



**HAL**  
open science

**Contribution à l'optimisation des propriétés des revêtements utilisés pour la protection des moules en fonderie d'aluminium : Mise en évidence des caractéristiques influant sur la durée de vie et étude de procédés alternatifs pour l'application**

Yohann Scaringella-Guerritat

► **To cite this version:**

Yohann Scaringella-Guerritat. Contribution à l'optimisation des propriétés des revêtements utilisés pour la protection des moules en fonderie d'aluminium : Mise en évidence des caractéristiques influant sur la durée de vie et étude de procédés alternatifs pour l'application. Matériaux. Université de Limoges, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0095 . tel-02872305

**HAL Id: tel-02872305**

**<https://theses.hal.science/tel-02872305>**

Submitted on 17 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Science des Procédés Céramiques  
et de Traitements de Surface



Université  
de Limoges



MONTUPET

# UNIVERSITÉ DE LIMOGES

École Doctorale n°522

« Science en ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique »

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire « Science des procédés céramiques et de traitements de surface »

N° [-----]

## Thèse

*pour obtenir le grade de*

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

*soutenue publiquement par*

**Yohann SCARINGELLA-GUERRITAT**

*le 27/05/2015 à Limoges*

### **Contribution à l'optimisation des propriétés des revêtements utilisés pour la protection des moules en fonderie d'aluminium**

Mise en évidence des caractéristiques influant sur la durée de vie et  
étude de procédés alternatifs pour l'application

Directeur de thèse : **Alain DENOIRJEAN**

Co-encadrants : **Stéphane VALETTE et Paule DENOIRJEAN**

#### JURY

##### Rapporteurs

M. Mohammed EL GANAOUI

Professeur – Université de Nancy

M. Ghislain MONTAVON

Professeur – Université de Belfort-Montbéliard

##### Examineurs

M. Alain DENOIRJEAN

Directeur de recherche – CNRS

Mme. Paule DENOIRJEAN

Maître de conférences – Université de Limoges

M. Gilbert FANTOZZI

Professeur émérite – INSA Lyon

M. Vincent GUIPONT

Chercheur – École des mines de Paris

M. Denis MASSINON

Directeur innovation et ingénierie des procédés – Montupet

M. Stéphane VALETTE

Maître de conférences – Université de Limoges

##### Invités

M. Patrice CHAPTAL

Responsable Recherche et développement – Montupet

M. Thomas DE VIPART

Chef de projet Recherche et développement – Montupet

Mme. Estelle LÉGER-DELCOURT

Responsable de site – Montupet

M. Adrien LAFORÊT

Chef de service Bureau d'études – Montupet

M. Arnaud MOIGN

Ingénieur Projection thermique – CITRA



# UNIVERSITÉ DE LIMOGES

École Doctorale n°522

« Science en ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique »

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire « Science des procédés céramiques et de traitements de surface »

N° [-----]

## Thèse

*pour obtenir le grade de*

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

*soutenue publiquement par*

**Yohann SCARINGELLA-GUERRITAT**

*le 27/05/2015 à Limoges*

### **Contribution à l'optimisation des propriétés des revêtements utilisés pour la protection des moules en fonderie d'aluminium**

Mise en évidence des caractéristiques influant sur la durée de vie et  
étude de procédés alternatifs pour l'application

Directeur de thèse : **Alain DENOIRJEAN**

Co-encadrants : **Stéphane VALETTE et Paule DENOIRJEAN**

#### JURY

##### Rapporteurs

M. Mohammed EL GANAOU  
M. Ghislain MONTAVON

Professeur – Université de Nancy  
Professeur – Université de Belfort-Montbéliard

##### Examineurs

M. Alain DENOIRJEAN  
Mme. Paule DENOIRJEAN  
M. Gilbert FANTOZZI  
M. Vincent GUIPONT  
M. Denis MASSINON  
M. Stéphane VALETTE

Directeur de recherche – CNRS  
Maître de conférences – Université de Limoges  
Professeur émérite – INSA Lyon  
Chercheur – École des mines de Paris  
Directeur innovation et ingénierie des procédés – Montupet  
Maître de conférences – Université de Limoges

##### Invités

M. Patrice CHAPTAL  
M. Thomas DE VIPART  
Mme. Estelle LÉGER-DELCOURT  
M. Adrien LAFORÊT  
M. Arnaud MOIGN

Responsable Recherche et développement – Montupet  
Chef de projet Recherche et développement – Montupet  
Responsable de site – Montupet  
Chef de service Bureau d'études – Montupet  
Ingénieur Projection thermique – CITRA



# Sommaire

---

Liste des figures	7
Liste des tableaux	11
Liste des équations	13
Liste des annexes	15
Liste des acronymes	17
Remerciements	19
<b>INTRODUCTION</b>	<b>27</b>
<b>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>35</b>
I. Le poteyage	35
II. Revêtements longue durée	58
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>71</b>
I. Choix des matériaux	71
II. Réalisation des revêtements	72
III. Analyse chimique de la suspension de poteyage	79
IV. Analyses thermiques des revêtements	81
V. Analyses physiques	90
<b>CHAPITRE III : ANALYSE DE LA SUSPENSION DE POTEYAGE</b>	<b>103</b>
I. Composition chimique et minéralogique des principaux constituants	103
II. Granulométrie de la suspension avant et après pulvérisation	120
III. Étude du jet pulvérisé de poteyage	125
IV. Conclusion	129

<b>CHAPITRE IV : ÉTUDE ET COMPARAISON DES PROPRIETES THERMIQUES DES DIFFERENTS REVETEMENTS</b>	<b>135</b>
I. Capacité calorifique et masse volumique	135
II. Mesures de diffusivité thermique	139
III. Calculs de conductivité	151
IV. Résultats et comparaison des tests de fluxmètre	154
V. Conclusion	160
<b>CHAPITRE V : ESSAIS COMPARATIFS EN CONDITIONS SEMI-REELLES OU REELLES, TESTS DEVELOPPES ET TESTS EFFECTUES</b>	<b>167</b>
I. Développement des tests d'usure et de corrosion	167
II. Essais sur les broches B8	169
III. Développement et essais du moule test	178
IV. Conclusion	188
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>195</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>213</b>

## Liste des figures

Figure 1 – Norme de la notation usuelle des alliages (NF) .....	37
Figure 2 – Circuit de l'aluminium du lingot à la coulée .....	39
Figure 3 – Schéma synthétique d'un moule de coulage par gravité en coupe .....	40
Figure 4 – Cycle de production d'une culasse.....	40
Figure 5 – Diagramme binaire Al-Si [21].....	44
Figure 6 – Schéma d'une dendrite d'aluminium [25] .....	45
Figure 7 – a) Illustration de l'espacement entre les bras secondaires des dendrites [25] et b) graphique montrant la corrélation entre le SDAS et la vitesse de solidification [24] .....	45
Figure 8 – Évolution des caractéristiques $R_m$ et $A$ des alliages AlCu5MgTi et Al Si7Mg en fonction de la dimension du bras dendritique [7].....	46
Figure 9 – Cycle de vie d'un moule de culasse .....	47
Figure 10 – Cycle du poteyage au sein de la production Montupet.....	49
Figure 11 – Schéma de principe des résistances thermiques à l'interface moule-aluminium .....	54
Figure 12 – Modèle n°1 (a) et n°2 (b) proposés par Delano et De Petntang [35] pour la lame d'air ..	57
Figure 13 – Représentation schématique de l'APS [45].....	64
Figure 14 – Schéma de principe de la cabine de poteyage mise en place au laboratoire .....	74
Figure 15 – Schéma du banc de projection SPCTS.....	76
Figure 16 – Photographie de l'installation de projection plasma du CITRA .....	76
Figure 17 – Étapes du protocole en vue du calcul de la diffusivité thermique des revêtements.....	81
Figure 18 – Schéma du flash-lampe LFA-447 nano-flash .....	82
Figure 19 – Comparaison entre les mesures de diffusivité thermique pour un revêtement fin ou épais de spinelle.....	84
Figure 20 – Mesures de diffusivité thermique pour le DR87 (1 <sup>re</sup> série ●, 2 <sup>e</sup> série ■) avec les écarts-types ainsi que les moyennes de chaque série ( → ) .....	85
Figure 21 – Diffusivité de la première série de mesures entre 25 et 200 °C pour le F34 (■) avec les écarts-types ainsi que la moyenne des résultats ( → ) .....	86
Figure 22 – Schéma de principe du fluxmètre.....	89
Figure 23 – Observation en microscopie optique d'un revêtement de F34 en coupe après polissage et mesure de l'aire (trait vert) .....	93
Figure 24 – Schéma d'un revêtement pour illustrer les mesures d'épaisseurs.....	93
Figure 25 – Illustration de l'analyse d'image : a) Image brute obtenue au MEB, b) Image en noir et blanc après traitement.....	95
Figure 26 – Comparaison entre les valeurs de porosité mesurées par analyse d'images de microscopie optique (▲) ou de MEB (■).....	96
Figure 27 – Résultats obtenus par analyse d'images MEB (■) ou par imprégnation de mercure (▲) .	97
Figure 28 – Schéma du montage d'ombroscopie [78].....	98

Figure 29 – Schéma du protocole de séparation des constituants .....	104
Figure 30 – Spectres infrarouges des précipités (a) et des résidus (b) extraits des suspensions de poteyage .....	105
Figure 31 – Courbes des analyses ATG/DSC effectuées sur le précipité du F34 .....	107
Figure 32 – Courbes des analyses ATG/DSC effectuées sur le résidu du F34 .....	108
Figure 33 – Diffractogramme de rayons X de la charge céramique extraite du poteyage DR87 .....	110
Figure 34 – Diffractogramme de rayons X de la charge céramique extraite du poteyage F140 .....	111
Figure 35 – Diffractogramme de rayons X de la charge céramique extraite du poteyage F34 .....	111
Figure 36 – Abaque de détermination des couches octaédriques des chlorites ferromagnésiennes par spectroscopie infrarouge d'après [83] .....	114
Figure 37 – Spectre infrarouge de la poudre céramique extraite du poteyage F140 .....	115
Figure 38 – Spectre infrarouge de la poudre céramique extraite du poteyage F34 .....	115
Figure 39 – Courbes d'analyse thermique de la charge céramique du DR87 .....	117
Figure 40 – Courbe d'ATD d'un mélange talc-chlorite [81] .....	118
Figure 41 – Courbes d'analyse thermique de la charge céramique du F140 .....	119
Figure 42 – Courbes d'analyse thermique de la charge céramique du F34 .....	119
Figure 43 – Répartition massique des phases (en pourcentage) dans les charges céramiques du DR87, du F34 et du F140 .....	120
Figure 44 – Micrographies des charges céramiques DR87 (a), F34 (b) et F140 (c) .....	121
Figure 45 – Micrographies des charges céramiques DR87 (a), F34 (b) et F140 (c) .....	121
Figure 46 – Comparaison des distributions granulométriques des suspensions de poteyage .....	122
Figure 47 – Comparaison entre la suspension F34 brute (■) et celle après pulvérisation (▲) .....	123
Figure 48 – Diffractogramme de la fraction du F34 supérieure à 63 µm correspondant à du corindon (en violet) .....	124
Figure 49 – Photographies de la buse de poteyage lors de la pulvérisation de DR87 pour différents réglages de hauteur de buse (le meilleur en encadré) .....	125
Figure 50 – Photographies des meilleurs réglages de pulvérisation pour le F34 (a) et le F140 (b) .....	126
Figure 51 – Diamètres des particules pulvérisées en fonction de la hauteur radiale d'observation pour des suspensions de DR87 (●), F34 (◆) et F140 (■) .....	127
Figure 52 – Vitesses des particules pulvérisées en fonction de la hauteur radiale d'observation pour des suspensions de DR87 (●), F34 (◆) et F140 (■) .....	128
Figure 53 – Nombres de particules projetées dans la zone d'intérêt suivant la position radiale pour des suspensions de DR87 (●), F34 (◆) et F140 (■) .....	129
Figure 54 – Courbes cumulées du volume de pores ouverts pour les revêtements des poteyages DR87, F34 et F140 .....	137
Figure 55 – Évolution de la dérivée des volumes des pores ouverts cumulés pour les poteyages a) F140, b) F34 et c) DR87 .....	138

Figure 56 – Diffusivité thermique à 25, 50 et 100 °C des pastilles séchées de poteyage F34 (◆), F140 (■) et DR87 (●) .....	140
Figure 57 – Diffusivité thermique à 25, 50 et 100 °C des 4 pastilles séchées de DR87 (3 mesures pour chaque) .....	141
Figure 58 – Diffusivité thermique théorique calculée à 25, 50 et 100 °C pour des pastilles denses des poteyages F34 (◆), F140 (■) et DR87 (●) .....	142
Figure 59 – Diffusivité thermique de la première série de mesures entre 25 et 200 °C pour le F140 (■) avec les écarts-types ainsi que la moyenne des résultats (✕) .....	143
Figure 60 – Diffusivité thermique de la deuxième série de mesures entre 25 et 300 °C pour le F140 (■) avec les écarts-types ainsi que les moyennes des résultats (✕) .....	144
Figure 61 – Diffusivité thermique de la deuxième série de mesures entre 25 et 300 °C pour le F34 (■) avec les écarts-types ainsi que les moyennes des résultats (✕) .....	145
Figure 62 – Diffusivités thermiques théoriques pour des revêtements « denses » de F34 (◆) et F140 (■) ainsi qu'une estimation pour le DR87 (○) .....	146
Figure 63 – Diffusivité thermique mesurée pour les revêtements de F34 (◆) et F140(■) et estimée pour un revêtement de DR87 (○).....	147
Figure 64 – Comparaison de la diffusivité moyenne d'échantillons de F34 (série 2) recuits à 200 °C (◆) et d'échantillons recuits à 500 °C (■), entre 25 et 300 °C.....	148
Figure 65 – Diffusivité thermique des revêtements plasma de 25 °C à 300 °C comparée à celle du F34 .....	149
Figure 66 – Observation en coupe au microscope optique des échantillons de titanate d'aluminium projeté selon : a) les paramètres « denses » ou b) les paramètres « poreux » .....	150
Figure 67 – Évolution de la diffusivité thermique entre 25 et 300 °C pour des échantillons de titanate d'aluminium de 1,4 % et 5,4 % de porosité moyenne .....	151
Figure 68 – Conductivités thermiques des revêtements étudiés.....	152
Figure 69 – Évolution de la conductivité thermique entre 25 et 300 °C pour des échantillons de titanate d'aluminium de 1,4 % et 5,4 % de porosité moyenne .....	153
Figure 70 – Résistance thermique des échantillons de DR87 en fonction de l'épaisseur maximale des revêtements .....	155
Figure 71 – Résistance thermique des échantillons de F34 en fonction de l'épaisseur maximale des revêtements pour un traitement thermique à 200 °C (■) ou à 500 °C (◆) .....	155
Figure 72 – Résistance thermique des échantillons de F140 en fonction de l'épaisseur maximale des revêtements .....	156
Figure 73 – Résistance thermique des échantillons de F140 : valeurs brutes mesurées (◆), valeurs avec pâte thermique (■), valeurs calculées à partir des résultats de conductivité thermique (✕) .....	157

Figure 74 – Graphique représentant les différentes contributions à la résistance thermique mesurée en fluxmétrie pour le F140, en fonction de l'épaisseur maximale du revêtement .....	158
Figure 75 – Graphique représentant les différentes contributions à la résistance thermique pour le F140, en fonction de l'épaisseur maximale du revêtement, dans le cas réel où l'aluminium liquide est au contact du revêtement .....	159
Figure 76 – Photographie d'ensemble du système de test d'usure .....	168
Figure 77 – Test de corrosion : a) photographies du montage et b) schéma du montage avec une photographie d'une éprouvette revêtue .....	169
Figure 78 – a) Photographie d'une paire de moule de pièces de liaison au sol B8 front et b) Photographie de la broche B8 front installée dans le moule après plusieurs cycles de moulage .....	170
Figure 79 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'une partie de la broche B8 revêtue de titanate d'aluminium en coupe transversale.....	171
Figure 80 – Analyse EDS de la zone d'intérêt de la broche de titanate d'aluminium .....	173
Figure 81 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés (a) et analyse EDS (b) d'une zone de la broche revêtue d'alumine .....	174
Figure 82 – Observation à plus fort grandissement d'une zone de contact aluminium-revêtement (a) et d'une zone où l'aluminium s'est infiltré sous le revêtement (b).....	176
Figure 83 – Schéma de principe du moule test .....	179
Figure 84 – Illustration des résistances thermiques présentes dans le moule test .....	180
Figure 85 – Évolution en fonction du temps de la température mesurée par chaque thermocouple lors de l'expérience 1 .....	182
Figure 86 – Évolution en fonction du temps de la température mesurée par chaque thermocouple lors de l'expérience 2 .....	183
Figure 87 – Évolution en fonction du temps de la température mesurée par chaque thermocouple lors de l'expérience 3 .....	184
Figure 88 – Évolution des températures mesurées par TC3 et TC4 lors des coulées d'aluminium pour 4 épaisseurs différentes de revêtement de poteyage F34 .....	186
Figure 89 – Évolution des températures mesurées par TC2 lors des coulées d'aluminium pour 4 épaisseurs différentes de revêtement de poteyage F34 .....	187
Figure 90 – Zones de mesure du SDAS : a) vue en coupe de la pièce moulée, b) vue de face .....	188
Figure 91 – Diffractogramme de rayons X d'un revêtement d'alumine .....	218
Figure 92 – Diffractogrammes de rayons X d'un revêtement de mullite et de la poudre d'origine ...	219
Figure 93 – Diffractogrammes de rayons X d'un revêtement de titanate d'aluminium « dense », d'un revêtement de titanate d'aluminium « poreux » et de la poudre d'origine .....	219
Figure 94 – Diffractogrammes de rayons X d'un revêtement de spinelle et de la poudre d'origine ..	220

## Liste des tableaux

Tableau 1 – Description schématique des procédés de moulage pour aluminium [8] .....	38
Tableau 2 – Méthodes de nettoyage et popularité selon Robison [26] .....	50
Tableau 3 – Causes probables des défauts de poteyage lors de l'application [11] .....	53
Tableau 4 – Composition massique de l'acier utilisé comme substrat (Z38CDV5).....	71
Tableau 5 – Paramètres utilisés pour la production d'échantillons poteyés .....	74
Tableau 6 – Paramètres de projection APS utilisés pour produire les échantillons destinés à la mesure de la diffusivité thermique.....	78
Tableau 7 – Paramètres de projection utilisés pour les broches B8, les broches de corrosion et les pavés d'usure .....	79
Tableau 8 – Récapitulatif des étapes de polissages effectuées sur les échantillons destinés à la mesure de diffusivité thermique .....	92
Tableau 9 – Masses volumiques mesurées des charges céramiques des différents poteyages et du précipité du DR87, puis estimation de leur proportion .....	105
Tableau 10 – Répartition massique des éléments des charges céramiques dosés par fluorescence X. 109	
Tableau 11 – Principales bandes d'absorption IR du talc et leurs affectations d'après [82].....	112
Tableau 12 – Principales bandes d'absorption IR de la clinochlore et leurs affectations d'après [81]112	
Tableau 13 – Résumé des mesures granulométriques effectuées sur les suspensions prélevées dans les barates (brut) et après pulvérisation au pistolet de poteyage (pulvérisé) .....	122
Tableau 14 – Masse volumique des revêtements de poteyage broyés (et calcul des proportions charges céramique / liant) en comparaison avec la masse volumique des poteyages bruts séchés puis broyés .....	124
Tableau 15 – Valeurs de capacité calorifique massiques en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ utilisées pour les calculs de conductivité.....	135
Tableau 16 – Résultats de porosité des revêtements par analyse d'images MEB ainsi que leur masse volumique moyenne calculée et leur épaisseur moyenne mesurée .....	136
Tableau 17 – Masses volumiques, densité relative et porosités des revêtements de poteyage F34, F140 et DR87 .....	139
Tableau 18 – Récapitulatif des résultats obtenus pour les revêtements de poteyage .....	161
Tableau 19 – Composition massique de l'alliage utilisé pour effectuer les essais de corrosion.....	168
Tableau 20 – Récapitulatif des valeurs mesurées et calculées lors des expériences 1, 2 et 3 avec le moule-test pour le poteyage F34 .....	185
Tableau 21 – SDAS pour les différentes zones mesurées en fonction de l'épaisseur du revêtement .	188
Tableau 22 – Récapitulatif des valeurs de diffusivité et de conductivité thermiques mesurées .....	196



## Liste des équations

Équation 1.....	44
Équation 2.....	55
Équation 3.....	55
Équation 4.....	80
Équation 5.....	82
Équation 6.....	87
Équation 7.....	88
Équation 8.....	89
Équation 9.....	89
Équation 10.....	89
Équation 11.....	89
Équation 12.....	97
Équation 13.....	97
Équation 14.....	97
Équation 15.....	113
Équation 16.....	117
Équation 17.....	117
Équation 18.....	117
Équation 19.....	118
Équation 20.....	118
Équation 21.....	180
Équation 22.....	180
Équation 23.....	180
Équation 24.....	180
Équation 25.....	181
Équation 26.....	181
Équation 27.....	181



## Liste des annexes

Annexe 1 : Usages des principaux alliages d'aluminium .....	213
Annexe 2 : Exemple de cartographie de poteyage.....	214
Annexe 3 : Diagramme d'Ellingham .....	217
Annexe 4 : Analyse par diffraction des rayons X des revêtements de projection plasma .....	218
Annexe 5 : Diffraction des rayons X du précipité du F34 .....	221
Annexe 6 : Fluorescence X.....	222
Annexe 7 : Structure des chlorites.....	227
Annexe 8 : Dilatométrie d'un massif brut de poteyage F34 .....	227
Annexe 9 : Graphiques des contributions à l'isolation lors de l'expérience de fluxmétrie, avec les équations des droites .....	228



## Liste des acronymes

<b>ATD</b>	Analyse thermo-différentielle
<b>ATG</b>	Analyse thermo-gravimétrique
<b>APS</b>	Air Plasma Spraying
<b>BSE</b>	Back-scattered electrons (électrons rétrodiffusés)
<b>CETIM</b>	Centre technique des industries mécaniques
<b>CITRA</b>	Centre d'ingénierie en traitements et revêtements de surface avancés
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition
<b>DRX</b>	Diffraction de rayons X
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry
<b>EBS</b>	Electron Backscatter Diffraction
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy
<b>ESD</b>	Electro-Spark Deposition
<b>ESIEE</b>	École d'ingénieur en électronique et électrotechnique
<b>FDP</b>	Fonderies du Poitou
<b>FEDER</b>	Fonds européen de développement économique régional
<b>HTC</b>	Heat Transfer Coefficient
<b>ICDD</b>	International Center for Diffraction Data
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
<b>LCSN</b>	Laboratoire de chimie des substances naturelles
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>PDF</b>	Powder Diffraction File
<b>PROOF</b>	Poteyage robotisé d'outillage de fonderie
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>SDAS</b>	Secondary Dendritic Arm Spacing
<b>SPCTS</b>	Science des procédés céramiques et de traitements de surface

**UTC** Université de technologie de Compiègne

**WDXRF** Wavelength dispersive X-ray fluorescence

## Remerciements

Tout d'abord, il convient de remercier vivement les personnes sans qui cette thèse n'aurait pu avoir lieu, elles sont à l'origine de ce projet : Alain Denoirjean, mon directeur de thèse, et Denis Massinon, Directeur ingénierie des procédés et innovation pour Montupet. Et pardon Alain de vous avoir obligé à autant de ces longs trajets, toutefois intéressants, entre Limoges et la Picardie !

Cette thèse n'aurait pu être conduite sans les financements de la région Picardie et du FEDER, ni sans le projet PROOF et les différents organismes y ayant participé. Merci donc à Montupet, au SPCTS, à l'UTC Compiègne, au lycée Marie Curie et à l'ESIEE Amiens.

Merci également à Paule Denoirjean pour avoir accepté de co-encadrer ma thèse ainsi que pour ses relectures acérées des nombreuses versions du manuscrit. Je remercie Stéphane Valette, mon autre co-encadrant, pour sa vigilante attention de tous les jours.

Et du côté Montupet, merci à Estelle Léger-Delcourt pour avoir démarré cette thèse et à Patrice Chaptal pour l'avoir terminée.

Il me paraît également très important de remercier les personnes qui m'ont permis d'être délivré de la condition de « thésards », tout d'abord les rapporteurs de mon manuscrit Ghislain Montavon (merci tout particulièrement pour vos commentaires précis et enrichissants) et Mohammed El Ganaoui. Et ensuite, je remercie tous les membres du jury pour leur venue à Limoges et particulièrement Vincent Guipon et Gilbert Fantozzi président du jury.

En ce qui concerne les nombreuses personnes avec qui j'ai pu travailler, je tiens tout d'abord à remercier toute l'équipe de R&D de Montupet et particulièrement ceux avec qui j'ai échangé régulièrement tout au long de cette thèse. Merci Hervé Planck, Gérard Lesueur, Marcel Mico, Olivier Davranche et Benoit Drieu. Je tiens à adresser des remerciements particuliers à Thomas De Vipart qui est tombé dans la barbotine de poteyage en même temps que moi et à qui je souhaite bonne chance pour l'avenir.

Je tiens bien sûr à remercier aussi toutes les personnes que j'ai pu croiser brièvement lors de mes différents séjours dans les usines Montupet et particulièrement les opérateurs de poteyage.

La majeure partie de ma thèse s'étant déroulée au laboratoire SPCTS à Limoges, de nombreux remerciements doivent être adressés à tout le personnel du CEC, beaucoup m'ont aidé. Je ne citerai pas toutes les personnes constituant cette chaleureuse famille de céramistes, cela serait trop long et nécessiterait un chapitre entier de remerciements, mais je tiens à dire merci à tous.

Cependant certains doivent être mentionnés particulièrement. Mais par où commencer ?

Il me paraît très difficile d'organiser ces remerciements tant les souvenirs et les relations sont connectées notamment en ce qui concerne l'Axe 2 du SPCTS.

Merci donc à Robert Granet du LCSN qui m'a permis les premières caractérisations des poteyages. Merci également à mes tout premiers et agréables, bien que discrets, collègues de bureau : Julien N'Guyen et Joanna Krowka. Merci beaucoup à Aure Arcondéguy, véritable ressource vivante pour les nouveaux doctorants de l'Axe 2.

Ensuite, tout au long de ma thèse, j'ai pu compter sur l'aide de nombreuses personnes au sein du CEC. Merci à Nicolas Calvé notre informaticien, à Patrick Boyer pour m'avoir parfois libéré du CEC, à Patrice, Yann, Pierre-Carles et Ariane pour la microscopie, merci à xxx pour l'aide en DRX. Merci Marina et tout particulièrement Solange pour son aide précieuse en ce qui concerne les analyses thermiques. Merci à Dave Smith pour ses explications concernant la théorie de la conductivité thermique, à Gisèle Laure Lecomte pour son aide dans la mesure des capacités calorifiques et à Benoit Nait-Ali pour la compréhension des mesures de diffusivité/conductivité thermiques.

Je tiens également beaucoup à remercier Marion et Émeline tant pour leur aide que pour leur gentillesse et la bonne humeur qu'elles ont pu apporter durant cette thèse. C'est peut-être leur bureau, hormis le mien, que j'ai le plus occupé. D'autant plus que je ne pouvais leur abandonner Geoffroy « Le roi de la pédale » Rivaud, il n'aurait pas survécu ! Je souhaite également remercier Pierre Fuzet, William Duarte ainsi que Michel Vardelle.

Merci également aux stagiaires qui m'auront aidé pendant cette thèse et surtout à Damien qui aura été celui ayant survécu le plus longtemps !

Et maintenant, le cœur de la plus fine fleur de la crème de... Bref... Vous l'aurez compris, les meilleurs des meilleurs, la « Jester Team », avec ses premiers membres, Stéphane Pommier, notre grand gourou, Alice Ravaux, Guillaume Bidron, Diane Dupuy et Simon Goutier. J'y rajouterais également Mathias, comparativement très discret, qui a toujours été d'une grande aide quand le besoin s'en est fait ressentir. S'en vinrent ensuite les nouveaux arrivants, guère moins fous que leurs prédécesseurs, Raphaëlle Bernardie, Axelle Elrikh, Étienne « Portus » Portuguez et Arnaud Werry (une pensée pour Julie également !). Ces personnes savent toute l'affection que je leur porte et qu'au moment où elles pourront lire ces remerciements je ne les aurai toujours pas oubliées !

Cette thèse a réellement été un travail collaboratif et je peux également remercier les membres du CITRA pour leur travail, en particulier Arnaud Moign. De même, Gilles Gasnier d'Imerys a été d'une aide précieuse de conseil.

Je remercie également mes amis, Julie, Guillaume, tout ceux de l'athlétisme et du judo, pour l'être resté malgré le caractère insupportable qu'a dû parfois me donner cette thèse.

Et bien entendu, je fais un gros bisou à toute ma famille. En particulier à mes parents et à ma sœur, ainsi qu'à Morgane.



« L'homme qu'il faut, là où il ne faut pas, peut faire toute la différence. »

G-man



# Introduction

---



## Introduction

### *Contexte de l'étude*

Le groupe Montupet est un spécialiste de la conception et de la production de pièces de fonderie usinées pour l'automobile. Il produit essentiellement des culasses en aluminium. Le travail réalisé pendant cette thèse s'est déroulé en collaboration avec les deux sites industriels français de l'entreprise, à Laigneville et à Châteauroux.

Les moules métalliques utilisés pour la réalisation de culasses automobiles en aluminium sont protégés par un revêtement appelé le poteyage. La principale fonction du revêtement de poteyage est d'empêcher la dissolution du moule en acier par l'aluminium liquide qui, par la formation d'intermétalliques fer-aluminium adhérents au moule, conduit au phénomène de collage et à la ruine prématurée de l'outillage [1,2].

Du fait de ses propriétés thermiques, une autre fonction du poteyage est la modulation des échanges thermiques entre le moule et la pièce en cours de solidification [3] dont dépendra fortement la microstructure finale de l'alliage [4]. Cette dernière est particulièrement importante car elle conditionne la santé métallurgique du produit coulé et par conséquent ses propriétés d'usage [5], via le contrôle du gradient de solidification local.

### *La problématique*

Le procédé utilisé aujourd'hui pour l'application du poteyage sur les parois du moule en acier consiste à projeter manuellement au moyen d'un pistolet une barbotine (charge céramique dans un liquide). Ce procédé ne permet pas d'obtenir une répétabilité satisfaisante des caractéristiques indispensables des couches déposées. En outre, l'adéquation des propriétés physicochimiques des revêtements de poteyage (conductivité thermique élevée ou basse, épaisseur importante ou faible, structure poreuse ou dense, rugosité de surface spécifique, etc.) avec la partie du moule à protéger souffre de beaucoup d'empirisme. Il en résulte l'obligation de combiner différents produits commerciaux, dont les caractéristiques précises (notamment la composition et la granulométrie, qui conféreront au poteyage ses propriétés d'usage) sont mal connues du fondeur, rendant le processus de revêtement complexe (long) et peu reproductible.

En outre, si un moule de culasse sert à produire en moyenne de 110 000 à 130 000 pièces, certaines parties d'outillage sont très sollicitées et insuffisamment protégées par le procédé actuel, leur durée de vie descend alors à 30 000 pièces. De plus, les outillages nécessitent actuellement des réparations fréquentes et précoces (dès 4 000 pièces). Diminuer ces réparations et remplacements ainsi qu'augmenter le nombre de pièces produites par moule sont des enjeux importants car ces coûts représentent 10 à 20 % du prix des pièces moulées (brutes de fonderie) [6].

De plus, le revêtement de poteyage doit être actuellement renouvelé toutes les 500 pièces pour des culasses ainsi que retouché lors de la production, ce qui engendre des arrêts de production fréquents et diminue le rendement de l'outil industriel.

### ***Les objectifs du projet***

Pour répondre à cette problématique, le projet collaboratif PROOF (Poteyage robotisé d'outillage de fonderie) a été retenu sur l'appel à projets INDUSTRIALAB 2011 de la région Picardie financé par le FEDER. Outre le meneur du projet, la société Montupet, les partenaires du projet sont l'ESIEE Amiens, le Lycée Marie Curie à Nogent-sur-Oise, l'UTC de Compiègne et le SPCTS (Sciences des procédés céramiques et de traitements de surface) à Limoges.

Ce projet a pour principaux objectifs les tâches suivantes :

1. améliorer la répétabilité d'application des poteyages. L'étude de la robotisation de l'opération d'application est engagée par ailleurs avec les partenaires de l'ESIEE et du Lycée Marie Curie ;
2. mieux définir ce que devraient être les propriétés physicochimiques du poteyage, en fonction du gradient de solidification de l'aluminium liquide souhaité localement dans le moule. Par exemple, à partir du coefficient d'échange thermique idéal (qui pourrait être le résultat d'un calcul de solidification), il serait intéressant de pouvoir définir le procédé permettant de réaliser le poteyage idéal : procédé de poteyage robotisé ou procédé de revêtement permanent par projection thermique (plasma). Celui-ci devra avoir notamment une épaisseur et une porosité contrôlée, pour garantir à la fois les fonctions de résistance chimique, résistance à l'abrasion par l'aluminium liquide et une dissipation de la chaleur adaptée, de par ses propriétés thermiques étroitement liées à sa nature chimique et à sa microstructure ;
3. réaliser une rupture technologique par l'application d'un revêtement permanent ou de longue durée de vie ;
4. prévoir l'intégration d'une cellule robotisée au sein de la production de Laigneville par la modélisation du fonctionnement de l'usine. Cette action est réalisée par l'UTC.

### ***La thèse au sein du projet***

Initialement, le laboratoire SPCTS et cette thèse doivent répondre aux tâches 2 et 3 précédemment citées. Pour cela, il a été prévu :

- d'identifier les caractéristiques physico-chimiques des produits de poteyage et des dépôts de poteyage (composition, granulométrie, évolution en température, épaisseur, morphologie, diffusivité thermique) afin de mieux comprendre le comportement des revêtements de poteyage lors des cycles de moulage ;

- de rechercher, à la lumière de ces informations, une solution alternative en rupture avec la réalisation actuelle d'un poteyage non permanent qui consistera à développer un revêtement par projection thermique (plasma) pour une protection permanente ou semi permanente des moules. La difficulté majeure dans ce cas consistera à identifier les matériaux à la fois résistants aux conditions sévères d'abrasion et de corrosion par l'aluminium liquide, aux chocs thermiques, aux sollicitations mécaniques liées à l'extraction de la pièce et aux variations dimensionnelles des outillages au cours des cycles de chauffe (dilatation thermique). Ces revêtements, afin de prolonger leur durée de vie, devront de plus pouvoir être rechargés, avec un coût de réalisation compatible avec les objectifs économiques. De ce point de vue, il est d'ores et déjà souhaitable que leur mise en œuvre se fasse à l'air ambiant. La principale difficulté de ce projet réside dans les compromis nécessaires pour obtenir un revêtement de poteyage qui soit à la fois inerte vis-à-vis de l'aluminium liquide, résistant aux chocs thermiques, dur et cohésif (limitation de l'arrachement à l'extraction des pièces), tolérant aux dommages thermomécaniques (pas de fissuration), réparable (facile à enlever en vue d'une nouvelle application de poteyage), adhérent, facile à mettre en œuvre, et peu cher ;
- de développer et mettre en place, au vu de ces difficultés, des outils permettant la caractérisation de nouveaux revêtements et de comparer leurs propriétés avec celles des revêtements traditionnels.

Au fur et à mesure de l'avancée du projet, certains aspects sont apparus comme primordiaux, notamment les propriétés thermiques des revêtements, et ont été investigués de façon plus intensive qu'initialement prévu. En conséquence, dans un premier temps, ces travaux présentent une caractérisation complète de la nature physico-chimique des suspensions de poteyages ainsi que des pistes concernant le comportement en projection de ces produits.

Dans un second temps, après que des revêtements aient été produits par projection plasma, il est apparu nécessaire de comparer leurs propriétés thermiques à celles des revêtements de poteyage. Des valeurs de diffusivité thermiques ont été mesurées, les valeurs de conductivités thermiques des revêtements étudiés ont ensuite été calculées puis confirmées expérimentalement.

La dernière partie de ces travaux s'attache à présenter les outils mis en place en usine afin de tester les revêtements créés par projection plasma et de vérifier leur compatibilité (thermique et chimique notamment) au coulage de pièces en alliage d'aluminium. Ces essais en conditions réelles ou semi-réelles permettent la comparaison de l'efficacité de tous les revêtements étudiés.







# Chapitre I : Bibliographie

---



## Chapitre I : Bibliographie

Le terme poteyage évoqué en introduction est utilisé couramment pour désigner à la fois la suspension destinée à être pulvérisée (suspension de poteyage) et à la fois le revêtement réfractaire qui en découle (revêtement de poteyage). L'étude porte sur les deux facettes de ce produit et sur son possible remplacement par un revêtement permanent produit par projection thermique.

### I. Le poteyage

La société Montupet utilise essentiellement deux techniques de fonderie pour la fabrication de ses pièces en aluminium : le moulage par gravité (normale ou basculée) et le moulage basse pression. Dans cette thèse, nous nous intéressons particulièrement au rôle du poteyage dans le moulage des culasses en moule par gravité normale. Cette partie s'attache à replacer ce produit dans son contexte afin de mieux comprendre les interactions auxquelles il est soumis.

#### I.1. Généralités sur la fonderie d'aluminium

##### *Alliages utilisés*

La norme NF A57-702 définit les alliages d'aluminium en cinq familles, selon l'élément d'alliage majoritaire : l'aluminium non allié, les alliages au cuivre, les alliages au silicium, les alliages au magnésium et les alliages au zinc. La norme EN 1706, plus récente, classe les alliages d'aluminium, sans compter l'aluminium non allié, en onze catégories [7] :

- les alliages AlCu ; le cuivre a un effet durcissant qui donne aux alliages de cette famille des propriétés mécaniques élevées mais conduit à une mauvaise coulabilité qui limite leur utilisation à des pièces de géométrie simple fortement sollicitées ;
- les alliages AlSiMgTi ; plus le taux de silicium augmente, plus les propriétés de fonderie de ces alliages sont bonnes mais diminuent l'usinabilité ;

- les alliages AlSi7Mg ; leur haute teneur en silicium leur confère une très bonne coulabilité, ce sont également des alliages possédant de très bonnes caractéristiques mécaniques. Le magnésium permet à des degrés variables le durcissement par des traitements thermiques. Ils sont très présents dans l'aéronautique et l'automobile. L'alliage 319 (notation américaine) utilisé pour fabriquer les culasses Montupet appartient à cette famille, selon cette norme il s'agit d'un alliage A-7SU3G (voir la notation Figure 1), ce qui signifie qu'il contient 7 % de silicium, 3 % de cuivre ainsi que du magnésium ;
- les alliages AlSi10Mg ; le taux de silicium proche de l'eutectique donne là également de très bonnes propriétés de fonderie à ces alliages. Leurs propriétés mécaniques sont cependant moindres que celles de la famille précédente. Ils sont utilisés pour des applications très variées ;
- les alliages AlSi ; ils regroupent les alliages eutectiques et légèrement hypoeutectiques Al-Si (eutectique à 12,6 % de Si), leurs usages sont très divers ;
- les alliages AlSi5Cu ; ceux-ci permettent également la réalisation de pièces automobiles ou aéronautiques, le cuivre confère une bonne tenue à chaud ;
- les alliages AlSi9(Cu) ; cette famille regroupe des alliages de deuxième fusion utilisable en coulage sous pression et tolérant des pourcentages assez élevés d'impuretés (fer essentiellement), ainsi que des alliages pouvant être utilisés à la fois en moulage basse-pression et en coquille ;
- les alliages AlSi(Cu) ; ce sont des alliages eutectiques possédant donc de très bonnes caractéristiques de coulabilité et permettent ainsi le moulage de pièces minces voire très minces ;
- les alliages AlSiCuNiMg ; la seule nuance normalisée de la famille est l'AlSi12CuNiMg, elle permet la réalisation de pistons ou de cylindres à ailettes ;
- les alliages AlMg ; ce sont des alliages ayant une très bonne tenue à la corrosion, notamment en atmosphère marine. Ils ont cependant des propriétés de fonderie médiocres et sont sensibles à l'oxydation à l'état liquide ;
- les alliages AlZnMg ; la nuance EN AC-Al Zn5Mg est dite autotrempeante et acquiert par simple mûrissement à température ambiante des caractéristiques mécaniques qui se rapprochent de celles des alliages traités thermiquement. Ses propriétés de fonderie sont toutefois médiocres (criquabilité notamment : tendance à se rompre en cours de solidification sous l'effet des contraintes dues à la solidification) et cette nuance ne convient que pour la coulée en sable.

La liste des utilisations des principaux alliages utilisés est reportée en Annexe 1.

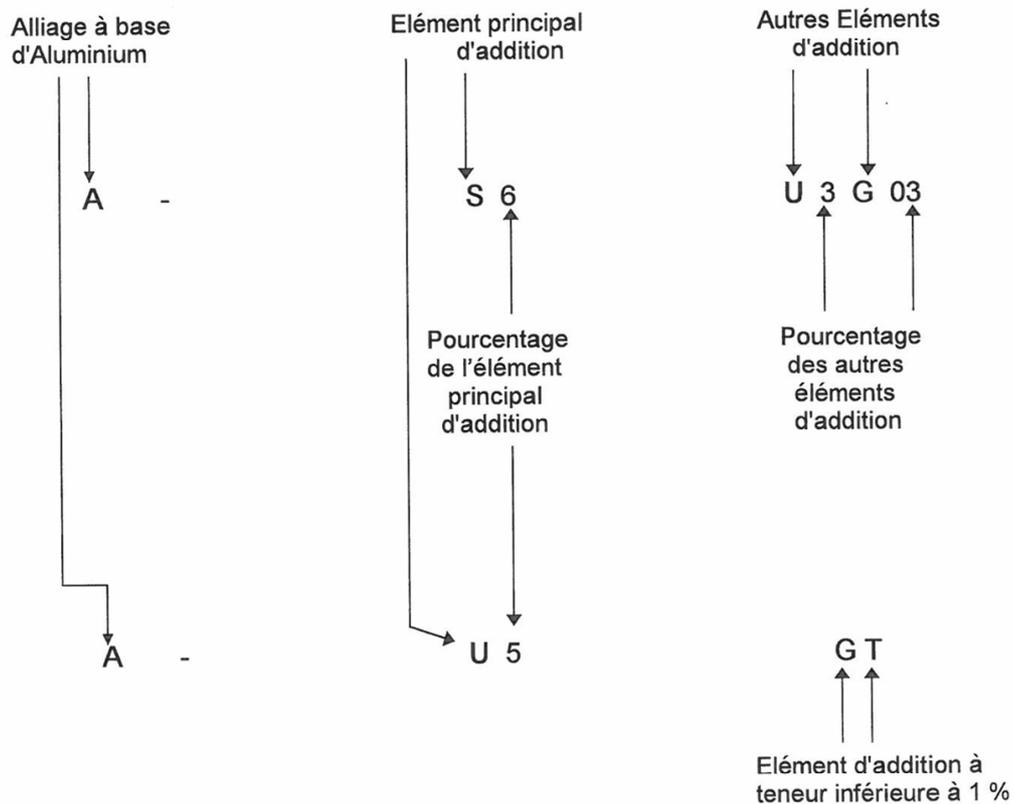


Figure 1 – Norme de la notation usuelle des alliages (NF)

Comme évoqué précédemment, les différents types d'alliages ne conviennent pas à tous les procédés de mise en forme, en effet, certains nécessitent des propriétés de coulabilité élevées et/ou des caractéristiques particulières.

### **Procédés de moulage en fonderie d'aluminium**

Il existe de nombreux procédés de moulage destinés à la fonderie d'aluminium. Ils se séparent en deux grandes familles, les procédés en moules non-permanents et ceux en moules permanents [8]. Le Tableau 1 résume les différents procédés possibles et leurs caractéristiques.

Les procédés utilisant des moules destructibles nécessitent en général l'emploi de sables plus ou moins argileux (avec ou sans liant) ou de plâtres pour contenir l'aluminium liquide. Les procédés « lost foam » et à cire perdue utilisent un modèle autour duquel le moule en sable est compacté. Le modèle est respectivement en mousse de polystyrène ou en cire, il est brûlé ou fondu lors de la coulée de l'aluminium.

Tableau 1 – Description schématique des procédés de moulage pour aluminium [8]

Nature du modèle et/ou de l’empreinte (moule)			Mode de remplissage			Mode de solidification		
			Dépression ou vide Faible vitesse	Gravité ou poussée Faible vitesse < 5 m/s	Poussée Grande vitesse > 10 m/s	Pression atmosphérique ≈ 0,1 MPa	Faible à moyenne pression 0,12 à 1,5 MPa	Haute pression 10 à 100 MPa
Modèle ou réplique du modèle	Permanent		Sable Plâtre	Sable Plâtre		Sable Coquille gravité (noyau)	Coquille basse pression (noyau)	
	Destructible	Moule plein		<i>Lost foam</i>		<i>Lost foam</i>	Castyral	
		Moule vide	Cire perdue Plâtre	Cire perdue Plâtre		Cire perdue Plâtre	Cire perdue Plâtre	
Empreinte ou moule	Destructible		Sable Carapace Cire perdue Plâtre	Sable basse pression Carapace Cire perdue Plâtre		Sable Carapace Cire perdue Plâtre	Sable basse pression Cire perdue Plâtre	
	En partie permanent			Coquille avec noyau sable		Coquille avec noyau sable	Coquille basse pression avec noyau sable	
	Permanent		Coquille VRC (1)	<i>Squeeze casting</i> Coquille gravité Coquille basse pression Contre-pression	Sous pression Sous pression sous vide Semi-solide	Coquille	Coquille basse pression Contre-pression	Sous pression (normale et sous vide) <i>Squeeze casting</i> Semi-solide

(1) Vacuum Riserless Casting : moulage par aspiration via un tube plongeur [M 3 637]

Les procédés en moules permanents se divisent en deux branches : la fonderie coquille et la fonderie sous pression [9].

Le moulage en coquille regroupe les procédés permettant un remplissage assez calme d’un moule métallique suivi d’une solidification sous faible pression, généralement moins de 0,1 MPa de surpression. Cette technique permet l’utilisation de noyaux en sable pour la création de formes internes. Il est retrouvé dans cette catégorie, le moulage coquille par gravité normale où l’on coule l’aluminium dans un moule fixe et le remplissage se fait par l’action de la gravité. Un procédé similaire est la coulée-basculée ; là aussi la gravité fait le travail mais le moule est rempli en le plaçant à l’horizontal et en fixant dans la continuité une louche. L’aluminium en fusion est coulé dans cette dernière puis l’ensemble est basculé progressivement, provoquant le remplissage du moule. Ce sont ces deux techniques assimilées qui nous intéresseront particulièrement, elles nécessitent l’application d’un poteyage, point central de l’étude. Une autre technique fait appel à la gravité, le moulage-pressage, la pièce est préformée par coulée basculée avant d’être retouchée par pressage. Le moulage basse-pression fait également partie de cette famille ; une faible surpression fait monter le métal dans le moule par la partie basse.

Les différents types de coulées sous pression se distinguent essentiellement par l’intensité des pressions appliquées. Les différentes techniques sont : la coulée sous pression (sans vide ou avec vide), la coulée sous pression à l’état liquide ou à l’état semi-solide et le squeeze casting (moulage par compression).

Le choix du procédé dépend de nombreuses contraintes comme la masse des pièces à produire, leurs propriétés métallurgiques, la place disponible dans l'usine, le nombre de pièces à produire, le coût unitaire des pièces...

**Description exhaustive du cycle de fabrication d'une culasse Montupet par coulée gravité**

Les lingots d'aluminium A-S7U3G sont fondus dans le four de fusion et, après des contrôles de composition, les ajouts nécessaires sont faits. L'aluminium est ensuite transporté dans des fours de maintiens proches des moules, les derniers contrôles et ajustements de composition sont alors réalisés (Figure 2).

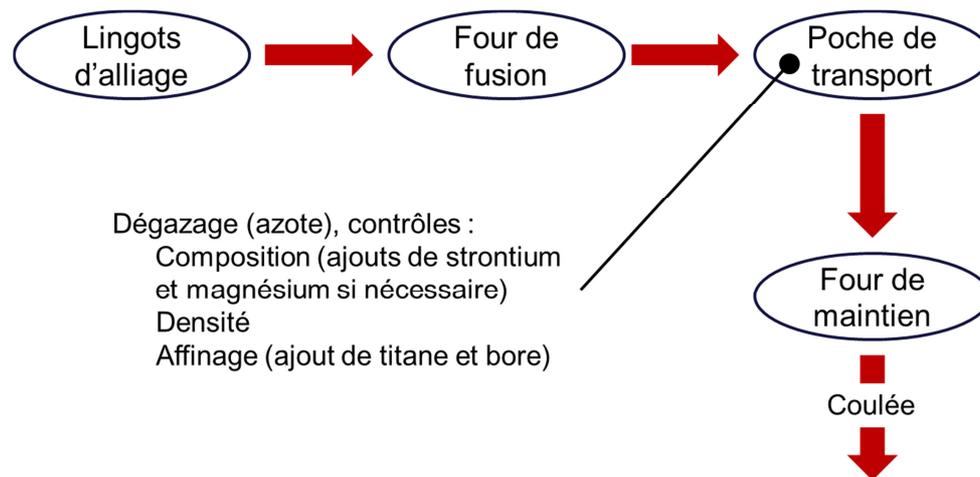


Figure 2 – Circuit de l'aluminium du lingot à la coulée

Lorsque la pièce à fabriquer nécessite un assemblage de noyaux (formes internes comme les conduites d'admission et d'échappement), la création de noyaux en sable est nécessaire. Le moule est envoyé à l'atelier poteyage afin d'être revêtu, préchauffé au poste de moulage puis lors de la production de chaque pièce une grappe de noyaux en sable est positionné avant coulée. Un moule (schématisé Figure 3) produit alors environ 400 à 500 pièces avant de retourner au poteyage où il est entièrement sablé puis repoteyé. Des retouches sont cependant faites en production, suivant les besoins. Les culasses produites sont envoyées au « débouillage » afin d'évacuer le noyau de sable, puis elles sont traitées thermiquement si nécessaire et quelques usinages sont réalisés (Figure 4). Différents contrôles sont effectués à tous les stades de la production.

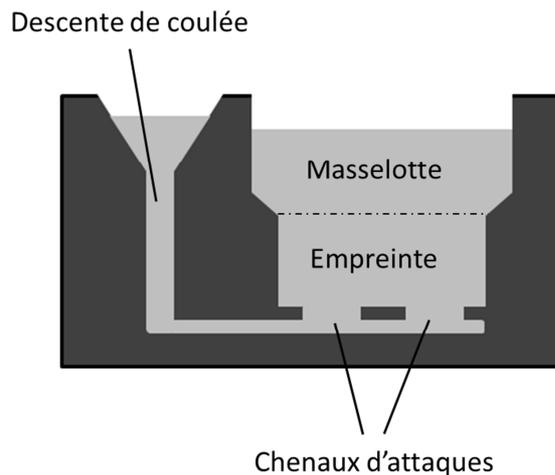


Figure 3 – Schéma synthétique d'un moule de coulée par gravité en coupe

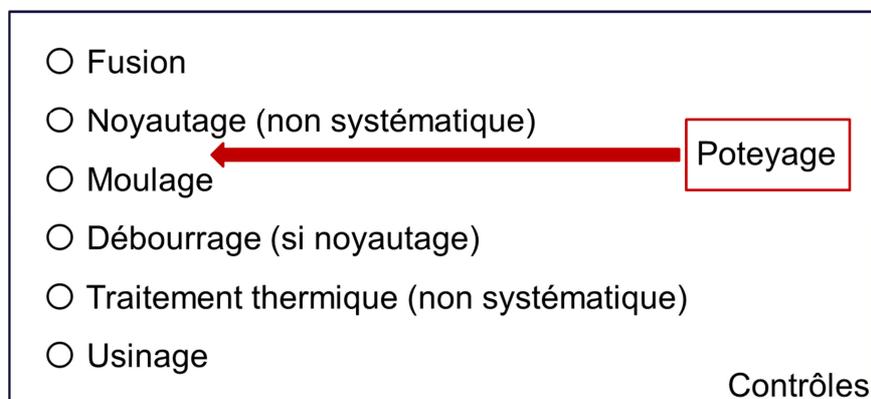


Figure 4 – Cycle de production d'une culasse

## I.2. Rôle du poteyage

Le poteyage a plusieurs rôles dont les principaux sont [9–11] :

- la protection du moule en acier face à l'agression chimique et mécanique de l'aluminium liquide ;
- la régulation des échanges thermiques contrôlant pour partie la solidification dirigée avec notamment un rôle d'isolant aux endroits où l'aluminium doit rester liquide suffisamment longtemps pour obtenir une pièce saine (la descente de coulée et la masselotte) ;
- une protection thermique de l'acier en diminuant la température de la surface de la coquille de par son caractère isolant ;
- un rôle de démoulant dû à une certaine friabilité qui permet l'arrachement de quelques grains de surface lors de l'extraction de la pièce ;
- de permettre un état de surface satisfaisant des pièces coulées.

Ces fonctions sont parfois antagonistes. Ainsi, la protection du moule nécessite des caractéristiques mécaniques permettant une tenue longue durée. À l'inverse, la fonction de lubrifiant solide nécessite à l'heure actuelle l'arrachement de particules. La durée de vie d'un poteyage classique ne dépasse donc généralement pas les 600 pièces coulées. Un autre point problématique est les exigences différentes des zones d'un moule au niveau de la régulation thermique. Certaines zones nécessitent une isolation thermique plus grande que d'autres. Afin de répondre à cette attente, les fabricants de poteyage proposent des produits de pouvoir isolant différents ainsi que des produits de type sous-couche. À partir de ceux-ci, des cartographies de poteyage sont définies (exemple en Annexe 2).

### **I.3. Composition**

Le poteyage est, avant projection, une suspension classiquement composée de trois constituants [12], c'est la nature de ceux-ci qui déterminera les nuances de propriétés au sein des poteyages.

#### ***Solvant***

Les poteyages commerciaux semblent tous être en milieu aqueux, l'eau présente l'avantage de l'abondance, d'un faible coût et d'une toxicité nulle. Des additifs de mise en suspension peuvent parfois être ajoutés, par exemple des dispersants ou des antimousses.

#### ***Liant***

Afin d'assurer la cohésion de la couche qui est produite à basse température ( $< 250\text{ °C}$ ), la présence d'un liant est indispensable. Traditionnellement, le liant utilisé est le silicate de sodium ou ses dérivés. Le silicate de sodium présente une plage stœchiométrique très étendue qui varie la plupart du temps entre un ratio Si/Na de 2 à 3,75 [13]. Il est parfois appelé « waterglass » pour sa bonne solubilité dans l'eau et pour sa similitude avec un verre lorsqu'il est séché. Il peut d'ailleurs être considéré comme un verre très sodique. Déjà décrit en 1644 [14], il serait encore plus ancien et est utilisé industriellement depuis 1818 pour de nombreuses applications [15,16] dont celle de liant [17]. De très nombreux brevets le mentionnent comme liant dans des revêtements réfractaires. En effet, le silicate de sodium a l'avantage d'être à la fois peu coûteux et peu toxique. D'autres liants peuvent être envisagés et sont parfois mentionnés dans des brevets [18,19] mais ils ne sont pas couramment utilisés dans les poteyages.

#### ***Charges***

Les charges doivent être relativement réfractaires, elles doivent résister à la coulée de l'aluminium liquide donc à environ  $700\text{ °C}$ . De la même manière, la résistance chimique nécessaire impose que les matériaux utilisés comme charges soient habituellement des céramiques. Sont donc retrouvés généralement des oxydes peu coûteux (donc souvent

naturels) et plutôt isolants thermiquement tels le talc, la silice (sable), le kaolin, les micas, la vermiculite, le zircon, le borax, le schiste voire même des matériaux déjà traités thermiquement comme de la poudre de porcelaine. Il est également possible de trouver quelques oxydes métalliques plus purs tels l'oxyde de fer (hématite), la zircone, l'alumine (souvent corindon) ou l'oxyde de titane. Le graphite peut-être également présent dans certains poteyages.

En effet, le type de poteyage sera principalement différencié par la nature de la charge céramique.

#### **I.4. Types de poteyage**

Il existe essentiellement trois grands types de poteyages [12,20], les poteyages isolants qui remplissent les rôles cités précédemment, les poteyages d'accroche, en sous-couches, qui augmentent l'adhérence du poteyage sur le métal du moule et les poteyages conducteurs thermiques qui sont destinés à recouvrir par précaution des zones n'étant normalement pas en contact avec l'aluminium liquide et ce en modifiant le moins possible les transferts thermiques.

##### ***Poteyage d'accrochage***

Les sous-couches d'accrochage ont pour rôles d'améliorer l'adhérence du poteyage, d'assurer un intermédiaire de dilatation avec la couche suivante, d'être un témoin d'usure (couleur souvent rouge) et d'être la dernière couche de protection avant l'acier du moule d'où une dureté importante. Ces fonctions donnent à cette couche une composition typique qui est souvent celle-ci : zircon ( $ZrSiO_4$ ) et hématite ( $Fe_2O_3$ , couleur rouge) en plus du silicate de sodium.

##### ***Poteyage isolant***

Les poteyages isolants permettent de contrôler les échanges thermiques entre la masse d'aluminium se solidifiant et le moule en acier. Par exemple, certaines parties du moule comme les descentes de coulée et la masselotte nécessitent un poteyage très isolant afin de conserver l'aluminium liquide plus longtemps que dans le cœur de la pièce. La cartographie de ces poteyages permet de diriger les fronts de solidification. Ils sont donc souvent composés d'oxydes réfractaires ayant une conductivité thermique assez faible. Ils doivent également résister à l'agression de l'aluminium.

##### ***Poteyage de finition***

Il est parfois utilisé des poteyages de finition pour des pièces nécessitant un aspect de surface parfait ou étant critiques au niveau dimensionnel. En général, les compositions sont proches de celles des poteyages isolants mais la granulométrie des particules est plus fine.

**Poteyage lubrifiant**

Afin de faciliter le démoulage, un poteyage lubrifiant est parfois ajouté en dernière couche. Afin de ne pas perturber les échanges thermiques, il est généralement assez conducteur. Les poteyages lubrifiants contiennent, pour la plupart, essentiellement du graphite qui permet à la fois de ne pas trop isoler et de lubrifier. Il apparaît souvent un ajout d'ammoniaque au solvant afin de disperser les particules de graphite. Ils peuvent être également projetés sur des surfaces de moule n'étant normalement pas en contact avec l'aluminium mais qui, proches des plans de joint par exemple, peuvent parfois l'être accidentellement.

Ces compositions semblent toutefois assez empiriques, surtout au niveau des poteyages isolants dont les compositions varient beaucoup et il n'a pas été relaté de justification théorique quant à l'utilisation de certaines plutôt que d'autres. Les décisions d'utilisations se font sur la constatation d'un meilleur fonctionnement : durée de vie allongée avant reprise complète du moule, moins de retouches, moins de rebuts, etc.

**Compositions utilisées actuellement chez Montupet**

Montupet utilise actuellement cinq poteyages différents sur ses sites français. Un poteyage de sous-couche, le « DYCOTE DR87 » de la société Foseco, composé, selon leur fiche de sécurité, de silicate de sodium et d'oxyde de fer. Trois poteyages isolants classés « très isolants » : le « LUBRITEC C52C » (société Lubritech), le « DYCOTE F140 », et « isolant » : le « DYCOTE F34 ». Pour le C52C et le F140, les constituants indiqués sont le silicate de sodium et le talc auxquels s'ajoute l'oxyde d'aluminium pour le F34. Quant au poteyage conducteur, il s'agit du F36 de Foseco, le fournisseur indique dans sa fiche de sécurité que le produit est composé de silicate de sodium, de talc, de carbone ainsi que d'un faible pourcentage d'ammoniac.

**I.5. Rôle du poteyage sur la solidification de l'alliage d'aluminium**

Les alliages d'aluminium et de silicium mis en œuvre par la société Montupet sont de composition hypoeutectique (Figure 5) ; ils contiennent moins de 12,6 % en masse de silicium. La solidification s'effectue par un processus de germination et de croissance de dendrites d'aluminium pur entre le liquidus et le solidus. Lorsque la température de solidus est atteinte (ici 577 °C pour un mélange binaire Al-Si), une phase à composition eutectique se forme entre les dendrites. L'intervalle de température de solidification (entre le liquidus et le solidus) est inférieur à 100 °C.

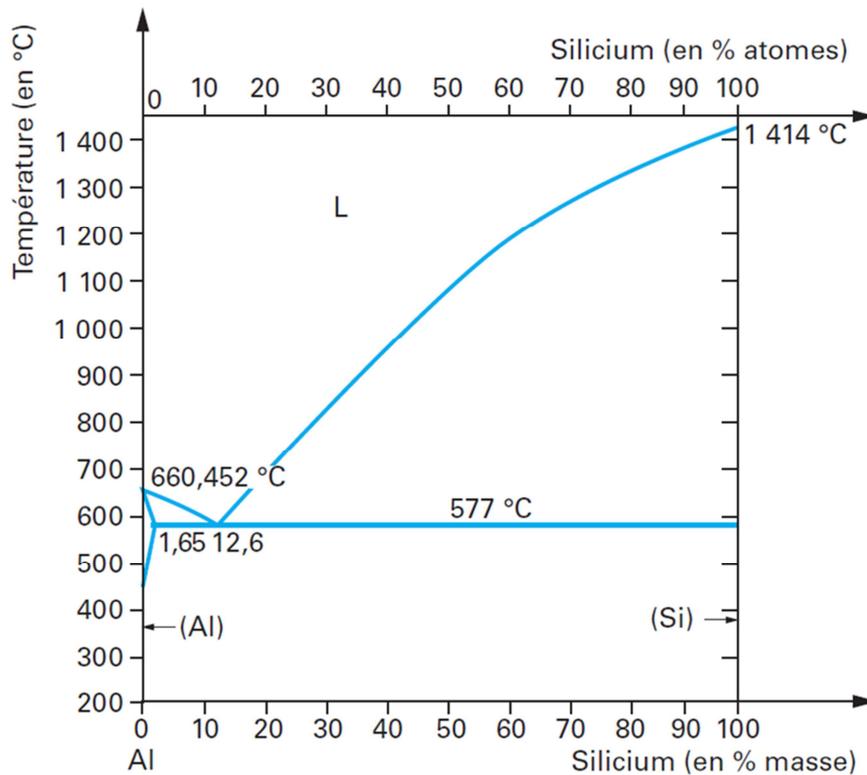


Figure 5 – Diagramme binaire Al-Si [21]

Le SDAS (Secondary Dendrit Arm Spacing) est l'espace entre les bras secondaires des dendrites d'aluminium ( $d$  sur les Figure 6 et Figure 7 a). Il dépend de la vitesse de solidification. Plus elle est grande, plus le SDAS est faible et la microstructure fine. Comme le montre la Figure 7 b, il diminue de 100  $\mu\text{m}$  environ à 10  $\mu\text{m}$  lorsque la vitesse de solidification augmente de 0,3  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  environ à 100  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . Il existe des équations ou modèles qui décrivent cette relation entre le SDAS, souvent notée  $d$ , et la vitesse de refroidissement [22,23]. Une des plus utilisées est la loi empirique [24] :

$$d = K \cdot t_s^{1/n} \quad \text{Équation 1}$$

avec  $d$  ( $\mu\text{m}$ ),  $t_s$  le temps de solidification locale (s),  $K$  et  $n$  des constantes dépendant de la nature de l'alliage. Pour l'alliage AS7G03,  $K = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/3}$  et  $n = 3$ .

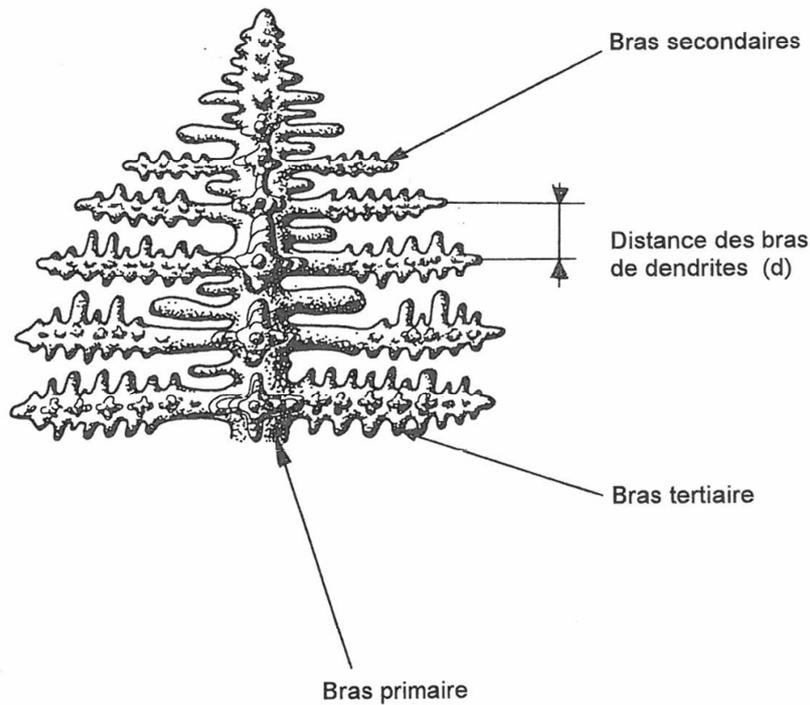


Figure 6 – Schéma d'une dendrite d'aluminium [25]

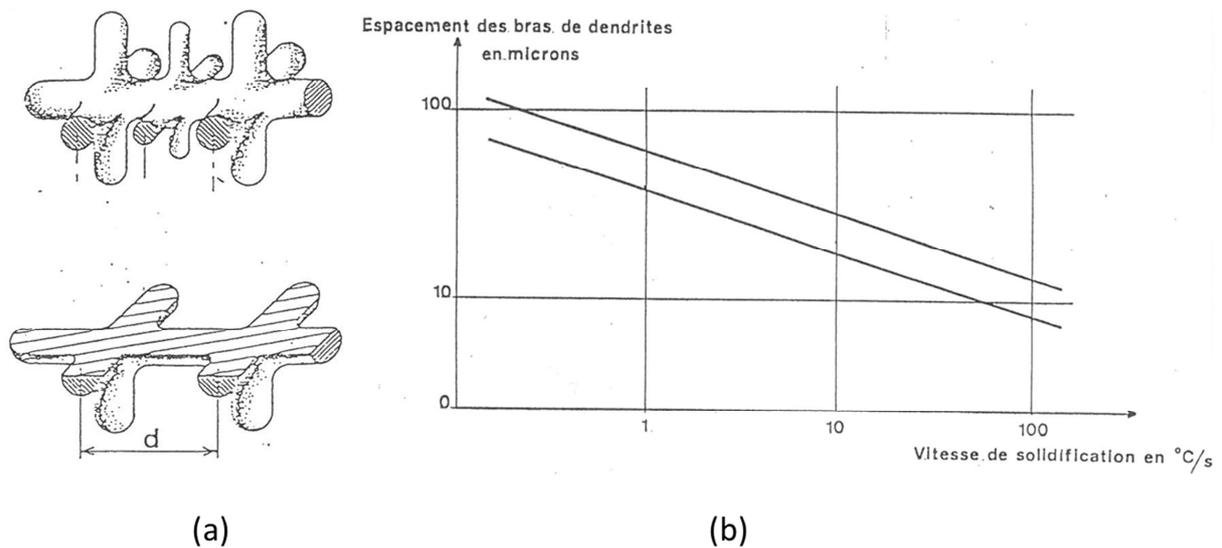


Figure 7 – a) Illustration de l'espace entre les bras secondaires des dendrites [25] et b) graphique montrant la corrélation entre le SDAS et la vitesse de solidification [24]

Le SDAS est un paramètre contrôlé qui témoigne de la qualité d'une pièce et qui peut-être une exigence du cahier des charges des clients constructeurs automobiles. En effet, les propriétés mécaniques d'une pièce sont en étroite relation avec la valeur du SDAS ; plus celui-ci est faible, meilleurs sont ces propriétés [4,24]. La Figure 8, où il est montré par

ailleurs la corrélation entre le temps de solidification et l'indice conventionnel  $I_d$  (autre évaluation de la finesse des dendrites, équivalente au SDAS), illustre cette influence sur l'allongement et la charge de rupture [7].

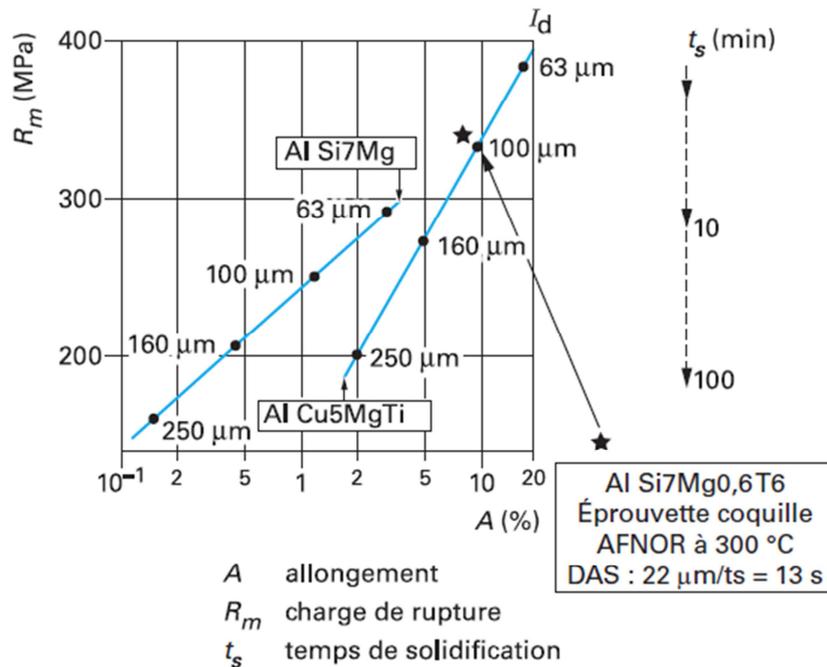


Figure 8 – Évolution des caractéristiques  $R_m$  et  $A$  des alliages AlCu5MgTi et Al Si7Mg en fonction de la dimension du bras dendritique [7]

Comme le poteyage influe sur la vitesse de refroidissement de l'aluminium liquide, il influe également sur le SDAS, c'est pourquoi ce paramètre est pris en compte dans l'évaluation de l'efficacité d'un poteyage.

