



HAL
open science

Étude du comportement tribologique en régime lubrifié de revêtements cold spray composites à base d'acier

Laurent Aubanel

► **To cite this version:**

Laurent Aubanel. Étude du comportement tribologique en régime lubrifié de revêtements cold spray composites à base d'acier. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSLM030 . tel-03881837

HAL Id: tel-03881837

<https://pastel.hal.science/tel-03881837>

Submitted on 2 Dec 2022

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.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Mines Paris-PSL

**Étude du comportement tribologique en régime lubrifié
de revêtements cold spray composites à base d'acier**

Soutenue par

Laurent AUBANEL

Le 14 novembre 2022

Ecole doctorale n° 621

**Ingénierie des Systèmes,
Matériaux, Mécanique,
Energétique**

Spécialité

**Sciences et génie des
matériaux**



MINES PARIS

PSL



Composition du jury :

Mohammed, EL MANSORI Professeur, ENSAM de Aix-en-Provence	<i>Président</i>
Fabrice, DASSENOY Professeur, LTDS, Ecole Centrale de Lyon	<i>Rapporteur</i>
Hanlin, LIAO Professeur, LERMPS, UTBM	<i>Rapporteur</i>
Armelle, VARDELLE Professeure émérite, IRCER, Université de Limoges	<i>Examinatrice</i>
Sylvie, DESCARTES Ingénieur de recherche, LAMCOS, INSA de Lyon	<i>Examinatrice</i>
Patrice, DUHAUT Ingénieur et Expert leader, RENAULT	<i>Examineur</i>
Francesco, DELLORO Chargé de recherche, MINES Paris	<i>Examineur</i>
Alain, THOREL Directeur de recherche, MINES Paris	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

La réalisation d'une thèse est un exercice assez solitaire, mais la mener à bien est avant tout un travail d'équipe. Pour cette raison, je souhaite chaudement remercier toutes les personnes qui m'ont permis d'obtenir les résultats qui seront présentés dans ce manuscrit et avec lesquelles j'ai passé ces quatre années formidablement enrichissantes.

Je souhaite tout d'abord commencer par Michel Jeandin. Sans toi cette thèse n'aurait jamais vu le jour. C'est en effet grâce au Club Cold Spray de décembre 2016 que ce sujet est né. Et c'est ensuite toi qui m'as soufflé cette idée folle, de réaliser cette thèse moi-même à temps partiel. Un immense merci pour cela, et pour tous tes conseils avisés en début de thèse. Merci ensuite à Alain Thorel. Tu as su reprendre le flambeau au pied levé, et tu m'as prodigué de nombreux et précieux conseils, notamment pour la rédaction. Et bien entendu, un très grand merci à Francesco Delloro. Tu m'as suivi et aiguillé tout au long de ces quatre années, et sans ton aide je n'y serais pas arrivé.

Puis, je souhaite remercier toutes les personnes chez Renault qui m'ont fait confiance en acceptant de me détacher du temps pour réaliser cette thèse : Patrice Leroux, Eduardo Sura, Yannick Cadoret, Antonio Vaz, José Gonzalez-Para, Maria Sanz-Rico, et Victor Juan-Juan. Je souhaite bien sûr aussi remercier les personnes qui m'ont renouvelé cette confiance au fur et à mesure des années et des changements organisationnels : Patrice Duhaut, Fernando Bonilla, Olivier Roger, Frédérick Lanoé, et Eric Skorczewski.

Renault est une grande famille, sur laquelle j'ai pu compter pendant cette thèse qui, comme tous travaux exploratoires, a rencontré nombre de difficultés. Tout d'abord, les collègues de bureau : Malamine Sanogo, Roberto Rego, Olivier Faye, David Delaunay, Jahouer Selmi, Alain Espenel, Eric Isambard, Antoine Marsollier, Christian Sontia, et ceux que j'oublie. Également Yannick David et Thomas Ninauve, pour toutes les pièces prototypes réalisées de manière irréprochable. Et l'équipe frottement pour leur aide et leurs conseils, notamment Frédéric Justet, Geoffrey Pagnoux, Elodie Bonay, Alessandra Sergent, et bien sûr Marc Jousset, qui un jour m'a dit « Allez, on adapte le banc pour que tu puisses faire tes essais tribo ici ». Sans aucun doute le tournant le plus important de la thèse, car on n'apprend jamais mieux qu'en mettant les mains dedans.

Je souhaite aussi sincèrement remercier toute l'équipe du Centre des Matériaux d'Evry, pour votre aide et pour les discussions enrichissantes : Maria Simoes, Antoine Debray, Kévin Barrière, Lyliat Ferhat, Jean-Christophe Teissède, René Cluzet, Frédéric Coutard, Pierre Arnaud, Mehend Tebib, et ceux que j'oublie. Un immense merci également à tous les doctorants de la promo. Nos nombreuses déconnades et bons moments nous ont permis de franchir les moments difficiles, et resteront gravés. Merci à Hugo Durand, Luc Lacoste, Glwadys Garcin, Hugo Launay, Benjamin Sangouard, Adrien Milani, Romain Borrosi, Amar El Ouazani Tuhami, Laury-Hann Brassard, Natan Guillermin, Robin Mallick, Sébastien Weiller, Patrizio Lomonaco, et ceux que j'oublie.

