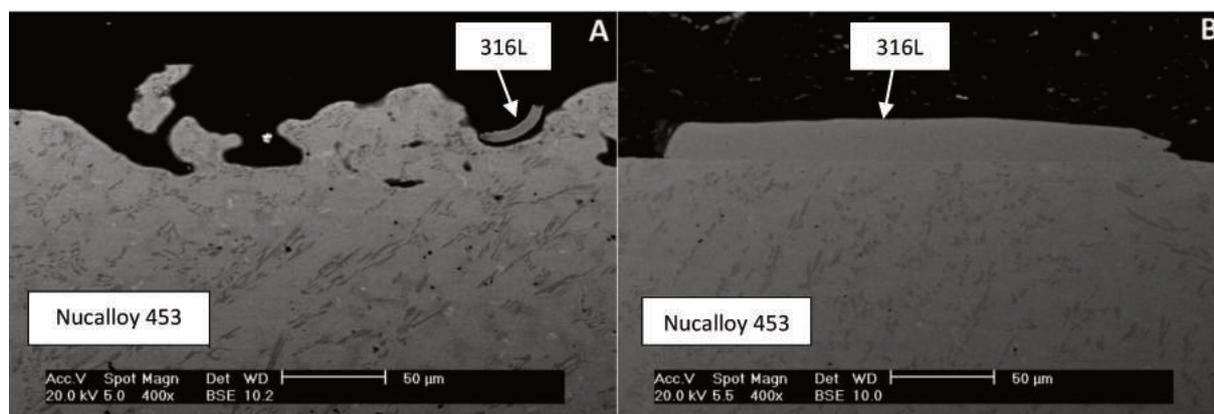


Figure 102 : Observations MEB en coupe sous la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy 453 après le test de frottement à 400°C ; A- Zone d'arrachement plastique ; B- Zone d'étalement d'acier.

Ce dépôt semble particulièrement sujet à l'adhésion métal-métal et pourrait donc être sujet au grippage.

Les résultats énoncés aux paragraphes V.2.2 et V.2.3 de ce chapitre ont montré une diminution de cette tendance avec l'ajout d'alumine dans une matrice de Nucalloy 453. Les résultats sont présentés au paragraphe 1.4 et ont pour but d'évaluer l'intérêt de l'ajout d'alumine à ce matériau sujet au grippage.

#### V.1.4. Comparaison avec le dépôt de Nucalloy/alumine réalisé par projection plasma avec une poudre préparée par mécanofusion

Le dépôt Nucalloy/Alumine testé à 200°C présente des zones d'étalement de 316L et des zones beaucoup moins affectées (cf. Figure 103-A et B). On remarque qu'aux abords des agglomérats d'alumine, l'adhésion du 316L est limitée. Les bandes étalées sont plus dispersées et moins hautes que pour le revêtement de Nucalloy 453 réalisé par PTA. Le phénomène de « Stick-Slip » est également observé pendant le test mais de manière plus restreinte.

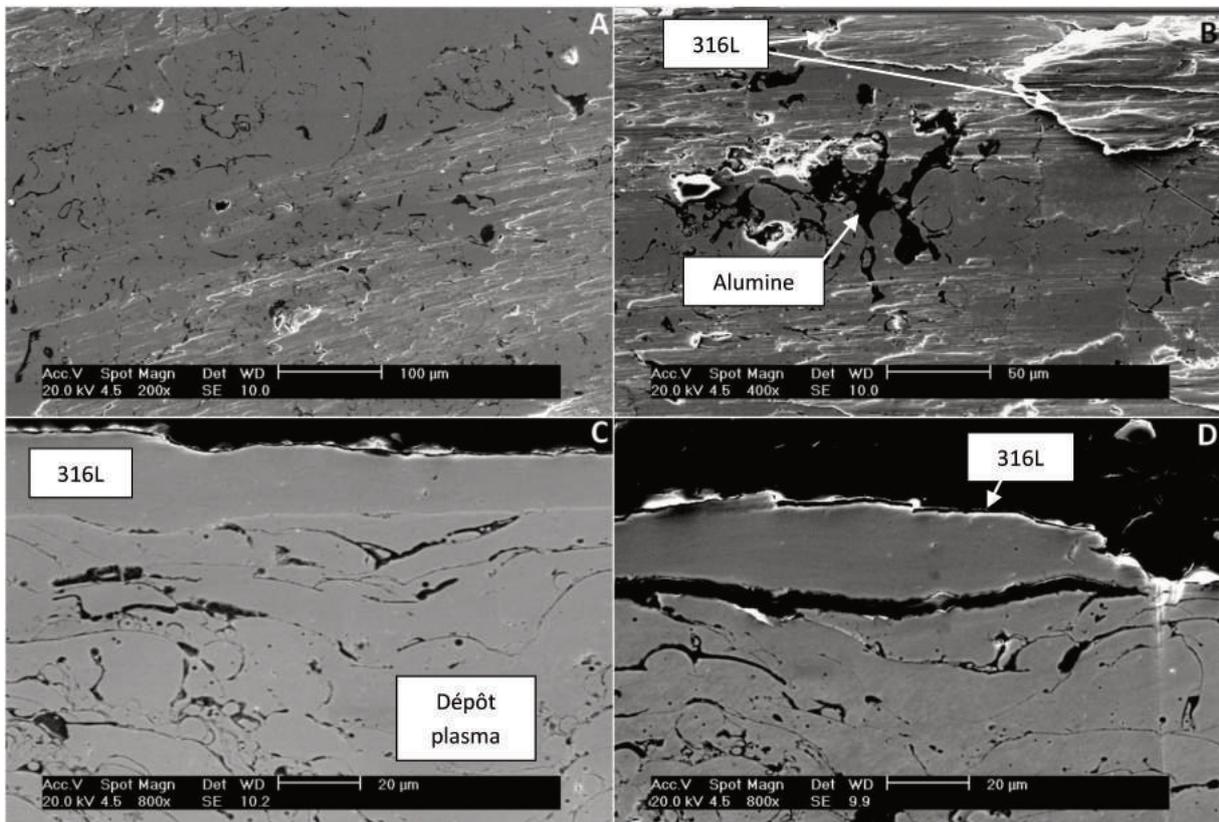


Figure 103 : A et B-Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy/alumine par plasma après le test de frottement à 200°C ; C-, zone d'étalement d'acier adhérent ; D- zone d'étalement peu cohésif.

En coupe, on observe des zones d'adhésion forte (cf. Figure 103-C) de l'acier sur la surface et d'autres zones peu adhérentes (cf. Figure 103-D). La faible adhérence de ces zones peut être liée aux inclusions d'alumine qui créent des défauts d'accrochage.

A 400°C le phénomène d'étalement est accentué et la majeure partie du dépôt est recouverte d'acier. Cependant cette couche couvrante est plus uniforme et régulière (Ra plus faible mesuré après le test à 400°C) que pour le dépôt de Nucalloy seul (cf. Figure 104-A et B).

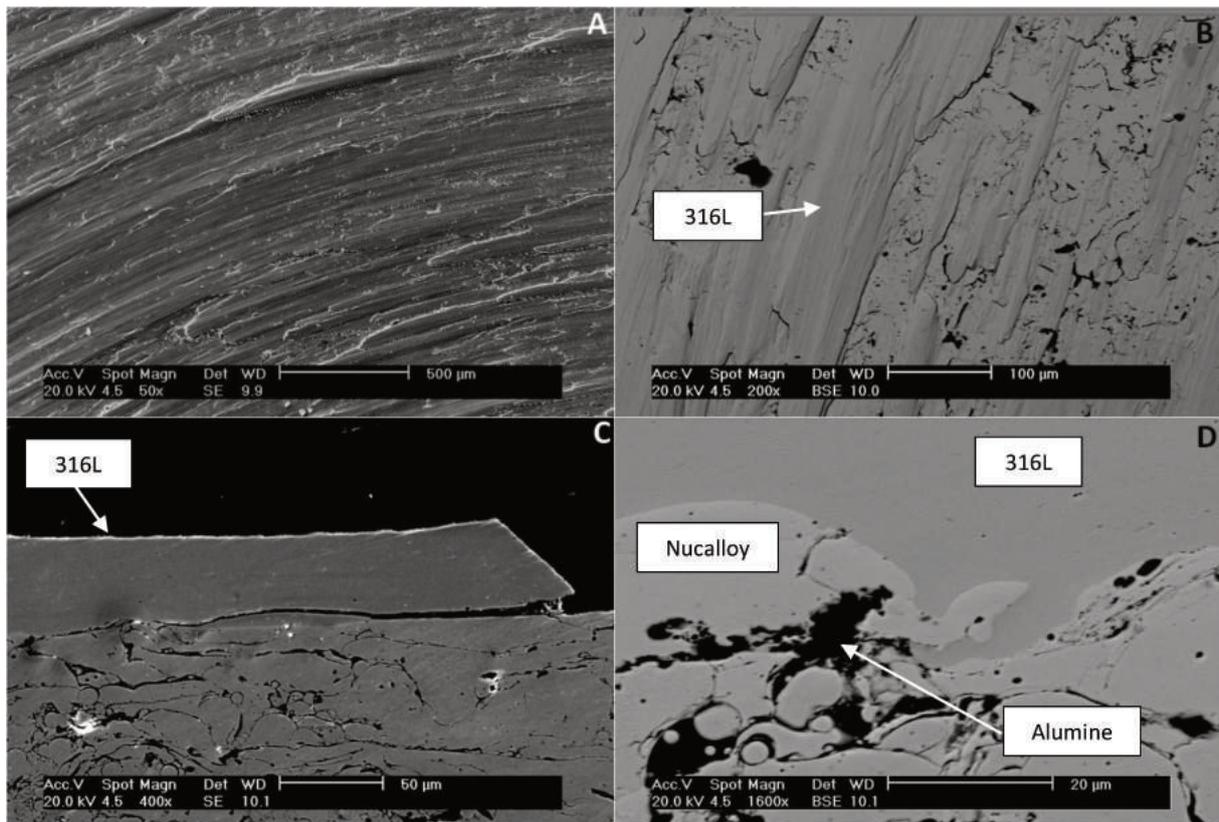


Figure 104 : Observation MEB de la trace d'usure de l'échantillon de Nucalloy/alumine réalisé par plasma après le test de frottement à 400°C ; A Vue d'ensemble ; B- Observation a plus fort grossissement ; C- zone d'étalement d'acier en décohésion ; D-, zone d'étalement cohésif.

L'observation en coupe révèle que les zones d'étalement d'acier sont moins adhérentes avec l'échantillon contenant de l'alumine (cf. Figure 104-C). Cependant, l'observation à plus fort grossissement des zones d'étalement adhérentes (cf. Figure 104-D) montre que l'impact à l'échelle micrométrique de l'alumine est limité. Le 316L est fortement adhérent au Nucalloy et l'alumine se trouve sous forme de gros agglomérats localisés ce qui limite l'aire de contact entre celles-ci et l'acier. Sur cette figure, il apparaît que l'alumine ne peut pas jouer efficacement un rôle de « barrière » à l'adhésion métal-métal.

### V.1.5. Bilan des observations

Cette étude comparative des revêtements durs réalisés par PTA de Stellite 6, Colmonoy 52 et Nucalloy 453 et du dépôt Nucalloy/alumine réalisé par plasma a permis de mettre en évidence les tendances suivantes :

- Le dépôt de Stellite 6 de référence conserve son intégrité face au frottement. Il est peu altéré par l'adhésion sévère métal-métal à 200°C mais ne permet pas de limiter efficacement le beurrage du 316L à sa surface.
- Le dépôt de Colmonoy 52 peu ductile permet de limiter l'adhésion mais à 400°C, il se détériore et fissure de manière importante sous la trace d'usure.
- Le dépôt de Nucalloy 453 ne semble pas protéger efficacement contre l'adhésion mais sa ductilité intrinsèque permet d'éviter les dégradations trop importantes et la fissuration.
- Le dépôt composite de Nucalloy/alumine permet de réduire le phénomène d'adhésion métal-métal par la présence d'alumine par rapport au dépôt de Nucalloy seul. Néanmoins, sa cohésion limitée et la répartition relativement grossière de l'alumine doivent être améliorées pour garantir une meilleure résistance à l'usure adhésive.

Dans l'optique d'empêcher le blocage des parties métalliques en contact, il apparaît important de limiter les zones de contact métal-métal de manière plus homogène et sans que cela nuise à la cohésion du dépôt car la durée de vie espérée du dépôt est de 60 ans. Une répartition fine de particules d'alumine dans une matrice métallique cohésive, comme présenté dans le paragraphe 3, pourrait être un bon compromis entre une intégrité du dépôt conservée et une adhésion métal-métal limitée.



## V.2. Caractérisation tribologique des dépôts plasma

Nous présentons dans cette partie les résultats des essais tribologiques des dépôts réalisés par coprojection plasma de Colmonoy et d'alumine. Des échantillons représentatifs de chaque série ont été choisis : PI\_19, PI\_22 pour la série des revêtements réalisés avec un gaz plasma d'argon seul (série 3 dans le texte) et PI\_26, PI\_28 et PI\_33 pour la série réalisée avec un mélange plasmagène Argon-Azote plus énergétique (série 4 dans le texte). Pour ces deux séries, nous présentons des résultats sur des échantillons avec et sans ajout d'alumine et nous comparons les transferts de masse entre le pion en acier 316L et les revêtements, la microdureté et des profils et morphologies des traces d'usure comme dans le paragraphe précédent.

### V.2.1. Transferts de masse

La mesure des différences de masse des échantillons et des pions antagonistes avant et après tests (cf. Figure 105) montrent que dans presque tous les cas, l'échantillon et le pion perdent tous deux de leur masse initiale pendant les tests de frottement à 200°C.

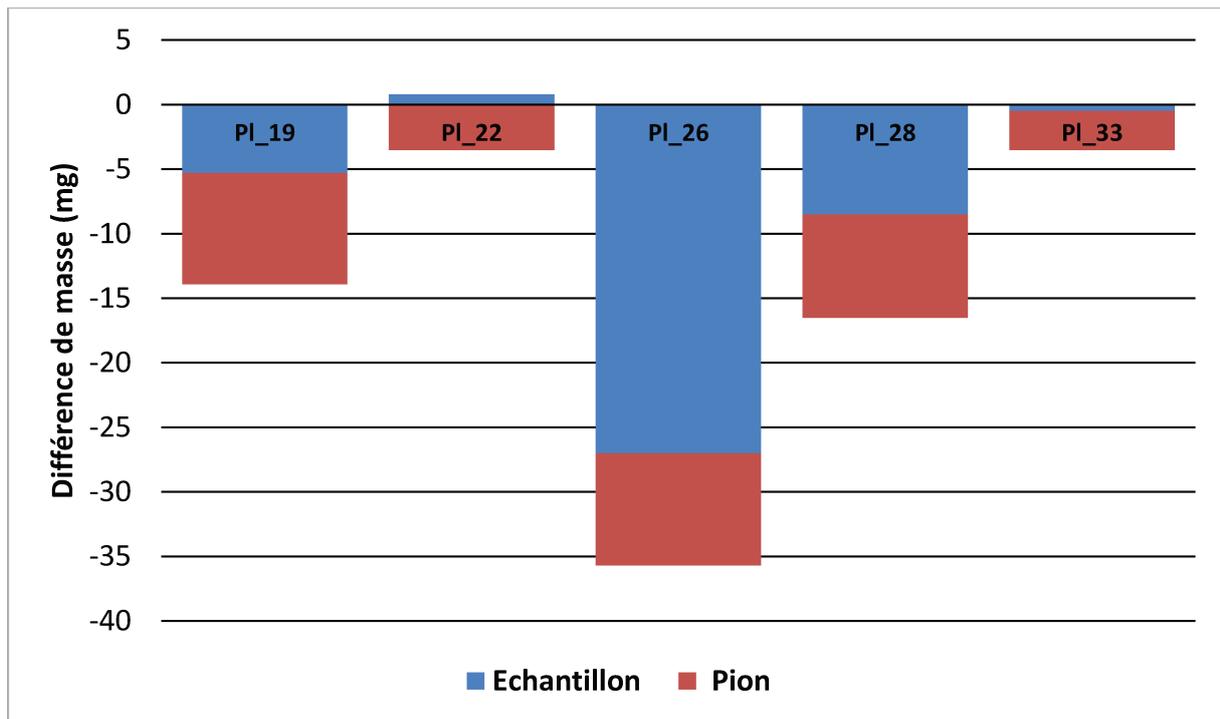


Figure 105 : Différence de masse des échantillons Colmonoy/alumine avant et après les tests de frottement à 200°C.

On observe globalement une diminution des pertes de masse avec l'ajout de particules d'alumine dans les dépôts. En effet, les transferts de masse sont favorisés par des contacts métal-métal sous atmosphère neutre car les surfaces sont peu oxydées contrairement aux surfaces métalliques maintenues sous air. La perte de masse de l'échantillon PI\_26 de Colmonoy est plus importante que celle de l'échantillon PI\_19 de Colmonoy/alumine bien qu'il soit moins cohésif. Cela peut s'expliquer par des arrachements de plus grande taille dans le dépôt PI\_26 cohésif alors que dans le dépôt PI\_19 seules des petites parties de dépôt sont enlevées.

Les résultats des tests à 400°C (cf. Figure 106) montrent que la tendance est inversée pour les dépôts cohésifs de la série 4. Un gain de masse est mesurable pour ces dépôts alors que pour la série 3, le beurrage d'acier créé par le frottement ne compense pas la perte engendrée par la dégradation des dépôts.

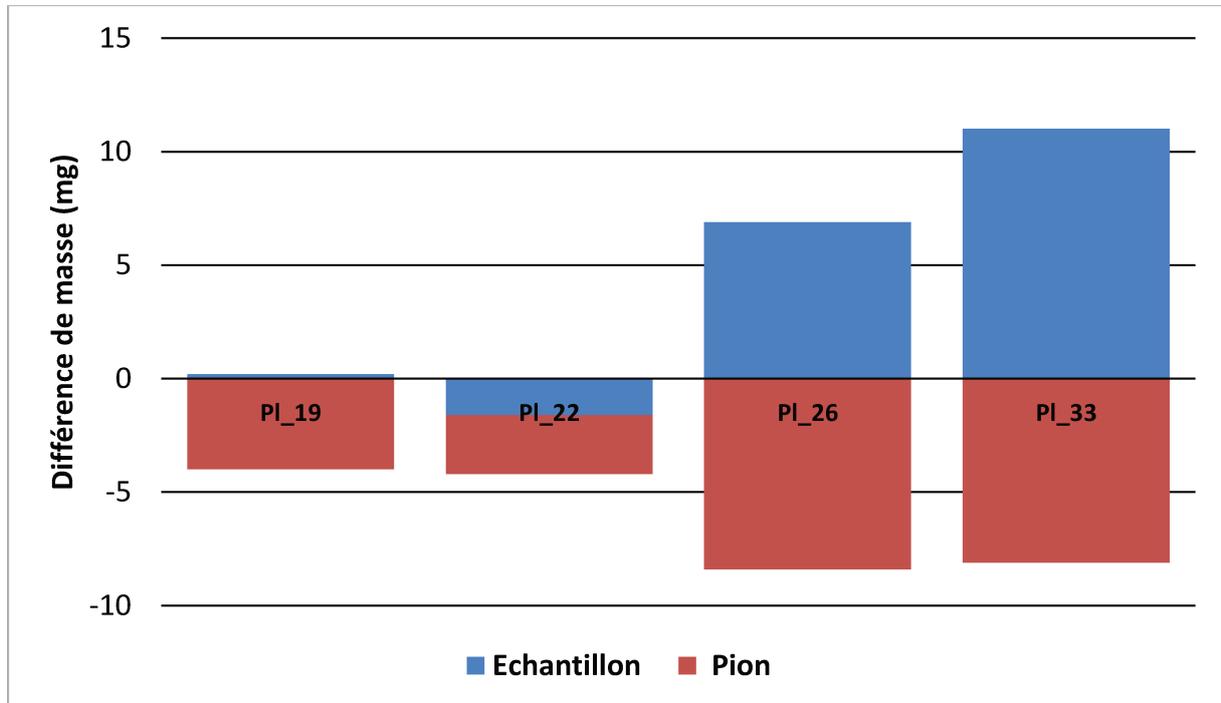


Figure 106 : Différence de masse des échantillons plasma Colmonoy/alumine avant et après le test de frottement à 400°C.

A cette température, une matrice métallique cohésive évite plus efficacement la dégradation du dépôt qu'à 200°C. L'influence de l'ajout d'alumine n'est pas clairement visible sur les mesures de masse mais elle est mieux mise en évidence par les mesures de volumes par profilométrie 3-D.

### V.2.2. Profilométrie 3D

Les profils des traces d'usure des dépôts de la série 3 et 4 montrent la même tendance que celle observée par les mesures de la différence de masse des dépôts avant et après le test à 200°C, à savoir une diminution du volume positif à la surface avec l'ajout de particules d'alumine (cf. Figure 107). Le volume positif mesuré sur l'échantillon PI\_26 est plus important que sur le dépôt PI\_19. Cela peut encore s'expliquer par la plus forte cohésion matricielle du Colmonoy pour l'échantillon PI\_26 : le dépôt opposant plus de résistance au frottement, la quantité d'acier adhérente est plus élevée.

On peut noter une diminution du volume d'acier étalé de 13% pour la série 3 (10,2% massique d'alumine) et de 63% pour la série 4 (12,3% massique d'alumine) par l'ajout des particules d'alumine en considérant le dépôt avec le plus fort taux d'alumine.



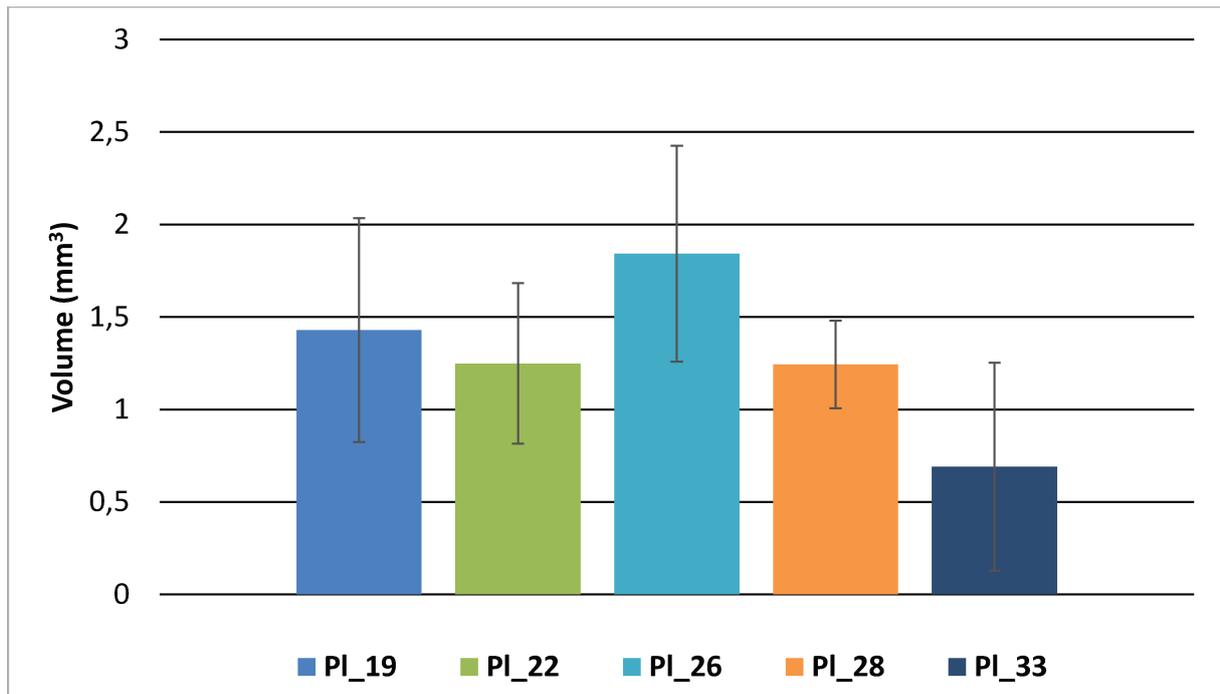


Figure 107 : Volume positif moyen mesuré pour les échantillons plasma Colmonoy/alumine après le test de frottement à 200°C.

Les principaux paramètres de surface mesurés (cf. Tableau 39) indiquent la même tendance avec des surfaces moins affectées lorsque des particules d'alumine sont présentes dans le dépôt. On note cependant le cas du dépôt PI\_22 (série 3) qui présente des valeurs de rugosité supérieures à celles du dépôt PI\_19 (série 3), son volume positif étant pourtant plus faible que celui du dépôt PI\_19. Ceci s'explique par la présence d'une large zone d'arrachement de dépôt dont le profil en échelle de couleur est présenté en Annexe 8. L'analyse des volumes positifs montre que les dépôts de la série 3 sont plus dégradés que ceux de la série 4 plus cohésifs.

Tableau 39 : Principaux paramètres de surface des échantillons Colmonoy/alumine réalisés par projection plasma après le test de frottement à 200°C.

	Sa moyen (µm)	Sz moyen (µm)	Sku moyen
PI_19 (série 3)	3,3 ± 1,4	36 ± 3,8	5,3 ± 1,8
PI_22 (série 3)	5,7 ± 2,8	90 ± 26	13 ± 6,9
PI_26 (série 4)	5,5 ± 1,0	66 ± 14	11 ± 2,8
PI_28 (série 4)	2,9 ± 0,3	57 ± 16	10 ± 1,5
PI_33 (série 4)	1,9 ± 1,2	31 ± 12	13 ± 4,3

Les mesures des volumes positifs après les tests à 400°C (cf. Figure 108) montrent que les écarts entre les deux séries sont plus importants. Le volume positif du dépôt PI\_19 (série 3) diminue de 10% alors que celui du dépôt PI\_26 (série 4) augmente de 20%. De même pour les dépôts coprojetés poudre-suspension, le volume positif du dépôt PI\_22 (série 3) diminue de 26% de alors que celui du dépôt PI\_33 (série 4) a presque triplé par rapport au test à 200°C. La dégradation des dépôts de la série 3 qui sont moins cohésifs semble donc être accentuée après frottement à 400°C. En revanche, les dépôts de la série 4 résistent mieux mais font face à un transfert de matière plus important. On note également une diminution des écarts dans la série 4 avec l'ajout de particules d'alumine (-10% de volume positif

pour le dépôt PI\_33 par rapport au dépôt PI\_26). Cette tendance est confirmée par l'analyse micrographique des sillons d'usure qui permet de comprendre les mécanismes d'usure.