### I.6. Défauts dus à un poteyage non-adapté

Un bon poteyage est un compromis entre plusieurs exigences. Nous avons notamment cité le SDAS de la pièce final mais nous allons voir maintenant que de nombreux défauts peuvent être engendrés par un poteyage non-adapté (mauvaise cartographie, mauvais choix du poteyage, etc.) mais réalisé de façon correcte.

Les principaux problèmes liés au poteyage sont les suivants [25] :

- manque, malvenue : le métal se solidifie trop vite pour qu'il remplisse correctement le moule, cela peut être dû à un défaut d'isolation thermique du poteyage ;
- refus : le poteyage est lisse, il permet la création de cavités à la surface du moule ;

- fleurs, traces d'écoulement : le poteyage est trop lisse dans les descentes de coulée ce qui peut provoquer des turbulences et engendrer la formation de défauts de type peaux d'oxyde ;
- retassures : le non-respect de la cartographie du poteyage ou plus généralement une mauvaise évaluation de la thermique du refroidissement provoque des cavités dans la pièce, appelées retassures. Typiquement, le refroidissement de certaines zones est trop rapide et l'alimentation en métal liquide issu de la masselotte est insuffisante pour compenser le retrait de solidification ;
- criques à chaud : un poteyage insuffisamment isolant peut provoquer des gradients de solidification trop importants, entraînant une rupture dans les zones molles ou semi-solides sollicitées par la contraction des zones solides déjà refroidies.

### I.7. Paramètres d'application du poteyage

Quand bien même le poteyage est adapté, des défauts consécutifs à une mauvaise application peuvent s'y ajouter. Généralement ces derniers entraînent un retrait précoce du moule de la chaîne de production, c'est pourquoi l'opération de poteyage est soumise à un soin particulier. Si des ajouts ponctuels de poteyage peuvent être faits en cours de production lors du moulage, le renouvellement complet du poteyage ne se fait qu'après un nettoyage (sablage, bain de soude et ultrasons...) du moule.

#### *Cycle de poteyage d'un moule*

Le cycle de vie d'un moule de fonderie aluminium de culasses (Figure 9) comprend de nombreux allers-retours entre l'atelier de poteyage et la production. En effet, après le premier sablage et le premier poteyage, s'ensuit un cycle de production-nettoyage-poteyage-production qui durera jusqu'à ce que le moule soit trop usé pour que les pièces qu'il produise satisfassent les critères de production (dimension, plans de joints visibles, etc.).

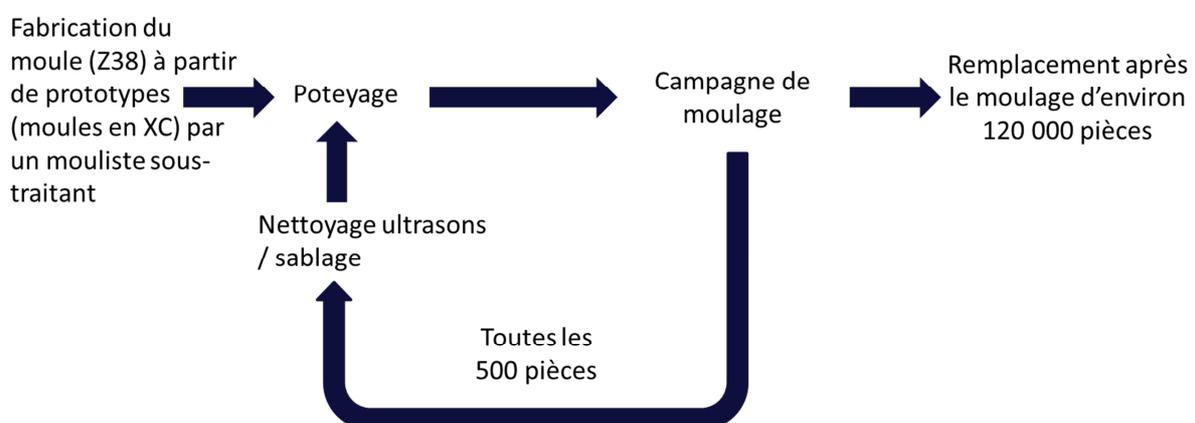


Figure 9 – Cycle de vie d'un moule de culasse

Le détail de ce cycle (Figure 10) comporte cinq opérations :

- le sablage : il s'agit d'obtenir un état de surface adapté au poteyage, lorsque le moule est neuf (lisse) ou lorsque le poteyage est usé. Le moule est sablé avec un abrasif afin de le nettoyer (poteyage usagé, calamine, goudron ou traces de gras) et d'obtenir une légère rugosité permettant une bonne accroche mécanique du poteyage. Le sablage ne peut pas être trop agressif et conduire à des rugosités de l'ordre de quelques microns de Ra sous peine d'abîmer rapidement le moule en acier dont le coût de remplacement est élevé. Le nettoyage par sablage est parfois remplacé par un bain de soude à ultrasons, moins agressif pour le moule. Cependant, un sablage doit alors être effectué à intervalles réguliers afin de conserver un minimum de rugosité ;
- la préchauffe du moule avant poteyage : la température à laquelle doit être préchauffé le moule dépend de la nature du poteyage et essentiellement de celle du liant. En général, pour du silicate de sodium, le fournisseur Dycote préconise une température d'application du poteyage entre 180 et 250 °C. Il conseille donc une chauffe aux alentours de 250-300 °C puis d'attendre que la température soit redescendue et le plus homogène possible dans le moule, de manière à éviter de réchauffer entre deux couches de poteyage ;
- la projection du poteyage : la suspension de poteyage est pulvérisée à l'aide d'un pistolet pneumatique. La société Fosco préconise une pression de 2 à 5 bars (0,2 à 0,5 MPa) et une distance de projection de 25-30 cm [11]. Parfois, les suspensions peuvent être appliquées au pinceau, dans ce cas, la température du moule doit être entre 120 et 140 °C, le taux de dilution étant plus faible. En effet, la masse volumique des suspensions a un effet important sur le résultat final. Pour la pulvérisation, elle varie souvent entre 1100 et 1400 g/L. Cette densité va avoir notamment un effet sur l'épaisseur du dépôt pour un même temps de pulvérisation, généralement, les couches d'accrochage et les lubrifiants sont les plus diluées. Les épaisseurs des couches sont aux alentours de 50-100 µm pour la couche d'accrochage et 150-300 µm pour la couche isolante ;
- la préchauffe avant mise en production : avant d'être réutilisé au moulage, le moule poteyé subit une nouvelle préchauffe dont l'objectif est d'arriver à un régime thermique compatible avec la fabrication d'une « première pièce bonne ». Cette préchauffe finit de « cuire » le poteyage et elle pourrait éventuellement être une source de détérioration de celui-ci, de par sa brutalité (souvent brûleurs à gaz avec une flamme en contact direct avec le revêtement) ;
- la production : le moule arrive enfin au « moulage », c'est-à-dire qu'il est mis en production et va maintenant produire des pièces en aluminium. Les pièces ont

tendance à arracher progressivement le poteyage lors du démoulage notamment dans les zones à faible dépouille. Il peut alors apparaître des arrachements assez importants avec une mise à nue de la sous-couche. L'opérateur peut décider alors d'ajouter une couche de poteyage sur la zone abîmée, c'est ce qui est appelé une retouche. L'accumulation de ces retouches conduit à un poteyage de mauvaise qualité avec, souvent, des surépaisseurs (également défauts métallurgiques consécutifs, zones d'arrachement trop importantes, collage). Lorsque cela conduit à une détérioration de la qualité des pièces finales, la production est arrêtée et le moule renvoyé au nettoyage. Pour des culasses, cela se passe toutes les 500 pièces environ, avec une grande disparité.

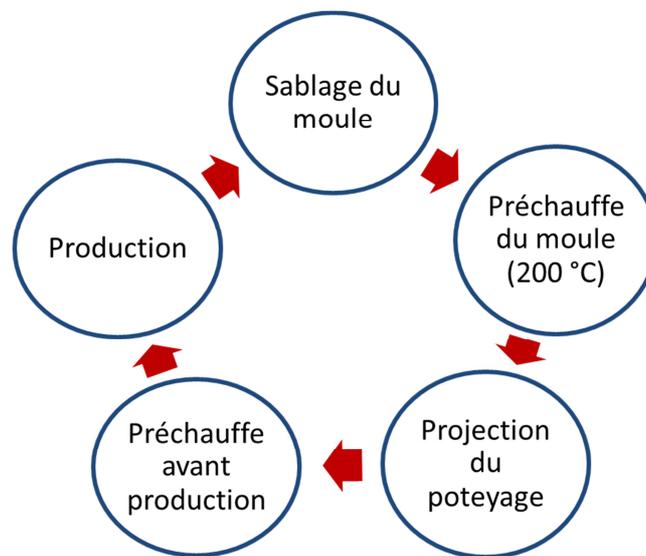


Figure 10 – Cycle du poteyage au sein de la production Montupet

Toutes ces étapes influencent la qualité du poteyage et donc celle des pièces finales, nous allons ainsi voir quels sont les aspects les plus critiques.

### ***Influence de l'état de surface, mode de nettoyage***

L'étude réalisée auprès de 63 fonderies américaines et canadiennes montre la variété des méthodes de nettoyage (Tableau 2). Il en existe cependant d'autres dont certaines ont été abandonnées, comme l'utilisation de brosses d'acier, tout du moins en ce qui concerne le nettoyage intégral.

Tableau 2 – *Méthodes de nettoyage et popularité selon Robison [26]*

Nombre de fonderies	Méthode de nettoyage
21	Sable de silice
18	Glace sèche (CO <sub>2</sub> )
15	Billes de verre
5	Sable non silicieux (garnet)
3	Ultrason
2	Particules d'aluminium
1	Billes de céramique
1	Média de plastique
1	Particules de coquille de noix
1	Soda
1	Verre broyé
1	Billes d'acier
1	Particules non sableuses

Le sable de silice est très efficace et peu coûteux. Utilisé dans la plupart des fonderies, il permet d'enlever les poteyages les plus résistants ainsi que d'éliminer l'éventuelle couche résiduelle de silicate de sodium à la surface du moule. Cependant, les poussières de silice nécessitent des précautions d'usage et des protections des utilisateurs. De plus, son efficacité cause une usure prématurée des moules. De ce fait, certaines fonderies se tournent vers des méthodes moins agressives tout en continuant dans certains cas à utiliser périodiquement le sable de silice pour s'assurer de la complète propreté du moule.

La glace sèche (carboglance) est plus coûteuse mais présente plusieurs avantages. L'usure des moules est réduite ; selon l'étude de Robison [26], elle permettrait d'augmenter la durée de vie de 40 % par rapport à une utilisation du sable de silice. L'évaporation de la glace permet également d'utiliser la glace sèche directement sur la coquilleuse pendant le refroidissement du moule ce qui permet un gain de temps par rapport aux procédés où il faut attendre que le moule soit refroidi pour le démonter. Cependant, la glace sèche aurait des difficultés à enlever certains poteyages notamment les couches d'accroche [12].

Les billes de verres sont assez similaires au sable de silice tout en étant moins agressives (projection recommandée à 2,5 bars, c'est-à-dire 0,25 MPa) donc elles usent un peu moins vite les moules.

L'oxydation de surface peut-être négative ou positive suivant la nature de l'oxyde. L'acier utilisé est sensible à la corrosion, en milieu trop humide il peut rouiller (Fe(OH)<sub>3</sub>) auquel cas l'adhérence du poteyage est susceptible d'être réduite puisque la rouille est poreuse et très peu adhérente. Au contraire la présence d'hydroxyde de fer II (Fe(OH)<sub>2</sub>) favorise l'adhérence. Il est parfois suggéré de pulvériser de l'eau sur le moule chaud (200 °C) afin de

créer cet oxyde mais sans que cela ait été réellement vérifié. Des méthodes de passivation sont également susceptibles de créer un état de surface favorable ainsi que de protéger l'acier de la corrosion. Notamment existent la passivation à l'acide phosphorique et celle à l'acide nitrique. Cependant la toxicité et les problèmes environnementaux liés à ces produits rendent leur utilisation peu intéressante.

L'étape pouvant provoquer un état de surface néfaste au poteyage et pouvant être souvent améliorée est la préchauffe du moule avant le poteyage. La chauffe utilisant des rampes à gaz provoque une mauvaise répartition de la chaleur, des zones de surchauffe et, si les brûleurs sont mal réglés, des résidus de combustion. Une couche intermédiaire peu adhésive telle que celle-ci nuira à l'accroche du poteyage, c'est pourquoi la qualité des flammes est importante. Les rampes à gaz ont tendance à être remplacées par des modes de chauffage plus « doux » comme les rampes radiants ou les étuves. Souvent plus longues, ces méthodes permettent une meilleure homogénéité, l'absence de points chauds (géométries saillantes pouvant rougir sous les flammes des brûleurs gaz) et l'absence de résidus carbonés.

### ***Influence des paramètres de pulvérisation sur la qualité du poteyage***

De nombreux paramètres peuvent influencer sur l'aspect et la qualité du poteyage.

Le premier paramètre est la viscosité de la suspension. Cette dernière est assez peu mesurée en usine mais elle est liée au taux de charge solide. La concentration de la suspension est en lien direct avec l'épaisseur déposée pour une passe, c'est pourquoi elle est généralement plus faible pour les couches de finitions, les couches lubrifiantes et les couches d'accroche. Comme mentionné précédemment, les masses volumiques des suspensions de poteyage sont aux alentours de 1100 g/L pour les poteyages destinés aux couches fines et plutôt aux alentours de 1300 g/L pour les couches isolantes. Il est difficile de donner une masse volumique type, elle dépend de la nature du poteyage et est un compromis empirique entre la bonne répartition de la suspension sur le moule, une viscosité adaptée à la pulvérisation et un aspect final peu granité ou hétérogène. En outre, plus la proportion d'eau est importante, plus le moule refroidit vite lors du poteyage ; un moule trop froid peut engendrer des cloques dans le poteyage.

La température de surface du moule est, en effet, l'un des grands soucis du poteyeur. Le protocole impose de mesurer la température du moule (à l'aide d'un thermocouple implanté à 10 mm de la surface dans le moule chez Montupet). En général, pour la plupart des poteyages, la pulvérisation est faite lorsque le moule redescend à 200 °C (certaines sous-couches sont poteyées à 120 °C). Des essais ont été réalisés à 120, 190 et 250 °C [27], il apparaît que les poteyages à 120 °C manquent globalement d'adhérence et de cohésion

(boursoflures), qu'à 190 °C ils semblent corrects et qu'à 250 °C, ils présentent un aspect rugueux trop hétérogène (granité) et parfois de l'écaillage (manque d'adhérence).

La pression d'application conseillée par les fournisseurs de poteyage est de 2 à 3 bars (0,2 à 0,3 MPa) [11], cependant les pressions en usines sont aux alentours de 5 à 6 bars (0,5 à 0,6 MPa). Les études sur le sujet [20,28] sont plutôt contrastées. Il semblerait que l'usure du poteyage soit moindre lors du moulage lorsque le revêtement est projeté à 2 bars (0,2 MPa) mais des essais [28] montrent une influence négligeable avec même un meilleur aspect pour une pression d'environ 5 bars (0,5 MPa).

Les deux autres paramètres de la projection sont l'angle de projection et la distance de projection. Les fournisseurs recommandent une distance de 20 à 30 cm. Expérimentalement, il semblerait qu'une distance de 25 cm conduise à de bons résultats alors qu'une distance de 40 cm produit des poteyages poudreux [27].

Il apparaît des résultats contradictoires concernant l'influence de l'épaisseur des dépôts sur leur usure. En effet, il semblerait que plus le dépôt de départ est épais, plus il s'use vite en proportion. Cependant des épaisseurs fines (40 µm), même si elles s'usent en proportion moins vite, ont une durée de vie trop limitée pour ce procédé. De même, les résultats sur l'influence de l'inclinaison du pistolet sont peu probants, les angles entre 70° et 90° semblent convenir, même si une légère inclinaison est actuellement utilisée afin de diriger le panache résiduel dans la direction opposée à l'opérateur.

L'ajout d'une sous-couche d'accrochage permet théoriquement une meilleure accroche et donc une durée de vie augmentée du poteyage. Cependant les essais effectués sans sous-couche ne montrent pas de modification significative de la qualité d'accroche sur un substrat correctement sablé [20]. Dans les faits, l'usine de Châteauroux n'utilise plus de sous-couche pour la plupart de ses pièces, même si la comparaison directe avec les résultats obtenus à Laigneville n'est pas évidente, l'absence de sous-couche ne paraît pas apporter de diminution de la durée de vie.

La société Foseco [11] propose une liste assez exhaustive des causes probables des principaux défauts du poteyage. Le Tableau 3 dresse la liste de la plupart des problèmes évoqués précédemment auxquels s'ajoutent d'autres sources de malfaçon non-récurrentes (poteyage gelé) ou évidentes (buse bouchée).

Tableau 3 – Causes probables des défauts de poteyage lors de l'application [11]

Écaillage du poteyage	Usure rapide du poteyage	Mauvaise adhésion du poteyage au moule	Surface du poteyage trop rugueuse	Malvenues / reprises sur pièce
Couche trop épaisse	Distance de pulvérisation trop grande	Poteyage a été gelé	Poteyage pas suffisamment dilué	Mauvais choix du poteyage
Poteyage pas suffisamment dilué	Moule trop chaud	Mauvaise préparation du moule	Distance de pulvérisation trop rapprochée	Couche de poteyage isolant trop fine
Mauvaise préparation du moule – mauvais nettoyage	Poteyage pas suffisamment dilué	Température du moule trop haute / basse	Buse de vaporisation bouchée ou usée	Poteyage trop lisse
Température du moule trop basse	Poteyage a été gelé		Pression de vaporisation trop basse	
	Poteyage contaminé			

### I.8. Propriétés thermiques du poteyage

Comme cela a été vu précédemment, la vitesse de refroidissement de l'alliage d'aluminium influe grandement sur les propriétés mécaniques de la pièce finale. Ce paragraphe a pour but de décrire le refroidissement d'un moule et d'y placer le rôle du poteyage ainsi que de présenter les études qui ont quantifié l'isolation qu'apporte celui-ci.

#### *Thermique d'un moule de culasse*

S'il est courant de faire varier la température de l'alliage en fusion, notamment pour jouer sur la coulabilité, ce n'est pas l'un des habituels leviers du contrôle du refroidissement des pièces. Les deux principaux moyens permettant de l'ajuster sont les circuits de refroidissement du moule et le type de fluide caloporteur (eau, air+eau, etc.), et le poteyage. Les deux ont des rôles antagonistes : le refroidissement du moule accélère la solidification alors que le poteyage, par son rôle isolant, la ralentit.

Lorsque l'alliage liquide emplit le moule, il faut absolument qu'il reste liquide afin de remplir correctement et complètement l'ensemble de l'empreinte (Figure 3), c'est le premier point pour lequel le poteyage est indispensable. Le poteyage doit être très isolant dans les descentes de coulée de manière à ce qu'aucune solidification ne se produise dans celles-ci avant la fin du remplissage.

Les refroidissements sont déclenchés une fois le moule rempli, la masselotte joue alors le rôle d'alimentation en aluminium liquide. En effet, lorsque la solidification va commencer, le volume pris par l'aluminium va diminuer. Si des zones se retrouvent sans alimentation en

aluminium liquide, il va se former des retassures, c'est-à-dire des poches de vide. Si les gradients thermiques lors du refroidissement sont mal dirigés, des poches d'aluminium liquide se forment et, lors de leur solidification, la contraction volumique de la matière fait apparaître des retassures. Ce sont là deux des autres fonctions du poteyage. D'une part, diriger le flux de solidification et d'autre part d'isoler suffisamment la zone de la masselotte pour que l'aluminium reste liquide à cet endroit et pourvoie à l'alimentation en alliage jusqu'à la fin de la solidification de la pièce.

C'est là le rôle des cartographies de poteyage (Annexe 2). Celles-ci sont créées à partir de l'expérience des utilisateurs. Cependant le recours croissant à la simulation nécessite la connaissance des valeurs de HTC (Heat Transfer Coefficient, le coefficient de transfert thermique), de conductivité ou de diffusivité thermique pour les couches appliquées.

### **Quantification de l'influence des caractéristiques thermiques du poteyage**

Les poteyeurs connaissent empiriquement la hiérarchie d'isolation des poteyages, ils les nomment d'ailleurs selon leur rôle thermique : isolants (ex. : F34), très isolants (ex. : F140), conducteur (ex. : F36). Les sous-couches étant censées être neutres thermiquement. Cependant cette classification ne suffit plus dès lors que l'on veut pouvoir quantifier l'influence du poteyage sur le SDAS, modéliser la solidification... Le paramètre thermique final la plupart du temps exprimé est le HTC (en  $W.m^{-2}.K^{-1}$ ) qui s'exprime comme l'inverse de la résistance thermique entre deux points. Il permet d'exprimer la capacité globale d'un système à conduire la chaleur. Dans le cas qui nous intéresse, il correspond à l'inverse de toutes les résistances thermiques qui s'opposent à la propagation de la chaleur dans un moule simplifié tel celui schématisé Figure 3. La plupart des contributions se situent à l'interface entre le moule en acier et la pièce coulée solidifiée, celles-ci sont schématisées Figure 11. Lorsque l'alliage d'aluminium est encore liquide, nous verrons plus loin qu'il n'existe alors pas de lame d'air.

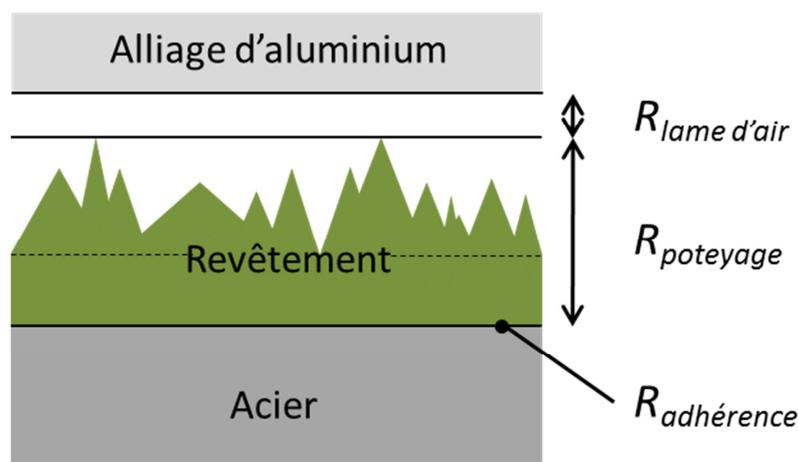


Figure 11 – Schéma de principe des résistances thermiques à l'interface moule-aluminium

Les propriétés thermiques de l'acier et de l'aluminium sont bien connues ; le problème se résume donc à déterminer la résistance thermique due à la lame d'air entre l'aluminium qui s'est rétracté en se solidifiant et le poteyage ( $R_{\text{lame d'air}}$ ) et la résistance due au revêtement de poteyage. Nous appellerons  $R_{\text{totale poteyage}}$  la résistance due au revêtement de poteyage (résistance incluant celle due à la rugosité du poteyage) d'épaisseur  $e_{\text{poteyage}}$  et de conductivité moyenne  $\lambda_{\text{poteyage}}$  augmentée de la résistance thermique de contact entre le poteyage et l'acier :  $R_{\text{adhérence}}$ . Ainsi il est possible d'écrire pour un transfert de chaleur à travers une surface  $S$  :

$$\begin{aligned} R_{\text{totale poteyage}} &= R_{\text{poteyage}} + R_{\text{adhérence}} \\ &= \frac{e_{\text{poteyage}}}{\lambda_{\text{poteyage}} \times S} + R_{\text{adhérence}} \end{aligned} \quad \text{Équation 2}$$

La résistance thermique globale sur un trajet de l'aluminium vers les circuits de refroidissement est donc :

$$\begin{aligned} R_{\text{totale}} &= R_{\text{aluminium}} + R_{\text{lame d'air}} + R_{\text{totale poteyage}} + R_{\text{acier}} \\ &= R_{\text{aluminium}} + R_{\text{lame d'air}} + \frac{e_{\text{poteyage}}}{\lambda_{\text{poteyage}} \times S} + R_{\text{adhérence}} \\ &\quad + R_{\text{acier}} \end{aligned} \quad \text{Équation 3}$$

Connaitre la conductivité du poteyage et estimer la résistance de la lame d'air (nulle avant la solidification totale) ainsi que la résistance de contact (généralement négligée) revient donc à connaître le HTC. Ainsi la plupart des études mesurent le HTC et en déduisent des valeurs de conductivité thermique du poteyage. Nous nous sommes intéressés aux valeurs relevées pour ces dernières.

Les dénominations empiriques du poteyage reflètent mal le peu de différence qu'il y a entre deux compositions. En effet, Hamasaiid et al. [3] mesurent des conductivités de  $0,45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour, respectivement, un poteyage à l'oxyde de titane et un au graphite. D'autres pour des poteyages variés et différentes techniques d'applications donnent les valeurs suivantes :  $0,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [29],  $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [30] (Dycote 140 ESS),  $0,6$  à  $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [31] et  $0,15$  (poteyage « isolant ») à  $0,21 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (poteyage « conducteur » au graphite) [32]. Si les différences de conductivité sont visibles, les valeurs restent très proches.

Toutefois, les conditions de dépôts semblent influencer ce paramètre plus que la nature du dépôt. Les différentes études semblent montrer une influence de l'épaisseur du poteyage sur la conductivité thermique globale de la couche. Cependant les résultats sont contrastés,

certaines constatent une augmentation de la conductivité avec l'épaisseur [33] alors que les valeurs d'Hallam et Griffiths [30] ne montrent pas de changement important, voire une légère diminution. Il est à noter que la comparaison est faite entre 25  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  de poteyage semble être trop faible pour donner des valeurs interprétables, elles sont probablement trop dépendantes de la non-homogénéité du revêtement due notamment à la taille des grains qui peut être du même ordre de grandeur, sans parler pour le moment de la rugosité. Les données d'Hamasaïd [3] montrent d'ailleurs une forte non-linéarité du flux de chaleur en fonction de l'épaisseur du poteyage en dessous de 30  $\mu\text{m}$ .

La variabilité des résultats précédents reflète surtout que la microstructure des poteyages et notamment la distribution de la porosité a sûrement une influence importante sur la conductivité des dépôts. Du fait de la faible conductivité de l'air ( $0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 20 °C) et de l'impact de la morphologie des pores [34], il est plus probable que ces facteurs soient les principaux responsables des valeurs mesurées. Il n'a pourtant été trouvée aucune étude sur l'évolution de cette microstructure en fonction des paramètres de projection. Il en va de même pour le pourcentage de porosité du dépôt qui peut également influencer, indépendamment de la morphologie de cette porosité, sur la conductivité thermique. Cependant, il est à noter que la projection d'un dépôt fin et d'un dépôt épais ne modifiera pas la température du substrat de la même manière (quantité croissante de solvant à évaporer). Il est envisageable que les variations de conductivité thermique en fonction de l'épaisseur soient reliées à la température réelle du substrat lors de la projection.

Un autre facteur apparaît influencer sur la résistance thermique totale : la granulométrie des charges céramiques du poteyage. La principale idée étant une modification de la rugosité du revêtement. La rugosité va modifier la conductivité thermique de l'ensemble par rapport à un dépôt lisse. Hallam et Griffiths [30] l'incluent dans leur modèle en enlevant la moitié du Rz du dépôt à l'épaisseur mesurée (et en ajoutant au dépôt la moitié du Rz du substrat). Ce qui est cohérent avec le fait que cette rugosité crée une zone de porosité ouverte très importante en surface. Schmidt et Svensson [31] indiquent que cela crée une couche d'air qui varie entre 50 et 100  $\mu\text{m}$  selon la méthode d'application.

De même, une lame d'air est formée lors de la solidification de la pièce, elle n'est pas directement liée au poteyage mais l'étude de la thermique à l'interface acier-aluminium peut difficilement dissocier les deux. La création de cette lame d'air provoque d'importants changements de résistance thermique qui sont susceptibles de dépasser l'effet du poteyage passé les premières secondes [30]. L'étude de Delano et De Petntang [35] propose deux modèles (Figure 12) décrivant l'évolution de la résistance thermique globale durant le refroidissement. Les deux font l'hypothèse d'une augmentation brutale de la résistance lors du début de la solidification du métal ( $T_{\text{liquidus}}$ ) puis, pour le premier, celle-ci ne varie pas lors

de cette solidification. Dans ce premier modèle, selon l'auteur : « l'épaisseur de la lame d'air reste constante pendant la phase de transformation et croît linéairement pendant le refroidissement à l'état solide ». « Ce modèle suppose qu'au niveau de  $T_{\text{liquidus}}$  il se forme une lame d'air [...] dont la résistance thermique est évaluée à  $0,0005 \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C W}^{-1}$ . Pour compléter le modèle, il suffit de connaître l'épaisseur de la lame d'air à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette valeur est obtenue à partir du coefficient de dilatation linéaire de l'alliage utilisé ( $23,5 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  pour les alliages Al-Si). »

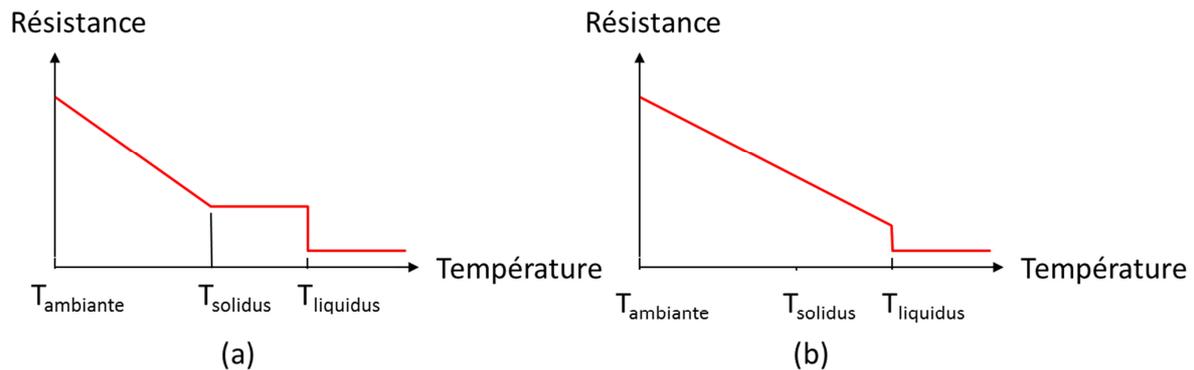


Figure 12 – Modèle n°1 (a) et n°2 (b) proposés par Delano et De Petntang [35] pour la lame d'air

Le deuxième modèle présente une variation continue à partir de la température du début de la solidification. « La lame d'air qui apparaît à  $T_{\text{liquidus}}$  a une épaisseur d'environ  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ . Cette lame d'air induit une résistance thermique de  $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C W}^{-1}$  qui croît linéairement pendant la solidification et le refroidissement. Pour compléter le modèle il faut calculer l'épaisseur de la lame d'air et la résistance thermique à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . »

Toutefois certains éléments font penser que ce modèle est une simplification et pourra être affiné. Dans le modèle 1, le coefficient de dilatation ne semble pas considérer les modifications dimensionnelles dans le moule en acier. Dernier point, il paraît peu probable que la rétractation due à la solidification de la phase eutectique entre  $T_{\text{liquidus}}$  et  $T_{\text{solidus}}$  soit la même que la rétractation de l'aluminium lors du refroidissement. Ce modèle simplifié reste toutefois très utile pour une première approche en modélisation. Néanmoins la réalité semble plus complexe, les épaisseurs de lame d'air mesurées expérimentalement montrent de grandes variations selon les cas et notamment les géométries de moule [36,37].

Autre point intéressant, l'étude de Pehlke [38], à l'aide du modèle de Trovant et Argyropoulos [37], présente plusieurs simulations pour des épaisseurs de lame d'air très différentes (de  $50$  à  $500 \text{ } \mu\text{m}$ ). Après  $400$  secondes, quelques soient ces épaisseurs, les HTC sont assez semblables ( $350$  à  $500 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ). Ce dernier en conclut que ce sont alors les propriétés thermiques du revêtement qui sont primordiales. Cette étude a été effectuée sur des coulées en moules basse pression, peut-être ces différences proviennent-elles de là,

néanmoins cela montre qu'il reste encore de nombreuses incompréhensions et que l'approche globale à l'aide du HTC a des limites.

Un dernier point qu'il serait intéressant d'étudier est la possibilité que l'aluminium encore liquide de la masselote vienne alimenter la lame d'air lorsqu'elle se crée, diminuant son épaisseur. Hamasaiid et al. [3] semblent avoir identifié un tel phénomène qui doit dépendre de la taille et de la géométrie du moule.

Cependant, si de nombreuses études donnent des informations sur la conductivité du poteyage, celles qui expriment des valeurs de diffusivité thermique sont plus rares. Pourtant, lors du refroidissement, c'est le paramètre qui va déterminer la vitesse à laquelle l'aluminium se solidifie [39]. La diffusivité thermique ( $\alpha$  en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) est liée à la conductivité thermique ( $\lambda$  en  $\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), à la capacité calorifique massique ( $c_p$  en  $\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et à la masse volumique ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ ) d'un matériau par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (\text{Équation 1})$$

Des études comme celle de Hallam et Griffiths [30] donnent tout de même des informations complètes sur le poteyage (diffusivité, capacité calorifique, masse volumique), cependant là encore, le comportement du moule est étudié à l'équilibre thermique. Des investigations sont donc à mener sur la relation diffusivité-vitesse de solidification.

## **II. Revêtements longue durée**

Le but du programme PROOF est d'élaborer un revêtement dont la durée de vie dépasse celle du poteyage actuel, que ce soit par l'automatisation du procédé ou par une rupture technologique telle l'utilisation de revêtements produits par projection plasma sous air, l'APS (Air Plasma Spraying). Il est donc nécessaire d'identifier les facteurs qui conduisent à l'usure d'un revêtement de poteyage. Une recherche dans les archives de Montupet nous a permis de faire un bilan des essais déjà réalisés par le passé qui seront résumés dans cette partie. Ensuite, après un bref rappel sur la projection plasma en APS, nous énumérerons les matériaux qui sont pressentis comme des candidats intéressants, puis le choix des matériaux étudiés pendant ces travaux sera expliqué.

### **II.1. Identification des facteurs d'usure normale du poteyage**

Le poteyage réalisé avec le procédé actuel n'a qu'une durée de vie limitée à quelques centaines de coulées, de 300 à 600 environ selon le type de pièce réalisée. Plusieurs facteurs contribuent à son endommagement. D'une part, il faut veiller à ce que le poteyage n'interagisse pas chimiquement avec l'aluminium puisque son rôle est justement d'empêcher la formation d'intermétalliques entre l'acier et l'aluminium. D'autre part, le flot d'aluminium

liquide abrase le poteyage, notamment dans les descentes de coulée du procédé gravitaire où il peut être rapidement « lavé » s'il n'est pas assez résistant. Une autre usure mécanique survient lors du démoulage lorsque la pièce solidifiée frotte contre les parois poteyées du moule (faible dépouille).

### ***Attaque chimique***

L'aluminium liquide à 700 °C est assez réducteur, le magnésium, présent à hauteur de 0,3 % dans l'alliage, l'est très fortement (Annexe 3). Il apparaît donc le risque que le revêtement céramique puisse être fragilisé par les lavages successifs d'alliage d'aluminium fondu de par la réduction de certains oxydes (voire de tous pour le magnésium). Et en effet, le rapport de Moya et al. [40], qui ont travaillé sur un revêtement constitué en surface essentiellement d'alumine et de zircone, montre que ces matériaux ont été attaqués chimiquement par l'aluminium liquide. Aux endroits où se trouvait un revêtement protecteur constitué d'yttrine, l'aluminium n'est pas resté accroché contrairement aux zones nues, sans yttrine (contact direct de l'aluminium avec l'alumine et la zircone). Ces travaux indiquent également que la thermodynamique prédit cette accroche en raison des enthalpies libres négatives associées aux réactions entre le magnésium et les oxydes présents. Dans un autre document, Moya et al. [41] proposent l'utilisation de la mullite pour de telles applications en expliquant qu'elle est thermodynamiquement stable contrairement à la silice, à l'alumine et aux principaux autres oxydes, attaqués soit par le silicium, soit par le magnésium. Il sera donc nécessaire de bien vérifier si le collage de l'aluminium solidifié est causé par cette réactivité chimique, si elle a bien lieu. De plus, ce paramètre de stabilité chimique sera à scruter lors de la recherche de nouveaux matériaux de revêtement.

Cependant, il apparaît dans la thèse de Depussay [42] que les diagrammes d'Ellingham ne permettent pas « une estimation fiable de la tenue d'un matériau à la corrosion ». En effet, il est montré expérimentalement dans cette étude qu'un matériau comme l'alumine résiste assez bien à l'aluminium liquide même lorsque l'alliage contient du magnésium. Des phénomènes plus complexes sont mis en jeu et doivent être considérés pour prédire la résistance à la corrosion par l'alliage d'aluminium. Notamment du fait que les composés ne sont pas tout le temps à leur état standard (parfois en solutions) ou à des compositions constantes et stœchiométriques. De plus, Depussay cite une étude qui est une « exception » aux prédictions d'Ellingham comme la réduction de la silice d'un réfractaire par le manganèse d'un alliage Fe-Mn.

Une autre problématique, plutôt physique mais qui dépend de la nature chimique des parties en jeu, est l'infiltration d'aluminium dans le dépôt. Celui-ci, lorsqu'il s'oxyde (en réduisant d'autres éléments ou au simple contact de l'air) augmente de volume et génère des fissures qui accélèrent l'infiltration. Une des pistes suivies pour diminuer cet effet est

l'utilisation de matériaux ayant une mouillabilité par l'aluminium réduite. Une autre voie est la mise en place d'un « glaçage » de surface, rendant la couche imperméable. Cependant, l'absence de rugosité de surface est selon l'expérience (sans que cela ait été rigoureusement vérifié) un problème car les peaux d'oxydes ne sont pas retenues, notamment dans les descentes de coulée [12].

### ***Usure mécanique***

Plusieurs facteurs peuvent provoquer l'usure mécanique du poteyage. Il est à noter que celle-ci n'est pas indépendante de l'usure liée aux propriétés chimiques des matériaux et à leur nature. C'est la combinaison de ces différents facteurs qui provoque l'endommagement prématuré du poteyage.

Le premier des paramètres physiques pouvant conduire à une détérioration du poteyage est la différence de dilatation de la couche céramique par rapport à celle de l'acier. L'acier des moules a un coefficient de dilatation d'environ  $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  de 200 à 500 °C (données techniques). En effet, c'est lors de la préchauffe de moulage que le moule et le revêtement vont se dilater. Si la céramique a une dilatation plus faible (ce qui est le cas du silicate de sodium : env.  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), cela risque de provoquer du tressillage qui augmente donc potentiellement l'infiltration d'aluminium. Cependant, des céramiques ayant une dilatation plus importante seront plus sensibles aux chocs thermiques et donc plus susceptibles d'être endommagées lors des coulées d'aluminium liquide successives (cyclage thermique).

La rugosité est normalement importante pour le poteyage, cependant elle est la cible des contraintes mécaniques subies lors de la coulée de l'aluminium. En effet, les lavages successifs notamment dans les descentes de coulée vont mécaniquement arracher des débris de poteyage, ce qui a des effets néfastes majeurs : des débris de poteyages dans les pièces, le lissage du poteyage, l'usure du poteyage et une modification de l'isolation thermique. Les zones les plus impactées par l'aluminium liquide sont en effet celles qui nécessitent en général le plus de retouches, avec les zones de faible dépouille (angle faible avec la direction de l'éjection du moule) [43].

En effet, la troisième source majeure d'usure mécanique du poteyage est l'abrasion se produisant lors du démoulage. Dans les zones de faible dépouille, les contraintes lors du démoulage peuvent être assez importantes. Le frottement entre la pièce solidifiée et le poteyage arrache des particules de poteyage, ce qui est aggravé en cas de collage. Les poteyages lubrifiants favorisent le démoulage par leur faible cohérence, des petites particules sont ainsi emportées par la pièce en aluminium ce qui évite les arrachements. Cependant de telles couches ont nécessairement une durée de vie limitée et une faible résistance au lavage de l'alliage liquide.

Un revêtement idéal nécessite donc des compromis aux points de vue mécanique et chimique. Ses rôles, parfois contradictoires, dépendent également des zones du moule, comme il a pu être vu, les descentes de coulées n'ont pas les mêmes exigences que les surfaces des chambres de combustion. De plus, à cela s'ajoutent les exigences thermiques du poteyage dont découle en partie la qualité métallurgique de la pièce finale.

## II.2. Historique des essais Montupet

Plusieurs tentatives de rupture technologique ont été faites pour obtenir un revêtement d'une durée de vie largement supérieure au revêtement de poteyage classique. Cependant aucune n'a donné suite à une industrialisation. Les documents de Montupet conservés à Laigneville datent les premiers essais de revêtement « permanent » à l'année 1989 durant laquelle des essais peu concluants de PVD sur des zones plutôt restreintes (broches, roues) ont été faits. Il est mentionné également un essai de « métallisation de zircone » ayant tenu pendant huit semaines, sans plus de précision. Ces essais disparates étant assez peu concluants, une campagne d'étude de la faisabilité d'un revêtement permanent a été menée entre 1991 et 1993.

Pour cette étude à plus grande échelle, Montupet a collaboré avec le CETIM. Fin 1991 et début 1992, une bibliographie large a été menée afin d'identifier de potentiels matériaux déposables par plasma, PVD et CVD. En février 1992, un calendrier est arrêté, il est prévu de déposer des carbures par PVD (CrC et CrN), et par CVD (VC et B<sub>4</sub>C). Il est également envisagé de la boruration à partir de BF<sub>3</sub>. En ce qui concerne les essais plasma, les matériaux retenus sont le spinelle, la mullite, l'oxyde de chrome (avec pour ces trois une sous-couche MCrAlY), le nitrure de bore ainsi qu'éventuellement Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> et de la zircone stabilisé par le magnésium. Afin d'évaluer la résistance de ces revêtements, des essais statiques dans l'aluminium liquide ont été menés. Le rapport du CETIM, début juin 1993, retient essentiellement deux revêtements intéressants par plasma, celui de spinelle qui après 500 heures ne semble pas avoir subi de dommage et celui de mullite qui résiste bien également mais souffre de problèmes de fissuration, ce qui provoque des infiltrations d'aluminium et l'attaque du substrat. Des autres traitements de surface, seule la boruration a tenu 100 h ce qui reste cependant assez faible. Des essais dynamiques ont confirmé la mauvaise résistance de la mullite aux chocs thermiques.

Le choix s'oriente vers la projection plasma et c'est ainsi que fin 1994 et début 1995, Montupet s'associe à Sulzer Metco (assisté par le GIAT) et le CTIF pour mettre en place un plan d'expériences de projection plasma finalement arrêté à 4 types de poudre avec parfois une sous-couche NiCoCrAlY : un mélange de zircone yttrée et de dioxyde de titane, du zircon (65 % silice, 35 % zircone), de la zircone stabilisée à l'yttrium et au cérium et du spinelle (72 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 28 % MgO). Une fois les revêtements correctement effectués après une

phase d'optimisation, des tests de résistance aux chocs thermiques et à l'attaque chimique ont été prévus. En avril 1995, un premier rapport intermédiaire sur la tenue aux chocs thermiques montre que le zircon et la zircone stabilisée par l'yttrine et la cérine résistent bien et mieux que les deux autres. Le test consiste en des cycles de 1 minute avec 20 secondes de plongée dans un bain d'alliage liquide et 40 secondes de remontée avec refroidissement par air (convection forcée). Des cycles de 5 minutes ont également confirmé ces résultats et montrent une résistance bien plus importante de ces deux revêtements que celle du poteyage. Il en ressort globalement que la bonne tenue de ces revêtements serait due à leur composition à base de zircone, à l'absence de défauts de projection en surface associé à une rugosité moyenne ( $R_a$  de 14-15  $\mu\text{m}$ ) ainsi qu'à une granulométrie favorisant une bonne compacité des couches fondues. La sous-couche ne présente pas d'influence notable, il est toutefois à noter que son épaisseur est faible (20 à 50  $\mu\text{m}$ ), les essais ultérieurement prévus sont préconisés sans sous-couche. En juillet 1995, un rapport mentionne des essais en conditions réelles sur des buses en moulage basse-pression, le revêtement le moins résistant selon les tests précédents (zircone yttrée + dioxyde de titane) obtient tout de même une durée de vie 2 à 3 fois supérieure à un poteyage classique (légèrement meilleure sans sous-couche qu'avec, sur un seul essai cependant). Les tests avec le revêtement plasma le plus prometteur étaient toujours en cours lors de la rédaction de ce rapport et leurs résultats n'ont pas été retrouvés. De même que d'autres essais prévus sur des broches Volvo et sur des descentes de coulée Saab.

En parallèle, des essais sur ces mêmes broches Volvo et descentes Saab sont menées avec l'entreprise PLETECH (en partenariat avec SNMI) qui a développé des revêtements pour Renault. Selon eux, de très bons résultats ont été obtenus sur des moules F3N de FDP (Fonderies du Poitou) revêtus de spinelle et zircone avec une sous-couche NiCrAlY. Les essais sur Saab devaient être faits avec un revêtement spinelle et ceux sur Volvo avec du NiCrAlY seul. Cependant aucun rapport mentionnant les résultats de tels essais n'a été trouvé excepté un rapport de caractérisation sur des revêtements de broches Volvo.

Daté du 6 juillet 1998, ce rapport commandé à l'Institut des sciences des matériaux de Madrid porte sur des broches censées avoir été revêtues début 1998 de spinelle avec une sous-couche NiCrAlY. Cependant les caractérisations effectuées par Moya et al. identifient le revêtement comme étant un mélange alumine-zircone avec une couche de finition d'yttrine et une sous-couche d'alliage NiCr. Leur rapport conclut sur une corrosion prévisible de ce type de revêtement qui n'aurait, selon eux, pas eu lieu avec du spinelle.

Il est à noter le dépôt par Peugeot d'un brevet datant du 01/03/1994 (publié en septembre 1995) portant sur un revêtement composé d'alumine, d'yttrine, de spinelle, de mullite et d'oxyde de magnésium avec une sous-couche NiCrAlY [10].

Plus récemment, fin 2009, une étude a été menée par Montupet Châteauroux en collaboration avec l'entreprise TCPP [6]. Divers revêtements ont été produits par APS (Atmospheric Plasma Spraying) et ESD (Electro-Spark Deposition), ils ont ensuite été testés dans des bains d'aluminium suivant des cycles de 30 min de plongée puis 30 min hors aluminium. Choisis comme référence, les poteyages classiques tiennent une vingtaine d'heures avant de se détacher progressivement du substrat. Des premiers revêtements à base de tungstène ou de molybdène (Ra de 10-12  $\mu\text{m}$ ) produits par projection plasma ont été testés. Les revêtements épais (500  $\mu\text{m}$ ) ont présenté des décollements et fissuration rapides. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une composition à base de molybdène (10  $\mu\text{m}$  de Ra) qui n'a présenté que peu de collage jusqu'à 16 h. Les essais ESD ont été menés avec les revêtements suivants : molybdène, tungstène, WC90-Co10/sous-couche stellite SD11, TiB<sub>2</sub>-Co/stellite et ZrB<sub>2</sub>-Co/stellite. Les revêtements assez fins (20-40  $\mu\text{m}$  pour les couches) semblent résister, cependant il advient un collage très rapide. L'interprétation des essais est toutefois assez sommaire car la zone revêtue est assez petite (contrairement aux revêtements plasma) et difficile à analyser. Des essais en conditions réelles sur des pièces d'outillage auraient dû être faits avec les revêtements ayant le mieux fonctionné mais aucune suite à cette étude n'a été trouvée.

### II.3. Technique de réalisation du revêtement : l'APS

#### *Principe de la projection plasma sous air*

La projection plasma sous air (APS) est un procédé permettant de déposer des matériaux finement divisés (poudres métalliques, céramiques...) sur une surface (Figure 13). Le matériau d'apport est fondu par une source de chaleur et projeté à plus ou moins grande vitesse (150 à 350 m/s) sur le substrat à revêtir où il se solidifie. Le dépôt va adhérer mécaniquement au substrat et se former par un empilement de lamelles résultant de l'étalement et de la solidification des particules projetées. La source de chaleur est ici un plasma thermique généré par l'ionisation partielle d'un mélange de gaz plasmagènes par le biais d'un arc électrique initié et maintenu entre deux électrodes. Les poudres sont alors injectées radialement dans le jet de plasma par l'intermédiaire d'un gaz porteur. Le débit du gaz porteur doit être ajusté pour adapter la quantité de mouvement des particules à celle du jet de plasma, et ainsi permettre la pénétration des particules dans les régions chaudes du plasma. Cette technique de projection fonctionne parfaitement pour la projection de particules de taille micrométrique (10 – 100  $\mu\text{m}$ ). De nos jours, les applications de la projection plasma concernent l'industrie aéronautique (35 %), les turbines à gaz industrielles (25 %), l'industrie automobile (15 %) et de nombreux autres secteurs industriels (biomédical, sidérurgie, production d'énergie, etc.). Le marché mondial actuel est de l'ordre de 3,5 milliards de dollars [44]. La projection plasma sous air a lieu sous air contrairement à de la

projection sous atmosphère contrôlée, de plus, ce sont des poudres qui sont injectés dans le plasma et non des suspensions comme en SPS (Suspension Plasma Spraying).

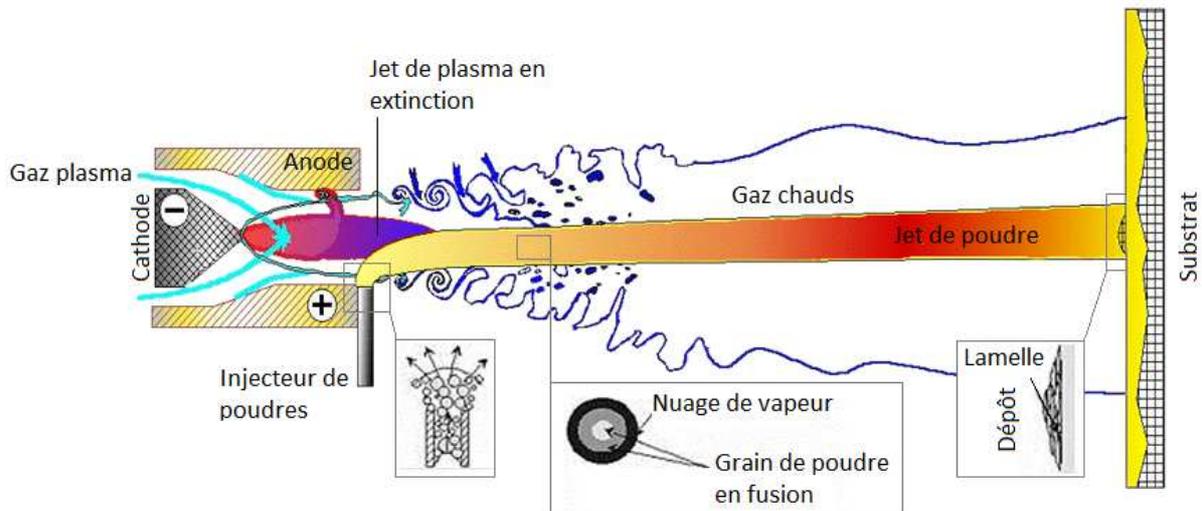


Figure 13 – Représentation schématique de l'APS [45]

Cette technique a été choisie car elle peut s'intégrer facilement dans une unité industrielle de fonderie d'aluminium à des coûts compétitifs. De plus, la non-utilisation de suspensions permet d'éviter des problématiques particulières comme la production de suspensions stables, leur stockage et les risques supplémentaires lorsque le solvant est l'éthanol. Cependant utiliser l'APS limite a priori le choix des matériaux projetables.

#### II.4. Choix des matériaux à projeter

En effet, les matériaux nitrurés ou carburés, même s'ils étaient des candidats intéressants [46], sont susceptibles de se dénaturer en s'oxydant en vol lors de la projection [47]. Ceci nous a limités dans le choix des matériaux à tester. L'autre principale limitation étant la réactivité chimique du matériau avec l'aluminium liquide.

Ainsi, les métaux ont été écartés rapidement puisque même les plus résistants d'entre eux à cette corrosion, le tungstène, le molybdène et le niobium se corrodent rapidement [48][49]. Le choix des matériaux à tester rejoint donc les conclusions précédentes et nous nous sommes orientés vers des oxydes comme l'aluminium et le spinelle qui, selon le taux de magnésium dans l'alliage d'aluminium (à moins de 0,3 %, l'alumine est la phase la plus stable [50]), sont les phases les plus stables dans ces conditions [43]. La mullite semble également avoir des qualités de résistance chimique à l'aluminium. Les réfractaires utilisés dans les fours de fusion d'aluminium semblent en effet toujours composés d'alumine ou de mullite [51][52][53]. De plus l'ajout d'additifs (dopage à  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{La}_2\text{O}_3$  par exemple) aux réfractaires semble améliorer la résistance à la corrosion de l'aluminium jusqu'à même l'annuler. La thèse de Bruno Depussay [42] dresse une liste assez exhaustive des réfractaires

ayant des comportements intéressants. Claude Allaire donne également de nombreuses pistes d'additifs « anti-mouillants » ou « anti-oxydants » qui pourraient permettre d'améliorer les revêtements produits [50].

Dans notre cas, avec l'alumine, le spinelle et la mullite, nous avons choisi d'étudier le titanate d'aluminium. Il présente des propriétés thermiques (faible conductivité thermique) et de dilatation (proche de l'acier) extrêmement intéressantes pour l'application visée et pourrait convenir au niveau de la stabilité chimique [54].







# Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

---



## Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Les poteyages que nous allons étudier se présentent, comme détaillé précédemment, sous forme de suspension. Ils sont notamment constitués d'une charge céramique que nous caractériserons. Des revêtements ont été réalisés par pulvérisation pneumatique de ces suspensions, sur lesquels nous procéderons à des analyses morphologiques et thermiques. Par ailleurs, ces revêtements seront comparés à des dépôts réalisés par projection thermique.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les matériaux retenus. Nous détaillerons ensuite la production des revêtements par poteyage et projection thermique ainsi que les paramètres choisis. Puis nous exposerons les méthodes expérimentales d'analyses chimiques et d'analyses thermiques. Enfin dans une dernière partie, nous présenterons les moyens et protocoles utilisés pour caractériser la morphologie des poudres et des massifs.

### I. Choix des matériaux

#### I.1. Substrats

Il a été choisi le même acier Z38CDV5 que celui utilisé pour les moules de production Montupet. Des pastilles ont été commandées à l'entreprise Constructions mécaniques de Chamant (qui fabrique certaines pièces en acier pour Montupet) d'épaisseur 2,5 mm et de diamètre 25,4 mm, diamètre imposé par le dispositif de mesure de diffusivité thermique.

Tableau 4 – Composition massique de l'acier utilisé comme substrat (Z38CDV5)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Fe
0,37 %	0,30 %	0,40 %	≤ 0,025 %	≤ 0,005 %	5,0 %	3,0 %	0,60 %	Balance

D'autres substrats de la même nuance d'acier seront parfois utilisés pour des applications spécifiques. Leurs formes et dimensions seront précisées lorsque nous décrirons leurs utilisations.

#### I.2. Suspensions de poteyage

Parmi les suspensions de poteyage citées dans le § I.4 du Chapitre I, différentes combinaisons sont utilisées sur les sites de production de Laigneville et de Châteauroux en fonction notamment des pièces à mouler et des habitudes des poteyeurs. D'autres combinaisons sont parfois utilisées sur les autres sites [55]. Ces choix de produits sont liés aux principes d'application suivants (principes retrouvés dans les cartographies de poteyage). À l'origine, la sous-couche doit assurer un rôle d'accroche accru sur le substrat

par rapport aux autres couches de poteyage, ce qui à priori semble devoir être le rôle de l'oxyde de fer présent en quantité importante dans le DR87, il sert également de témoin visuel d'usure ainsi que de couche « dernier rempart » contre l'attaque de l'aluminium liquide. Cependant, il a semblé empiriquement que ce poteyage n'améliorait pas l'accroche sur le moule et n'est pas toujours appliqué.

Le F34 et le F140 sont utilisés de façon assez similaire. Le F34, ayant une granulométrie plus grossière, est utilisé en première couche à Châteauroux alors que le F140 joue le même rôle mais en couche de « finition » aux endroits nécessitant une protection et une isolation renforcée. À Laigneville, seul le F34 est utilisé. Le F36 est utilisé en général sur les parties qui doivent rester « conductrices » de chaleur. Il permet de garantir une protection minimale du moule et peut être mis sur des zones qui ne sont pas censées être en contact avec l'aluminium liquide mais pouvant être amenées à l'être à cause d'une mauvaise étanchéité du moule.

Les poteyages suivants seront donc étudiés :

- le DR87 car il apparaît nécessaire de trancher sur son utilité réelle en terme d'amélioration d'accroche ;
- le F34 car il est le plus utilisé et ce dans les deux usines ;
- le F140 afin d'identifier d'éventuelles similitudes ou différences avec le F34 et d'essayer de trancher sur l'éventuel interchangeabilité de ces deux poteyages.

Le F36 a été laissé de côté à cause de son rôle marginal. Il est le plus souvent utilisé en tant que poteyage de sécurité en cas de petites bavures d'aluminium en fusion. Parfois, il est également déposé en tant qu'agent de démoulage (utilisation des propriétés de lubrifiant du graphite) par-dessus les autres couches, mais très conducteur et en épaisseurs très faibles, il ne joue, à priori, pas de rôle dans le refroidissement (résistance thermique négligeable).

### **I.3. Poudres projetées**

Les poudres utilisées pour produire les revêtements par APS sont les suivantes :

- Alumine : Starck Amperit 740.001 (22-45  $\mu\text{m}$ , fondue broyée)
- Titanate d'aluminium : Saint-Gobain #108 (15-45  $\mu\text{m}$ , fondue broyée)
- Mullite : Saint-Gobain #1020 (10-45  $\mu\text{m}$ , fondue broyée)
- Spinelle : Saint-Gobain #171 (10-75  $\mu\text{m}$ , sphérique)

## **II. Réalisation des revêtements**

Les mesures de diffusivité thermique nécessitent des échantillons spécifiques. Ce paragraphe cherche à décrire la production de ceux-ci, qu'ils soient revêtus de poteyage ou par des revêtements dits plasma. Si les substrats utilisés restent les mêmes, nous verrons que les modes de production diffèrent grandement.

## II.1. Préparation des substrats

### *Pour les revêtements de poteyage*

Afin d'être au plus proche des conditions de l'usine de Laigneville, les pastilles d'acier destinées aux revêtements de poteyage sont sablées avec des billes de silice mais sous une pression plus faible (3 bars au lieu de 5, c'est-à-dire 0,3 MPa plutôt que 0,5 Mpa). Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en rotation qui descend puis remonte devant la buse de sablage, ce qui assure une préparation reproductible. La buse de sablage étant plus proche des échantillons, les valeurs de rugosité mesurées sont équivalentes à celle de la référence usine (2  $\mu\text{m}$  pour 2,5  $\mu\text{m}$  de Ra), avec une reproductibilité plus grande. Il n'y a pas de nettoyage effectué à la suite de ce sablage avant la pulvérisation du poteyage.

### *Pour les revêtements par projection plasma*

Le sablage des substrats destinés à la projection thermique est réalisé avec du sable F36 (corindon blanc) de la société Abralis et procure au substrat une rugosité d'environ 4-5  $\mu\text{m}$  de Ra, convenable au vue des granulométries des poudres utilisées (20-50  $\mu\text{m}$ ) [47,56]. Les substrats sont ensuite nettoyés dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 1 min.

## II.2. Production des revêtements de poteyage par pulvérisation

De manière à obtenir des conditions les plus reproductibles possibles, une cabine de poteyage (Figure 14) a été construite. Il s'agit d'une enceinte, ventilée par un extracteur, dans laquelle a été placée une plaque chauffante aimantée. Comme évoqué dans le premier chapitre, un revêtement de poteyage nécessite une température de substrat proche de 200 °C lors de la pulvérisation. La plaque chauffante est posée sur un plan incliné de manière à pouvoir pulvériser à 90° sans problème d'alimentation en poteyage. En effet, le poteyage est pulvérisé à l'aide d'air comprimé qui aspire par effet venturi la suspension stockée dans le réservoir placé sous l'axe principal du pistolet et joue le rôle de fluide porteur. Afin de pouvoir effectuer les réglages que l'on souhaite, l'arrivée d'air comprimé est munie d'un détendeur et d'un manomètre, la pression de l'air sera fixée selon les spécifications d'usine et ne sera pas modifiée. Dans ce montage, la température est contrôlée par un thermocouple soudé sur une pastille (placée à côté des échantillons lors du poteyage) ; la valeur mesurée est donnée sur un afficheur électronique. La fixation des substrats est assurée par l'aimant placé sur la plaque chauffante. Il assure également une inertie thermique et agit comme une réserve thermique ce qui évite que les pastilles ne refroidissent trop vite lors des passes même si la plaque chauffante reste en fonctionnement. Les échantillons sont produits par lots de 3, les pastilles étant placées côte à côte et revêtues en même temps.

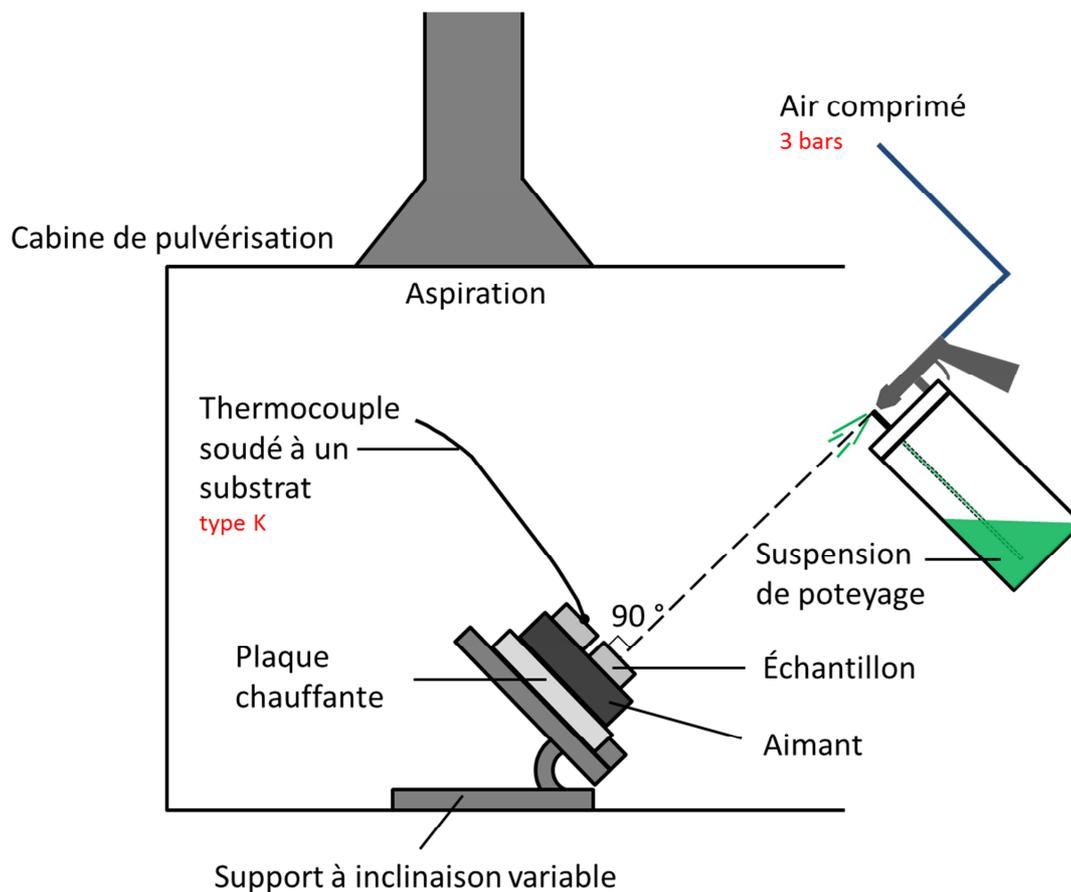


Figure 14 – Schéma de principe de la cabine de poteyage mise en place au laboratoire

Dans le but de reproduire les mêmes revêtements qu'en usine, les paramètres utilisés pour la production de pastille de poteyage ont été fixés (Tableau 5).

Tableau 5 – Paramètres utilisés pour la production d'échantillons poteyés

Poteyage	F140	F34	DR87
Masse volumique des suspensions ( $\pm 20$ )	1340 kg.m <sup>-3</sup>	1420 kg.m <sup>-3</sup>	1160 kg.m <sup>-3</sup>
Température de substrat	200 °C		
Pression de poteyage	5 bars		
Distance de projection	30 cm		
Angle de projection	90°		
Épaisseur visée	200 $\mu$ m		
Sens des passes	horizontalement, en allers-retours		

Les passes sont faites horizontalement, il n'y a pas de passe croisée. Le geste est simplement celui d'allers-retours réguliers. La distance de projection est représentative de celle d'un poteyeur en usine. Elle n'est à priori pas impactante sur la qualité du dépôt mais va faire varier l'épaisseur de celui-ci pour un même temps de projection. Pour s'en assurer,

une baguette de 30 cm servant de repère a été fixée sur le pot. La vitesse de balayage n'est pas contrôlée, il est seulement essayé de reproduire le geste du poteyeur. Des épaisseurs d'environ 200  $\mu\text{m}$  sont prévues, c'est l'ordre de grandeur des revêtements produits en usine. Cependant, il n'est pas possible de contrôler ces épaisseurs en cours de production.

Pour chacun des trois poteyages étudiés – le DR87, le F34 et le F140 – deux séries de 3 pastilles ont été effectuées, la deuxième série avec plus de passes (revêtements plus épais). Afin de s'assurer d'un traitement thermique homogène du revêtement (pas de couche moins « sèche » que d'autres), ces échantillons ont tous été recuits à 200 °C pendant 1 heure.

En usine, les moules récemment poteyés sont remis en préchauffe avant d'être utilisés en production. Cette préchauffe est faite à l'aide de rampes à gaz. Celle-ci et le moulage traitent donc thermiquement le poteyage jusqu'à des températures d'environ 500 °C (varie suivant les zones et le type de moule). Afin de voir si ce traitement thermique a un effet sur les propriétés de diffusivité thermique du poteyage, un jeu supplémentaire de 3 pastilles a été revêtu avec du F34 (poteyage le plus utilisés dans les usines françaises Montupet) et recuit à 500 °C pendant 1 heure.

### **II.3. Projection thermique**

Pour la production des échantillons destinés aux mesures de diffusivité thermique, deux systèmes ont été utilisés, un dans les locaux du laboratoire et un dans ceux du CITRA.

#### ***Installations de projection plasma***

L'installation du laboratoire (Figure 15) utilisée est de type semi-industriel, la projection est faite à l'aide d'une torche F4 Sulzer-Metco pilotée par leur dispositif Multicoat. Les substrats sont placés sur un porte-échantillon en rotation pouvant translater devant la torche. Les réglages de rotation et de translation sont modifiables à l'aide d'un automate. Un refroidissement arrière des échantillons est assuré par de l'air comprimé à 5 bars (0,5 MPa). L'alimentation en poudre est faite à l'aide d'un poudrier à plateau perforé Praxair.