J'ai eu la chance de lancer de nombreuses collaborations pendant cette thèse. En plus des éléments essentiels qu'elles ont apportés, elles m'ont aussi permis d'apprendre beaucoup sur mon propre sujet. Je souhaite ainsi grandement remercier Yanming Chen du CETIM de Senlis pour avoir su m'accompagner dans mes débuts dans la tribologie, Imène Lahouij du CEMEF pour les nombreux conseils et le temps passé sur nos essais in-situ, Clotilde Minfray du LTDS pour m'avoir fait découvrir le monde de la tribochimie, Michael Bussas de Nagel pour nos activités sur la finition de surface, et

Eduardo Tomanik de l'Université de Sao Paulo pour nos nombreuses discussions et la grande qualité de tes simulations.

Probablement sans s'en rendre compte, la famille et les amis ont aussi été des contributeurs essentiels à la réussite de cette thèse. Merci donc aux mamies, papis, oncles, tantes, cousins, cousines, neveux et nièces. Notre unité est magnifique, tâchons de la préserver autant que possible. Les amis, par peur des oublis, je ne prendrais pas le risque de faire une énumération, mais un grand merci à vous tous. Une mention spéciale à Théo Dorlin : grâce à tes *tips* d'ancien doctorant, tu m'as évité beaucoup d'embûches et fait gagner beaucoup de temps.

Merci bien sûr à mes parents et mon frère. Vous avez été des sources d'inspiration tout au long de ma vie, et vous continuez à l'être. Vous avez su développer chez moi cet appétit scientifique et me guider vers la voie ingénieur. Vous avez également su me ramener dans le droit chemin quand je tentais de m'en écarter. Pour tout cela, je ne vous remercierai jamais assez.

Merci à toi, ma femme, Elvire. Tu me supportes et égayes ma vie au quotidien depuis plus de douze ans. Tu m'as toujours soutenu dans mes projets, notamment dans la réalisation de cette thèse, qui n'a pas été sans conséquence sur notre vie familiale. Tu as également été une sacrée coach. Je te revoie me dire « Ok pour ta thèse, mais deux ans, pas plus ». Et moi acquiescer dans un excès d'optimisme habituel. L'aventure aura finalement duré quatre ans, et aurait très probablement été plus longue si tu n'avais pas été là. Donc encore une fois, merci. Je t'aime.

Maintenant que toute l'équipe qui m'a entouré a été remerciée, je souhaite exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Votre expertise dans chacun des domaines scientifiques abordés dans cette thèse a permis un échange de grande qualité le jour de la soutenance, et c'est un honneur pour moi de m'être vu décerner le grade de Docteur de votre part.

Finalement, avec ma femme Elvire, nous souhaitons dédier cette thèse à nos enfants. Notre petit Jules parti trop tôt ☆. Notre formidable petite Lize, source inépuisable de bonheur au quotidien. Et également, notre futur enfant qui grandit tranquillement dans le ventre de sa maman. J'espère que cette thèse sera une pierre de plus permettant à l'humanité de bâtir un monde durable, dans lequel nos enfants pourront être aussi heureux que nous l'avons été.

Sommaire

Remerciements.....	3
Sommaire.....	5
Notations et glossaire.....	8
Introduction générale.....	10
Chapitre 1 État de l'art.....	14
1.1 L'application des cylindres de bloc-moteur.....	16
1.1.1 Les enjeux d'émissions de CO ₂ du secteur automobile.....	16
1.1.2 Les cylindres de blocs-moteur et leur contribution aux émissions de CO ₂	17
1.1.3 Le fonctionnement du système segments-piston-cylindre.....	18
1.1.4 Les technologies utilisées dans les cylindres de bloc-moteur.....	21
1.2 Le procédé <i>cold spray</i>	30
1.2.1 Les généralités du <i>cold spray</i>	30
1.2.2 Les opportunités du <i>cold spray</i> pour l'application visée.....	32
1.2.3 Les particularités de la projection <i>cold spray</i> dans un cylindre.....	33
1.2.4 Les revêtements <i>cold spray</i> pour application tribologique.....	34
1.2.5 Les matériaux envisageables en <i>cold spray</i> pour l'application visée.....	39
1.3 Tribologie en régime lubrifié et additifs.....	46
1.3.1 Les généralités.....	46
1.3.2 Les textures de surface utilisées en frottement lubrifié.....	50
1.3.3 Les tribofilms issus de l'additif anti-usure ZDDP.....	54
1.3.4 Les tribofilms issus de l'additif modificateur de frottement MoDTC.....	61
1.3.5 Les tribofilms issus de l'action combinée du MoDTC et du ZDDP.....	64
1.3.6 Les interactions entre tribofilm et textures de surface.....	66
1.3.7 Les zones de création de tribofilm dans les cylindres de blocs-moteur.....	71
1.3.8 Les essais tribologiques représentatifs du fonctionnement moteur.....	74
1.4 Synthèse bibliographique et stratégie pour cette étude.....	76
Chapitre 2 Méthodes expérimentales.....	79
2.1 La réalisation des échantillons par <i>cold spray</i>	81
2.1.1 Les substrats et leur préparation de surface.....	81
2.1.2 L'équipement de projection <i>cold spray</i>	82
2.1.3 La spécificité de la torche d'alésage.....	82
2.1.4 Les conditions de projection.....	83
2.1.5 La mesure de vitesse des particules.....	83
2.1.6 Le calcul des rendements et rendements relatifs.....	84
2.2 Les moyens de caractérisation.....	85
2.2.1 Les moyens de microscopie.....	85
2.2.2 Le traitement d'image.....	86