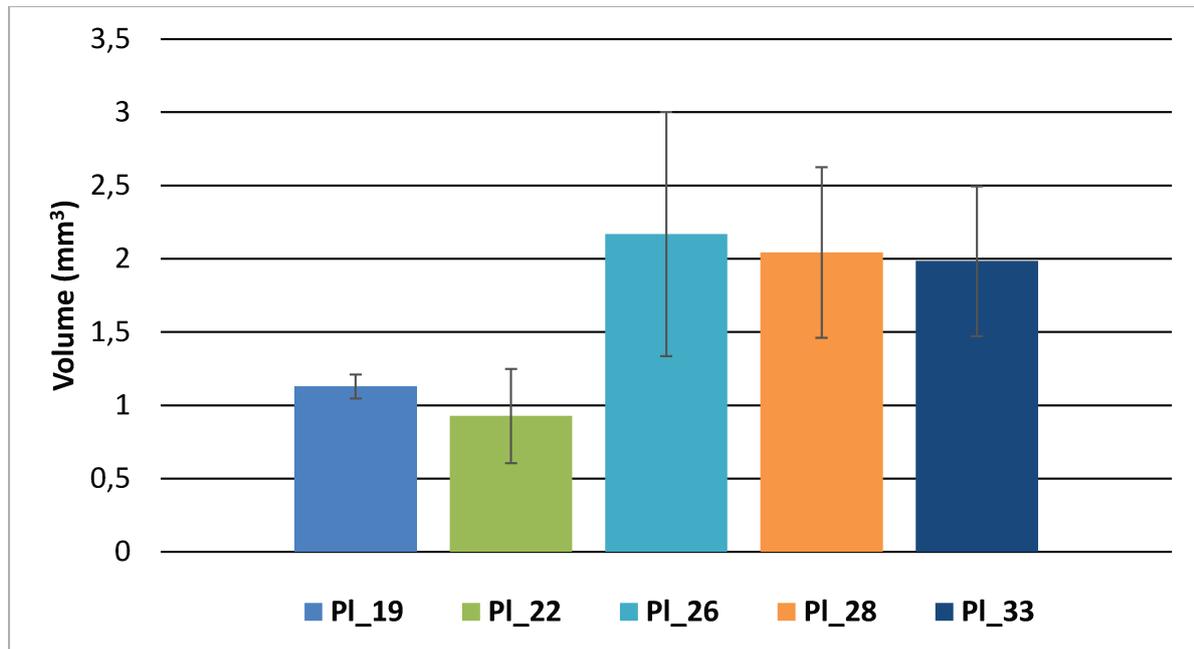


Figure 108 : Volume positif moyen mesuré pour les échantillons Colmonoy/alumine réalisés par projection après le test de frottement à 400°C.

Les valeurs de rugosité (cf. Tableau 40) présentent également des écarts moins importants au sein d'une même série. Peu de différences sont notables avec l'ajout des particules d'alumine. Le beurrage de l'acier pendant le test à 400 °C est facilité avec l'augmentation de la température : l'ajout d'alumine dans la microstructure des dépôts joue alors un rôle moindre pour la réduction du transfert d'acier sur la surface. On notera cependant le cas du dépôt PI\_28 (série 4) qui présente des valeurs de rugosité supérieures à celles du dépôt PI\_26 (série 4), son volume positif étant pourtant plus faible que celui du dépôt PI\_26. Ceci s'explique comme pour le cas du dépôt PI\_22 par la présence d'une large zone d'arrachement de dépôt dont le profil en échelle de couleur est présenté en Annexe 8. Cette dégradation localisée peut entraîner des erreurs d'interprétation quant au comportement des dépôts composites face à l'usure.

Tableau 40 : Principaux paramètres de surface des échantillons Colmonoy/alumine après le test de frottement à 400°C.

	Sa moyen (µm)	Sz moyen (µm)	Sku moyen
PI_19 (série 3)	2,7 ± 0,23	33 ± 2,6	3,3 ± 0,24
PI_22 (série 3)	3,0 ± 0,64	44 ± 1,6	5,6 ± 2,2
PI_26 (série 4)	5,2 ± 1,9	40 ± 14	3,6 ± 0,71
PI_28 (série 4)	6,8 ± 2,5	80 ± 23	5,7 ± 1,3
PI_33 (série 4)	5,0 ± 1,3	44 ± 10	4,3 ± 2,2

### V.2.3. Microdureté instrumentée

Des essais de microdureté instrumentée ont été pratiqués sur les dépôts PI\_19, PI\_22, PI\_26 et PI\_28 pour évaluer la dégradation de propriétés mécaniques provoquée par l'usure (cf. Tableau 41). La « dureté en surface » représente la dureté des zones non soumises au frottement et polies miroir avant le test. Les microduretés dans la trace d'usure ont été réalisées au milieu des sillons et dans des zones exploitables (faible rugosité de surface).

Tableau 41 : Microdureté HV0.1 des dépôts PI\_19, PI\_22, PI\_26 et PI\_28 en surface et dans la trace d'usure.

Pièce	Dureté surface (HV0.1)	Ecart type pour la dureté de surface (HV0.1)	Dureté dans la trace d'usure (HV0.1)	Ecart type Dureté dans la trace d'usure (HV0.1)
PI_19 (série 3)	1011	148	710	127
PI_22 (série 3)	755	152	487	123
PI_26 (série 4)	883	144	964	148
PI_28 (série 4)	1014	143	970	247

La dureté des dépôts PI\_19 et PI\_22 diminue d'environ 300 HV0.1 après le test d'usure ce qui s'explique par la détérioration du dépôt pendant le test et par le manque de cohésion de la matrice, l'argon ne permettant pas de fondre correctement les particules métalliques les plus grosses. La dureté des dépôts PI\_26 et PI\_28 est peu affectée par les tests de frottement. Une augmentation des écarts type des mesures de dureté sur la surface de départ et sur la trace d'usure pour le dépôt PI\_28 est à souligner car certaines indentations ont été réalisées sur des petites zones beurrées par l'acier inoxydable.

Les mesures de microdureté instrumentées ont également permis d'obtenir les modules d'élasticité des dépôts (cf. Tableau 42). La même tendance que pour la dureté est observée : Les dépôts de la série 3 perdent en élasticité après les tests d'usure alors que les dépôts de la série 4 conservent leurs propriétés élastiques.

Tableau 42 : Modules d'élasticité des dépôts PI\_19, PI\_22, PI\_26 et PI\_28 mesurés en surface et dans la trace d'usure.

Pièce	Module d'Young surface (Gpa)	Ecart type surface (Gpa)	Module d'Young trace d'usure (Gpa)	Ecart type trace d'usure (Gpa)
PI_19 (série 3)	217	13	185	40
PI_22 (série 3)	163	24	107	22
PI_26 (série 4)	195	15	228	20
PI_28 (série 4)	214	19	232	28

## V.2.4. Analyse des surfaces usées

Avant de présenter l'analyse des sillons d'usure, il est important de rappeler que les échantillons d'alliages testés ont présentés des phénomènes de « Stick-Slip » comme évoqué dans le paragraphe V.1.3.1. En moyenne, 4 à 5 « sursauts » du pion d'acier ont pu être observés, ce qui indique une usure adhésive sévère. En revanche les dépôts contenant des particules d'alumine ont été moins affectés par ce phénomène avec une usure plus progressive (environ 1 à 2 « sursauts » par essai pour les dépôts les plus chargés en alumine).

### V.2.4.1 Série 3, dépôt sans alumine (PI\_19)

Les micrographies présentées sur la Figure 19 A et B montrent deux zones différentes de la trace d'usure sur une coupe de l'échantillon PI\_19 après le test à 200°C. Elles confirment les mesures de perte de masse présentées au paragraphe V.2.1 : l'échantillon a subi une détérioration observable sur la Figure 109-A. Le dépôt est creusé et fissuré par endroit sous la zone de frottement du pion en acier inoxydable. Il a perdu près des trois quart de son épaisseur par endroit (environ 100 µm sur la figure 109-A contre 370-400 µm d'épaisseur à l'origine) ce qui s'explique par l'usure adhésive sévère du contact acier-Colmonoy. Une partie du pion est transféré par adhésion sur la surface de l'échantillon qui possède une dureté supérieure (738 HV0.3 pour le Colmonoy contre 170 HV0.3 pour le 316L) et crée une couche superficielle de débris plus ou moins adhérents comme montré sur la Figure 109-B. Cette couche adhère ensuite sur le pion lors d'un nouveau passage et arrache une partie du dépôt peu cohésif. Les analyses X qui permettent de différencier le 316L du pion du Colmonoy de l'échantillon sont présentées en [Annexe 9](#).

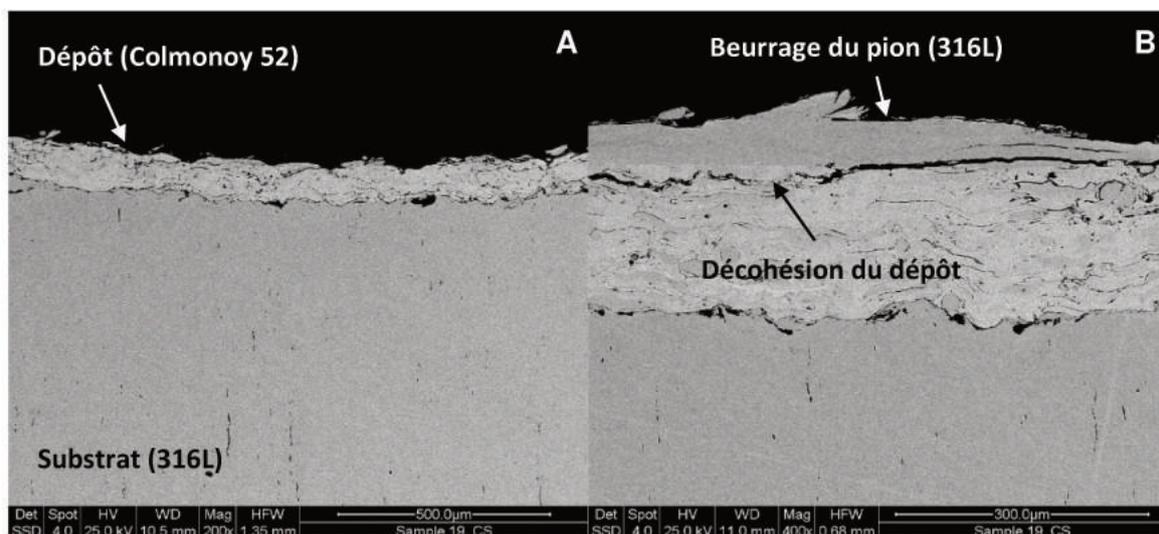


Figure 109 : A – Observation MEB en coupe du dépôt PI\_19 dans la trace d'usure après frottement à 200°C ; B – Observation en coupe du beurrage d'acier inoxydable sur la surface du dépôt PI\_19 ; arrachement d'une partie du dépôt.

La faible cohésion du dépôt combinée au phénomène d'usure adhésive sévère provoque l'arrachement de larges parties du dépôt (figure 110 A et B). La taille de la zone d'arrachement est de l'ordre du millimètre. On observe également des larges bandes de 316L.

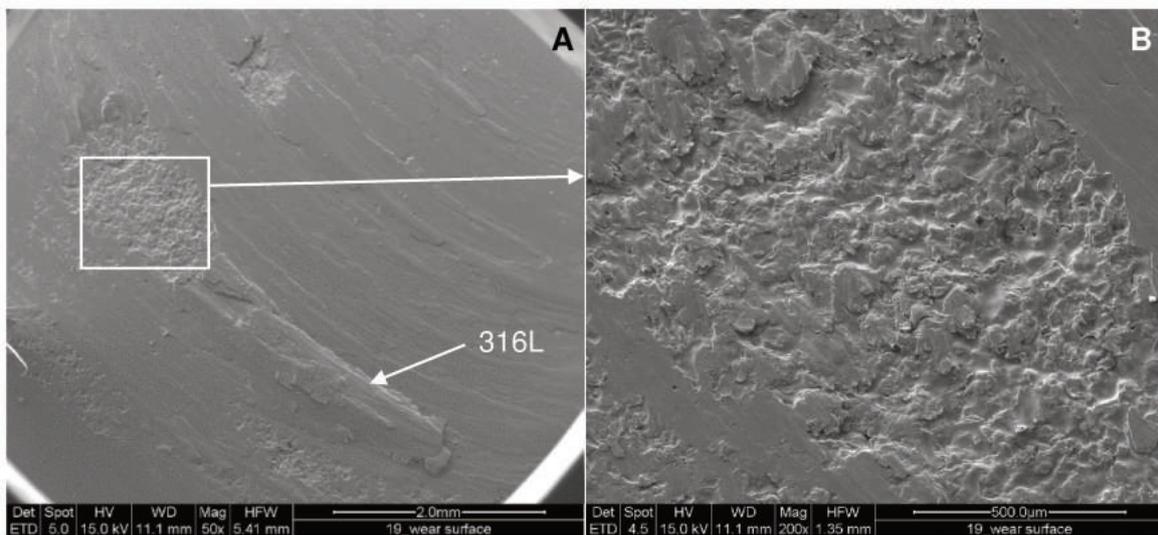


Figure 110 : A – Observation MEB de la surface usée de l'échantillon PI\_19 après le test de frottement à 200°C ; Zones de larges bandes de 316L et arrachement de dépôt ; B – Zoom sur la zone d'arrachement.

En observant la surface du pion en acier inoxydable, on retrouve la partie arrachée du dépôt sur le pion en acier (cf. Figure 111-A). Ceci a été vérifié par l'analyse X des différentes zones (cf. Annexe 9).

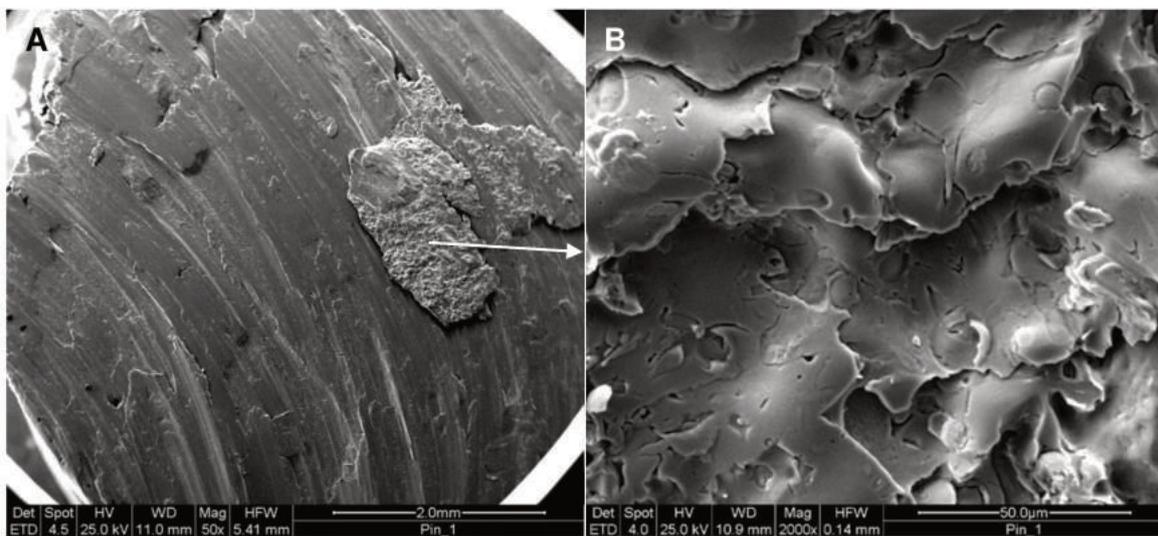


Figure 111 : A – Observation MEB de la surface du pion en 316L après le test de frottement à 200°C ; partie du dépôt incrustée dans le pion ; B – Surface de la zone arrachée ; la surface des particules lisse est observable.

La structure lamellaire du Colmonoy est discernable dans la zone arrachée (cf. Figure 111-B). En effet, la faible cohésion interlamellaire du revêtement, dû au mauvais état de fusion des particules à l'impact, conduit à l'arrachement de lamelles entières.

La détérioration du dépôt semble s'accroître lors du test à 400°C : de nombreuses zones d'arrachement de grande taille sont observées en surface (cf. Figure 112 A et B) et les zones de beurrage du 316L sont plus segmentées.

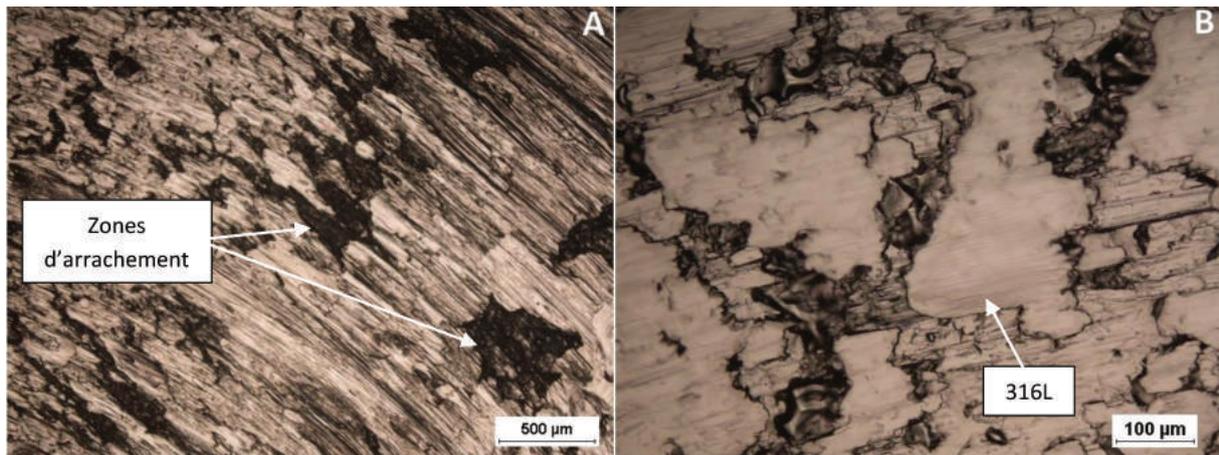


Figure 112 : Observation optique en surface de l'échantillon PI\_19 après le test de frottement à 400°C ; A- Vue d'ensemble des zones d'arrachement ; B- Observation à plus fort grossissement.

#### V.2.4.2 Série 3, dépôt de Colmoy avec addition de particules d'alumine (revêtement PI\_22)

La surface du dépôt PI\_22 est également affectée lors du test de frottement (cf. Figure 113-A). Les zones d'arrachement sont cependant limitées en taille, et réparties uniformément après le test à 200°C. Les zones d'adhésion du 316L sont plus fines et plus dispersées que pour le dépôt qui ne contient pas d'alumine (PI\_19). Une analyse X locale de la surface usée est présentée en [Annexe 9](#). Cette analyse révèle deux types de zone :

- des zones lisses où des arrachements de matière ne sont pas observés et qui sont recouverte d'une couche d'acier 316L de faible épaisseur,
- des zones d'arrachement laissant apparaître le dépôt.

L'observation du dépôt PI\_22 en coupe montre que le dépôt semble n'être affecté que dans les premières couches superficielles car son épaisseur reste proche de son épaisseur originale sous la trace d'usure (cf. Figure 113-B).

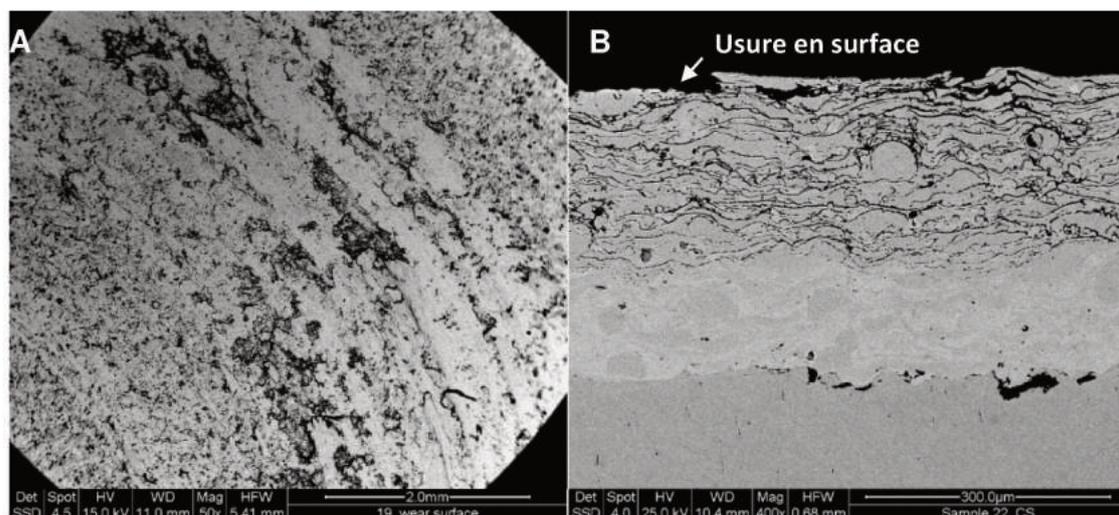


Figure 113 : A – Surface usée du dépôt PI\_22 ; Les zones d'arrachement sont de petites tailles et réparties sur toute la largeur de la trace ; B – Trace d'usure du dépôt PI\_22 en coupe ; les zones d'arrachement sont limitées à la surface.

Une analyse X locale sur la surface du pion est présentée en [Annexe 9](#). Les débris générés lors des premiers instants du frottement sont entrainés puis mélangés à la surface du pion et font ainsi barrière dans les zones de contact. L'adhésion métal-métal est alors limitée, le frottement est réduit et le dépôt semble moins détérioré par rapport au dépôt PI\_19 qui ne contient pas d'alumine. De plus, des particules d'alumine incrustées dans la surface du pion (cf. Figure 114) participent à la réduction de l'usure.

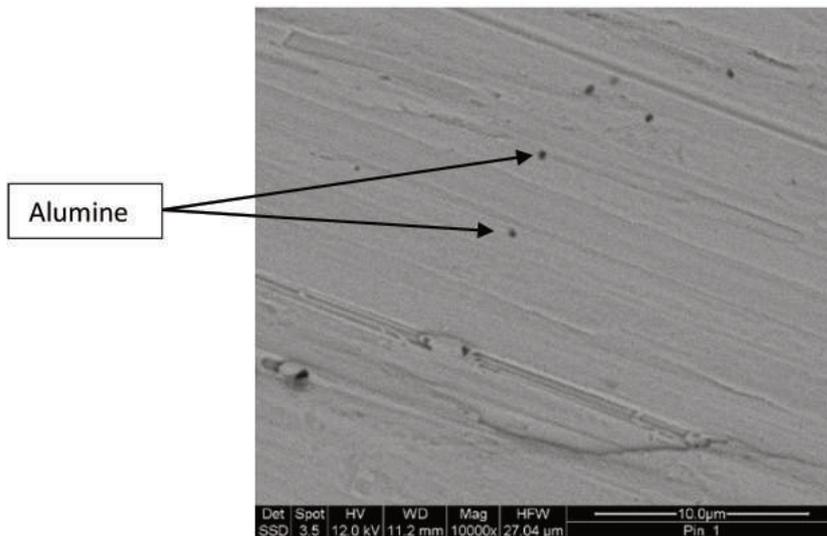


Figure 114 : Observation MEB de particules d'alumine incrustées à la surface du pion 316L après le test de frottement à 200°C.

L'usure est alors réduite par la dégradation du dépôt dans les premiers instants du frottement qui permet de « charger » le contact en débris d'usure (mélange de dépôt chargé d'alumine et de 316L contribuant à réduire l'adhésion métal-métal.

La détérioration du dépôt est accentuée lors du test à 400°C. Les zones d'arrachement sont plus nombreuses que celles observées sur le dépôt PI\_19 à la même température de test (cf. Figure 115 A et B). On note cependant que très peu de zones d'étalement d'acier sont observées et qu'elles sont de très petites tailles. Le phénomène d'adhésion est très réduit mais au prix d'une importante dégradation de la surface du dépôt.

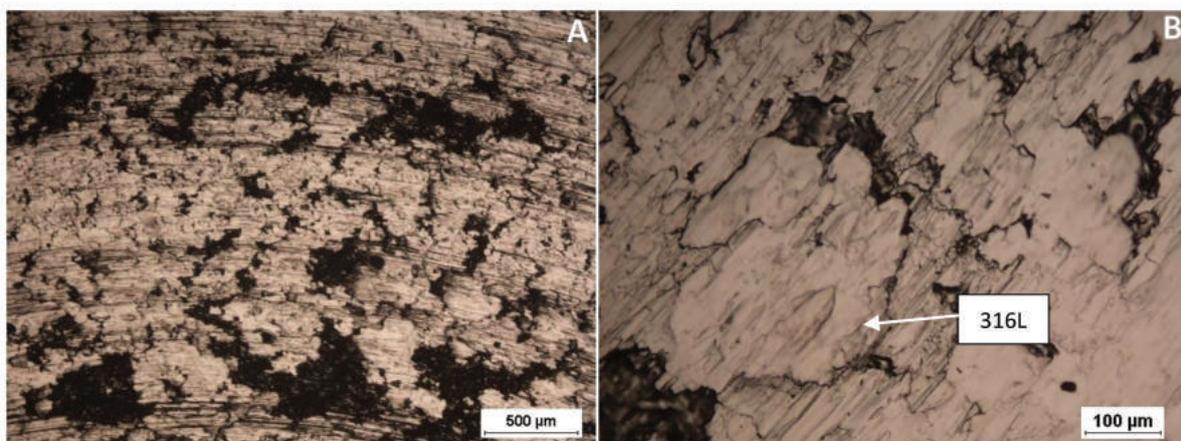


Figure 115 : Observation optique en surface de l'échantillon PI\_22 après le test de frottement à 400°C ; A- Vue d'ensemble des zones d'arrachement ; B- Observation à plus fort grossissement.



#### V.2.4.4 Série 4, dépôt de Colmoy avec addition de particules d'alumine (revêtement PI\_28 et PI\_33)

Les dépôts PI\_28 et PI\_33 ont été construits avec des particules métalliques qui présentaient un bon état de fusion à l'impact grâce à l'utilisation d'un mélange de gaz plasmagène argon-azote. L'observation de leur surface après le test à 200°C révèle qu'un mélange de débris d'acier et de Colmonoy-Alumine étalés vient arracher de manière progressive des particules isolées (cf. Figure 117-A et B). Une analyse des différents constituants est présentée en [Annexe 9](#). On voit clairement que la matière étalée en surface de dépôt est un mélange de débris d'usure du dépôt et de 316L.