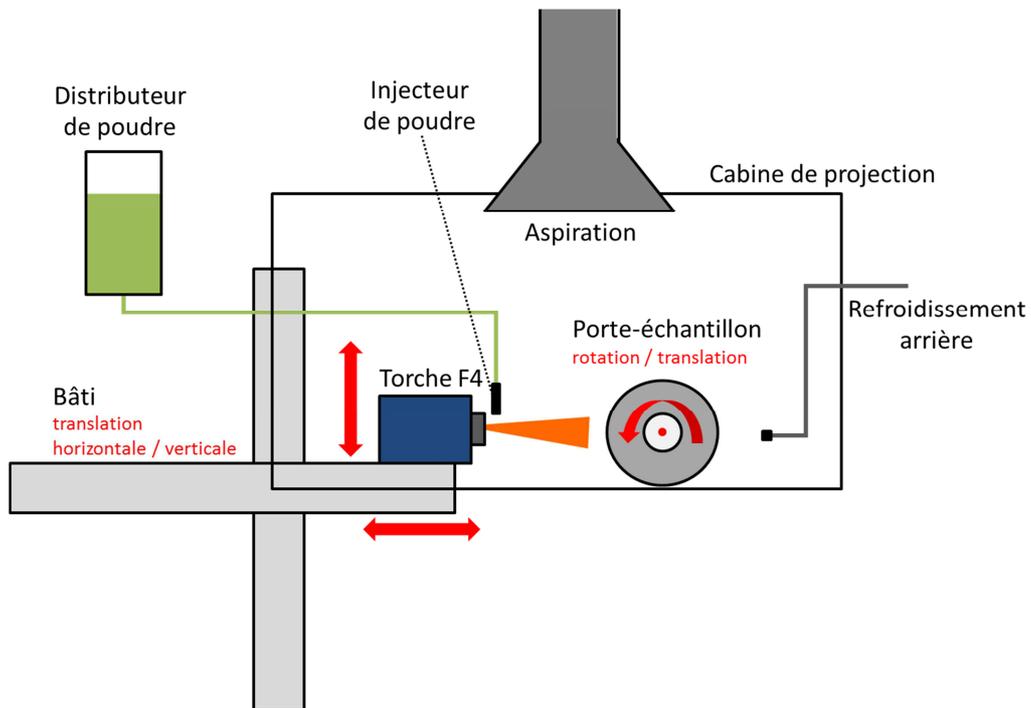


Figure 15 – Schéma du banc de projection SPCTS

L'installation du CITRA (Figure 16) est de type industriel, la torche F4 toujours pilotée par un Multicoat est fixée sur un robot IRB 2400 ABB permettant des revêtements sur des géométries complexes. Le système Evocoat gère le débit du distributeur de poudre Twin 140-H de Sulzer Metco. Ici, ce sont les air-jets avant gérés par le Multicoat qui sont utilisés pour refroidir le substrat.

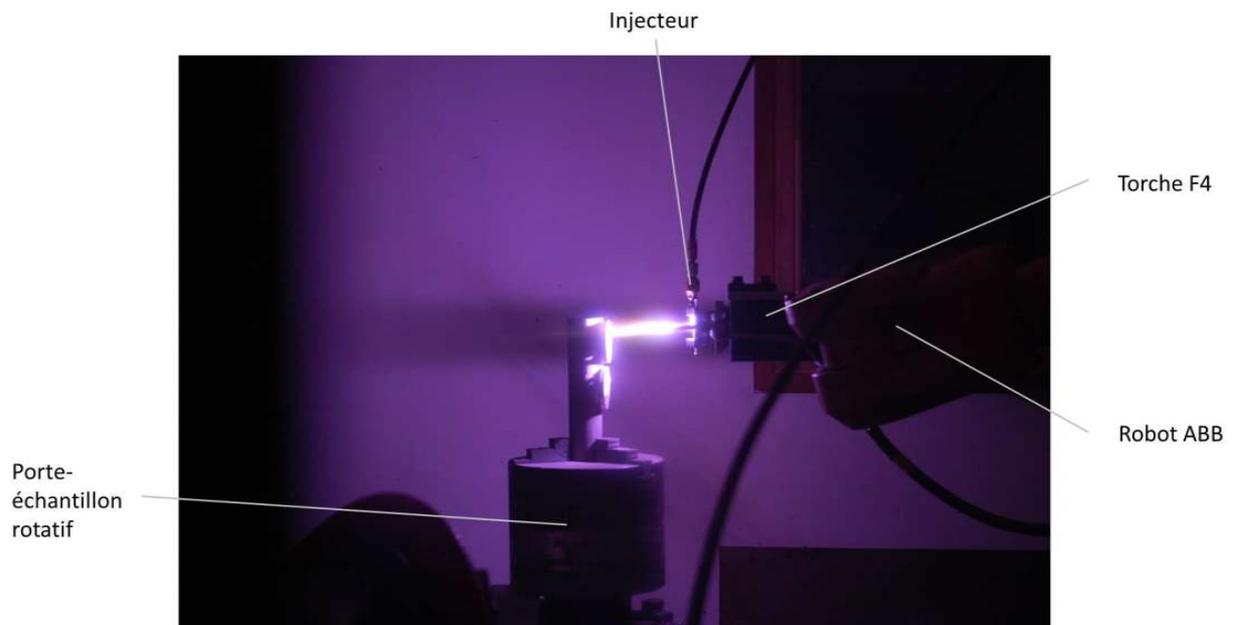


Figure 16 – Photographie de l'installation de projection plasma du CITRA

***Cinématiques utilisées***

Dans la configuration utilisée au SPCTS, la torche reste fixe ; seul le porte échantillon est mobile. La torche est fixée sur un système de rails piloté par des moteurs permettant sa mise en place verticale et horizontale. La position de la torche est alors établie par rapport au porte échantillon en respectant la distance de projection choisie et une déviation de jet d'environ 3-4° [57]. Le porte échantillon cylindrique est fixé sur un axe de rotation-translation permettant un balayage uniforme des substrats lors de leur passage devant la torche dans un mouvement hélicoïdal. Le revêtement se construit par dépôt de cordons de matière qui se succèdent et se superposent. Le réglage des vitesses de translation et de rotation du porte-échantillon (l'échantillon passe de haut en bas du point de vue de la torche) permet de définir la vitesse relative torche-substrat et le pas de recouvrement des cordons souhaités. Au cours de cette étude, une vitesse relative torche-substrat de 1 m/s et un pas de balayage de 10 mm ont été utilisés.

Au CITRA, la torche est mobile à 10 mm/s et passe devant l'échantillon en rotation à 360 tr/min.

***Paramètres de projection utilisés***

Les paramètres de projection utilisés sont rassemblés dans le Tableau 6. Pour l'alumine, la mullite et le titanate d'aluminium « dense », ils sont issus de l'expérience commune du laboratoire et du CITRA. Ils permettent l'obtention de dépôts adhérents et relativement denses.

En revanche, produire des revêtements adhérents de mullite a été plus complexe. En effet, les premiers essais avec des paramètres équivalents à ceux de l'alumine ont produit des revêtements qui s'écaillaient en refroidissant. Après plusieurs essais, des paramètres proches de ceux utilisés par Seifert et al. [58] ont été utilisés, en s'appuyant sur le fait que plus la vitesse de refroidissement de la mullite est rapide et plus une phase vitreuse apparaît en proportion importante [59], ce qui a pour conséquence une grande fragilité du dépôt au refroidissement et son écaillage. La mullite n'a pas le temps de cristalliser, un traitement thermique permet, par exemple, de retrouver une proportion plus importante de phase cristallisée [60]. Sachant cela, les paramètres de projection ont été adaptés de manière à ralentir au maximum le refroidissement des gouttes sur le substrat, par exemple en diminuant la taille de la tuyère utilisée pour accélérer le plasma et diminuer le temps de séjour des particules ou en ne préchauffant pas le substrat pour avoir un transfert thermique moins bon entre la lamelle formée (goutte étalée) et le substrat.

Ces paramètres, à priori « dégradés » pour des matériaux classiques comme l'alumine, ont été également utilisés pour projeter du titanate d'aluminium de manière à obtenir un revêtement moins dense qui sera appelé titanate d'aluminium « poreux » par la suite. Ceci

dans le but de confirmer la possibilité théorique de diminuer la conductivité thermique des revêtements plasma en jouant sur les paramètres de projection.

Tableau 6 – Paramètres de projection APS utilisés pour produire les échantillons destinés à la mesure de la diffusivité thermique

	Alumine	Mullite	Titanate « poreux »	Titanate « dense »	Spinelle (CITRA)
Diamètre buse (mm)	7	6	6	7	6
Intensité (A)	600	500	500	600	600
Distance torche-échantillon (mm)	100	95	95	120	100
Débit Ar (L.min <sup>-1</sup> )	45	45	45	45	45
Débit H <sub>2</sub> (L.min <sup>-1</sup> )	15	5	5	15	15
Distance d' injection (mm)	7,5	6,5	6,5	8	8
Débit poudre (g.min <sup>-1</sup> )	env. 20	env. 16	env. 16	env. 16	/
Débit gaz porteur (L.min <sup>-1</sup> )	5,5	5	4	4	4
Refroidissement arrière	oui	oui	oui	oui	Air jet avant
Temps préchauffage	1' 30''	0	0	1' 30''	/
Temps de tir	4'	4'	4'	4'	/

### **Revêtements plasma pour des essais spécifiques**

Afin d'effectuer les tests qui sont présentés Chapitre V, des broches et des pavés ont été revêtus par APS. Ces revêtements ont été faits en alumine, mullite et spinelle avec une sous-couche de NiCrAlY (ou Ni-Al pour les premières broches B8). Ils ont été effectués avec l'installation du CITRA. Les paramètres utilisés sont résumés dans le Tableau 7. Des modifications des paramètres utilisés ont cependant été faites pour la mullite, les premiers affichés correspondant aux broches B8 et les seconds aux revêtements des pavés et broches de corrosion.

### **Broches B8**

1 - Sous-couche : Poudre Ni-5Al, Metco 450NS (45-90 µm)

Revêtement :

- Poudre d'alumine, Plasmatek
- Poudre de titanate d'aluminium, Metco 131VF (5-45 µm)

2 - Sous-couche : Poudre NiCrAlY, Saint-Gobain (45-106 µm)

Revêtement :

- Poudre de spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Saint-Gobain #171 (10-75 µm, sphérique)
- Poudre de mullite, Saint-Gobain #1020 (10-45 µm, fondue broyée)

**Broches d'essais de corrosion et pavés d'essais d'usure**

- Alumine : Saint-Gobain #183 (15-45  $\mu\text{m}$ , fondue broyée)
- Spinelle et mullite : poudres Saint-Gobain (cf. ci-dessus)

Tableau 7 – Paramètres de projection utilisés pour les broches B8, les broches de corrosion et les pavés d'usure

	Alumine	Mullite	Titanate d'aluminium	Spinelle	NiCrAlY
Diamètre buse (mm)	6	6	6	6	6
Intensité (A)	600	500 -> 600	600	600	450
Distance torche-échantillon (mm)	100	100	100	100	100
Débit Ar (L.min <sup>-1</sup> )	45	45 -> 55	45	45	50
Débit H <sub>2</sub> (L.min <sup>-1</sup> )	15	5	15	15	10
Distance d' injection (mm)	8	8	8	8	8
Débit poudre (% distribution)	20	10	20	10	5
Débit gaz porteur (L.min <sup>-1</sup> )	4	5	4	5	4
Refroidissement avant (air-jets, 3 bars)	oui	Oui -> 5 bars	oui	oui	non
Préchauffage ?	Oui	Non	Oui	Oui	Oui

**III. Analyse chimique de la suspension de poteyage**

Afin d'identifier les matériaux présents dans les suspensions de poteyage et les éventuels additifs, de nombreux moyens de caractérisation ont été mis en œuvre : la spectrométrie de fluorescence X, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), et différentes analyses thermiques.

**III.1. Fluorescence X**

En fluorescence X, la matière bombardée par des rayons X est excitée et réémet de l'énergie sous la forme de rayons X. Le spectre de rayons X émis par la matière permet son analyse qualitative et quantitative. La composition élémentaire et la concentration massique en éléments pourront ainsi être déterminées à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X par analyse dispersive en longueur d'onde (WDXRF). C'est-à-dire que les rayons X de fluorescence sont discriminés à l'aide de cristaux analyseurs selon leur longueur d'onde (mise en application de la loi de Bragg) [61].

La mesure est réalisée à l'aide d'un spectromètre automatisé ARL Optim'X (Thermo Scientific) piloté par le logiciel Oxsas, équipé de 3 cristaux et 2 détecteurs pour l'analyse du fluor jusqu'à l'uranium. Les échantillons pulvérulents sont placés dans des cylindres creux de téflon de diamètre intérieur 25 mm. Un film de polypropylène de 6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est utilisé comme fond (transparent aux rayons X). L'analyse est réalisée sous He. Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Optiquant pour une mesure semi-quantitative.

L'équipement utilisé ne permettra pas le dosage des éléments légers tels que l'oxygène et le carbone.

### III.2. Diffraction des rayons X

Afin d'identifier les phases constituant les suspensions de poteyage, les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X, méthode reposant sur la loi de Bragg :

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda \quad \text{Équation 4}$$

où  $d$  est la distance interréticulaire de la famille de plans qui diffractent,  $\theta$  est l'angle de Bragg,  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X. L'analyse a été effectuée à l'aide du diffractomètre D8 Advance de Bruker (Karlsruhe, Allemagne) qui fonctionne en montage Bragg-Brentano ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) piloté par le logiciel «DRX Commander». Le rayonnement X est émis par une anti-cathode en cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ ). Un détecteur linéaire LinxEye est utilisé pour la mesure du signal diffracté. Les charges céramiques des suspensions de poteyage ont été broyées manuellement. La surface analysée est de l'ordre du millimètre carré pour une profondeur de pénétration des rayons X de quelques microns. Les mesures ont été réalisées de  $8$  à  $90^\circ$  avec un pas de  $0,015^\circ$  pour une durée totale de 5 heures.

Les poudres d'origine et les revêtements de projection thermique ont été analysés au moyen du diffractomètre D5000 de Siemens (Munich, Allemagne) qui fonctionne en montage Bragg-Brentano ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) avec une anti-cathode en cuivre. Un détecteur ponctuel à scintillation est ici utilisé pour la mesure du signal diffracté. Les mesures ont été réalisées à l'aide du logiciel «DRX Commander» de  $5$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0,035^\circ$ , un temps de pose de  $1,7 \text{ s}$  pour une durée d'environ une heure.

Les diffractogrammes sont traités avec le logiciel EVA afin d'identifier les phases présentes à l'aide de la base de données ICDD-PDF-4+. Les analyses effectuées sur les revêtements produits par projection plasma sont montrées en Annexe 4.

### III.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge d'absorption permet de visualiser les longueurs d'onde que le composé absorbe, ce qui correspond aux énergies vibrationnelles de liaisons essentiellement covalentes qui peuvent être alors identifiées.

L'appareil utilisé est un spectromètre «PE IR SPECTRUM ASCII PEDS 1.60», la poudre à analyser est mélangée et broyée avec du KBr (transparent aux infrarouges) à raison de 2-3 mg d'échantillon pour un total de 200 mg. Le mélange est ensuite pressé à 5 tonnes en pastilles. L'acquisition est réalisée de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  par pas de 0,5.

### III.4. Comportement chimique en température

Des analyses thermiques ont complété les analyses citées précédemment, la combinaison des différents résultats a permis l'identification et la quantification des principales phases présentes dans les charges céramiques des poteyages.

Les analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) ou par analyse thermique différentielle (ATD) ont été systématiquement couplées à des mesures de variation de masse (ATG : analyse thermogravimétrique). L'appareil utilisé en ATG/DSC est un appareil « NETZSCH-STA 449F3 ». Les analyses réalisées sur les charges céramiques ont quant à elles été faites en ATG/ATD à l'aide d'un appareil « Setsys evolution » de Setaram.

Devant la possibilité de présence de polymères, les premières mesures ont été réalisées en DSC (couplée avec l'ATG) qui permet dans le cas de polymères d'obtenir des signaux d'amplitude plus grande qu'en ATD [62]. En effet, si pour les deux appareils utilisés, l'échantillon et la référence sont placés dans le même four, en DSC, c'est le flux de chaleur entre la référence et l'échantillon qui est mesuré, alors qu'en ATD, c'est la différence de température entre les deux qui est alors mesurée.

Les mesures ont été effectuées de la température ambiante jusqu'à 1200 °C dans des creusets en alumine avec une vitesse de montée de 10 °C/min.

## IV. Analyses thermiques des revêtements

### IV.1. Diffusivité thermique

Avant d'obtenir les valeurs de diffusivité thermique pour un revêtement, plusieurs étapes sont nécessaires. Résumé par la Figure 17, le protocole met en œuvre plusieurs outils qui seront détaillés plus loin.

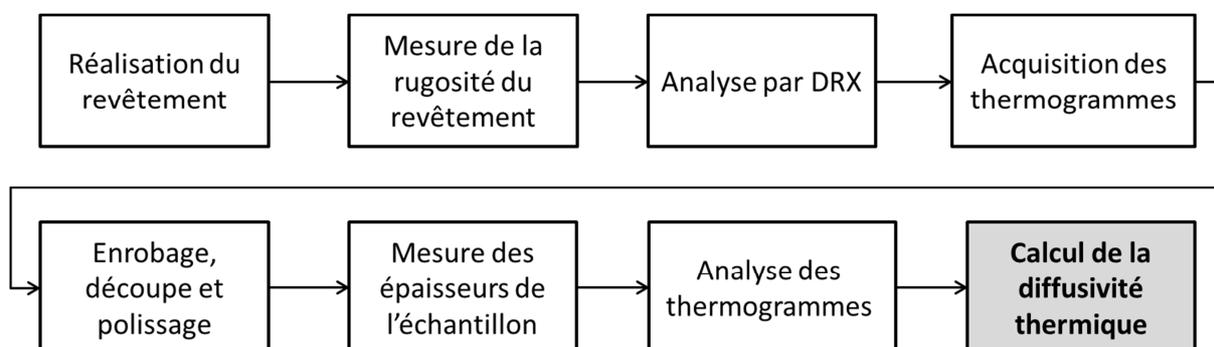


Figure 17 – Étapes du protocole en vue du calcul de la diffusivité thermique des revêtements

**Description du flash-lampe**

La mesure de diffusivité thermique a été faite par la méthode flash à l'aide du « LFA-447 nano-flash » de Netzsch (Figure 18). Il s'agit d'un « flash-lampe », c'est-à-dire qu'une lampe au xénon émet une impulsion lumineuse concentrée sur l'une des faces (face avant) de l'échantillon par un réflecteur. L'échantillon s'échauffe et un détecteur infrarouge permet la mesure de température sur l'autre face (face arrière). Le thermogramme ainsi obtenu va, par la suite, permettre de mesurer une valeur de diffusivité.

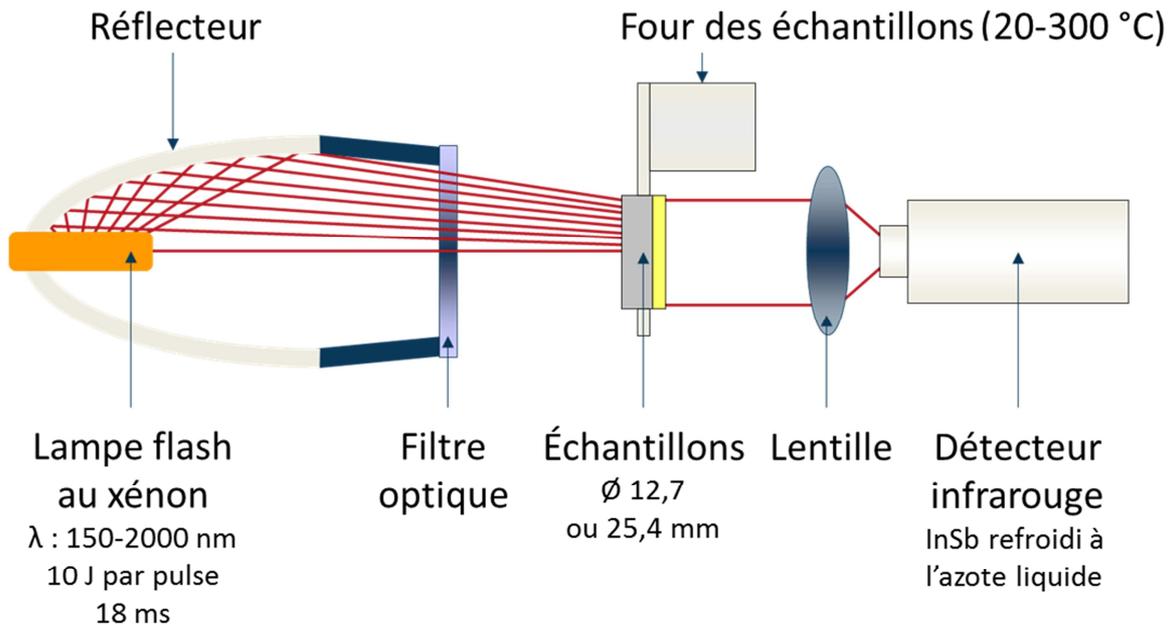


Figure 18 – Schéma du flash-lampe LFA-447 nano-flash

**Principe de la méthode flash et modèles utilisés**

En effet, la méthode flash-lampe repose sur le même principe que la méthode flash-laser inventée par Parker et al. en 1961 [63]. Parker a développé le premier modèle mathématique décrivant l'évolution de la température de la face arrière d'un échantillon monocouche. Il fait les hypothèses suivantes : l'énergie lumineuse est absorbée instantanément par une très faible épaisseur sans changer les propriétés du matériau, la chaleur se propage linéairement et sans perte. Cela lui permet d'en déduire l'Équation 5 [63] :

$$\alpha = 0,1388 \frac{L^2}{t_{0,5}} \quad \text{Équation 5}$$

où  $\alpha$  est la diffusivité thermique en  $\text{mm}^2/\text{s}$ , L l'épaisseur de l'échantillon en mm et  $t_{0,5}$  le temps nécessaire (s) à la face arrière pour atteindre la moitié de sa température maximale.

Par la suite, d'autres modèles ont été développés, de plus en plus complexes et notamment ceux proposés par le logiciel de traitement des thermogrammes « Proteus LFA Analysis ». En ce qui concerne les échantillons monocouche et par exemple la détermination

de la diffusivité de l'acier utilisé comme substrat, nous utilisons le modèle « Cape-Lehman » [64] qui est le modèle proposé le plus récent.

Les échantillons étudiés sont des bi-couches (substrats d'acier revêtus de céramique), or les modèles précédents ne permettent de mesurer qu'une diffusivité moyenne pour l'ensemble. Pour déterminer la valeur de diffusivité thermique de la couche céramique, il est nécessaire d'utiliser un modèle deux-couches inspiré des travaux de Hartmann et al. [65].

Le modèle « 2L heatloss + pulse correction - contact resistance » a été choisi, il prend en compte les pertes radiales de chaleur et la correction du temps de pulse. La résistance de contact n'est pas prise en compte dans la mesure où la résistance de contact entre l'acier et les revêtement est faible, de l'ordre de  $10^{-7} - 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$  [66].

Le calcul via ces modèles ne peut se faire qu'une fois les épaisseurs du substrat et du revêtement mesurées. Il est possible de mesurer de façon non destructive une épaisseur globale à l'aide d'un Palmer par exemple (et de l'acier avant projection), cependant, comme le montre l'expression de la diffusivité selon Parker (Équation 5), l'influence de la valeur mesurée d'épaisseur sur la valeur calculée de diffusivité est extrêmement grande. Les erreurs de mesures sur les épaisseurs sont les plus grandes sources d'erreur sur la valeur de diffusivité thermique comme le montre Taylor [67] dans ses travaux. Afin de mesurer précisément les épaisseurs du revêtement et du substrat, il a été choisi de découper les échantillons après 4 mesures de diffusivité (deux fois par face bien que les résultats soient apparus indépendants de l'orientation des échantillons), puis de les polir et de mesurer les épaisseurs à l'aide d'un microscope optique.

### ***Vérification de la validité du protocole utilisé***

Afin de valider la méthode et notamment le choix de modèle de calcul de la diffusivité thermique, une expérience simple a été conduite. Des échantillons revêtus de spinelle ont été produits avec un revêtement d'épaisseur fine (299  $\mu\text{m}$ ) et épaisse (1127  $\mu\text{m}$ ). En théorie, si le modèle utilisé n'apporte pas de biais, les valeurs de diffusivité mesurées pour les revêtements fins et épais devraient être les mêmes. La Figure 19 confirme que le protocole suivi est valide, en effet, les valeurs mesurées sont très proches et le léger écart visible est expliqué par la petite différence de porosité entre les deux revêtements (13,2 % en moyenne pour le revêtement fin contre 15,4 % en moyenne pour le revêtement épais).

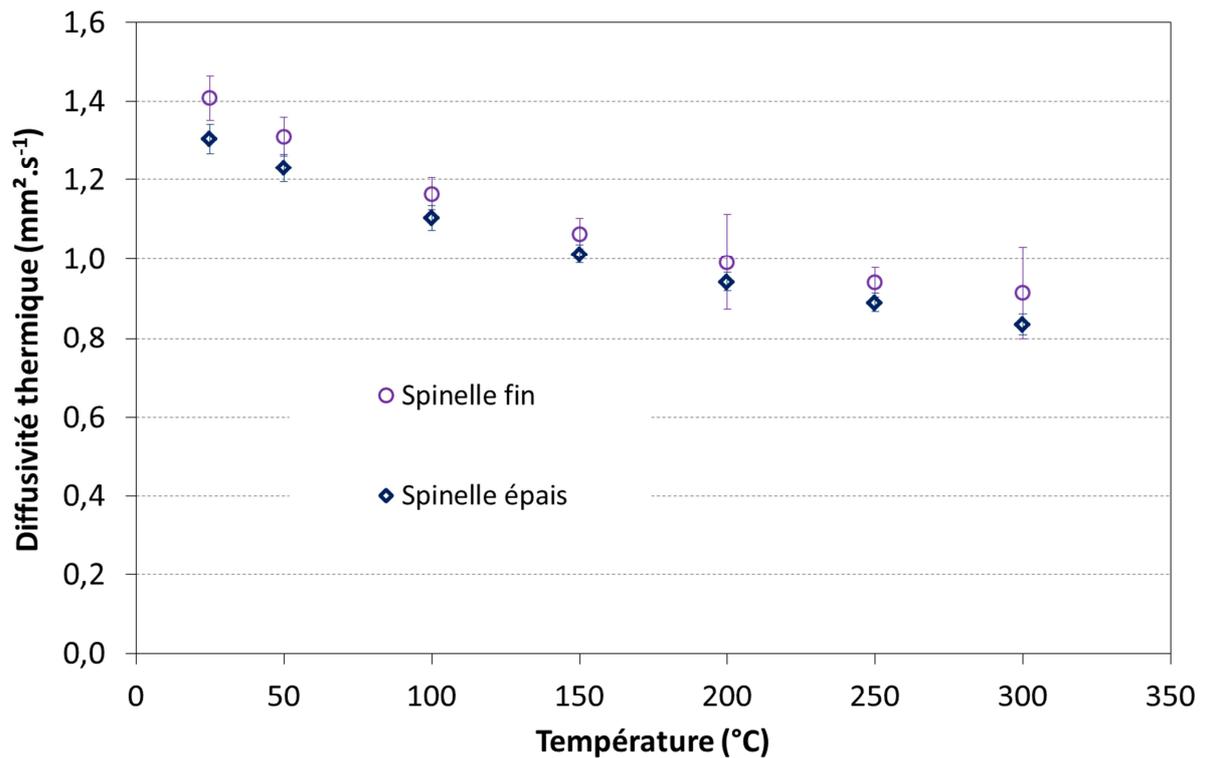


Figure 19 – Comparaison entre les mesures de diffusivité thermique pour un revêtement fin ou épais de spinelle

#### Limite du modèle utilisé

S'il est connu que l'épaisseur du revêtement ne doit pas être trop faible pour que le modèle deux couches soit utilisé en diffusivité thermique [67], il est difficile de connaître dimensionnellement cette limite. Les revêtements produits ont donc tout d'abord été projetés comme ils le seraient en usine et notamment en ce qui concerne le nombre de passes, c'est-à-dire 10 passes. Puis, face à la trop faible épaisseur de certains échantillons, une deuxième série a été réalisée en faisant 50 passes (F34, F140) ou 60 passes. Ce nombre de passes important a nécessité un aménagement du protocole. En effet, étant donné l'installation, il faut veiller à ce que le poteyage sèche bien entre chaque passe et pour ceci, une pause est faite lorsque la température mesurée avec le thermocouple descend en dessous de 180 °C (en général, toutes les 15 passes environ). Le processus est repris lorsque la température remonte à plus de 200 °C.

La Figure 20 montre les valeurs des résultats mesurés pour le DR87. Ces mesures sont à la fois très peu reproductibles, avec une allure globale erratique et des valeurs de la série 1 trop faibles pour être réalistes (env. 0,05 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, à comparer avec la diffusivité de l'air qui est de 0,026 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>). Les résultats ne sont pas cohérents, les écarts-types sont grands et les allures de courbes ne sont pas toutes régulières. Les épaisseurs très faibles des revêtements de la 1<sup>re</sup> série, 15 μm environ, peuvent expliquer ces résultats aberrants. La méthode de mesure ne permet pas non plus d'obtenir des valeurs fiables pour la 2<sup>e</sup> série (60 passes). Les

allures des courbes semblent très irrégulières et ne suivent pas l'allure pour laquelle  $1/\alpha$  est une fonction affine de la température, allure habituelle des mesures de diffusivité sur les matériaux céramiques (au sens large) [68]. Ceci semble être caractéristique d'épaisseurs de revêtements trop faibles pour cette méthode de mesure. En effet, d'une part, pour des épaisseurs faibles, le modèle ne permet plus de distinguer avec fiabilité la contribution de l'acier de celle du revêtement [67] et d'autre part, la contribution de la résistance de contact est à la limite d'être négligeable ; ce modèle la néglige alors que pour un bon contact thermique la résistance la plus faible est de  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  [66] cela équivaut à une couche de  $5 \mu\text{m}$  de revêtement de conductivité  $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). De même, la rugosité n'est peut-être pas négligeable. La mesure de rugosité moyenne pour ces pastilles de DR87 est de  $13,8 \mu\text{m}$  pour le Ra (et  $67,8 \mu\text{m}$  pour le Rz), à rapporter à une épaisseur moyenne mesurée de  $86,6 \mu\text{m}$ . Ces valeurs mesurées pour le DR87 ne sont donc pas exploitables, d'autant plus que ces derniers résultats sont en contradiction avec les résultats obtenus sur les pastilles séchées (voir plus loin).

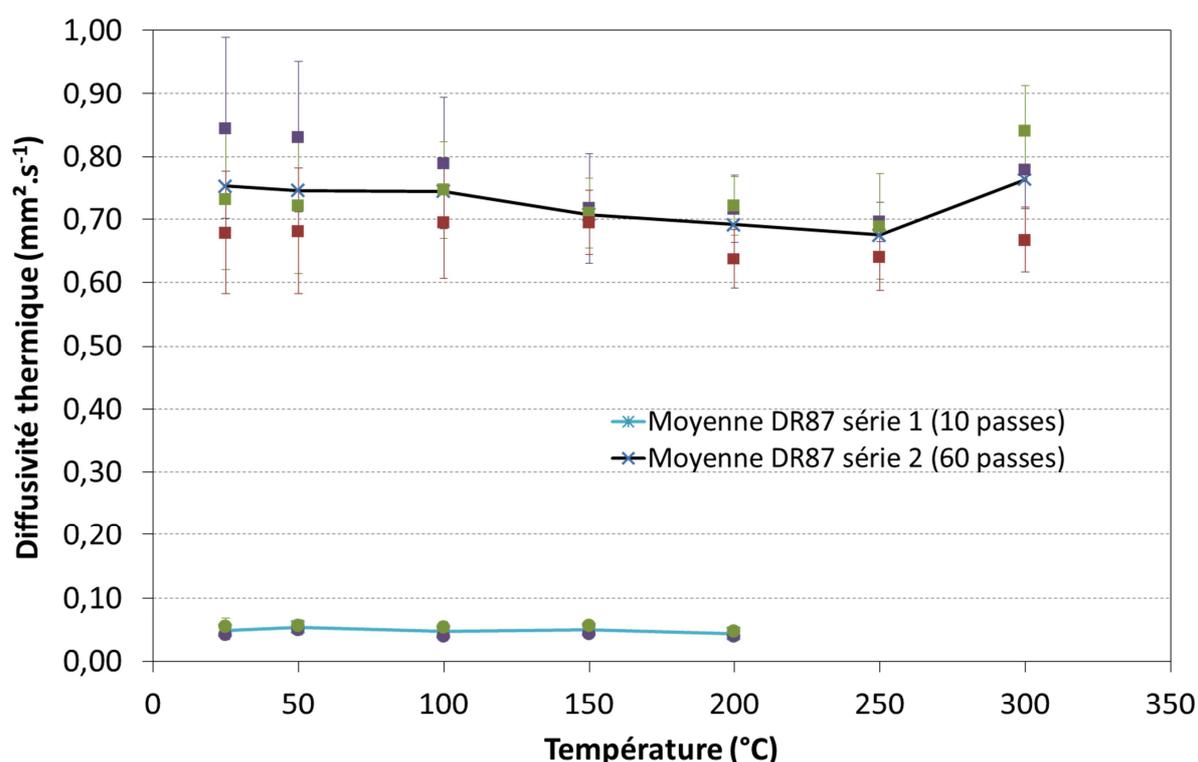


Figure 20 – Mesures de diffusivité thermique pour le DR87 (1<sup>re</sup> série ●, 2<sup>e</sup> série ■) avec les écarts-types ainsi que les moyennes de chaque série ( ✕ )

La Figure 21 donne les résultats du poteyage F34. L'échantillon 1 semble singulier, les valeurs de diffusivités associées sont largement supérieures aux deux autres échantillons (+  $0,15 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et les écarts-types des mesures sont également plus larges. Les résultats pour cet échantillon semblent donc douteux et empêchent de tirer des conclusions sur les valeurs

de diffusivité du F34 à partir de ces courbes. De plus, les courbes semblent là également peu régulières et ne suivent pas l'allure régulière pour laquelle  $1/\alpha$  est une fonction affine de la température. En effet, les épaisseurs des revêtements de F34 sont de 99, 94 et 87  $\mu\text{m}$  respectivement pour les échantillons 1, 2 et 3. Usuellement, il est considéré au laboratoire que les échantillons doivent dépasser la centaine de micromètres (pour des revêtements céramiques isolant thermiquement, type barrière thermique par exemple) afin de donner des résultats fiables, ce qui semble être confirmé par ces observations et celles faites sur le DR87.

De plus, ces revêtements ont aussi une rugosité très importante, des valeurs de Ra d'environ 15  $\mu\text{m}$  et de Rz de 70  $\mu\text{m}$  sont mesurées. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur ce qui signifie que cette dernière n'est pas réellement constante. Cependant, l'impact de cette rugosité sur les valeurs mesurées n'est pas connu.

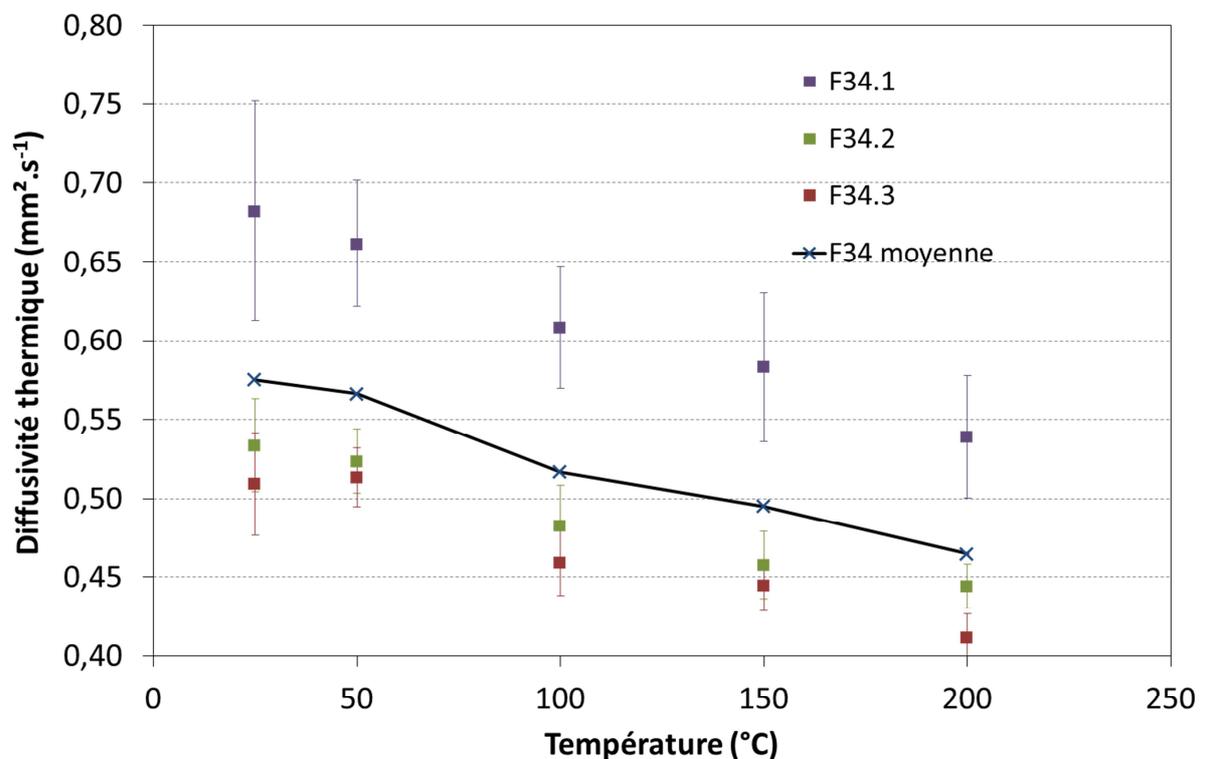


Figure 21 – Diffusivité de la première série de mesures entre 25 et 200  $^{\circ}\text{C}$  pour le F34 (■) avec les écarts-types ainsi que la moyenne des résultats (✕)

Ces mesures se heurtent à la limite d'épaisseur d'utilisation du modèle « deux couches » lorsqu'elles sont inférieures à 100  $\mu\text{m}$ . Comme il n'est pas possible de séparer le revêtement du substrat sans le détériorer (il risquerait de toute manière d'être trop transparent pour la mesure), nous devons produire des revêtements plus épais, ce qui a été réalisé lors de la deuxième série d'échantillons. Les résultats obtenus pour la 2<sup>e</sup> série d'échantillons revêtus de F34 et pour les échantillons de F140 sont exploitables et pourront être discutés dans le Chapitre IV.

Il a été également remarqué que des revêtements poteyages produits dans les mêmes conditions peuvent avoir des petites variations de diffusivité thermique, ceci dénote de la variabilité du procédé de poteyage. Cependant, l'un des buts de l'étude étant d'obtenir des valeurs thermiques pour la simulation du comportement thermique des moules, l'utilisation des valeurs moyennes est tout à fait valide.

### ***Essais préliminaire sur les poteyages en massifs bruts***

Il est à noter que des mesures de diffusivité ont été effectuées tout d'abord sur des pastilles de poteyage en massifs bruts. Cela signifie que les pastilles de poteyage ont été obtenues en laissant sécher à l'air libre de la suspension de poteyage (suspension brute non diluée ni modifiée). Le matériau, une fois suffisamment solide, a été carotté en pastilles de 12,7 mm de diamètre puis celles-ci sont polies (papier SiC P600 ou P1000) afin d'obtenir des faces parallèles et donc un échantillon compatible avec la méthode de mesure. Les échantillons ont été étuvés à 60 °C pendant une nuit. Disposant alors de massifs, il a été possible d'utiliser les modèles monocouches proposés par le logiciel, celui retenu a été le modèle Cape-Lehman [64] avec correction du pulse (« *Cape-Lehman + pulse correction* »), qui est le modèle le plus récemment développé. Il est à noter que l'écart avec les autres modèles, au niveau des valeurs calculées est assez faible. L'épaisseur des échantillons étant située entre 1,7 et 2,6 mm, dans la gamme d'épaisseurs recommandées, la simulation du modèle utilisé a donné des résultats exploitables (pas de fluctuation importante de la valeur calculée pour des thermogrammes semblables) et très proches des thermogrammes (coefficients de corrélation supérieurs à 99,97 ; 99,7 à 25 °C à cause du bruit). Ces résultats seront comparés à ceux obtenus sur les revêtements.

## **IV.2. Conductivité thermique**

### ***Calcul de la conductivité thermique à partir des résultats de diffusivité thermique***

La conductivité thermique ( $\lambda$ ) est liée à la diffusivité thermique ( $\alpha$ ) par la capacité calorifique massique ( $c_p$ ) et par la masse volumique ( $\rho$ ) selon l'équation suivante :

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad \text{Équation 6}$$

Ainsi pour calculer la conductivité thermique, nous avons dû estimer la masse volumique des revêtements et calculer les capacités calorifiques à l'aide des données de la littérature. La variation volumique due à la dilatation en température a été négligée dans la mesure de la masse volumique.

### ***Calcul de conductivité et de diffusivité théoriques pour un matériau sans porosité***

Il est possible de prévoir la conductivité thermique d'un matériau, connaissant son taux de porosité, en utilisant les modèles reliant la conductivité thermique à la porosité d'un

matériau dont la conductivité à porosité nulle est connue [69,70]. Nous avons choisi le modèle de Landauer [71] (porosité importante interconnectée) qui permet de calculer la conductivité du matériau ( $\lambda_{eff}$ ) en fonction de la conductivité du squelette et de celle de l'air ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ) ainsi que de la fraction volumique de chaque phase ( $v_1$  et  $v_2$ ), présenté Équation 7.

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{4} \left[ \lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1) + ([\lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1)]^2 + 8\lambda_1\lambda_2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{Équation 7}$$

Ainsi, en utilisant ce modèle et en connaissant les masses volumiques des échantillons (revêtements ou massifs bruts), la conductivité du squelette solide (matériau à porosité nulle) a été calculée. Il a donc été possible d'en déduire la diffusivité thermique d'un matériau s'il avait été complètement dense.

### IV.3. Capacité calorifique massique

Les capacités calorifiques utilisées dans le calcul des conductivités thermiques ont été obtenues d'après les données de la littérature [72]. En effet, selon Michot [73], il est possible, en utilisant la loi des mélanges, d'utiliser les capacités calorifiques des oxydes simples composant le matériau (mélanges d'oxydes complexes) pour obtenir une valeur de  $c_p$  de celui-ci avec moins de 10 % d'erreur.

### IV.4. Mesure directe par conductivimètre à flux (fluxmètre)

#### *Appareil et principe de la mesure*

Des mesures directes de conductivité thermique ont été effectuées à l'aide d'un conductivimètre thermique conçu par l'entreprise « Captec » (Figure 22). Il s'agit d'un dispositif constitué de deux plaques de cuivres instrumentées entre lesquelles est inséré l'échantillon. Une résistance chauffante est solidaire de la plaque supérieure. Deux capteurs de flux diamétralement opposés (un sur chaque plaque) et un thermocouple différentiel permettent de mesurer respectivement le flux moyen et l'écart de température entre la face supérieure et la face inférieure de l'échantillon. Un poids de 1 kg est placé sur un capot isolant recouvrant le capteur supérieur afin d'assurer le bon contact entre les différents éléments. Une tension est appliquée à la résistance chauffante puis une fois que le système est à l'équilibre thermique, les valeurs de flux et de différence de température sont relevées.

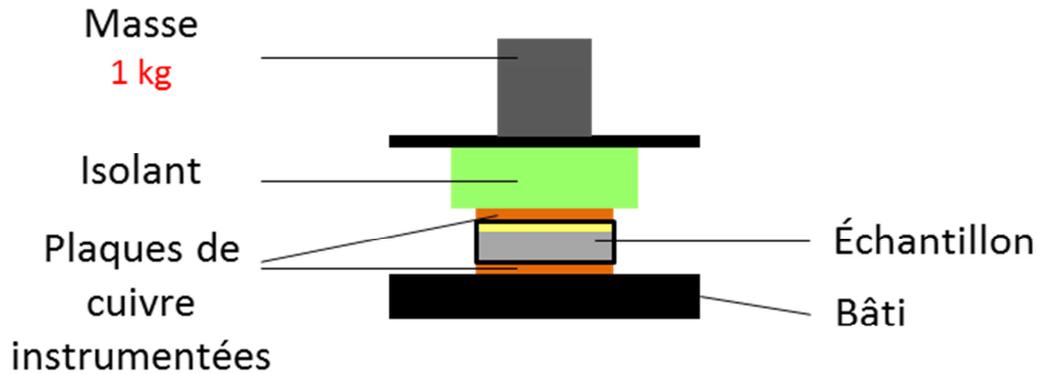


Figure 22 – Schéma de principe du fluxmètre

La résistance thermique globale  $R_{globale}$  entre les deux points de mesure du thermocouple est composée :

- des résistances de contacts  $R_{contacts}$  entre la plaquette supérieure et l'échantillon, ainsi qu'entre l'échantillon et la plaquette inférieure ;
- de la résistance de l'acier  $R_{acier}$  ;
- de la résistance du revêtement  $R_{revêtement}$ .

Si  $\Delta T$  est la différence de température mesurée, et  $\phi$  le flux surfacique moyen traversant ce système multicouche, il est possible d'écrire :

$$R_{globale} = (R_{contacts} + R_{acier}) + R_{revêtement} = \frac{\Delta T}{\phi} \quad \text{Équation 8}$$

Du fait des pertes radiales, le flux sera approximé par la moyenne des flux surfaciques mesurés sur la plaque supérieure ( $\phi_{sup}$ ) et sur la plaque inférieure ( $\phi_{inf}$ ). Ainsi la résistance globale pourra être calculée au moyen de l'Équation 9 :

$$R_{globale} = \frac{\Delta T}{(\phi_{inf} + \phi_{sup})/2} \quad \text{Équation 9}$$

$R_{contacts}$  et  $R_{acier}$  sont considérées constantes d'une mesure à l'autre. La résistance thermique d'un revêtement d'épaisseur  $e$  et de conductivité thermique globale (considérant la rugosité)  $\lambda$ , peut s'écrire :

$$R_{revêtement} = \frac{e}{\lambda} \quad \text{Équation 10}$$

Alors :

$$R_{globale} = constante + \frac{e}{\lambda} \quad \text{Équation 11}$$

Si la résistance  $R_{globale}$  est déterminée pour un revêtement donnée d'épaisseur variable, le tracé de cette résistance en fonction de l'épaisseur est une loi affine (Équation 11) et permet d'accéder à la conductivité thermique du revêtement.

### ***Échantillons produits pour ces mesures***

Les surfaces des échantillons utilisés pour ce dispositif doivent mesurer 3 cm par 3 cm. Des plaquettes d'acier de 4,4 mm d'épaisseur ont été découpées à ces dimensions. Elles ont ensuite été revêtues de poteyage. Pour le DR87, 3 épaisseurs de revêtement ont été produites avec 20, 90 et 160 passes. Pour le F34, 3 épaisseurs ont également été produites avec 20, 50 et 80 passes. Pour le F140, ce sont 4 revêtements qui ont été déposés, avec 30, 60, 90 et 120 passes. Ces revêtements ont été produits selon le même protocole que les revêtements épais mesurés au flash-lampe. Pour chaque échantillon, une moyenne a été effectuée à partir de trois mesures. Une expérimentation supplémentaire avec le F140 a été également réalisée après que les échantillons aient été enduits de pâte thermique (silicone) dont la résistance thermique peut être considérée comme négligeable devant les autres valeurs (conductivité thermique élevée).

## **V. Analyses physiques**

La caractérisation morphologique des charges céramiques en suspension et même la morphologie globale du jet de poteyage pulvérisé a nécessité l'utilisation de la granulométrie laser, de la microscopie électronique à balayage, de photographie conventionnelle et d'un appareillage d'ombroscopie. Cela a permis de mieux comprendre ce qui était réellement projeté sur le moule de fonderie.

### **V.1. Granulométrie des suspensions de poteyage**

Afin de mesurer la taille des grains céramiques en suspension dans le poteyage, le granulomètre laser « Horiba LA-950V2 » a été utilisé. À l'aide des théories de Fraunhofer et de Mie (particules de taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$ ) qui relie les morphologies des taches de diffraction à l'élément diffractant, il est possible, en faisant passer un peu de suspension devant un faisceau laser, de déterminer la taille des particules. L'hypothèse cependant faite est que ces particules sont sphériques, cela permet tout de même une comparaison fiable de suspensions de même nature tout en donnant des indications globales. Les courbes ont été calculées en volume.

### **V.2. Microscopie des grains des charges céramiques**

Les photographies MEB des grains constituant les charges céramiques des poteyages ont été obtenues à l'aide d'un microscope « PHILIPS XL30 » en mode électrons secondaires. Les

poudres ont été placées sur de l'adhésif au carbone avant d'être métallisées au palladium (50 s : env. 13 nm) car les phases observées ne sont pas conductrices.

### **V.3. Rugosimétrie**

L'état de surface des substrats et des revêtements a été caractérisé par un profilomètre « Surtronic 25 » (Taylor-Hobson, Leicester, Angleterre) équipé d'une pointe diamant de rayon 5  $\mu\text{m}$ .

La norme ISO 4287 [74] définit les critères de rugosité d'une surface selon les paramètres  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{Sm}$ ,  $R_{sk}$ ,  $R_{ku}$ ,  $R_{HTp}$ ,  $R_p$  et  $R_v$ . Pour décrire et comparer les revêtements, nous nous sommes focalisés sur les paramètres les plus courants, à savoir  $R_a$  et  $R_z$ .  $R_a$  caractérise la rugosité moyenne établie par la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées (valeurs absolues) d'un profil.  $R_z$  est la moyenne des amplitudes entre les hauteurs de saillie et les profondeurs de creux.

### **V.4. Protocole de mesure des épaisseurs**

#### ***Préparation des échantillons***

Afin d'être découpés et polis sans arrachement ou destruction des revêtements de poteyage, les échantillons sont préalablement enrobés à l'aide de résine époxy « Epothin 2 » Buehler. Ils sont ensuite découpés, soit à la micro-tronçonneuse « Isomet 4000 » Buehler avec un disque 15LC (4000 tr/min, avance de 2 mm/min), soit à la tronçonneuse « Delta Abrasimet » à l'aide d'un disque A80KB 95-B-2201. Ensuite, les étapes de polissage présentées Tableau 8 sont réalisées en mode automatique (« Power pro 4000 »), en général 4 échantillons en même temps. Entre les deux dernière étapes, il est conseillé de mettre les échantillons 1 min dans de l'éthanol sous ultrason afin de laver les échantillons des éventuels grains résiduels. Puis les échantillons sont rincés à l'eau et séchés à l'air comprimé.

Tableau 8 – Récapitulatif des étapes de polissages effectuées sur les échantillons destinés à la mesure de diffusivité thermique

	Disque	Lubrifiant	Abrasif	Durée de polissage	Vitesse du plateau (tr/min)	Pression (N)	Vitesse de la tête (tr/min)	Sens de rotation de la tête par rapport au plateau
<b>Planéité</b>	DGD rouge	Eau	Diamant 75 $\mu\text{m}$	Jusqu'à planéité (dépend de la découpe)	250	15	60	Même
<b>Intégrité</b>	DGD jaune	Eau	Diamant 35 $\mu\text{m}$	4 min	250	15	60	Même
<b>Intégrité</b>	DGD bleu	Eau	Diamant 8 $\mu\text{m}$	2 min	250	15	60	Même
<b>Polissage</b>	DGD brun	Eau	Diamant 3 $\mu\text{m}$	4 à 6 min	250	15	60	Même
<b>Polissage</b>	Texmet C	Metadi Suprême	Diamant 3 $\mu\text{m}$ poly	3 min	150	10	60	Même
<b>Finition</b>	Chemomet	Masterprep + Mastermet 2	Alumine + Silice colloïdale 0,05 $\mu\text{m}$	2 à 4 min 20 dont 20 sec sous eau	100	10	60	Inverse

### **Mesure des épaisseurs des échantillons de diffusivité thermique**

Après la découpe et le polissage, la mesure des épaisseurs a été effectuée en observant les dépôts en coupe à l'aide d'un microscope optique « Nikon Eclipse LV100 » et du logiciel « NIS-Elements BR 3.0 ». Le grandissement utilisé est, en fonction de l'épaisseur du dépôt, le plus petit qui nous permette de voir la largeur complète du revêtement. Devant la grande rugosité des dépôts de poteyage il n'a pas été possible de mesurer directement l'épaisseur, c'est l'aire du revêtement qui a été mesurée. En divisant cette valeur par la longueur de la zone d'intérêt, l'épaisseur moyenne dans cette zone est obtenue. L'aire du revêtement a été considérée « du point de vue de la mesure de diffusivité thermique », c'est-à-dire que l'aire mesurée ne suit pas exactement le contour de la phase solide (Figure 23) mais considère le trajet quasi rectiligne de la chaleur, de l'impulsion lumineuse ou des ondes infrarouges permettant la mesure de température. La deuxième raison à cette manière de procéder est que pour les poteyages, il est extrêmement difficile de distinguer la porosité ouverte de la pure rugosité. Lorsque la vision 2D que donne la coupe est imaginée en 3D, il est plus aisé de se rendre compte que certains morceaux de matière isolés sur l'image font en réalité partie d'un squelette solide fortement poreux (et de porosité ouverte). Ces mesures d'épaisseurs sont effectuées sur 5 zones du dépôt et sur 3 zones pour l'épaisseur du substrat en acier (beaucoup plus régulière) de chaque échantillon.

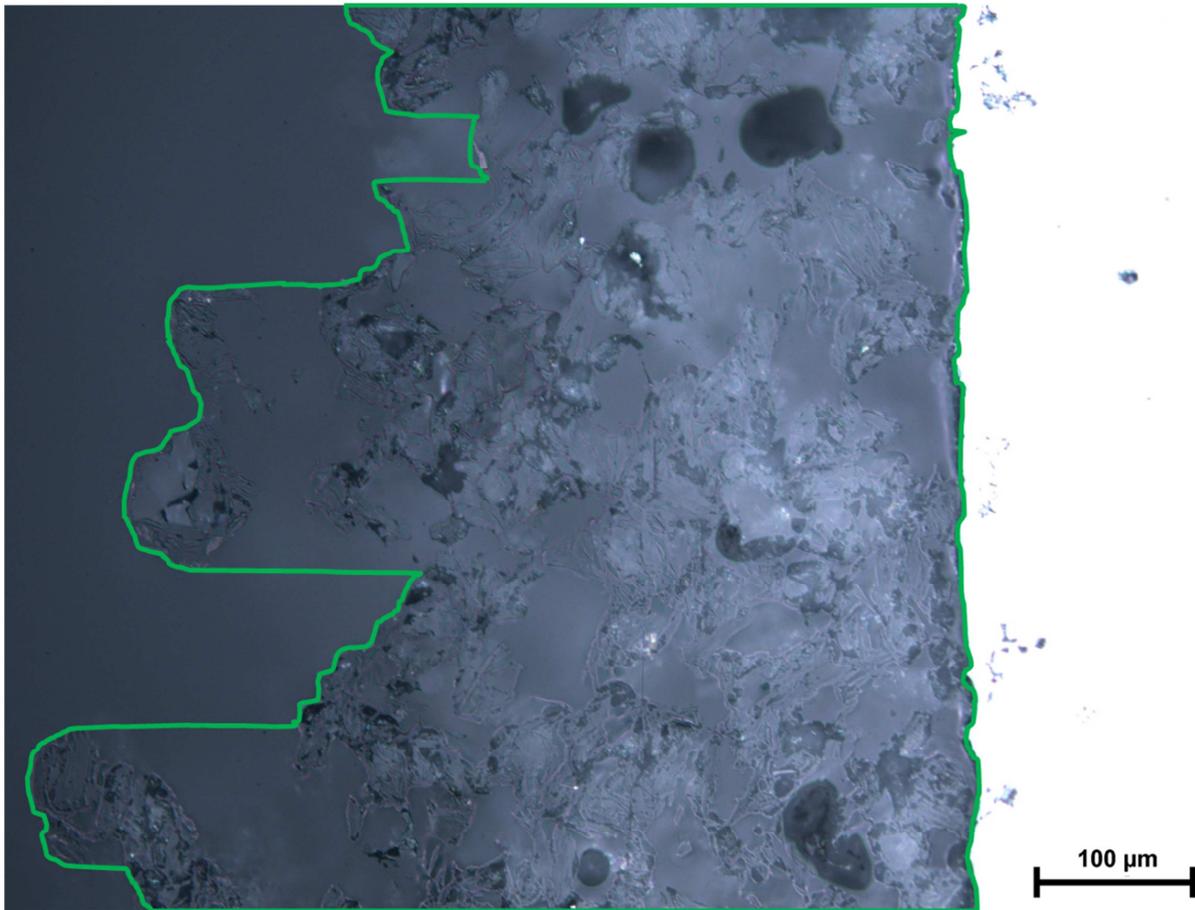


Figure 23 – Observation en microscopie optique d'un revêtement de F34 en coupe après polissage et mesure de l'aire (trait vert)

#### **Mesure des épaisseurs des échantillons de fluxmétrie**

Comme précédemment, ils ont été enrobés, découpés puis polis. En revanche, cette fois-ci, en plus de l'épaisseur moyenne, l'épaisseur maximum du revêtement a été mesurée au microscope optique en 5 points différents. En effet, la mesure est faite en posant une surface plane (plaquettes de cuivre) sur le revêtement de l'échantillon, elle tient donc compte de la rugosité (Figure 24).

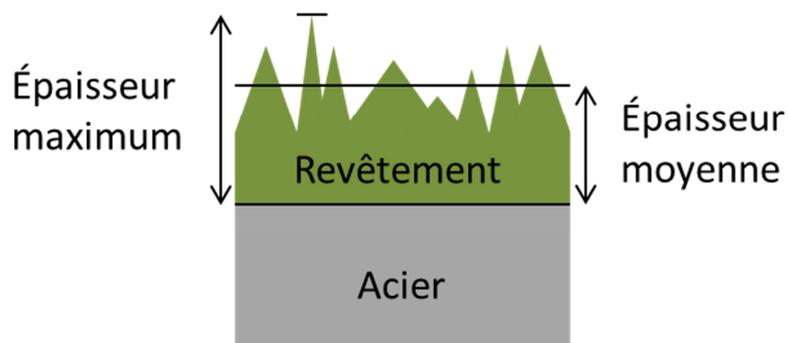


Figure 24 – Schéma d'un revêtement pour illustrer les mesures d'épaisseurs

Pour les échantillons de F140 enduits de pâte thermique, les épaisseurs maximales ont été mesurées d'une manière similaire, mais cette fois-ci en se référant par rapport à l'interface pâte thermique-résine.

### **V.5. Pycnométrie hélium**

Des mesures de masse volumique absolue ont été réalisées sur les produits extraits des suspensions de poteyages (charges céramiques, liant), sur les revêtements de poteyage broyés et sur les poteyages massifs bruts broyés. Elles ont été effectuées à l'aide d'un pycnomètre à hélium « Micromeritic Accupyc 1330 » avec une cellule de mesure de 10 cm<sup>3</sup>.

### **V.6. Détermination de la masse volumique des revêtements**

La porosité des revêtements a été estimée par analyse d'images de microscopie optique ou de MEB. La densité relative a pu en être déduite, puis connaissant les masses volumiques absolues des matériaux (théoriques pour les revêtements plasma [75], mesurées pour les revêtements de poteyage), la masse volumique apparente a été calculée. Pour confirmer cette méthode, des analyses directes de masse volumique ont été effectuées par porosimétrie au mercure.

#### ***Mesure de la porosité par analyse d'images***

Les premières analyses d'images ont été effectuées en microscopie optique (« Nikon Eclipse LV100 ») à l'aide du logiciel « Matrox Inspector 4.1 ». Les images d'observations MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope « Supra 40 » de chez Zeiss (exemple Figure 25 a) puis traitées avec le logiciel « ImageJ ». Quels que soient le moyen d'acquisition d'images et le logiciel, le protocole suivi est inspiré de la norme ASTM E2109 [76]:

- Régler le grandissement de manière à bien distinguer les porosités et voir le revêtement dans sa globalité ;
- Utiliser le détecteur BSE (uniquement au MEB) et régler le contraste et la luminosité de manière à saturer l'image ;
- Veiller à bien identifier les éléments perturbateurs (oxydes, éléments légers) en effectuant une cartographie EDS de façon à compter uniquement les porosités au réglage du seuil (threshold) ;
- Recommencer l'opération sur 10 zones séparées, de façon à inclure la totalité de la zone à observer (25 mm au moins) ;
- Transformer les images obtenues en nuances de gris (8 bits) ;

- Ajuster le seuil de manière à obtenir la porosité en noir et le reste de l'image (phases du matériau) en blanc (Figure 25 b);
- Utiliser la fonction du logiciel pour compter la part de la surface correspondant à la porosité.

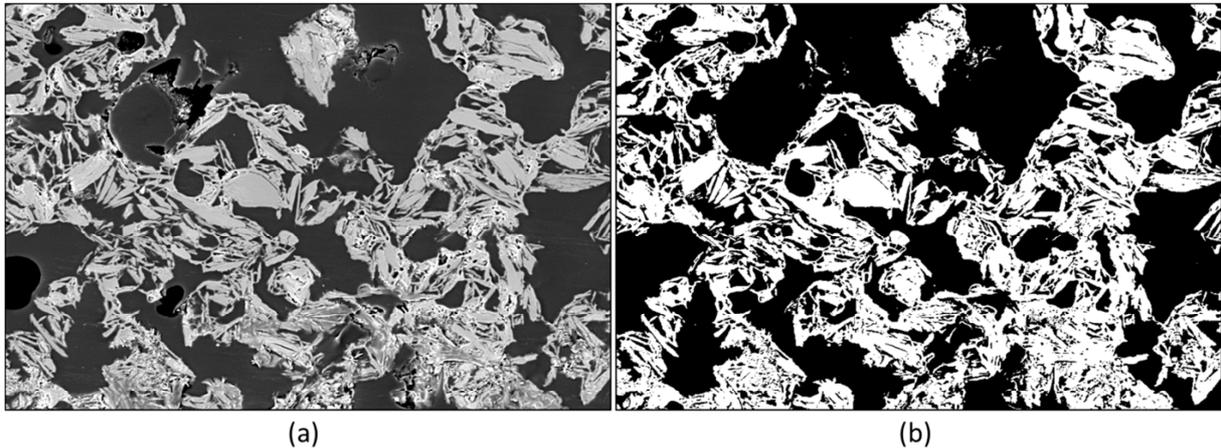


Figure 25 – Illustration de l'analyse d'image : a) Image brute obtenue au MEB, b) Image en noir et blanc après traitement

Pour les revêtements de projection thermique, la Figure 26 pointe des disparités entre les analyses à partir d'images optiques ou MEB. Excepté pour les échantillons d'alumine, il est retrouvé des résultats similaires car le revêtement ne présente que peu d'hétérogénéité et une porosité régulière et facilement visible en optique. La mullite doit une très grande part de sa porosité aux microfissures qui parcourent le dépôt, c'est pourquoi, invisible en microscopie optique, elle engendre une sous-évaluation du taux de porosité par cette méthode. En ce qui concerne le titanate d'aluminium, il semble que c'est la résolution plus faible de la microscopie optique qui engendre des résultats plus élevés en taux de porosité qu'au MEB. Ces résultats nous ont conduits à préférer les données provenant des images MEB plutôt que celle de la microscopie optique. D'autant plus que la mesure des échantillons de poteyage par l'analyse d'images provenant de la microscopie optique n'a pas été possible pour deux raisons : la difficulté d'identifier le poteyage par rapport à la résine infiltrée et la difficulté face à des pores de grandes dimensions d'obtenir une image parfaitement nette, en particulier aux bordures de pores [77].

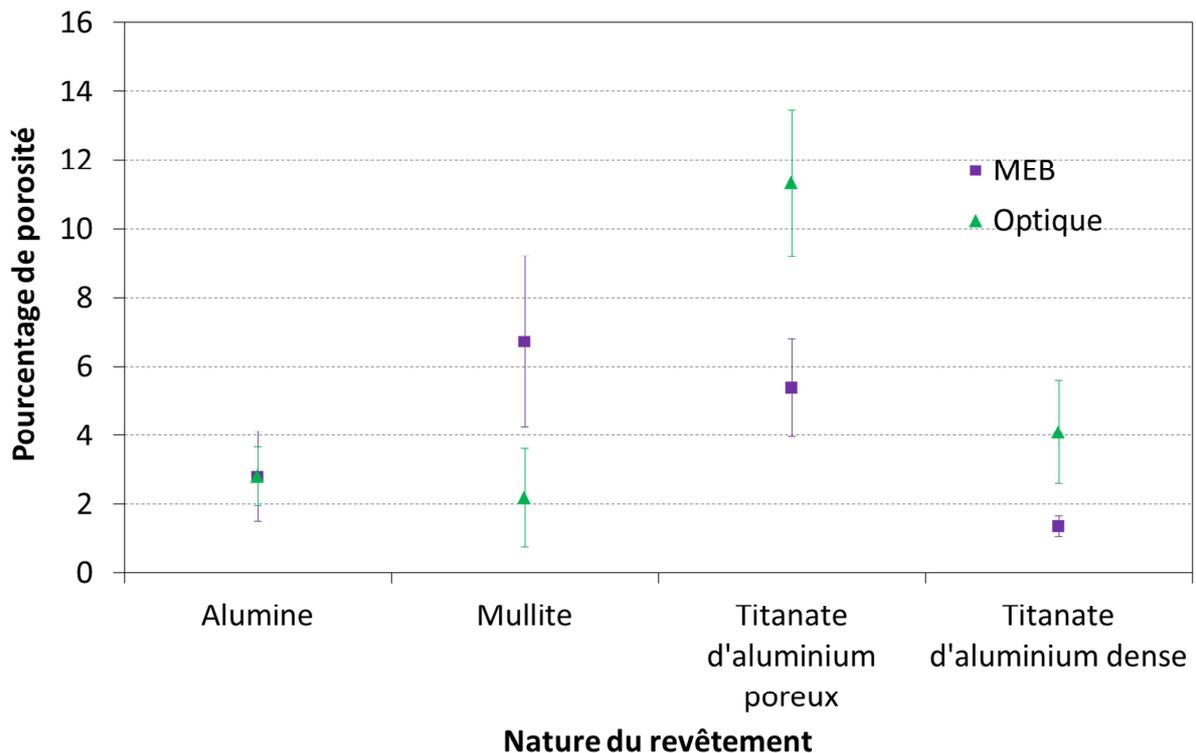


Figure 26 – Comparaison entre les valeurs de porosité mesurées par analyse d'images de microscopie optique (▲) ou de MEB (■)

La porosité des autres revêtements (poteyages et spinelle) n'a donc été évaluée qu'à partir d'images MEB.

#### **Mesure par porosimétrie au mercure**

La mesure de porosité par analyse d'images peut sous-estimer la quantité réelle de pores lorsque les pores les plus fins ne sont pas détectés sur les micrographies. Il a donc été choisi de vérifier ces résultats par une autre méthode, la porosimétrie par intrusion de mercure à l'aide d'un appareil « AutoPore IV 9500 Series » de Micromeritics.

Les essais de porosimétrie au mercure ont été réalisés sur des revêtements décollés (projection de poteyage sur du téflon ou sur un substrat à 250 °C). La masse d'échantillon prélevée  $m_{ech}$  est de l'ordre de 0,5 g et l'échantillon est constitué de 2 morceaux, du fait du faible diamètre d'ouverture de la cellule de mesure. Après dégazage de l'échantillon, la cellule jaugée est remplie de mercure sous une pression de l'ordre de  $3,4 \cdot 10^{-3}$  MPa. À cette pression, le mercure étant non mouillant, il enveloppe le volume de l'échantillon sans pénétrer dans la porosité ouverte. Il est alors possible de déduire le volume occupé par l'échantillon, c'est-à-dire son volume apparent  $V_{ap}$ , si l'on a déterminé le volume de mercure que contient la cellule en l'absence d'échantillon, et connaissant la masse volumique du mercure à la température de travail.

La masse volumique apparente est :

$$\rho_{ap} = m_{éch} / V_{ap} \quad \text{Équation 12}$$

La densité relative  $\tau$ , ainsi que la porosité totale  $\pi$  peuvent donc être estimées, si l'on a déterminé la masse volumique théorique  $\rho_{théo}$  (ou absolue) par pycnométrie hélium par exemple :

$$\tau = 100 * \rho_{ap} / \rho_{héo} \quad \text{Équation 13}$$

$$\pi = 100 - \tau \quad \text{Équation 14}$$

Le volume de mercure introduit dans les pores, depuis un diamètre de l'ordre de  $433\mu\text{m}$  sous faible pression, jusqu'à  $3,6 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$  pour la valeur maximale de  $413 \text{ MPa}$ , est déterminé et égal au volume des pores ouverts. La porosité ouverte  $\pi_o$  est le rapport de ce volume poreux au volume apparent de l'échantillon exprimé en pourcentage.

Si les porosités totales déterminées par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur (Figure 27), il n'est pas possible de retrouver la même hiérarchie entre les revêtements.

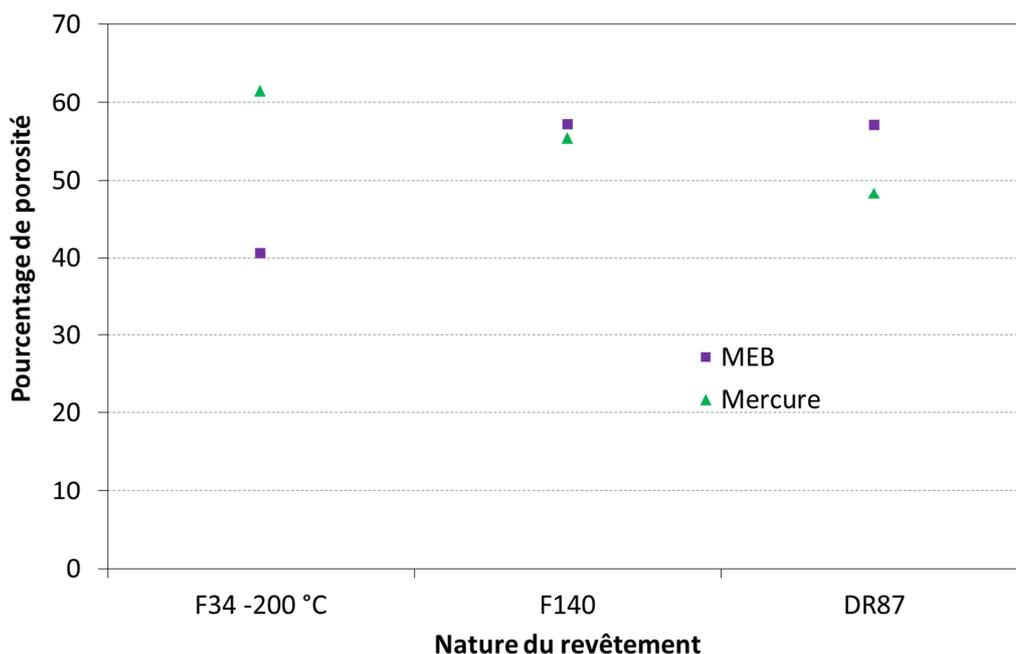


Figure 27 – Résultats obtenus par analyse d'images MEB (■) ou par imprégnation de mercure (▲)

Cela confirme tout de même la gamme de porosités mesurées. La comparaison n'est pas effectuée pour les revêtements plasma, car il n'a pas été possible de produire des revêtements détachés de leur substrat. Une seule mesure a été effectuée en porosimétrie mercure pour des raisons de coût.