2.2.3 Les moyens d'analyse chimique	88
2.2.4 Les moyens de caractérisation mécanique	89
2.2.5 Les moyens de caractérisation topographique des surfaces	93
2.2.6 Les moyens de caractérisation spécifiques à l'analyse des poudres	97
2.3 Les moyens de finition de surface.....	99
2.3.1 Le polissage.....	99
2.3.2 Le rodage.....	99
2.4 Le banc tribologique et les essais associés.....	100
2.4.1 Le fonctionnement du banc	100
2.4.2 Le pion	102
2.4.3 La définition de l'huile utilisée et de ses additifs.....	103
2.4.4 La première étape de l'essai tribologique	103
2.4.5 La deuxième étape de l'essai tribologique	104
2.4.6 L'essai d'évaluation de la cinétique de formation du tribofilm	104
2.4.7 La procédure de mesure de la résistance électrique du contact.....	105
2.5 Les graphiques de présentation des résultats	106
Chapitre 3 La réalisation des revêtements <i>cold spray</i>.....	107
3.1 Les revêtements <i>cold spray</i> en acier mono-composant.....	109
3.1.1 L'analyse des poudres d'acier.....	109
3.1.2 L'influence du matériau d'apport sur la réalisation et les propriétés des dépôts en acier	114
3.1.3 L'influence de la granulométrie des poudres sur la réalisation et les propriétés des dépôts en acier.....	121
3.1.4 Synthèse et conclusions	126
3.2 Les revêtements <i>cold spray</i> composites à base d'acier	127
3.2.1 L'analyse des poudres de renfort	127
3.2.2 Les revêtements composites avec renforts métalliques, le cas du 410L+20%M2	131
3.2.3 L'influence du type de renforts, de leur proportion et granulométrie sur la réalisation et les propriétés des revêtements composites	136
3.2.4 Synthèse et conclusions	146
Chapitre 4 Finition de surface des revêtements.....	147
4.1 La topographie des différents revêtements après finition de surface par polissage ou rodage	148
4.1.1 L'influence du matériau lors d'une finition de surface par polissage	148
4.1.2 L'influence du polissage et du rodage sur le revêtement composite 410L+20%M2	158
4.1.3 Synthèse et conclusions	166
4.2 Les propriétés mécaniques de surface du revêtement composite 410L+20%M2	167
4.2.1 La dureté de la surface par nano-indentation	167
4.2.2 L'enfoncement des renforts dans la matrice	171

4.2.3 Synthèse et conclusions	176
Chapitre 5 Comportement tribologique des revêtements polis et rodés	177
5.1 Le comportement tribologique des revêtements en acier	178
5.1.1 Coefficient de frottement et usure à 20 °C	178
5.1.2 Coefficient de frottement et usure à 100 °C	181
5.1.3 Synthèse et conclusions	183
5.2 Le comportement tribologique des dépôts composites à base d'acier	184
5.2.1 L'intérêt du revêtement composite, le cas du 410L+20%M2	184
5.2.2 L'influence du type de renforts, leur proportion et leur granulométrie.....	196
5.2.3 Synthèse et conclusions	204
5.3 Le rôle de la texture de surface sur le comportement tribologique à 100 °C	204
5.3.1 L'effet de la finition de surface par polissage	204
5.3.2 L'effet de la finition de surface par rodage	207
5.3.3 Synthèse et conclusions	212
Chapitre 6 Etude du tribofilm formé à chaud.....	213
6.1 La cinétique de la formation du tribofilm	214
6.1.1 L'influence de la topographie des revêtements composites	214
6.1.2 L'effet de la vitesse de frottement et de la charge.....	216
6.2 L'étude des différentes étapes de la formation du tribofilm	218
6.2.1 La localisation et l'aspect du tribofilm.....	218
6.2.2 La composition et l'épaisseur du tribofilm	221
6.2.3 La résistance électrique du tribofilm.....	227
6.3 Les propriétés du tribofilm après stabilisation finale	229
6.3.1 Les propriétés mécaniques du tribofilm.....	229
6.3.2 La durabilité du tribofilm et de ses exceptionnelles propriétés tribologiques.....	231
6.4 Synthèse, conclusions et mécanisme de formation	235
Chapitre 7 Perspectives étayées et application industrielle.....	239
7.1 Les perspectives étayées	240
7.1.1 L'étude du comportement tribologique en régime hydrodynamique des surfaces avec protubérances	240
7.1.2 L'ajout de molybdène dans le revêtement composite 410L+20%M2.....	242
7.1.3 Les revêtements composites avec renforts céramiques.....	249
7.2 L'application industrielle	255
7.2.1 L'industrialisation du procédé à grande échelle.....	255
7.2.2 L'estimation du bénéfice sur les émissions de CO ₂	259
Conclusion	239
Références.....	266