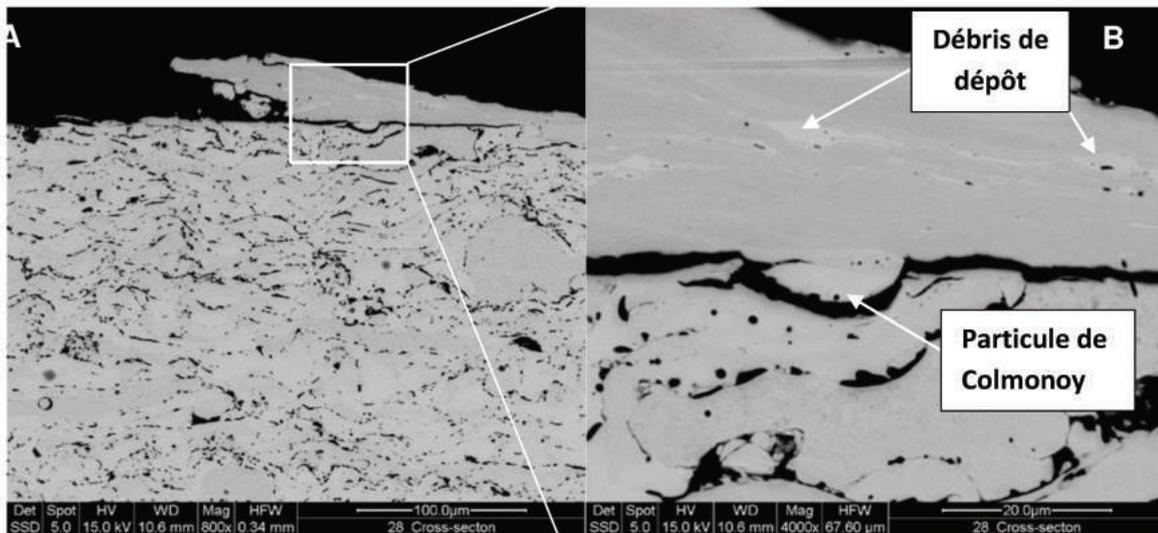


Figure 117 : A – Observation MEB en coupe du dépôt PI\_28 après le test de frottement à 200°C : adhésion de débris d'usure ; B – Zoom sur l'interface débris-dépôt.

Le phénomène est le même que celui observé pour le dépôt PI\_22 mais avec une usure du dépôt plus progressive. La composition des différentes zones observées en surface dans la trace d'usure sont présentées en [Annexe 9](#). On distingue la forme des particules isolées arrachées au dépôt contrairement à la dégradation de plus grande envergure observée pour des dépôts peu cohésifs. Le pion d'acier contraposé (cf. Figure 118 A et B) présente également des incrustations d'alumine en surface (cf. [Annexe 9](#) pour l'identification des particules d'alumine).

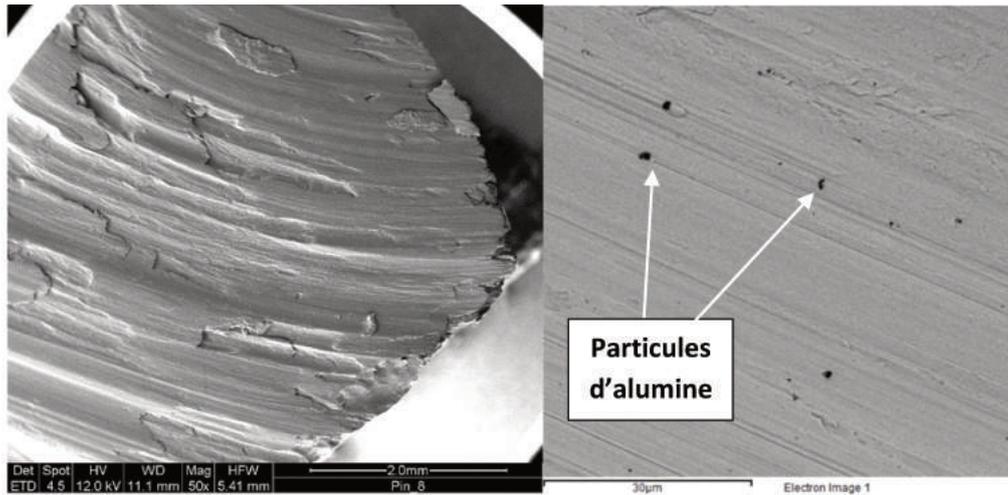


Figure 118 : A- Observation MEB du pion 316L après test de frottement avec l'échantillon PI\_28 à 200°C, vue d'ensemble ; B- Observation MEB de la surface du pion 316L avec un plus fort grossissement, présence de particules d'alumine incrustées en surface.

Pour le dépôt PI\_33, le mécanisme est similaire et on observe de très fines zones beurrées et peu adhérentes à la surface du dépôt après le test d'usure à 200°C (cf. Figure 119 A, B et C).

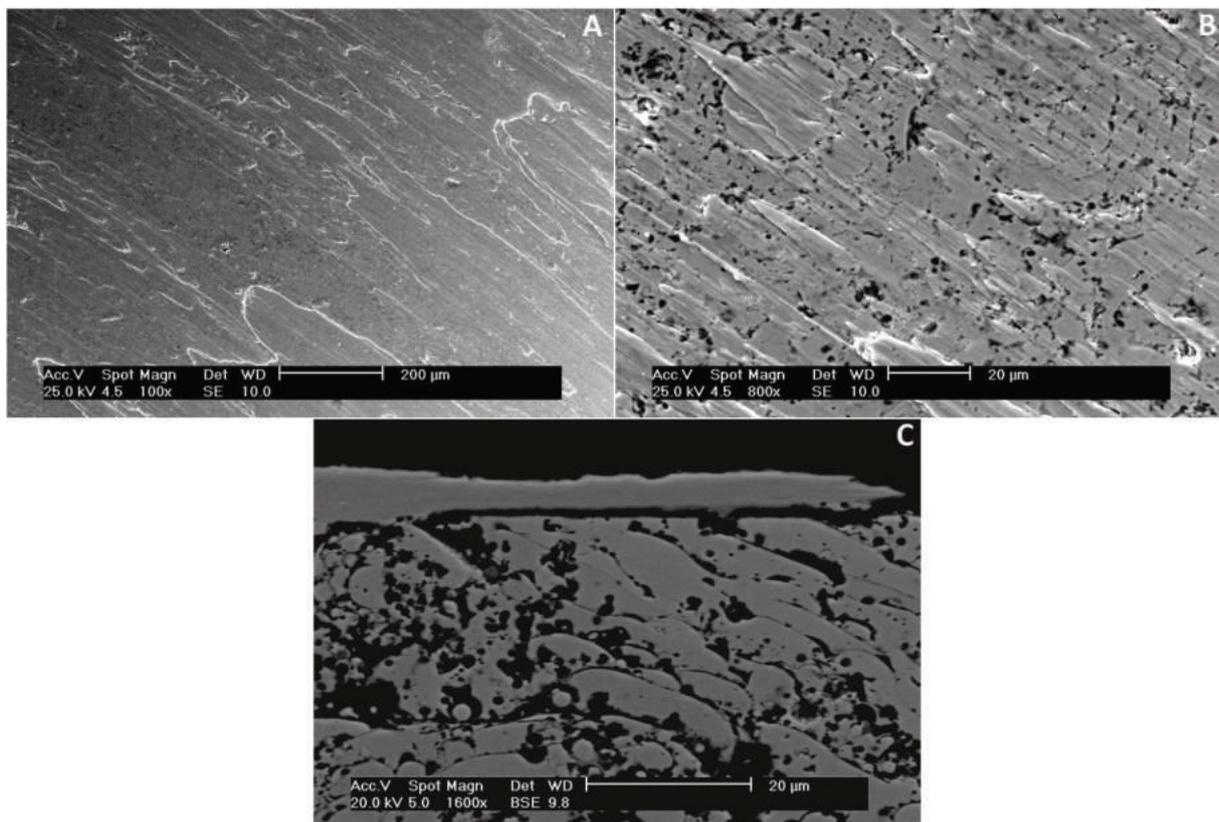


Figure 119 : Observation MEB en surface du « beurrage » de l'acier inoxydable 316L sur la surface du dépôt PI\_33 après le test de frottement à 200°C, A- Vue d'ensemble ; B- Vue à plus fort grossissement ; C- Observation MEB en coupe du « beurrage » de l'acier inoxydable 316L sur la surface du dépôt PI\_33 après le test de frottement à 200°C, beurrage peu adhérent.

Le test à 400°C semble montrer que la réduction de l'adhésion métal-métal par les particules d'alumine est moins efficace à cette température. On peut difficilement établir de grandes différences des traces d'usure en surface (cf. Figures 120 A et B), entre les dépôts avec et sans alumine.

Les zones d'étalement du 316 L présentent la même morphologie (confirmée par les principales valeurs de rugosité) sur les dépôts PI\_26 et PI\_33 mais la différence de comportement entre les deux revêtements est observable sur une coupe (cf. Figures 120 C et D). La forte adhérence du 316L à la surface du dépôt PI\_26 peut conduire soit à une rupture d'une partie du dépôt (non observée à 400°C mais observée à 200°C), soit à une rupture dans la partie d'acier « beurré » (favorisée par l'augmentation de la température, l'état de plasticité du 316L augmentant avec la température) ce qui est moins dommageable pour le dépôt. Le grippage résultant n'est donc pas évité ou atténué. Avec l'ajout d'alumine, la zone de rupture est principalement localisée à l'interface 316L/dépôt et les zones d'arrachement sont très limitées.

Les dépôts de cette série ont cependant un meilleur comportement à l'usure. Le 316L s'étale plus facilement à la surface des dépôts à 400°C mais, contrairement aux dépôts peu cohésifs (comme le dépôt PI\_22), la dégradation du dépôt PI\_33 n'est pas accentuée. Les taux d'alumine des deux dépôts sont comparables (12,3 % pour le dépôt PI\_33 contre 10,2% pour le dépôt PI\_22). La matrice cohésive de Colmonoy permet de résister plus efficacement à l'arrachement de parties du dépôt avec une dureté de 752 HV0.3 contre 532 HV0.3 pour le dépôt PI\_22 et un taux de porosité ouverte plus faible (11,2 % pour le dépôt PI\_33 contre 14,4 % pour le dépôt PI\_22). Une très faible partie du dépôt est sacrifiée à chaque arrachement et permet d'éviter un blocage des parties en contact.

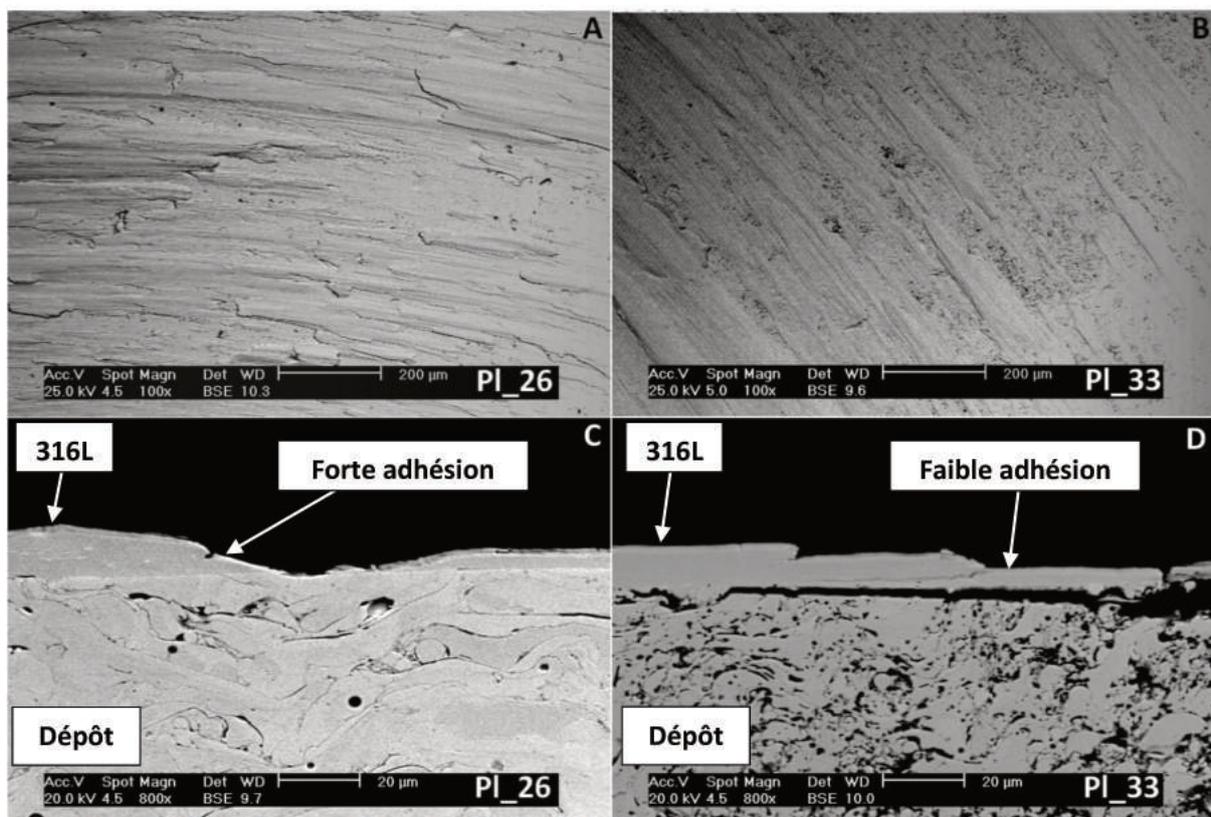


Figure 120 : Observation MEB comparative des dépôts PI\_26 et PI\_33 en surface et en coupe après le test d'usure à 400°C.

### V.2.5. Bilan des observations

Un récapitulatif des observations faites est présenté dans le tableau 43.

Tableau 43 : Récapitulatif des observations faites après usure.

 Correct  A améliorer  Problématique

Echantillon	Transfert de matière	Résistance à l'adhésion	Intégrité du dépôt	Porosité
PI_19	Important	Faible	Dégradation importante	Faible
PI_22	Faible	Correcte	Dégradation importante	Importante
PI_26	Important	Moyenne	Conservation des propriétés	Faible
PI_28	Limité	Correcte	Conservation des propriétés	Moyenne
PI_33	Limité	Correcte	Conservation des propriétés	Moyenne

Ces tests d'usure permettent d'établir différents comportements face à l'usure adhésive :

- Le dépôt PI\_19 montre une forte tendance à l'adhésion combinée à une faible cohésion matricielles (lamelles peu étalées, inclusions de particules non fondues en grande quantité dans la microstructure). Il en résulte une dégradation accentuée du dépôt illustrée par une forte perte d'épaisseur sous la trace d'usure.
- Le dépôt PI\_22 présente également une faible cohésion matricielle combiné à un fort taux de porosité ouverte (14,4%) lié à c l'ajout d'alumine : le dépôt se dégrade de manière importante à haute température (400°C).  
On note cependant une diminution de l'usure par l'ajout de particules d'alumine (faible perte d'épaisseur avec 10,2% massique d'alumine) qui permet de réduire l'adhésion métal-métal à en surface du dépôt à 200°C en formant un mélange de débris d'usure peu adhérents dans le contact.
- Le dépôt PI\_26 bénéficie d'une cohésion matricielle améliorée (lamelles étalées et porosité faible de 6,5%) ce qui augmente la résistance du dépôt à l'arrachement lors des tests à 400°C. Néanmoins, le test à 200°C a montré que l'arrachement par adhésion peut endommager le dépôt plus en profondeur car le contact métal-métal n'est pas limité.
- Les dépôts PI\_26 et PI\_33 (4,8% et 12,3% massique d'alumine, respectivement) combinent à la fois une bonne cohésion matricielle et une dispersion fine d'inclusions d'alumine dans la matrice métallique. L'adhésion du 316L à la surface des dépôts est difficile à éviter totalement, en particulier à 400°C. Cependant, la microstructure de ces dépôts permet de limiter l'adhésion en se dégradant progressivement, réduisant ainsi les risques de blocage des parties métalliques en contact.

### V.3. Conclusion

Ces tests tribologiques plan-plan réalisés en atmosphère d'argon et à 200 ou 400°C ont permis d'établir des tendances et des voies d'amélioration possibles pour la protection de pièces métalliques en contact contre une usure adhésive sévère. Les revêtements réalisés par PTA montrent dans l'ensemble une bonne cohésion structurale mais ils ne permettent pas d'empêcher efficacement l'adhésion métal-métal en surface. Les revêtements de Nucalloy 453 sont très sensibles à ce phénomène mais bénéficient d'un réserve de ductilité, comme le revêtement de référence Stellite 6, ce qui permet d'éviter des dégradations trop importantes. Les revêtements de Colmonoy 52 montrent moins d'adhésion avec le pion en 316L mais, sans réserve suffisante de ductilité, ils fissurent en profondeur face aux sollicitations imposées par le test d'usure.

La projection plasma de poudre mécano alliée de Nucalloy-Alumine a permis de mettre en évidence l'intérêt de l'ajout d'alumine dans la réduction de l'usure. L'analyse montre également qu'une répartition homogène est souhaitable pour augmenter les surfaces de contact 316L-alumine.

La coprojection plasma de Colmonoy 52 et d'alumine ont permis d'obtenir cette répartition homogène de particules d'alumine dans la matrice métallique. Les dépôts de la série 3, constitués d'une matrice métallique peu cohésive, ont été fortement dégradés par l'usure adhésive. L'intégration de l'alumine s'est révélée bénéfique pour la réduction de l'adhésion métal-métal mais au prix d'une dégradation importante des dépôts composites. Cette réduction s'est opérée par un mécanisme de transfert de particules d'alumine à la surface du pion et la formation de débris mélangés dans le contact.

La dernière série de dépôts composites (série 4) combine une bonne cohésion matricielle (lamelles métalliques étalées, porosité limitée) et une dispersion homogène de fines particules d'alumine. Ces dépôts ont montré une dégradation progressive face à l'adhésion du 316L. L'alumine permet de réduire la taille des zones dégradées car elle semble difficile à éliminer totalement. Les particules d'alumine sont alors entraînées dans le contact et peuvent aider à réduire l'usure en se fixant sur la partie contraposée. Autrement dit, la réduction de l'usure passe dans un premier temps par une dégradation du dépôt composite. Cette dégradation évite également le blocage des parties métalliques en contact.

La différence entre des inclusions d'alumine sous petite forme sphérique (dépôts réalisés par coprojection plasma) ou sous forme de gros agglomérats (poudre Nucalloy/alumine) dans la réduction de l'usure n'a pas pu être clairement établie. La cohésion limitée de la matrice de Nucalloy et les différences des comportements des deux matrices de Colmonoy et de Nucalloy n'ont pas permis d'établir la supériorité d'une morphologie ou d'une autre.

Une solution probable d'amélioration serait une couche plus importante d'alumine en surface (gradient de composition par exemple) pour diminuer l'adhésion dans le contact initial sans avoir besoin de dégrader le dépôt dans les premiers instants du frottement.





# Conclusion générale

---



## Conclusion générale

---

Cette étude s'inscrit dans le développement de la technologie des réacteurs de quatrième génération et plus particulièrement des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium. Elle est centrée sur des problématiques liées à des zones de contacts de deux matériaux métalliques. Ces zones regroupent les chandelles de sommier, l'appui du platelage sur cuve et les zones de liaison Pompe Sommier (LIPOSO). Les conditions d'opération de ces dispositifs sont très sévères et nécessitent des revêtements protecteurs anti-usure des parties métalliques en acier inoxydable. Les revêtements de superalliage base cobalt Stellite 6 (application des chandelles et appui platelage) répondent aux exigences de protection dans les conditions d'utilisation mais génèrent des déchets radioactifs à vie longue (5,27 ans), qui entraînent une contamination du circuit de refroidissement primaire de la centrale et compliquent les opérations de démantèlement. Cela réduit l'objectif de réduction de la production de déchets nucléaires, comme inscrit par Le forum Generation IV dans la feuille de route de développement de ces nouvelles centrales. Le revêtement de carbure de chrome-nickel (application des zones LIPOSO) ne présente pas de problème de contamination et a de bonnes propriétés tribologique mais présente des incertitudes quant à sa tenue dans le temps.

Une étude bibliographique sur les études menées depuis les années 60 sur des matériaux candidats potentiels au remplacement des revêtements de Stellite 6 a montré qu'il existait différentes alternatives possibles, principalement des alliages à base nickel ou base fer. Certains de ces candidats présentent des propriétés comparables et parfois supérieures au Stellite 6, du point de vue des propriétés mécaniques. Cette étude nous a conduits à sélectionner deux nuances d'alliages à base de nickel : le Nucalloy 453 et le Colmonoy 52.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux phénomènes moteurs de l'usure et du grippage sous sodium liquide et avons tenté de donner des pistes pour les atténuer.

Une idée est de limiter le contact-métal en intégrant de fines particules de céramique dans une matrice métallique à base nickel pour réduire l'adhésion métal-métal lors du frottement de deux pièces en contact. Cette idée sera le fil conducteur de nos travaux de thèse.

Finalement, nous avons brièvement dressé la liste des procédés de revêtements classiquement utilisés dans le domaine de l'énergie nucléaire pour réaliser des revêtements épais et avec un faible taux de porosité et celle de procédés potentiellement utilisables.

Les deux premières applications chandelles et appui platelage sur cuve nécessitent une liaison métallurgique substrat-dépôt qui ne peut être obtenue que par des procédés passant par la création d'un bain métallique au niveau du substrat. Nous avons donc choisi d'utiliser le procédé PTA, historiquement employé pour les réacteurs nucléaires pour élaborer des revêtements composites métal-céramiques pour ces applications.

L'application des zones LIPOSO requière un revêtement sur des structures métalliques fines sans altération des dimensions du substrat. Nous avons sélectionné la projection plasma d'arc soufflé pour garantir cette intégrité dimensionnelle et tenter de répondre au cahier des charges. Cette technique nous a en outre permis d'adopter une nouvelle approche pour la réalisation de revêtements composites métal-céramique par la co-projection de poudre métallique micrométrique et de poudres nanométriques sous forme de suspension.

Les travaux sur la réalisation de revêtements Nucalloy – Alumine par le procédé PTA n'ont pas conduit au résultat escompté à savoir une répartition homogène de l'alumine dans la matrice métallique : quelle que soit la taille ou la morphologie des particules d'alumine leur distribution au sein du dépôt de Nucalloy est inhomogène. Elle se présente sous forme d'agglomérats à la surface des cordons de rechargement et à l'interface substrat-dépôt. La quantité maximale d'alumine qui a pu être incorporée dans le mélange de poudre initial est de 5% volumique. L'addition d'alumine a cependant provoqué un raffinement de la microstructure du Nucalloy 453 et a conduit à une limitation de la ségrégation des éléments d'alliage.

L'analyse tribologique sous air des dépôts obtenus par cette technique a montré que l'ajout d'alumine dans la matrice métallique conduisait une diminution de l'usure (diminution de 30% du volume usé) sans doute à cause du raffinement de la microstructure métallique et à la probable présence d'alumine dans le contact revêtement –pièce antagoniste. Les particules d'alumine provoquent un changement des mécanismes d'usure qui passent d'une adhésion sévère à une combinaison d'usure abrasive et d'usure par tribo-oxydation. Ce résultat montre l'intérêt d'incorporer des particules d'oxydes dans le dépôt dans un environnement où elles ne peuvent se former, le sodium étant « ultra propre » soit avec un teneur en oxygène [O<sub>2</sub>] < 3 ppm. Ces tests tribologiques effectués sous air ne sont pas représentatifs des conditions d'utilisation de ces revêtements dans le réacteur refroidis par sodium : le mécanisme de tribo-oxydation interviendrait sans doute peu ou pas en conditions réelles d'où la nécessité de tester la tenue des revêtements à minima en environnement neutre.

La projection plasma de mélanges de poudre Nucalloy/alumine par mécanofusion et la coprojection plasma de poudre de Colmonoy et de suspension d'alumine ont permis l'obtention de revêtements avec des inclusions de particules d'alumine dans une matrice métallique. Les revêtements de poudre Nucalloy/Alumine présentent une structure matricielle peu cohésive du fait d'une répartition plutôt grossière des particules d'alumine sous forme de gros agglomérats et de la granulométrie de la poudre métallique de départ (50-150 µm) peu adaptée à la projection plasma. La recherche d'une répartition fine et homogène des nanoparticules d'alumine a donc guidé les études suivantes.

Celle –ci a pu être obtenue grâce à la coprojection de poudre de Colmonoy et de suspension. Cependant, la matrice métallique des premiers revêtements composites réalisés avec cette technique avaient une faible cohésion. Nous avons effectué une étude paramétrique sur les paramètres opératoires du procédé avec l'idée d'augmenter l'accélération de particules de Colmonoy pour améliorer cette cohésion. Nous nous sommes rendu compte qu'une plus forte accélération ne permettait pas d'améliorer la cohésion matricielle. Nous avons donc ensuite cherché à améliorer le traitement thermique des particules de Colmonoy en utilisant un gaz plasmagène possédant une enthalpie spécifique plus élevée et une conductivité thermique plus élevée (mélange Argon–Azote) que le gaz précédemment utilisé (Argon). Nous avons ainsi obtenu des inclusions fines d'alumine dans une matrice de Colmonoy cohésive. Les conditions opératoires ont par ailleurs permis de fondre, au moins partiellement, les particules d'alumine qui se présentent alors sous forme de lamelles incluses dans la matrice métallique. Les particules d'alumine partiellement ou totalement fondues et re-solidifiées avant leur impact ou les particules fondues mais avec une énergie cinétique trop faible pour vaincre l'énergie de tension de surface se retrouvent sous forme de petites billes. Les revêtements composites Colmonoy/ alumine ont une dureté comparable à celle du revêtement de Colmonoy pur soit autour de 700 HV0.3.

Nous avons également tenté mais sans succès d'élaborer des revêtements de Colmonoy par Cold Spray. La mesure des vitesses de particules en vol et des tests de nanoindentation pratiqués sur la poudre nous ont montré que i) la vitesse des particules étaient inférieure à la vitesse critique (723 m/s) et que ii) la dureté et le retour élastique de la poudre très important favorisaient le rebond des particules à l'impact sur le substrat.