### V.7. Ombroscopie

L'ombroscopie est une technique d'imagerie qui permet par un effet d'ombrage de détecter des objets non-luminescents ayant un diamètre de plus de  $6 \mu\text{m}$ . La source lumineuse est un laser. Un diffuseur augmente la taille du faisceau laser pour créer un éclairage homogène sur l'ensemble du capteur de la caméra se trouvant dans l'alignement du laser. L'objet à visualiser est placé entre le diffuseur et la caméra de manière à observer l'ombre de l'objet sur la caméra. Un traitement numérique à l'aide du logiciel Davis de l'entreprise LaVision sur les images obtenues (environ de  $4 \text{ mm}^2$ ) permet de mesurer le nombre et le diamètre des objets.

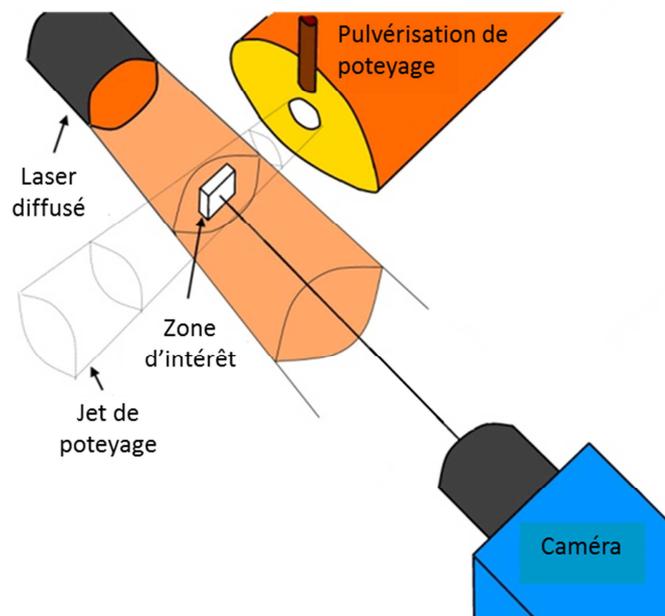


Figure 28 – Schéma du montage d'ombroscopie [78]

La technique d'ombroscopie permet également de mesurer la vitesse, dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser un laser NdYAG double pulse permettant d'obtenir deux images décalées dans le temps. Une analyse d'image permet de détecter la position de chacun des objets sur les deux images et ainsi en prenant une fenêtre de recherche ( $0,05 \times 0,05 \text{ mm}^2$ ) autour de la position de la goutte sur l'image 1, il est possible de retrouver le même objet (avec un diamètre identique à 10 %) sur l'image 2 et ainsi de mesurer la vitesse et la direction de déplacement de chacun des objets.





# Chapitre III : Analyse de la suspension de poteyage

---



## **Chapitre III : Analyse de la suspension de poteyage**

Les poteyages utilisés par Montupet, fournis et produits par Fosco sont mal connus. Si quelques à priori existent [12,20,79], il n'existe, en particulier, aucune information précise sur la composition exacte et la granulométrie de la charge céramique des suspensions. De plus, les protocoles d'application suivent les indications fournies par le fabricant sans que les raisons de ces indications soient expliquées. Afin de comprendre les rôles des différents poteyages dans un souci de rationalisation de leur utilisation, le premier objectif fixé est la détermination de la nature des constituants ainsi que leur rôle. Ce chapitre s'attache donc à caractériser les suspensions utilisées comme poteyages

Le poteyage possède plusieurs rôles, définis dans le Chapitre I. L'objectif de ce chapitre est de comprendre quels aspects de la composition des poteyages permettent à ceux-ci de remplir ces rôles. Il nous faut donc tout d'abord identifier ces propriétés puis les quantifier. En conséquence, avec l'expérience donnée par les expérimentations du CITRA [80], il a tout d'abord été décidé de caractériser la nature des constituants des poteyages par les moyens adaptés (IR, RMN, ATG/DSC, fluorescence X, MEB/EDS et DRX) ainsi que l'aspect microstructural des particules en suspension (MEB, granulométrie) puis lors de leur pulvérisation (granulométrie après projection, pycnométrie comparée, ombroscopie).

Ce chapitre traitera donc de la caractérisation des suspensions et surtout de l'identification des natures chimiques et minéralogiques de celles-ci. Les proportions de chaque constituant seront ensuite quantifiées. La répartition granulométrique et le comportement en projection seront également étudiés.

### **I. Composition chimique et minéralogique des principaux constituants**

Étant donné les difficultés [80] pour identifier tous les composants en menant les caractérisations directement sur les suspensions utilisées telles quelles pour le revêtement des moules (appelées « suspensions brutes » ci-après), il est apparu indispensable de séparer les principaux constituants des poteyages.

#### **I.1. Séparation des constituants des poteyages**

Une des premières constatations a été la précipitation d'une phase lors de l'ajout d'acétone ou d'éthanol. Il a alors été mis en place le protocole suivant (Figure 29).

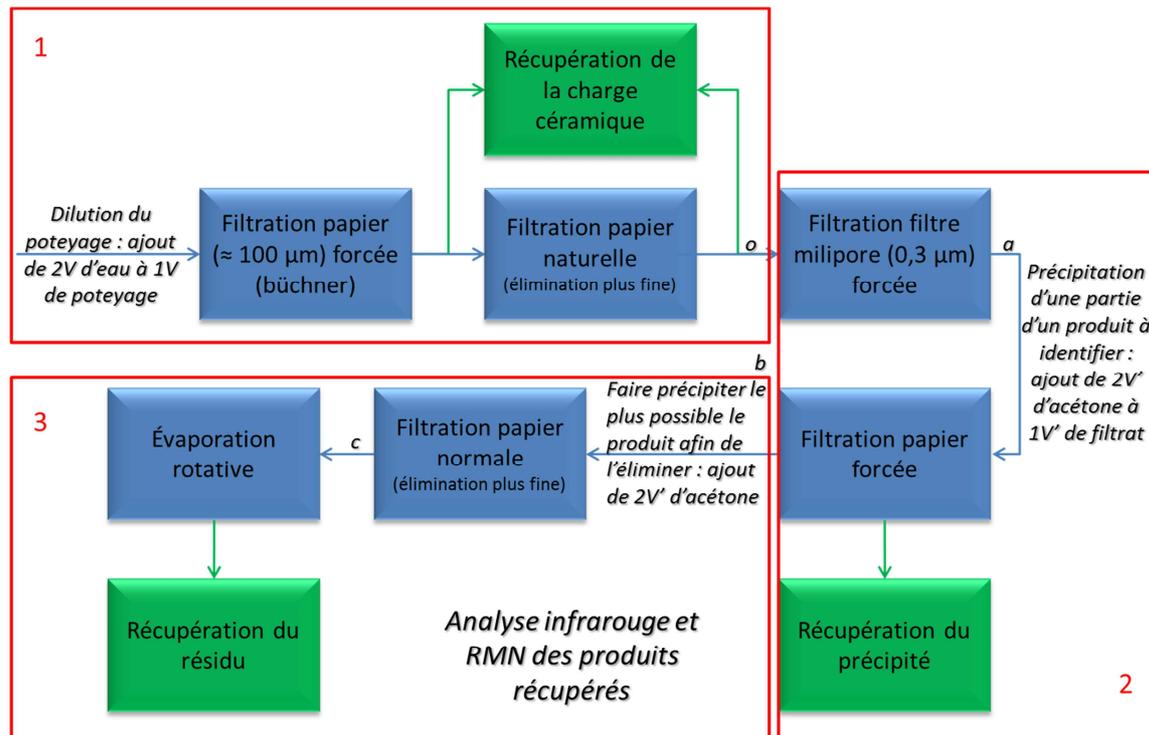


Figure 29 – Schéma du protocole de séparation des constituants

Il s'agit de commencer (cadre 1 de la Figure 29) par diluer un volume de poteyage avec deux volumes d'eau puis de retirer la partie céramique en deux étapes de filtration : une étape rapide par filtration sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner et de papier filtre de  $100 \mu\text{m}$  et une étape par filtration classique sur le même papier. La matière ainsi récupérée est alors étuvée et sera désignée par la dénomination « charge céramique » lors des caractérisations qui suivront.

La deuxième étape (cadre 2) consiste en la récupération du précipité formé lors d'ajout d'acétone. Dans ce but, le filtrat provenant de l'étape précédente est débarrassé de la quasi-totalité des grains céramiques pouvant subsister par une filtration fine à l'aide d'un filtre milipore de  $0,3 \mu\text{m}$ . Ensuite, deux volumes d'acétone sont ajoutés à un volume de ce filtrat purifié. Le mélange obtenu contenant ce qui sera appelé « précipité » est alors passé sur papier filtre de  $100 \mu\text{m}$  en utilisant un entonnoir Büchner afin de récupérer le précipité.

Et enfin (cadre 3), deux volumes d'acétone sont à nouveau ajoutés au filtrat afin de faire précipiter ce qui reste du produit. Il est éliminé par une nouvelle filtration puis le filtrat est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif afin de recueillir les éventuels additifs mineurs sous forme solide. Ce qui est ainsi récupéré sera par la suite appelé « résidu ».

Les quantités de résidu sont très faibles ( $< 0,5 \text{ \%m}$ ). Afin d'obtenir une idée de la répartition massique entre le précipité et la charge céramique, la pycnométrie hélium a été utilisée. Les masses volumiques des charges et du précipité ont été mesurées séparément,

puis une loi des mélanges a permis d'approximer les quantités de chacun comme résumé dans le Tableau 9.

Tableau 9 – *Masses volumiques mesurées des charges céramiques des différents poteyages et du précipité du DR87, puis estimation de leur proportion*

	DR87			F34			F140		
	Masses volumiques absolues en g.cm <sup>-3</sup>	Reconstitution (% volumique)	Reconstitution (% massique)	Masses volumiques absolues en g.cm <sup>-3</sup>	Reconstitution (% volumique)	Reconstitution (% massique)	Masses volumiques absolues en g.cm <sup>-3</sup>	Reconstitution (% volumique)	Reconstitution (% massique)
Charge céramique	4,38	79	88	3,07	74	80	2,74	82	85
Silicate de sodium (DR87)	2,18	21	12	2,18	26	20	2,18	18	15
Massifs bruts broyés de poteyage	3,92	3,92		2,84	2,84		2,64	2,64	

Les poteyages ont des proportions volumiques semblables : de 74 % de charge céramique pour le F34 à 82 % pour le F140 (79 % pour le DR87).

Chaque partie devra maintenant être identifiée afin de bien comprendre le rôle de chaque élément d'un poteyage.

## I.2. Caractérisation des précipités et des résidus

Pensant tout d'abord qu'elles pouvaient éventuellement contenir des produits organiques, les parties les premières à être caractérisées ont été le précipité et le résidu. Il a été tenté de les identifier par spectroscopie infrarouge (IR) et résonance magnétique nucléaire (RMN) ainsi qu'avec l'expertise du LCSN (Laboratoire de chimie des substances naturelles – Limoges) dans lequel se sont déroulées ces caractérisations.

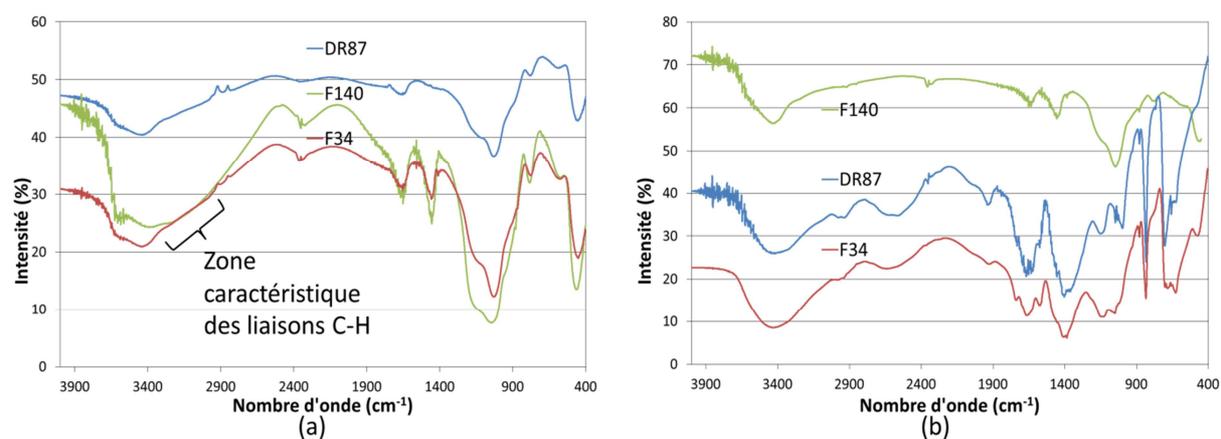


Figure 30 – *Spectres infrarouges des précipités (a) et des résidus (b) extraits des suspensions de poteyage*

Ces premières expériences ont montré deux choses importantes. D'après les spectres infrarouges, les précipités (Figure 30 a) sont de même nature pour les trois poteyages

investigués et les résidus sont les mêmes pour le F34 et le DR87, mais celui du F140 est par contre légèrement différent (entre 400 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  Figure 30 b). La RMN confirme les résultats des résidus avec des spectres assez semblables pour le F34 et le DR87 mais différent pour le F140. Elle a également montré des différences de nature entre le précipité et les résidus. Il est important de constater que le résidu du F140 exhibe la même allure de courbe infrarouge ce qui montre qu'il est constitué quasi-uniquement des traces de la phase qui précipite. Ces différences mineures semblent correspondre aux impuretés présentes dans l'eau utilisée pour produire le poteyage tel qu'il est livré. Il n'y aurait donc aucun autre additif dans ces poteyages, ce qui est cohérent avec la mauvaise dispersion de la suspension (sédimentation rapide) : il y a là une totale absence de dispersant.

Autre point important, l'absence de liaisons C-H sur les spectres IR (Figure 30) et de certains pics correspondant à des groupements  $\text{CH}_2$  sur les spectres RMN nous font penser que les composés extraits et surtout les précipités ne sont pas organiques.

Afin de constater la nature, organique ou minérale, des résidus et précipités, des analyses thermiques ont été effectuées : analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) couplées.

Le précipité du F34 a subi le traitement thermique montré Figure 31. Une première perte de masse ( $\approx 12\%$ ) est visible jusqu'à 150 °C rapidement suivi d'une deuxième perte ( $\approx 12\%$ ) à partir de 150 °C jusqu'à environ 400 °C. Ensuite la masse de l'échantillon diminue très peu jusqu'à 1200 °C.

Ces deux pertes de masses correspondent respectivement à l'évaporation des traces d'acétone utilisée pour précipiter le composé et à celles d'eau qui est le solvant initial. Le prolongement du deuxième pic est dû au départ de l'eau liée. Il est important de constater qu'il n'y a pas d'autre perte de masse significative jusqu'à 1200 °C, il s'agit donc bien d'un composé minéral. Effectivement, à une telle température un composé organique se serait décomposé avec une perte de masse importante et un signal DSC.

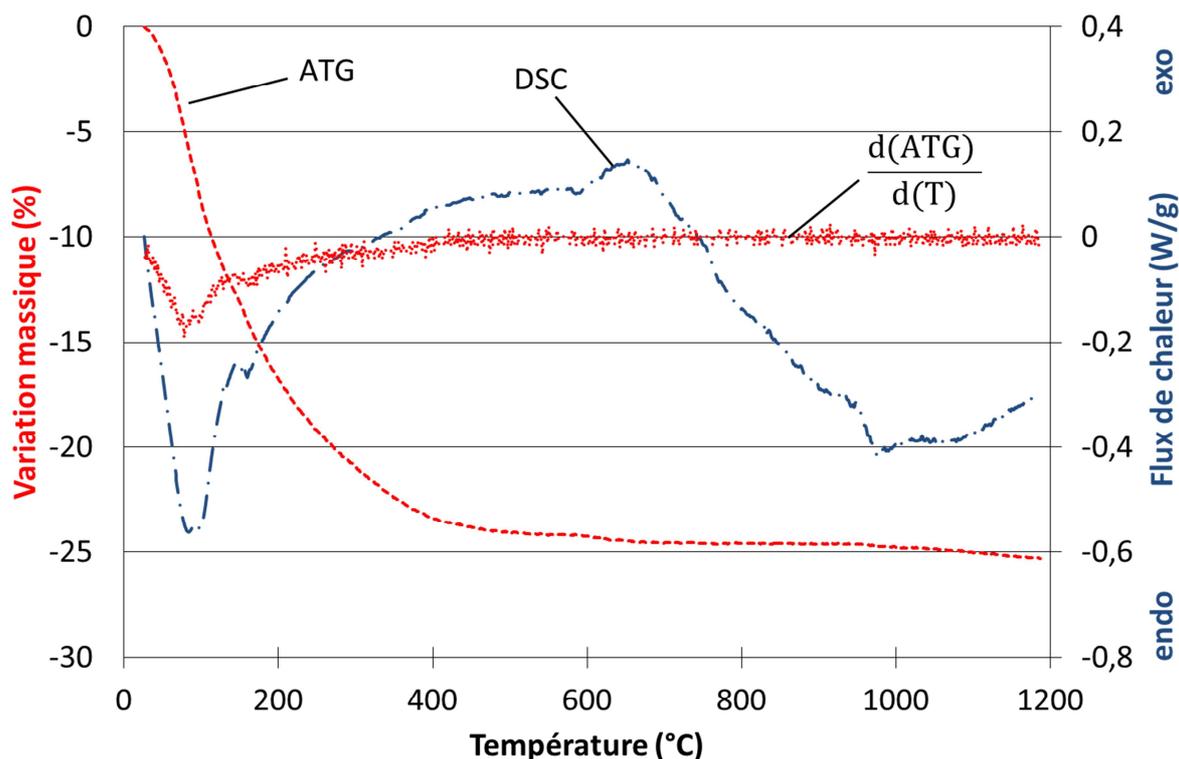


Figure 31 – Courbes des analyses ATG/DSC effectuées sur le précipité du F34

La courbe de DSC (Figure 31) montre des pics endothermiques aux mêmes températures que précédemment (80 et 150 °C). Ils correspondent à l'évaporation des solvants. Deux pics larges (400-600 °C pour le premier, 600-700 °C pour le deuxième) exothermiques sont également présents, ainsi qu'un pic endothermique à partir de 800 °C qui culmine à 1000 °C. Les deux pics intermédiaires correspondent à une réorganisation structurale du matériau et le pic endothermique final peut correspondre à la fusion du matériau. En effet, à la sortie du four, le précipité semble avoir fondu et ressemble à un verre. Cette observation couplée à la lecture de documents Montupet mentionnant l'utilisation fréquente de silicate de sodium comme liant minéral dans les compositions de poteyage laisse à penser que c'est effectivement ce dernier qui serait l'élément précipitant (ce produit est très soluble dans l'eau mais insoluble dans l'acétone ou l'alcool). Les pics de réorganisation pourraient ainsi correspondre à des étapes de cristallisation dans le verre.

L'analyse par DRX a montré que le précipité est amorphe (Annexe 5) et ne permet donc pas de l'identifier. Une analyse par fluorescence X a été effectuée. Elle a permis d'obtenir la composition semi-quantitative (Annexe 6) qui confirme que le précipité est du silicate de sodium contenant un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 3,1-3,2, ratio qui est le plus utilisé [15].

En ce qui concerne le résidu, la courbe d'analyse thermique est plus difficile à analyser (Figure 32). Une première perte de masse est observée aux alentours de 150 °C (env. 20 %), suivie d'une deuxième, lente et régulière entre 200 et 400 °C avec une perte de masse de

presque 10 %. La masse est ensuite stable jusqu'à 900 °C environ où elle chute alors brutalement jusqu'à 70 % de perte. Dans un même temps un pic endothermique est associé à la première perte de masse. S'en suit une série de pics exothermiques correspondant à la perte de masse entre 200 et 400 °C. Un accident endothermique est également visualisé aux alentours de 650 °C puis un très fort pic endothermique (saturation de l'appareil) est vu vers 1050 °C correspondant à la perte de masse finale du produit.

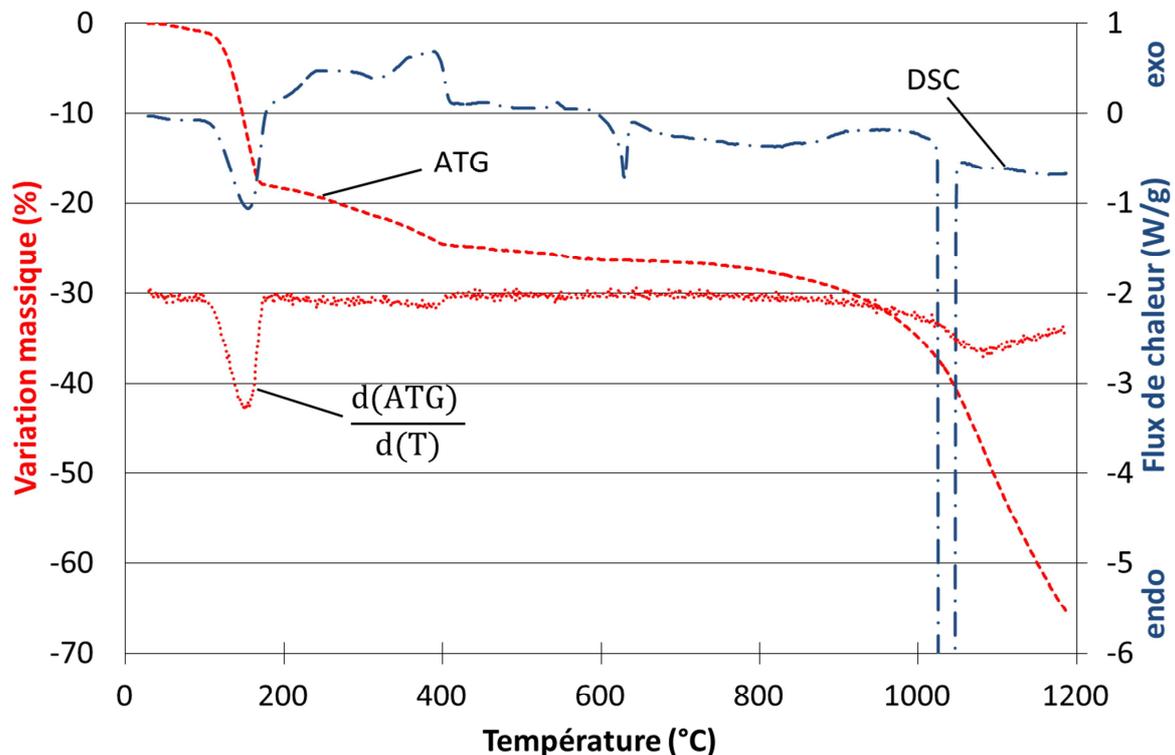


Figure 32– Courbes des analyses ATG/DSC effectuées sur le résidu du F34

Si le premier ensemble (perte de masse + pic endothermique) vers 150 °C s'explique facilement par la déshydratation du composé, ainsi que le dernier (perte de masse à partir de 950 °C et pic endothermique saturé) qui correspond à une fusion et évaporation du produit, les autres événements sont difficilement explicables, spécialement sans connaître la nature du composé (quantité recueillie insuffisante pour analyse par fluorescence X). En tout état de cause, il faut avoir à l'esprit que les quantités de résidu sont très faibles (maximum 400 mg pour 250 mL de poteyage donc env. 1 % en masse).

Le point important à retenir est l'identification du silicate de sodium utilisé comme liant minéral, il donne au poteyage sa cohésion lors de l'application. Il est à noter que le silicate de sodium est tout d'abord dissous dans l'eau du poteyage, c'est lors de l'évaporation de celle-ci au contact du moule chaud que les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  vont polymériser. Il apparaît également qu'il n'y a pas d'additif organique ayant un rôle déterminant dans la suspension : absence de proportion significative de dispersant par exemple.

### I.3. Caractérisation de la charge céramique

La charge céramique constitue une part massique importante du poteyage et c'est elle qui donne à celui-ci la plupart de ses caractéristiques. Il est donc très important d'identifier les matériaux la composant.

#### *Analyses chimiques et cristallographiques*

Le Tableau 10 donne la répartition des principaux éléments chimiques identifiés par fluorescence X pour les poudres extraites des suspensions de poteyage. Cependant, ni l'oxygène, ni le carbone ne peuvent être dosés par cette méthode.

Tableau 10 – Répartition massique des éléments des charges céramiques dosés par fluorescence X

	Al	Si	Mg	Zr	Na	Ca	K	Fe	P	Mn	Y	Autres
<b>F34</b>	<b>24,2</b>	<b>45,4</b>	<b>16,6</b>	0,32	0,77	<b>2,8</b>	<b>5,79</b>	<b>3,54</b>	0,17	/	/	0,41
<b>F140</b>	<b>8,87</b>	<b>47,9</b>	<b>31,5</b>	0,04	0,82	<b>3,65</b>	0,19	<b>6,51</b>	0,2	/	/	0,32
<b>DR87</b>	<b>1,26</b>	<b>12,3</b>	0,32	<b>38,6</b>	/	0,42	0,11	<b>46,0</b>	/	0,11	0,10	0,78

À la lumière de ces compositions massiques, les phases constitutives des charges céramiques ont été identifiées par diffraction des rayons X. Il a été immédiatement remarqué que ces poudres sont constituées de céramiques bien cristallisées. Il n'est également pas observé de dôme caractéristique de phases amorphes.

L'analyse montre que le DR87 (Figure 33) est composé d'hématite de formule stoechiométrique  $Fe_{1,984}O_3$  (fiche PDF, Powder Diffraction File : 01-077-9925) et de zircon  $ZrSiO_4$  (04-007-5058), l'aluminium décelé à la fluorescence X est probablement en substitution dans l'hématite (même structure cristalline). Quelques traces de quartz sont également décelées mais non-indexées sur la figure car les pics sont trop petits.

En ce qui concerne le F140 (Figure 34), trois phases ont été identifiées : le talc  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  (00-019-0770), la clinochlore  $Mg_5Al(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$  (00-046-1322) et le quartz  $SiO_2$  (01-089-1961).

Le F34 (Figure 35) possède la même base, talc, clinochlore et quartz auxquels s'ajoutent du corindon  $Al_2O_3$  (04-006-9359) et de la muscovite  $KAl_2,9Si_{3,1}O_{10}(OH)_2$  (01-084-1302).

Dans le F34 et le F140, il est suspecté la présence de la dolomite  $Ca_{1,07}Mg_{0,93}(CO_3)_2$  (04-011-9830), ce qui expliquerait notamment le pic à  $30,9^\circ$  et qui serait cohérent avec le type de gisement (minéraux associés cf. thèse de Villières p. 112-113 [81]). Cependant, le taux de dolomite semblant proche du taux limite de détection (en général quelques pourcents volumiques suivant les conditions de mesure) de la DRX, aucune certitude n'est acquise. Les analyses thermiques présentées dans le paragraphe suivant confirmeront toutefois sa présence. La teneur élevée en potassium dans le F34 (5,79 %m) par rapport à celle dans le F140 (0,19 %m) semblerait indiquer qu'il provient d'un minéral ajouté en même temps que le

corindon. Il s'agirait donc de la muscovite. Il se peut que d'autres minéraux associés soient également présents en quantités inférieures à quelques pourcents massiques.

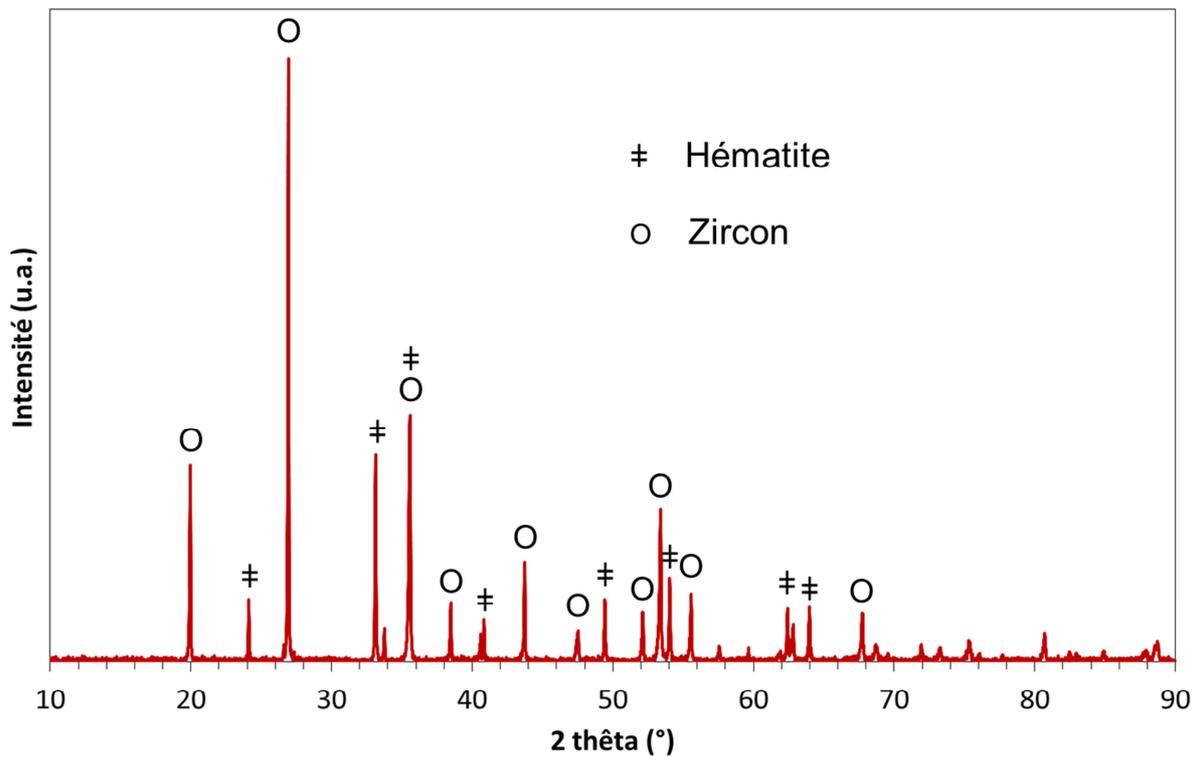


Figure 33 – Diffractogramme de rayons X de la charge céramique extraite du poteyage DR87

Les stœchiométries indiquées par les fiches PDF sont celles des matériaux théoriques purs. Il est possible que certains d'entre eux contiennent des éléments en substitution ainsi qu'en insertion ne déformant pas assez la structure pour que ce soit visible en DRX.

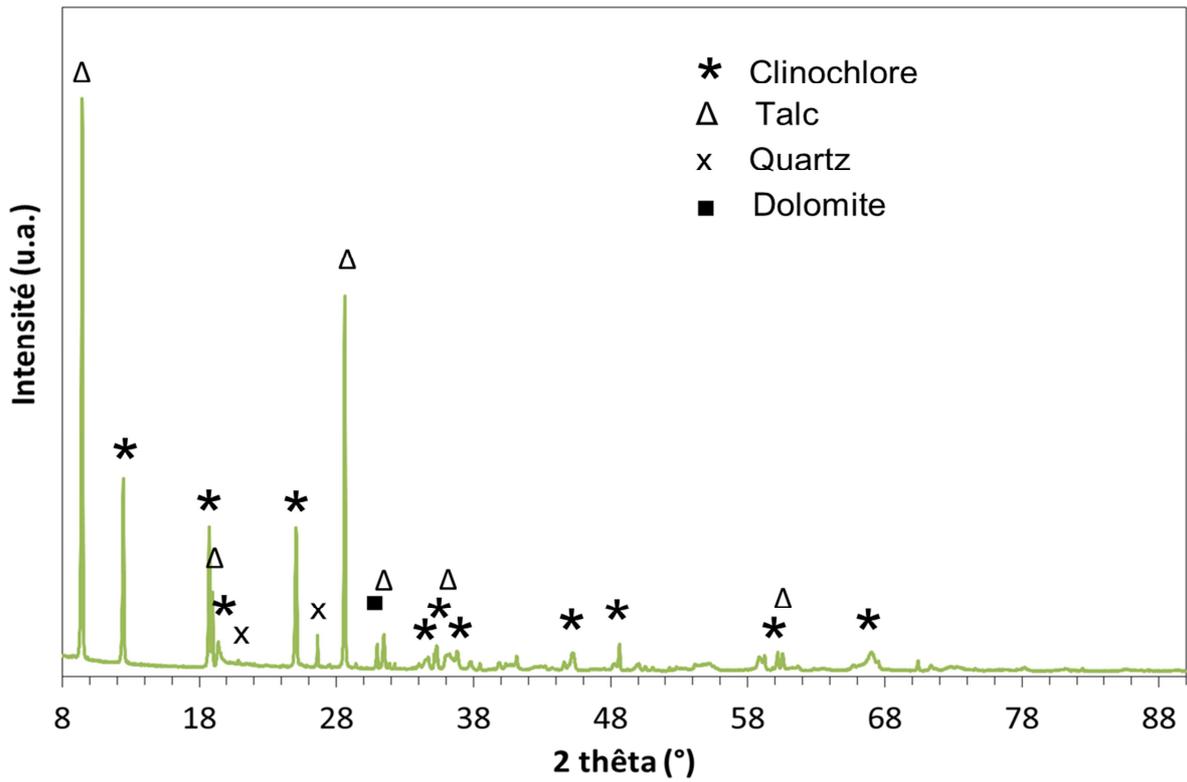


Figure 34 – Diffractogramme de rayons X de la charge céramique extraite du poteyage F140

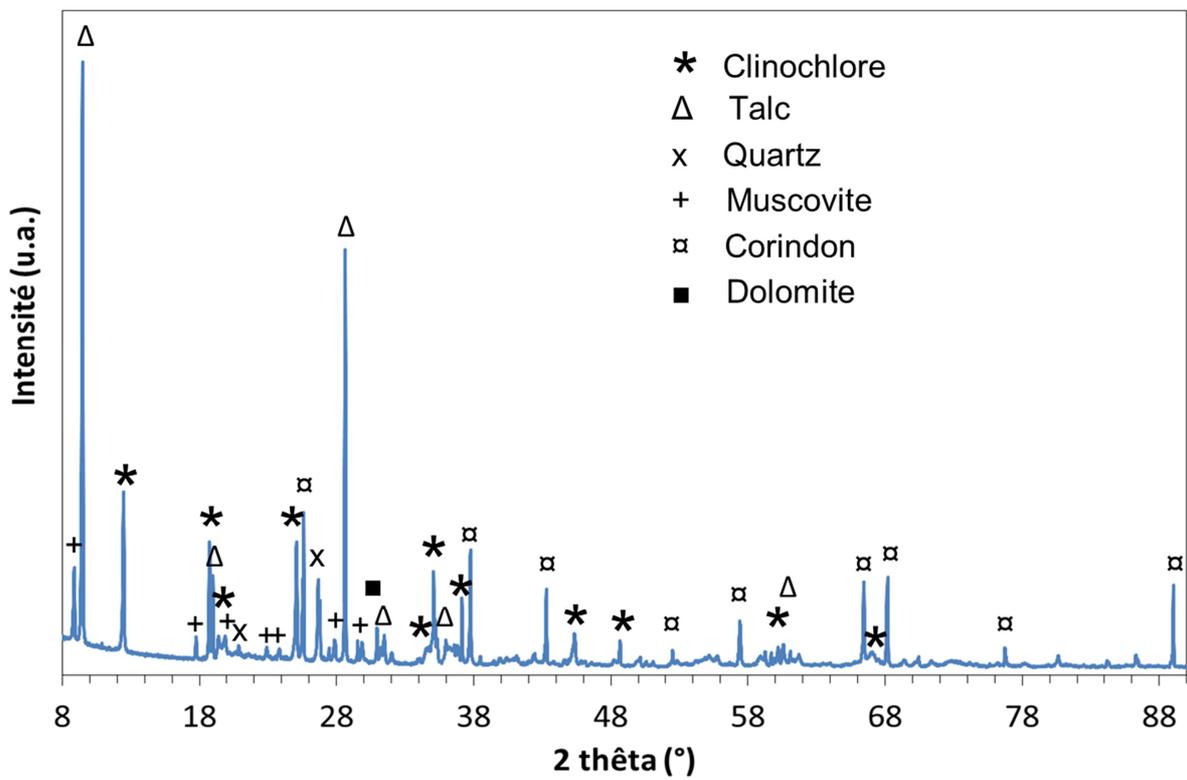


Figure 35 – Diffractogramme de rayons X de la charge céramique extraite du poteyage F34

Les analyses des courbes infrarouges sont également susceptibles de nous renseigner sur la stœchiométrie de la clinochlore. Les informations suivantes sont à rapporter à la structure de la clinochlore présentée en Annexe 7.

Selon Evans et Guggenheim [82], les principales bandes d'absorption infrarouges du talc associées aux liaisons sont reportées Tableau 11.

Tableau 11 – Principales bandes d'absorption IR du talc et leurs affectations d'après [82]

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaisons correspondantes
3676-3620	OH valence
1040	Si-O valence $\perp$ $\nu_1$
1014	Si-O valence // $\nu_3$
687	Si-O déformation $\perp$ $\nu_2$
669	Mg-OH déformation

Aux bandes du talc, que l'on retrouve effectivement dans les spectres IR des charges céramiques du F140 (Figure 37) et du F34 (Figure 38), s'ajoutent celles de la clinochlore listées par Villiéras (Tableau 12).

Tableau 12 – Principales bandes d'absorption IR de la clinochlore et leurs affectations d'après [81]

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaisons correspondantes
3676	Hydroxyles du feuillet 2 :1
≈ 3560	OH du feuillet hydroxyde (large) (lié à un groupe Si-O-Si)
≈ 3420	OH du feuillet hydroxyde (large) (lié à un groupe Al <sup>IV</sup> -O-Si)
vers 1000	Vibrations de valence du réseau tétraédrique
827	Déformations de Al <sup>IV</sup> -O
750	(SiAl)O-OH du feuillet hydroxyde
670	Combinaison de trois vibrations du réseau et d'un OH
450-470	Vibration de déformation du réseau et de translation des OH

De plus, il existerait une autre bande aux alentours de 3500 cm<sup>-1</sup> qui serait masquée et qui serait caractéristique des liaisons Al<sup>IV</sup>-O-Al<sup>IV</sup>.

Villiéras et Shirozu [81,83,84], ont montré qu'il est possible de connaître le ratio Al/Si dans la clinochlore à partir du rapport d'intensité des pics à 3420 et 3560 cm<sup>-1</sup> (valeurs théoriques), selon l'Équation 15.

$$\frac{E_{3420}}{E_{3560} + E_{3420}} = 0,078 + 0,3x \quad \text{Équation 15}$$

avec, E<sub>i</sub> l'intensité (absorbance) de la bande i et x le nombre d'atome d'aluminium en site tétraédrique pour quatre sites tétraédriques (nombre d'Al dans 4(Si,Al)).

De même, la fréquence de la bande située aux alentours de 670 cm<sup>-1</sup> permet de connaître le rapport Fe/(Fe+Mg) dans les couches octaédriques à partir de l'abaque Figure 36.

À partir de là, il est possible d'estimer la stœchiométrie de la clinochlore comme étant Mg<sub>4,55</sub>Fe<sub>0,45</sub>Al(Si<sub>2,65</sub>Al<sub>1,35</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> pour le F140 et le F34, en considérant que la provenance de ce minéral est la même pour les deux poteyages. Pour la détermination de l'ordonnée dans l'abaque, deux bandes proches (aux alentours de 700-800 cm<sup>-1</sup> sur les Figure 37 et Figure 38) semblent correspondre à celle que l'on souhaite exploiter, cependant, l'une des deux conduit à un taux de fer plus important que détecté en fluorescence X, donc celle-ci ne semble pas correspondre. Nous avons donc utilisé celle aux alentours de 665 cm<sup>-1</sup>.

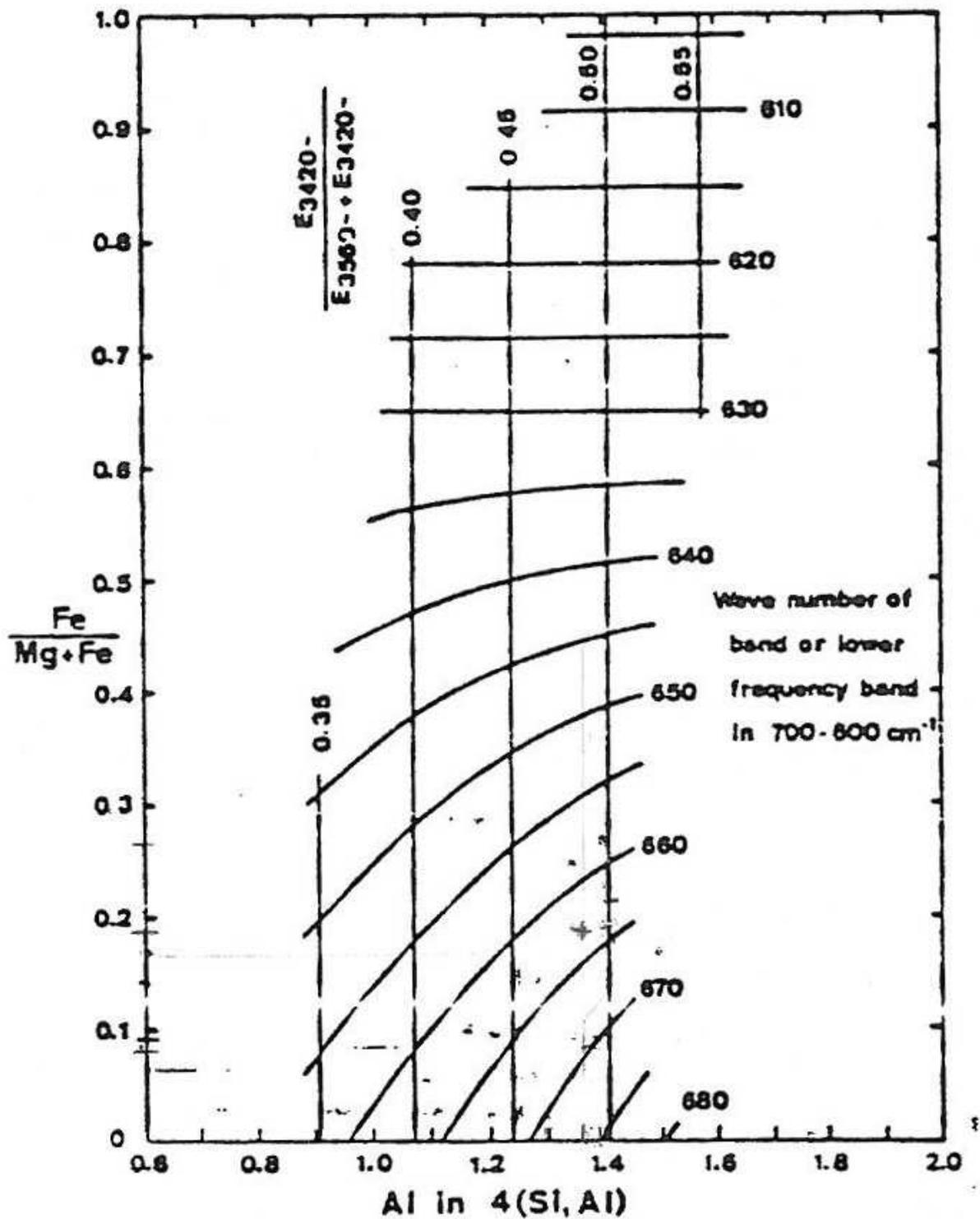


Figure 36 – Abaque de détermination des couches octaédriques des chlorites ferromagnésiennes par spectroscopie infrarouge d'après [83]

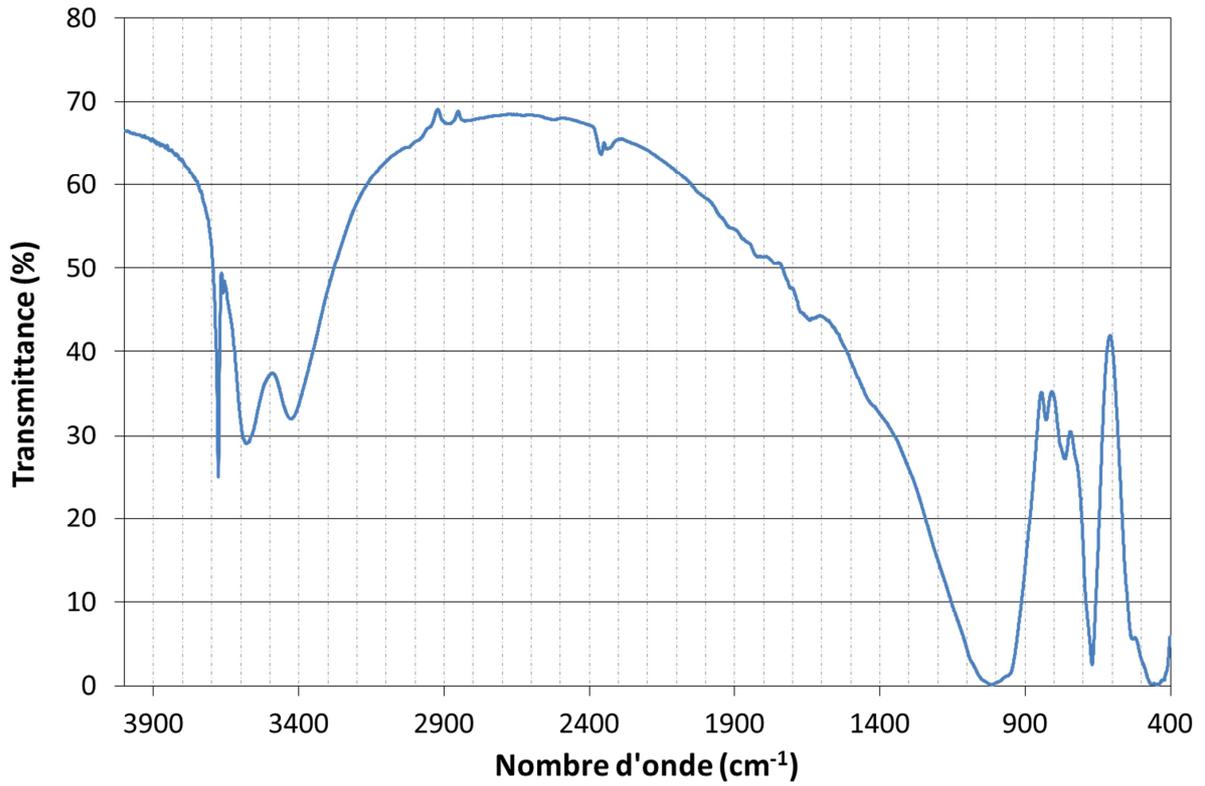


Figure 37 – Spectre infrarouge de la poudre céramique extraite du poteyage F140

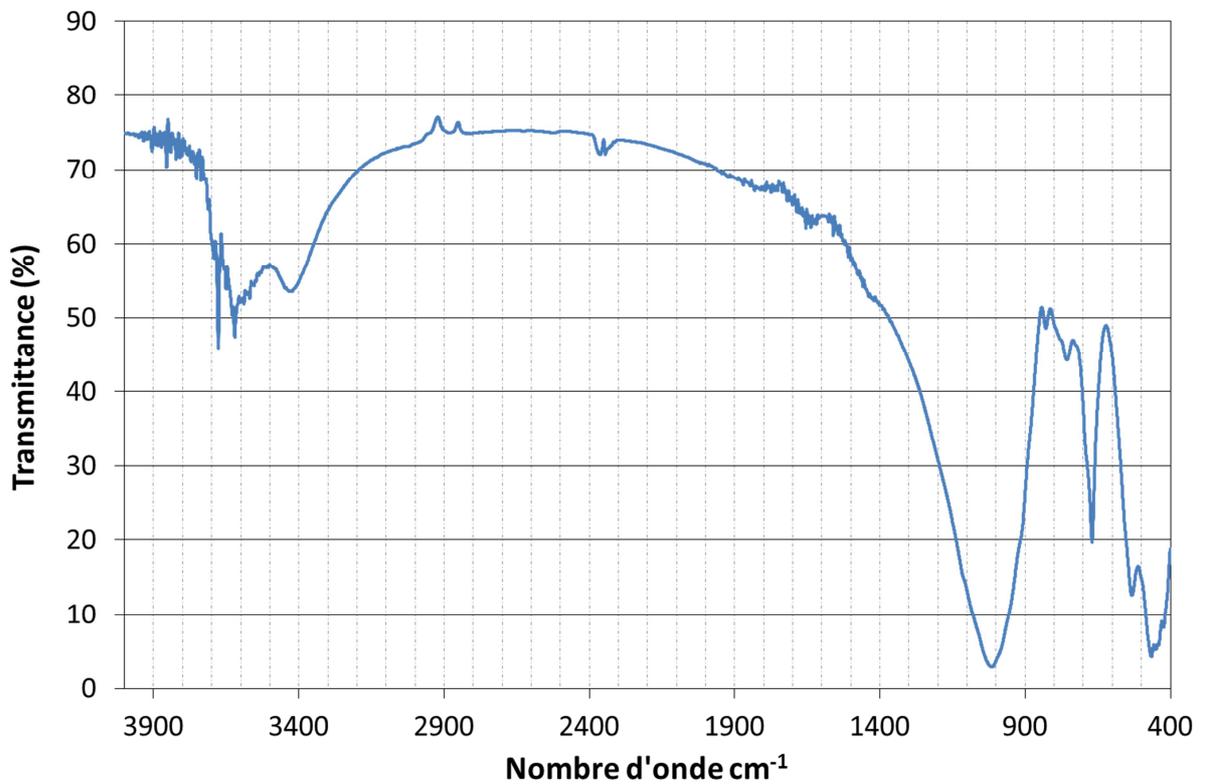


Figure 38 – Spectre infrarouge de la poudre céramique extraite du poteyage F34

### ***Détermination de la composition des charges céramiques***

En recoupant les informations précédentes, il est possible pour le F140 et le DR87 de calculer la part massique de chacune des phases minéralogiques identifiées à la DRX, parce qu'elles ne contiennent pas plusieurs phases de même nature chimique. Pour cela, l'hypothèse est faite que chaque élément est « consommé » intégralement par la seule phase qui le contient. Par exemple dans le F140, il n'y a que la clinochlore qui soit composé d'aluminium, toute la quantité d'aluminium mesurée sera donc attribuée à la clinochlore. Ce qui reste de chaque élément est ensuite réparti selon le même principe. Ce calcul a également été fait pour le F34 à l'aide d'une deuxième hypothèse, celle qu'il possède le même ratio talc/clinochlore que le F140. Cependant la première hypothèse est fautive puisque certains éléments peuvent être en substitution ou en insertion dans d'autres phases. Par exemple, il a été vu précédemment que la clinochlore contient du fer en substitution au magnésium, il a été donc considéré dans les calculs que l'ensemble du fer détecté à la fluorescence X était présent dans la phase clinochlore. Ce n'est sans doute pas le cas puisque le fer est une impureté couramment retrouvée dans la plupart des minéraux naturels. De plus la fluorescence X donne des valeurs dites « semi-quantitatives » en l'absence d'étalons. Ces premiers résultats ne paraissent donc pas satisfaisants.

Il est à noter que pour différentes raisons la DRX ne permet pas d'obtenir la quantification des différentes phases. Il est donc nécessaire de chercher un autre moyen de vérifier et/ou de corriger ces valeurs. Ainsi, le comportement en température des charges céramiques est susceptible de nous fournir des informations sur leur composition, notamment sur leurs teneurs en phases hydratées ou carbonatées. C'est donc un moyen de préciser les mesures précédentes et d'obtenir des valeurs de composition. Des analyses thermiques ont donc été effectuées par ATG-ATD.

La courbe du DR87 (Figure 39) ne présente aucune perte de masse significative jusqu'à 1200 °C (< 1%), ni de flux de chaleur. Ceci montre qu'aucune fusion, évaporation, déshydroxylation ou recristallisation n'a lieu jusqu'à cette température. La charge minérale est tout à fait inerte dans cette gamme de température.

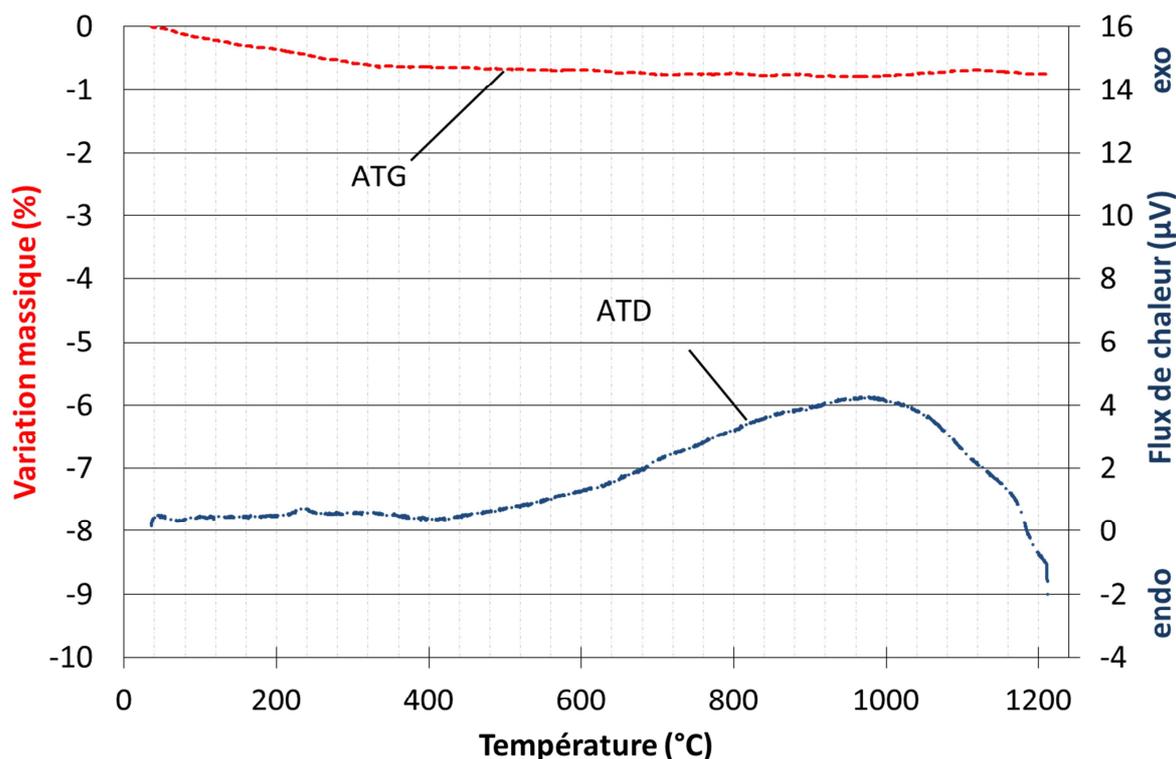


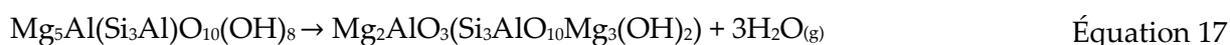
Figure 39 – Courbes d'analyse thermique de la charge céramique du DR87

Pour analyser les courbes du F140 (Figure 41) et du F34 (Figure 42), il faut commencer par identifier les températures théoriques des phénomènes susceptibles d'apparaître au vu des phases contenues dans les charges et susceptibles d'être facilement visibles en analyse thermique (essentiellement hydroxydes et carbonates).

La déshydroxylation du talc (notée T) a lieu vers 900 °C (début vers 800, fin vers 950-1050) et est associée à un pic endothermique. Celle-ci produit de l'enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) et de la cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) en plus de l'eau dégagée (Équation 16) [81].



La clinochlore se déshydroxyle en deux étapes (notées C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>), le feuillet hydroxyde perd son eau de structure vers 500-600 °C et le feuillet mica entre 750 et 850 °C. La première perte de masse correspond aux trois quarts de la perte totale. Ces pertes sont endothermiques mais la deuxième déshydroxylation est, de plus, suivie d'une transformation de la clinochlore en enstatite, forstérite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) et spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) qui se traduit par un pic exothermique (Équation 17 et Équation 18) [81].



Les phénomènes décrits précédemment sont ainsi retrouvés sur les courbes d'analyse thermiques effectuées au laboratoire (Figure 41 et Figure 42). Ils sont assez proches et il n'est pas aisé de les décorréler. Afin d'analyser ces superpositions de phénomènes, ces résultats ont été comparés à l'analyse thermique d'un mélange talc-chlorite tirée de la thèse de Villières [81] (Figure 40). Les phénomènes C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et T y apparaissent. Les phénomènes endothermiques identifiés D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> sur les Figure 41 et Figure 42 proviennent donc de la présence de dolomite.

En effet, la dolomite se décarbonate en deux étapes, la première correspondant à la décarbonatation associée au magnésium vers 770-800 °C et la deuxième associée au calcium vers 930-980 °C (sommets des pics). Ces deux phénomènes sont endothermiques (notée D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> sur les figures, Équation 19 et Équation 20) [85].

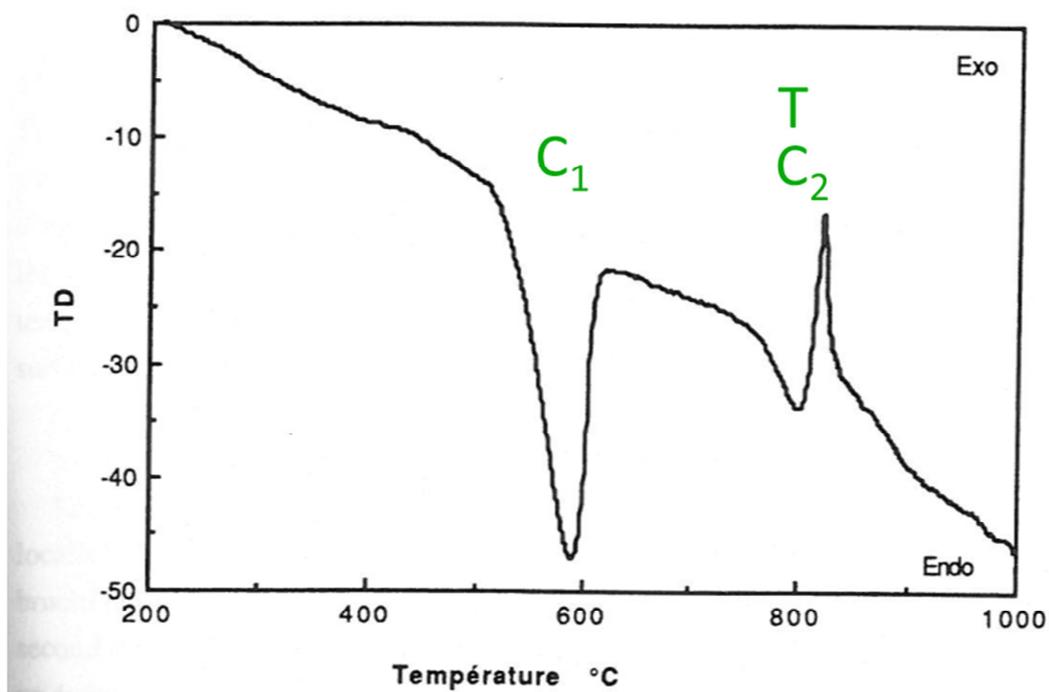
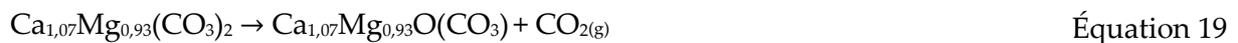


Figure 40 – Courbe d'ATD d'un mélange talc-chlorite [81]

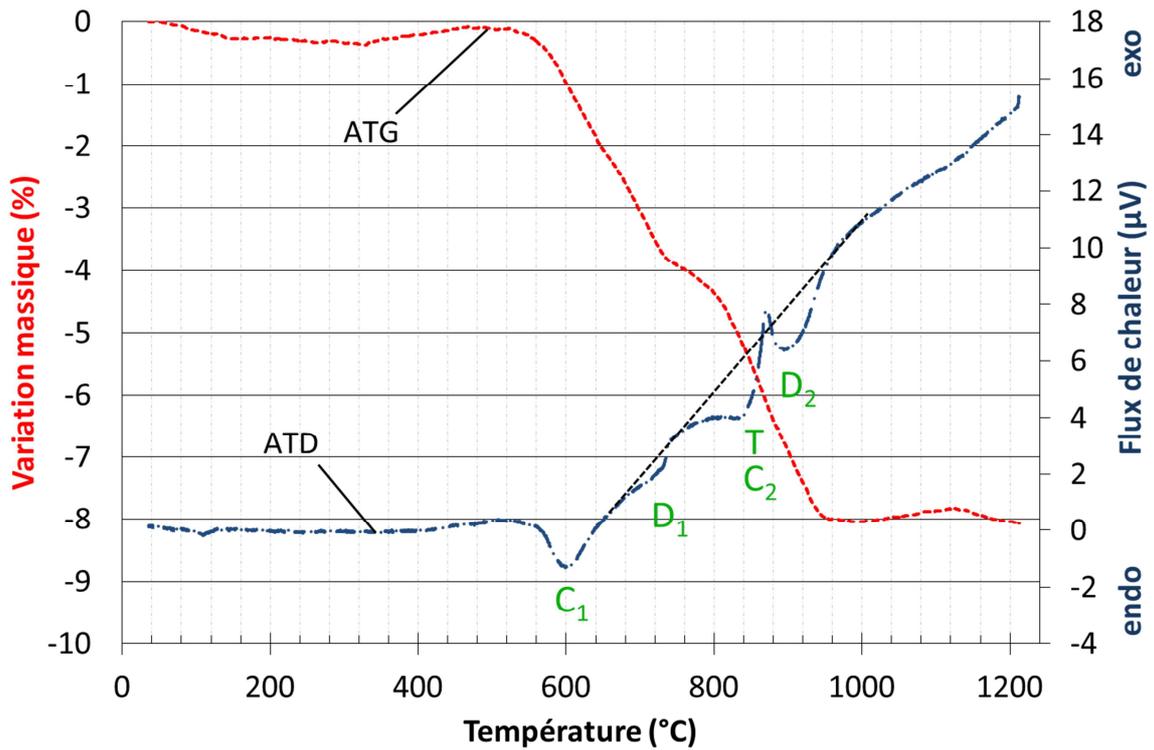


Figure 41 – Courbes d'analyse thermique de la charge céramique du F140

De plus, dans l'analyse du comportement thermique du F34 (Figure 42), il ne faut pas oublier la présence de muscovite (notée M) [86,87].

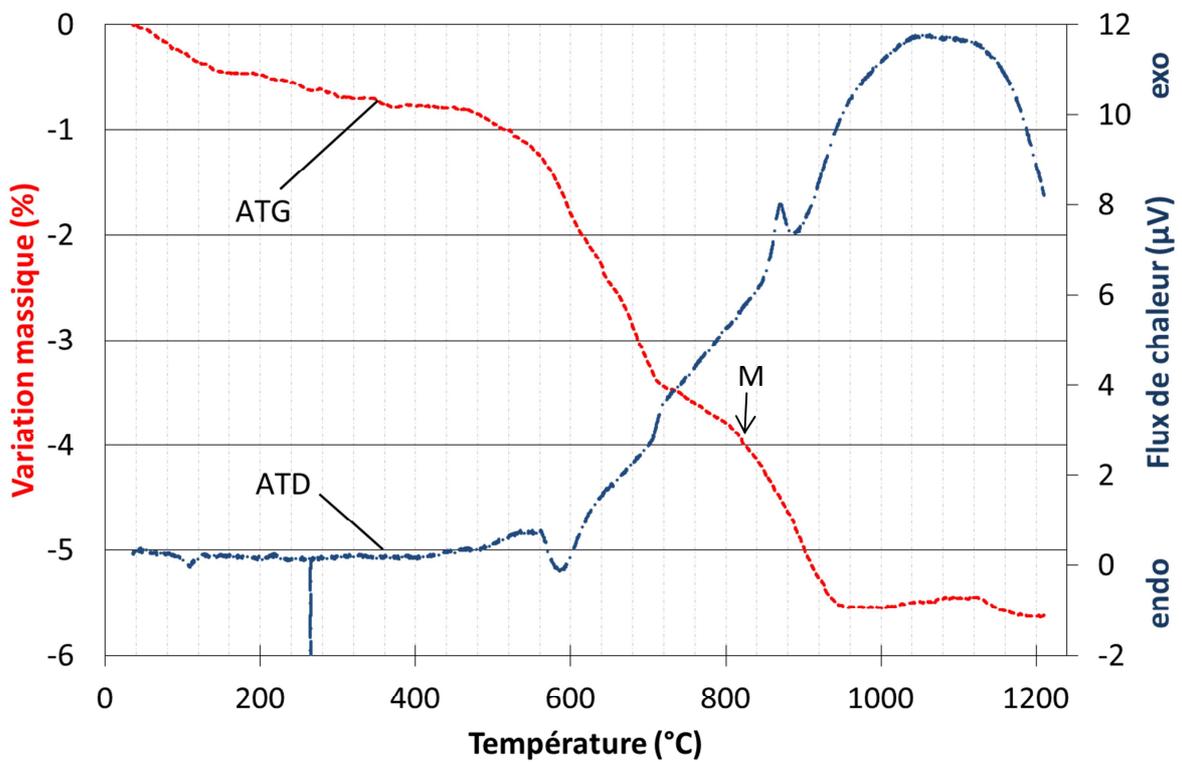


Figure 42 – Courbes d'analyse thermique de la charge céramique du F34

Celle-ci montre deux pics, le premier endothermique vers 800-900 °C est dû à la déshydroxylation. Le deuxième vers 1100 °C est exothermique et provient de la recristallisation en leucite ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et cristobalite. De faible intensité, le pic exothermique ne s'aperçoit pas sur la courbe. Le premier pic par contre, même s'il est difficilement identifiable apparait et laisse supposer un taux de muscovite avoisinant les 8 % massiques. Si la courbe d'ATD permet difficilement d'identifier toutes les réactions, il est également possible de se repérer par rapport aux changements de pente de la courbe d'ATG.

La spectroscopie infrarouge couplée à la DRX nous a permis d'identifier les phases présentes et d'obtenir, avec quelques hypothèses, des proportions approchées. Les résultats des analyses thermiques ont conduit à la quantification assez précise des proportions des phases présentant des déshydroxylation/décarbonatation. Il a ainsi été possible d'estimer à quelques pourcents près (« autres ») les proportions des différents constituants (Figure 43).

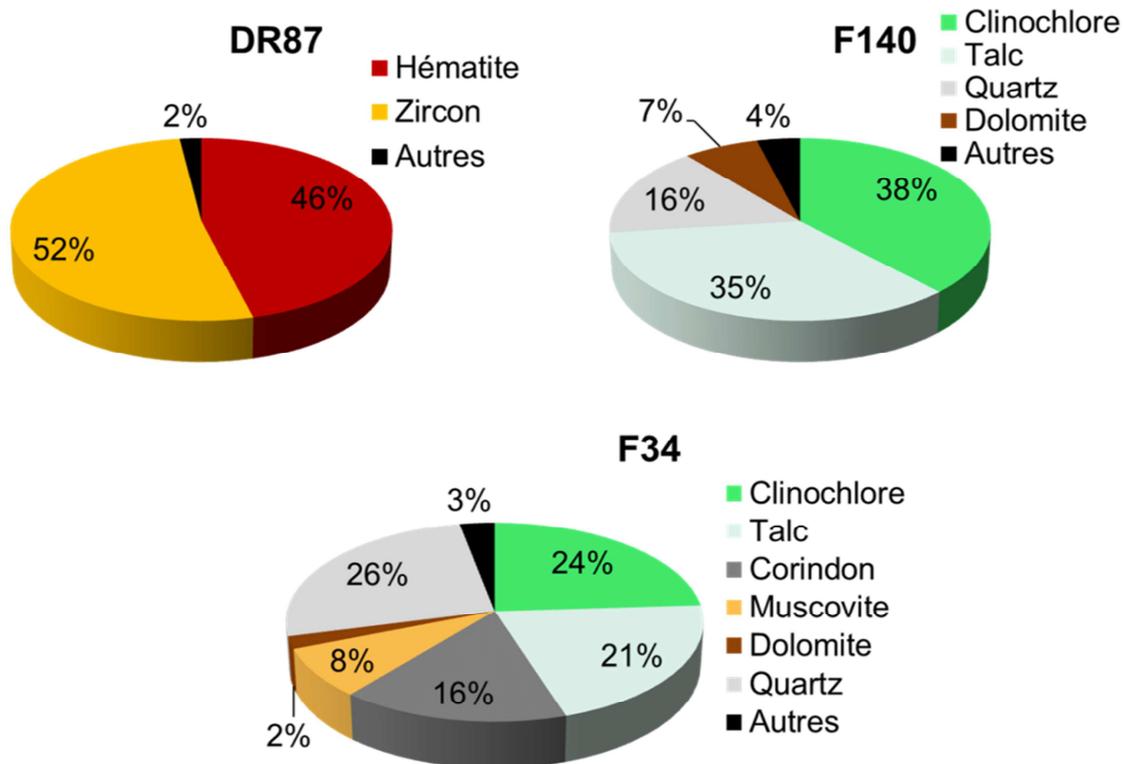


Figure 43 – Répartition massique des phases (en pourcentage) dans les charges céramiques du DR87, du F34 et du F140

## II. Granulométrie de la suspension avant et après pulvérisation

La forme et la taille des grains des charges céramiques sont des paramètres clés pour la construction du revêtement et ont été caractérisées.