Notations et glossaire

$%m$	Fraction massique
$%protub$	Taux surfacique de protubérances
$%V$	Fraction volumique
Attelage mobile	Ensemble comprenant le vilebrequin (paliers et bagues), les bielles et leurs paliers, et les pistons (axes, segments, jupes)
Bavure	Matière poussée, et non coupée, par les procédés de finition de surface (polissage et rodage), pouvant recouvrir les porosités du revêtement
Bourrelet	Terme donné aux défauts formés à la surface des revêtements contenant du 410L lors du frottement
BSC	Procédé de projection thermique arc-fil, utilisé en production chez Renault pour revêtir les cylindres de blocs-moteur, et aussi appelé LDS, TWA, TWAS ou Nanoslide.
CAFE	Norme européenne sur les émissions de CO ₂ des véhicules automobiles
<i>Dimples</i>	Textures, généralement réalisées par abrasion laser, assimilables à des trous
EBSD	« Electron Back Scattered Diffraction »
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie
FIB	« Focused Ion Beam »
Grippage	Terme utilisé pour décrire des phénomènes d'adhésion lors du frottement
h	Epaisseur du film d'huile
H_{max}	Moyenne des hauteurs maximales des protubérances
Hv	Dureté Vickers
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
MMC	Composite à matrice métallique, ou « Metal Matrix Composite » en anglais
MoDTC	Dialkyldithiocarbamate de molybdène, additif modificateur de frottement
MtCO ₂	Millions de tonnes de CO ₂
<i>Overspray</i>	Revêtement déposé dans des zones non désirées
P	Pression de contact moyenne
PMB	Point Mort Bas, ou « Bottom Dead Center » en anglais (BDC), correspondant à la position du toit de piston, lorsque le piston est à son point le plus bas dans le cylindre. En ce point, la vitesse du piston est nulle.
PMH	Point Mort Haut, ou « Top Dead Center » en anglais (TDC), correspondant à la position du toit de piston, lorsque le piston est à son point le plus haut dans le cylindre. En ce point, la vitesse du piston est nulle.

R	Rendement de projection des revêtement, correspondant à la masse du revêtement sur la masse de poudre projetée
R_i	Rendement de projection relatif, dans le cas de revêtements composites, correspondant à la masse du composant i contenu dans le revêtement par rapport à sa masse initialement introduite dans le mélange de poudres
Rapport de forme	Rapport entre l'axe majeur et mineur d'une ellipse, aussi appelé Facteur d'élanement
Rodage miroir	Rodage utilisé en production sur le revêtement BSC et présentant un aspect miroir en raison de sa faible rugosité
Rodage plateau	Rodage développé sur les cylindres en fonte et décrit en Figure 1-35
<i>Running-in</i>	Phase de stabilisation observée au début du frottement entre deux pièces neuves, aussi appelé rodage dans le langage courant
<i>Splat</i>	Chacune des particules constituant un revêtement réalisé par projection thermique, ayant généralement une forme aplatie en conséquence de l'impact
Tribofilm	Film se formant suite aux réactions chimiques des additifs des huiles permises par l'action du frottement
V	Vitesse de frottement moyenne
WLI	Interféromètre à lumière blanche, ou « White Light Interferometry » en anglais
WLTP	« Worldwide Harmonised Light vehicles Test Procedure », cycle d'homologation des véhicules neufs dans l'Union Européenne
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
ZDDP	Dialkyldithiophosphate de zinc, additif anti-usure et extrême-pression
η	Viscosité dynamique de l'huile
ρ	Masse volumique, ou densité
τ	Force de cisaillement de l'huile en régime hydrodynamique

Introduction générale

L'espèce humaine, guidée par son instinct de survie, est une source d'innovations inépuisable. Depuis ses débuts sur la Terre, elle n'a cessé de découvrir, de progresser et d'inventer, pour améliorer sa condition de vie. Ces dernières dizaines d'années, ces innovations augmentent en nombre exponentiel pour aller toujours plus vite, plus loin, plus fort. Mais pour aller où ? Cette question mérite d'être posée aujourd'hui, tant le sens vers lequel se dirigent certaines inventions actuelles semble aller à l'encontre de notre survie et de celle des autres espèces avec lesquelles nous cohabitons sur Terre. Si l'on ne souhaite pas que l'humanité et, plus largement le vivant, fasse un grand pas en arrière, les innovations doivent désormais, à mon sens, garder le cap vers ce principe cardinal. Ceci est, dans tous les cas, l'objectif de mes travaux de thèse et le sens que je souhaite donner à ma carrière professionnelle. Alors, quel est le problème ?