Finalement, nous nous sommes intéressés à développer un dispositif de caractérisation tribologique des revêtements sous atmosphère neutre (Argon) et à température contrôlée (200 et 400°C) pour se rapprocher, autant que faire se peut au laboratoire, des conditions finales d'utilisation.

Ce dispositif nous a permis d'évaluer l'intérêt de l'ajout d'alumine dans les dépôts pour la réduction de l'usure et des risques de grippage.

Les tests nous ont montré que :

- les rechargements PTA montrent dans l'ensemble une bonne cohésion structurale mais ne permettent pas d'empêcher efficacement l'adhésion métal-métal.
- les revêtements réalisés par projection plasma de poudre mécano-alliée de Nucalloy-Alumine ont une meilleure tenue à l'usure adhésive : cela a mis en évidence l'intérêt de l'ajout d'alumine à condition que la répartition de celle-ci soit homogène dans la matrice métallique afin d'augmenter les surfaces de contact acier inoxydable-alumine.
- Les dépôts composites obtenus par co-projection plasma démontrent l'intérêt d'avoir simultanément une matrice métallique avec une bonne cohésion (similaire à celle du dépôt de référence sans alumine) et un taux d'alumine élevé pour réduire efficacement l'usure et le grippage. Le mécanisme de réduction de cette usure passe par une dégradation préalable du dépôt en surface qui crée des débris d'usure chargés d'alumine. Ces débris se fixent sur la surface métallique en regard et réduisent les zones de contact métal-métal. Cette dégradation est en quelque sorte « contrôlée » par la limitation de la taille des zones d'arrachement. Une réserve de l'étude concerne le comportement dans le temps des matériaux chargés en regard, comportement qui n'a pas été abordé.

L'étude a montré les améliorations potentielles en tenue à l'usure et au grippage apportées par l'ajout d'alumine dans une matrice métallique d'un alliage base nickel. Cependant, de nombreux points restent à étudier et à développer.

Tout d'abord cette amélioration de la résistance à l'usure doit être aussi établie en environnement sodium liquide. Cela permettra de vérifier et de valider les comportements observés sous atmosphère neutre d'argon, les caractérisations menées au cours de cette étude ayant seulement permis de s'approcher des conditions réelles d'utilisation des pièces revêtues. Il serait donc souhaitable de réaliser des tests de tenue à l'usure avec les moyens de caractérisation disponibles dans les centres CEA par exemple.

Des améliorations de la microstructure des dépôts pourraient également être explorées :

-Pour les dépôts PTA, des études plus poussées sur l'intégration de l'alumine pourraient être menées. Une préparation de poudre en amont (par mécanofusion par exemple) de l'alumine avec un matériau tiers pour jouer sur les densités et permettre l'intégration de cette dernière dans le bain métallique pourrait être envisagée. L'injection de l'alumine en dehors du jet plasma pour éviter la formation d'alumine fondue en surface est également un point à explorer. Enfin, un matériau de renfort différent

pourrait également être étudié et pourrai permettre une meilleur intégration dans la structure des cordons de rechargement.

- réalisation d'une couche superficielle de « rodage » plus chargée en alumine (dépôt à gradient de composition) qui permettrait de diminuer l'adhésion dans le contact initial sans amener la dégradation du dépôt dans les premiers instants du tests de frottement.

- diminution du taux de porosité des dépôts pour limiter les risques de pénétration du sodium.

Ces améliorations nécessitent le contrôle des paramètres de projection plasma et une étude corrélant ces paramètres à la microstructure du dépôt via la compréhension du rôle de chacun des paramètres sur les caractéristiques des particules à l'impact sur le substrat dépôts ont été élaborées sur des échantillons de faibles dimensions alors qu'ils devront être réalisés sur des pièces de grande dimensions et aux géométries variables. Le passage des dimensions d'un échantillon aux objets à l'échelle 1 devra certainement nécessiter des ajustements au niveau de la procédure de projection (mouvement relatif torche-pièces à recouvrir, refroidissement du substrat, etc.) et des paramètres de projection.



## Bibliographie

---

- [1] « Les générations de réacteurs nucléaires : évolutions et révolutions technologiques ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.guidenr.fr/generations-reacteurs-nucleaires.php>. [Consulté le: 10-déc-2016].
- [2] DEN, « L'énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs ? », CEA, Monographie de la DEN, 2005.
- [3] R. Vert, « Élaboration par projection plasma d'un revêtement céramique sur un substrat métallique mince et de faible rugosité : Usage d'une sous-couche d'adhérence nanostructurée », Université de Limoges, Limoges, 2011.
- [4] J.-P. Cretté, « Réacteur à neutrons rapides refroidis au sodium », *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [5] R. A. Müller et D. Smidt, « Liquid metal cooled fast breeder reactor development and its mechanical-structural requirements and problems », *Nuclear Engineering and Design* 19, p. 85-98, 1972.
- [6] « CEA - Génération 4 ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/astrid-option-quatrieme-generation.aspx>. [Consulté le: 22-juin-2016].
- [7] G. Rodriguez, « Le caloporteur sodium », *Techniques de l'ingénieur*, 2004.
- [8] « Caractéristiques physiques de l'eau (à la pression atmosphérique) ». [En ligne]. Disponible sur: [http://www.thermexcel.com/french/tables/eau\\_atm.htm](http://www.thermexcel.com/french/tables/eau_atm.htm). [Consulté le: 12-mars-2014].
- [9] « Water (data page) ». [En ligne]. Disponible sur: [http://en.wikipedia.org/wiki/Water\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Water_(data_page)). [Consulté le: 20-janv-2014].
- [10] « Stellite 6 alloy technical data sheet ». [En ligne]. Disponible sur: [www.kennametal.com/stellite](http://www.kennametal.com/stellite). [Consulté le: 20-janv-2014].
- [11] E. Wild, K. J. Mack, et M. Gegenheimer, *Liquid metal tribology in fast breeder reactors*, Kernforschungszentrum Karlsruhe G.M.B.H. (Germany, F.R.), vol. KfK 3738. 1984.
- [12] H. Balleret, « Les superalliages de cobalt : métallurgie, caractéristiques et applications ». Superalliages et techniques de rechargement pour outillages de forge à chaud, 1995.
- [13] L. Iordache, « Analyse tribo-métallurgique des rechargements base cobalt par fusion soudage d'outillages à chaud », Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2006.
- [14] P. Revel, « Etude du comportement et de l'endommagement d'un superalliage base cobalt soumis à la fatigue thermique », Thèse de doctorat, Université de technologie de Compiègne, 1991.
- [15] H. Ocken, « The galling wear resistance of new iron-base hardfacing alloys : a comparison with established cobalt- and nickel-base alloys », *Surface and Coating Technology* 76-77, p. 456-461, 1995.
- [16] D. H. E. Persson, S. Jacobson, et S. Hogmark, « Effect of temperature on friction and galling of laserprocessed Norem 02 and Stellite 21 », *Wear* 255, p. 498-503, 2003.
- [17] B. V. Cockeram, R. F. Buck, et W. L. Wilson, « Laboratory galling tests of several commercial cobalt-free weld hardfacing alloys », *Surface and Coating Technology* 94-95, p. 495-500, 1997.
- [18] F. Balbaud *et al.*, « La corrosion des matériaux dans les réacteurs à métaux liquides », CEA Saclay, Monographie de la DEN, 2010.

- [19] J. R. Weeks et H. S. Isaacs, « Proceeding of the chemical aspects of corrosion and mass transfer in liquid sodium », *Metallurgical and Petroleum Engineers*, New York, United States, 1973.
- [20] H. U. Borgstedt et C. K. Mathews, *Applied chemistry of the Alkali Metals*. 1987.
- [21] H. R. Konvicka et N. F. Schwarz, « Corrosion of Fe-Cr-Ni base alloys with various Ni contents in high temperature sodium », *Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges.m.b.H.*, Vienne, Autriche.
- [22] J. R. Weeks et H. S. Isaacs, « Corrosion and deposition of steels and nickel-base alloys in liquid sodium », *Metallurgy and Materials Science Division*, New York, United States, 1971.
- [23] M. Roy, « Mécanisme de dissolution des aciers austénitiques dans l'eutectique plomb-bismuth à 500°C », Thèse de doctorat, Université de technologie de Compiègne, 2012.
- [24] K. Fukushima et H. Endo, « Electronic structure calculation studies on corrosion of stainless steel in liquid metal », *Japanese Journal of Applied Physics* 33, p. 2613-2618, 1994.
- [25] J. H. Stang, E. M. Simons, J. A. DeMastry, et J. M. Genco, « Compatibility of liquid and vapour alkali metals with constructions materials », *Public release*, 1966.
- [26] B. A. Nevzorov, « Corrosion of structural materials in sodium », Moscou, 1968.
- [27] S. Chander, C. Meikandamurthy, et R. D. Kale, « Experimental study of self-welding of materials in high temperature liquid sodium », *Wear* 162-164, p. 458-465, 1993.
- [28] J. Y. Chang, P. N. Flagella, et S. L. Schrock, « Self-welding evaluation of type 304 and A285 stainless steel in the temperature range 800°-1140°F in flowing sodium », *Ninth Annual International Metallographic Convention of the International Metallographic Society*, Seattle, Washington, 1976.
- [29] H. Kumar, V. Ramakrishnan, C. Meikandamurthy, R. Vijayashree, et A. K. Bhaduri, « In-sodium self-welding susceptibility evaluation of chromium-plated 2.25Cr-1Mo steel Inconel 82 weld metal », *Internationnal Journal Nuclear Energy Science and Technology, Vol. 3*, 2007.
- [30] W. H. Roberts, « Tribology in nuclear power generation », *Tribology international*, 1981.
- [31] E. Yoshida, Y. Hirakawa, et I. Nihei, « In-sodium tribological study on cobalt-free hard facing materials for contact and sliding parts of FBR components », *Proc. Conf. on Liquid Metal Technology*, Avignon, p. 502-1-502-10, 1988.
- [32] N. Yokota et S. Shimoyashiki, « Characteristics of self-welding of structural materials in liquid sodium », *Liquid metal engineering and technology*, London, 1984.
- [33] R. N. Johnson, « Coatings for fast breeder reactor components », *Thin solid Films* 118, p. 31-47, 1984.
- [34] C. Lemaignan, « Matériaux pour le nucléaire », *Techniques de l'ingénieur*, 2010.
- [35] R. N. Johnson, « Tribological coatings for liquid metal and irradiation environments », *Journal of Materials dor Energy Systems* 8, No 1, p. 27-37, 1986.
- [36] « Cadmium et bore : deux absorbeurs de neutrons ». [En ligne]. Disponible sur: [www.laradioactivité.com/fr/site/pages/Absorbeurs\\_Neutrons.htm](http://www.laradioactivité.com/fr/site/pages/Absorbeurs_Neutrons.htm). [Consulté le: 12-sept-2014].
- [37] E. I. Landerman, « Evaluation of Low-Cobalt Alloys for Hardfacing Applications in Nuclear Components », Westinghouse Electric Corporation, Pittsburg, Pennsylvania, 1984.
- [38] V. de Tran, « Contribution au remplacement des revêtements durs par traitement de surface non conventionnel dans les réacteurs à neutrons rapides », Ecole Centrale Paris, 2014.

- [39] D. G. Farwick et R. N. Johnson, « Wear and Corrosion Performance of Metallurgical Coatings in Sodium », *Thin Solid Films* 73, p. 145-153, 1980.
- [40] L. Cachon, J. Denape, F. Sudreau, et L. Lelait, « Tribological qualification of cobalt-free coatings for pressurized water reactor primary-circuit gate valve applications. », *Surface and Coating Technology* 85, p. 163-169, 1996.
- [41] A. K. Bhaduri, R. Indira, S. K. Albert, B. P. S. Rao, S. C. Jain, et S. Asokkumar, « Selection of hardfacing material for components of the Indian Prototype Fast Breeder Reactor », *Journal of Nuclear Materials* 334, p. 109-114, 2004.
- [42] G. Beaurin, « Simulation et étude expérimentale des contraintes résiduelles dans les dépôts durs Norem des matériels de robinetterie », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2012.
- [43] « SURFATEC ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.surfatec.org/procedes/a-detonation>. [Consulté le: 06-juin-2016].
- [44] P. Fauchais, J. Heberlein, et M. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*, Springer. 2014.
- [45] *ASM Handbook*, Robert C. Tucker, Jr., vol. 5A : Thermal Spray Technology. .
- [46] C. M. Kay et J. Karthikeyan, *High Pressure Cold Spray: Principles and Applications*, ASM International. .
- [47] « Advanced Coating - Projection à Froid », *Advanced Coating*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.advanced-coating.com/projection-froid.htm>. [Consulté le: 06-juin-2016].
- [48] F. Raletz, « Contribution au développement d'un procédé de projection dynamique à froid (P.D.F.) pour la réalisation de dépôts de nickel », Université de Limoges, Limoges, 2005.
- [49] P. Fauchais, « Plasmas thermiques aux puissances inférieures à 400 kW : applications », *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
- [50] A. Ravaux, « Réalisation et étude de dépôts composites multi-échelle élaborés par projection plasma pour des applications tribologiques à hautes températures », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2014.
- [51] « Procédés de projection thermique à la torche à plasma d'arc soufflé à l'atmosphère ou sous atmosphère inerte ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.unilim.fr/spcts/APS-IPS-Atmospheric-Plasma.html>. [Consulté le: 12-déc-2014].
- [52] G. Darut, « Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2010.
- [53] C. Delbos, J. Fazilleau, et V. Rat, « Improved Plasma Spray Torch Stability Through Multi-Electrode Design », *Plasma Chem. Plasma Process* 26, p. 393-414, 2006.
- [54] J. Schein, J. Zierhut, M. Dzulko, G. Forster, et K. D. Landes, « Improved Plasma Spray Torch Stability Through Multi-Electrode Design », *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 47, n° 7, p. 498-504, nov. 2007.
- [55] R. Molz, R. McCullough, et D. Hawley, « Development of Process Maps for Coating Evaluation for High Velocity Plasma », *Therm. Spray 2007 Glob. Coat. Solut.*, p. 688-693, 2007.
- [56] J. Jung, A. Reck, et R. Ziegler, « The compatibility of alumina ceramics with liquid sodium », *Journal of Nuclear Materials* 119, p. 339-350, 1983.

- [57] G. A. Whitlow, R. L. Miller, W. L. Wilson, et T. A. Galioto, « Observations on the in-sodium corrosion and tribology of aluminide coatings on Inconel 718 », *Westinghouse Electric Corporation*.
- [58] Y. Depierre, S. Albaladejo, P. Latge, et J. Raffailhac, « Résistance à l'usure et à la corrosion dans le sodium liquide de revêtements d'aluminiures sur aciers inoxydables austénitiques », *Materials Science and Engineering* 88, p. 287-293, 1987.
- [59] T. Furukawa, S. Kato, et E. Yoshida, « Compatibility of FBR materials with sodium », *J. Nucl. Mater.* 392, p. 249-254, 2009.
- [60] A. Ramirez Jaramillo, « Diseño y construcción de un Reactor de Mecanofusion Semicontinuo para producir polvos compositos », Tesis en Tecnologia Avanzada, Centro De Investigacion E Innovacion Tecnologica, Mexico, 2010.
- [61] P. Peyre et V. Vignal, « Traitement de surface par laser et tenue à la corrosion aqueuse », *Tech. Ing.*, 2012.
- [62] C. Limmaneevichitr et S. Kou, « Visualization of Marangoni Convection in Simulated Weld Pools », *American Welding Society, welding research supplement*. [En ligne]. Disponible sur: [https://app.aws.org/wj/supplement/WJ\\_2000\\_08\\_s231.pdf](https://app.aws.org/wj/supplement/WJ_2000_08_s231.pdf).
- [63] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*, CRC Press, Boca Raton. 2010.
- [64] D. Luo, « Selection of coatings for tribological applications », Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2009.
- [65] P. Kapsa et M. Cartier, « Usure des contacts mécaniques Problématique et définitions », *Tech. Ing.*, vol. Frottement et usure, 2001.
- [66] M. Cartier et P. Kapsa, « Usure des contacts mécaniques Manifestations de l'usure », *Tech. Ing.*, vol. Frottement et Usure, 2001.
- [67] H. Ageorges et P. Fauchais, « Plasma spraying of stainless-steel particles coated with an alumina shell », *Thin Solid Films* 370, p. 213-222, 2000.
- [68] R. ETCHART-SALAS, « Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension : approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts », Thèse de doctorat : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges, 2007.
- [69] V. DEBOUT, « Contribution à l'étude des propriétés optiques de dépôts plasma de zirconie yttrée : influences de leurs caractéristiques microstructurales et physico-chimiques », Thèse de doctorat : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges, 2007.
- [70] « Données Colmonoy 52 », *Matweb*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=0ff854a92b0546e3933ba6f0016a9737&ckck=1>. [Consulté le: 04-juin-2016].
- [71] O. Tingaud *et al.*, « Suspension Plasma Spraying of Zirconia Coatings: Process and Coating Structure ». [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00262292>. [Consulté le: 09-mai-2016].
- [72] E. Rabinowitz, « Stick and Slip », 1956. [En ligne]. Disponible sur: <http://www3.geosc.psu.edu/courses/Geosc508/Rabinowicz1956SciAm.pdf>.
- [73] S. Janisson, « Etude des jets de plasma et du traitement des particules en projection plasma avec mélanges ternaires de gaz en atmosphère et température contrôlées », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1999.

- [74] W. Wolentarski, « Material coating by the detonation gun process », *Proceeding of the Eleventh Turbomachinery Symposium*. [En ligne]. Disponible sur:  
<http://turbolab.tamu.edu/proc/turboproc/T11/T11207-210.pdf>.



# Annexes

---



## ANNEXES

### Annexe 1 : Schémas de dissolution préférentielle du nickel et du chrome dans le sodium liquide.

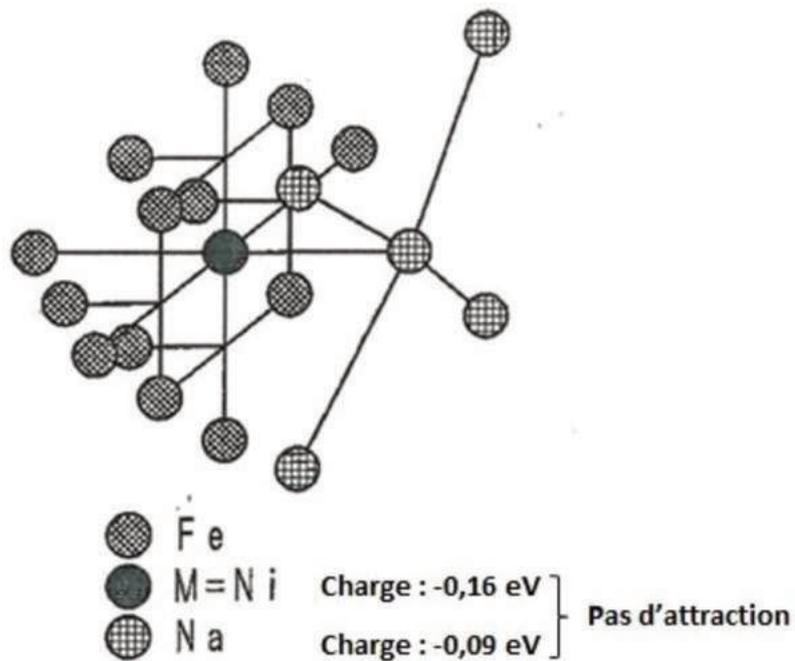


Figure A1- 1 : Schéma d'attaque du nickel dans un réseau cubique de fer par du sodium liquide sans la présence d'oxygène [24].

Dans ce premier cas sans la présence d'oxygène, les charges associées à chaque atome de nickel et de sodium sont négatives. Il n'y a donc pas d'attraction entre les deux atomes.



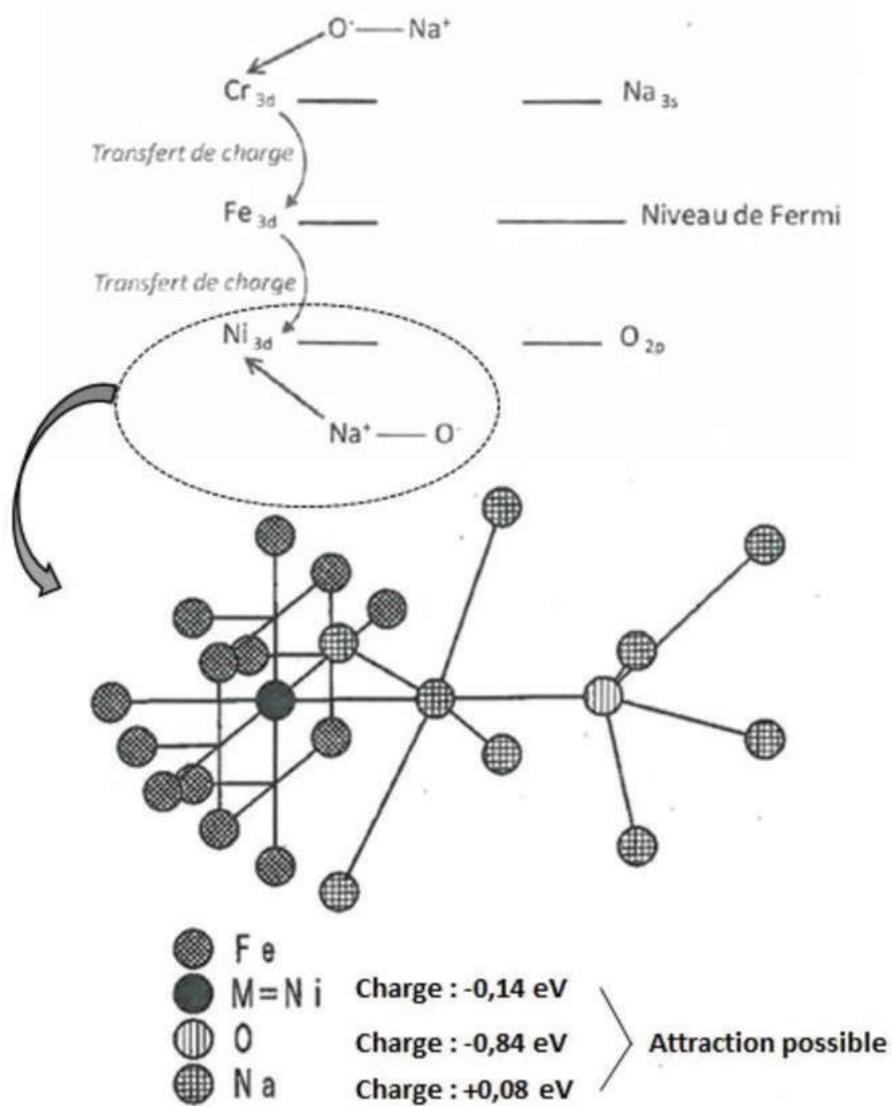


Figure A1- 2 : Schéma d'attaque du nickel dans un réseau cubique de fer par du sodium liquide en présence d'oxygène [24].

Dans le second cas, un transfert de charge s'opère dans le sodium grâce à la présence d'oxygène permettant l'attraction des particules de nickel par rapport au fer (même chose côté chrome par l'oxygène).



## Annexe 2 : Choix des matériaux CES - diagrammes d'Ashby.

### Liste des matériaux répondants aux conditions fixées dans CES :

**Iridium**, commercial purity, hard, min 99.9%

Iron-base-superalloy, Cr-Ni alloy, **A-286**, solution treated & aged

Nickel-beryllium alloy, **Alloy 440**, hard

Nickel-beryllium alloy, **Alloy M 220C**, cast, annealed (aged)

Nickel-chromium alloy, **INCONEL 706**, wrought, solution treated

Nickel-chromium alloy, **INCONEL 718**, wrought, solution treated

Nickel-chromium alloy, **INCONEL 718**, wrought, solution treated & aged

Nickel-copper alloy, **MONEL 400**, hard (spring temper)

Nickel-copper alloy, **MONEL 400**, spring temper, wire

Nickel-Cu-Al-Ti alloy, **MONEL 502**, age-hardened

Nickel-Cu-Al-Ti alloy, **MONEL K-500**, age-hardened

Nickel-Fe-Cr alloy, **D-979**, bar

Nickel-Fe-Cr alloy, **UDIMET 630**, bar

**Platinum-iridium alloy**, hard, 30%Ir

Stainless steel, austenitic, **AISI 301**, wrought, full hard



Diagrammes d'Ashby :

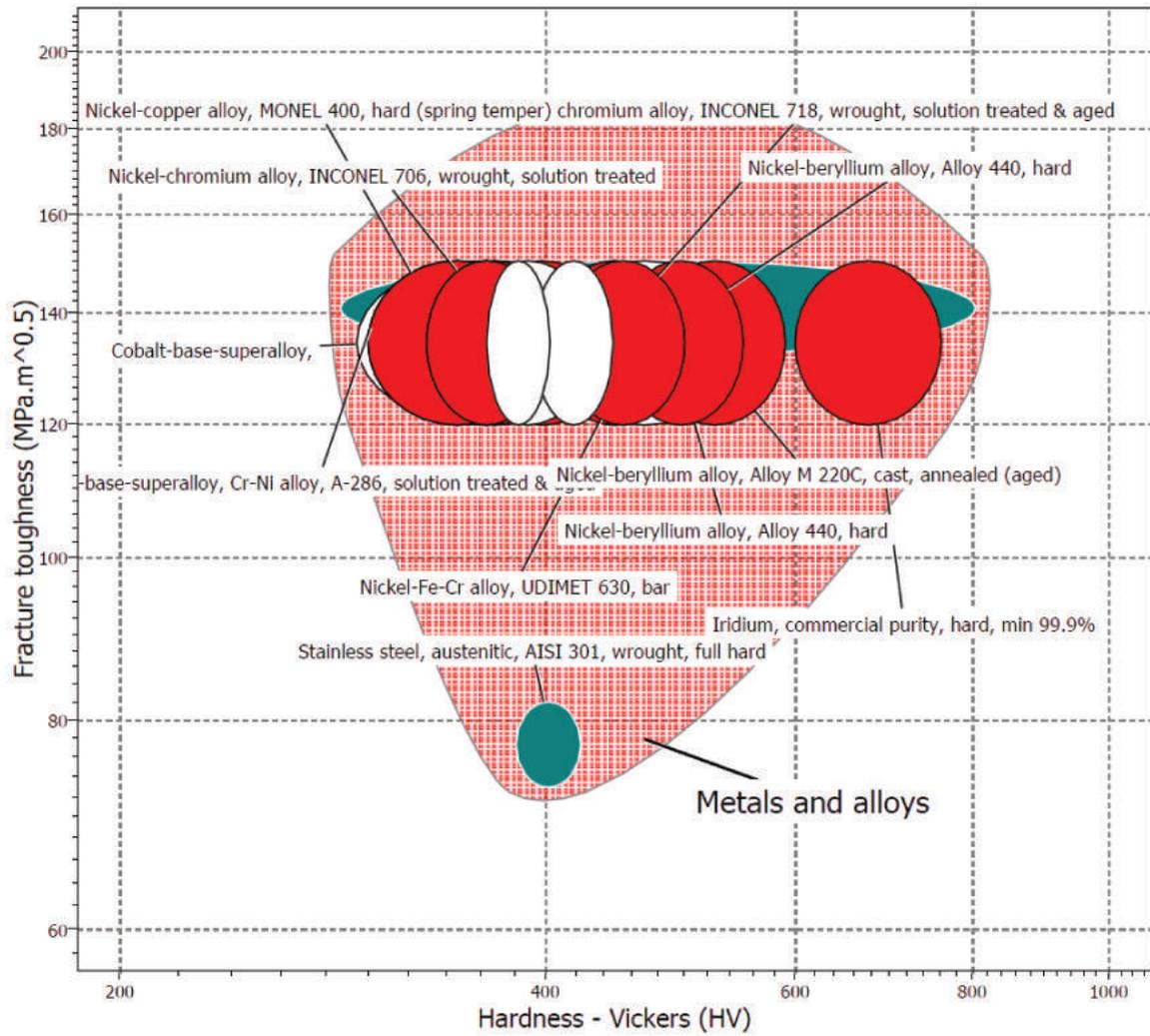


Figure A2- 1 : Ténacité en fonction de la dureté Vickers.