Tout d'abord, les observations de morphologie au MEB permettent d'observer (Figure 44 et Figure 45) quelques différences flagrantes. Le DR87 possède une granulométrie assez

étendue mais globalement plus fine que celle du F140 et du F34. Il est difficile de voir une différence entre les poudres F34 et F140, cependant il semble apparaître des grains de taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$  pour le F34 contrairement au F140.

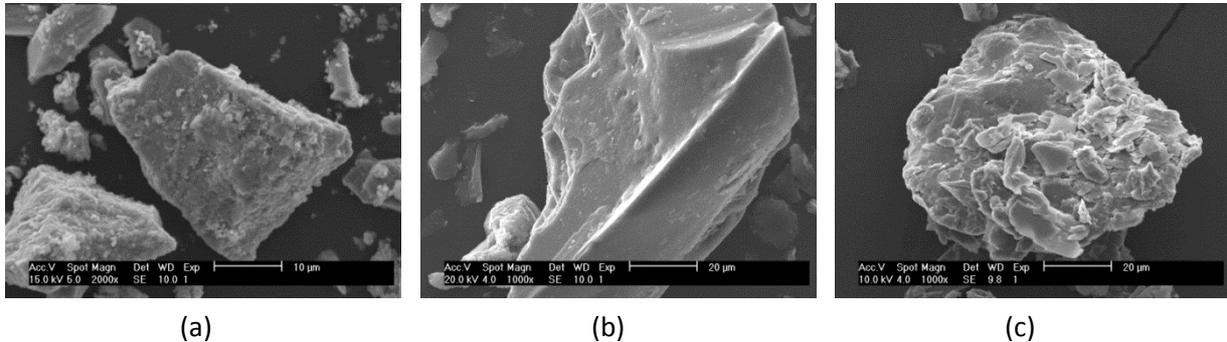


Figure 44 – Micrographies des charges céramiques DR87 (a), F34 (b) et F140 (c)

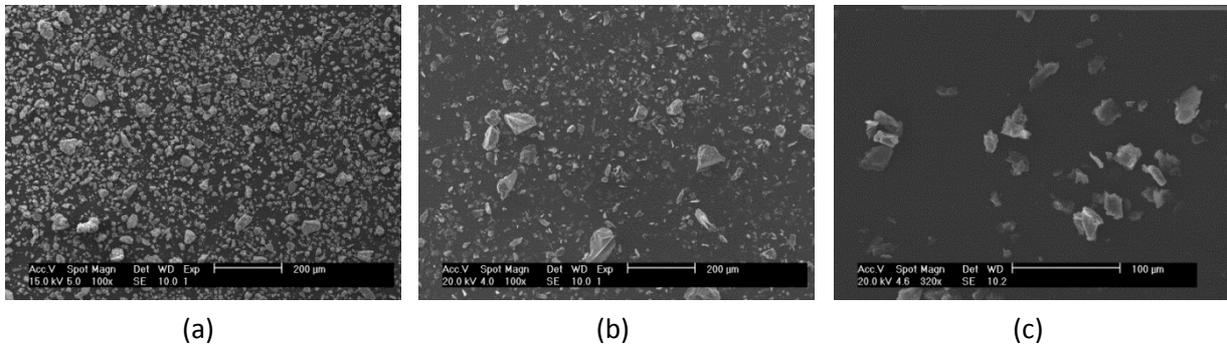


Figure 45 – Micrographies des charges céramiques DR87 (a), F34 (b) et F140 (c)

Confirmant ces premières observations, les mesures de répartition granulométrique effectuées par granulométrie laser en voie liquide donnent les résultats quantitatifs résumés dans le Tableau 13. Afin de récapituler les résultats obtenus et d'identifier les grandes tendances, les valeurs caractéristiques des distributions granulométriques ont été isolées : les D10, D50 et D90 correspondent respectivement au diamètre de grain tel que 10 %, 50 % (diamètre médian) et 90 % des particules ont un diamètre inférieur. Ces valeurs ont été mesurées sur les poteyages prêts à l'emploi disponibles dans les barates (nommés « Brut » dans le tableau). De plus, après observation visuelle de grains grossiers sédimentant rapidement dans le F34, il a été décidé de vérifier la granulométrie effective à la sortie du pistolet en analysant le jet récupéré dans un récipient. Le F140, de granulométrie voisine, a été utilisé comme témoin puisque, pour celui-ci, la projection par pistolet ne modifie pas sa distribution granulométrique.

Les résultats montrent effectivement que le DR87 possède une finesse des grains bien plus grande que le F140 (D50 à 5,1  $\mu\text{m}$  contre 13,5) et le F34 (14,6  $\mu\text{m}$ ). Cependant, il est surtout très important de remarquer que si les D50 du F34 et du F140 sont assez proches, le F34 possède une fraction granulométrique grossière que n'a pas le F140, ce qui est révélé par la valeur de D90 (71,1  $\mu\text{m}$  contre 39,3  $\mu\text{m}$ ). La Figure 46 met en évidence une granulométrie

bimodale pour le F34 (pics à 13 et 67  $\mu\text{m}$ ) contrairement aux granulométries monomodales du DR87 et du F140.

Tableau 13 – Résumé des mesures granulométriques effectuées sur les suspensions prélevées dans les barates (brut) et après pulvérisation au pistolet de poteyage (pulvérisé)

			D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )
DR87	Brut	Moyenne	<b>2,1</b>	<b>5,1</b>	<b>10,2</b>
		Écart-type	0,1	0,1	0,3
F34	Brut	Moyenne	<b>6,9</b>	<b>14,6</b>	<b>71,1</b>
		Écart-type	0,1	0,4	17,9
	Pulvérisé	Moyenne	<b>6,7</b>	<b>12,9</b>	<b>33,8</b>
		Écart-type	0,1	0,1	3,1
F140	Brut	Moyenne	<b>6,6</b>	<b>13,5</b>	<b>39,3</b>
		Écart-type	0,1	0,1	0,9
	Pulvérisé	Moyenne	<b>6,5</b>	<b>13,3</b>	<b>36,7</b>
		Écart-type	0,1	0,2	2,4

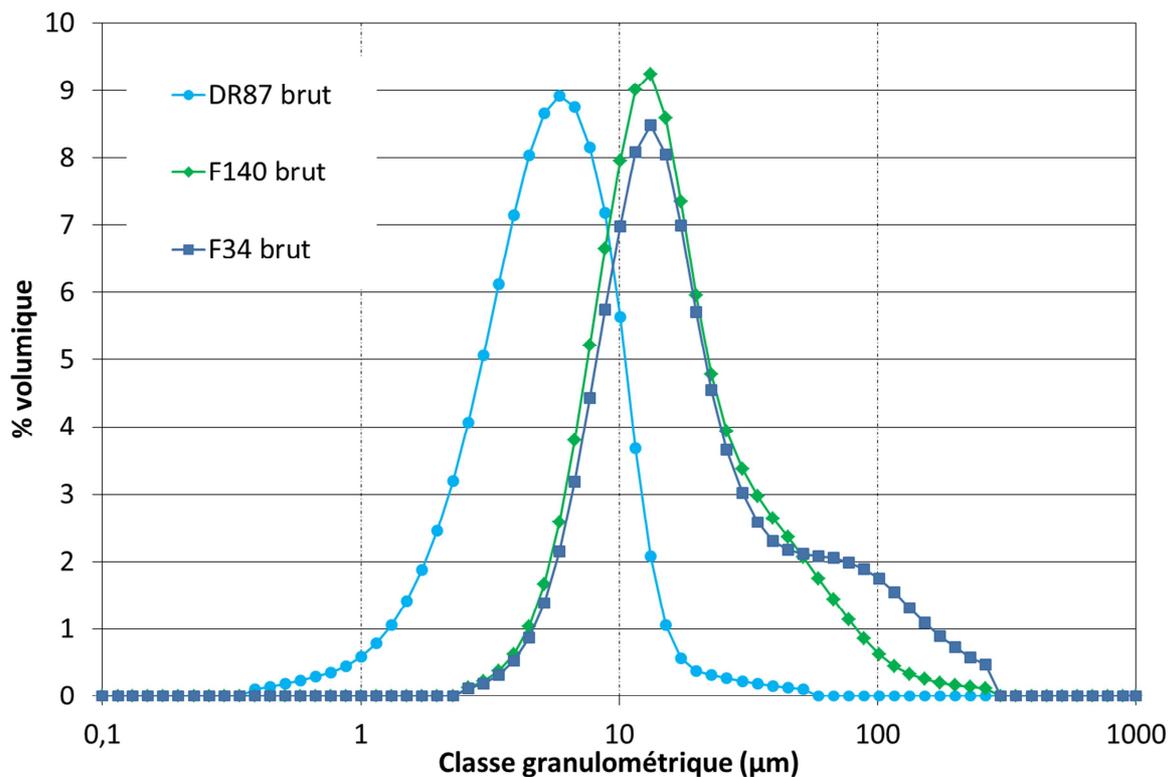


Figure 46 – Comparaison des distributions granulométriques des suspensions de poteyage

Comme le montre la Figure 47, il y a une différence remarquable entre la granulométrie de la suspension d'origine (brute) et celle de la suspension projetée par pistolet.

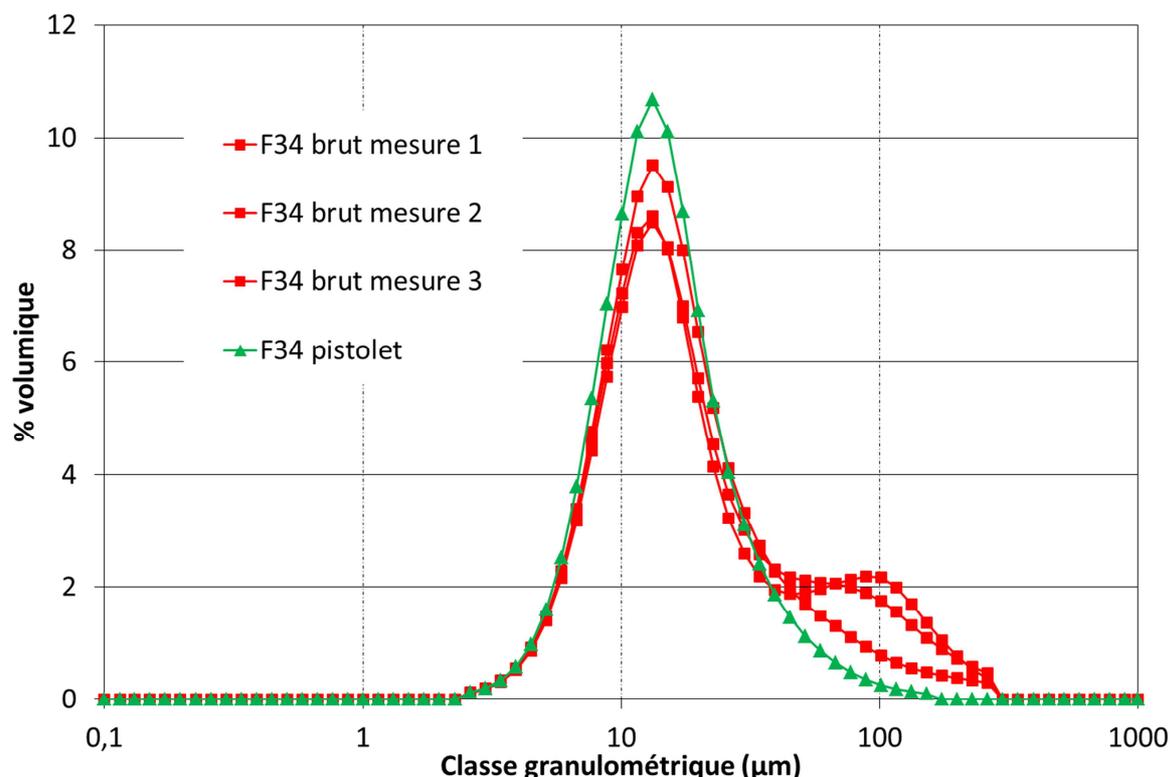


Figure 47 – Comparaison entre la suspension F34 brute (■) et celle après pulvérisation (▲)

La difficulté à récupérer de la suspension projetée par le pistolet sous pression pourrait engendrer un léger biais d'échantillonnage. Toutefois, il apparaît que les gros grains ne sont pas projetés à la hauteur de leur proportion dans les suspensions d'origine. La Figure 47 met ainsi en évidence la disparition de la classe granulométrique centrée aux alentours de 80 µm. Cependant les difficultés d'échantillonnage, illustrées par les résultats assez différents pour les trois mesures sur du F34 brut (Figure 47), laissent subsister des doutes. Ces difficultés sont notamment liées à la mauvaise qualité de dispersion de ces suspensions et leur très rapide sédimentation.

Afin de savoir à quel minéral correspond la tranche granulométrique qui semble ne pas être effectivement appliquée, la suspension du poteyage F34 a été tamisée sous eau à 63 µm. Les grains de taille supérieure ont été analysés par DRX. La courbe (Figure 48) montre l'indexation du corindon et révèle que celui-ci est le seul minéral subsistant au-dessus de 63 µm. Si cette granulométrie n'est pas correctement projetée, cela signifie que le F34 réellement appliqué a non seulement une granulométrie quasiment identique à celle du F140 mais également une composition minéralogique encore plus proche que ce que les premières analyses montraient.

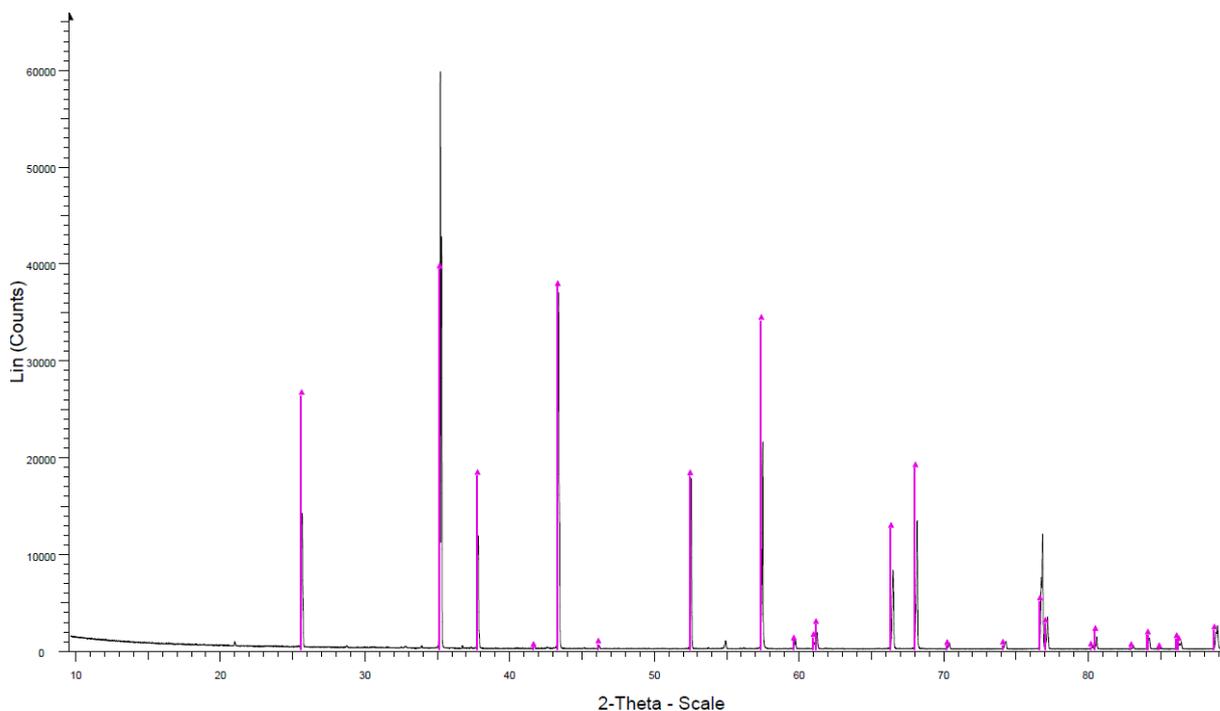


Figure 48 – *Diffractogramme de la fraction du F34 supérieure à 63  $\mu\text{m}$  correspondant à du corindon (en violet)*

Le tamisage en voie sèche de la charge céramique extraite du poteyage a permis de quantifier grossièrement la quantité de corindon puisque l'on confirme sur la Figure 48 que la grande majorité du corindon se trouve dans la fraction granulométrique supérieure à 63  $\mu\text{m}$ . Ceci est approximatif mais la mesure d'une masse relative de corindon de 18 % est cohérente avec ce qui a été déterminé précédemment.

De plus lorsque la masse volumique absolue des revêtements (les revêtements ont été broyés) est comparée à la masse volumique absolue des poteyages bruts séchés puis broyés (Tableau 14), il apparaît une différence.

Tableau 14 – *Masse volumique des revêtements de poteyage broyés (et calcul des proportions charges céramique / liant) en comparaison avec la masse volumique des poteyages bruts séchés puis broyés*

	DR87			F34			F140		
	Masses volumiques absolues en $\text{g.cm}^{-3}$	Reconstitution (% volumique)	Reconstitution (% massique)	Masses volumiques absolues en $\text{g.cm}^{-3}$	Reconstitution (% volumique)	Reconstitution (% massique)	Masses volumiques absolues en $\text{g.cm}^{-3}$	Reconstitution (% volumique)	Reconstitution (% massique)
Charge céramique	4,38	68	75	3,07	61	66	2,74	75	78
Silicate de sodium (DR87)	2,18	33	18	2,18	39	30	2,18	25	21
Écaillés de revêtement broyées	<b>3,66</b>			<b>2,72</b>			<b>2,60</b>		
Rappel : bruts broyés	<b>3,92</b>			<b>2,84</b>			<b>2,64</b>		

Ceci confirme donc que les revêtements n'ont pas tout à faire la même composition que celle des suspensions d'origine. En effet la diminution de masse volumique absolue entre le poteyage brut et le revêtement final tend à montrer que la proportion en charge céramique diminue, des particules céramiques ne sont pas incorporées au revêtement lors de la projection. Le F34 et le DR87 en particulier semblent sujet à ce problème. Pour le F34, la perte des particules de corindon a été mise évidence. Pour le DR87 en revanche, la différence est importante mais n'a pas été identifiée.

### III. Étude du jet pulvérisé de poteyage

L'ombroscopie a permis de visualiser le jet de poteyage pulvérisé. Deux observations ont été faites. La première concerne l'effet du réglage de la buse sur la forme globale du jet. La deuxième observation est la taille des particules en vol ainsi que leur vitesse à 30 cm de la buse de pulvérisation, c'est-à-dire leurs caractéristiquesj juste avant de s'écraser sur le substrat.

#### III.1. Effet du réglage de la buse sur la forme du jet

Des photographies du jet de suspension ont été réalisées pour différents réglages de buse. En effet, la buse est vissée et peut-être montée ou descendue par rapport au trou de sortie de l'air comprimé. Cette modification change radicalement la forme du jet et peut ne pas permettre de projeter. La Figure 49 illustre les essais effectués pour le DR87. Il apparaît pour celui-ci que le meilleur réglage est lorsque le bas de la buse se situe à 18,5 mm environ en dessous du support sur lequel elle est vissée (Figure 50 a). En ce qui concerne le F34 et le F140 (Figure 50), ces distances sont respectivement de 19 et 18,9 mm.

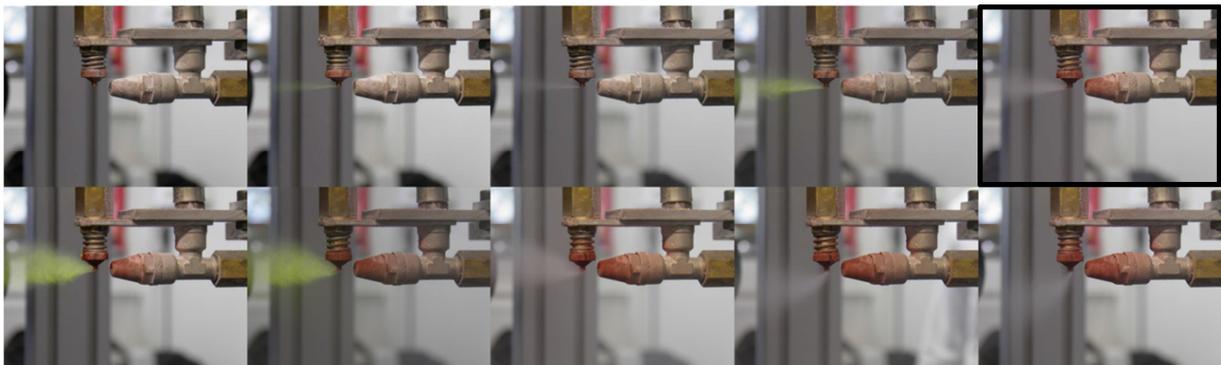


Figure 49 – Photographies de la buse de poteyage lors de la pulvérisation de DR87 pour différents réglages de hauteur de buse (le meilleur en encadré)

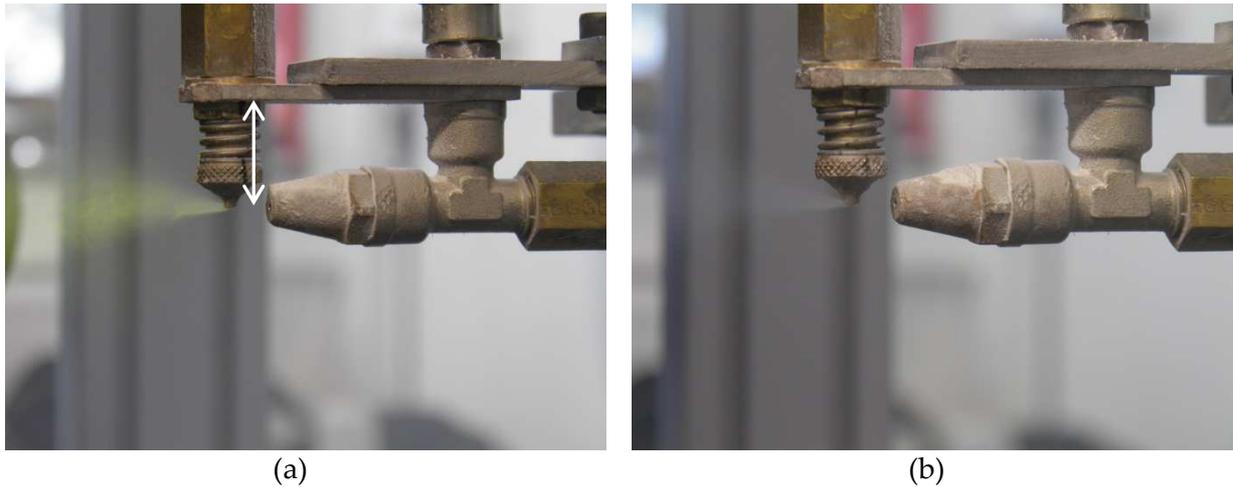


Figure 50 – Photographies des meilleurs réglages de pulvérisation pour le F34 (a) et le F140 (b)

### III.2. Taille et vitesse des objets à l'arrivée sur le substrat

Le système d'ombroscopie a permis la mesure de la taille moyenne des objets en vol à 30 cm de la buse, ce qui est idéalement la distance à laquelle le poteyeur se place. La Figure 51 montre que le diamètre moyen varie peu selon la position de l'observation. Les images ont été prises radialement entre -50 et 50 mm de la position centrale. Il semble tout de même que le diamètre moyen des particules soit légèrement inférieur au centre que sur les extrémités observées. Il n'est pas possible de comparer ces données avec les mesures granulométriques effectuées sur les suspensions car nous ne pouvons pas discriminer les gouttelettes de liquide des particules céramiques. Cependant, il apparaît que le DR87 possède des objets en vol plus petits, cela peut provenir de deux facteurs pouvant coexister : la granulométrie plus fine des céramiques a un impact sur la taille des objets en vol et la viscosité plus faible de la suspension occasionne une fragmentation des gouttelettes plus grande. L'étude des viscosités des suspensions n'a pas été réalisée, cela est l'une des pistes de poursuite du projet.

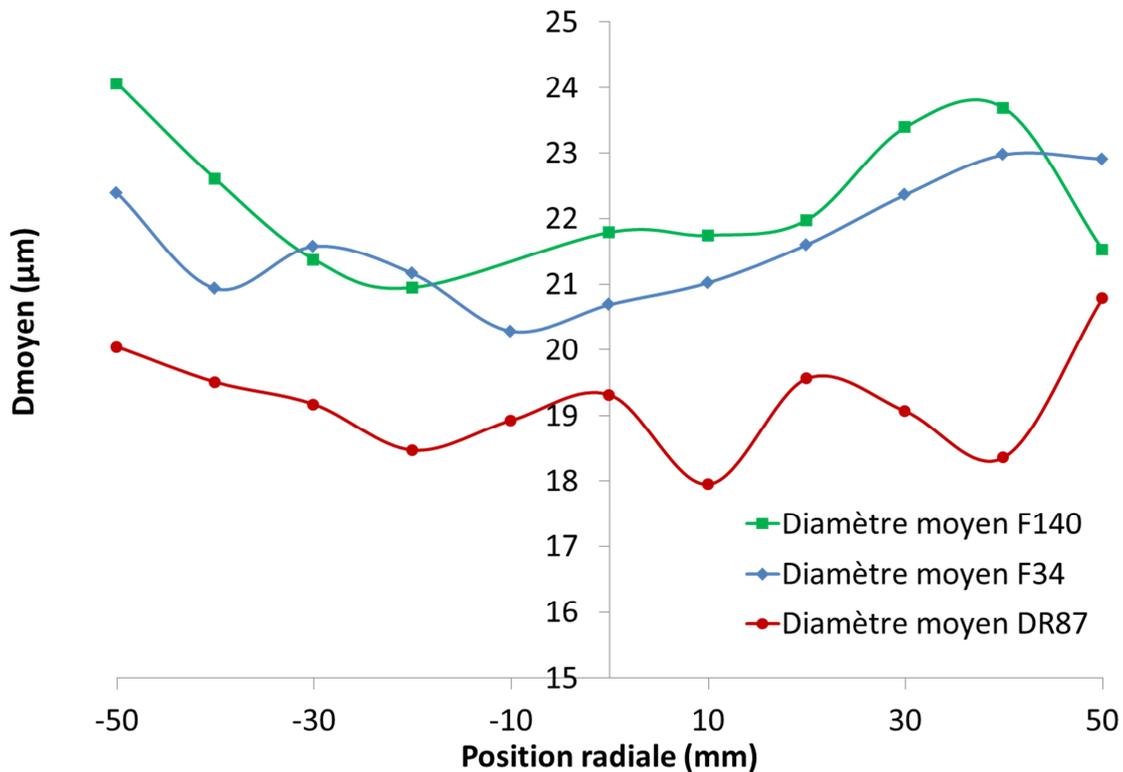


Figure 51 – Diamètres des particules pulvérisées en fonction de la hauteur radiale d'observation pour des suspensions de DR87 (●), F34 (◆) et F140 (■)

En corrélant les observations de taille de particules à celles de la vitesse en fonction de la position observée (Figure 52), il est possible que cette légère diminution de taille moyenne soit liée à la plus grande vitesse des particules centrales. Celles-ci pourraient se fragmenter un peu plus. L'observation des vitesses montre que celles-ci décroissent rapidement lorsque la distance radiale dépasse 15 mm du centre. Il est intéressant de constater que pour un même réglage de buse, selon la nature du poteyage, le jet n'est pas centré à la même hauteur. Au niveau de la vitesse maximale, celle-ci est assez similaire pour tous les poteyages, quoiqu'un peu inférieure pour le F140. Cela pourrait être dû au fait que le F140 est uniquement composé d'argiles qui lui confèrent une viscosité un peu plus élevée, ce point serait à approfondir.

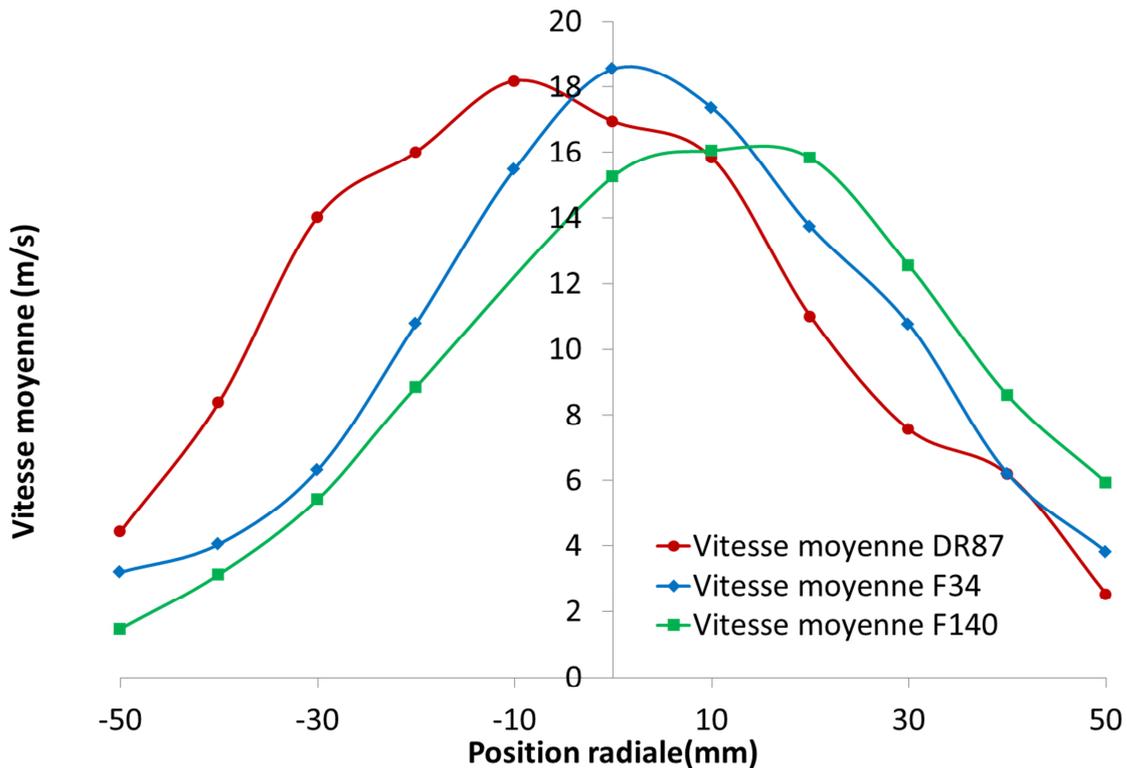


Figure 52 – Vitesses des particules pulvérisées en fonction de la hauteur radiale d'observation pour des suspensions de DR87 (●), F34 (◆) et F140 (■)

Au niveau du nombre moyen d'objets dans la zone investiguée (Figure 53), le même centrage et la même forme de courbe que celles des vitesses sont trouvés. Ceci qui donne une idée de la forme du jet : un nuage dense avec un débit important au centre. La vitesse et la densité des objets diminuent rapidement lorsque les 15-20 mm radiaux par rapport au centre du jet sont dépassés. Le nombre de particules dans la zone d'intérêt est deux fois plus grand pour le DR87 que pour le F34. Ce dernier a une densité de particules légèrement supérieure au F140. Là-encore, il serait intéressant d'essayer de corrélérer ce nombre de particules à la viscosité des suspensions.

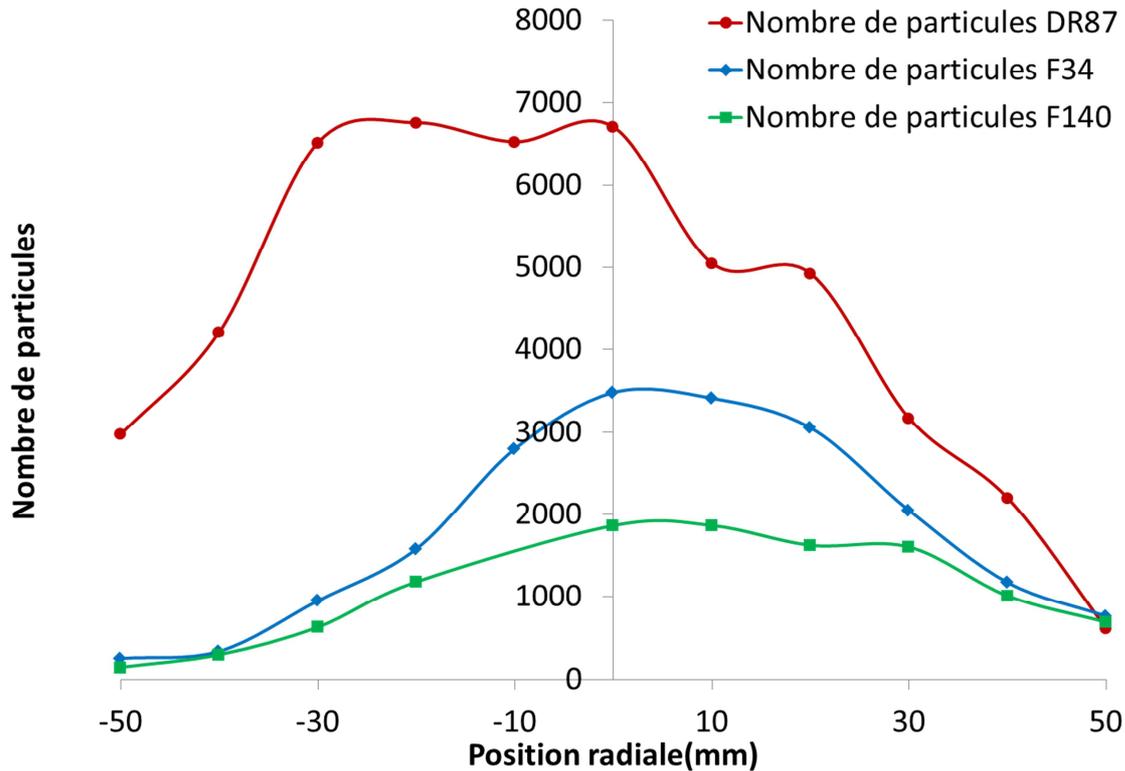


Figure 53 – Nombres de particules projetées dans la zone d'intérêt suivant la position radiale pour des suspensions de DR87 (●), F34 (◆) et F140 (■)

#### IV. Conclusion

En conclusion, cette étude aura permis d'identifier et de quantifier les phases présentes dans les poteyages. Les trois poteyages contiennent du silicate de sodium à hauteur de 30 % volumique en moyenne dans les revêtements. Il permet par sa réticulation la formation du dépôt (liant) lorsque la suspension arrive sur le substrat et se déshydrate puis sa cohésion. Le DR87 est composé d'hématite et de zircon, l'hématite semblant en théorie permettre d'assurer, par la présence de fer, une bonne interface entre le substrat en acier et le revêtement. Alors que le zircon, assez dur, augmente la résistance mécanique de ce poteyage. De plus, tous deux supportent largement les températures subies en métallurgie de l'aluminium. Le talc présent dans le F140 et le F34 a le rôle traditionnel de réfractaire en même temps qu'il assure une certaine lubrification. Historiquement il a déjà été utilisé tel quel en application directe sur les moules de fonderie. Les autres minéraux présents dans le F140 sont des minéraux associés qui ont été extraits en même temps que le talc, ils ne semblent pas avoir de rôle précis à jouer. Le F34, en comparaison avec le F140, possède une importante charge de corindon de granulométrie assez grossière qui lui donne une plus grande résistance à l'abrasion ainsi qu'une plus grande rugosité. La muscovite et le quartz supplémentaire semblent également lui être associés sans qu'apparaisse pour ceux-ci d'utilité précise. Autre point important, tous ces minéraux sont des minéraux naturels bruts

d'un coût assez faible. Le F34 et le F140 semblent susceptibles de perdre un peu en masse (déshydroxylation) à 700 °C, phénomène qu'il pourra être intéressant de surveiller sur le poteyage en production, peut-être est-ce une source de fragilisation du poteyage. Les différences granulométriques ont également été montrées. Des grains relativement fins composent le DR87 qui est une sous-couche destinée à n'être déposée que sur des épaisseurs fines (10-30  $\mu\text{m}$  de moyenne environ). Le F34 et le F140 ont une granulométrie plus élevée et assez similaire. Le F34 possède cependant dans la suspension des grains de corindon aux alentours des 100  $\mu\text{m}$  de diamètre qui sédimentent rapidement et ne sont pas intégralement retrouvés après pulvérisation. La pulvérisation du poteyage a également été caractérisée par ombroscopie ce qui nous a permis de mesurer la vitesse des particules en vol ainsi que leur diamètre moyen et leur répartition dans le jet.





# Chapitre IV : Étude et comparaison des propriétés thermiques des différents revêtements

---



## Chapitre IV : Étude et comparaison des propriétés thermiques des différents revêtements

Comme détaillé dans le Chapitre I, les propriétés thermiques du poteyage, à savoir la diffusivité et la conductivité thermique, déterminent les flux thermiques échangés, ce qui contrôle la solidification de la pièce moulée et le temps global du cycle de moulage. Elles ont donc une influence directe sur la qualité des pièces et sur le rendement global de la production. Il est donc nécessaire, d'une part, de les connaître et, d'autre part, de comparer ces valeurs pour les revêtements par projection plasma à celles des poteyages. La connaissance de ces propriétés permettra également d'améliorer les prédictions des simulations qui pourront être faites avec des logiciels de type « Magma » ou « Procast ».

Ce chapitre présente tout d'abord les résultats des capacités calorifiques massiques calculées et des masses volumiques mesurées. En effet, ces valeurs permettront, à partir des résultats des diffusivités thermiques mesurées, de calculer les diffusivités thermiques de matériaux théoriques à porosité nulle (Équation 6 et Équation 7, p. 88). Ainsi l'ensemble des résultats de diffusivité thermique (mesurées et calculées), obtenus par la méthode flash-lampe, est présenté puis les conductivités thermiques correspondantes sont calculées. Finalement, les données obtenues par la méthode flash-lampe pour les revêtements de poteyage sont comparées avec celles obtenues par la méthode du fluxmètre.

### I. Capacité calorifique et masse volumique

Afin de calculer la conductivité thermique à partir des valeurs de diffusivité, selon l'Équation 6, les capacités calorifiques massiques des échantillons ont été calculées et les masses volumiques mesurées.

#### I.1. Capacités calorifiques massiques théoriques

Le Tableau 15 résume les valeurs de capacité calorifique massiques calculées pour les revêtements de poteyage à partir de celles des oxydes simples, en fonction de la température.

Tableau 15 – Valeurs de capacité calorifique massiques en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$  utilisées pour les calculs de conductivité

	DR87 massif brut	F34 massif brut	F140 massif brut	DR87 revêtement	F34 revêtement	F140 revêtement	Alumine	Mullite	Titanate	Spinnelle
25 °C	622	821	863	636	817	850	773	896	750	815
50 °C	652	868	909	666	874	906	836	934	796	864
100 °C	700	942	982	716	947	977	929	991	864	939
150 °C	739	1000	1039	756	1004	1034	992	1031	911	993
200 °C	772	1048	1086	791	1043	1081	1038	1061	946	1034
250 °C	802	1089	1127	822	1094	1123	1072	1085	973	1068
300 °C	830	1127	1164	851	1133	1161	1100	1104	995	1096

## I.2. Masses volumiques expérimentales

### *Masses volumiques estimées par analyse d'image*

Les revêtements produits par APS sont assez denses : la porosité a été estimée à 3 % pour l'alumine, 1,4 % pour le titanate d'aluminium « dense » et 5,4 % pour le titanate d'aluminium « poreux ». La mullite, du fait de sa microfissuration atteint 7 % de porosité. Le Tableau 16 résume ces résultats ainsi que les calculs de masse volumiques effectués à partir de ces mesures et des valeurs de masse volumique absolue de ces matériaux de la littérature [75]. La porosité du spinelle est plus élevée que celle des autres revêtements (13,2 %) due d'après les clichés MEB à un large réseau de microfissures.

Les poteyages, quant à eux, possèdent comme attendu un taux de porosité bien plus élevé, supérieure à 40 % que ce soit après un recuit à 200 °C ou à 500 °C. Le F34 semble toutefois être le plus dense avec une porosité moyenne de 42 % qui présente les plus fortes valeurs d'écart-type : ce taux de porosité varie fortement d'une mesure l'autre ce qui traduit une porosité répartie de façon assez hétérogène. Ceci est cohérent avec la granulométrie du F34 qui présente un faible pourcentage de très gros grains, leur répartition aléatoire doit sans doute modifier grandement la microstructure locale. Le F140 et le DR87 semblent plus reproductibles à ce niveau-là.

Tableau 16 – Résultats de porosité des revêtements par analyse d'images MEB ainsi que leur masse volumique moyenne calculée et leur épaisseur moyenne mesurée

	Alumine	Mullite	Titanate d'aluminium dense	Titanate d'aluminium poreux	Spinelle	F34 -200 °C	F34-500 °C	F140	DR87
Moyenne (%)	2,8	6,7	1,4	5,4	13,2	40,6	42,6	57,2	57,1
Écart-type (%)	1,3	2,5	0,3	1,4	1,7	7,0	7,4	3,3	2,4
Masse volumique moyenne utilisée (g.cm <sup>-3</sup> )	3,86	2,96	3,16	3,03	3,08	1,62	1,56	1,11	1,57
Épaisseur moyenne (µm)	619	240	479	322	299	317	274	465	87

Pour le DR87 et le F140, les taux de porosité moyens atteignent 57 % même si pour le DR87, à cause de la très fine épaisseur du revêtement, seules 4 micrographies ont été prises pour l'ensemble des échantillons.

### *Résultats obtenus par porosimétrie mercure*

Les poteyages F34, F140 et DR87 ont été analysés par porosimétrie au mercure dans le but de comparer ces résultats à ceux obtenus par analyses d'images MEB.

Il est important de noter qu'en fin d'analyse, les revêtements étudiés sont retrouvés dans leur intégrité, sous leur forme originale et n'ont pas été réduits en poudre sous l'effet des fortes pressions. La Figure 54 rassemble les volumes cumulés des pores ouverts en fonction de leur diamètre (échelle logarithmique) pour les revêtements des poteyages F34, F140 et DR87.

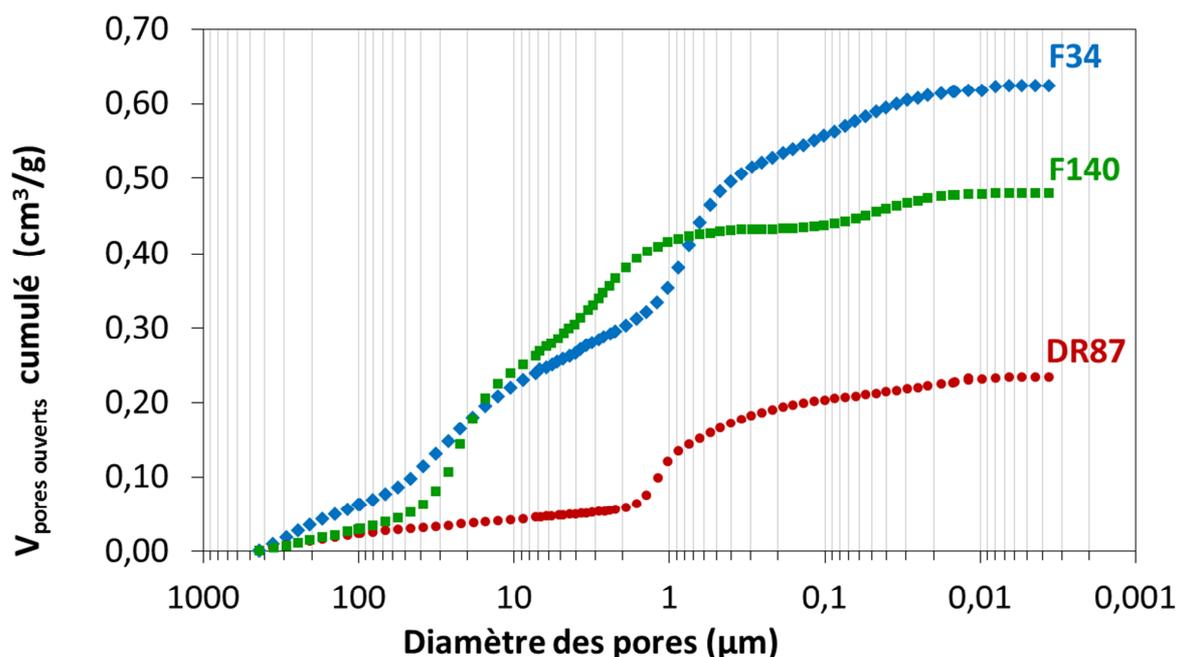


Figure 54 – Courbes cumulées du volume de pores ouverts pour les revêtements des poteyages DR87, F34 et F140

Les revêtements de poteyage contiennent un volume de pores ouverts d'environ  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le DR87 jusqu'à  $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le F34. Les courbes dérivées (Figure 55) permettent de préciser les classes de diamètre de pores ouverts. Les volumes assimilés à ceux de pores de diamètre supérieur à  $100 \mu\text{m}$  sont à considérer avec prudence. Ils peuvent correspondre à une forte rugosité de surface ou à l'espace entre les morceaux d'échantillon non imprégné par le mercure lors du remplissage sous vide de la cellule. Ils ne seront pas comptabilisés dans l'exploitation des résultats. Ces courbes font apparaître des répartitions trimodales pour les revêtements des poteyages F140 et F34, plutôt bimodale pour le DR87. Les revêtements de poteyage F140 (Figure 55 a) présentent une première classe de pores centrée autour de  $18$  et  $22 \mu\text{m}$ , une deuxième autour de  $2$  à  $3 \mu\text{m}$ , et une troisième de faible volume et de diamètre moyen  $0,05 \mu\text{m}$ . Le revêtement de poteyage F34, comme le F140, présente trois classes de pores (Figure 55) ; l'écart entre les deux premières classes (centrées sur  $22 \mu\text{m}$  et  $0,75 \mu\text{m}$ ) est plus large que celui observé pour le F140. Les pores du revêtement DR87 sont plus fins (Figure 55 c), et en partie de taille centrée sur  $1 \mu\text{m}$  mais s'étendent régulièrement vers des tailles inférieures avec une classe autour de  $0,03 \mu\text{m}$ . Ce résultat est cohérent avec la granulométrie fine de la charge céramique de ce poteyage et peut-être également avec une viscosité plus faible de la suspension.

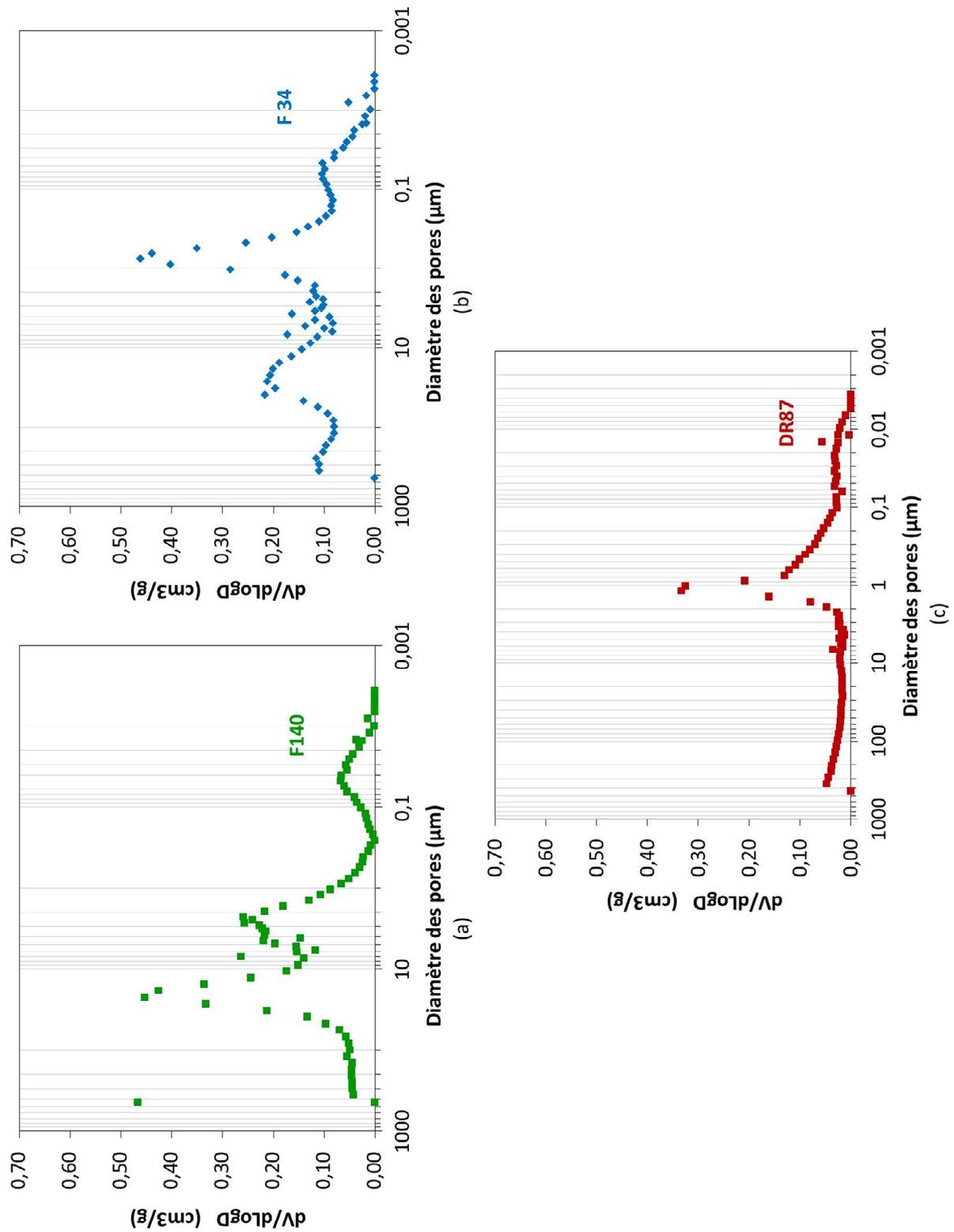


Figure 55 – Évolution de la dérivée des volumes des pores ouverts cumulés pour les poteyages a) F140, b) F34 et c)DR87

Les résultats des calculs des masse volumique apparente et densité relative, ainsi que des porosités totale et ouverte sont rassemblés dans le Tableau 17. Le volume apparent de l'échantillon ainsi que le volume des pores ouverts ont été corrigés du volume attribué à l'espace entre morceaux d'échantillon, de taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$ .

Tableau 17 – *Masses volumiques, densité relative et porosités des revêtements de poteyage F34, F140 et DR87*

Type	Masse volumique apparente $\rho_{\text{ap}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Masse volumique absolue $\rho_{\text{théo}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densité relative $\tau$ (%)	Porosité totale $\pi$ (%)	Porosité ouverte $\pi_o$ (%)
F34	1,0461	2,723	38,42	61,58	57,60
F140	1,1606	2,6002	44,63	55,37	52,28
DR87	1,8966	3,6633	51,77	48,23	39,90

Ces premiers résultats, obtenus chacun pour un seul échantillon de chaque revêtement, confirment que les revêtements de poteyage sont très poreux, contenant un taux de porosité de l'ordre de 50 % en volume. Cette porosité est essentiellement ouverte, à 83 % pour le DR87 et près de 94 % pour le F34 et le F140. Ceci semble cohérent avec le procédé d'obtention des revêtements. En effet, le revêtement est constitué d'un empilement de grains céramiques liés par la réticulation du liant (silicate de sodium) lors de l'évaporation rapide du solvant (eau) ; la suspension de plus en plus visqueuse lors du séchage emprisonne les bulles d'air créée par l'architecture des grains et par l'évaporation.

Si la porosimétrie au mercure permet une compréhension approfondie de la porosité des revêtements de poteyage, elle ne peut être effectuée sur les échantillons mesurés en diffusivité thermique puisque ceux-ci doivent être découpés pour la mesure des épaisseurs et que la porosimétrie au mercure est une technique destructive. C'est pourquoi pour la suite des calculs, et notamment l'évaluation de la conductivité thermique, les masses volumiques proviennent des résultats d'analyse d'images.

## II. Mesures de diffusivité thermique

En tout premier lieu, il est apparu nécessaire de déterminer les valeurs de diffusivité thermique des poteyages, pour caractériser ces poteyages et pour obtenir des valeurs de références auxquelles seront comparées les valeurs issues des revêtements plasma. La méthode la plus simple pour connaître la diffusivité thermique du matériau a été la mesure sur les échantillons de poteyage massifs bruts (cf. § Essais préliminaire sur les poteyages )

qui a permis une première approche rapide. Les résultats obtenus seront comparés à ceux des revêtements.

### II.1. Diffusivité thermique des massifs de poteyage brut

Les premiers résultats de diffusivité thermique obtenus sont présentés Figure 56. Les diffusivités thermiques des pastilles de poteyage brut diminuent en fonction de la température, en un comportement en  $1/\alpha$  fonction affine de T caractéristique (cf. Chapitre II). Ces mesures n'ont été effectuées que jusqu'à 100 °C car, aux alentours de 150 °C, le silicate de sodium termine de se déshydrater en provoquant une brutale expansion volumique visible sur la courbe dilatométrique en Annexe 8. Conformément aux attentes nées des analyses de composition, les résultats montrent une grande similitude entre les diffusivités du F34 et du F140, celle-ci sont assez faibles (de 0,8 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 25 °C jusqu'à 0,6 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 100 °C) ce qui est également en accord avec leur rôle d'isolant thermique. Le DR87 exhibe des valeurs encore plus faibles que les deux précédents (moins de 0,4 à un peu plus de 0,2 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) et aurait donc un pouvoir isolant encore plus grand ; il n'est pourtant utilisé que comme sous-couche, ce n'est donc pas pour lui un but visé lors de sa conception.

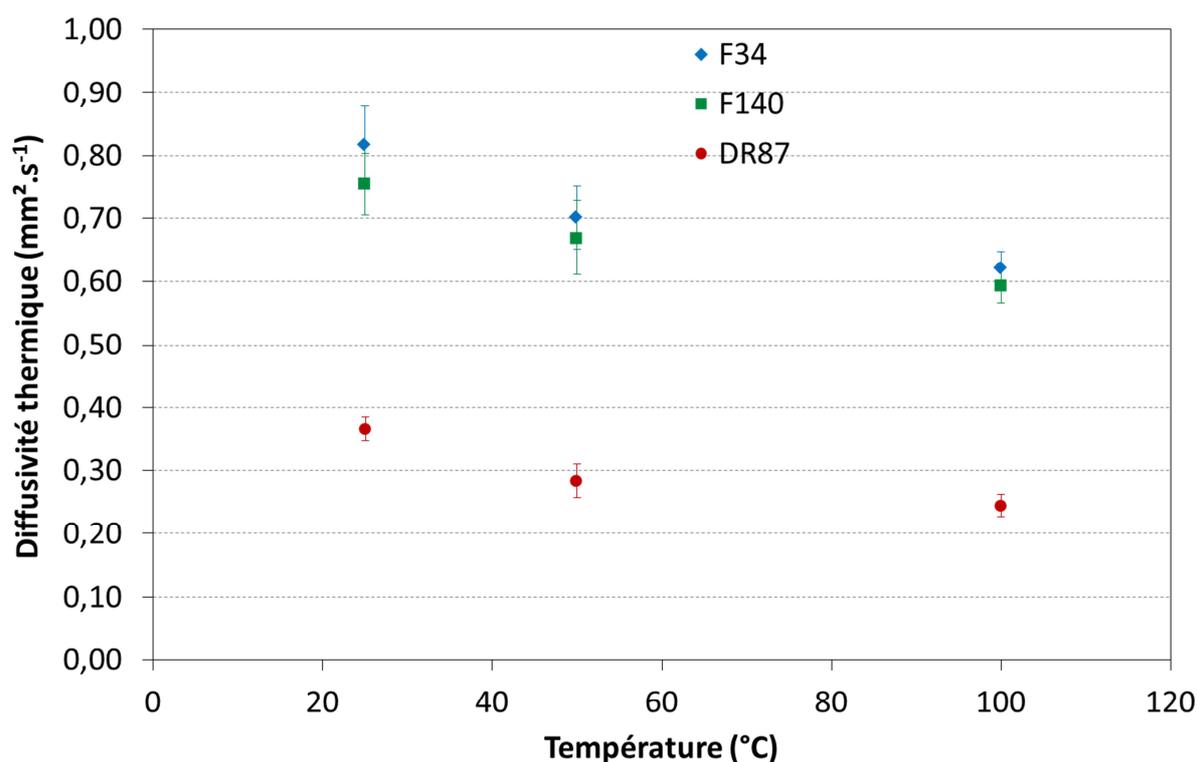


Figure 56 – Diffusivité thermique à 25, 50 et 100 °C des pastilles séchées de poteyage F34 (◆), F140 (■) et DR87 (●)

Les barres d'erreur sont constituées des écart-types issus des 3 mesures sur les différents échantillons de chaque produit (4 pour le DR87, 6 pour les deux autres). Si la répétabilité des

mesures est bonne, la dispersion provient des écarts entre les différents échantillons d'un même produit. Ces variations peuvent s'expliquer par de petits écarts de quantité et de morphologie de porosité. La Figure 57 illustre parfaitement cet état de fait avec l'exemple du DR87, pour chaque échantillon, les points sont assez proches (moins de  $0,02 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  d'écart à 25 et 50 °C) alors qu'est observée une légère dispersion entre chaque échantillon (jusqu'à un peu plus de  $0,05 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  entre les valeurs les plus éloignées).

La question était alors de savoir si ce n'est pas cette porosité qui provoque la plus faible diffusivité thermique du DR87 par rapport aux deux autres poteyages. Pour répondre, il a été calculé à l'aide de l'Équation 7 (cf. Chapitre II) la diffusivité théorique qu'aurait chaque matériau si les pastilles étaient complètement denses (sans porosité).

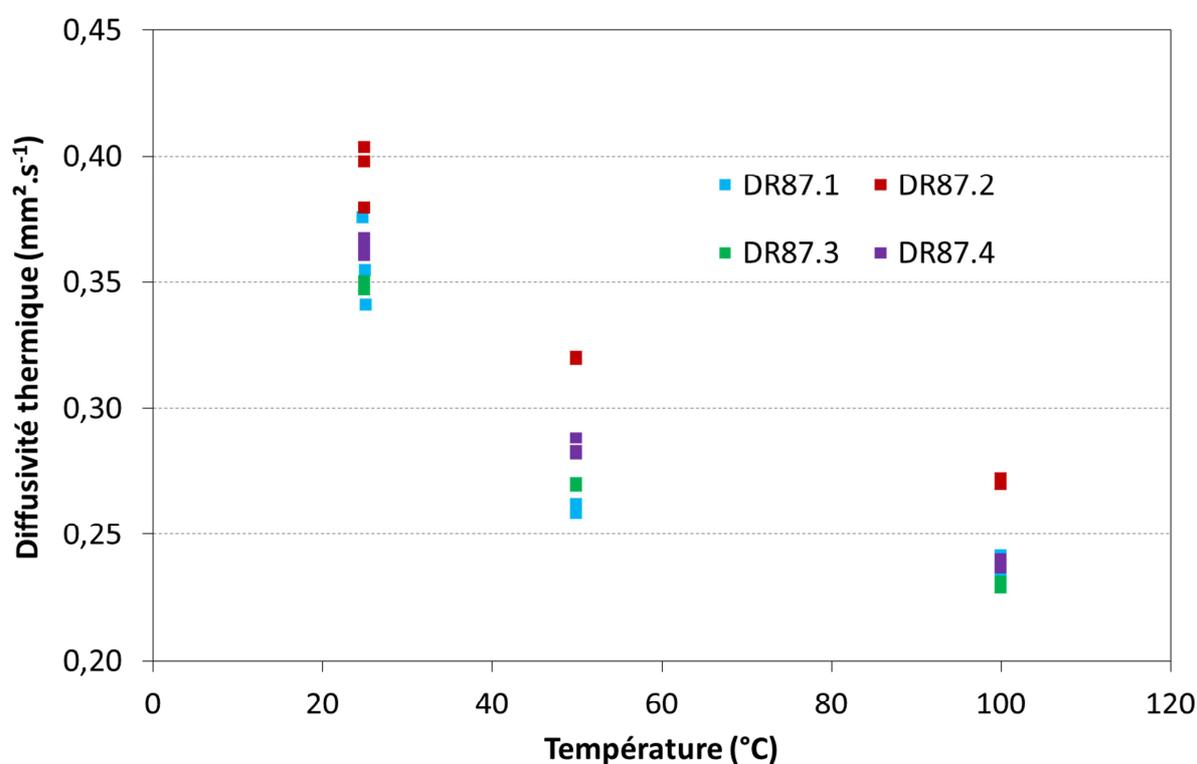


Figure 57 – Diffusivité thermique à 25, 50 et 100 °C des 4 pastilles séchées de DR87 (3 mesures pour chaque)

Les résultats Figure 58 confirment la similitude entre le F34 et le F140 ainsi que la plus faible diffusivité thermique du DR87 qui n'est donc pas due à la porosité. Cette dernière a tout de même un effet important puisqu'elle permet de diminuer significativement ( $0,1$  à  $0,2 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  d'écart) la diffusivité thermique. La diffusivité thermique intrinsèquement plus faible du DR87 peut provenir des matériaux constitutifs ainsi que de la plus faible taille des grains qui augmente le nombre d'interfaces (donc de résistances de contact) pour une même épaisseur.

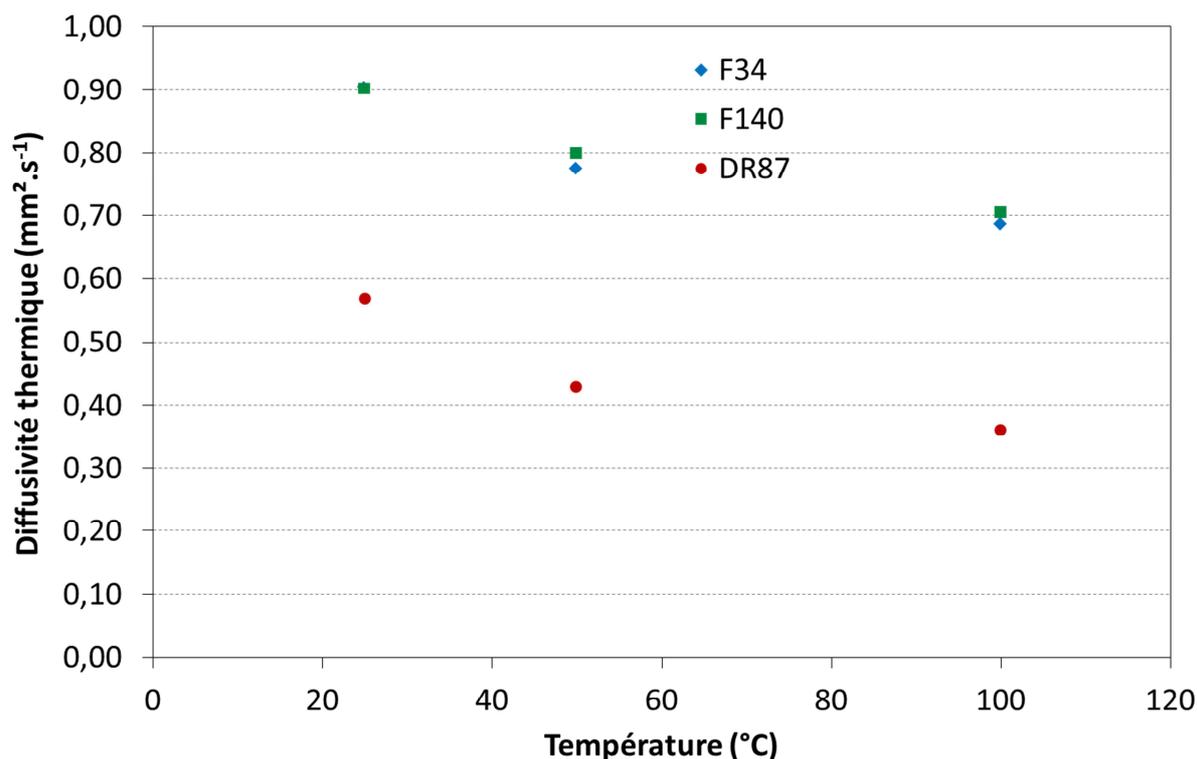


Figure 58 – Diffusivité thermique théorique calculée à 25, 50 et 100 °C pour des pastilles denses des poteyages F34 (◆), F140 (■) et DR87 (●)

Si ces premières mesures ont pu montrer que la similitude entre le F34 et le F140 s'étendait également au niveau thermique, et s'il a été vu que le DR87 possédait un pouvoir isolant intrinsèque supérieur aux deux autres poteyages malgré son utilisation comme sous-couche uniquement, ces résultats sur des massifs ne sont pas représentatifs des revêtements de poteyage. Ces derniers possèdent certainement une microstructure différente de par le processus d'application ainsi qu'une composition qui varie légèrement (cf. Chapitre III) : moins de silicate de sodium, moins de grains de grande taille. Il est donc indispensable, pour obtenir des valeurs de référence, d'effectuer ces mesures de diffusivités sur des revêtements.

## II.2. Diffusivité thermique des revêtements de poteyage

Les mesures ont été effectuées selon le protocole décrit dans le Chapitre II. Les valeurs de diffusivité ont pu être obtenues pour les revêtements des poteyages F34 et F140. En comparant ces résultats aux valeurs mesurées sur les massifs bruts, une estimation des valeurs de diffusivité des revêtements de DR87 a pu être effectuée. Les valeurs mesurées pour ceux-ci sont en effet inexploitable (cf. § IV.1 Diffusivité thermique du Chapitre II).

### *Mesures de diffusivité thermiques sur les revêtements de poteyage*

Les résultats de diffusivité thermique du F140 sont présentés Figure 59 pour la première série. La distribution des valeurs attachées aux différents échantillons est assez grande

( $0,05 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), cela semble inhérent au procédé de poteyage, les revêtements ne sont pas tous identiques malgré des conditions de production inchangées. L'allure des courbes est cette fois-ci beaucoup plus régulière, ce qui est cohérent avec les épaisseurs un peu plus grandes de ces échantillons (134, 130 et 131  $\mu\text{m}$ ).

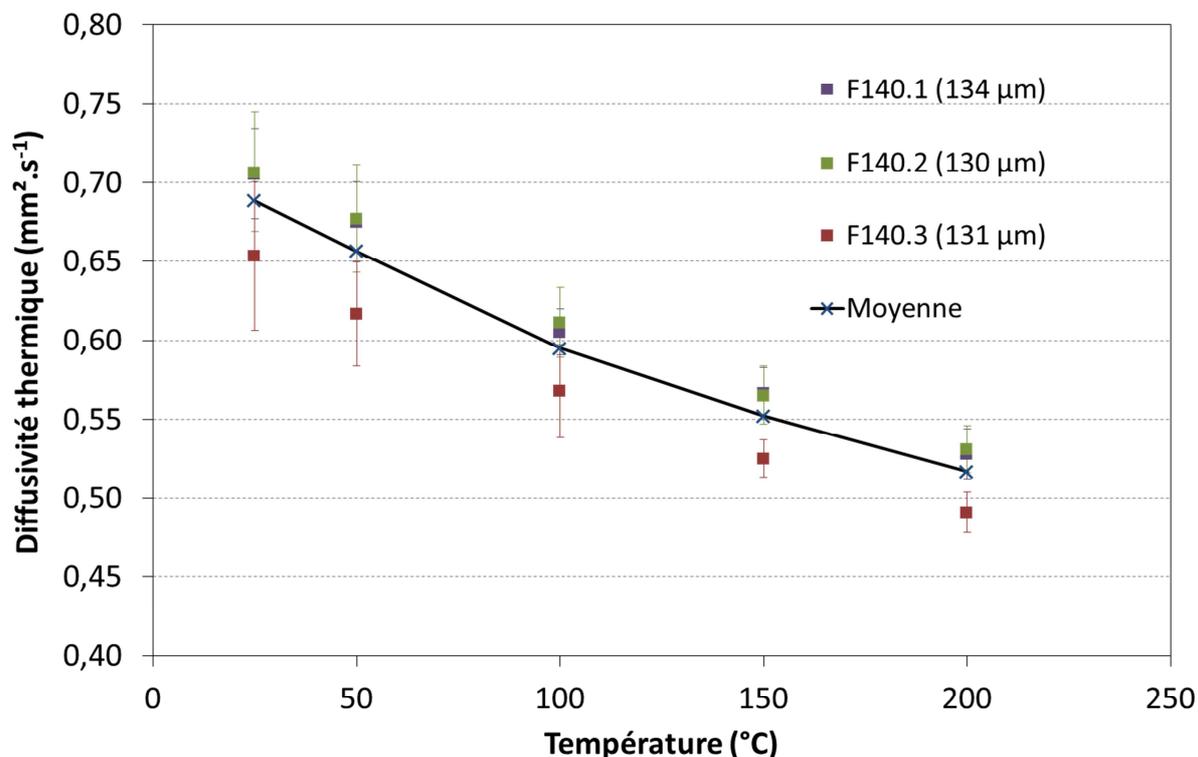


Figure 59 – Diffusivité thermique de la première série de mesures entre 25 et 200 °C pour le F140 (■) avec les écarts-types ainsi que la moyenne des résultats (✕)

La deuxième série d'échantillons plus épais permet pour le F140 d'analyser l'influence de l'épaisseur. La Figure 60 montre que les valeurs mesurées pour le F140 sont reproductibles pour chaque échantillon. Ce sont les valeurs des différents échantillons qui présentent des écarts. Le procédé de pulvérisation de poteyage ne semble encore une fois pas très reproductible. Les valeurs moyennes pour les différentes pastilles sont en effet assez dispersées. Par contre, les écarts-types associés sont plus faibles que lors de la première série, ce qui est en corrélation avec les épaisseurs plus importantes de ces échantillons (421 à 501  $\mu\text{m}$ ) : plus les épaisseurs sont grandes (dans la limite d'une couche qui ne soit pas trop isolante), plus les erreurs qui sont faites sur les mesures des épaisseurs sont négligeables en proportion. Une autre constatation intéressante pour le F140 vient de la comparaison entre les valeurs moyennes de la première série et celles de la deuxième série, les deux sont semblables ce qui est un élément permettant de dire que, malgré leur dispersion, utiliser la moyenne de ces mesures, comme valeur globale de diffusivité thermique du poteyage, a un sens.