Les combustibles fossiles, depuis la révolution industrielle au XIX^e siècle, ont permis à l'espèce humaine d'augmenter de manière continue son confort et son niveau de vie, grâce à l'énergie disponible en abondance. Cependant, l'utilisation de ces combustibles s'accompagne d'émissions de gaz à effet de serre, au premier rang desquels le CO₂. L'augmentation dans l'atmosphère des gaz à effet de serre, dont l'ampleur actuelle n'avait pas été atteinte depuis plus de deux millions d'années, conduit à un réchauffement planétaire s'effectuant à une vitesse sans précédente. Le GIEC (Groupe d'Experts International sur l'Evolution du Climat) sort, en cette année 2022, son sixième rapport, composé de trois volets, traitant de l'évolution du système climatique, des conséquences de cette évolution et des solutions envisageables pour l'atténuer. Le troisième volet indique que les transports représentent environ un quart des émissions planétaires et que ce domaine constitue un levier important de réduction du réchauffement climatique. L'automobile, si chère à l'ensemble des habitants de cette planète, est la principale contributrice de ces émissions, d'autant plus dans les pays développés, comme la France.

Le moteur à combustion interne est né de l'invention d'un Français, Alphonse Beau de Rochas, en 1862, et l'automobile est née avec lui, quelques années après. Louis Renault a ainsi développé la première voiturette Renault, en 1898, utilisant un moteur à essence. La suite nous la connaissons : les voitures et les moteurs à combustion interne ont été perfectionnés par de brillants esprits, pour en faire des véhicules fiables et abordables, permettant à tout un chacun de se déplacer où bon lui semble. Pour répondre à la problématique du changement climatique, il faut maintenant que ces véhicules puissent continuer à remplir leur fonction, tout en émettant moins de gaz à effet de serre. Des ruptures technologiques, comme l'électrification des véhicules, via des batteries ou des piles à combustibles, ou le développement de carburants alternatifs, comme l'hydrogène ou les bio-carburants, entendent apporter une solution. Toutefois, aucune des solutions n'est aujourd'hui parfaite, si l'on considère la fabrication, l'utilisation et le recyclage du véhicule, ainsi que la production de l'électricité et des nouveaux carburants. De plus, l'automobile est liée depuis ses débuts au moteur à combustion. L'évolution des mentalités des automobilistes prendra donc du temps, ainsi que le renouvellement du parc automobile qui s'en suivra. Il y a donc de fortes probabilités pour que ce moteur reste majoritaire dans les véhicules, malgré les récentes directives européennes. Son amélioration, en vue de réduire ses émissions de CO₂, est donc une nécessité. Le rendement des moteurs à combustion interne est actuellement d'environ 40%. Parmi les pertes, une part importante est due au frottement des pièces mécaniques entre elles. Dans un moteur, plus de la moitié des frottements est généré par le va-et-vient des pistons dans les cylindres.

Depuis la création des moteurs à combustion interne, les cylindres sont réalisés en fonte. Pour réduire le frottement dans ses moteurs, Renault a récemment remplacé les cylindres en fonte par un revêtement en acier, appelé *Bore Spray Coating* (BSC). Ce revêtement est désormais réalisé sur l'ensemble des

moteurs à essence du Groupe, ce qui représente une production annuelle de plusieurs millions de moteurs. D'autres constructeurs, comme Nissan, Daimler, BMW, Ford et Volkswagen, réalisent également ce type de revêtements sur tout ou partie de leur gamme de moteurs, via des procédés de projection thermique, identiques ou similaires. Malgré l'utilisation de ces revêtements, le frottement des pistons dans les cylindres continue à représenter une perte d'énergie importante. Fort de ces retours d'expérience, des améliorations peuvent encore être proposées. C'est l'objectif de cette thèse.

L'amélioration du frottement des pistons dans les cylindres passe par la compréhension du problème dans son ensemble. Lors du fonctionnement du moteur à combustion interne, chaque piston parcourt le cylindre sur sa longueur environ cent fois par seconde. Le piston est composé de plusieurs parties, exerçant chacune une pression sur la surface du cylindre et, donc, un frottement. Cette pression est variable dans le temps, en raison de l'effort créé par la combustion. Pour améliorer le frottement et diminuer l'usure des pièces, le frottement est lubrifié par de l'huile. Le piston a une vitesse variable, nulle en haut et bas de cylindre et maximale au centre. Ceci entraîne une différence de régime de lubrification dans chaque zone. Ainsi, au centre du cylindre, le piston sera séparé du cylindre par un film d'huile continu, alors que les pièces sont en contact en parties haute et basse. La température de l'huile est d'environ 100 °C, lorsque le moteur fonctionne depuis plusieurs minutes, et elle est plus faible lors des phases de démarrage. L'huile contient de nombreux additifs, permettant notamment de réduire le frottement et l'usure, grâce à la formation de films tribochimiques. L'huile peut être de viscosité variable, ce qui influence le régime de lubrification. La réactivité des additifs et la viscosité de l'huile dépendent de sa température. Le piston et ses composants, ainsi que les cylindres, peuvent être faits de différents matériaux, avec un revêtement éventuel, et dont la forme et la topographie de surface peuvent être adaptées. Ces variations sont susceptibles d'avoir de forts impacts sur le frottement. Cette thèse traite donc de tribologie, dans différents régimes de lubrification, impliquant des matériaux et topographies diverses, ainsi que des réactions tribochimiques.