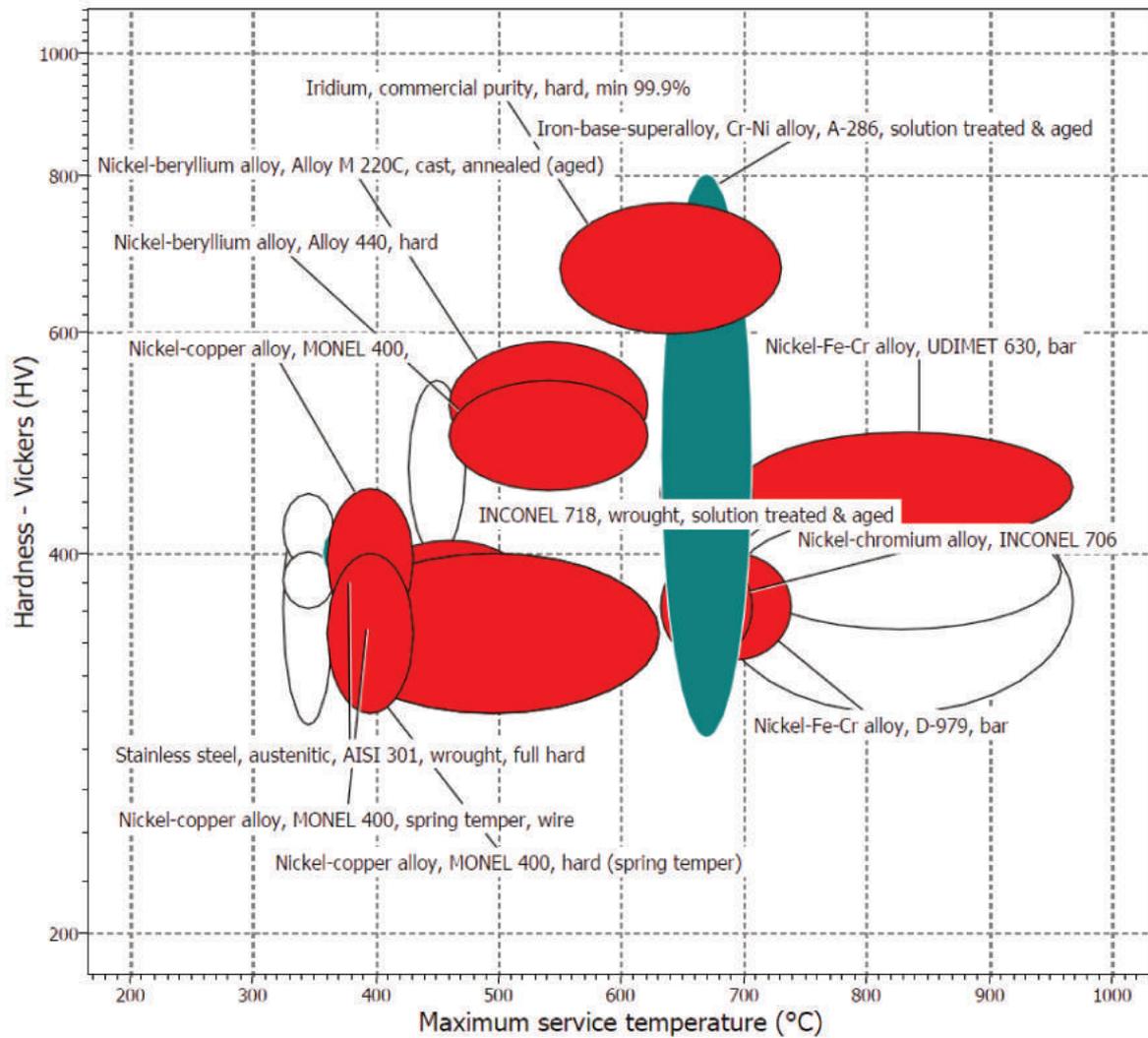


Figure A2-2 : Dureté Vickers en fonction de la température maximale de service.

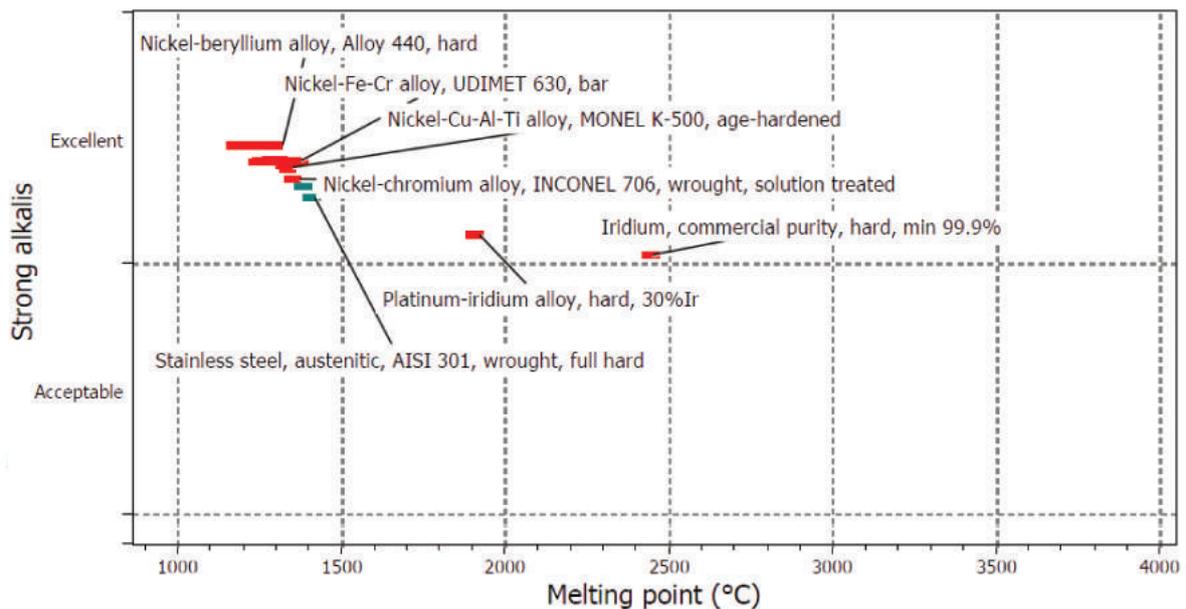


Figure A2-3 : Résistance aux attaques alcalines fortes en fonction du point de fusion.

### Annexe 3 : Paramètres variables de rechargement PTA.

Pièce	Cordon	Poudre	V soudage (mm/s)	I arc transféré (A)	U (V)	T substrat (°C)	Débit de poudre (g/min)							
<b>N1</b>	1	Nucalloy 453	6	95	27,1	350	24							
	2		6	95	27,1	350	24							
	3		6	95	26,8	350	24							
	4		6	95	27,3	350	24							
<b>N2</b>	1		6	95	27,7	350	24							
	2		6	95	27,6	350	24							
	3		6	95	27,6	350	24							
	4		6	95	27,4	350	24							
<b>N3</b>	1		Nucalloy 453 +20%vol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Micro	4,5	125 à 118	32	380	22,6						
	2			4,5	115	33,6	380	22,6						
	3			4,5	120	29,4	370	22,6						
	4			5	120	28,9	380	20,7						
<b>N8</b>	1	Nucalloy 453 +2%vol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Micro	6	95	29,5	350	24,4							
	2		6	95	29,5	350	24,4							
	3		6	95	29,5	350	24,4							
<b>N9</b>	1		6	105	29,5	350	24,4							
	2		6	105	29,5	350	24,4							
	3		6	105	29,5	350	24,4							
<b>N10</b>	1		Nucalloy 453 +10% vol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Micro	6	95	29,4	350	25,2						
	2			6	120	29,5	350	25,2						
	3			6	120	29,4	350	25,2						
<b>N11</b>	1	Nucalloy 453 +2%vol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nano	6	95	29,4	350	21,8							
	2		6	95	29,4	350	22,2							
	3		6	110	30,8	350	22,2							
<b>N12</b>	1		6	110	30,8	350	22,2							
	2		6	103	30,4	350	22,2							
	3		6	103	30,4	350	22,2							
<b>N13</b>	1		6	130	32,5	350	22,2							
	2		6	135	32,5	350	23,6							
	3		6	135	32,5	350	23,6							
<b>N14</b> + <b>N15</b>	1 2 3		Stellites 6	8	130	30	350	27.3						
<b>N16</b> + <b>N17</b>	1								Nucalloy 453 +5%vol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nano	6	95	31,5	350	22
	2													
	3													

#### Annexe 4 : Paramètres de projection plasma.

Pièce	Gaz plasma (L/min)	I (A)	T° préchauffe (°C)	T° moyenne (°C)	Enthalpie spécifique Plasma (Mj/kg)	Débit poudre (g/min)	Débit suspension (g/min) – charge suspension (% mass)	Distance de tir (mm)-diamètre injecteur (µm)
PI_02	50 Ar	450	200	215	15,4	42,2	-	100 – 1.8
PI_03	70 Ar	450	220	180	13,2	42,2	-	100 – 1.8
PI_04	90 Ar	450	220	205	11,4	42,2	-	100 – 1.8
PI_10-11	70 Ar	450	250	250	13,7	40,8	-	70 – 1.5
PI_12-13	70 Ar	450	250	300	13,7	40,8	24 – 10	70 – 1.5
PI_14-15	70 Ar	450	250	350	13,5	20,8	24 – 10	70 – 1.5
PI_16-17	70 Ar	450	250	355	13,8	20,8	29,5 – 20	70 – 1.5
PI_19	50 Ar	450	250	250	15,9	40,3	-	70 – 1.8
PI_20	50 Ar	450	250	230	15,7	40,3	24 – 10	70 – 1.8
PI_22	50 Ar	450	250	280	15,7	30-40	29,5 – 20	70 – 1.8
PI_23	50 Ar	450	250	270	16,6	24,7	29,5 – 20	70 – 1.8
PI_26	50 Ar, 10 N <sub>2</sub>	450	250	210	24,9	45	-	100 – 1.8
PI_28	50 Ar, 10 N <sub>2</sub>	450	250	210	24,9	45	29,5 – 20	100 – 1.8
PI_33	50 Ar, 10 N <sub>2</sub>	450	200	220	24,9	21	29,5 - 20	100 – 1.8
PI_36 (F4)	45 Ar, 15 H <sub>2</sub>	650	250	320	30,9	25	-	- 1.8

## Annexe 5 : Calcul du degré de difficulté de fusion d'un matériau (DDF)

Le degré de difficulté d'un matériau à être fondu apporte une valeur comparative qui donne un ordre d'idée de l'énergie à fournir par le gaz plasmagène pour fondre ce matériau. Ceci permet par la suite d'ajuster les conditions de projection en fonction de la nature du matériau. Pour quantifier cette difficulté d'un matériau à être fondu (DDF), une relation semi-empirique est couramment utilisée. Son expression est la suivante [73] :

$$DDF = \frac{mc_p \times (T_f - T_0) + mL_f}{\sqrt{\rho}} \quad (9)$$

Avec

$m$  : masse du matériau considéré (kg)

$C_p$  : chaleur spécifique du matériau à sa température de fusion (J/kg.K)

$T_f$  : température de fusion du matériau (K)

$T_0$  : température initiale prise égale à 300K

$L_f$  : chaleur latente de fusion (J/kg)

$\rho$  : densité du matériau (kg/m<sup>3</sup>)

- La quantité d'énergie nécessaire pour amener des particules de poudre à leur température de fusion ( $mc_p \times (T_f - T_0)$ ) et pour réaliser la fusion ( $mL_f$ ). Plus cette quantité est élevée, plus l'apport d'énergie par le plasma devra être important [73].
- Et le temps de séjour de ces particules. Ce temps est lié, en effet, à la densité ( $\rho$ ) du matériau puisqu'une poudre de plus faible densité aura une accélération plus élevée et un temps de séjours moins long dans le trajet de plasma et par conséquent un traitement thermique moins efficace [73].

Adapter l'enthalpie, la conductivité du gaz d'une part et la longueur du jet, la viscosité du gaz et la vitesse d'écoulement d'autre part à la difficulté de fondre les particules de matériau choisi sont donc requis pour un bon traitement thermique.

Les valeurs du tableau suivant sont calculées pour une température initiale de 300K pour 1kg de matière.



Tableau 44 : Degré de difficulté de fusion de différents matériaux.

Matériau	$T_f$ (K)	Densité ( $\text{kg/m}^3$ )	$C_p$ (j/kg.K)	$L_f$ (J/kg)	DDF ( $\text{J.m}^{3/2}/\text{kg}^{1/2}$ )
Zn	692,53	7140	426,67	112000	3308
W	3695	19300	165,35	284500	6089
Cu	1357,52	8960	438,08	208700	7099
<b>Colmonoy 52</b>	1343	8240	460	244000	7973
<b>316L</b>	1618	8000	500	286287	10569
TaC	4153	13900	313,17	184000	11795
Ni	1728	8900	576,78	298000	11889
Co	1768	8860	682,32	275000	13563
Mo	2896	10100	578,98	290000	17841
Cr	2180	7150	693,99	404000	20208
Al	933,32	2700	1042,42	397000	20346
ZrO2	2983	5600	606,74	769000	32030
Cr2O3	2606	5210	860,96	855260	39355
Al2O3	2327	3900	1235,04	1089215	57528
B4C	2723	2520	968	1867000	83914



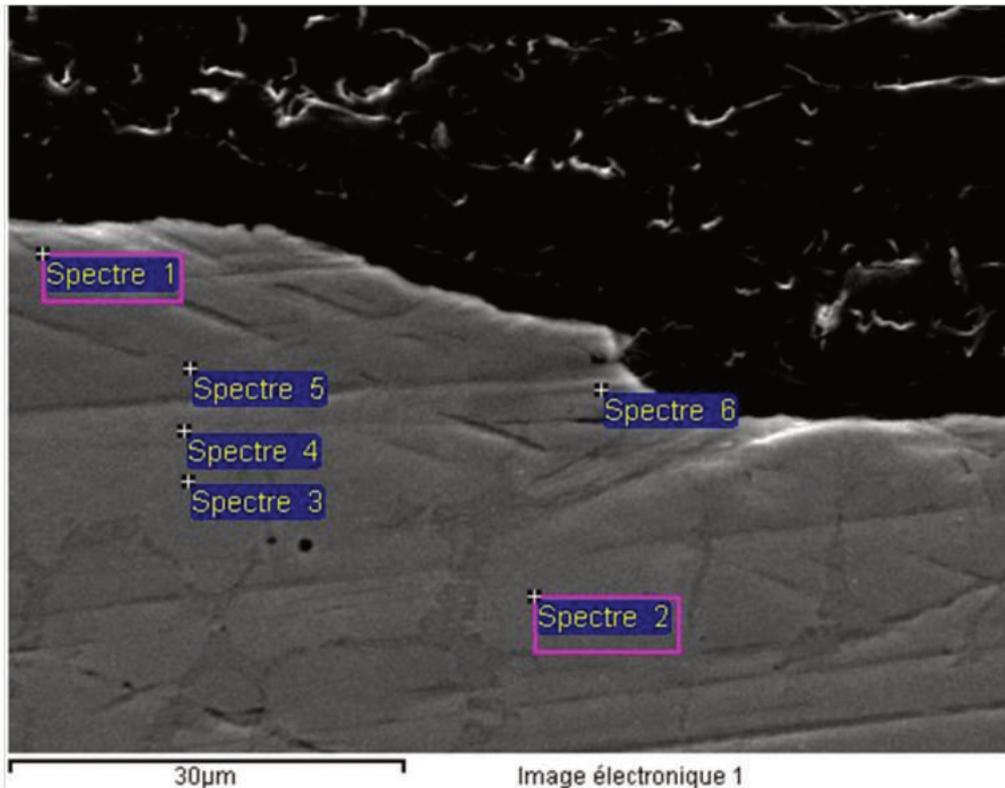
Annexe 6 : Caractéristiques principales d'un dépôt de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> – Ni par D-Gun [74].

<b>Désignation commerciale</b>	LC-1C
<b>Composition nominale (% massique)</b>	80Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , 16Ni, 4Cr
<b>Adhérence (ASTM C633-69 – MPa)</b>	> 69 MPa
<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>	483
<b>Module d'élasticité (GPa)</b>	124
<b>Porosité apparente (%volumique)</b>	≤1
<b>Dureté Vickers (HV0.3)</b>	775
<b>Température maximale de service (°C)</b>	760
<b>Épaisseur du dépôt (µm)</b>	300-500



## Annexe 7 : Pointés de composition des dépôts PTA

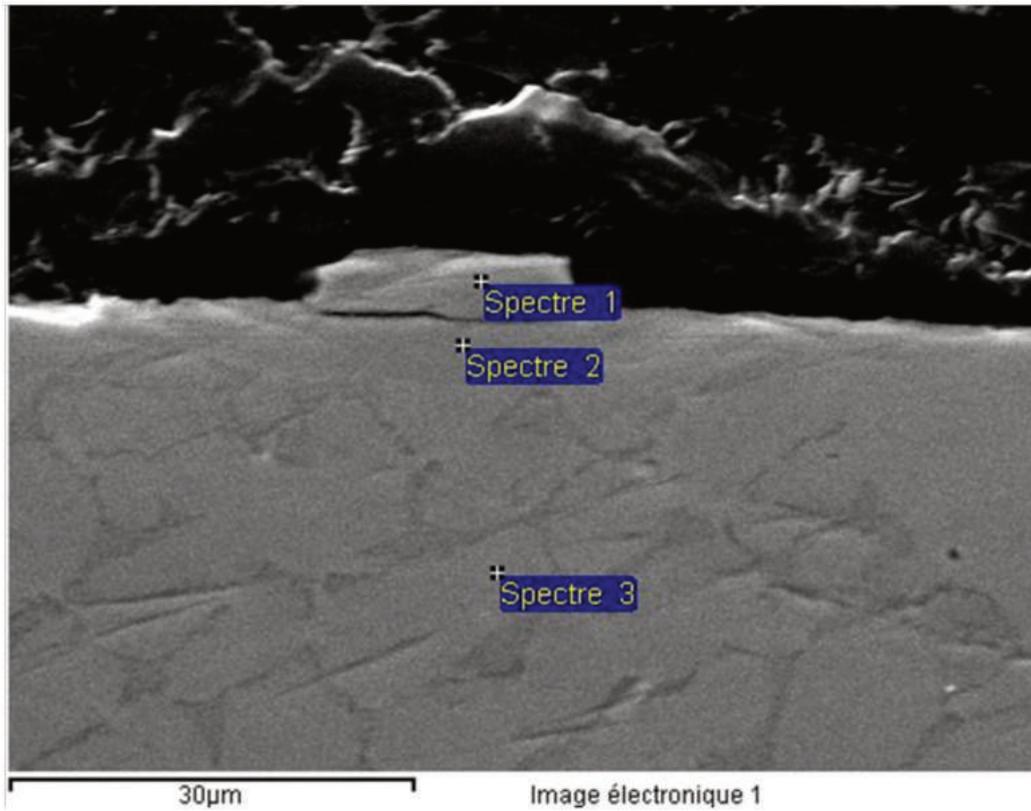
### Stellite 6 à 200°C



Spectre	% Mass C	% Mass Si	% Mass Cr	% Mass Mn	% Mass Fe	% Mass Co	% Mass Ni	% Mass Mo	% Mass Total
Spectre 1	2.05	0.26	16.63	2.27	67.02		9.90	1.87	100.00
Spectre 2	2.19	1.06	24.21	0.93	16.53	55.07			100.00
Spectre 3	2.06	1.17	22.32	1.02	17.47	55.97			100.00
Spectre 4	1.89	1.30	25.06	1.10	21.12	49.53			100.00
Spectre 5	2.24	0.38	17.23	1.86	68.38		9.93		100.00
Spectre 6	1.96	0.40	16.86	2.07	66.37	1.99	10.35		100.00

L'observation en coupe ne permet pas d'identifier clairement la limite entre le 316L étalé et la surface du dépôt de Stellite 6. Les pointés EDS de composition permettent ici de déterminer où se situe la jonction entre les deux matériaux : Les spectres 1, 5 et 6 sont situés dans l'acier 316L et les spectres 2 et 3 dans le dépôt de Stellite 6. Le spectre 4 est situé dans le dépôt très près de l'interface car sa composition est légèrement enrichie en Fer provenant du 316L.

## Stellite 6 à 400°C

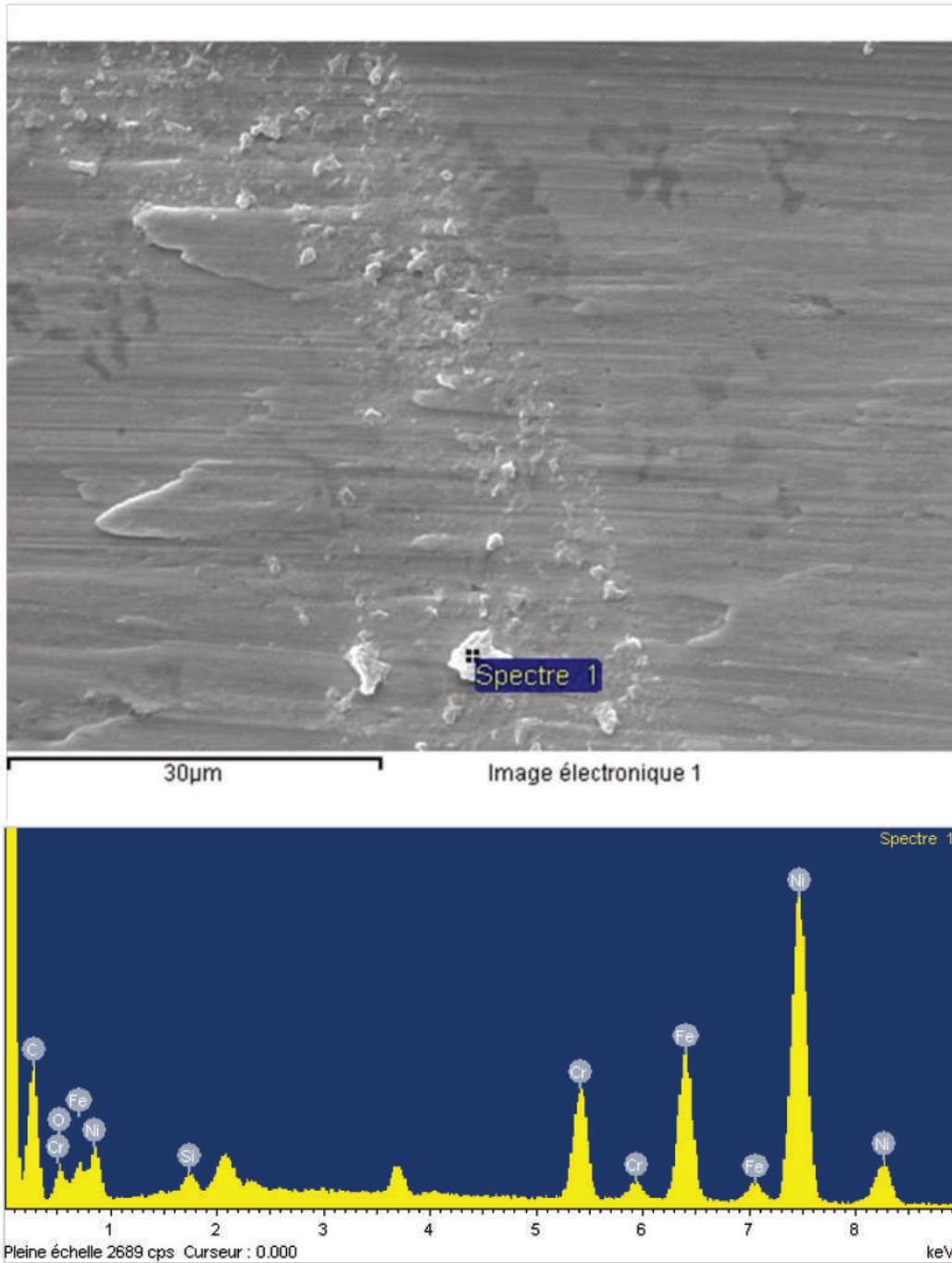


Spectre	% Mass C	% Mass Si	% Mass Cr	% Mass Mn	% Mass Fe	% Mass Co	% Mass Ni	% Mass Total
Spectre 1			17.33	2.21	70.31		10.14	100.00
Spectre 2	2.26	0.39	17.35	2.15	67.48		10.37	100.00
Spectre 3		1.08	25.07		14.37	59.47		100.00

Le spectre 2, représentatif de l'acier 316L, est sous la surface de départ du dépôt. Il s'agit d'une zone d'arrachement de dépôt comblée par de l'acier étalé après la dégradation. Les spectres 1 et 3 indiquent la composition du 316L et du dépôt respectivement.