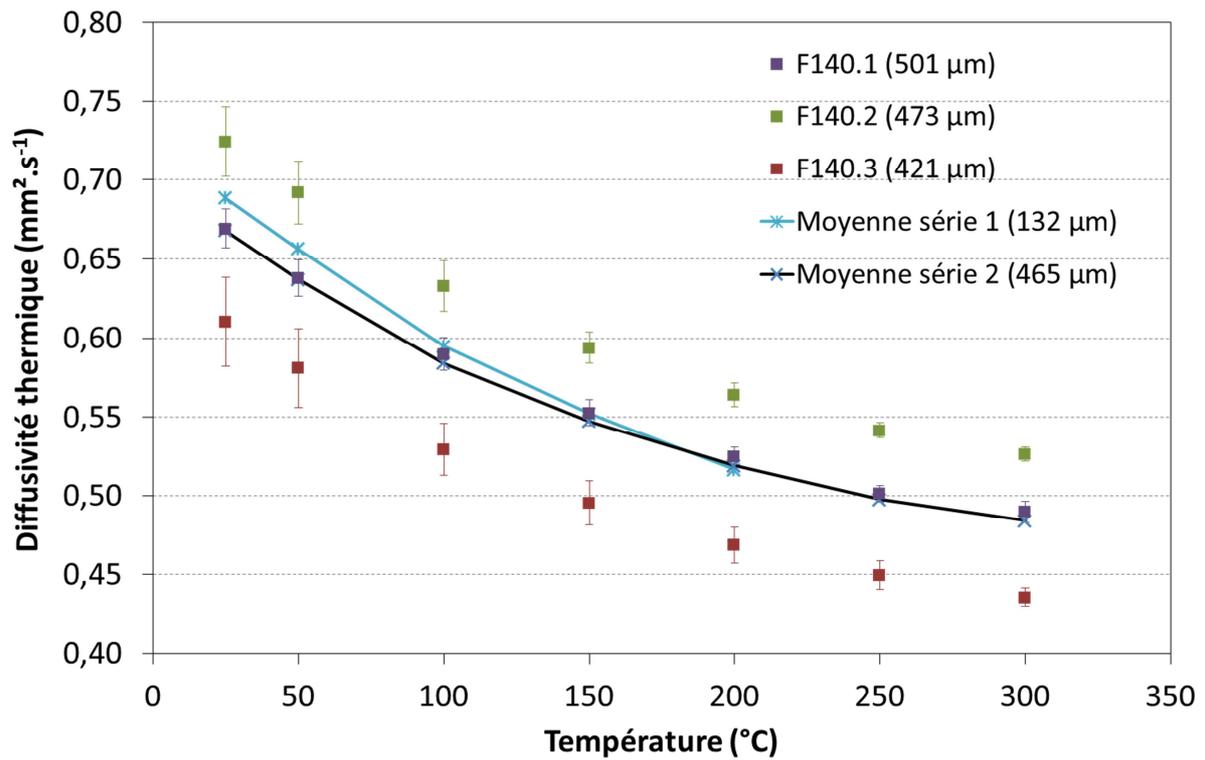


Figure 60 – Diffusivité thermique de la deuxième série de mesures entre 25 et 300  $^{\circ}\text{C}$  pour le F140 (■) avec les écarts-types ainsi que les moyennes des résultats (—x—)

La Figure 61 montre les résultats du F34 : l'augmentation d'épaisseur (entre 311 et 324  $\mu\text{m}$  pour les derniers échantillons) a permis d'obtenir une courbe régulière et des écarts-types assez réduits. Les valeurs obtenues sont très proches de celles du F140, ce qui est cohérent avec les premières observations.

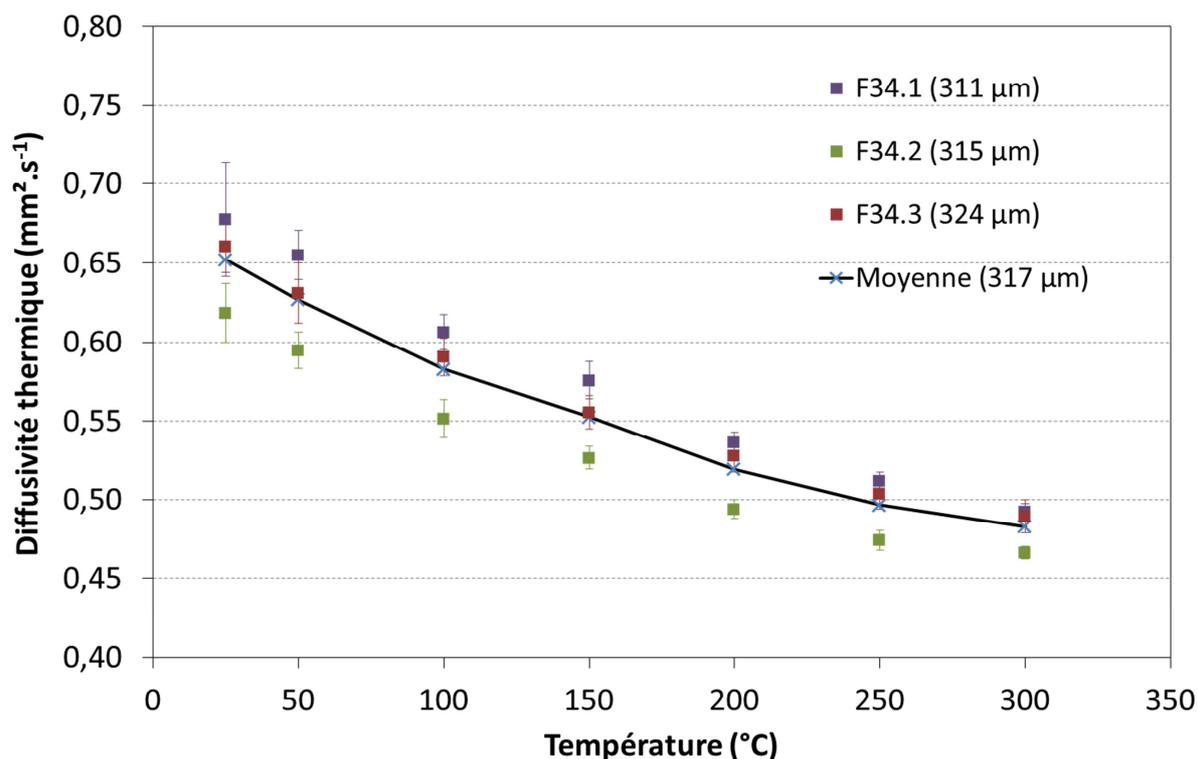


Figure 61 – Diffusivité thermique de la deuxième série de mesures entre 25 et 300  $^{\circ}\text{C}$  pour le F34 (■) avec les écarts-types ainsi que les moyennes des résultats (✕)

#### **Calculs de diffusivité théorique des revêtements de poteyages sans porosité**

De la même manière que précédemment, il est possible de calculer la diffusivité qu'aurait théoriquement un revêtement non-poreux (Figure 62). Il a également été estimé la diffusivité d'un revêtement de DR87 en constatant (F34 et F140) que les revêtements ont une diffusivité d'environ 15 % supérieure à celle des pastilles séchées et en extrapolant les données jusqu'à 300  $^{\circ}\text{C}$ .

Les valeurs du F34 et du F140 (calculs effectués avec les valeurs de la 2<sup>e</sup> série d'échantillons) sont là encore très proches ce qui confirme que d'un point de vue thermique ces deux revêtements sont équivalents.

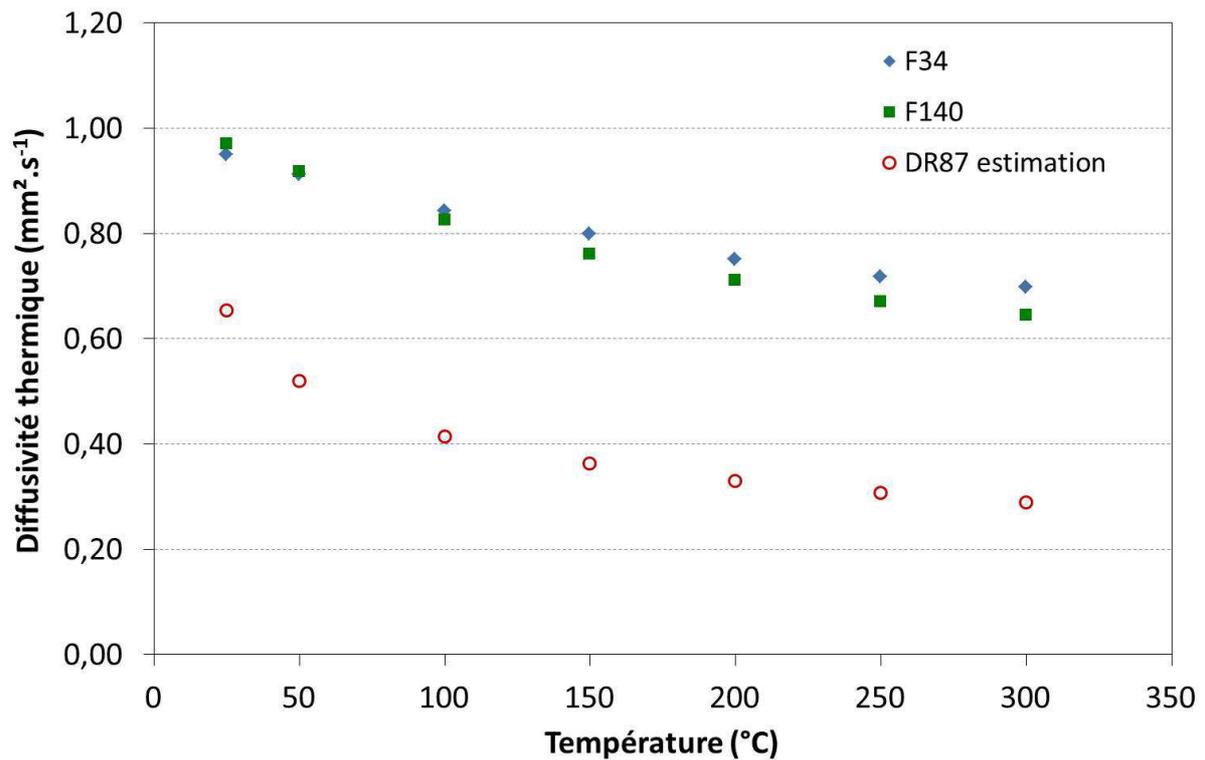


Figure 62 – Diffusivités thermiques théoriques pour des revêtements « denses » de F34 (◆) et F140 (■) ainsi qu’une estimation pour le DR87 (○)

Cette extrapolation pour un revêtement sans porosité de DR87 nous permet de calculer une estimation de la diffusivité thermique d’un tel revêtement (Figure 63). En effet, connaissant ces valeurs et ayant mesuré un taux de porosité de 57 % pour les revêtements fins, il est possible d’en déduire un ordre de grandeur pour la diffusivité thermique des revêtements de DR87.

Les valeurs de diffusivité thermique mesurées pour les revêtements de poteyage sont récapitulées Figure 63. Elles sont semblables pour le F34 et le F140 alors que le DR87 apparaît comme plus isolant. Cependant, des échantillons de DR87 doivent être produits avec des épaisseurs de revêtement plus épais, de manière à confirmer ces estimations.

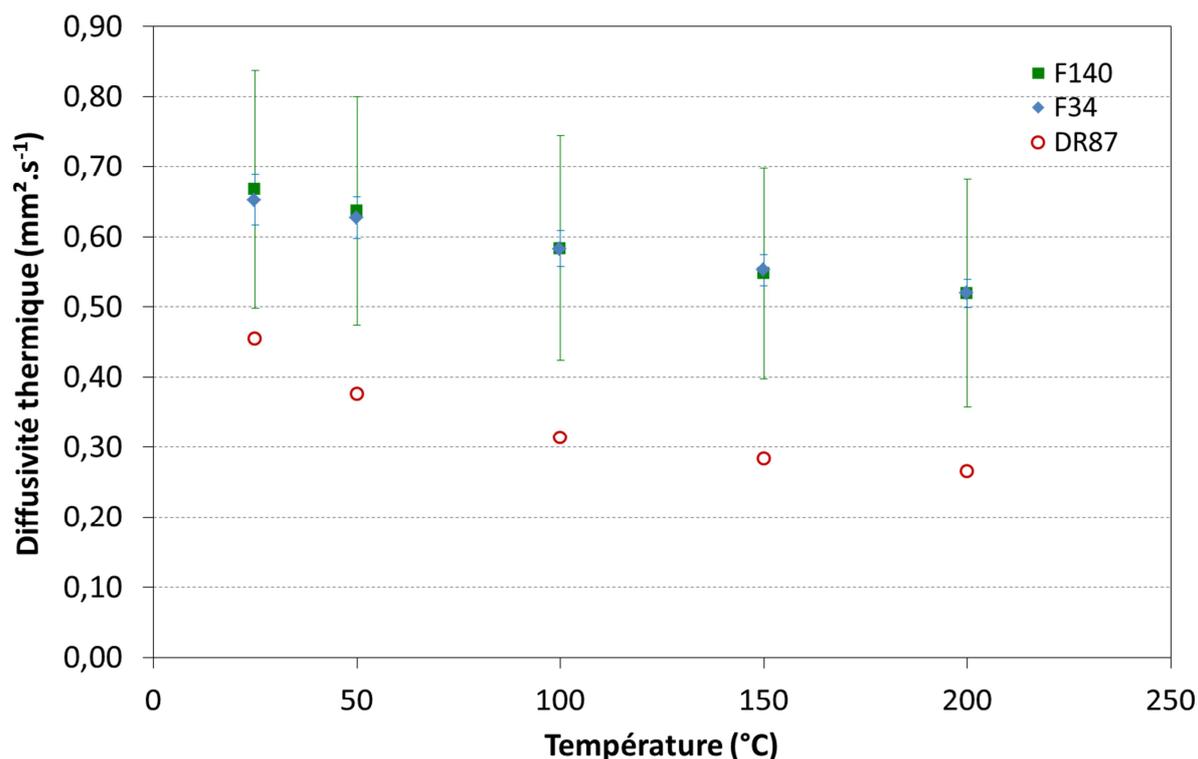


Figure 63 – Diffusivité thermique mesurée pour les revêtements de F34 (◆) et F140(■) et estimée pour un revêtement de DR87 (○)

Il est à noter que les valeurs mesurées pour des revêtements fins (132  $\mu\text{m}$  de moyenne) ou des revêtements épais (465  $\mu\text{m}$  de moyenne) de F140 sont semblables.

En résumé, dans nos conditions de production des échantillons, il n’y a pas de variation de la diffusivité thermique des revêtements pour des épaisseurs différentes. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que s’il nous est possible de proposer des valeurs de diffusivité pour présager les échanges thermiques, ceux-ci seront dépendants de la rugosité des revêtements. Cette rugosité des revêtements de poteyage génère une résistance thermique qui n’est pas prise en compte par la méthode flash-lampe puisque ni le pulse, ni la mesure de température par infrarouge ne considère l’air prisonnier de la rugosité.

### ***Influence du recuit sur la diffusivité thermique***

Lors du processus industriel, les moules tout juste poteyés sont préchauffés avant d'être remis en production. Afin d'identifier un éventuel impact de ce préchauffage sur les propriétés thermiques, des échantillons de F34 ont été recuits à 500 °C, au lieu de 200 °C dans le protocole utilisé jusqu'à présent. La Figure 64 montre que la moyenne des diffusivités des échantillons est la même quel que soit le recuit. Si les écarts-types sont plus grands après un recuit à 500 °C, cela est dû à une plus grande variabilité suivant les échantillons, sans que cela ait pu être relié au recuit.

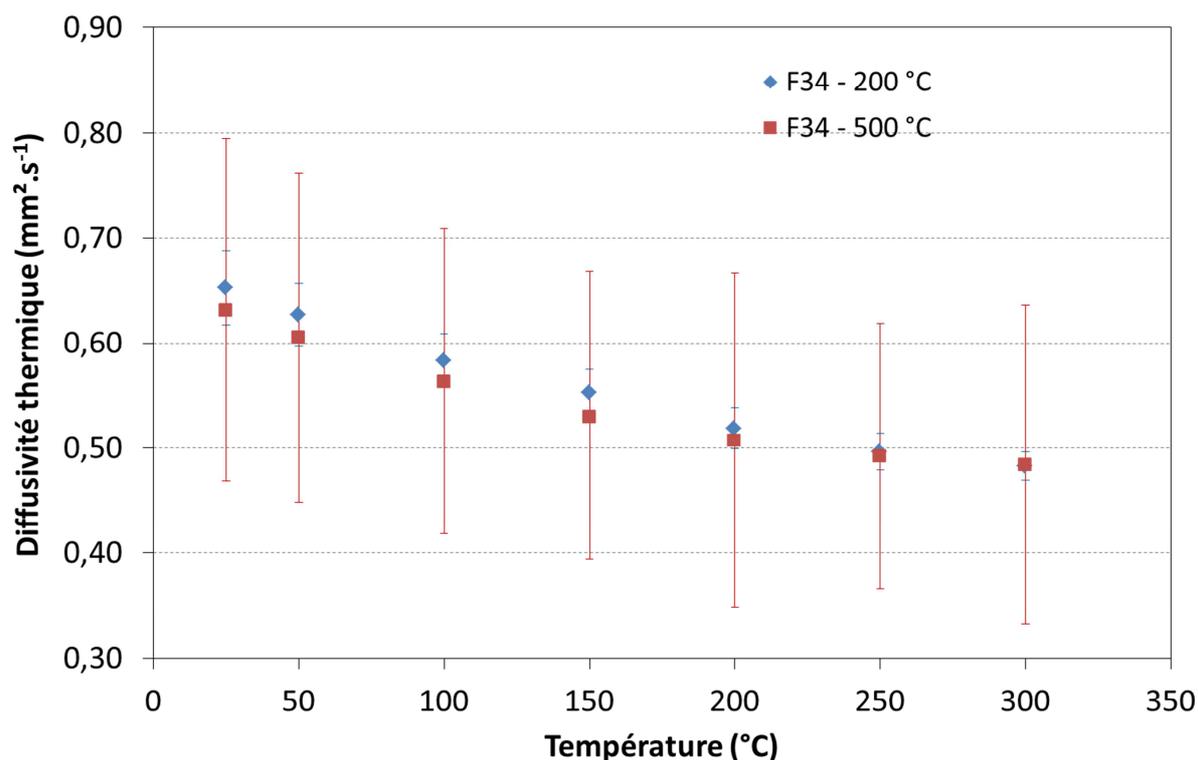


Figure 64 – Comparaison de la diffusivité moyenne d'échantillons de F34 (série 2) recuits à 200 °C (◆) et d'échantillons recuits à 500 °C (■), entre 25 et 300 °C

Il est donc possible de considérer que le recuit jusqu'à 500 °C n'influence pas les propriétés thermiques des revêtements de poteyage. Ceci est cohérent avec le fait que les analyses ATD/ATG ont montré que les charges céramiques ne subissent aucune transformation jusqu'à 650 °C environ, toutefois, le comportement du silicate de sodium au sein du revêtement restait incertain.

### II.3. Diffusivité thermique des revêtements plasma

Les résultats des échantillons produits par APS (cf. Chapitre II) ont été comparés à ceux des revêtements de poteyage. La Figure 65 résume les résultats obtenus pour les dépôts de spinelle, d'alumine, de mullite et de titanate d'aluminium ; les résultats du F34 ont été ajoutés pour comparaison.

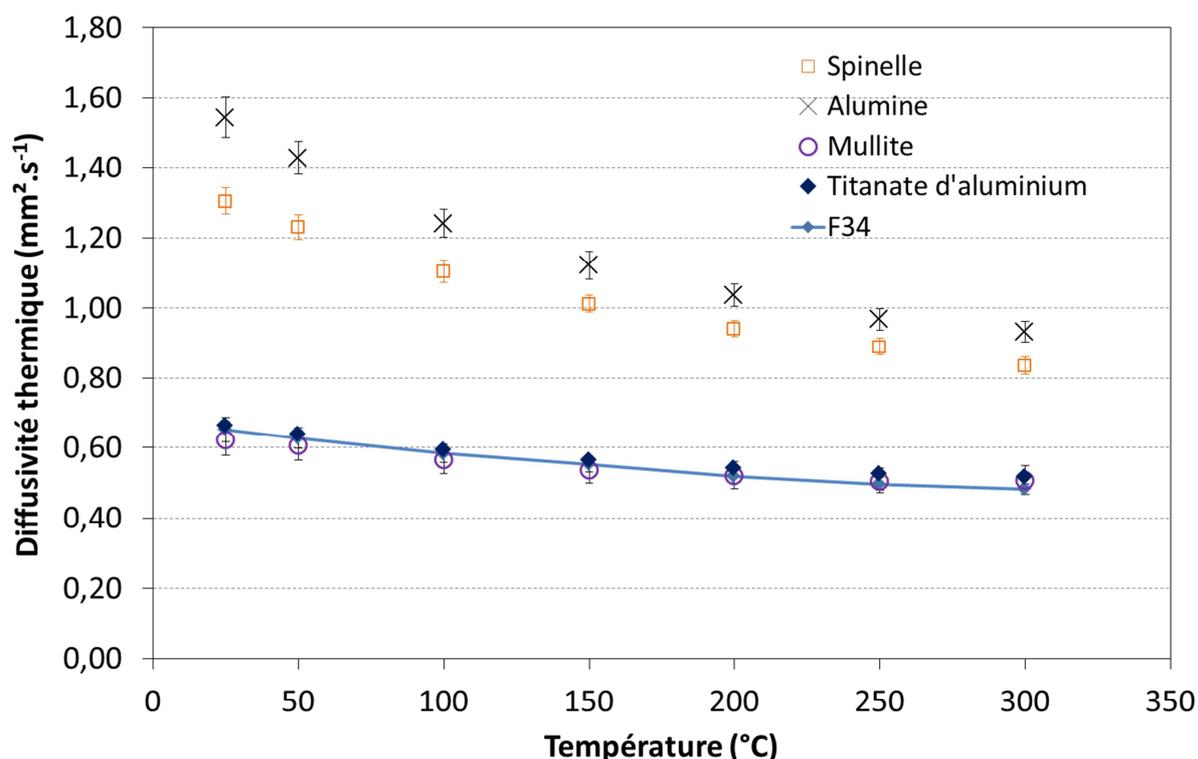


Figure 65 – Diffusivité thermique des revêtements plasma de 25 °C à 300 °C comparée à celle du F34

Le spinelle et l'alumine ont des diffusivités similaires (un peu plus élevée pour l'alumine), environ deux à deux fois et demie supérieures à celles de la mullite et du titanate d'aluminium. Ces deux derniers revêtements sont équivalents en termes de diffusivité thermique au F34. Ils semblent très intéressants de ce point de vue pour remplacer les revêtements de poteyage. Le procédé de revêtement par plasma permet en gardant les mêmes conditions de projection d'obtenir des revêtements quasi-identiques, cela se traduit par des écarts-types beaucoup plus faibles que ceux vus précédemment. De même, les épaisseurs des revêtements analysés varient de 230 à un peu plus de 600  $\mu\text{m}$ , ce qui permet des mesures fiables où l'on retrouve une allure de courbe en  $1/\alpha$  proportionnelle à T.

Les résultats obtenus ont montré la grande variabilité du procédé de poteyage par rapport au procédé plasma. Ceci nous encourage à poursuivre le développement de revêtement plasma en remplacement des revêtements de poteyages. Cependant, les résultats ont montré que ces derniers ont une diffusivité thermique assez faible qui ne peut être

atteinte pour tous les revêtements plasmas projetés dans des conditions usuelles (dépôt dense et bon rendement de projection). Seuls la mullite et le titanate d'aluminium ont des valeurs similaires à celles du poteyage, l'alumine est 2,5 fois plus diffusive thermiquement et le spinelle 2 fois. Toutefois, de manière à compenser, il est possible d'augmenter l'épaisseur ou encore la porosité de ces revêtements plasma.

En modifiant les paramètres de projection plasma du titanate d'aluminium (cf. § II.3 Projection thermique, Chapitre II), le taux de porosité du revêtement de titanate d'aluminium a pu être augmenté de 1,4 % à 5,4 %, selon les paramètres dits « denses » ou « poreux ». Les micrographes optiques de la Figure 66 illustrent ces taux de porosité évalués par analyse d'images.

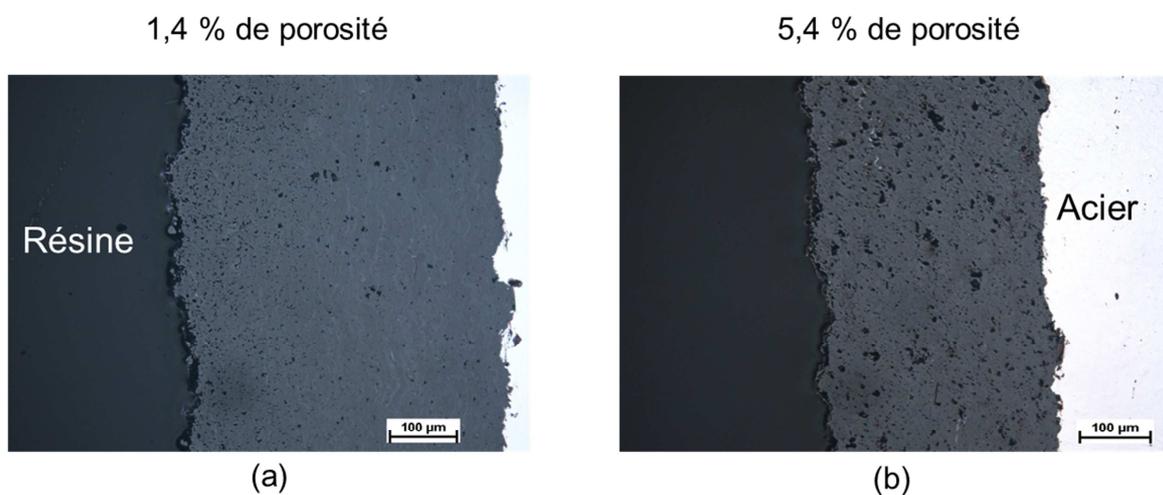


Figure 66 – Observation en coupe au microscope optique des échantillons de titanate d'aluminium projeté selon : a) les paramètres « denses » ou b) les paramètres « poreux »

Les effets de cette modification sont visibles sur la Figure 67, la diffusivité thermique est diminuée.

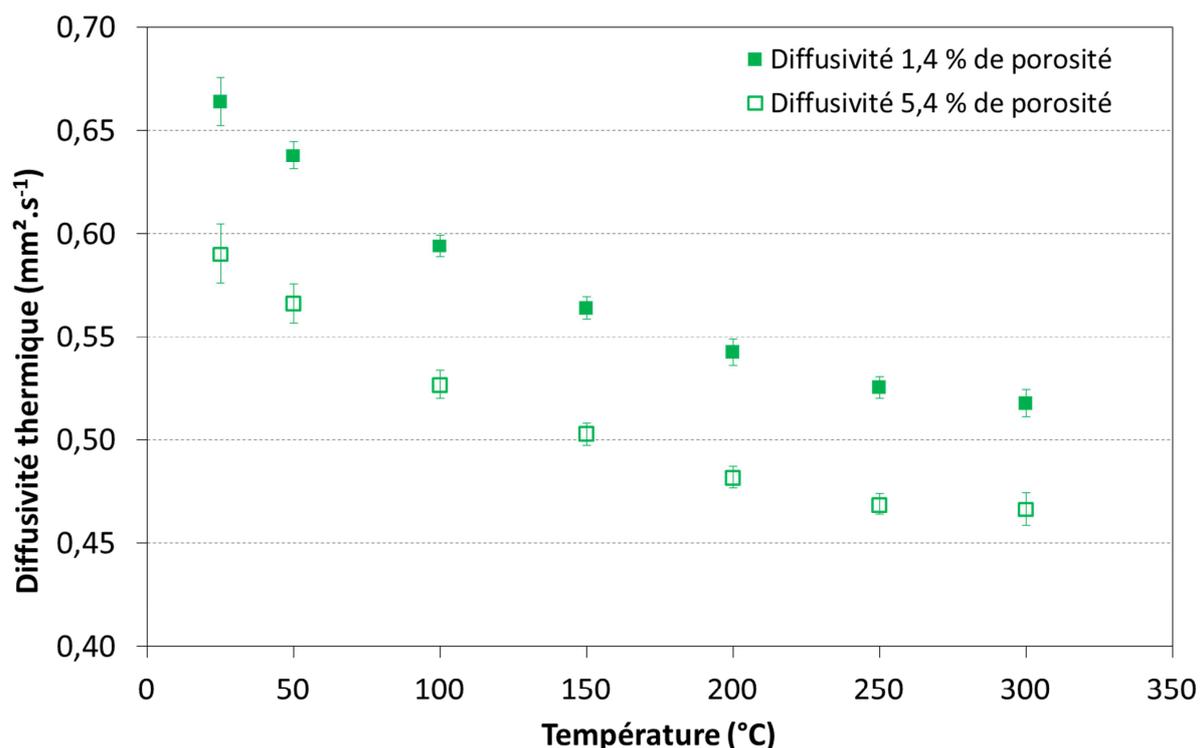


Figure 67 – Évolution de la diffusivité thermique entre 25 et 300 °C pour des échantillons de titanate d'aluminium de 1,4 % et 5,4 % de porosité moyenne

### III. Calculs de conductivité

Les conductivités thermiques ont été calculées entre 25 et 300 °C. Les valeurs moyennes sont présentées Figure 68, auxquelles s'ajoute les valeurs extrapolées pour le DR87. Le dépôt d'alumine a la conductivité la plus élevée (4,0-4,6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) avant celui de spinelle (2,8-3,2 W.m<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>). Ceux de mullite et de titanate d'aluminium ont des conductivités thermiques proches (respectivement 1,7 et 1,6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Les poteyages, de par leur porosité plus importante, sont plus isolants thermiquement avec des conductivités thermiques inférieures à 1 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (0,9 pour le F34, 0,6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le F140 et 0,3-0,5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le DR87). Les conductivités thermiques ne varient pas entre 25 °C et 300 °C ou peu pour l'alumine et le spinelle (diminution de 0,5 W.m<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>).

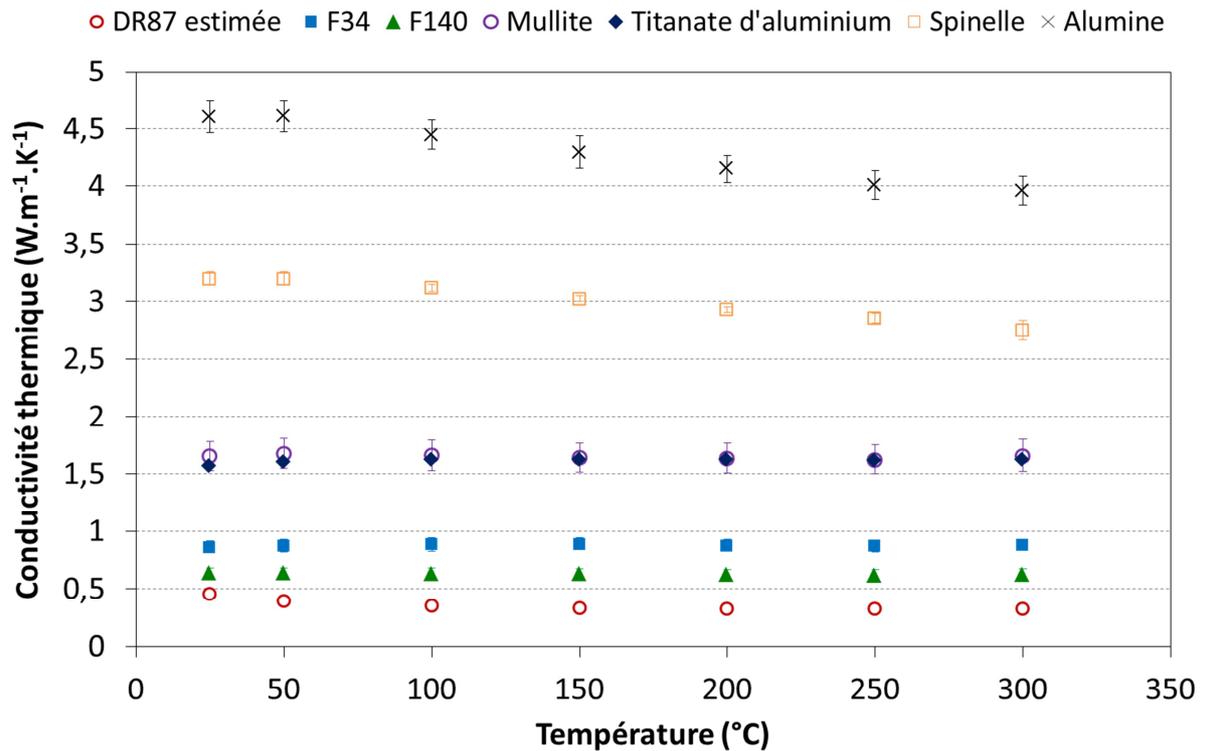


Figure 68 – Conductivités thermiques des revêtements étudiés

Cela indique que les revêtements plasmas sont plus conducteurs que les poteyages et dans des proportions qui ne permettent, à ce stade, pas de se substituer au poteyage au niveau thermique. Si l'on prend l'exemple du spinelle par rapport au F34, il est 3 fois plus conducteur, ce qui signifie que pour obtenir la même résistance thermique (sans considération de la rugosité), il faudrait utiliser une couche de spinelle 3 fois plus épaisse. Nous avons montré qu'il était possible de diminuer la diffusivité thermique du titanate d'aluminium par le biais de la porosité.

La Figure 69 montre que l'augmentation de la porosité permet de faire chuter la conductivité thermique du dépôt de plus de 10 %.

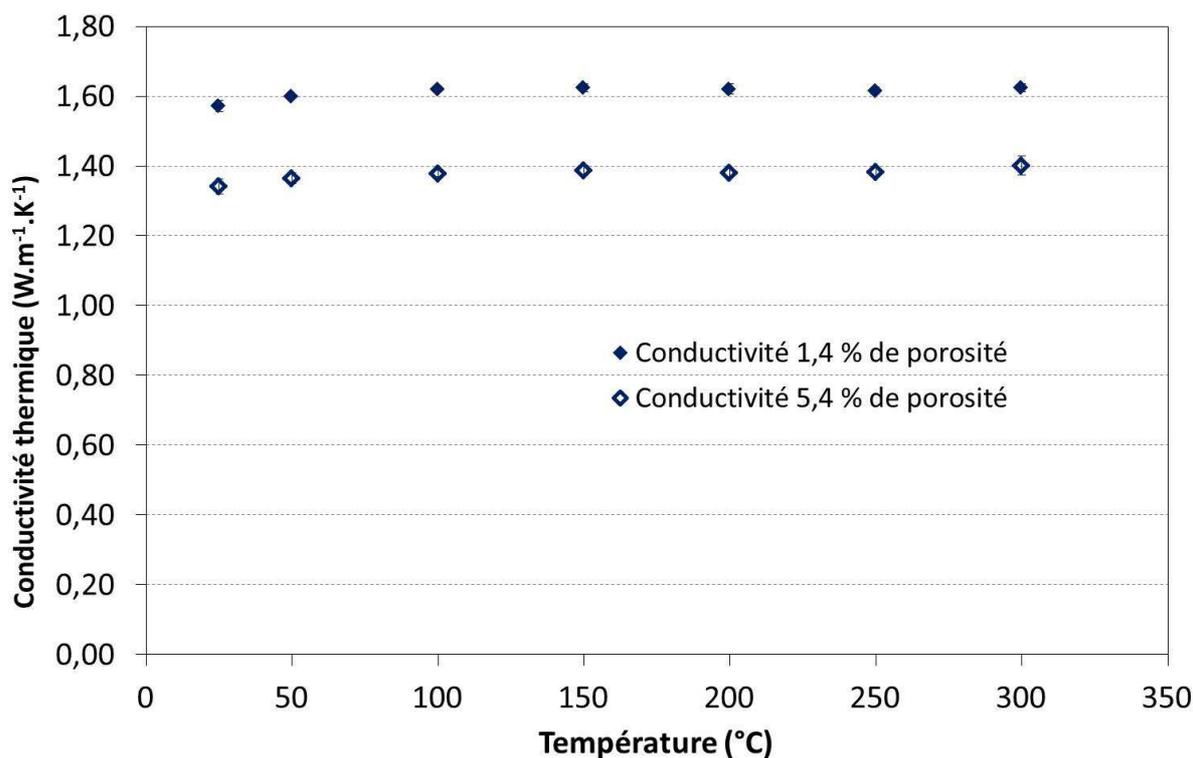


Figure 69 - Évolution de la conductivité thermique entre 25 et 300  $^{\circ}C$  pour des échantillons de titanate d'aluminium de 1,4 % et 5,4 % de porosité moyenne

Si les modifications de porosité et donc de diffusivité/conductivité sont encore faibles, il pourrait être envisagé d'ajouter des porogènes afin d'accentuer le phénomène [88]. Cela occasionnera sans doute une importante porosité ouverte qui risquerait d'être néfaste au niveau de la résistance à la corrosion de l'aluminium liquide en augmentant le risque d'infiltration et en augmentant la surface réactive ; des revêtements multicouches devront alors être développés.

En conclusion, les résultats de diffusivité et de conductivité ont été obtenus pour les poteyages F34 et F140. Pour le DR87, il est difficile d'obtenir des épaisseurs suffisamment importantes par pulvérisation de poteyage, des valeurs ont pu être obtenues en extrapolant les résultats sur les échantillons massifs bruts. Pour obtenir des valeurs mesurées, de nouveaux échantillons pourraient être produits en attendant régulièrement que le substrat (et les premières couches) retrouve une température de 200  $^{\circ}C$ , nécessaire à un bon dépôt. C'est ce qui a été effectué plus tard pour les échantillons de fluxmétrie. La comparaison thermique entre les poteyages et les revêtements par projection plasma a pu être faite, des valeurs de diffusivité thermique ont été mesurées pour des revêtements d'alumine, spinelle, titanate d'aluminium et mullite. Si l'alumine et le spinelle ont des diffusivités thermiques élevées, la mullite et le titanate d'aluminium montrent des valeurs équivalentes à celles des revêtements de poteyage. Ensuite, à l'aide de mesures de porosité par analyse d'image et des

calculs des capacités calorifiques, la conductivité thermique de ces dépôts a été calculée. Il a été montré que les revêtements obtenus par plasma étaient plus conducteurs thermiquement que les revêtements de poteyages mais qu'il sera possible d'adapter la porosité des dépôts afin de se rapprocher des valeurs cibles.

Cependant, de par la méthode de mesure de diffusivité thermique utilisée, l'impact de la rugosité, sur l'influence thermique du poteyage dans les moules, n'a pas pu être évalué. Car si la rugosité reste assez limitée pour les revêtements plasma (30 à 50  $\mu\text{m}$  de  $R_z$ ), elle devient rapidement très grande pour les revêtements de poteyage (entre 80 et 90  $\mu\text{m}$  de  $R_z$  en moyenne) et certains auteurs pensent que sa contribution à la résistance thermique est même majoritaire, au moins à certains instants du processus de moulage [30]. Nous nous sommes donc tournés vers une méthode de caractérisation, cette fois directe, de la conductivité thermique.

## **IV. Résultats et comparaison des tests de fluxmètre**

### **IV.1. Résultats bruts**

Pour mesurer la résistivité thermique globale que procure le poteyage, nous avons utilisé la méthode du fluxmètre (Chapitre II) qui permettra de quantifier la contribution de la rugosité dans le rôle d'isolation thermique du poteyage.

Pour le DR87 et le F34, 3 échantillons d'épaisseurs différentes ont été produits (plus 3 pour le F34 traité à 500 °C), les résultats des mesures de résistances thermiques pour chacun des échantillons sont reportés respectivement sur la Figure 70 et la Figure 71 en fonction de l'épaisseur moyenne du revêtement. La pente de la régression linéaire, correspondant à l'inverse de la conductivité, est obtenue. Si la mesure des points obtenus est plutôt reproductible (écart-type), la corrélation avec la droite théorique n'est pas satisfaisante ( $R^2$  faible). Cela est sûrement en grande partie dû au fait que la plaque supérieure du fluxmètre est posée sur le revêtement et donc que la mesure tient compte de l'épaisseur maximum qui peut facilement varier (impact important par exemple d'un agglomérat).

Les valeurs de conductivité thermique ainsi mesurées sont de 0,051  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le DR87 et de 0,30  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le F34. Deux choses sont à retenir de ces valeurs : la hiérarchie des essais préliminaires est retrouvée et en comparant ces données avec les valeurs issues des mesures de diffusivité, il est évident que la rugosité a un impact majeur sur le pouvoir isolant des poteyages. La Figure 71 illustre qu'il n'y a pas de changement significatif après un recuit à 500 °C, la conductivité mesurée varie de 0,30 à 0,27  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , ce qui confirme les mesures faites par flash-lampe.

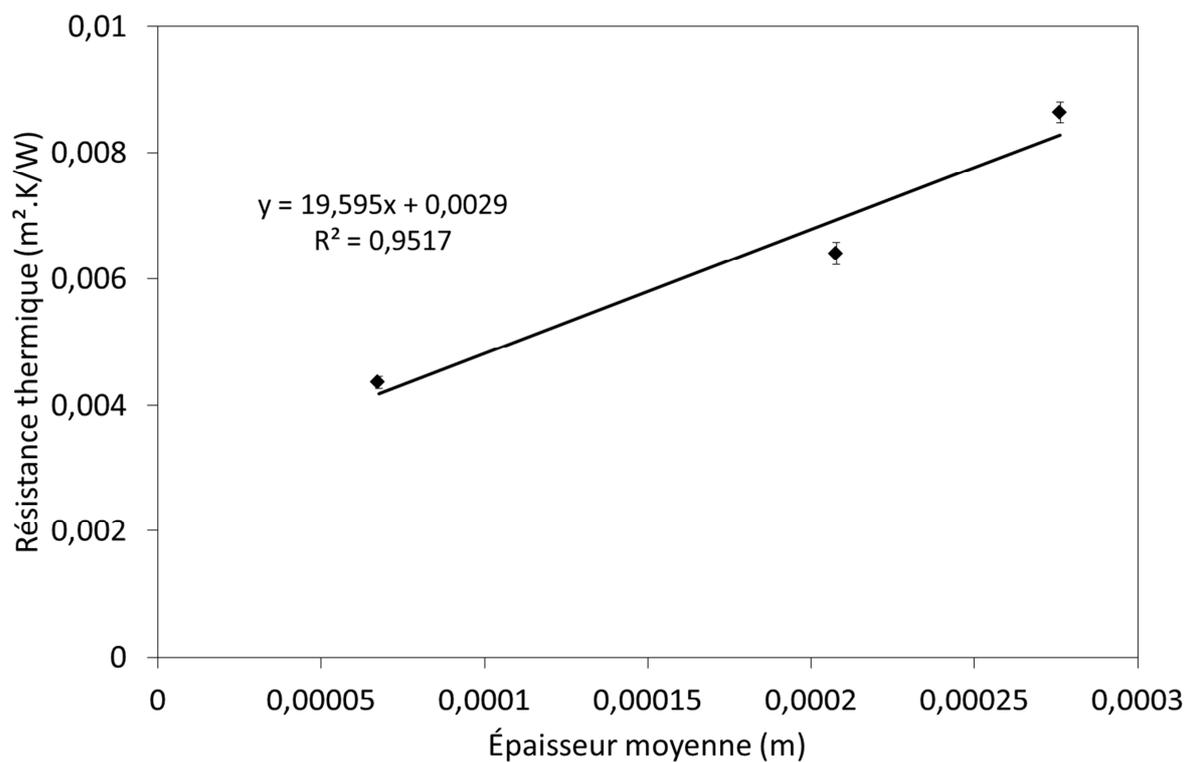


Figure 70 – Résistance thermique des échantillons de DR87 en fonction de l'épaisseur maximale des revêtements

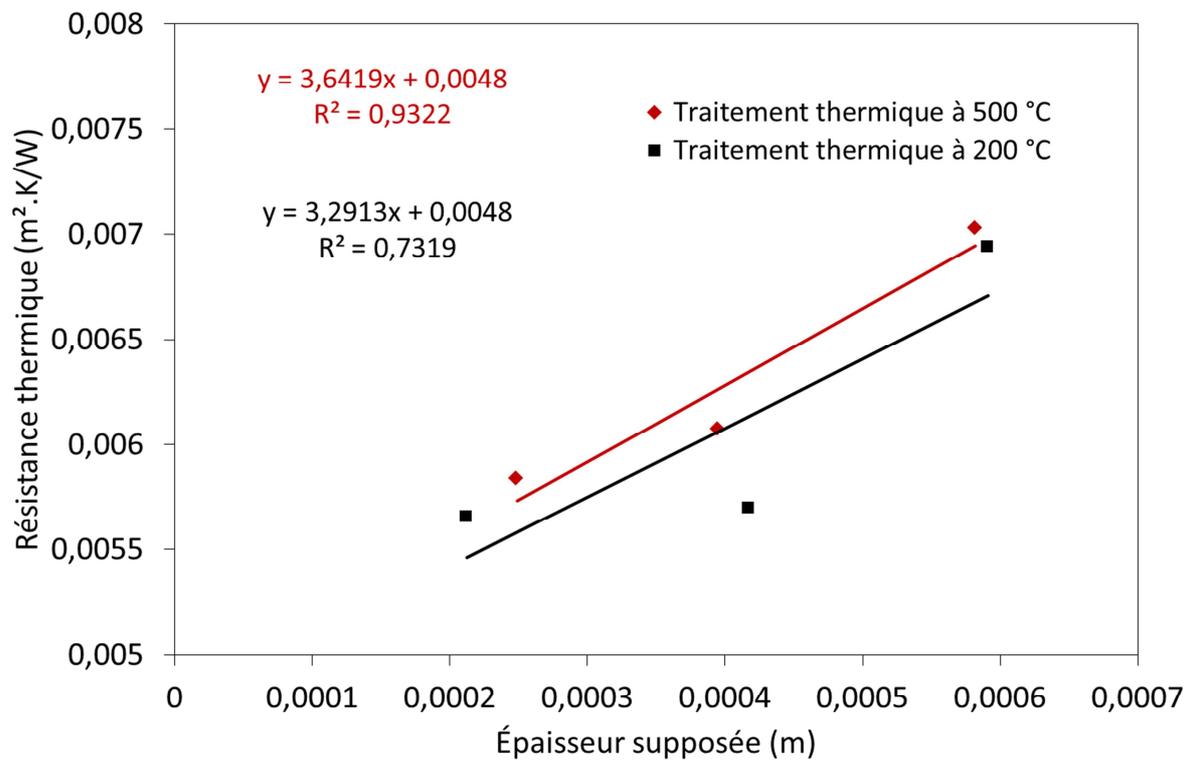


Figure 71 – Résistance thermique des échantillons de F34 en fonction de l'épaisseur maximale des revêtements pour un traitement thermique à 200 °C (■) ou à 500 °C (◆)

La Figure 72 présente les résultats pour les échantillons de F140, les mêmes constatations sont faites ; la valeur de conductivité mesurée est de  $0,22 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

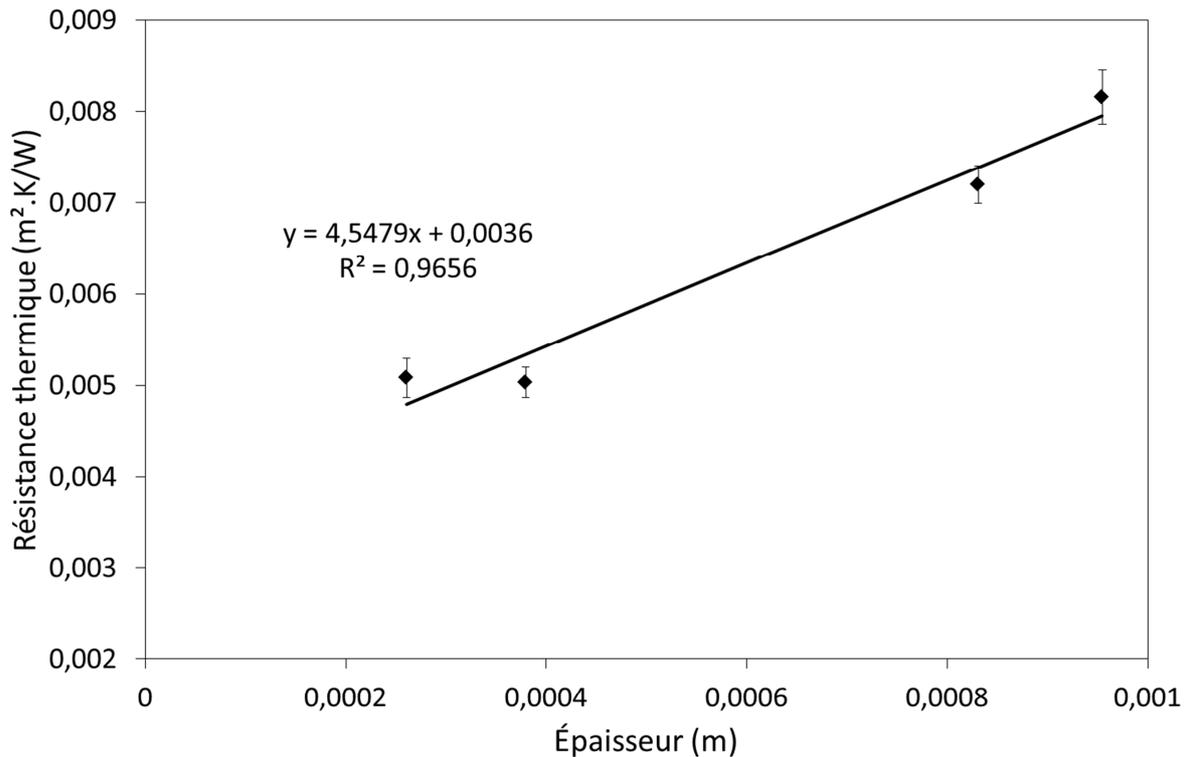


Figure 72 – Résistance thermique des échantillons de F140 en fonction de l'épaisseur maximale des revêtements

Cependant, il n'est, à ce stade, pas possible d'identifier les contributions des différentes sources de résistance thermique au sein des échantillons.

#### IV.2. Estimation de l'influence de la rugosité

Afin de quantifier la résistance apportée par la rugosité des revêtements, les échantillons de F140 ont été remesurés après que le revêtement ait été enduit de pâte thermique. Les hypothèses suivantes sont faites : la conductivité de la pâte thermique étant très grande, sa contribution à la résistance thermique peut être considérée comme négligeable et la résistance de contact à l'interface pâte-plaque supérieure est nulle. Ainsi, en considérant que la pâte emplit la rugosité, il est possible de calculer la conductivité du revêtement sans considérer la rugosité, ce qui est l'équivalent de ce qui a été mesuré par la méthode flash-lampe. Afin de comparer les deux méthodes, il a été calculé les résistances que devraient avoir les échantillons de la manière suivante. La résistance de l'acier seul enduit de pâte thermique a été mesurée, à cette valeur a été ajoutée la contribution de la couche céramique en prenant l'épaisseur moyenne de celle-ci (mesurée au microscope optique) et en utilisant la valeur de conductivité mesurée par flash-lampe ( $0,64 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). La Figure 73 regroupe les

valeurs des résistances thermiques sans pâte thermique (valeurs brutes)  $\blacklozenge$ , avec pâte thermique en fonction de l'épaisseur moyenne (disparition de l'influence de la rugosité)  $\blacksquare$  et les valeurs calculées à partir des résultats précédents de conductivité thermique  $\ast$ .

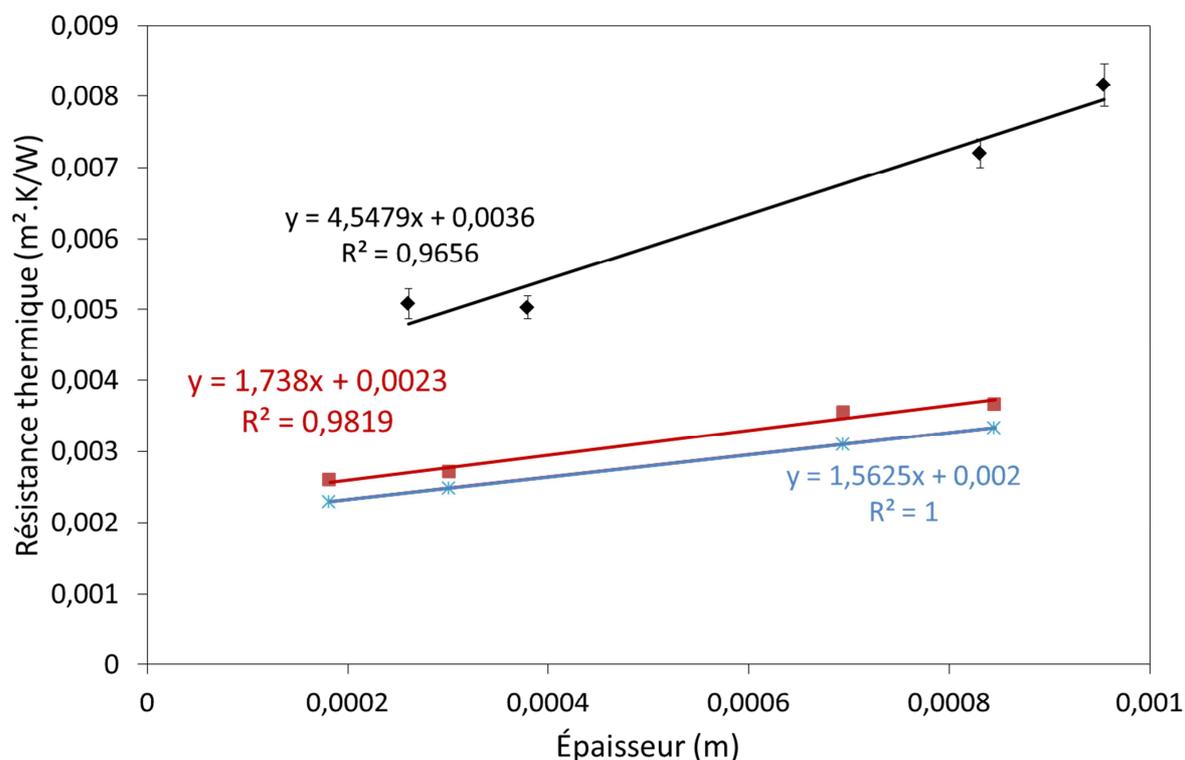


Figure 73 – Résistance thermique des échantillons de F140 : valeurs brutes mesurées ( $\blacklozenge$ ), valeurs avec pâte thermique ( $\blacksquare$ ), valeurs calculées à partir des résultats de conductivité thermique ( $\ast$ )

Il est observé que la valeur correspondant à l'inverse de la pente pour les points mesurés avec de la pâte thermique donne  $0,58 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , ce qui est très proche de la valeur mesurée par la méthode flash-lampe, en considérant qu'une variation de  $0,0001 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$  sur la mesure de l'échantillon de plus faible épaisseur fait varier la pente d'environ  $0,04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . En ce qui concerne l'écart entre la courbe calculée et la courbe des résistances mesurées avec de la pâte thermique, il n'est pas exclu qu'un peu d'air subsiste au fond des pores et provoque une légère résistance supplémentaire lors des mesures réelles. Pour cette raison qu'aucune analyse n'a pu être faite sur les valeurs individuelles et que les calculs ont tous été réalisés sur les pentes des courbes. De même, si l'on devait calculer la conductivité pour chaque échantillon, l'épaisseur maximum aurait une influence trop grande, un échantillon avec quelques rugosités très importantes deviendrait très isolant, sans que cela soit représentatif du poteyage globalement.

À partir de ces données, les différentes contributions ont été estimées (Figure 74). La résistance thermique due à l'acier ( $30,8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) a été obtenue par les données de conductivité du fournisseur Thyssen. La valeur qui correspond à l'ensemble des résistances

de contact est la différence entre la valeur mesurée de résistance thermique de l'acier enduit de pâte thermique en partie supérieure et la valeur calculée de résistance de l'acier. La valeur de résistance thermique du revêtement, sans considérer la rugosité, correspond à l'épaisseur moyenne mesurée du revêtement divisée par la conductivité thermique mesurée par la technique du flash-lampe. La valeur de résistance thermique de la rugosité est estimée en faisant la soustraction de ces trois valeurs à la résistance thermique mesurée sur les échantillons bruts en fluxmétrie. Les équations des droites modélisées sont données en Annexe 9. La représentation Figure 74 permet donc de se rendre compte de la participation presque marginale du revêtement sans considérer la rugosité à l'isolation thermique pour des épaisseurs usuelles (300  $\mu\text{m}$  environ). L'essentiel du pouvoir isolant des revêtements de poteyage provient des effets induits par la rugosité.

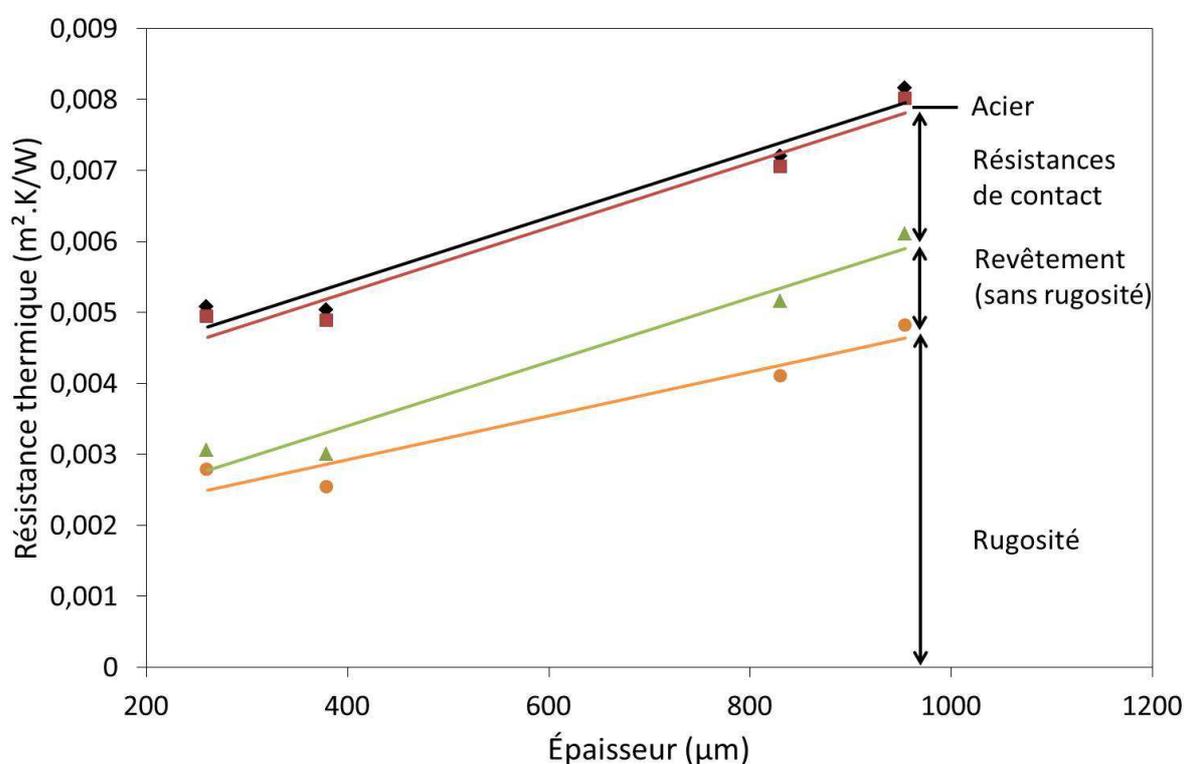


Figure 74 – Graphique représentant les différentes contributions à la résistance thermique mesurée en fluxmétrie pour le F140, en fonction de l'épaisseur maximale du revêtement

Un autre constat intéressant est que la conductivité équivalente du revêtement (rugosité comprise) diminue avec l'épaisseur du simple fait que dès le moment où une couche est déposée, de la rugosité importante apparaît. La conductivité n'est donc pas strictement linéaire par rapport à l'épaisseur. Cette constatation rejoint les observations de Chiesa [29] sur une augmentation de la conductivité du poteyage avec l'épaisseur même s'il a attribué cela à une diminution de la porosité ce qui n'est pas le cas pour nos échantillons.

### IV.3. Approximation du cas réel avec de l'aluminium fondu

Lors de la coulée, l'aluminium vient au contact du poteyage et pénètre légèrement la rugosité. La résistance thermique est donc plus faible que celle mesurée précédemment. Afin d'en tenir compte, il est nécessaire de calculer la couche d'air équivalente qui est remplie par l'aluminium. De la même manière que pour la rugosité, il est possible d'utiliser l'approximation de Hallam et Griffiths [30] qui considère une couche d'air équivalente d'épaisseur la moitié du Rz.

Dans sa publication, Chiesa [29] indique que la rugosité des pièces en aluminium a un ratio de 1:5 par rapport à celle des revêtements de poteyage. Cependant, les quelques mesures effectuées sur les parties planes de pièces coulées à Laigneville donnent un ratio un peu inférieur à 1:4. Dans cette approche pour quantifier la résistance thermique d'un poteyage en fonction de son épaisseur, il sera considéré une rugosité de l'aluminium qui correspond à un quart du Rz mesuré du poteyage. La résistance thermique équivalente est donc enlevée à la résistance thermique de rugosité mesurée précédemment.

Cela permet d'obtenir la Figure 75 qui montre l'évolution de la résistance thermique apportée par le revêtement de poteyage (F140) en fonction de l'épaisseur maximale de celui-ci (avec la rugosité), en tenant compte de la rugosité de la pièce moulée.

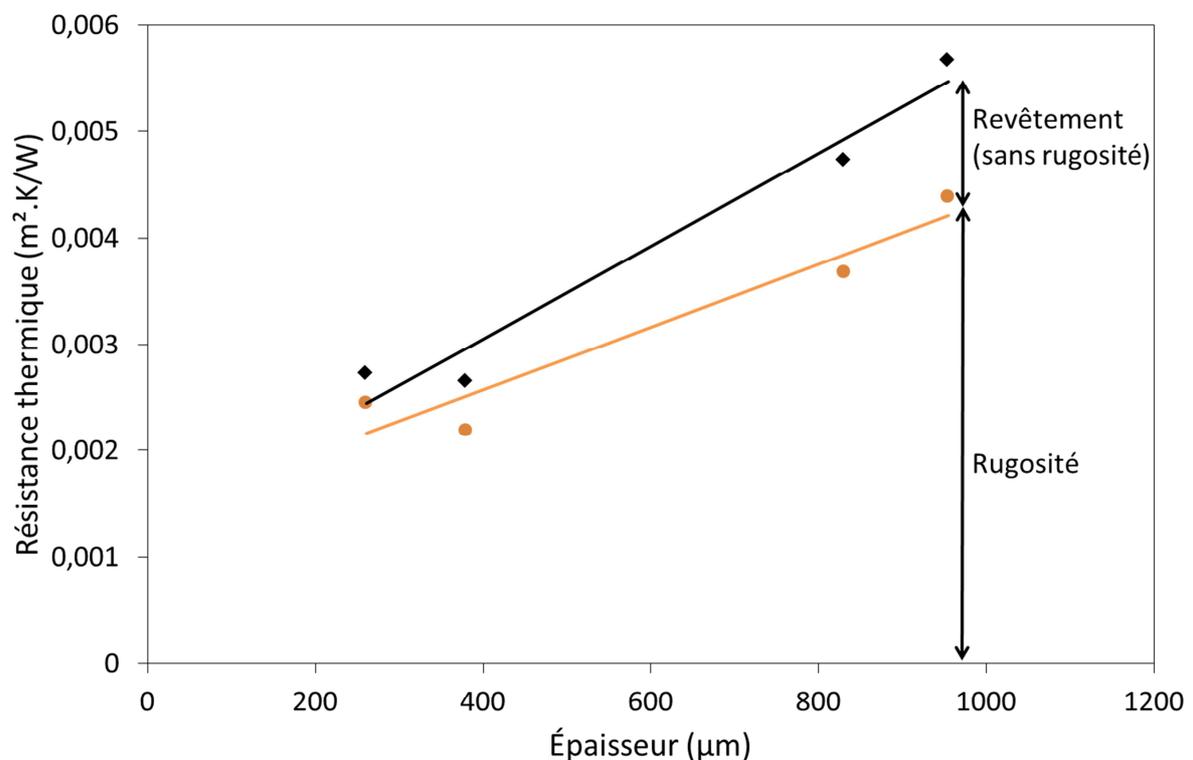


Figure 75 – Graphique représentant les différentes contributions à la résistance thermique pour le F140, en fonction de l'épaisseur maximale du revêtement, dans le cas réel où l'aluminium liquide est au contact du revêtement

Si en proportion l'influence du revêtement sans tenir compte de la rugosité est un peu plus grande, elle reste cependant assez faible face à l'importance de celle de la rugosité qui est bien la principale source. Cette représentation ne tient pas compte d'une éventuelle lame d'air qui pourrait se créer entre le poteyage et la pièce en aluminium lors de sa solidification.

## **V. Conclusion**

Les études menées dans ce chapitre ont permis l'obtention de valeurs de diffusivité et conductivité thermiques par la méthode flash-lampe pour les poteyages F34 et F140, d'une part, et pour les revêtements plasma d'alumine, de titanate d'aluminium, de mullite et de spinelle, d'autre part. La comparaison a confirmé que si certains revêtements plasma (mullite et titanate d'aluminium) pouvaient avoir des diffusivités thermiques proches de celles des revêtements de poteyage, l'important taux de porosité de ces derniers leur conférait une conductivité thermique plus faible. La méthode flash-lampe a montré ses limites dans la détermination de couches fines (DR87) et dans la quantification de l'influence de la rugosité.

Pour pallier ceci, un montage de fluxmétrie a été utilisé, permettant de mesurer les résistances thermiques globales de revêtements de poteyage de différentes épaisseurs, desquelles ont été déduites des conductivités thermiques globales. L'exemple du F140, en utilisant de la pâte thermique, nous a permis d'estimer la conductivité thermique du revêtement en lui-même (sans considérer la rugosité) et de retrouver des valeurs similaires à celles mesurées par la méthode flash-lampe. La difficulté de cette méthode est qu'il n'a été possible de mesurer qu'un seul échantillon de même épaisseur et il a été montré lors de mesures de diffusivité thermique qu'il pouvait y avoir une certaine variabilité entre les échantillons ; afin de mieux comprendre cette variabilité, voire l'anticiper, il serait intéressant de quantifier la porosité des échantillons mesurés. Un récapitulatif des résultats obtenus pour les revêtements de poteyage par les différentes méthodes est donné par le Tableau 18.

Tableau 18 – Récapitulatif des résultats obtenus pour les revêtements de poteyage

À 25 °C (environ pour la fluxmétrie)	Caractérise	DR87	F34	F140
Diffusivité thermique mesurée (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	La diffusivité du revêtement hors rugosité	0,46	0,65	0,67
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) calculée via la diffusivité	La conductivité du revêtement hors rugosité	0,46	0,86	0,64
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) mesurée par fluxmétrie	La conductivité du revêtement en incluant le pouvoir isolant de la rugosité	0,05	0,30	0,22
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) mesurée par fluxmétrie avec pâte thermique	La conductivité du revêtement hors rugosité	/	/	0,58

En couplant les résultats de la méthode flash-lampe et de la fluxmétrie, il a été possible pour le F140 de quantifier l'influence de la rugosité. Cela nous a indiqué qu'elle semble plus importante que lorsque la moitié du Rz est considéré, comme cela peut être fait en général. Ceci est sûrement dû à la rugosité particulière des poteyages (rugosité connectée à une importante porosité ouverte) ainsi qu'à des hétérogénéités dans l'épaisseur moyenne. Il a également été possible d'estimer la résistance thermique que la couche de poteyage F140 occasionnerait dans un moule en production. Il serait intéressant de reproduire cette expérimentation avec de la pâte thermique pour les autres poteyages. Un autre point intéressant est que les deux méthodes de mesure ont montré que le recuit des revêtements de poteyage jusqu'à 500 °C ne modifiait pas leurs propriétés thermiques.