Renault étant fabricant de blocs-moteur (pièce contenant les cylindres), pour ses véhicules et ceux d'autres constructeurs, cette thèse se concentre sur l'effet du matériau composant les cylindres, et de sa texture de surface, sur le frottement. Cette thèse n'étant qu'une étape, elle ne s'intéresse qu'au frottement en haut et bas de cylindre, où le régime de lubrification est limite ou mixte. Le régime hydrodynamique, se produisant au centre du cylindre, n'est abordé qu'en perspectives. Pour rendre compatible ce sujet avec la durée d'une thèse, les essais tribologiques sont simplifiés et réalisés sur des échantillons plans, et non sur des cylindres. De plus, les pièces frottantes sont des pions en acier, et non un composant des pistons. Les conditions de frottement sont également différentes de celles du moteur, notamment au niveau de la vitesse. L'huile utilisée est en revanche représentative, ainsi que sa température. Les matériaux étudiés sont mis en œuvre sous forme de revêtements par un procédé peu utilisé pour cette application : le *cold spray*. Ce procédé permet de réaliser des revêtements mono-composants et composites. La finition de surface de ces revêtements est étudiée pour créer des topographies atypiques, dont les propriétés tribologiques sont peu investiguées dans la littérature : les surfaces avec protubérances. Le comportement tribologique de ces revêtements et textures est largement approfondi, ainsi que leur interaction avec les additifs de l'huile, ce qui permet de décrire les mécanismes tribochimiques à l'œuvre. Le bénéfice sur les émissions de CO₂ de l'innovation développée est quantifié et la possibilité d'une industrialisation à grande échelle est étudiée.

Cette thèse, pour répondre à la problématique et à son cadrage, se compose de sept chapitres.

Le premier est un état de l'art de tous les points permettant de comprendre le problème dans son ensemble. Il aborde dans un premier temps, le fonctionnement du moteur à combustion et l'impact en termes d'émissions de CO₂ du frottement des pistons dans les cylindres, pour bien comprendre l'enjeu. Puis, les différentes technologies utilisées dans les cylindres de blocs-moteur, au niveau matériaux et finitions de surface, sont étudiées pour en tirer un retour d'expérience. Le procédé *cold spray* est ensuite abordé pour en comprendre le fonctionnement, et les avantages pour l'application étudiée. L'étude des revêtements *cold spray* à fonction tribologique, permet de définir la stratégie relative aux matériaux de cette thèse. Par la suite, ce chapitre se concentre sur la tribologie en régime lubrifié. Les généralités de la lubrification sont discutées, ainsi que rôle des textures de surface. Puis, les tribofilms formés par les additifs anti-usures et modificateurs de frottement sont étudiés en détails, ainsi que leur interaction avec les matériaux et textures de surface. Ceci permet d'envisager les topographies les plus prometteuses. Les réactions tribochimiques dans le moteur et les différents types d'essais tribologiques permettant de représenter le frottement piston-cylindre sont finalement discutés.

Le deuxième chapitre dresse un inventaire des méthodes utilisées dans cette thèse. Il détaille ainsi la manière dont ont été réalisés les revêtements *cold spray* et les mesures associées à ces projections. Les méthodes utilisées pour la finition de surface des revêtements sont aussi présentées. Il explicite également les nombreux moyens de caractérisation utilisés tout au long de cette étude, microscopie, analyse chimique, caractérisations mécaniques, analyse topographique, analyse des poudres, post-traitements associés à certaines méthodes. Finalement, le banc tribologique utilisé, ses composants, et les différents essais effectués sont abordés.

Le troisième chapitre est consacré à la réalisation des revêtements *cold spray*, qui sont comparés au revêtement BSC. Il étudie la réalisation de revêtements en acier mono-composant et composites acier/acier. Pour ce faire, les poudres utilisées sont tout d'abord caractérisées. Puis, les dépôts sont réalisés et les projections analysées, par la mesure de vitesses des particules et du rendement de projection. Les propriétés des revêtements sont caractérisées, comme la porosité et la proportion de chaque composant. La dureté des revêtements est évaluée de manière globale et locale. Des essais de traction sont aussi réalisés sur ces revêtements pour en étudier la cohésion. Les variations de la nature, de la taille et de la proportion, des constituants des revêtements composites sont également évaluées.

Le quatrième chapitre traite de la finition de surface des revêtements. Tous les revêtements produits dans le chapitre précédent sont ainsi soumis à une finition via un procédé de polissage ou de rodage. L'influence de la composition du revêtement et du procédé de finition de surface sur la topographie finale est évaluée. Les propriétés mécaniques de la surface polie d'un revêtement composite sont aussi mesurées par différents essais de nano-indentation.

Le cinquième chapitre permet d'évaluer le comportement tribologique des revêtements *cold spray* et de leur finition de surface, en comparaison avec le revêtement BSC actuellement utilisé en production. Ce chapitre permet de voir quelles caractéristiques des matériaux et des surfaces, évaluées dans les deux chapitres précédents, semblent avoir le plus d'impact sur les propriétés tribologiques et sur la formation de tribofilms.