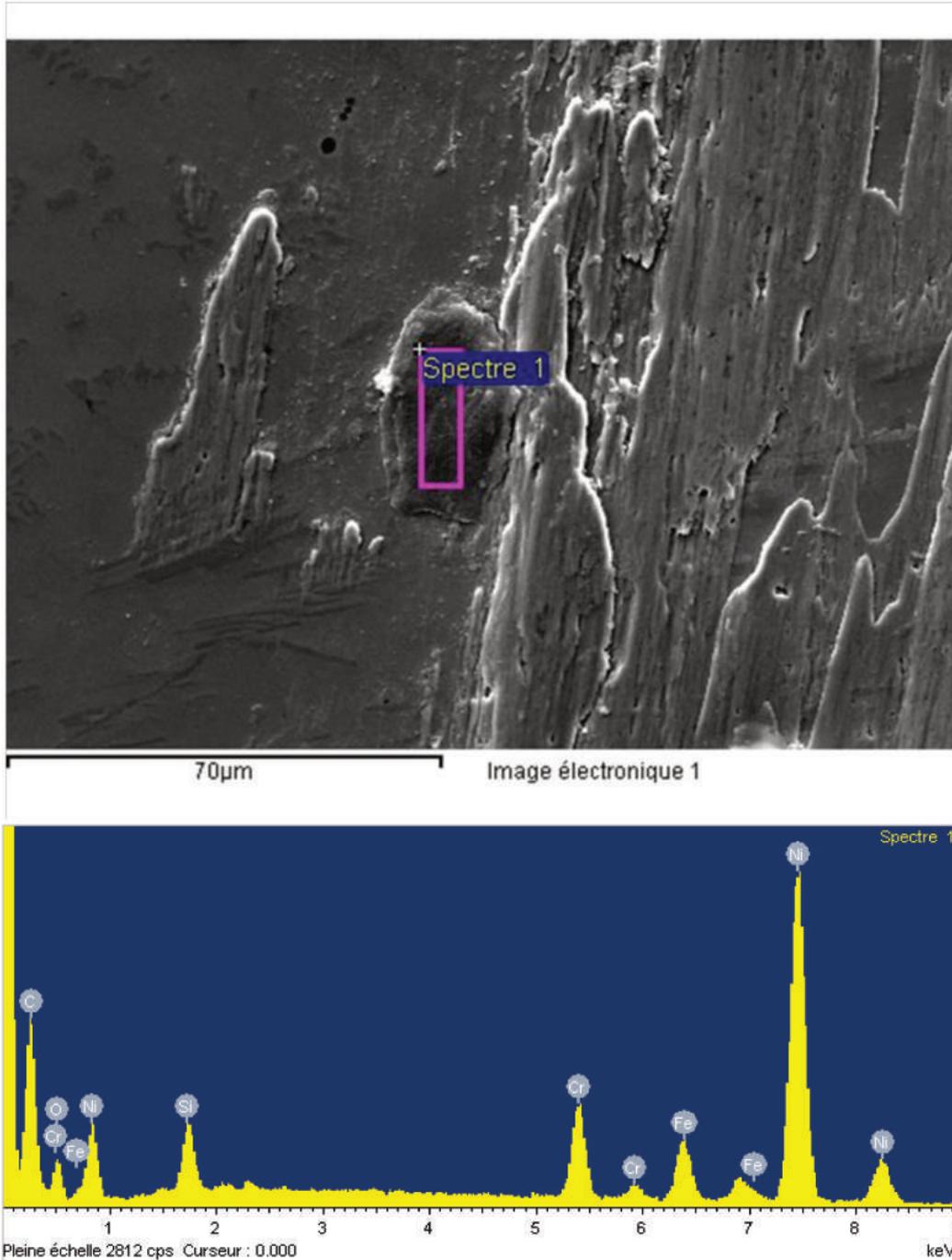


## Colmonoy à 400°C



Le spectre 1 indique la présence de débris d'usure provenant du dépôt de Colmonoy 52 et illustre la dégradation du dépôt.

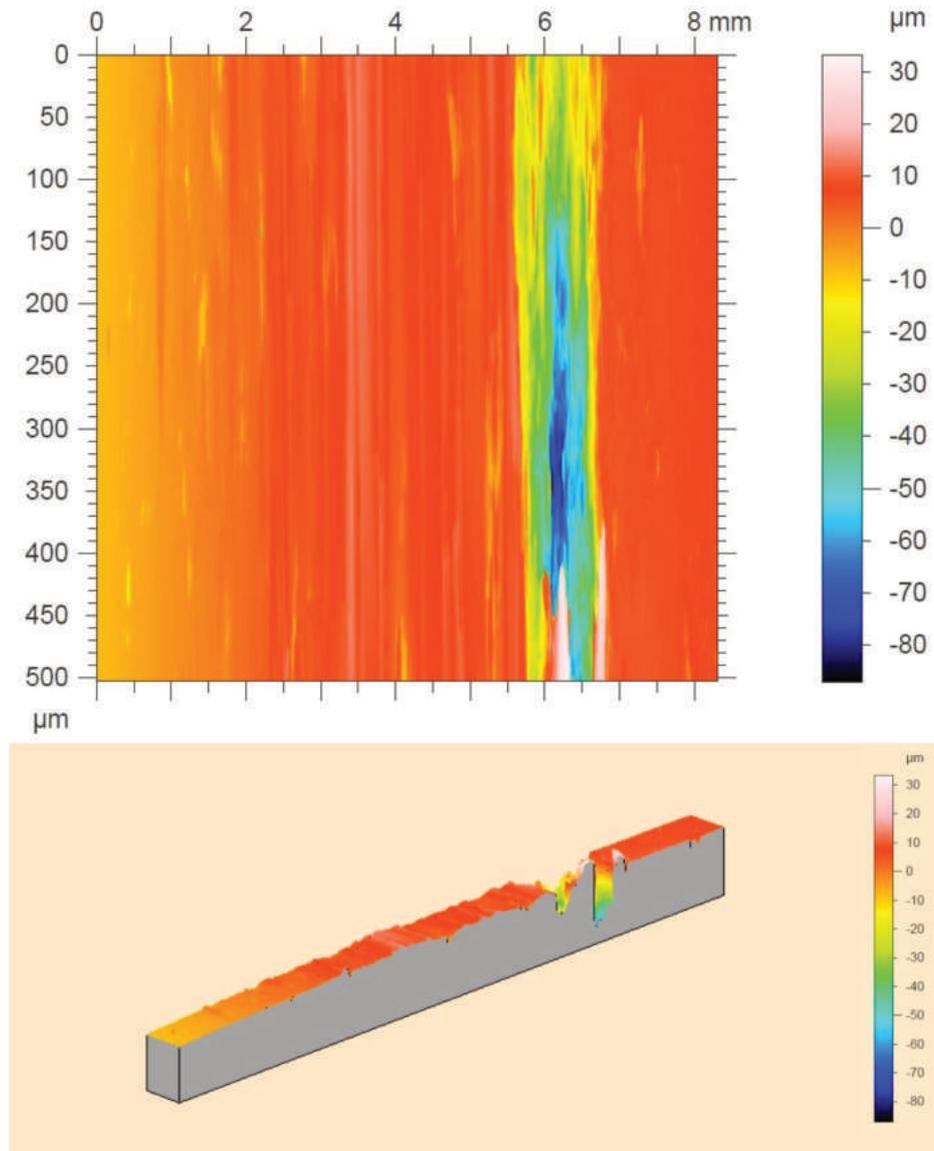
## Nucalloy 453 à 400 °C



Le spectre 1 permet d'identifier clairement la présence d'une partie du dépôt arraché et repoussé en bord de sillon d'usure.

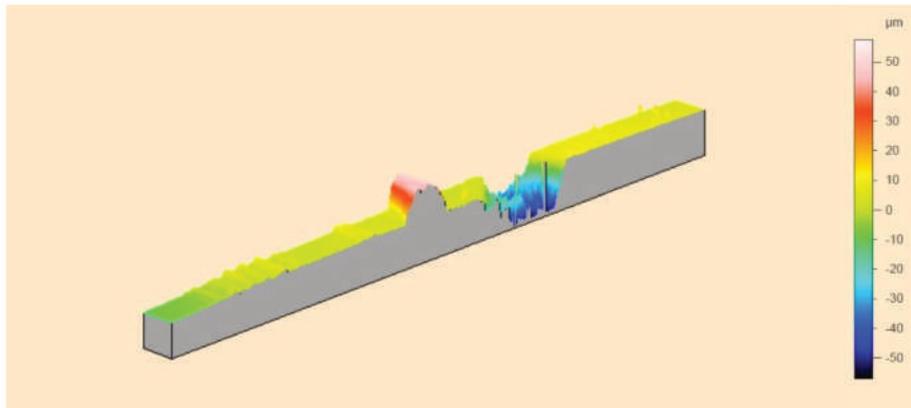
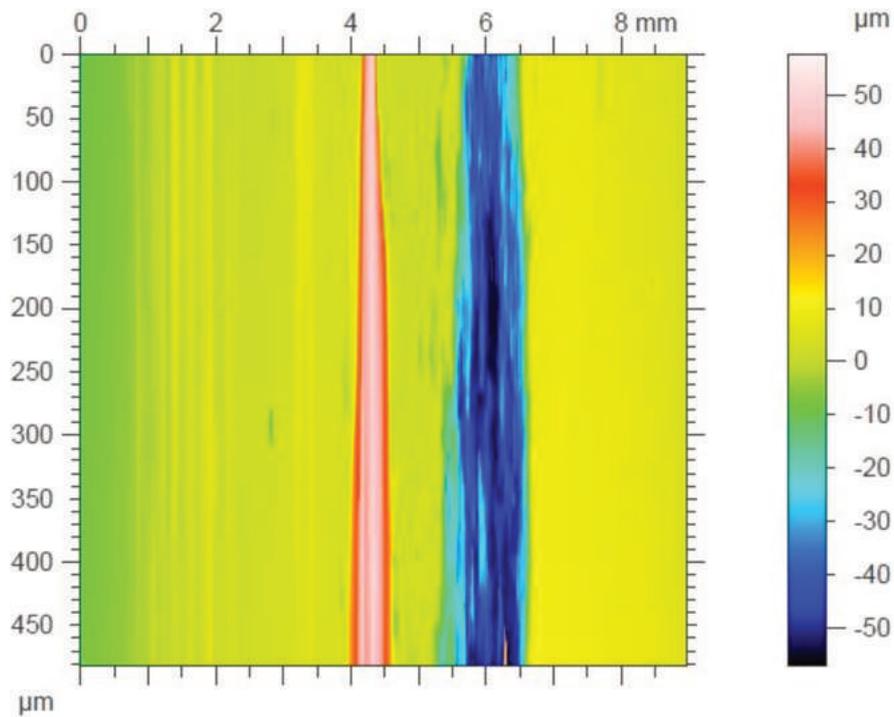
## Annexe 8 : Données profilométriques

### PI\_22 à 200°C



Le profil présenté montre la présence d'une zone détériorée dans le dépôt en bord externe de la trace d'usure. Cette zone n'est pas représentative de l'ensemble de la trace d'usure. Sa largeur est limitée (environ 700  $\mu\text{m}$ ) mais avec des différences de hauteurs importantes ( $S_z$  local = 117  $\mu\text{m}$  ; profondeur max = 85  $\mu\text{m}$ ).

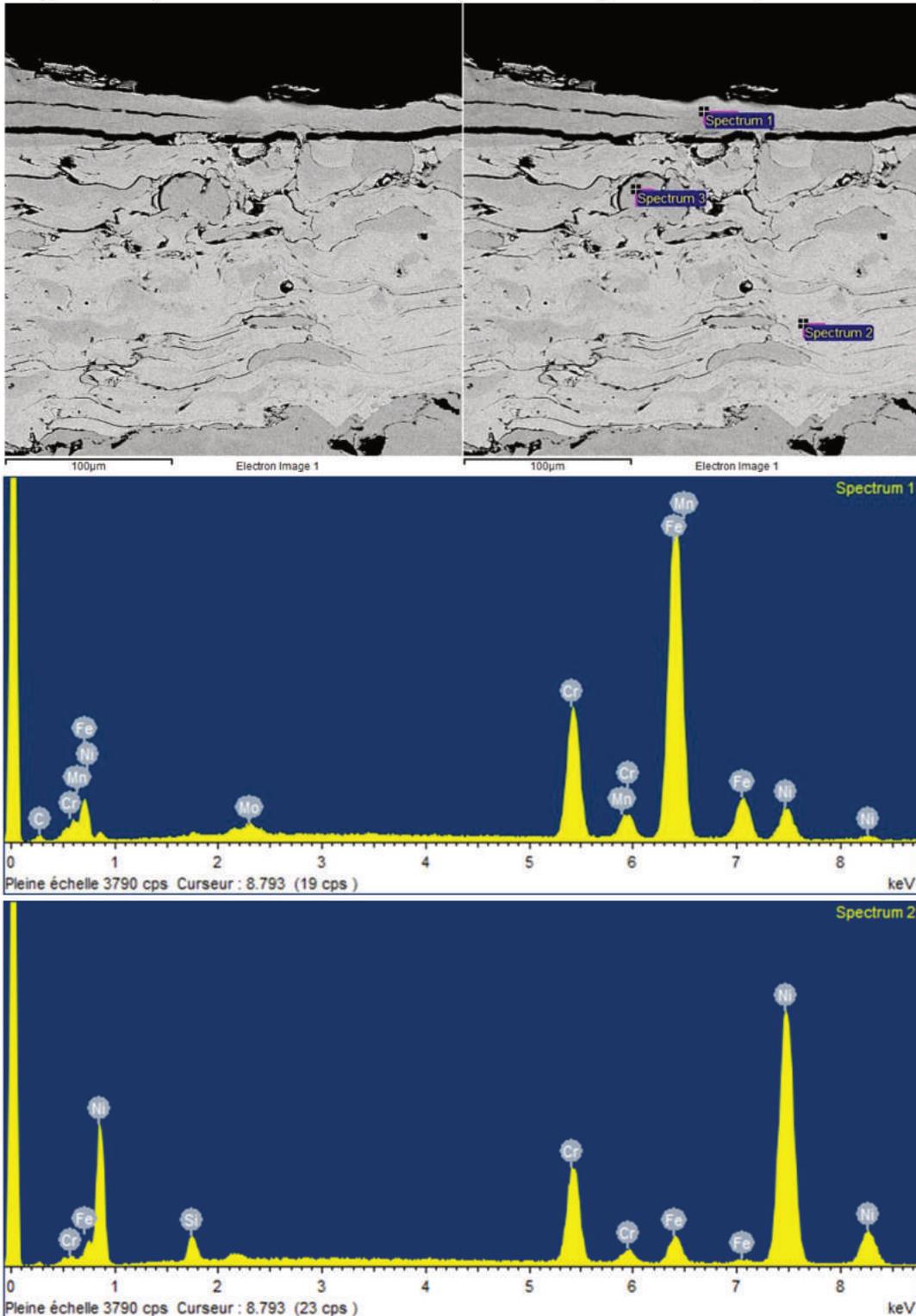
### PI\_26 à 400°C



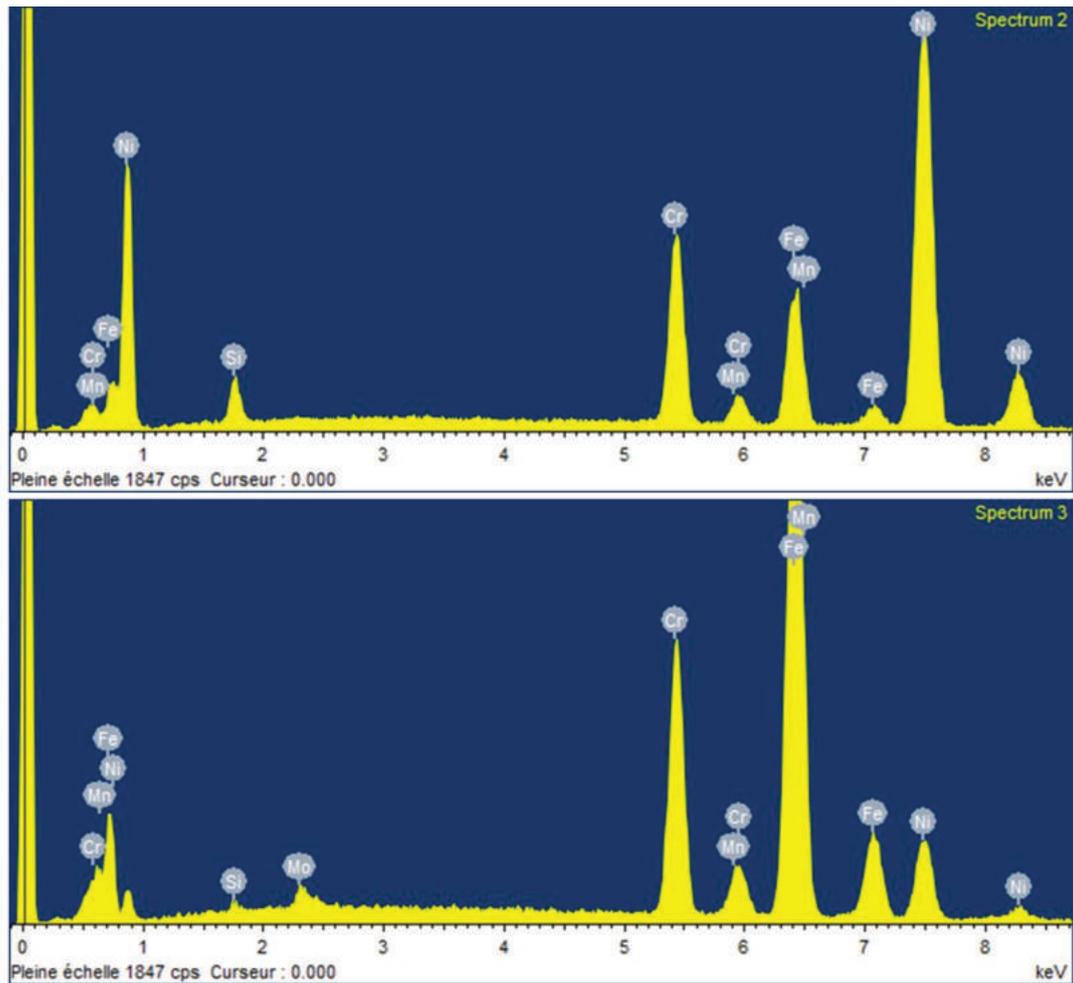
Le profil présenté montre la présence d'une zone détériorée dans le dépôt en bord externe de la trace d'usure. Cette zone n'est pas représentative de l'ensemble de la trace d'usure. Sa largeur est limitée (environ 800 μm) mais avec des différences de hauteurs importantes ( $S_z$  local = 117 μm ; profondeur max = 55 μm).

## Annexe 9 : Analyses X des surfaces usées

### PI\_19 en coupe – différenciation entre dépôt et beurrage d'acier inoxydable

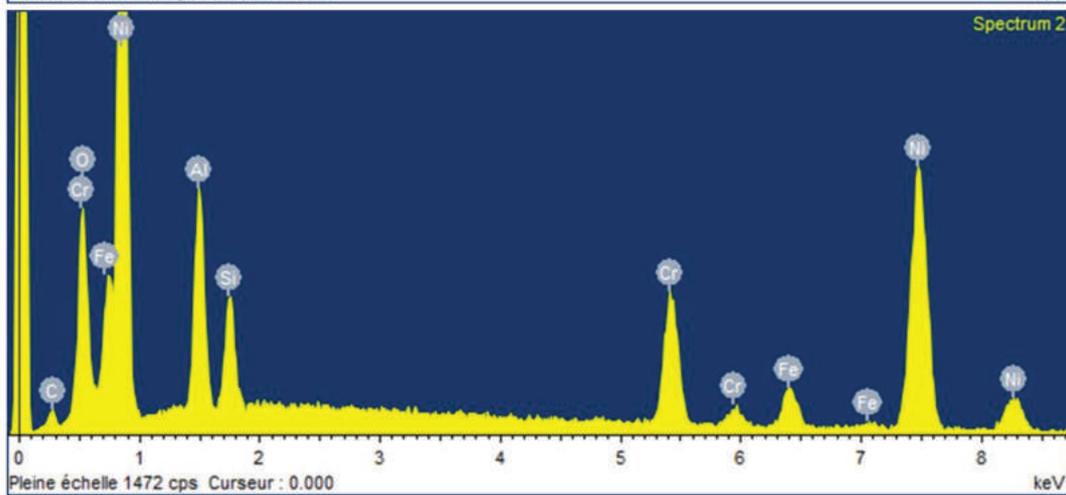
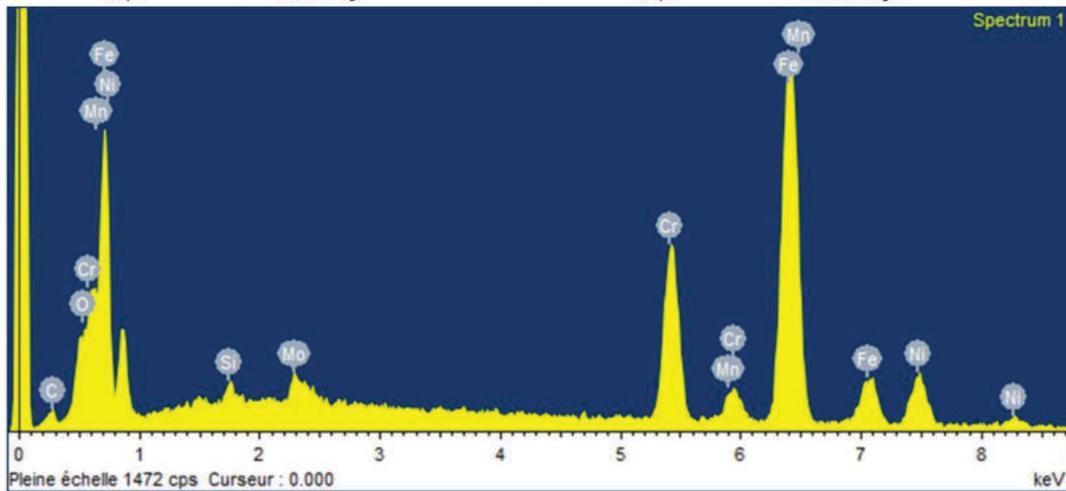
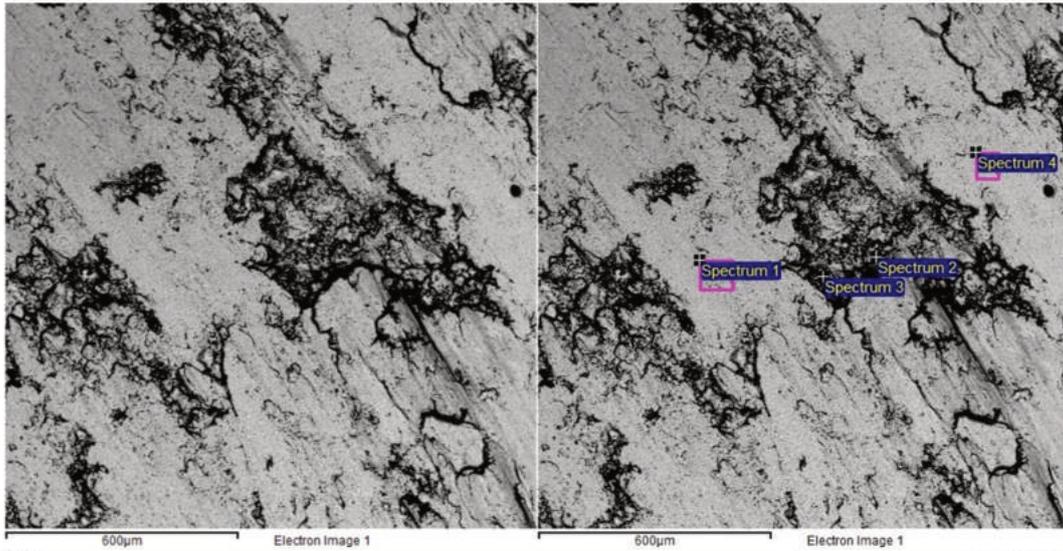


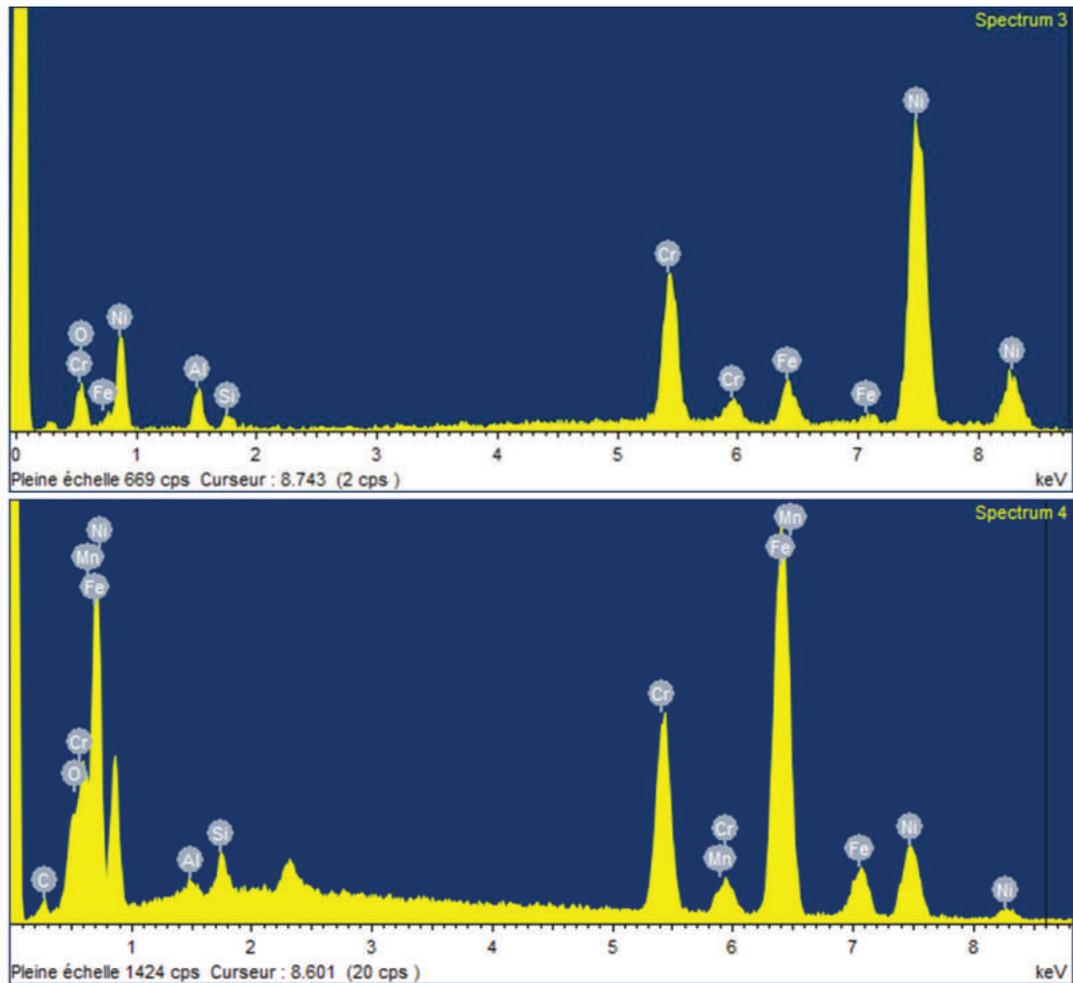




Le spectre 2 confirme la présence d'une partie du dépôt arraché et adhérent à la surface du pion d'acier. Les spectres 1 et 3 sont dans l'acier 316L.