Chapitre V : Essais  
comparatifs en  
conditions semi-réelles  
ou réelles, tests effectués  
et tests développés

---



## **Chapitre V : Essais comparatifs en conditions semi-réelles ou réelles, tests développés et tests effectués**

Les revêtements développés en projection plasma doivent répondre à plusieurs exigences (Chapitre I) et notamment deux très importantes : conserver un comportement thermique proche de celui du poteyage et résister chimiquement et mécaniquement à l'aluminium liquide lors du cycle de moulage. La première exigence a été étudiée en laboratoire dans le Chapitre IV, nous allons maintenant nous tourner vers la résistance chimique et mécanique des revêtements plasma ainsi que l'impact de ces revêtements sur la thermique et la métallurgie de la pièce finale dans des conditions industrielles. Pour ceci différents outils ont été mis en place dans le but de caractériser l'aptitude de ces revêtements à supporter les conditions d'usine : un test d'usure et un test de corrosion par l'alliage d'aluminium liquide. De plus, des tests proches des conditions réelles, destinés à reproduire le déroulement du cycle de moulage ont été mis en place : des essais de pièces de production simples conduits par Richard Thévenin dans l'usine de Châteauroux et un moule test instrumenté en thermocouples permettant le moulage de pièces simplifiées et la mesure des gradients de température.

### **I. Développement des tests d'usure et de corrosion**

Afin de disposer, sur le site de Laigneville, d'outils permettant de comparer directement les revêtements plasma – ou les nouveaux revêtements en général – aux revêtements de poteyage, deux outils ont été mis en place, un test d'usure afin d'évaluer l'usure due aux démoulages successifs et un test de corrosion dans l'alliage d'aluminium liquide afin de quantifier la corrosion des revêtements.

#### **I.1. Test d'usure**

Ce dispositif décrit Figure 76 consiste en un patin d'usure qui vient coulisser et frotter au contact d'une pièce en acier revêtu du matériau à tester. Le patin peut être soit en aluminium pour reproduire l'usure qui se produit lors du démoulage entre la pièce solidifiée et le poteyage, soit en un matériau dur afin d'accélérer l'usure. Un vérin pneumatique commandé automatiquement permet les allers-retours du patin d'usure ; l'épaisseur restante du revêtement est mesurée à intervalles réguliers. La conception du système a principalement été faite par Olivier Davranche et les essais réalisés par Thomas De Vipart à Laigneville (Montupet).

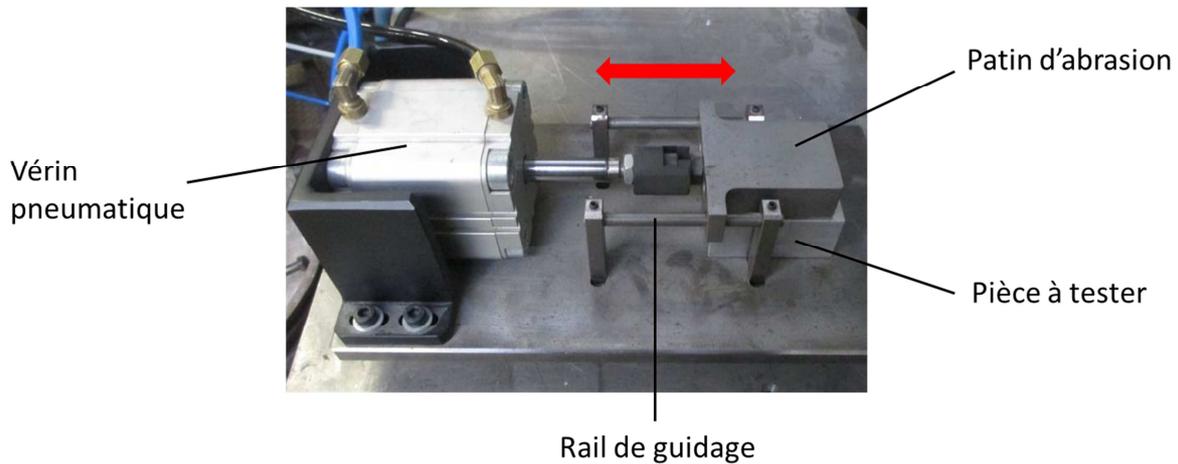


Figure 76 – Photographie d'ensemble du système de test d'usure

Les premiers tests d'usure réalisés sur les revêtements produits par projection plasma ont mis en évidence la résistance à l'abrasion de ceux-ci, ils ne sont pas abradés par l'aluminium, en partie en raison de leur dureté bien supérieure. En conséquence la dégradation des revêtements produits par projection plasma ne paraît pas être influencée par l'usure mécanique directe due au démoulage. Celle-ci a peut-être toutefois un impact lorsqu'elle est associée à des infiltrations de l'aluminium liquide dans des microfissures ouvertes. Ces infiltrations pourront être observées lors des essais de corrosion. En ce qui concerne la comparaison des poteyages, il a pu être observé une usure mécanique. La comparaison entre les différents produits et de nouveaux produits du même type pourra donc être faite à l'aide de cet outil.

## I.2. Test de corrosion par l'alliage

Afin d'évaluer l'importance de la corrosion des revêtements par l'alliage d'aluminium, un système permettant de plonger dans de l'aluminium des broches revêtues a été mis au point par l'équipe R&D de Laigneville en collaboration avec l'équipe du SPCTS. Un four contient le bain d'alliage fondu dont la composition (valeurs mesurées par spectroscopie optique de décharge lumineuse pendant un essai, elles peuvent varier légèrement) est présentée Tableau 19.

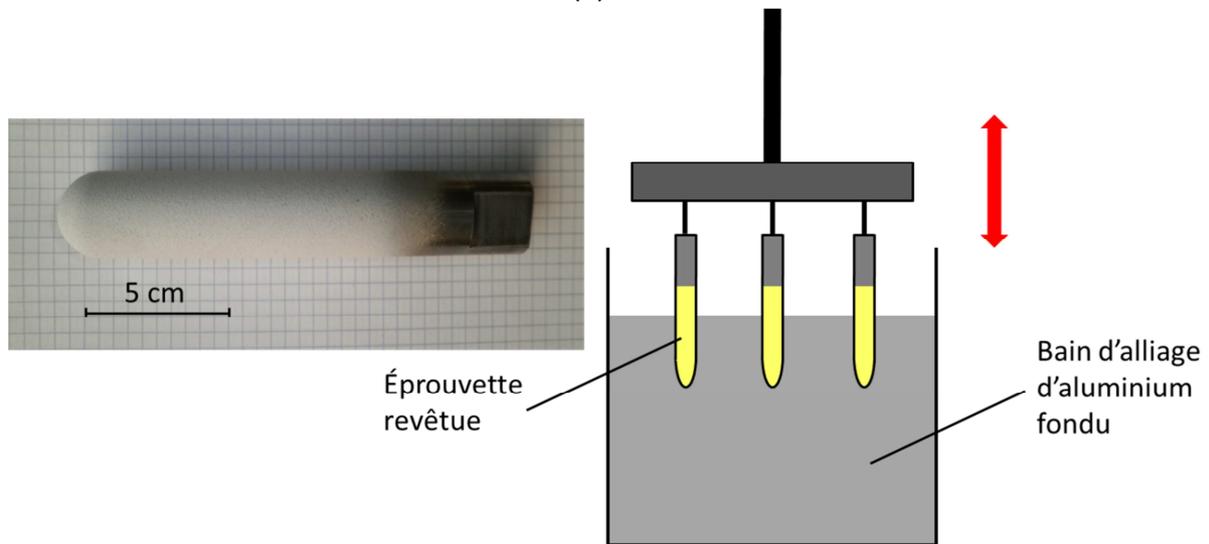
Tableau 19 – Composition massique de l'alliage utilisé pour effectuer les essais de corrosion

Fe	Si	Cu	Zn	Mg	Mn	Ti	Sr	Al
0,52 %	7,74 %	2,9 %	0,38 %	0,33 %	0,16 %	0,13 %	0,0076 %	Balance

Un système de fixation relié à un vérin pneumatique permet de faire descendre les éprouvettes revêtues dans le bain d'aluminium maintenu à 700 °C (Figure 77).



(a)



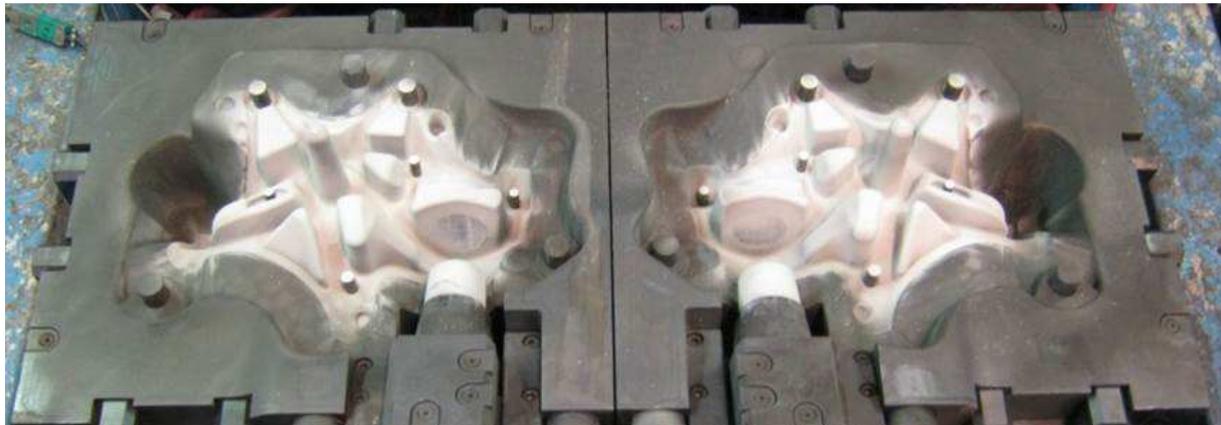
(b)

Figure 77 – Test de corrosion : a) photographies du montage et b) schéma du montage avec une photographie d'une éprouvette revêtue

## II. Essais sur les broches B8

En parallèle, il a été possible de réaliser quelques essais en conditions réelles. L'usine de Châteauroux recherchait un moyen de protéger une zone dans laquelle le revêtement de poteyage est très rapidement détruit et laisse l'acier sans protection. Il s'agit de broches d'un moule de pièces de liaison au sol (B8 front : Figure 78) qui subissent la coulée directe de l'aluminium (coulée basculée). La rapidité d'endommagement du poteyage oblige à des arrêts fréquents et laisse l'aluminium fondu endommager l'acier de la broche. Il est alors

nécessaire de changer de broche ce qui a un coût très important. Afin de pallier ce problème, il nous a été permis de tester les revêtements plasma que nous étudions.



(a)



(b)

Figure 78 – a) Photographie d'une paire de moule de pièces de liaison au sol B8 front et b) Photographie de la broche B8 front installée dans le moule après plusieurs cycles de moulage

## II.1. Résultats

Les pièces étant produites deux par deux (pièce droite et pièce gauche), il a d'abord été testé le titanate d'aluminium (titanate d'aluminium 1) et l'alumine. Les paramètres de projection utilisés sont ceux décrits dans le Chapitre II. Rappelons que les broches sont d'abord revêtues d'une sous-couche de NiAl puis de la couche céramique. Pour cette première série, il est apparu des problèmes d'accrochage des pièces coulées au démoulage dès 300 pièces pour le titanate d'aluminium. Une gangue d'aluminium s'est formée autour de la broche (Figure 78 b) et bloque l'extraction de la pièce. Cela a obligé à arrêter la

production aux alentours des 400 pièces alors qu'il était toujours possible de continuer avec la broche revêtue d'alumine malgré la formation d'une gangue plus fine que celle sur la broche de titanate d'aluminium. Dans une seconde phase, l'expérimentation a été continuée en enlevant l'aluminium autour des broches et en utilisant du poteyage par-dessus le revêtement restant, sans dépasser le nombre habituel de pièces produites. Cependant, il faut souligner que l'acier de la broche n'a pas été endommagé, ce qui est un point positif par rapport à l'utilisation de poteyage.

La deuxième série de broches a été testée avec des revêtements de mullite et de spinelle (avec sous-couche NiCrAlY). La broche revêtue de spinelle a été enlevée après 260 pièces pour des raisons de gestion de la production, elle aurait pu fonctionner efficacement durant d'autres cycles. Cependant, comme les autres, de l'aluminium solidifié s'est collé à la broche et aurait conduit à un arrêt prématuré. La broche de mullite, quant à elle, n'a été utilisée que pour la production de 250 pièces. Elle a subi une forte infiltration de l'aluminium au sein du réseau de microfissures du revêtement. Cela apparaît comme étant un paramètre critique lors de la réalisation de dépôts par APS. Afin de mieux comprendre la réaction entre l'alliage d'aluminium liquide, la céramique des revêtements et la raison du collage, des observations complémentaires ont été effectuées.

## II.2. Observations MEB des broches corrodées

Afin d'observer l'interface revêtement-aluminium, les broches revêtues d'alumine et de titanate d'aluminium ont été découpées et polies. La Figure 79 est un bon exemple de ce qui est observé en utilisant les électrons rétrodiffusés.

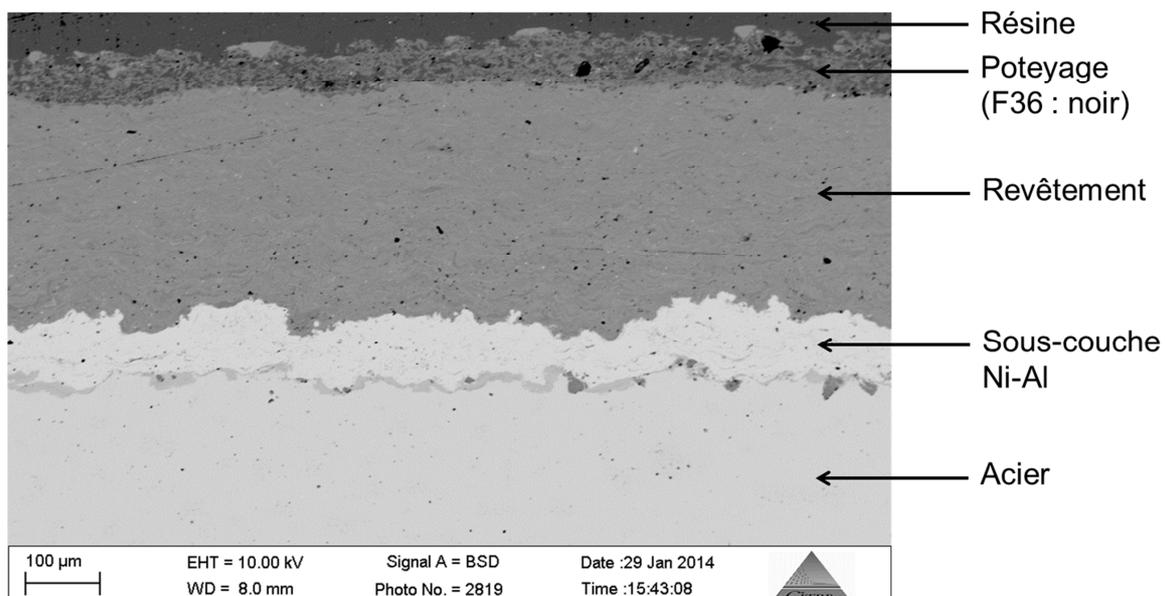


Figure 79 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'une partie de la broche B8 revêtue de titanate d'aluminium en coupe transversale

L'analyse par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, Figure 80) de cette zone a confirmé cette identification des couches présentes, mais surtout elle a montré un enrichissement en magnésium de la surface du revêtement de titanate d'aluminium. Les mêmes observations ont été conduites pour la broche revêtue d'alumine (Figure 81), en se concentrant sur une zone où le poteyage a été détruit et où l'aluminium solidifié est en contact direct avec le revêtement. Il y a confirmation de ce qui a été décrit précédemment, un enrichissement en magnésium à l'interface revêtement-aluminium. Le magnésium peut provenir de deux sources, les résidus du poteyage qui a été ajouté par-dessus lors de la deuxième phase d'expérimentation ou l'alliage d'aluminium qui en contient environ 0,3 % pour ce type de pièce et qui réagirait avec le revêtement.

Afin d'exclure le poteyage comme cause d'enrichissement, nous avons regardé si les zones investiguées montraient la présence de sodium qui caractériserait la présence de poteyage. La Figure 82 est un grossissement sur des zones d'interface pour le revêtement de titanate d'aluminium, la cartographie EDS ne montre pas de présence de sodium, le magnésium est encore très présent aux zones de contact aluminium-revêtement. Il provient donc de l'alliage utilisé. De plus l'image (b) de la Figure 82 montre une infiltration de poteyage sous le revêtement (sans doute arraché lors de la maintenance avant la deuxième phase des essais sur la première série d'échantillons), à un endroit où le poteyage n'a pas pu être déposé. L'enrichissement en magnésium aux interfaces signifierait donc qu'il y a réaction chimique entre l'alliage et les revêtements déposés par plasma. Il est probable que la phase créée soit du spinelle [40], phase thermodynamiquement stable dans ces conditions entre l'aluminium liquide et l'alumine ou le titanate d'aluminium.

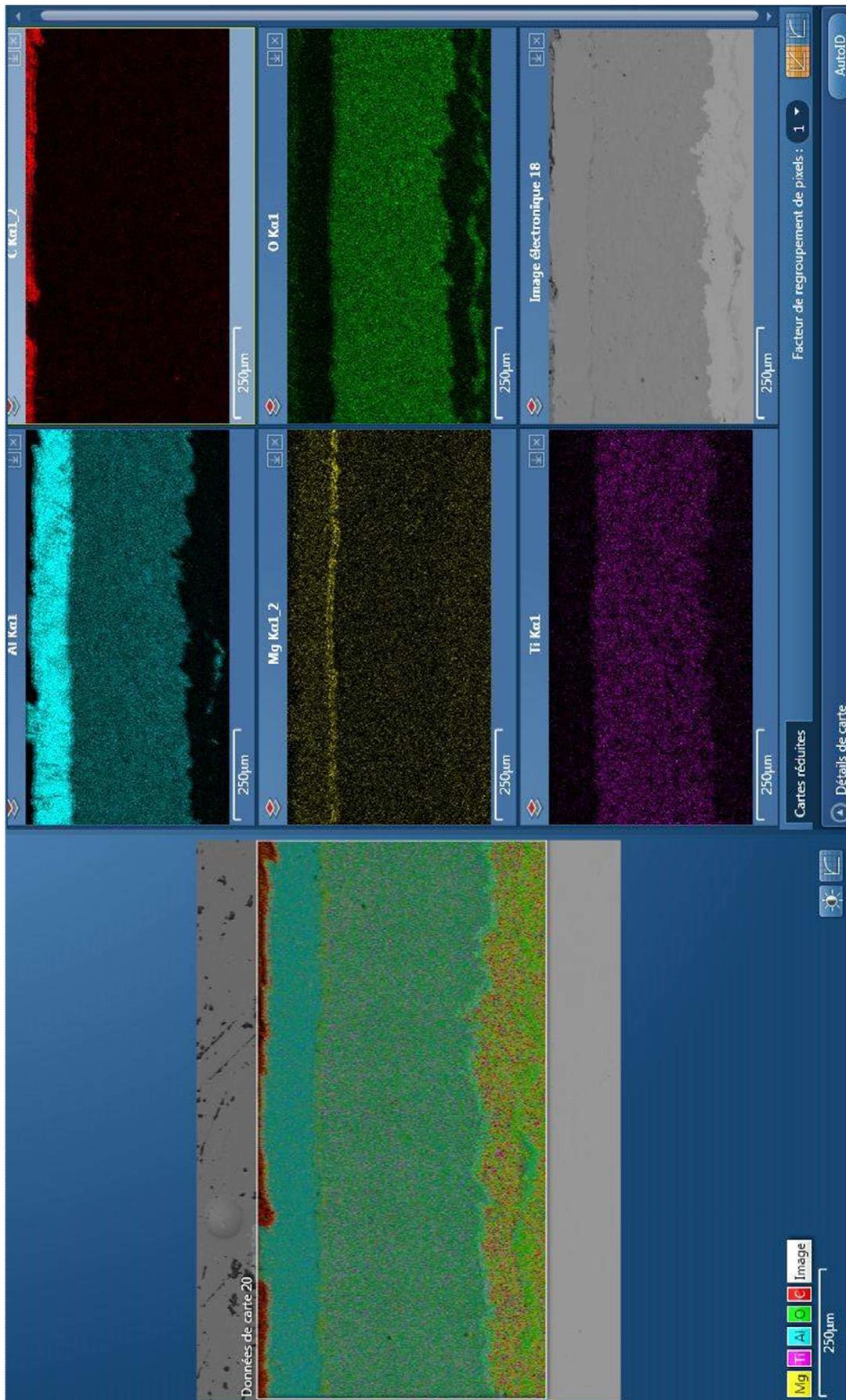
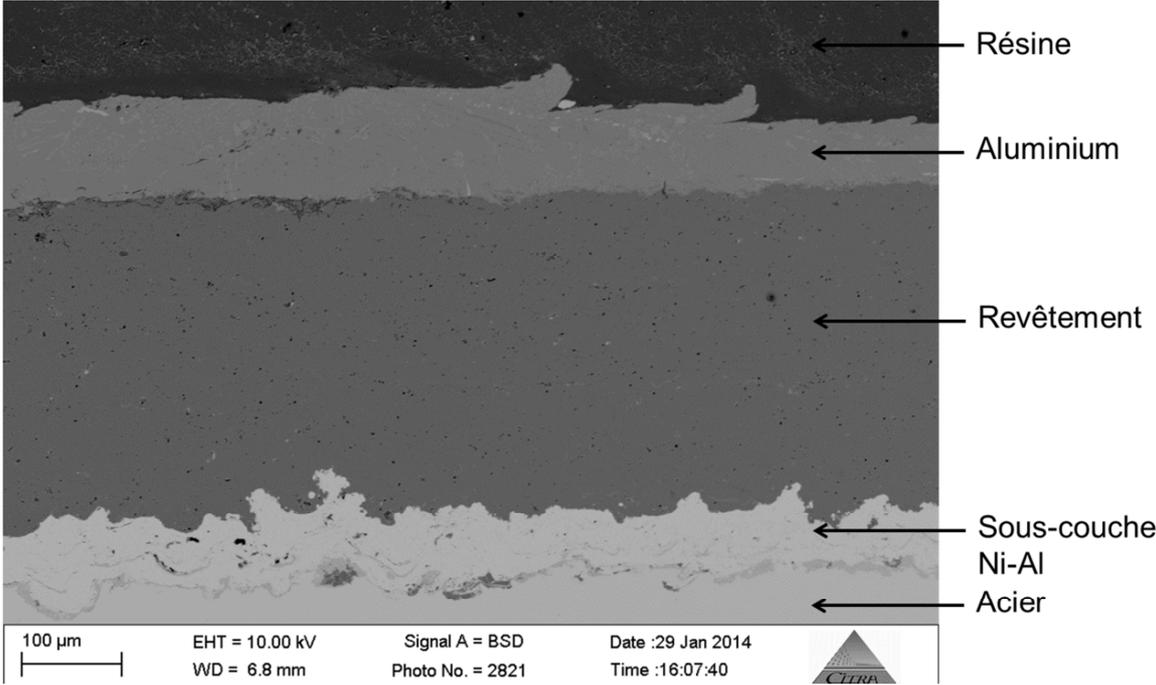
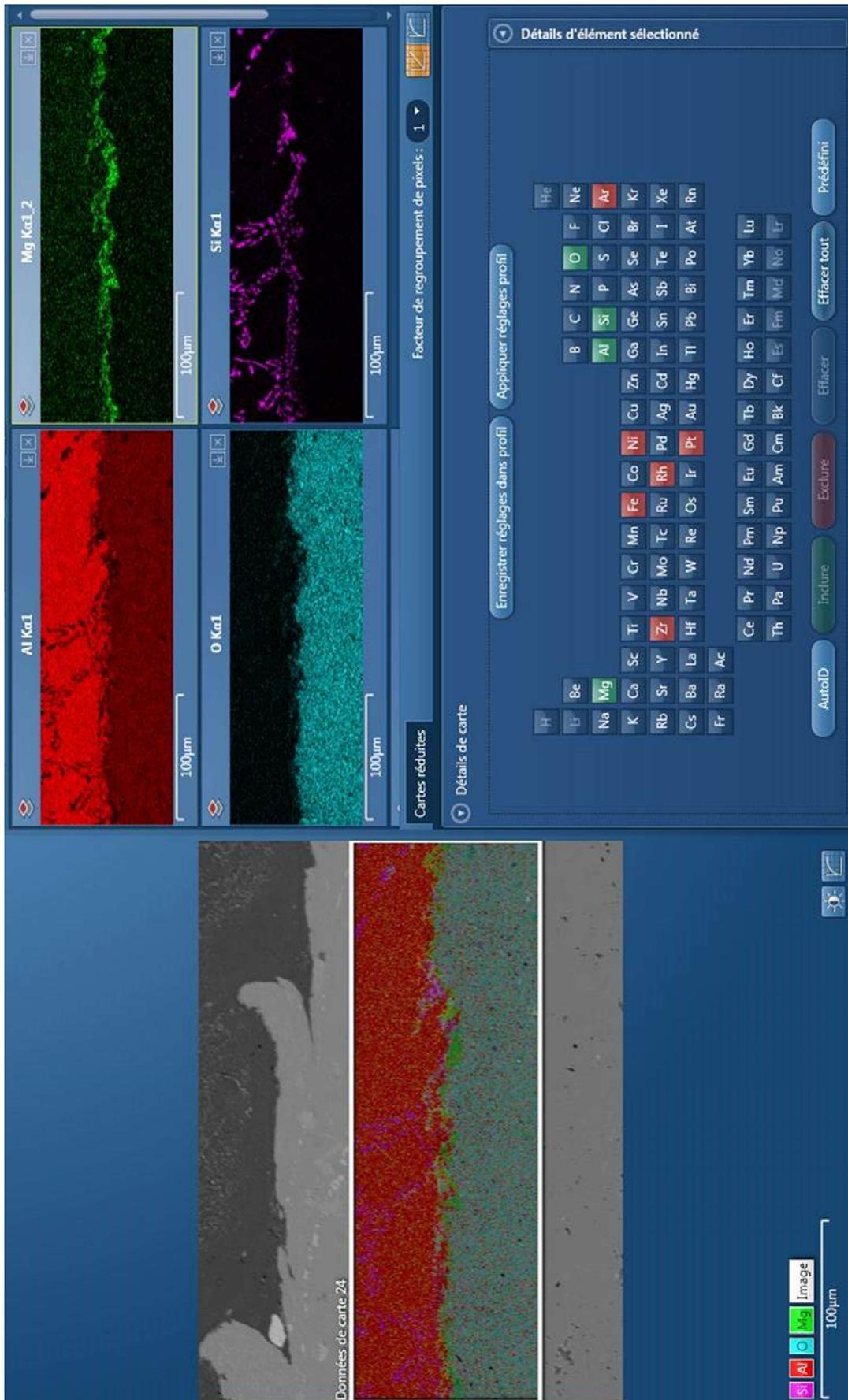


Figure 80 – Analyse EDS de la zone d'intérêt de la broche de titanate d'aluminium

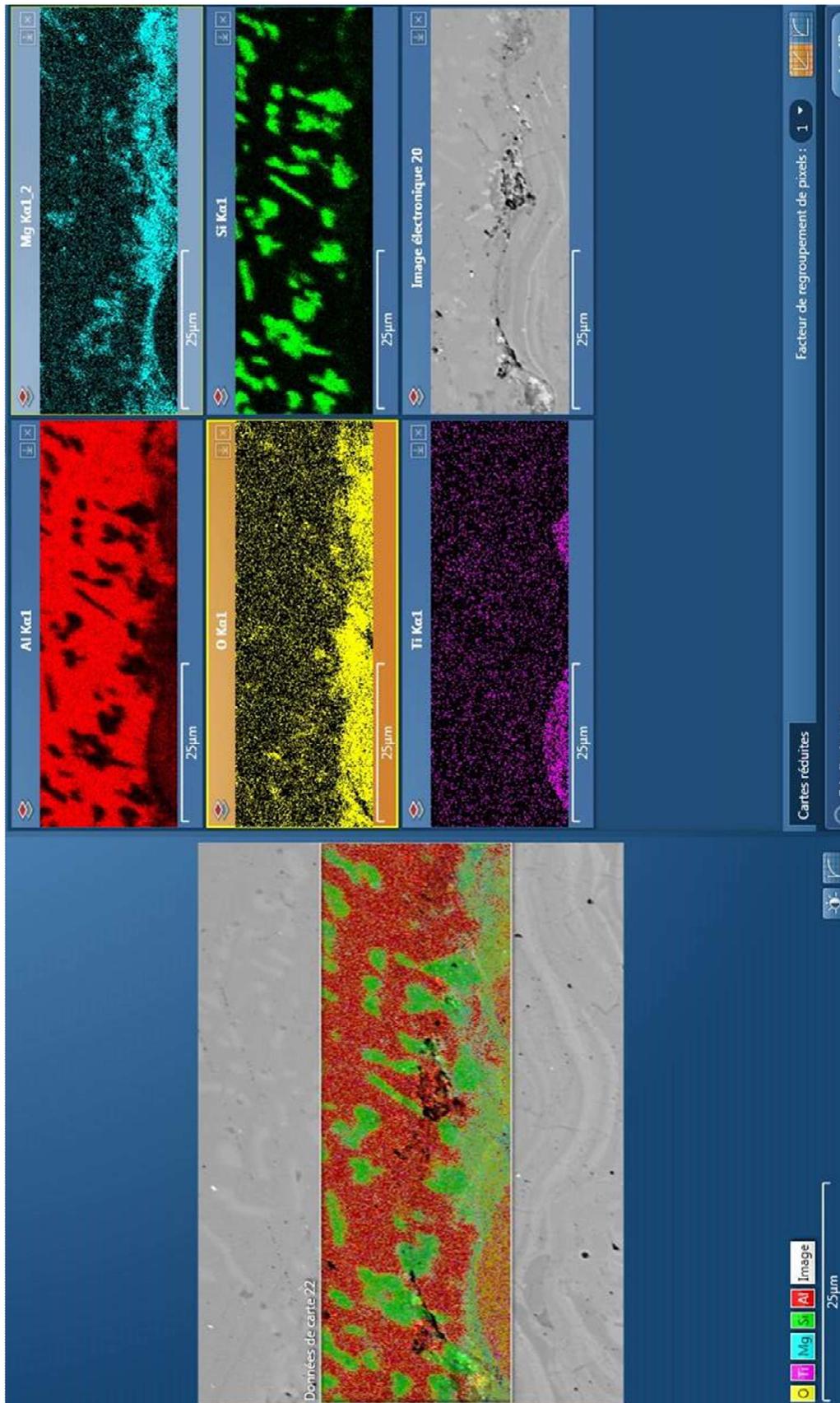


(a)

Figure 81 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés (a) et analyse EDS (b) d’une zone de la broche revêtue d’alumine

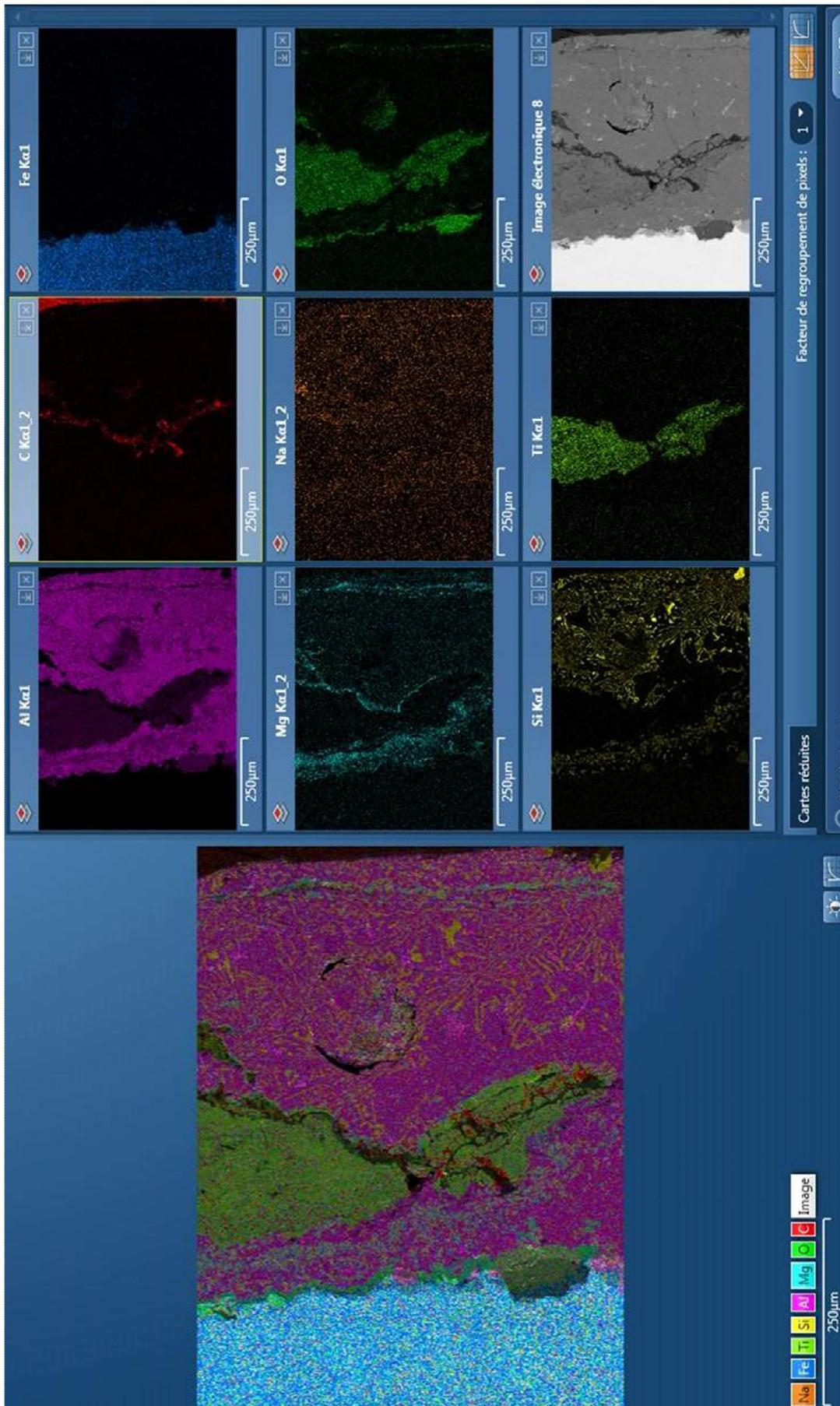


(b)



(a)

Figure 82 – Observation à plus fort grandissement d'une zone de contact aluminium-revêtement (a) et d'une zone où l'aluminium s'est infiltré sous le revêtement (b)



(b)

Les premiers essais en conditions réelles des revêtements plasma sont assez mitigés en ce qui concerne l'objectif de production, deux des trois revêtements testés n'étant pas plus performants, en termes de pièces produites avant maintenance, que les revêtements de poteyage. Cependant les résultats obtenus avec l'alumine sont prometteurs, même s'ils sont encore loin des objectifs fixés (revêtement permanent ou au moins d'une durée de vie de plusieurs fois celle des revêtements de poteyage). Les revêtements plasma ont en tout cas permis de protéger l'acier des moules et même si le coût de réfection d'un revêtement plasma est plus grand que celui d'un revêtement de poteyage, celui-ci est amorti par le non-remplacement du jeu de broches. De plus, la cause de l'arrêt de production a été identifiée, il s'agit de la formation d'une gangue d'aluminium sur les zones qui sont fortement sollicitées lors de l'opération de moulage. L'enrichissement en magnésium à l'interface entre l'aluminium et le revêtement semble l'un des principaux symptômes de ce collage, il pourrait être dû à une réaction chimique de formation de spinelle (ou d'alumine dans le cas des revêtements de spinelle, selon les prédictions de la thermodynamique). Afin de prouver la présence d'une telle phase, des caractérisations supplémentaires seraient nécessaires pour caractériser la nature cristallographique des phases en présence aux interfaces.

### **III. Développement et essais du moule test**

Si les essais menés en usine avec les broches B8 ont été très utiles et très intéressants, ils sont fortement conditionnés par les priorités de la production et ne peuvent être menés, ni au gré des avancées sur les revêtements produits par projection plasma, ni avec la flexibilité expérimentale souhaitée. Un moule-test a donc été conçu, permettant des essais de coulée. Il a été mis en place sur le site de Laigneville par Estelle Léger, Benoît Drieu, Hervé Plancke, Gérard Lesueur et Thomas De Vipart avec le concours de l'équipe du SPCTS. Ce moule a été instrumenté en thermocouples de manière à mesurer le flux de chaleur qui traverse le revêtement et la pièce. Seul le poteyage F34 a été étudié lors de ces essais.

#### **III.1. Description du dispositif**

La Figure 83 présente le schéma de principe du moule test. Il est divisé en deux parties séparables, les chapes dont l'ouverture/fermeture est actionnée par un vérin pneumatique. Une chape dite « chaude » est maintenue à 450 °C par des cartouches chauffantes, c'est la source de chaleur. L'autre chape dite « froide » est refroidie par deux circuits d'eau ayant un débit de 4 L/min. En régime permanent, le flux de chaleur est constant de la chape chaude vers la chape froide. Quatre thermocouples de type K ont été implantés selon la direction de propagation de ce flux.

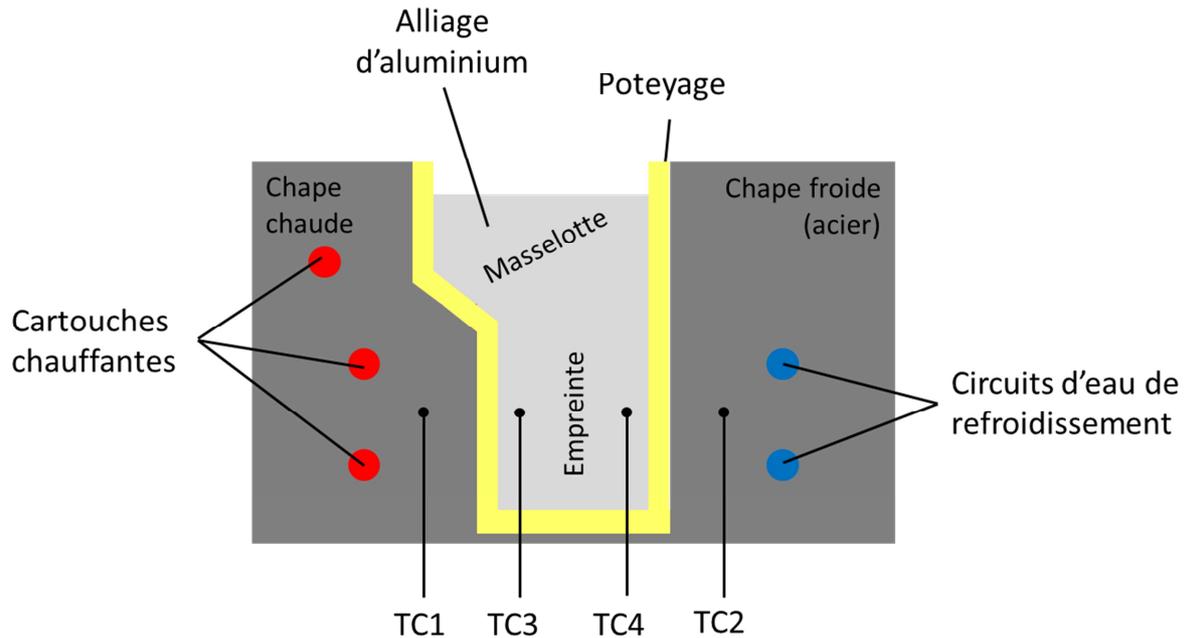


Figure 83 – Schéma de principe du moule test

Les valeurs de température mesurées seront appelées TC1, TC2, TC3 et TC4. Les thermocouples sont reliés à une console d'acquisition qui permet l'enregistrement des valeurs de température ; l'échantillonnage numérique a été fait toutes les 500 ms. Selon les expériences, des revêtements de poteyage F34 pourront être réalisés sur les faces intérieures des chapes. Leurs épaisseurs seront mesurées à l'aide d'un appareil utilisant le principe des courants de Foucault [89], l'épaisseur mesurée tiendra donc compte de la rugosité.

### III.2. Approche théorique et stratégie expérimentale

Le principe est le suivant : à l'équilibre thermique, le flux de chaleur  $\Phi$  traversant le moule par unité de surface est déduit (Équation 21) des mesures de températures TC3 et TC4, connaissant la distance  $e_{3-4}$  (15 mm) qui sépare les deux thermocouples et la conductivité thermique de l'alliage d'aluminium  $\lambda_{alu}$  (132,4 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour l'AS7U3 à 300 °C, donnée extraite des abaques de Pechiney). Trois expériences sont menées afin d'isoler la résistance thermique du poteyage parmi les contributions illustrées à la Figure 84 et déterminer par la suite sa conductivité thermique.

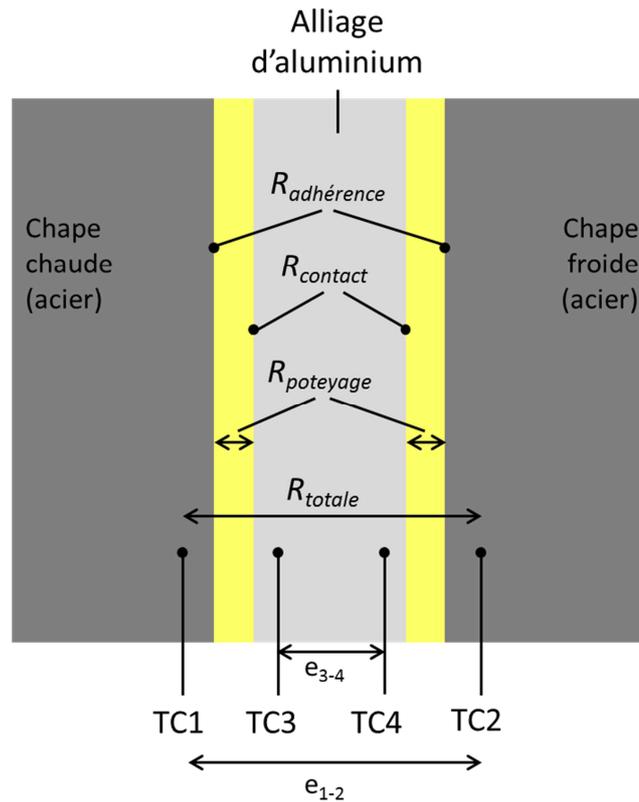


Figure 84 – Illustration des résistances thermiques présentes dans le moule test

$$\Phi = \frac{1}{R_{3-4}} \times (TC_3 - TC_4) \quad \text{avec } R_{3-4} = \frac{e_{3-4}}{\lambda_{alu}} \quad \text{Équation 21}$$

**Expérience 1 :** le moule est non-poteyé. La conservation du flux thermique  $\Phi$  entre les thermocouples 1 et 2 nous permet d'exprimer la résistance thermique totale  $R_{totale}$  entre 1 et 2 :

$$\Phi = \frac{1}{R_{totale}} \times (TC_1 - TC_2) = \frac{1}{R_{3-4}} \times (TC_3 - TC_4) \quad \text{Équation 22}$$

D'où :

$$R_{totale} = \frac{(TC_1 - TC_2) \times R_{3-4}}{TC_3 - TC_4} \quad \text{Équation 23}$$

**Expérience 2 :** le moule est poteyé. Soit  $e_1$  l'épaisseur de la couche de poteyage déposé sur chacune des faces. Nous appellerons résistance thermique totale due au poteyage,  $R_{totale\ poteyage}$ , la somme de la résistance thermique propre à la couche de poteyage ( $R_{poteyage}$ ), de la résistance thermique de contact entre l'acier et le poteyage ( $R_{adhérence}$ ) et de la résistance thermique de contact entre le poteyage et l'aluminium liquide ( $R_{contact}$ ).

$$R_{totale\ poteyage} = R_{poteyage} + R_{adhérence} + R_{contact} \quad \text{Équation 24}$$

Les valeurs de température mesurées lors de cette expérience 2 sont notées TC1', TC2', TC3' et TC4'. La différence de résistance thermique totale entre l'expérience 2 et l'expérience 1 nous permet d'écrire la résistance thermique totale du poteyage :

$$R_{totale\ poteyage} = R_{3-4} \times \left[ \frac{(TC_1' - TC_2')}{TC_3' - TC_4'} - \frac{(TC_1 - TC_2)}{TC_3 - TC_4} \right] \quad \text{Équation 25}$$

Soit  $R_{tp1}$  la valeur calculée à l'issue de cette expérience.

**Expérience 3 :** soit  $e_2$  l'épaisseur de poteyage déposé sur chacune de faces du moule lors de cette expérience, supérieure à  $e_1$ . La résistance totale du poteyage est également calculée à partir des nouvelles valeurs relevées TC1', TC2', TC3' et TC4'. Soit  $R_{tp2}$  sa valeur. En supposant  $R_{adhérence}$  et  $R_{contact}$  identiques lors des expériences 2 et 3 et que la conductivité du poteyage ne varie pas selon l'épaisseur de revêtement, il est possible d'écrire que la différence des résistances totales de poteyage est liée à la différence d'épaisseur du poteyage :

$$R_{tp2} - R_{tp1} = R_{poteyage1} - R_{poteyage2} = \frac{2e_2}{\lambda_{poteyage}} - \frac{2e_1}{\lambda_{poteyage}} = \frac{2(e_2 - e_1)}{\lambda_{poteyage}} \quad \text{Équation 26}$$

La conductivité thermique du poteyage a donc pour expression :

$$\lambda_{poteyage} = 2 \frac{(e_2 - e_1)}{R_{tp2} - R_{tp1}} \quad \text{Équation 27}$$

Le calcul de  $\lambda_{poteyage}$ , et celui de  $R_{poteyage}$  pour l'expérience 2 ou 3 permet via dans l'Équation 24 de déduire la somme des résistances de contact ( $R_{adhérence} + R_{contact}$ ) qui correspond normalement à l'ordonnée à l'origine de la courbe  $R_{totale\ poteyage}$  en fonction de l'épaisseur de revêtement.

Afin de simplifier la mise en œuvre de l'expérimentation et de s'assurer de conditions les plus reproductibles possibles (notamment en ce qui concerne la distance entre TC3 et TC4), la coulée d'aluminium n'a pas été faite pour ces trois premières expériences. Elle a été remplacée par un bloc d'aluminium (de 21,6 mm de large) coulé précédemment, dans lequel ont été insérés les thermocouples TC3 et TC4 écartés de 15 mm.

Ces expériences s'affranchissent de la lame d'air formée lors du refroidissement de l'aluminium liquide. Pour obtenir une estimation de son épaisseur en conditions réelles de coulée, il est nécessaire de réaliser une quatrième expérimentation dans les mêmes conditions que l'expérimentation 3. Un croisillon « en T » sera alors installé autour du moule dans lequel deux trous sont percés avec un espacement de 15 mm, ils permettent l'insertion des thermocouples aux endroits prévus lors du coulage de l'aluminium.

### III.3. Résultats des essais en moule-test

Ces résultats illustrent la démarche précédemment expliquée et nous permettront d'évaluer la conductivité thermique du poteyage pour mieux comprendre les résultats que nous obtiendrons lors de coulées.

#### Expérience 1

Le régime permanent est atteint après trois heures de mise en chauffe ; afin de s'affranchir des oscillations dues à la régulation, une moyenne des températures mesurées sur les 15 dernières minutes a été calculée. Les courbes des températures sont présentées à la Figure 85 et témoignent de la stabilisation de celles-ci au cours du temps. Les valeurs moyennes de températures retenues sont :

$$TC1 = 447,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TC2 = 112,9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TC3 = 202,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TC4 = 195,7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

La résistance thermique totale calculée selon l'Équation 23 est :

$$R_{\text{totale}} = 6,00 \times 10^{-3} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$$

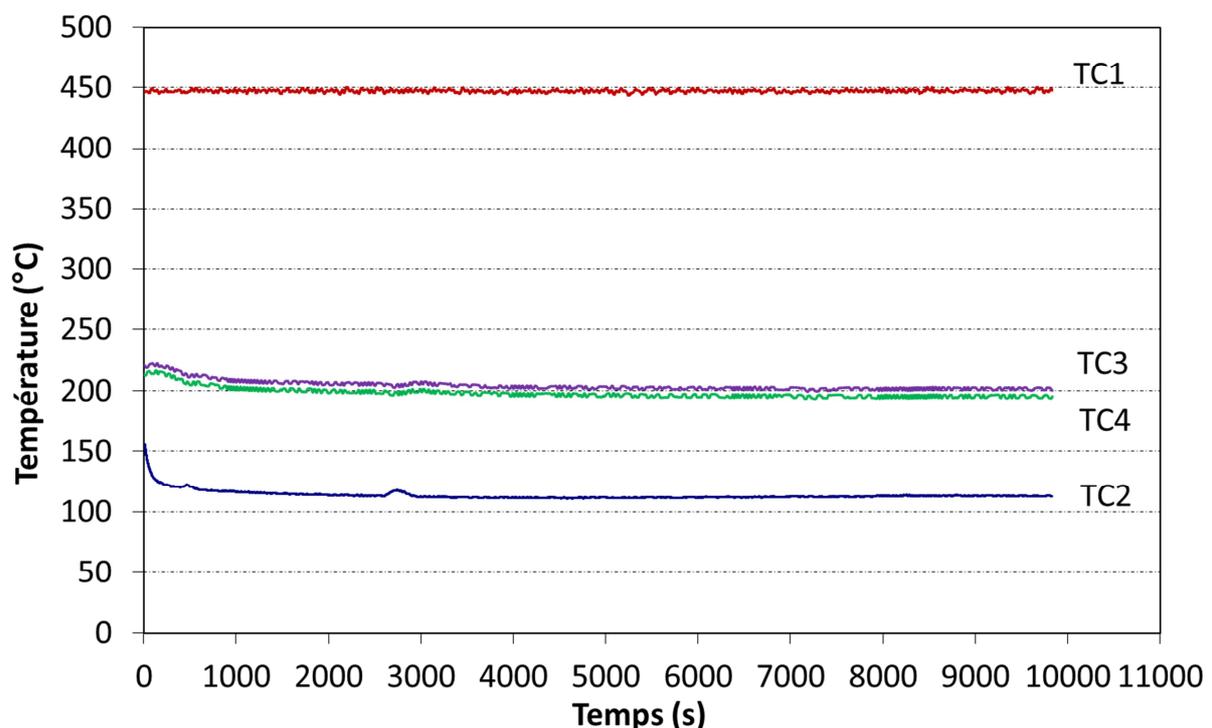


Figure 85 – Évolution en fonction du temps de la température mesurée par chaque thermocouple lors de l'expérience 1

**Expérience 2**

Pour la deuxième expérience, les faces du moule sont revêtues d'une couche de poteyage F34 d'épaisseur  $e_1 = 170 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ . Les courbes de température (Figure 86) ont permis de retenir les valeurs de températures moyennes suivantes :

$$TC1 = 447,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TC2 = 94,7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TC3 = 258,2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TC4 = 253,4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

La résistance totale est dans ce cas :

$$R_{totale} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$$

La résistance thermique apportée par le poteyage (Équation 25) est alors :

$$R_{tp1} = 2,31 \times 10^{-3} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$$

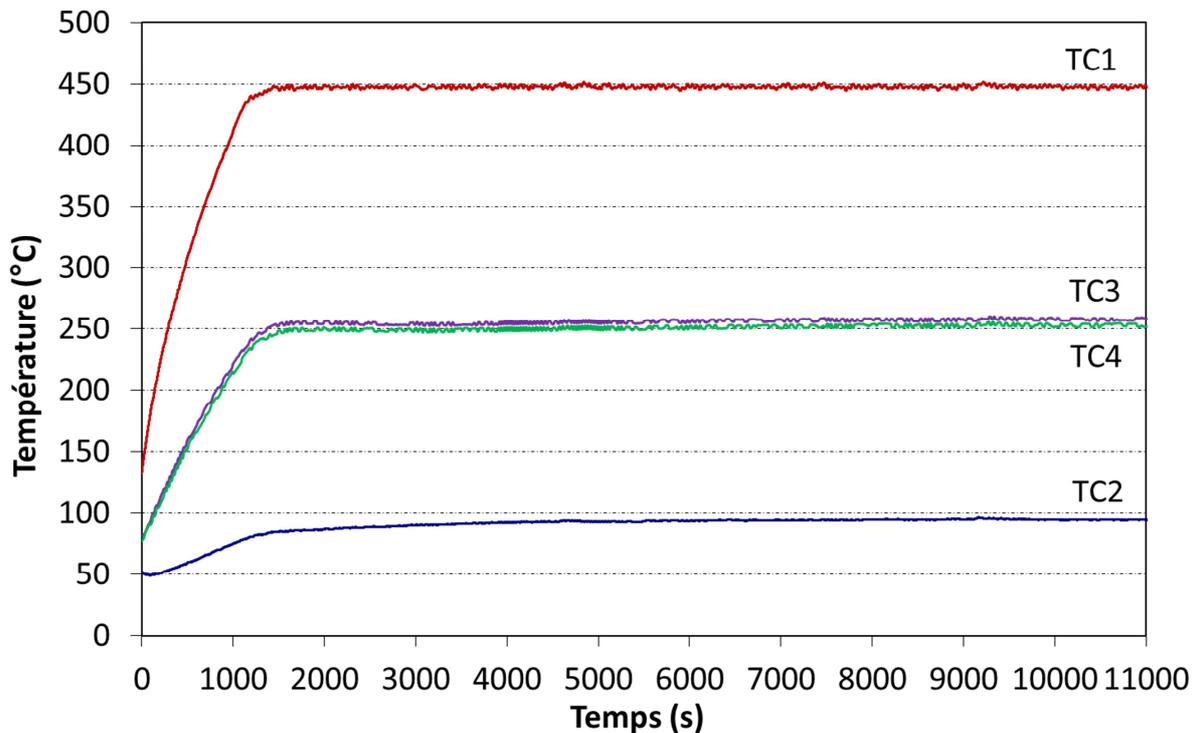


Figure 86 – Évolution en fonction du temps de la température mesurée par chaque thermocouple lors de l'expérience 2

**Expérience 3**

L'épaisseur de poteyage F34 est estimée à  $300 \mu\text{m}$  ( $\pm 40 \mu\text{m}$  côté chape chaude,  $\pm 20 \mu\text{m}$  côté chape froide). Les températures mesurées (Figure 87) permettent de retenir :

$$TC1 = 447,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TC2 = 93,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TC3 = 267,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TC4 = 262,7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Les calculs conduisent pour cette expérience à :

$$R_{totale} = 9,33 \times 10^{-3} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$$

et

$$R_{tp2} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$$

En faisant la différence entre les résistances thermiques totales de poteyage des expériences précédentes (2 et 3), l'Équation 27 permet d'en déduire la résistance thermique d'une épaisseur de poteyage de 260  $\mu\text{m}$  (600 - 340) et donc la conductivité thermique du poteyage F34 qui est :

$$\lambda_{poteyage} = 0,25 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

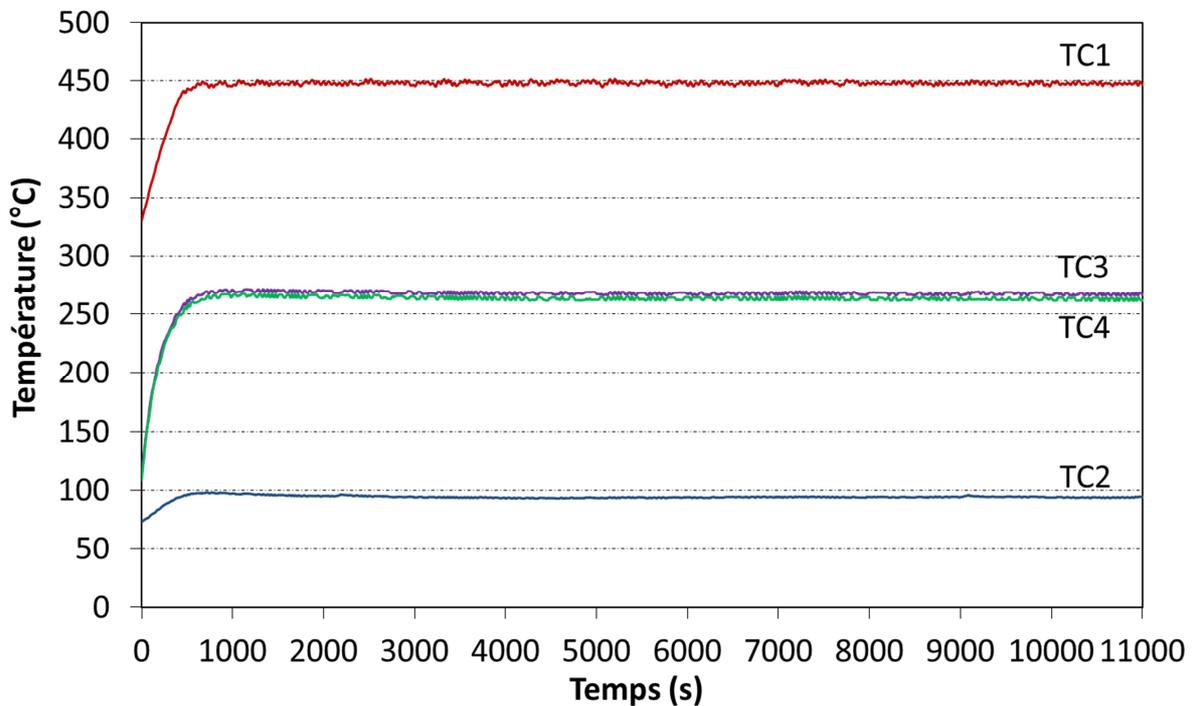


Figure 87 – Évolution en fonction du temps de la température mesurée par chaque thermocouple lors de l'expérience 3

Cette valeur correspond à la conductivité thermique du poteyage F34 à environ 250 °C. Nous avons vu dans le Chapitre IV que la résistance thermique d'un poteyage était constituée de deux contributions majeures : la résistance apportée par la couche en elle-même et la résistance apportée par la rugosité. Comme les épaisseurs de ces deux composantes du poteyage varient en même temps, il n'est pas possible d'isoler la contribution de l'une des deux lors de cette expérience. Ce résultat est donc équivalent à la première expérience effectuée en fluxmétrie sur le F34 (§ III.1 du Chapitre IV) avec un

résultat très proche ( $0,22 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  en fluxmétrie mais à  $25 \text{ °C}$  environ). Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 20.

Tableau 20 – Récapitulatif des valeurs mesurées et calculées lors des expériences 1, 2 et 3 avec le moule-test pour le poteyage F34

	Sans poteyage	$e_1 = 170 \text{ }\mu\text{m}$	$e_2 = 300 \text{ }\mu\text{m}$
$\Delta T_{3-4} (\text{°C})$	6,3	4,8	4,3
Flux surfacique ( $\text{W.m}^{-2}$ )	55 802	42 510	37 913
$\Delta T_{1-2} (\text{°C})$	334,6	353,1	353,8
$R_{totale} (\times 10^{-3} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1})$	6	8,31	9,33
$R_{totale \text{ poteyage}} (\times 10^{-3} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1})$	0	2,31	3,33
$\lambda_{poteyage} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	/	0,25 (à env. $250 \text{ °C}$ )	
$\lambda_{poteyage \text{ par fluxmétrie}} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	/	0,22 (à $25 \text{ °C}$ )	

Si la résistance d'adhérence peut être négligée (§ III.1 du Chapitre II) et si la résistance de contact dans le cas des poteyages correspond finalement à l'effet de la rugosité, au vu de la précision des mesures, l'interprétation des résultats n'a pas été poursuivie, le fluxmètre semblant être un outil équivalent et plus fiable.

#### III.4. Résultats des coulées d'alliage d'aluminium

Si des mesures ont pu être faites avec le moule-test ou en laboratoire (fluxmètre) sur la résistance thermique apportée par le poteyage, son influence réelle sur le refroidissement du moule et la solidification de l'aluminium, et donc sur les propriétés de la pièce finale n'avait pas encore été évaluée. Les essais développés dans ce paragraphe s'intéressent au comportement thermique du moule-test lors de coulées d'aluminium en l'absence de poteyage et pour des épaisseurs de poteyage F34 de 60, 200 et 360  $\mu\text{m}$  (pour chaque chape).

La Figure 88 présente les températures mesurées par les thermocouples 3 et 4 (respectivement TC3 et TC4) en fonction du temps pour les différentes épaisseurs de poteyage. La coulée de l'aluminium est caractérisée par l'élévation brutale de température. Pour toutes les courbes, le refroidissement de l'alliage liquide donne lieu à une chute rapide de la température, puis à une décroissance plus lente (plus ou moins marquée) qui correspond au début de la solidification (germination et croissance) des dendrites d'aluminium (cf. Figure 5). La solidification de l'eutectique (Al-Si, dernière phase à se solidifier) engendre un palier de température (vers  $580 \text{ °C}$ ); celle-ci diminue ensuite

progressivement lors du refroidissement de la pièce solidifiée. La température de ce palier eutectique augmente légèrement lorsque la vitesse de refroidissement diminue.

L'écart entre les courbes, correspondant à des épaisseurs de poteyage différentes, est marqué, à la fois sur la Figure 88 pendant le refroidissement et à la fois sur la Figure 89 lorsque la température est stabilisée. Il est clair que l'augmentation d'épaisseur du poteyage a deux effets majeurs : il ralentit la vitesse de solidification (pente plus douce avant le palier eutectique et palier eutectique plus long) et crée une diminution significative de la température du côté de la chape froide (Figure 89), que ce soit la température maximale (270 °C à 120 °C maximum sans poteyage ou avec 360 µm) ou la température stabilisée (respectivement de 85 °C à 64 °C).

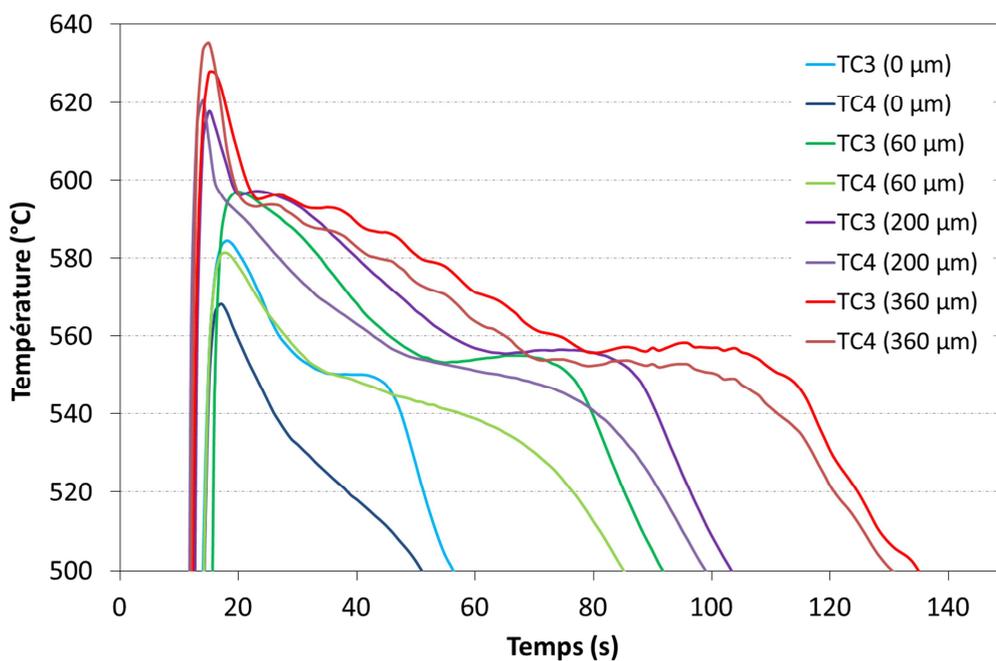


Figure 88 – Évolution des températures mesurées par TC3 et TC4 lors des coulées d'aluminium pour 4 épaisseurs différentes de revêtement de poteyage F34

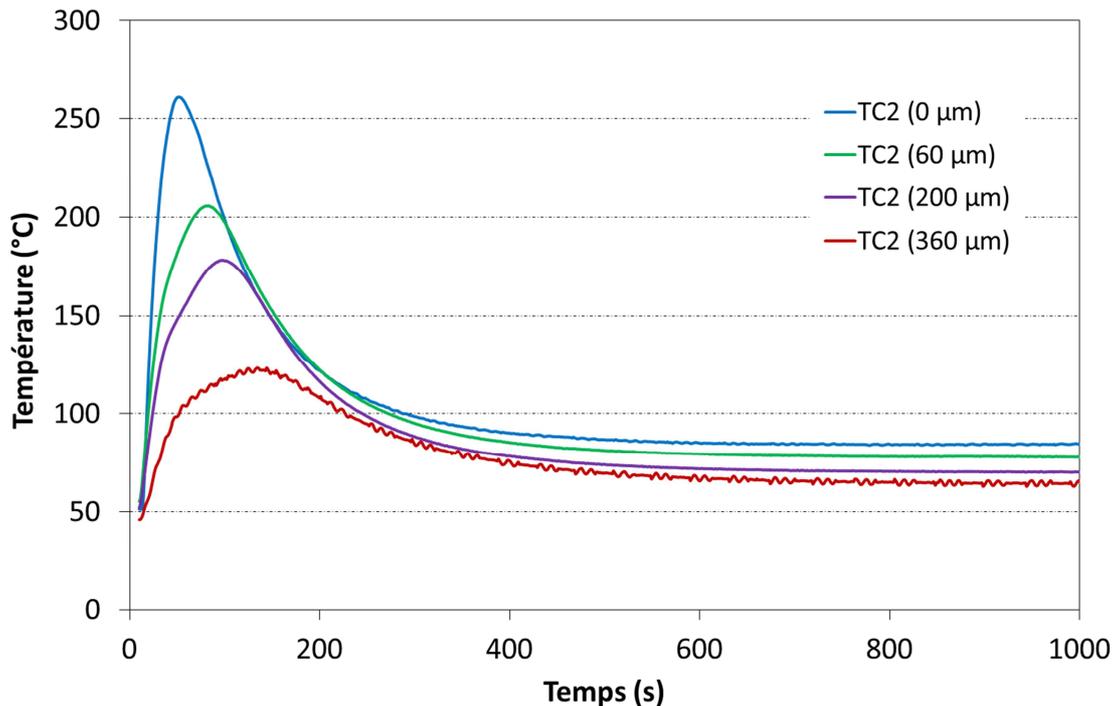


Figure 89 – Évolution des températures mesurées par TC2 lors des coulées d'aluminium pour 4 épaisseurs différentes de revêtement de poteyage F34

Le ralentissement du refroidissement de la pièce est d'une très grande importance, puisqu'il va modifier les propriétés mécaniques de celle-ci. L'écart de température visible côté chape froide est également caractéristique de l'un des rôles du poteyage qui est la protection thermique de l'acier du moule pour diminuer sa fatigue thermique.

Il est très intéressant de noter que les 60 µm de poteyage ont pour certains aspects (durée nécessaire pour dépasser le palier eutectique par exemple) au moins autant d'influence que de passer de 60 à 200 µm (Figure 88). En effet, comme nous avons pu le voir précédemment (Chapitre IV), la rugosité est une contributrice majeure au caractère isolant du revêtement de poteyage. Ceci tend à prouver que nos expérimentations en laboratoire sont validées en conditions réelles. Ces essais ont montré que la lame d'air pourrait avoir une influence thermique importante qui ne semble toutefois pas supplanter celle des poteyages puisqu'une différence notable est observée en fonction de l'épaisseur du revêtement.

Cependant, il sera maintenant nécessaire de répéter ces expérimentations un nombre de fois suffisant pour s'assurer du caractère reproductible de ces expériences, analyser les résultats obtenus et quantifier l'influence de la lame d'air. Compte tenu de l'inertie thermique importante de ce type de moule et de la longueur des essais, les analyses n'ont pas encore pu être finalisées.

### III.5. Influence de l'épaisseur du poteyage sur le SDAS

Afin de mesurer et de vérifier indirectement l'impact du revêtement de poteyage sur les propriétés mécaniques des pièces, nous nous sommes aidés des mesures de SDAS. En effet, comme expliqué dans le Chapitre I, une diminution du SDAS est liée à des propriétés mécaniques plus élevées. Des mesures ont été réalisées en trois points dans les deux tranches de la pièce moulée (A et B, Figure 90), dans une zone proche de la chape froide, dans une zone proche de la chape chaude et au milieu (carrés noirs).