Le sixième chapitre se concentre sur le tribofilm formé à chaud sur les revêtements composites. Il évalue quels sont les paramètres qui peuvent influencer sur la cinétique de formation de ce tribofilm. Puis il analyse en détails, avec plusieurs techniques, les différentes étapes de la formation de ce tribofilm jusqu'à sa stabilisation finale. Ceci permet de proposer un mécanisme expliquant sa formation. Ses propriétés

électriques et mécaniques, ainsi que sa durabilité dans des conditions de frottement extrêmes, sont également mesurées.

Le septième et dernier chapitre a deux objectifs différents. D'une part, il expose certaines perspectives largement étayées. Ainsi, le comportement tribologique en régime hydrodynamique des revêtements *cold spray* composites, est étudié par simulation. L'utilisation de nouveaux revêtements composites, contenant du molybdène ou des céramiques, est aussi abordée. D'autre part, l'application industrielle de l'innovation développée, permettant son utilisation pour de la production à grande échelle, est approfondie. Le gain sur les émissions de CO₂ de cette innovation est aussi évalué pour comprendre l'impact qu'elle pourrait avoir sur l'enjeu de réduction de ces émissions.

Chapitre 1 État de l'art

Sommaire

Chapitre 1	État de l'art.....	14
1.1	L'application des cylindres de bloc-moteur.....	16
1.1.1	Les enjeux d'émissions de CO ₂ du secteur automobile.....	16
1.1.2	Les cylindres de blocs-moteur et leur contribution aux émissions de CO ₂	17
1.1.3	Le fonctionnement du système segments-piston-cylindre.....	18
1.1.3.1	Le moteur à combustion interne.....	18
1.1.3.2	Le système segments-piston-cylindre.....	19
1.1.3.3	Les différents régimes de lubrification du système segments-piston-cylindre.....	20
1.1.4	Les technologies utilisées dans les cylindres de bloc-moteur.....	21
1.1.4.1	Les matériaux et procédés utilisés pour cette application.....	21
1.1.4.2	Le matériau et procédé utilisé par Renault pour cette application.....	24
1.1.4.3	La finition de surface du cylindre en fonction du matériau utilisé.....	26
1.1.4.4	Les avantages et limites de ces matériaux et procédés.....	28
1.2	Le procédé <i>cold spray</i>	30
1.2.1	Les généralités du <i>cold spray</i>	30
1.2.2	Les opportunités du <i>cold spray</i> pour l'application visée.....	32
1.2.3	Les particularités de la projection <i>cold spray</i> dans un cylindre.....	33
1.2.4	Les revêtements <i>cold spray</i> pour application tribologique.....	34
1.2.4.1	Les revêtements mono-composants pour le frottement à sec.....	34
1.2.4.2	Les revêtements composites renforcés pour le frottement à sec.....	35
1.2.4.3	L'utilisation de lubrifiants solides pour le frottement à sec.....	37
1.2.4.4	Le cas particulier du frottement lubrifié.....	38
1.2.5	Les matériaux envisageables en <i>cold spray</i> pour l'application visée.....	39
1.2.5.1	La projection d'acier mono-composant.....	40
1.2.5.2	La projection de revêtements composites.....	43
1.3	Tribologie en régime lubrifié et additifs.....	46
1.3.1	Les généralités.....	46
1.3.1.1	La lubrification.....	46
1.3.1.2	La phase de stabilisation du frottement.....	48
1.3.1.3	Les mécanismes d'usure.....	49
1.3.1.4	Les additifs des huiles.....	49
1.3.2	Les textures de surface utilisées en frottement lubrifié.....	50
1.3.3	Les tribofilms issus de l'additif anti-usure ZDDP.....	54
1.3.3.1	Le rôle de l'additif.....	55

1.3.3.2 La nature et les propriétés du tribofilm	55
1.3.3.3 La formation du tribofilm	57
1.3.4 Les tribofilms issus de l'additif modificateur de frottement MoDTC.....	61
1.3.4.1 Le rôle de l'additif.....	61
1.3.4.2 La nature et les propriétés du tribofilm	62
1.3.4.3 La formation du tribofilm	63
1.3.5 Les tribofilms issus de l'action combinée du MoDTC et du ZDDP	64
1.3.5.1 La nature et les propriétés du tribofilm	64
1.3.5.2 La formation du tribofilm	66
1.3.6 Les interactions entre tribofilm et textures de surface	66
1.3.6.1 Les interactions avec une rugosité usuelle issue du rodage ou du polissage	67
1.3.6.2 Texture comportant des trous.....	68
1.3.6.3 Texture comportant des protubérances	69
1.3.7 Les zones de création de tribofilm dans les cylindres de blocs-moteur	71
1.3.8 Les essais tribologiques représentatifs du fonctionnement moteur.....	74
1.4 Synthèse bibliographique et stratégie pour cette étude	76