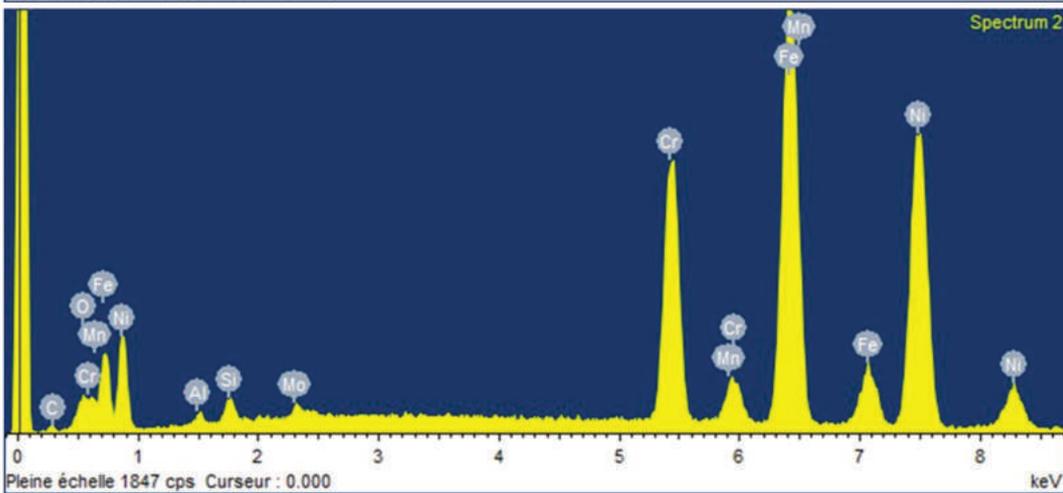
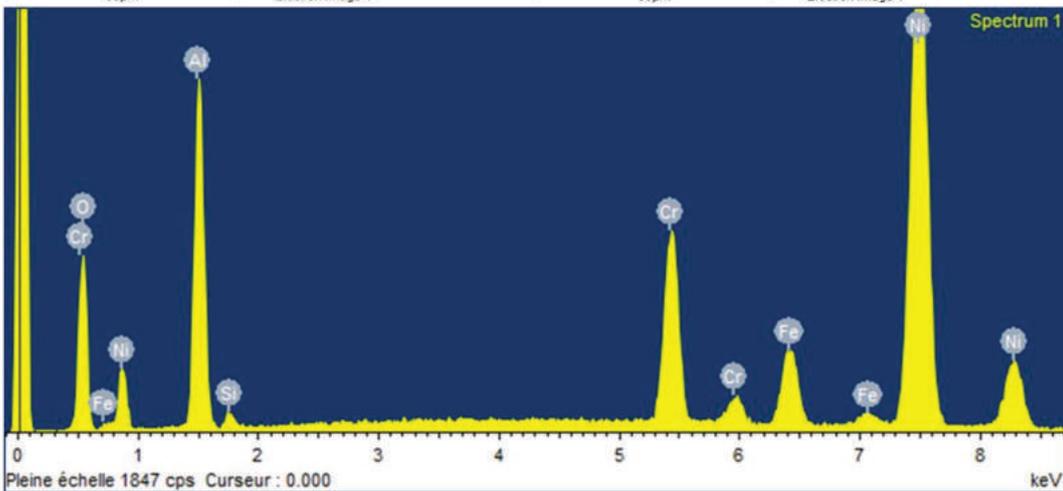
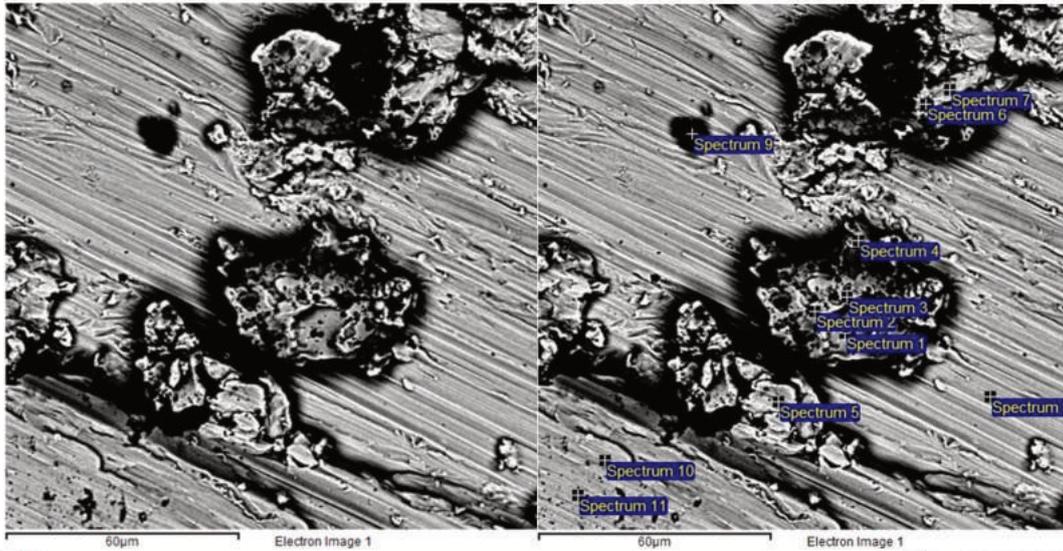
PI\_22 surface usée – zones d'arrachement plus petites que pour PI\_19

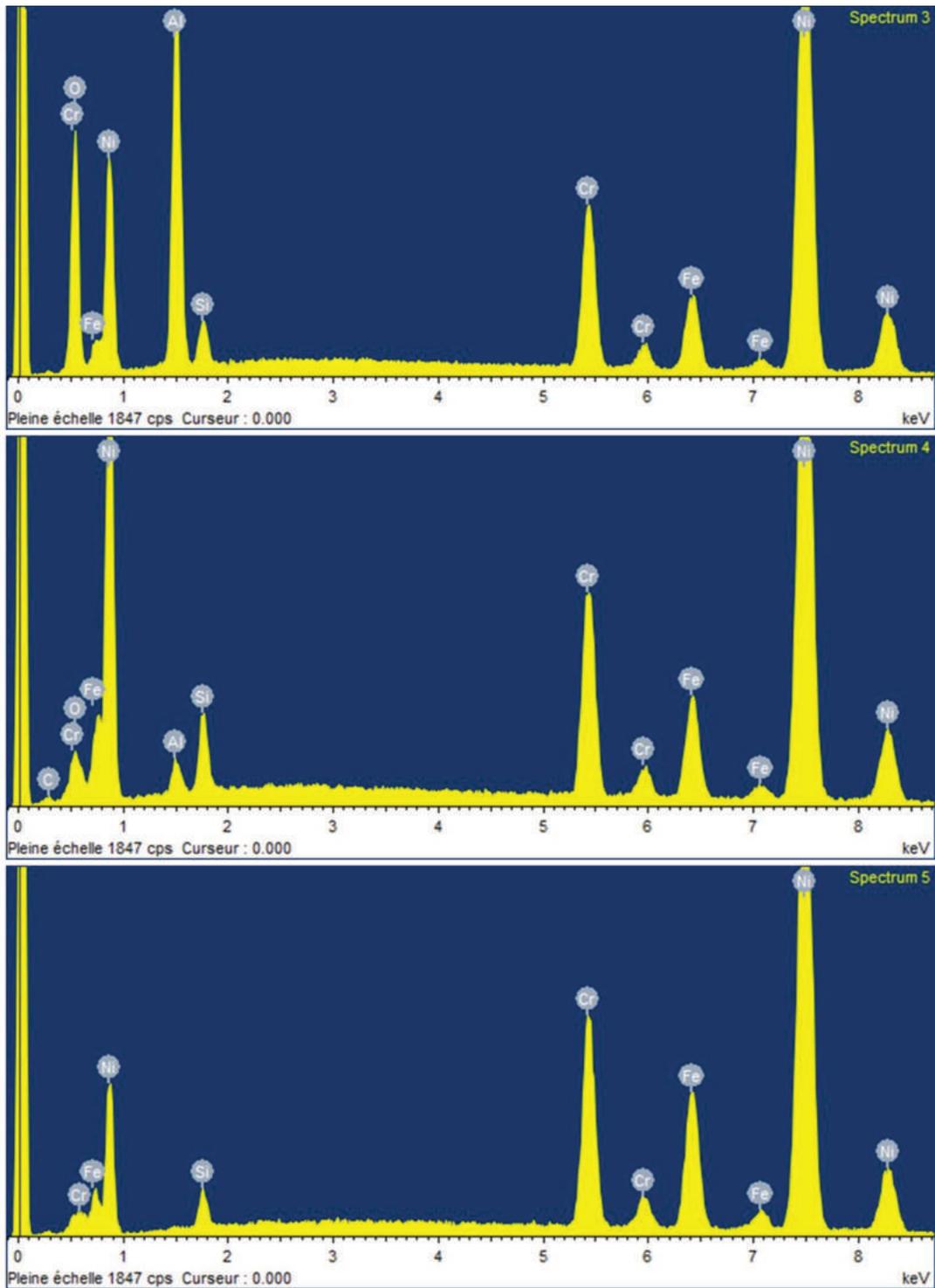


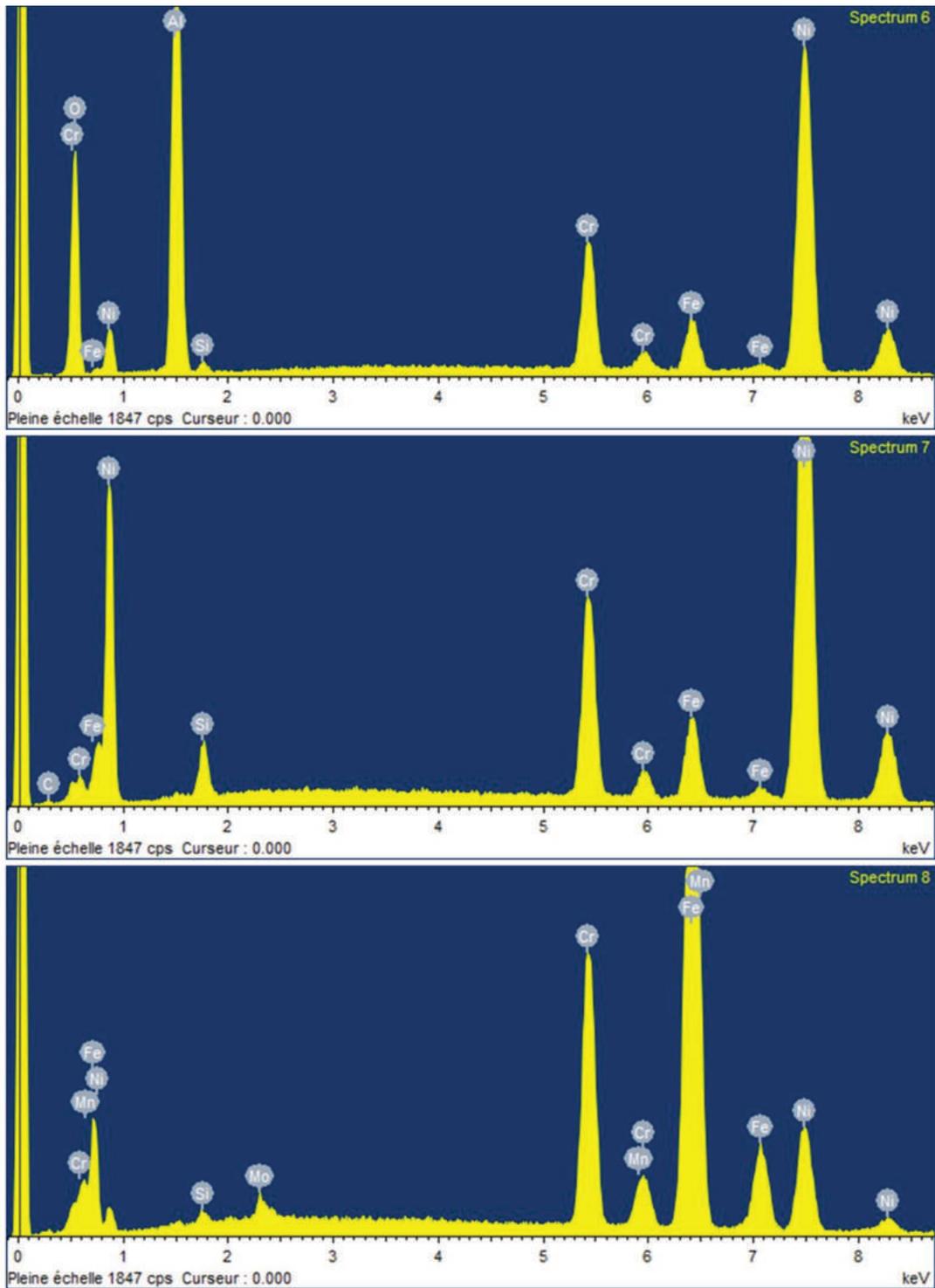


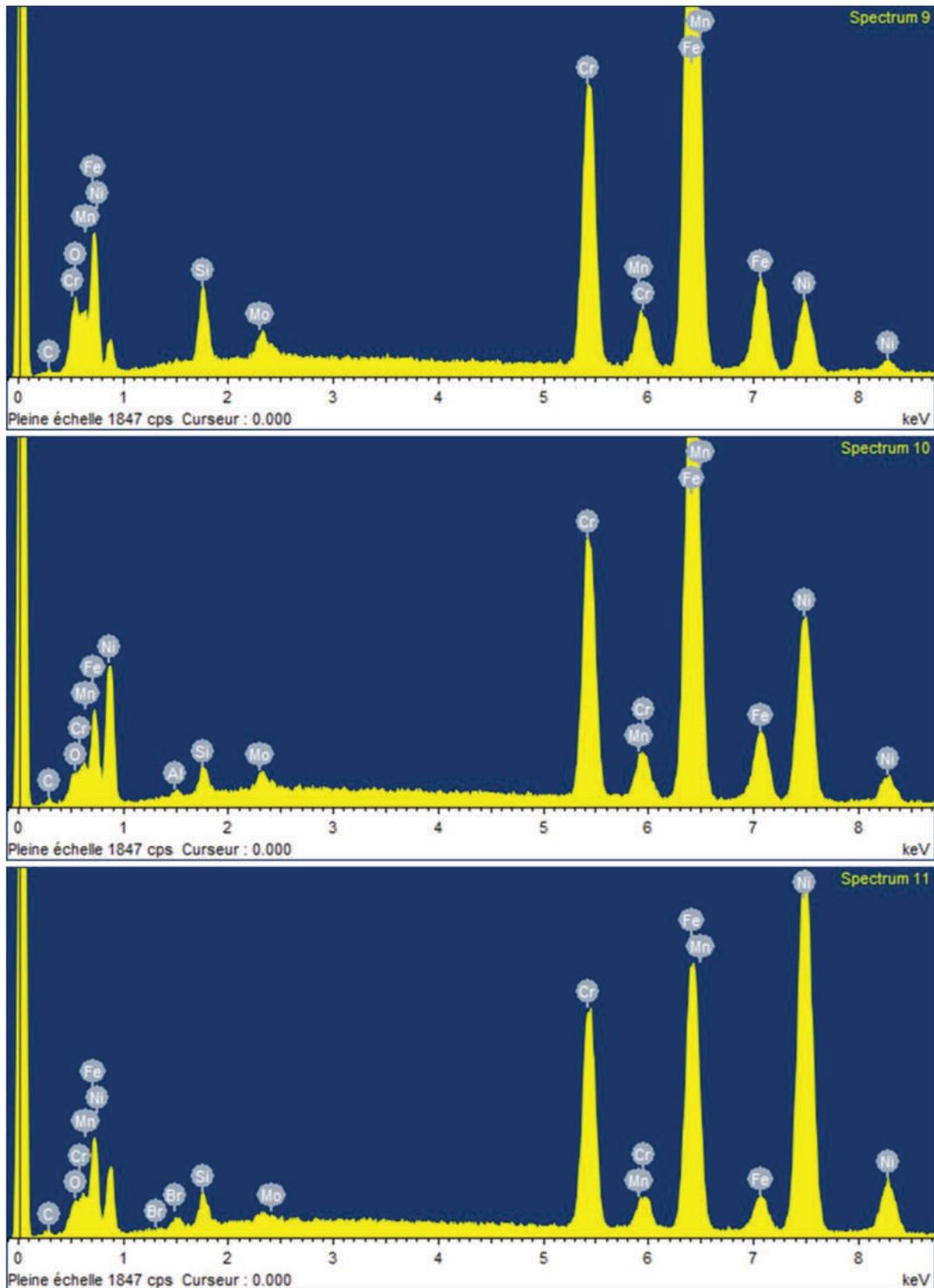
Les spectres 1 et 4 indiquent la présence de zones d'étalement d'acier 316L entrecoupées par des zones d'arrachement de dépôt (spectres 2 et 3) laissant apparaître la microstructure du dépôt.

Pion 3 (PI\_22) – surface du pion avec débris de petites tailles mixés



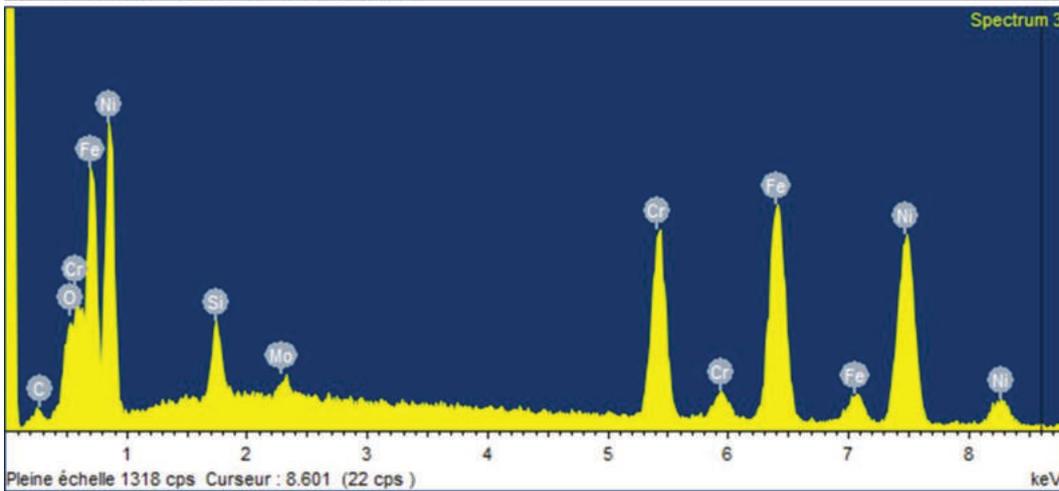
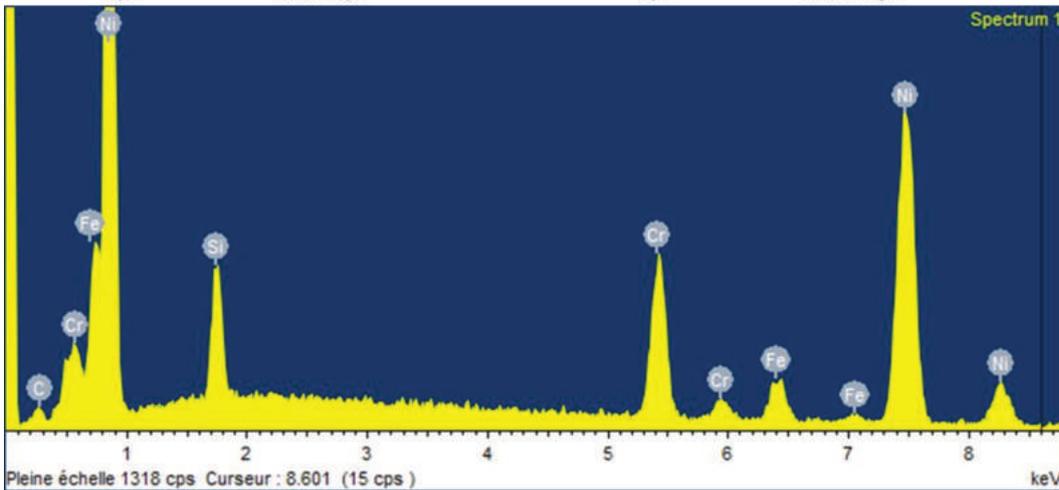
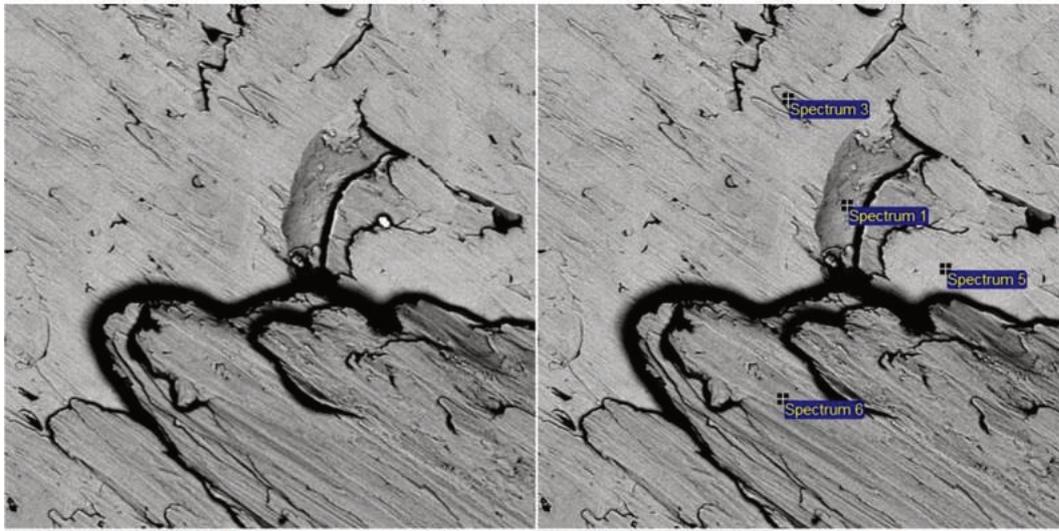


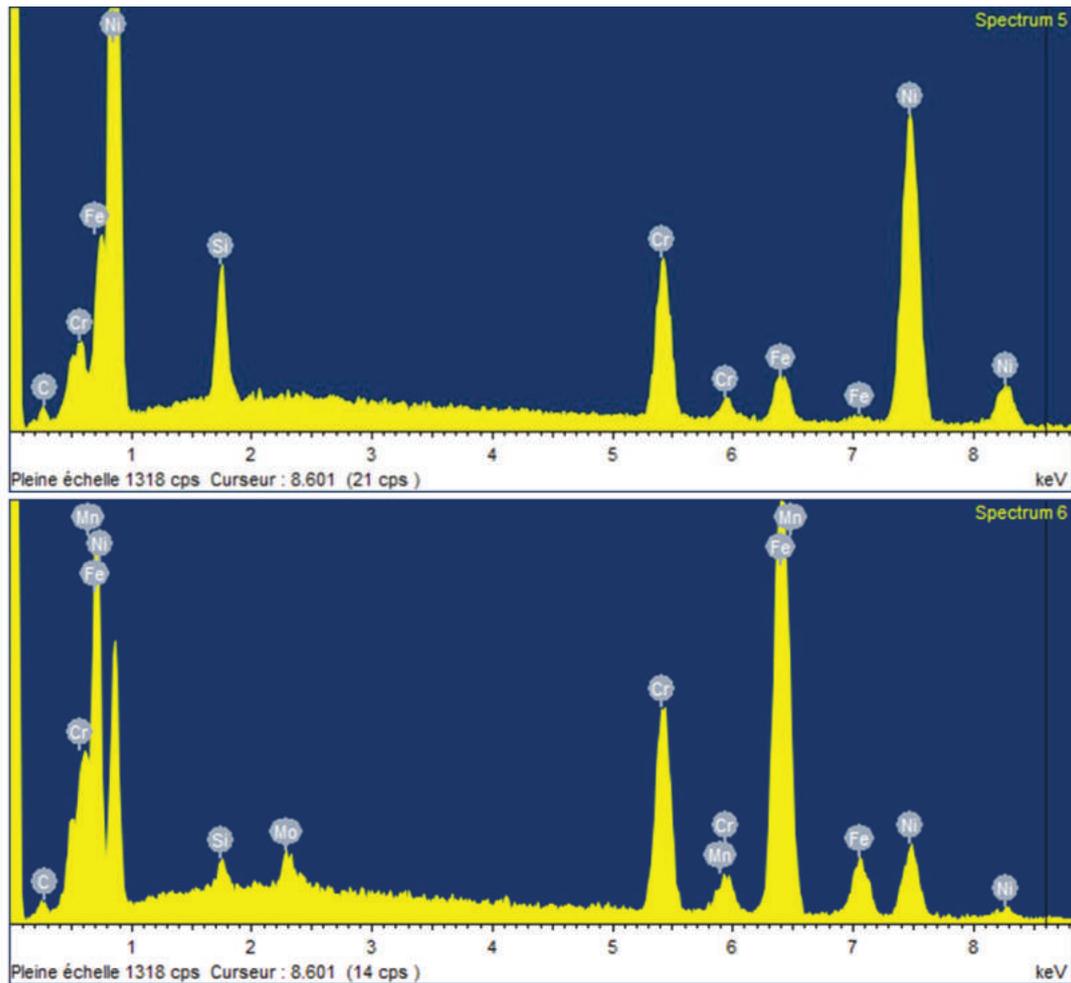




Des débris d'usure sont fixés à la surface du pion 316L et sont constitués d'un mélange de Colmonoy (spectres 4,5 et 7), de Colmonoy avec des particules d'alumine (spectres 1, 3 et 6) et de 316L-Colmonoy (Spectres 2 et 11).