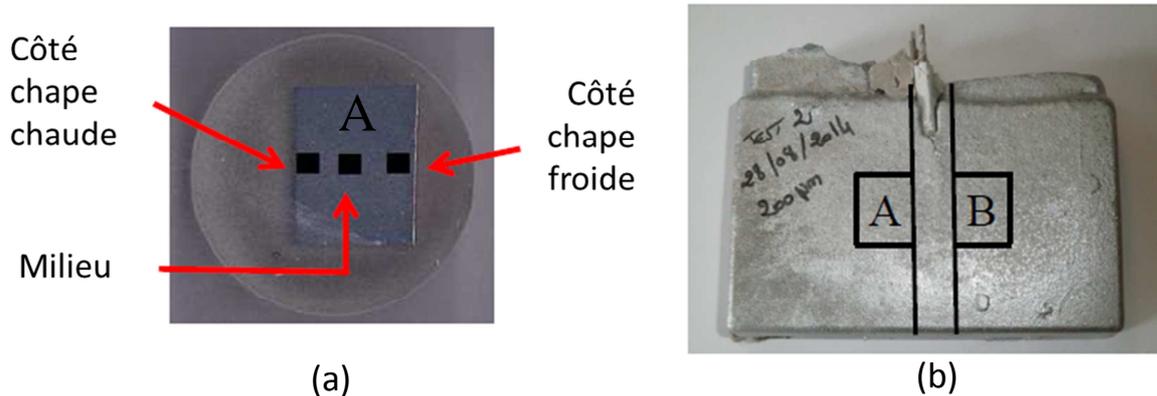


Figure 90 – Zones de mesure du SDAS : a) vue en coupe de la pièce moulée, b) vue de face

Les mesures présentées Tableau 21 confirment l'influence du revêtement sur la vitesse de formation des dendrites d'aluminium. Lorsque l'épaisseur de revêtement augmente, le SDAS augmente également (le refroidissement ralentit). Cela confirme également le fait que remplacer les revêtements de poteyage par un revêtement plus conducteur ne sera pas néfaste en ce qui concerne le SDAS. Les problèmes que pourront poser des revêtements moins isolants seront plus complexes et concerneront le bon remplissage de l'empreinte du moule. En effet, il faut que l'aluminium reste liquide dans les descentes de coulée jusqu'à ce que l'empreinte soit totalement remplie.

Tableau 21 – SDAS pour les différentes zones mesurées en fonction de l'épaisseur du revêtement

	0 $\mu\text{m}$		60 $\mu\text{m}$		200 $\mu\text{m}$		360 $\mu\text{m}$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Côté chape chaude	21,1	20,6	24,5	25,0	25,8	24,8	33,1	34,2
Milieu	19,4	21,0	24,3	25,1	25,6	24,1	33,5	32,0
Coté chape froide	16,8	17,4	22,5	23,3	23,8	23,1	30,9	27,9
Moyenne par épaisseur	19,4		24,1		24,5		31,9	

## IV. Conclusion

Cette partie de l'étude nous a permis de développer de nouveaux outils. Ils permettront de qualifier plus rapidement et plus efficacement les nouveaux revêtements par rapport aux revêtements de poteyage existants. Ainsi, un test d'usure et un test de corrosion sont

désormais fonctionnels et commencent à être déployés sur les revêtements produits par projection plasma.

En parallèle, des premiers essais en conditions réelles, sur des broches de porte-fusées, nous ont permis de tester les premiers revêtements sélectionnés. Il s'est avéré que le titanate d'aluminium et la mullite tiennent mal face à la corrosion de l'aluminium qui est, dans le cas de la mullite, aggravée par des infiltrations dans la microporosité du revêtement. L'alumine et le spinelle semble mieux convenir sans que leur durée d'utilisation puisse dépasser grandement celle des poteyages. Le principal phénomène problématique mis en évidence est le « collage » d'aluminium solidifié sur les broches. S'il semble être d'origine chimique, des observations pointues comme de l'EBSD (Electron Backscatter Diffraction) seraient nécessaires pour le prouver avec certitude. La thermodynamique (cf. p. 59) semble toutefois avoir prédit la réactivité des matériaux testés.

Les caractérisations thermiques effectuées en laboratoire ont été complétées par des essais semi-réels dans un moule test instrumenté qui a été conçu lors de ce projet. Si les premiers essais confirment ce que les mesures de fluxmétrie et de diffusivité thermique ont pu quantifier, de nombreux essais sont encore nécessaires pour compléter nos connaissances, notamment en ce qui concerne la quantification de la résistance thermique induite par la lame d'air créée lors de la solidification de l'aluminium. Ce moule-test est également utilisable pour tester de nouveaux revêtements en s'affranchissant des contraintes de production. Des modifications sont envisagées afin de permettre de se rapprocher des conditions réelles et de mieux comprendre l'effet cumulé de l'accroche chimique et de l'usure due au démoulage.







# Conclusions et perspectives

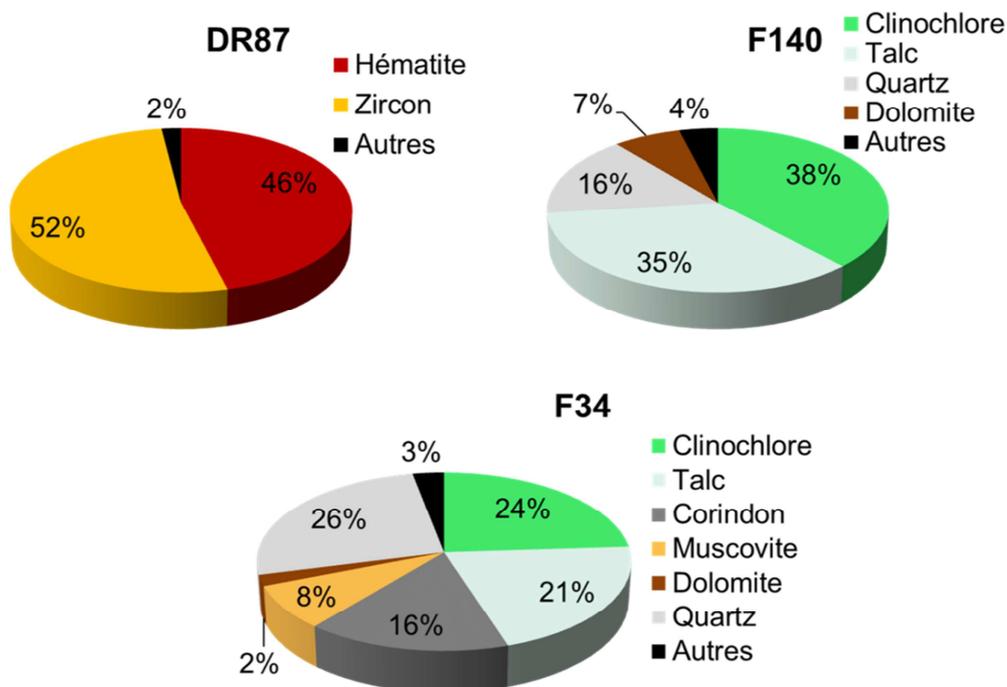


## Conclusions et perspectives

### Conclusions

Au départ de ce travail de thèse, la nature des poteyages utilisés par la société Montupet ainsi que leurs propriétés thermiques étaient mal connues et représentaient la première problématique à traiter. En parallèle, dans une perspective de rupture technologique, une voie de remplacement par des dépôts réalisés par projection thermique devait être évaluée et les propriétés des dépôts obtenus comparées à celles des poteyages classiquement utilisés.

À l'issue de cette étude, la caractérisation et la compréhension générale du comportement et du rôle des suspensions de poteyage ont été menées à bien. Le silicate de sodium a été identifié comme liant et les phases composant les charges céramiques ont pu être quantifiées comme indiqué ci-dessous (rappel de la Figure 43).



Le rôle de chaque poteyage a pu être ainsi mieux compris, de par les propriétés qu'ont certains éléments (lubrification pour le talc, marquage coloré pour l'hématite, dureté et rugosité accrue pour les gros grains de corindon). Le DR87 ne semble ainsi pas avoir de propriétés d'adhérence accrues. Le F34 et le F140 sont assez semblables, la seule différence étant la présence de muscovite, de corindon et de quartz (déjà présent dans le F140 mais en plus faible quantité). D'autant plus que, dans un deuxième temps, le comportement des suspensions lors de la pulvérisation a montré que le corindon constitue les grains les plus gros et n'est pas intégralement projeté. Les jets de poteyage en sortie de buse de pulvérisation ont été caractérisés par ombroscopie, les expériences menées n'ont pas permis

de visualiser d'éventuelles disparités granulométriques dans la taille des objets générés (grains et gouttelettes) entre le F34 et le F140.

Il est apparu également nécessaire de caractériser les propriétés thermiques des revêtements de poteyages afin dans un premier temps d'alimenter les bases de données Montupet pour la simulation et dans un second temps de comparer ces valeurs entre elles et avec celles de nouveaux revêtements produits. Ainsi, après avoir obtenus des échantillons revêtus par projection thermique d'alumine, de mullite, de titanate d'aluminium et de spinelle, les valeurs de diffusivité ont été mesurées par flash-lampe pour ceux-ci et pour les revêtements de poteyages F34 et F140, de 25 à 300 °C. Les échantillons de DR87 se sont avérés trop fins pour que les résultats obtenus soient exploitables, cependant, à l'aide de premières mesures sur des massifs de poteyage brut, des valeurs de diffusivité thermique ont pu être extrapolées pour ce type de revêtement. La conductivité thermique de ces matériaux a ensuite été calculée. Les valeurs résumées Tableau 22 sont représentées graphiquement Figure 65 et Figure 68.

Tableau 22 – Récapitulatif des valeurs de diffusivité et de conductivité thermiques mesurées

T (°C)	Titanate «poreux»		Titanate «dense»		Mullite		Alumine	
	Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
25	0,60	1,34	0,67	1,57	0,60	1,65	1,52	4,60
50	0,57	1,36	0,64	1,60	0,59	1,68	1,40	4,61
100	0,53	1,38	0,59	1,62	0,54	1,66	1,22	4,45
150	0,50	1,39	0,56	1,62	0,52	1,64	1,10	4,30
200	0,48	1,38	0,54	1,62	0,50	1,64	1,02	4,15
250	0,47	1,38	0,52	1,62	0,49	1,63	0,95	4,01
300	0,46	1,40	0,51	1,62	0,49	1,66	0,92	3,96
T (°C)	Spinelle		DR87 estimé		F34		F140	
	Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
25	1,41	3,54	0,46	0,46	0,65	0,86	0,67	0,64
50	1,31	3,49	0,38	0,40	0,63	0,88	0,64	0,64
100	1,16	3,37	0,31	0,35	0,58	0,88	0,58	0,63
150	1,07	3,26	0,28	0,34	0,55	0,89	0,55	0,63
200	0,99	3,16	0,27	0,33	0,52	0,88	0,52	0,62
250	0,94	3,10	0,25	0,33	0,50	0,87	0,50	0,62
300	0,91	3,09	0,24	0,33	0,48	0,88	0,48	0,62

La méthode flash-lampe ne permettant pas de mesurer l'influence de la rugosité, un montage de fluxmétrie a été utilisé. Il a ainsi été mesuré directement des conductivités thermiques globales. Pour le F140, en utilisant de la pâte thermique, la conductivité thermique du revêtement sans considérer la rugosité a été mesurée et des valeurs similaires à celles mesurées par la méthode flash-lampe ont été retrouvées. Cela nous a permis d'isoler

les différentes contributions de résistance thermiques puis de calculer la résistance thermique apportée par un revêtement de F140 lors du moulage. Ces caractérisations thermiques ont également permis de montrer que pour un recuit de 200 °C ou 500 °C, les revêtements de F34 conservaient la même conductivité. En diminuant la porosité des revêtements de titanate d'aluminium, il a également pu être mis en évidence que la conductivité de ceux-ci diminuait.

En parallèle de cet aspect thermique, des essais en conditions réelles et semi-réelles ont été mis en place pour tester la résistance globale des revêtements développés et pour les comparer à ceux de poteyage. Un banc d'essai de corrosion par l'alliage d'aluminium a été mis en place à Laigneville ainsi qu'un montage d'essai d'usure. Les premières évaluations et comparaisons des revêtements sont actuellement en cours.

Dans le même temps, des essais en conditions réelles ont été effectués à Châteauroux sur des broches revêtues par projection APS. Ces premiers résultats ont montré que la cause de l'arrêt de la production pour de tels revêtements est un important collage d'aluminium au contact du revêtement. Il semble que ce soit dû à la réactivité chimique entre l'alliage d'aluminium et la céramique. La thermodynamique a prédit la hiérarchie observée quant à la rapidité de collage : le titanate d'aluminium et la mullite résistent moins bien que le spinelle et l'alumine. Des observations MEB et EDS laissent également penser à la formation d'une phase spinelle à l'interface dans le cas de l'alumine et du titanate d'aluminium. Afin de confirmer cette réactivité chimique, des observations du réseau cristallin à l'interface seraient nécessaires.

De plus, pour observer le comportement des revêtements lors de coulées en conditions expérimentales et sans les aléas de la production, un moule-test instrumenté en thermocouple a été mis en place. Il a permis des mesures semblables à celles effectuées avec le fluxmètre, en retrouvant des valeurs proches. Ce moule devrait permettre d'investiguer un peu plus en détail la formation de la lame d'air mais les expérimentations sont encore en cours à l'heure actuelle. Il permettra également de tester l'usure des revêtements choisis dans des conditions proches de la réalité industrielle.

### ***Perspectives***

Si les rôles des différents poteyages et de leurs compositions sont maintenant bien connus, il subsiste quelques interrogations sur le comportement du silicate de sodium et notamment au sein du DR87, des essais en marge du travail présenté ont montré des transformations récurrentes du silicate aux alentours des 120 °C et une possible réactivité du DR87 avec certains types d'acier, des analyses plus poussées de l'interface acier-DR87 seraient nécessaires à la pleine compréhension de ce produit.

Des mesures de diffusivité thermique par flash-lampe sur des revêtements épais de DR87, ainsi que des mesures de fluxmétrie sur le F34 et le DR87 en utilisant la pâte thermique pourraient nous permettre de compléter et confirmer nos données. Cela pourrait également permettre d'affiner la manière dont la rugosité doit être considérée et de la relier aux valeurs Rz mesurées. Cependant, au vu de la complexité de surface des revêtements de poteyage, et du protocole de mesure employé pour caractériser la diffusivité thermique, l'analyse des images microscopie pourrait sans doute permettre d'obtenir des informations plus précises sur l'épaisseur de la couche d'air équivalente développée par la rugosité, cette technique serait à développer.

Les essais très concrets réalisés dans l'usine de Châteauroux ont permis d'identifier l'importance de l'aspect réactivité chimique. Des analyses EBSD pourraient permettre de connaître la nature des phases formées à l'interface revêtement céramique-alliage fondu. Les deux grandes exigences identifiées pour le développement de nouveaux revêtements sont la résistance chimique à l'alliage d'aluminium et des propriétés thermiques proches de celles des revêtements de poteyage. Afin d'arriver à des propriétés thermiques équivalentes à ceux-ci, des revêtements poreux devront être développés. Cependant, un revêtement poreux sera nécessairement plus sensible aux infiltrations, à la corrosion et donc à ce collage d'aluminium si néfaste. Les futurs revêtements développés devront ainsi certainement être des multicouches afin de satisfaire à toutes les exigences de la fonderie d'aluminium.

Pour remédier à l'instabilité de la suspension de poteyage conduisant à une sédimentation quasi instantanée surtout lorsque que le corindon est ajouté à forte granulométrie il faudrait probablement jouer sur deux axes : la réduction de la granulométrie et l'ajout de dispersant et/ou de stabilisant. Cependant il faudra ne pas trop modifier les propriétés thermiques et la rugosité de surface de ces nouvelles nuances.

Pour la pulvérisation du poteyage une attention plus importante à la rhéologie (viscosité et comportement) du produit devrait être probablement menée en lien avec la qualification par ombroscopie pour une pulvérisation et une qualité de dépôt plus grande et répétable.

Les dépôts par projection thermique de poudre d'oxyde ont montré un certain intérêt bien que l'interaction avec le métal en fusion semble significative. L'utilisation de borures ou de nitrures serait probablement une voie d'amélioration. Cependant la nécessité de projeter à l'air libre pour une raison de limitation du coût d'opération sur un secteur concurrentiel tel que l'automobile, nécessitera l'évaluation de la dégradation par oxydation de la poudre et de la conséquence que cela aura sur la réactivité du dépôt oxydé vis-à-vis de l'alliage d'aluminium liquide.





# Références bibliographiques

---



## Références bibliographique

- [1] Dour G, Broucaret S, Oudin A, Michrafy A, Rezaï-Aria F. Rôle du poteyage et de la température initiale du moule sur les sollicitations thermomécaniques des moules permanents de fonderie. *Matériaux et techniques*, vol. 88, EDP Sciences; 2000, p. 45–50.
- [2] Mitterer C, Holler F, Üstel F, Heim D. Application of hard coatings in aluminium die casting – soldering, erosion and thermal fatigue behaviour. *Surface and Coatings Technology* 2000;125:233–9.
- [3] Hamasaiid A, Dargusch MS, Davidson CJ, Tovar S, Loulou T, Rezaï-Aria F, et al. Effect of Mold Coating Materials and Thickness on Heat Transfer in Permanent Mold Casting of Aluminum Alloys. *Metall and Mat Trans A* 2007;38:1303–16.
- [4] Pavlović-Krstić J, Bähr R, Krstić G, Putić S. The effect of mould temperature and cooling conditions on the size of secondary dendrite arm spacing in Al-7Si-3Cu alloy. *Metalurgija* 2009;15:106–13.
- [5] Barlas B. Etude du comportement et de l'endommagement en fatigue d'alliages d'aluminium de fonderie. Thèse. Ecole des mines de Paris, 2004.
- [6] Bernard D. Poteyage permanent mis en oeuvre par des procédés de projection thermique et ESD pour fonderies d'alliages d'aluminium. Rapport interne TCPP/CM2T; 2009.
- [7] Garat M. Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie. *Techniques de L'ingénieur Métaux et Alliages, Matériaux Magnétiques et Multimatériaux* 2015;base documentaire : TIB357DUO.
- [8] Jacob S, Perrier J-J. Moulage des alliages d'aluminium Généralités. Moules destructibles. *Techniques de l'ingénieur Fonderies et moulages des alliages* 2004;base documentaire : TIB479DUO.
- [9] Jacob S, Perrier J-J. Moulage des alliages d'aluminium Moules permanents. *Techniques de l'ingénieur Fonderies et moulages des alliages* 2004;base documentaire : TIB479DUO.
- [10] Lenoir E, Azemar P, Kopniaeff J. Moule de fonderie et son procédé de réalisation. N° de brevet : EP 0 670 190 A1, 1995.
- [11] Foseco. Dycote Manual, Document du fournisseur 2014.
- [12] Bastille D, Masounave J. Poteyage. Rapport interne de Montupet Ltée; 2003.
- [13] Ashford RD. *Ashford's Dictionary of industrial chemicals*. Saltash: Wavelength; 2011.

- [14] Helmont JB van. Ioannis Baptistae Van Helmont ... Opuscula medica inaudita: I. De lithiasi, II. De febribus, III. De humoribus galeni, IV. De peste. 1644.
- [15] Mc Donald M, LaRosa Thompson J. Sodium silicate a Binder for the 21st century, National Silicates, 2002.
- [16] Vail JG. Soluble silicates their properties and uses. New York: Reinhold; 1952.
- [17] Quesneville G. Le Moniteur scientifique de Quesneville. Chez M. le Dr. G. Quesneville.; 1857.
- [18] Michael RY, Robert RD. Heat Insulators for Use in the Casting of Molten Metal. GB1281684 (A), 1972.
- [19] Juma K. Coating compositions for articles of graphite-alumina refractory material. US5840433 (A), 1998.
- [20] Recherche et Développent Montupet. Caractérisation des poteyages. Rapport interne de Montupet Nogent/Oise; 1992.
- [21] Vargel Christian. Métallurgie de l'aluminium. Techniques de l'ingénieur Métaux et alliages, matériaux magnétiques et multimatériaux 2010;base documentaire: TIB357DUO.
- [22] Fuerer U, Wunderlin R. DGM Fachbereich 1977.
- [23] Whisler NJ, Kattamis TZ. Journal of Crystal Growth 1972:20–4.
- [24] Spear RE, Gardner GR. Dendrite Cell size. Transactions of the American Foundrymen's Society 1963;71:209–15.
- [25] Pereira D, Massinon D. Formation Montupet métallurgie, Document interne 2010.
- [26] Robison ST. Evaluating Permanent Mold Coating Removal Methods. AFS Aluminium Div Permanent Mold Practices Comittee (2-E) 2001:36–7.
- [27] Française de roues. Essai sur le poteyage. Rapport interne; 2010.
- [28] Bourg T. Poteyage, rapport de stage G3. Montupet Châteauroux; 2007.
- [29] F. Chiesa. Measurement of the thermal conductance at the Mold/Metal Interface of Permanent Molds. AFS Transactions 1990;98:193–200.
- [30] Hallam CP, Griffiths WD. A model of the interfacial heat-transfer coefficient for the aluminum gravity die-casting process. Metallurgical and Materials Transactions B 2004;35:721–33.
- [31] Schmidt P, Svensson IL. Heat Transfer and Air Gap Formation in Permanent Mould Casting of Aluminium Alloys. Thèse du Royal Institute of Technology Stockholm, 1994.

- [32] Kim T-G, Lee Z-H. Time-varying heat transfer coefficients between tube-shaped casting and metal mold. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 1997;40:3513–25.
- [33] Jeyarajan A, Pehlke RD. Computer Simulation of Solidification of a Casting with a Chill. *American Foundrymen's Society* 1976;84:648–52.
- [34] Nait-Ali B. Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux : influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective. Thèse. Université de Limoges, 2005.
- [35] Arnaud Delano, Kwayep De Petntang. Simulation numérique de la fonderie du Front Plate DC. ENSAM Meknès, ENSAM Cluny; 2006.
- [36] Taha M a., El-Mahallawy N a., El-Mestekawi M t., Hassan A a. Estimation of air gap and heat transfer coefficient at different faces of Al and Al-Si castings solidifying in permanent mould. *Materials Science and Technology* 2001;17:1093–101.
- [37] Trovant M, Argyropoulos S. Finding boundary conditions: A coupling strategy for the modeling of metal casting processes: Part I. Experimental study and correlation development. *Metallurgical and Materials Transactions B* 2000;31:75–86.
- [38] Pehlke RD, Cookson J, Hao S, Krishna P, Bilkey K. Heat transfer at the mold-metal interface in permanent mold casting of aluminum alloys project. Department of Materials Science and Engineering The University of Michigan; 2001.
- [39] Laukli HI. High Pressure Die Casting of Aluminium and Magnesium Alloys: Grain Structure and Segregation Characteristics. Norwegian University of Science and Technology, 2004.
- [40] Moya JS, Bartolomé JF, Steier HP, Requena J. Rapport interne : Microstructural characterization of the ceramic coating of “broches Volvo” used in Montupet foundry 1998.
- [41] Moya JS, Steier HP, Requena J, Rezakhanlou R. Interfacial reactions in Mg-containing aluminum alloys/mullite-zirconia reaction sintered composites. *Acta materialia*, vol. 46, 1998, p. 2423–9.
- [42] Depussay B. Rôle de l'oxydo-réduction dans la corrosion des réfractaires par l'aluminium et ses alliages. Thèse. Université d'Orléans, 1994.
- [43] D'Ans P. Contribution à la mise au point d'une démarche rationnelle de sélection des traitements de surface : illustration dans le cas des dispositifs de fonderie de l'aluminium. Université libre de Bruxelles, 2009.
- [44] Dorfman MR, Sharma A. Challenges and Strategies for Growth of Thermal Spray Markets: The Six-Pillar Plan. *Journal of Thermal Spray Technology* 2013;22:559–63.

- [45] Ravaux A. Réalisation et étude de dépôts composites multi-échelle élaborés par projection plasma pour applications tribologiques à hautes températures. Thèse. Université de Limoges, 2014.
- [46] Yan M, Fan Z. Review durability of materials in molten aluminum alloys. *Journal of Materials Science* 2001;36:285–95.
- [47] Darut G. Élaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions : Thèse. Université de Limoges, 2010.
- [48] Komarov S, Kuznetsov D. Erosion resistance and performance characteristics of niobium ultrasonic sonotrodes in molten aluminum. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2012;35:76–83. doi:10.1016/j.ijrmhm.2012.04.004.
- [49] Robin A, Sandim HR. Degradation behavior of niobium in molten aluminum. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2002;20:221–5.
- [50] Allaire C. Les matériaux réfractaires pour le confinement de l'aluminium liquide. Cours. École polytechnique de Montréal, 2001.
- [51] Calderys. Données fournisseur Alkon cast LB 85 n.d.
- [52] Pyrotek. Données fournisseur Matricast 70 AC n.d.
- [53] Heref. Données fournisseur Aluloc 70 - SR n.d.
- [54] Tanaka M, Kashiwagi K, Kawashima N, Kitaoka S, Sakurada O, Ohya Y. Effect of grain boundary cracks on the corrosion behaviour of aluminium titanate ceramics in a molten aluminium alloy. *Corrosion Science* 2012;54:90–6.
- [55] Pielin J-P. Base de données poteyages Montupet 2009.
- [56] Mellali M, Fauchais P, Grimaud A. Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings. *Surface and Coatings Technology* 1996;81:275–86.
- [57] Fauchais P, Vardelle A, Dussoubs B. Quo vadis thermal spraying? *Journal of Thermal Spray Technology* 2001;10:44–66.
- [58] Seifert S, Litovsky E, Kleiman JI, Heimann RB. Thermal resistance and apparent thermal conductivity of thin plasma-sprayed mullite coatings. *Surface and Coatings Technology* 2006;200:3404–10.
- [59] Di Girolamo G, Blasi C, Pilloni L, Schioppa M. Microstructural and thermal properties of plasma sprayed mullite coatings. *Ceramics International* 2010;36:1389–95.

- [60] An Y, Chen J, Zhou H, Liu G. Microstructure and thermal cycle resistance of plasma sprayed mullite coatings made from secondary mullitized natural andalusite powder. *Surface and Coatings Technology* 2010;205:1897–903.
- [61] Despujols J. Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. *Techniques de L'ingénieur Spectrométries* 2015;base documentaire : TIB390DUO.
- [62] Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Principles of instrumental analysis. Philadelphia; Orlando, Fla.: Saunders College Pub. ; Harcourt Brace College Publishers; 1998.
- [63] Parker WJ, Jenkins RJ, Butler CP, Abbott GL. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics* 1961;32:1679–84.
- [64] Cape JA, Lehman GW. Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. *Journal of Applied Physics* 1963;34:1909.
- [65] Hartmann J, Nilsson O, Fricke J. Thermal Diffusivity Measurements on Two-Layered and Three-Layered Systems with the Laser-Flash Method. *High Temperatures – High Pressures* 1993;25:403–10.
- [66] Mebdoua Y. Etude numérique des Phénomènes thermiques contrôlant la solidification d'une lamelle en projection thermique: application à la formation du dépôt. Thèse. Université de Limoges, 2008.
- [67] Taylor RE, Wang X, Xu X. Thermophysical properties of thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* 1999;120–121:89–95.
- [68] Fujisawa H, Fujii N, Mizutani H, Kanamori H, Akimoto S. Thermal Diffusivity of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, and NaCl at High Pressures and Temperatures. *Journal of Geophysical Research* 1968;73:4727–33.
- [69] Lee HJ, Taylor RE. Thermal diffusivity of dispersed composites. *Journal of Applied Physics* 1976;47:148.
- [70] Vincent C, Silvain JF, Heintz JM, Chandra N. Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2012;73:499–504.
- [71] Landauer R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. *Journal of Applied Physics* 1952;23:779–84.
- [72] Knacke O, Kubaschewski O, Hesselmann K, editors. Thermochemical properties of inorganic substances. 2nd ed. Berlin ; New York : Düsseldorf: Springer-Verlag ; Verlag Stahleisen; 1991.

- [73] Michot A. Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400 °C. Thèse. Université de Limoges, 2008.
- [74] AFNOR. Spécification géométrique des produits (GPS) -- État de surface: Méthode du profil -- Termes, définitions et paramètres d'état de surface 1998.
- [75] Haynes WM. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition. CRC Press; 2014.
- [76] E04 Committee. Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings. ASTM International; 2014.
- [77] Ledru Y, Piquet R, Michel L, Schmidt F, Bernhart G, others. Quantification 2-D et 3-D de la porosité par analyse d'images dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques= 2-D and 3-D void quantification with analyses in aeronautic composite laminates. Recueil Des Résumés et Comptes Rendus Des 16es Journées Nationales Sur Les Composites 2009.
- [78] Duarte W, Joulia A, Vardelle M, Goutier S, Varin J. Laser Diagnostic techniques for suspension and solution plasma spraying, Barcelone: 2014.
- [79] Jeu-Hérault M. Analyse microstructurale de la dégradation du poteyage en coulée basse pression pour la fonderie de roue d'aluminium. Rapport Interne Montupet Châteauroux: 2006.
- [80] Moign A, Fougeyrollas J, Valette S, Aumaître R, Denoirjean P, Denoirjean A. Rapport de caractérisation, Observation et propriétés de couches de poteyage. Limoges: CITRA; 2012.
- [81] Villieras F. Etude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique. Vandoeuvre-les-Nancy, Thèse de l'INPL; 1993.
- [82] Evans BW, Guggenheim S. Talc, pyrophyllite, and related minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 1988;19:225–94.
- [83] Shirozu H. Infrared spectra of trioctahedral chlorites in relation to chemical composition. *Clay Science* 1985;6:167–76.
- [84] Shirozu H. Cation distribution, sheet thickness, and OOH space in trioctahedral chlorites - an X-ray and infrared study. *Mineralogical Journal* 1980;10:14–34.
- [85] MacKenzie RC. *Differential Thermal Analysis: Fundamental aspects*. Academic Press 1970;1:319–23.
- [86] Lecomte GL, Bonnet JP, Blanchart P. A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to 1,100 °C. *Journal of Materials Science* 2007;42:8745–52.

- [87] S. Guggenheim YC. Muscovite dehydroxylation: High-temperature studies. *American Mineralogist*; (USA) 1987;72:5-6.
- [88] Marchand O. Etude du procédé de projection plasma de suspensions pour l'élaboration de piles à combustible à oxyde solide. Thèse. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2010.
- [89] Lévy R. Contrôle d'épaisseur. *Techniques de L'ingénieur Mesures de Longueurs et D'angles* 2015;base documentaire : TIB408DUO.



# Annexes

---



## Annexes

### *Annexe 1 : Usages des principaux alliages d'aluminium*

#### ALLIAGES UTILISES POUR LES CULASSES ( et autres applications )

A-S7G03	( jantes )
A-S5U3	( maîtres cylindres de frein )
A-S9U3	( blocs, carters ... )
A-S10GU	( culasses )
A-S10G	( collecteurs, cache culbuterie, tubes de pont, carters, anneaux de synchro..)

#### AUTRES ALLIAGES ET DOMAINES D'APPLICATIONS

A-U5GT	AUTOMOBILE ( étriers de freins ) CYCLE , MOTO, AVIATION....
A-U4NT	AUTOMOBILE , AVIATION, OPTIQUE
A-U8S	AUTOMOBILE , MECANIQUE ...
A-S9KG	AUTOMOBILE , AVIATION ...
A-S12UNG	AUTOMOBILE ( pistons ) ...
A-S13	AUTOMOBILE, BATIMENT, APPAREILLAGE ELECTRIQUE ...
A-G3T	AUTOMOBILE, DECORATION, ARTICLES CULINAIRES ...
A-M4	APPAREILS MENAGERS ...
A-Z5G	AUTOMOBILE, APPAREILLAGES ELECTRIQUES
A 5	PIECES DE CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE

**Annexe 2 : Exemple de cartographie de poteyage**

# LES POTEYAGES

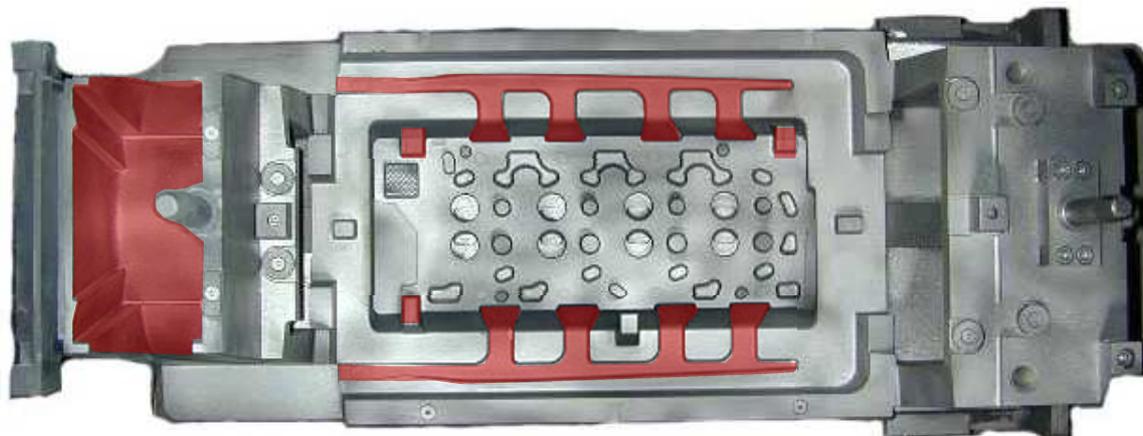
NATURE	TEMPERATURE D'APPLICATION	MODE D'APPLICATION	EMPLOI	ROLE DES POTEYAGES
FOSECO DYCOTE 34	180 à 200 °C	PISTOLET	Poteyage isolant (BLANC)	Protéger la coquille
FOSECO DR 87	180 à 200 °C	PISTOLET	Poteyage d'accrochage (ROUGE)	Faciliter le démoulage Ralentir ou augmenter la solidification du métal
FOSECO DYCOTE 36	160 à 200 °C	PISTOLET	Poteyage graphite Conducteur pour aide au démoulage (NOIR)	Donner l'état de surface de la pièce Limiter les défauts de fonderie
LUBRODAL C52C	180 à 200 °C	PINCEAU Ou PISTOLET	Descente et attaques de coulée Masselottes	Faciliter l'écoulement du métal

**Poteyages à mélanger avec de l'eau**

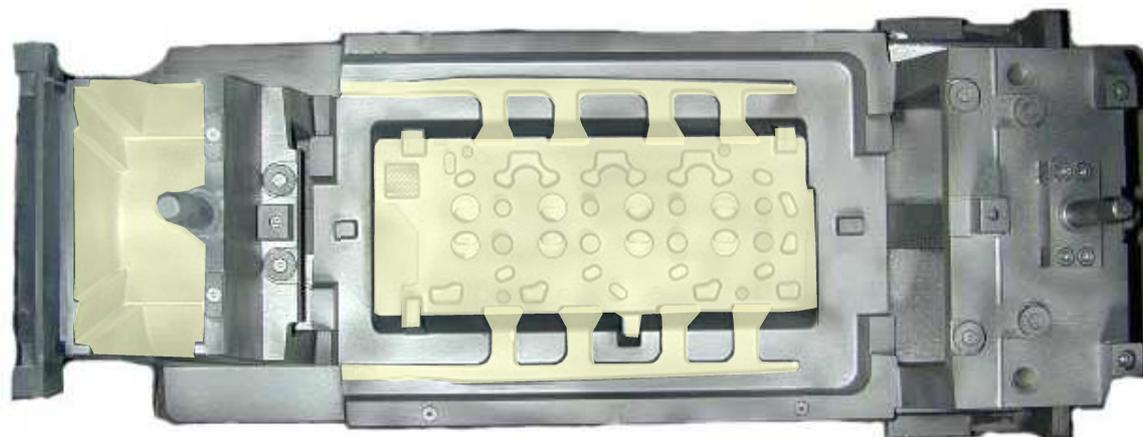
Nature du produit	Préparation
FOSECO DR 87	1 volume poteyage / 3 volumes d'eau
FOSECO DYCOTE 34	1 volume poteyage / 2 volumes d'eau
DYCOTE 36	1 volume poteyage / 3 volumes d'eau
LUBRODAL C52C	1 volume poteyage / 2 volumes d'eau

# SEMELLE

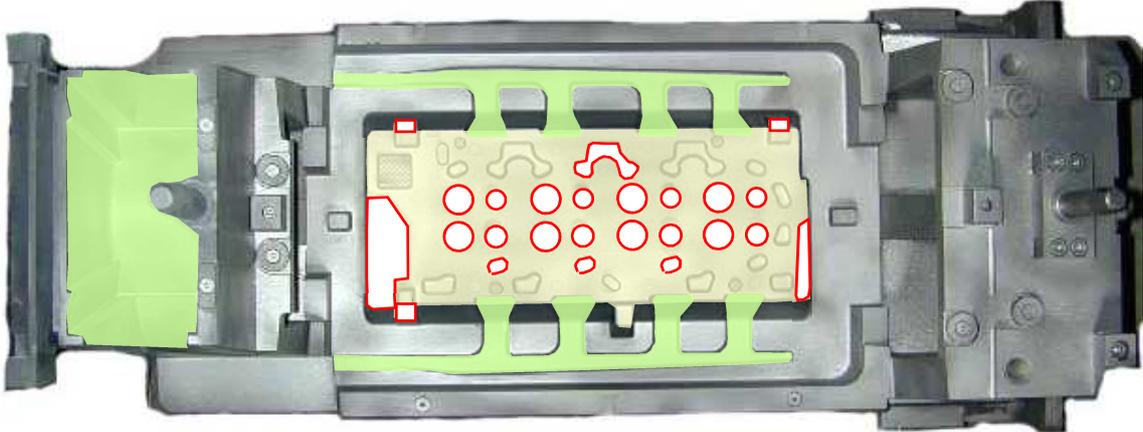
## 1<sup>re</sup> impression FOSECO DR 87



## 2<sup>e</sup> impression FOSECO DYCOTE 34

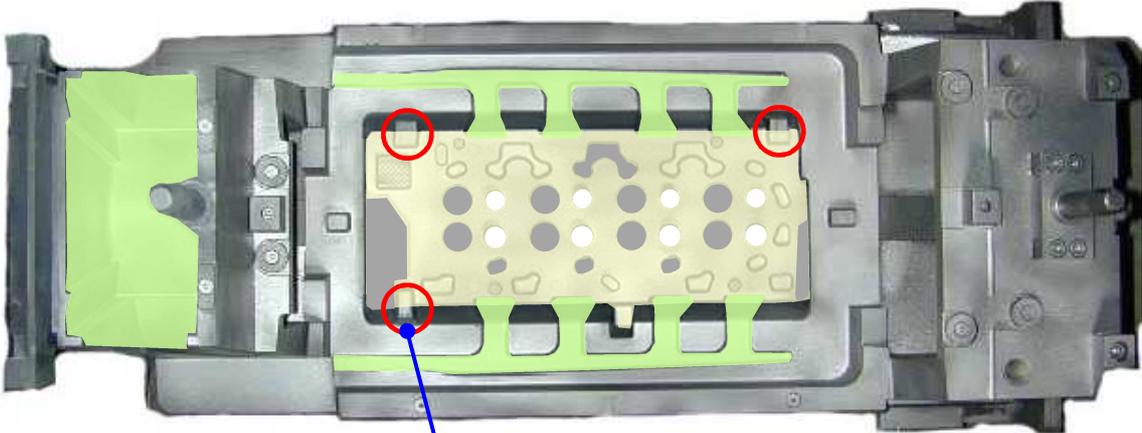


**3<sup>e</sup> impression : LUBRODAL C52C**



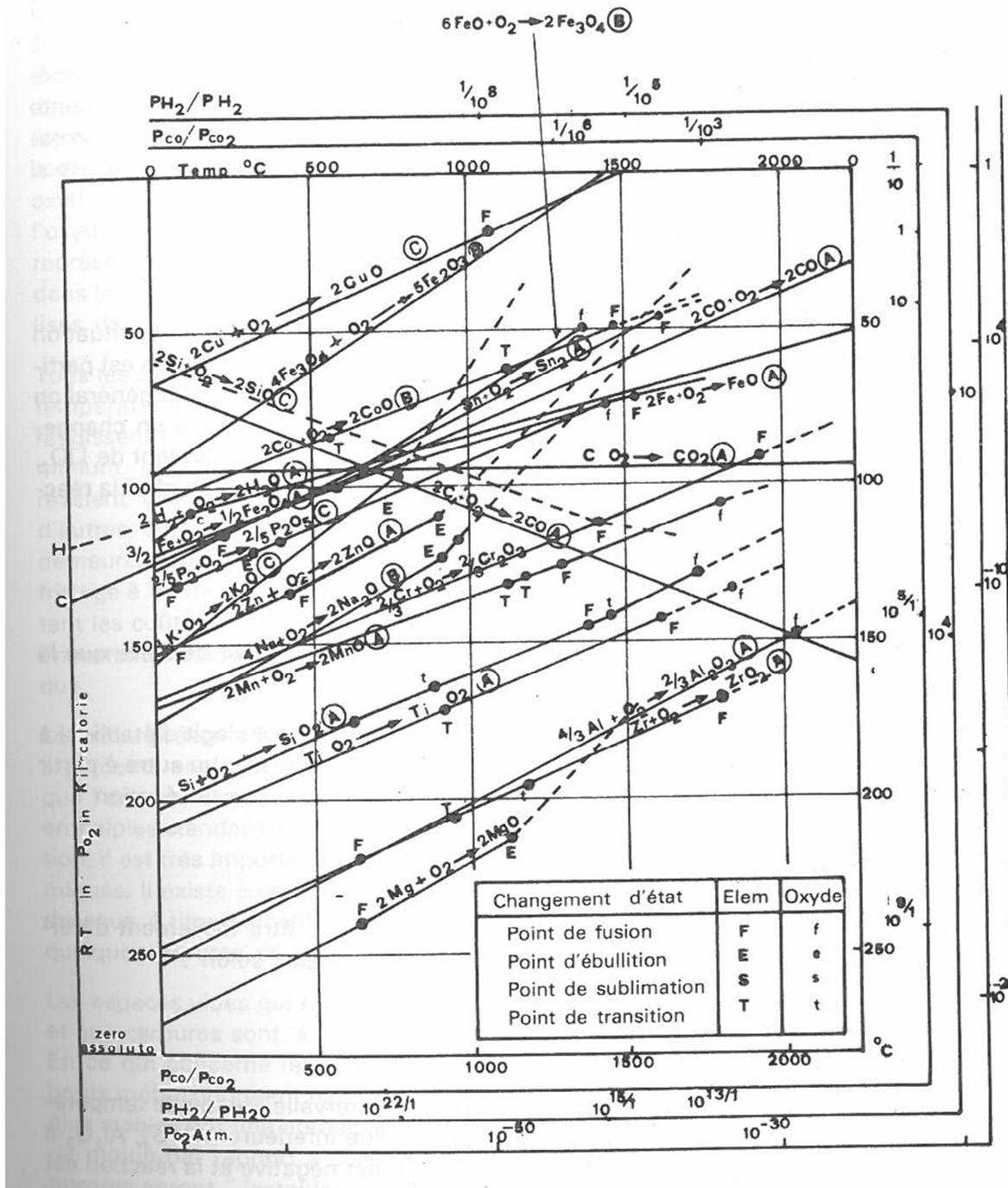
 **Zone à brosser**

**4<sup>e</sup> impression : DYCOTE 36**



**Brossage D.U**

Annexe 3 : Diagramme d'Ellingham



**Annexe 4 : Analyse par diffraction des rayons X des revêtements de projection plasma**

La poudre d'alumine utilisée pour la projection est constituée exclusivement d'alumine de phase gamma. La Figure 91 montre les phases présentes dans le revêtement, si la phase gamma est toujours majoritaire, la phase alpha apparaît en proportion importante ainsi qu'un peu d'une phase intermédiaire ( $\delta^*$ ).

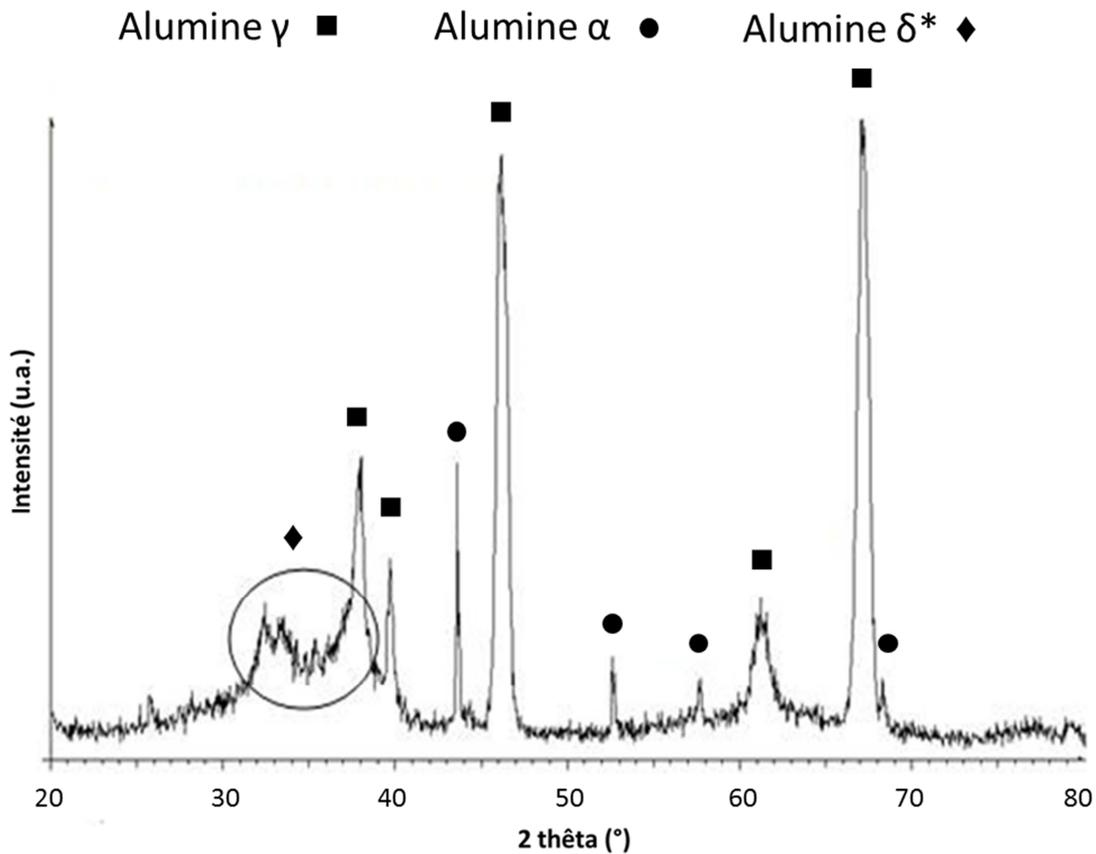


Figure 91 – Diffractogramme de rayons X d'un revêtement d'alumine

La Figure 92 permet de comparer le revêtement projeté à la poudre d'origine de mullite. Si la même phase est retrouvée, celle-ci apparaît avec peu d'intensité. Ce fait couplé à la présence d'un léger dôme peut faire penser que la mullite n'est pas entièrement cristallisée et qu'il y a présence de phases amorphes.

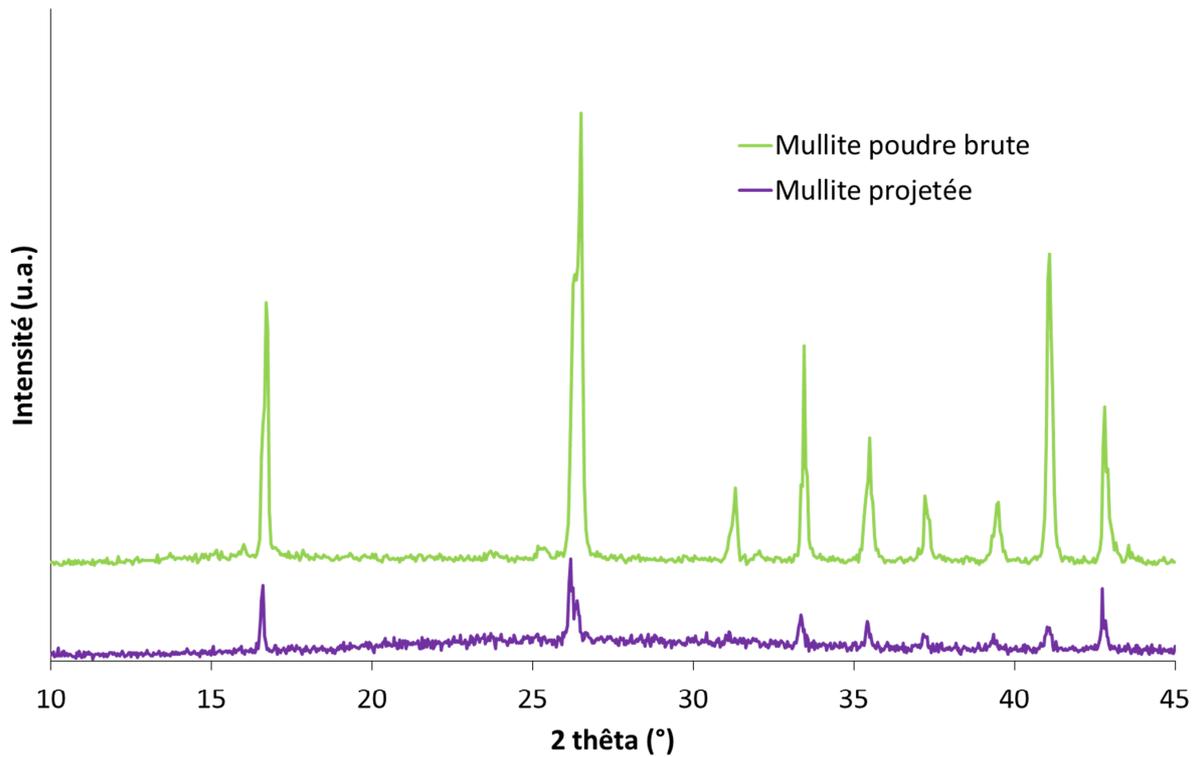


Figure 92 – Diffractogrammes de rayons X d'un revêtement de mullite et de la poudre d'origine

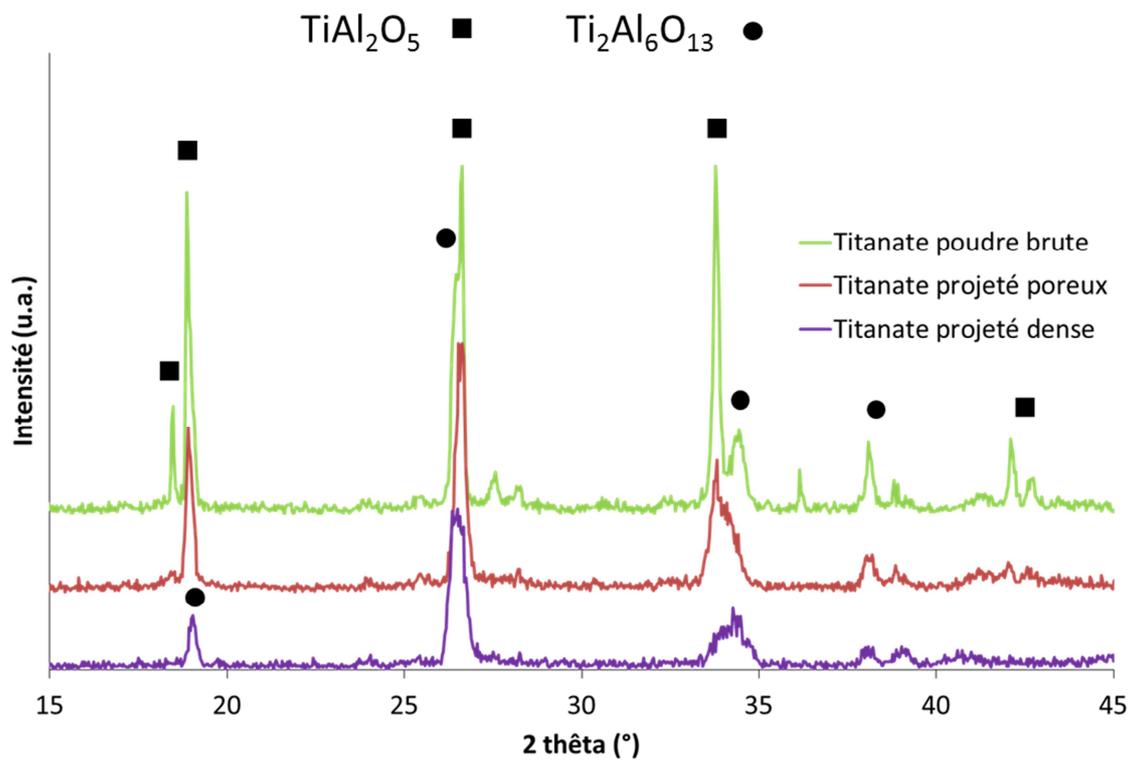


Figure 93 – Diffractogrammes de rayons X d'un revêtement de titanate d'aluminium « dense », d'un revêtement de titanate d'aluminium « poreux » et de la poudre d'origine

En ce qui concerne le titanate d'aluminium (Figure 93), il apparaît qu'une phase  $Ti_2Al_6O_{13}$  est présente dans la poudre d'origine en plus de la phase  $TiAl_2O_5$ . Ces proportions semblent respectées dans le dépôt « poreux » même si les phases apparaissent moins nettement. En revanche, dans le dépôt « dense » la phase  $Ti_2Al_6O_{13}$  est largement majoritaire.

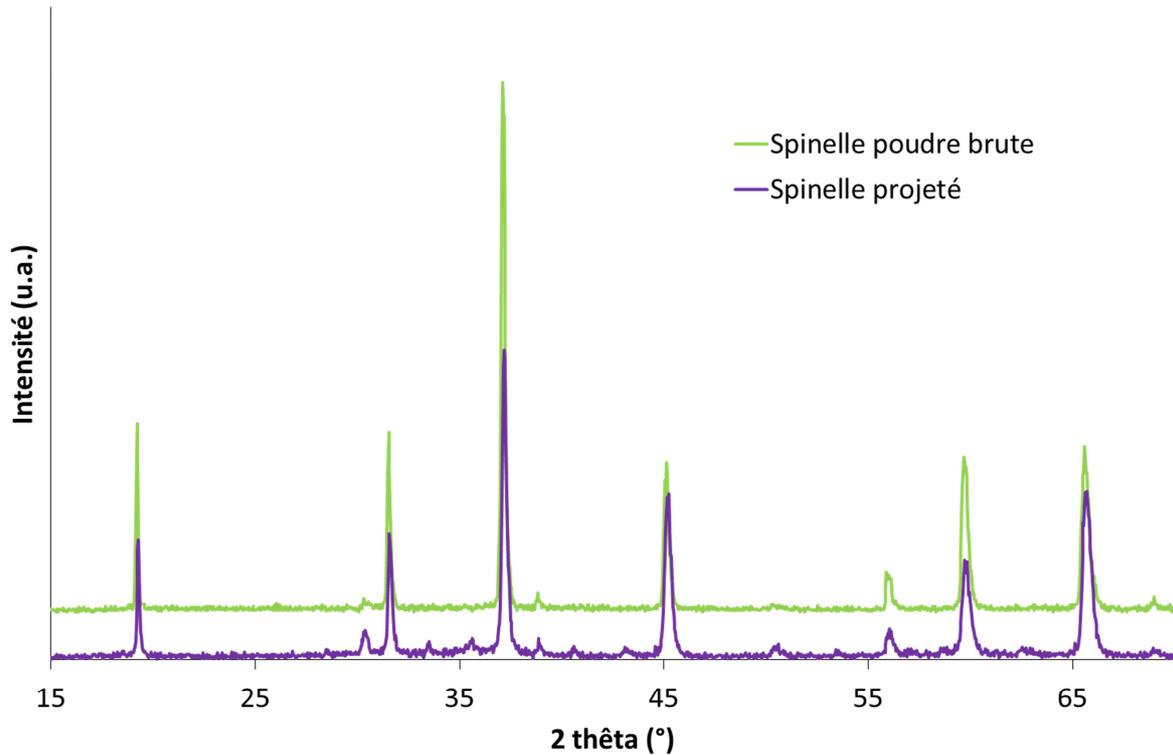
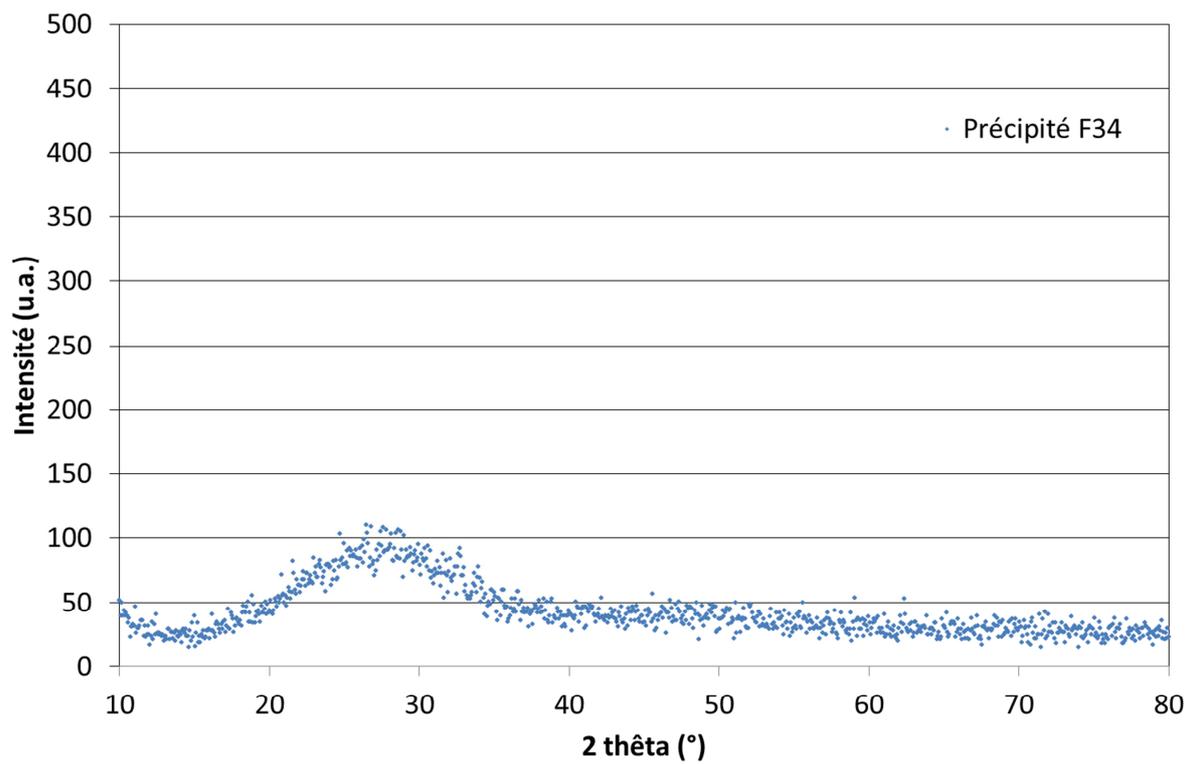


Figure 94 – *Diffractogrammes de rayons X d'un revêtement de spinelle et de la poudre d'origine*

En ce qui concerne le spinelle, la Figure 94 montre qu'il n'y a pas de différence cristallographique entre la poudre d'origine et le revêtement, il s'agit bien de spinelle ( $MgAl_2O_4$ ) pour les deux.

**Annexe 5 : Diffraction des rayons X du précipité du F34**

## Annexe 6 : Fluorescence X

2012-04-03 16:53

IUT du Limousin  
 Departement Mesures Physiques  
 Limoges - FR

C:\UQ5\USER\OptiQuant\JOB\JOB.008 2012-04-03

Sample ident = precipitF140 essai1

Remark =

ARL Optim'X Rh 50kV LiF200 PET AX06 Method : Optiquan

C:\UQ5\USER\OptiQuant\Appl\AnySample.kap 2010-03-31

Calculated as : Elements Matrix (Shape &amp; ImpFc): 1|Teflon

X-ray path = Helium Film type = 1 PP 6mu

Case number = 0 All known

Eff.Diam. = 25.0 mm Eff.Area = 490.6 mm2

KnownConc = 0 %

Rest = 0 %

Viewed Mass = 18000.00 mg

Dil/Sample = 0

Sample Height = 5.00 mm

&lt; means that the concentration is &lt; 10 mg/kg

&lt;2e means wt% &lt; 2 StdErr. A + or &amp; means: Part of 100% sum

Z	m/m%	StdErr	Z	m/m%	StdErr	Z	m/m%	StdErr
SumBe..F	0	0	29+Cu	0.075	0.011	52 Te	<	
11+Na	23.54	0.28	30 Zn	<		53 I	<	
12+Mg	0.184	0.025	31 Ga	<2e	0.0028	55 Cs	<	
13+Al	0.199	0.018	32 Ge	<		56 Ba	<	
14+Si	74.75	0.28	33 As	<		SumLa..Lu	0	0.013
15+Px	0.043	0.017	34 Se	<		72 Hf	<	
15 P			35 Br	<		73 Ta	<	
16 Sx			37 Rb	<2e	0.0033	74 W	<	
16+S	0.053	0.012	38 Sr	<2e	0.0034	75 Re	<	
17+Cl	0.063	0.020	39 Y	<		76 Os	<	
18 Ar	<		40+Zr	0.0207	0.0037	77 Ir	<2e	0.0078
19+K	0.402	0.020	41 Nb	<		78 Pt	<	
20+Ca	0.342	0.017	42+Mo	0.0306	0.0026	79 Au	<2e	0.0093
21 Sc	<		44 Ru	<		80 Hg	<	
22 Ti			45 Rh			81 Tl		
23 V	<2e	0.0041	46+Pd	0.084	0.019	82 Pb		
24 Cr	<2e	0.0043	47+Ag	0.115	0.018	83 Bi		
25 Mn	<		48 Cd	<		90 Th		
26+Fe	0.0849	0.0047	49 In	<2e	0.014	92 U		
27 Co	<2e	0.0029	50 Sn	<		94 Pu		
28+Ni	0.0137	0.0032	51 Sb	<		95 Am		
==== Light Elements =====			==== Noble Elements =====			==== Lanthanides =====		
SumBe..F	0	0	44 Ru	<		57 La	<	
4 Be *			45 Rh			58 Ce		
5 B *			46+Pd	0.084	0.019	59 Pr		
6 C *			47+Ag	0.115	0.018	60 Nd		
7 N *			75 Re	<		62 Sm		
8 O *			76 Os	<		63 Eu		
9 F *			77 Ir	<2e	0.0078	64 Gd		
			78 Pt	<		65 Tb		
			79 Au	<2e	0.0093	66 Dy		
						67 Ho		
						68 Er		
						69 Tm		
						70 Yb		
						71 Lu		

KnownConc= 0

REST= 0

D/S= 0

Sum Conc's before normalisation to 100% : 24.3 %

2012-04-03 17:14

IUT du Limousin  
 Departement Mesures Physiques  
 Limoges - FR

C:\UQ5\USER\OptiQuant\JOB\JOB.009 2012-04-03

Sample ident = precipitDR87 essai1

Remark =

ARL Optim'X Rh 50kV LiF200 PET AX06

Method : Optiquan

C:\UQ5\USER\OptiQuant\Appl\AnySample.kap 2010-03-31

Calculated as : Elements Matrix (Shape &amp; ImpFc): 1|Teflon

X-ray path = Helium Film type = 1 PP 6mu

Case number = 0 All known

Eff.Diam. = 25.0 mm Eff.Area = 490.6 mm2

KnownConc = 0 %

Rest = 0 %

Viewed Mass = 18000.00 mg

Dil/Sample = 0 Sample Height = 5.00 mm

&lt; means that the concentration is &lt; 10 mg/kg

&lt;2e means wt% &lt; 2 StdErr. A + or &amp; means: Part of 100% sum

Z	m/m%	StdErr	Z	m/m%	StdErr	Z	m/m%	StdErr
SumBe..F	0	0	29+Cu	0.069	0.011	52 Te	<2e	0.015
11+Na	23.44	0.29	30 Zn	<2e	0.0032	53 I	<	
12+Mg	0.204	0.028	31 Ga	<		55 Cs	<	
13+Al	0.032	0.014	32 Ge	<		56 Ba	<	
14+Si	75.33	0.29	33 As	<		SumLa..Lu	0	0.014
15 Px	<2e	0.019	34 Se	<		72 Hf	<	
15 P			35 Br	<2e	0.0034	73 Ta	<	
16 Sx	<2e	0.011	37 Rb	<		74 W	<2e	0.011
16 S			38 Sr	<		75 Re	<	
17 Cl	<		39 Y	<		76 Os	<	
18 Ar	<		40+Zr	0.0114	0.0035	77 Ir	<2e	0.0079
19+K	0.220	0.012	41 Nb	<		78 Pt	<	
20+Ca	0.466	0.023	42+Mo	0.0298	0.0021	79 Au	<	
21 Sc	<2e	0.0045	44 Ru	<		80 Hg	<	
22 Ti			45 Rh			81 Tl		
23 V	<		46+Pd	0.053	0.016	82 Pb		
24 Cr	<2e	0.0046	47+Ag	0.078	0.014	83 Bi		
25 Mn	<		48 Cd	<		90 Th		
26+Fe	0.0525	0.0045	49 In	<		92 U		
27 Co	<2e	0.0030	50 Sn	<		94 Pu		
28+Ni	0.0073	0.0035	51 Sb	<		95 Am		
==== Light Elements =====			==== Noble Elements =====			==== Lanthanides =====		
SumBe..F	0	0	44 Ru	<		57 La	<	
4 Be *			45 Rh			58 Ce		
5 B *			46+Pd	0.053	0.016	59 Pr		
6 C *			47+Ag	0.078	0.014	60 Nd		
7 N *			75 Re	<		62 Sm		
8 O *			76 Os	<		63 Eu		
9 F *			77 Ir	<2e	0.0079	64 Gd		
			78 Pt	<		65 Tb		
			79 Au	<		66 Dy		
						67 Ho		
						68 Er		
						69 Tm		
						70 Yb		
						71 Lu		

KnownConc= 0

REST= 0

D/S= 0

Sum Conc's before normalisation to 100% : 22.5 %

IUT du Limousin  
 Departement Mesures Physiques  
 Limoges - FR

C:\UQ5\USER\OptiQuant\JOB\JOB.006 2012-04-03

F34 poudre

Sample ident = F34 ESSAI1

Remark =

ARL Optim'X Rh 50kV LiF200 PET AX06

Method : Optiquan

C:\UQ5\USER\OptiQuant\Appl\AnySample.kap 2010-03-31

Calculated as : Elements Matrix (Shape & ImpFc): 1|Teflon

X-ray path = Helium Film type = 1 PP 6mu

Case number = 0 All known

Eff.Diam. = 25.0 mm Eff.Area = 490.6 mm2

KnownConc = 0 %

Rest = 0 %

Viewed Mass = 18000.00 mg

Dil/Sample = 0

Sample Height = 5.00 mm

< means that the concentration is < 10 mg/kg

<2e means wt% < 2 StdErr. A + or & means: Part of 100% sum

Z	m/m%	StdErr	Z	m/m%	StdErr	Z	m/m%	StdErr
SumBe..F	0	0	29+Cu	0.0372	0.0073	52 Te	<	
11+Na	0.767	0.063	30+Zn	0.0084	0.0020	53 I	<	
12+Mg	16.56	0.19	31+Ga	0.0072	0.0019	55 Cs	<	
13+Al	24.17	0.21	32 Ge	<		56+Ba	0.039	0.018
14+Si	45.39	0.25	33 As	<		SumLa..Lu	0	0.0090
15 Px			34 Se	<		72 Hf	<	
15+P	0.170	0.016	35 Br	<		73 Ta	<	
16+Sx	0.0409	0.0066	37+Rb	0.0934	0.0047	74+W	0.0186	0.0070
16 S			38+Sr	0.0920	0.0046	75 Re	<	
17 Cl	<		39+Y	0.0115	0.0043	76 Os	<	
18 Ar	<		40+Zr	0.315	0.016	77 Ir	<	
19+K	5.79	0.12	41 Nb	<		78 Pt	<	
20+Ca	2.80	0.08	42 Mo	<2e	0.0040	79 Au	<2e	0.0063
21 Sc	<2e	0.0032	44 Ru	<		80 Hg	<	
22 Ti			45 Rh			81 Tl		
23+V	0.0528	0.0037	46 Pd	<		82 Pb		
24+Cr	0.0176	0.0030	47 Ag	<2e	0.021	83 Bi		
25+Mn	0.0517	0.0028	48 Cd	<		90 Th		
26+Fe	3.54	0.09	49 In	<		92 U		
27+Co	0.0102	0.0019	50 Sn	<2e	0.019	94 Pu		
28+Ni	0.0114	0.0023	51 Sb	<		95 Am		
==== Light Elements =====			==== Noble Elements =====			==== Lanthanides =====		
SumBe..F	0	0	44 Ru	<		57 La	<	
4 Be *			45 Rh			58 Ce		
5 B *			46 Pd	<		59 Pr		
6 C *			47 Ag	<2e	0.021	60 Nd		
7 N *			75 Re	<		62 Sm		
8 O *			76 Os	<		63 Eu		
9 F *			77 Ir	<		64 Gd		
			78 Pt	<		65 Tb		
			79 Au	<2e	0.0063	66 Dy		
						67 Ho		
						68 Er		
						69 Tm		
						70 Yb		
						71 Lu		

KnownConc= 0

REST= 0

D/S= 0

Sum Conc's before normalisation to 100% : 42.7 %

***Annexe 7 : Structure des chlorites***

La clinochlore est une chlorite magnésienne. Le schéma suivant provient de la thèse de Villières [81].

***Annexe 8 : Dilatométrie d'un massif brut de poteyage F34***

***Annexe 9 : Graphiques des contributions à l'isolation lors de l'expérience de fluxmétrie, avec les équations des droites***