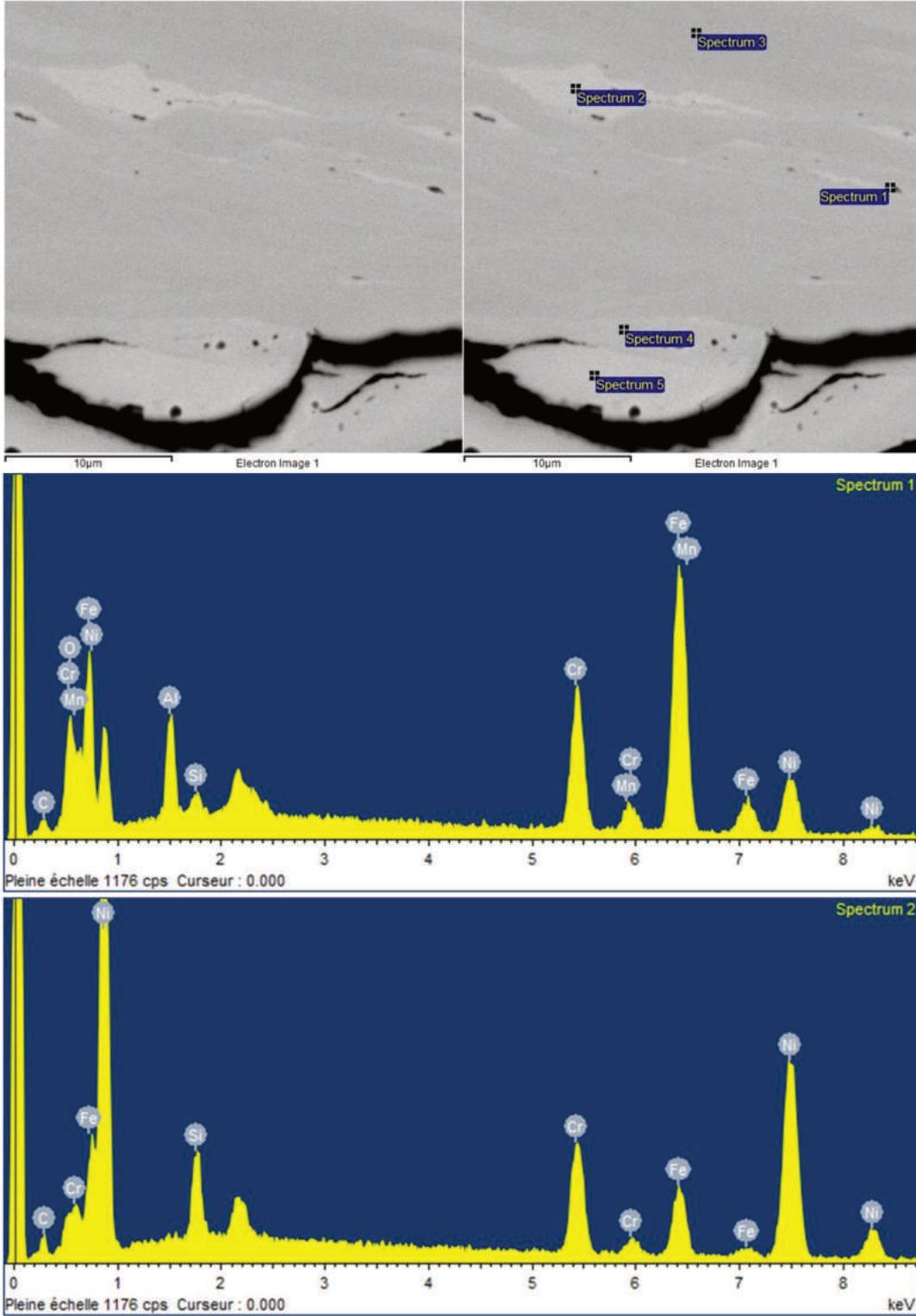
PI\_26 surface usée – large beurrage de 316L sur la surface

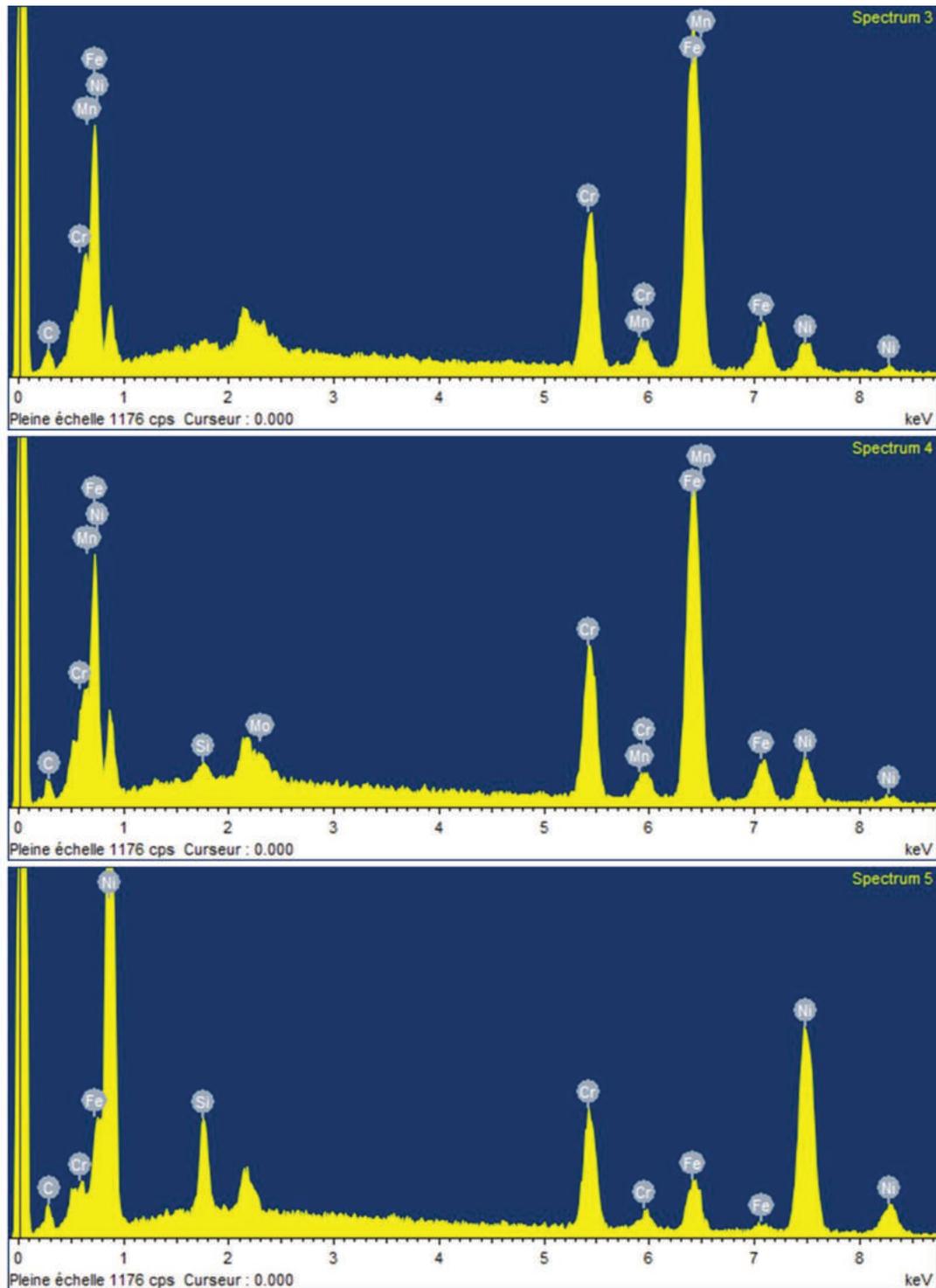




De larges bandes d'acier 316L étalé (spectre 6) viennent fragiliser le dépôt de Colmonoy par adhésion (spectre 1 et 5).

PI\_28 en coupe – arrachement d’une particule et débris adhérents mixés

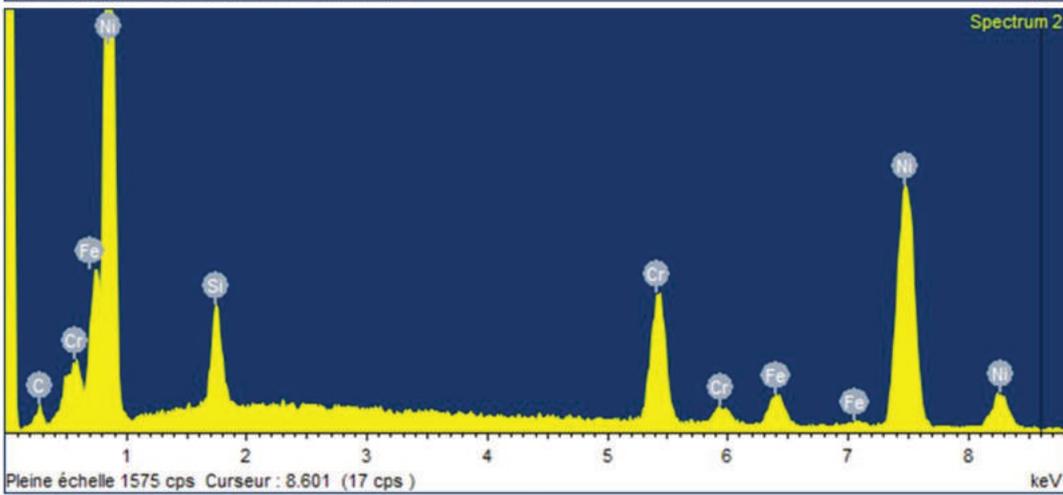
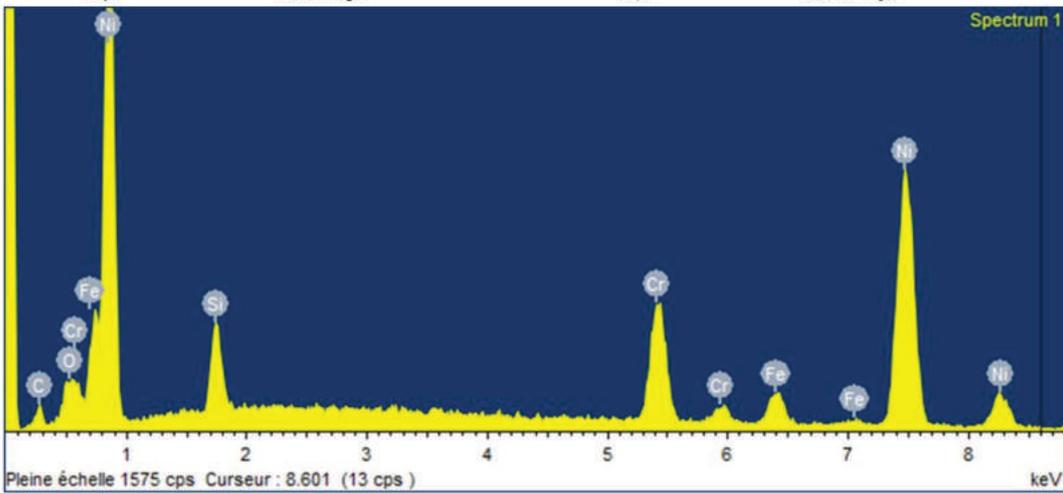
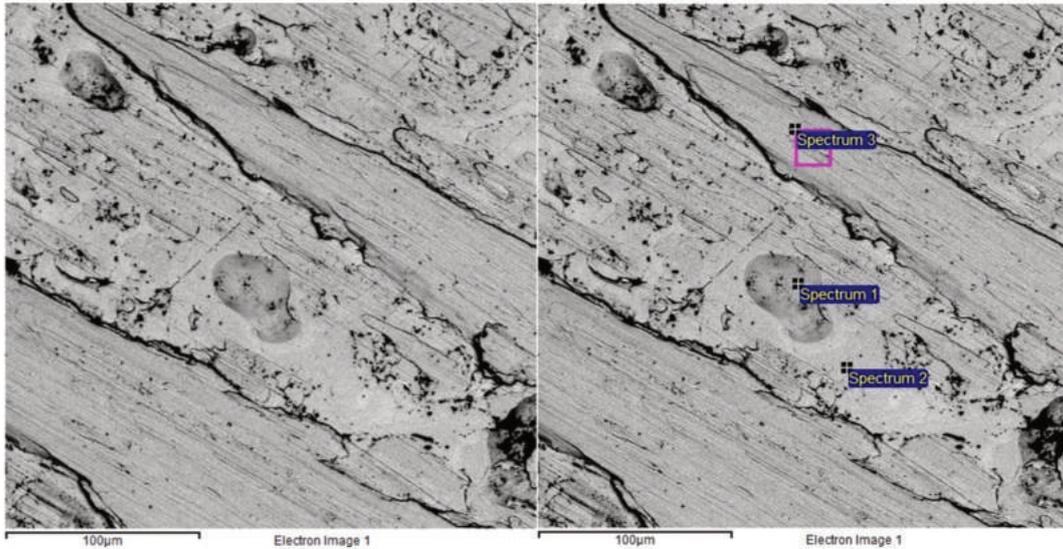


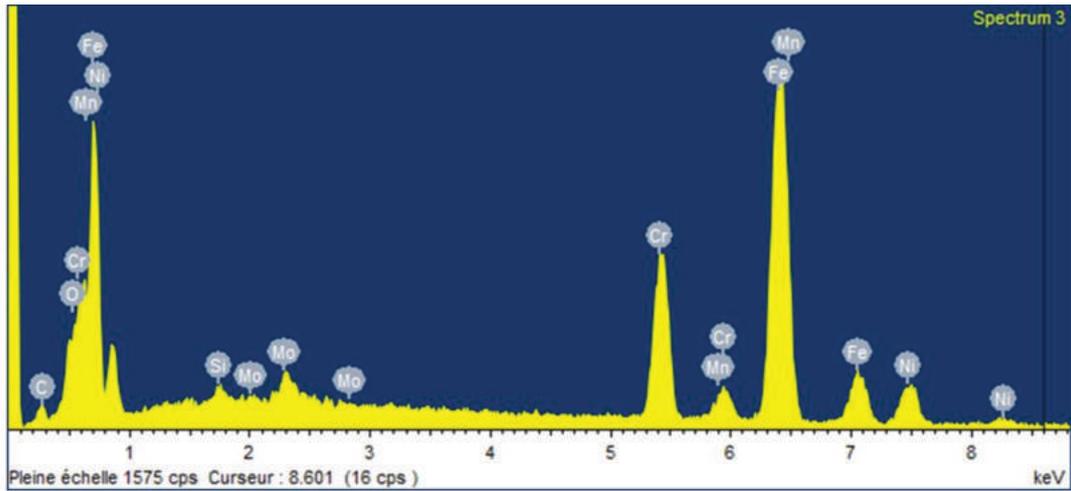


L'analyse à fort grossissement permet de différencier les zones d'acier (3 et 4) des zones de Colmonoy (spectres 2 et 5) dans les débris d'usure mélangés et étalés sur la surface du dépôt. Le spectre 1 indique la présence d'alumine.



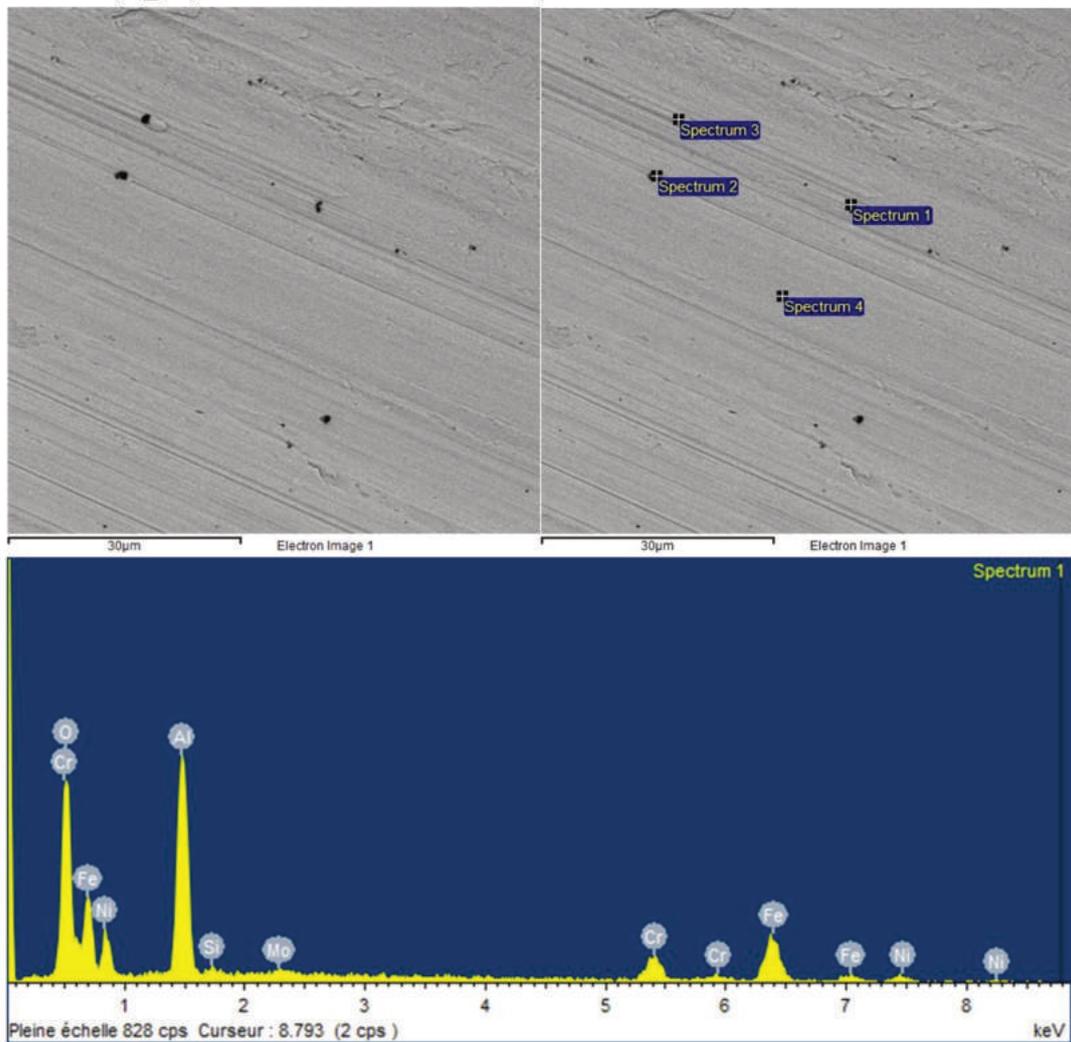
# PI\_28 surface usée –détérioration localisée et beurrage d’acier de faible épaisseur

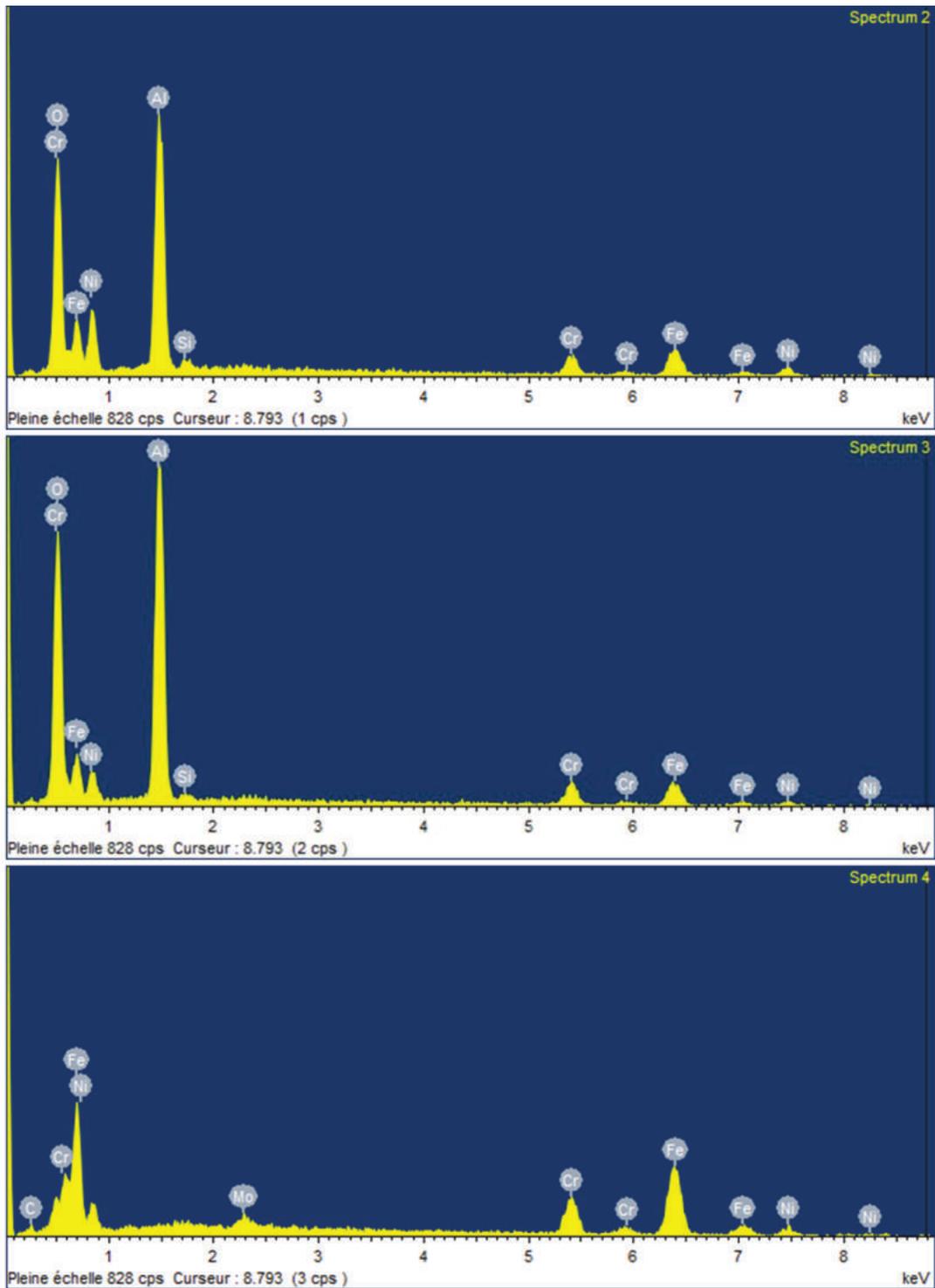




Les spectres 1 et 2 sont représentatifs de la matrice de Colmonoy et le Spectre 3 est dans une zone d'étalement d'acier 316L.

**Pion 8 (PI\_28) – surface lisse incrustée de particules d'alumine**





Les spectres 1, 2 et 3 indiquent la présence de particules d'alumine fixées à la surface du pion 316L (spectre 4).



## Publications

---

- Multi-Scale-Structured Composite Coatings by Plasma-Transferred Arc for Nuclear Applications, Novembre 2015  
<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11666-015-0335-y>
- Plasma-sprayed composite coatings for severe conditions in nuclear power plants, Septembre 2016, en révision.
- Colmonoy 52 Coatings by Cold Spray: A Technical Note, Décembre 2016, en révision.







## Résumé

Le remplacement des Stellites, un superalliage base cobalt, en milieu nucléaire dans certaines parties du réacteur en milieu primaire a été étudié depuis les années soixante. Plusieurs nuances de revêtements base Fer et Nickel, sans ou avec très peu de cobalt, ont été développées dans ce sens. La quatrième génération de centrale impose également des conditions de fonctionnement très sévère pour les revêtements durs. L'idée principale de ce travail de thèse est de renforcer des nuances commerciales de superalliages base nickel avec des particules micrométriques et sub-micrométriques d'alumine par plasma d'arc transféré, Cold Spray et coprojection plasma simultanée de poudre et de suspension.

Pour les dépôts PTA, l'analyse des dépôts a montré un raffinement de la microstructure mais une répartition inhomogène de l'alumine. L'ajout d'alumine n'a pas influé sur la microdureté des dépôts mais a permis d'améliorer la résistance à l'usure abrasive sous air.

Les dépôts obtenus par projection plasma, en combinant projection classique de poudre et de suspension d'alumine, ont montré un meilleur comportement tribologique sous conditions particulières. Les effets de l'ajout d'alumine dans la matrice ont été étudiés en observant la microstructure et en comparant les propriétés mécaniques des dépôts (micro dureté, et tests tribologiques représentatifs de l'application) pour différents taux de renforts (de 0 à 13%pds).

Mots clés : Base nickel, Alumine, PTA, projection plasma, suspension, tribologie.

## Abstract

In nuclear plants, the replacement of hardfacing Stellite, a cobalt-base alloy, on parts of the piping system in connection with the reactor has been investigated since the late 60's. Various Fe-base or Ni-base alloys, Co-free or with a low content of Co, have been developed in this aim. The 4<sup>th</sup> generation nuclear plants impose additional or more stringent requirements for hardfacing materials. The idea developed in this work is to reinforce commercial nickel base alloy with addition of micrometric and sub-micrometric alumina particles by Plasma Transferred Arc welding, Cold Spray and simultaneous conventional and suspension plasma spray.

For PTA Coatings, the examination of coatings revealed a refinement of the microstructure but an inhomogeneous alumina distribution. The addition of alumina particles did not improve the micro-hardness of coatings but improve their resistance to ambient air abrasive wear.

The coatings prepared by plasma spraying, combining powder of metallic matrix and suspension of ceramic particles, showed better tribological performance under particular conditions. The effect of the addition of ceramic particles in the matrix was investigated by observing the microstructure of coatings, and comparing their mechanical behavior (micro hardness and tribological tests representative of the application) for different ceramic particle contents (from 0 to 13 wt%).

Keywords: Nickel base, Alumina, PTA, plasma spray, suspension, tribology.