Ce premier chapitre a plusieurs vocations. Tout d'abord, ces travaux de thèse seront remis dans leur contexte, en cherchant à comprendre dans quelle mesure le frottement des pistons sur les cylindres affecte le fonctionnement du moteur à combustion, et donc les émissions de CO₂ des véhicules automobiles. Son impact sur les émissions de gaz à effet de serre globales sera également évalué, et il est loin d'être anecdotique. Ensuite, pour aborder cette application complexe, mettant en jeu des compétences variées, il sera nécessaire de réaliser un état de l'art exhaustif. D'un côté, une analyse des différentes technologies développées et utilisées dans les cylindres de bloc-moteur sera faite, pour comprendre les avantages et inconvénients de chacune, et de l'autre, le procédé *cold spray* et ses capacités pour la mise en œuvre de revêtements à fonction tribologique seront détaillés. Ces informations seront ensuite croisées pour en dégager des orientations sur les matériaux qui seront utilisés dans cette thèse. Par la suite, nous nous intéresserons à tous les aspects importants de la tribologie en régime lubrifié. L'effet de la texture de surface sur le frottement dans les différents régimes de lubrification sera ainsi approfondi. Le rôle des additifs des huiles sera aussi largement abordé, ainsi que les propriétés des tribofilms qui en sont issus. L'interaction entre topographie et formation de tribofilms sera également discutée, pour en déduire des orientations sur les textures de surface les plus adaptées à l'application. Ce chapitre met ainsi en place tous les éléments de compréhension de la démarche suivie pour répondre à la problématique.

1.1 L'application des cylindres de bloc-moteur

Cette thèse se concentre sur les cylindres de bloc-moteur et leur optimisation tribologique en vue de réduire les émissions de CO₂ des moteurs à combustion interne. Dans cette partie, les enjeux d'émission de gaz à effet de serre du secteur automobile, et la contribution particulière du frottement des pistons dans les cylindres de bloc-moteur seront abordés. Ensuite, ce frottement sera discuté plus en détails pour en comprendre la complexité. Finalement, une revue sera faite des différents matériaux et procédés utilisés pour cette application, et leur retour d'expérience analysé.

1.1.1 Les enjeux d'émissions de CO₂ du secteur automobile

Les émissions mondiales de CO₂ s'élevaient à environ 35700 millions de tonnes (MtCO₂) en 2016 [Commissariat général au développement durable, 2019]. Même si la lutte contre le réchauffement climatique est capitale, ces émissions restent relativement stables depuis [Global Carbon Atlas, 2022]. L'Union Européenne (UE) représente environ 10% de ces émissions (Figure 1-1 a)). Le domaine des transports est responsable d'une part importante des émissions totales. Il représente respectivement 24% et 28% (Figure 1-1 b)), au niveau mondial et pour l'UE. Parmi les différents types de transports, le transport routier en est le principal contributeur, et notamment les véhicules automobiles particuliers, comme le montre la Figure 1-2. Les émissions de ces derniers représentent dans le monde 10,2% des émissions totales (en 2020), soit 3 630 MtCO₂ par an [IEA, 2022], et dans l'UE (en 2012), la part de ces véhicules est de 15,3%, soit 480 MtCO₂ par an [The Shift Project, 2017].

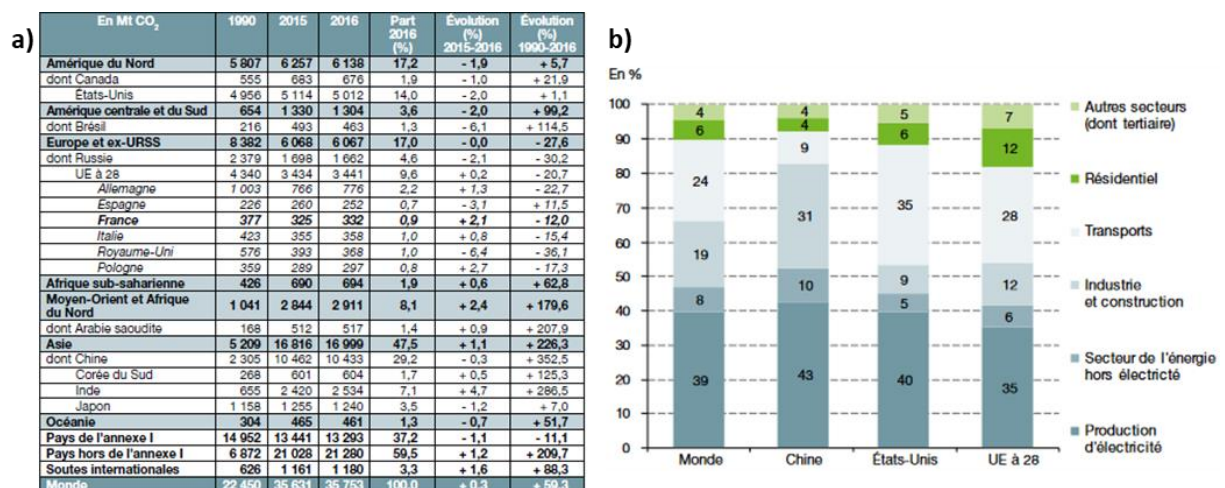


Figure 1-1 : Données sur les émissions de gaz à effet de serre dans le monde [Commissariat général au développement durable, 2019] : a) répartition géographique des émissions de CO₂ dans le monde, b) répartition de ces émissions pour l'année 2015 entre différents secteurs, dont les transports.

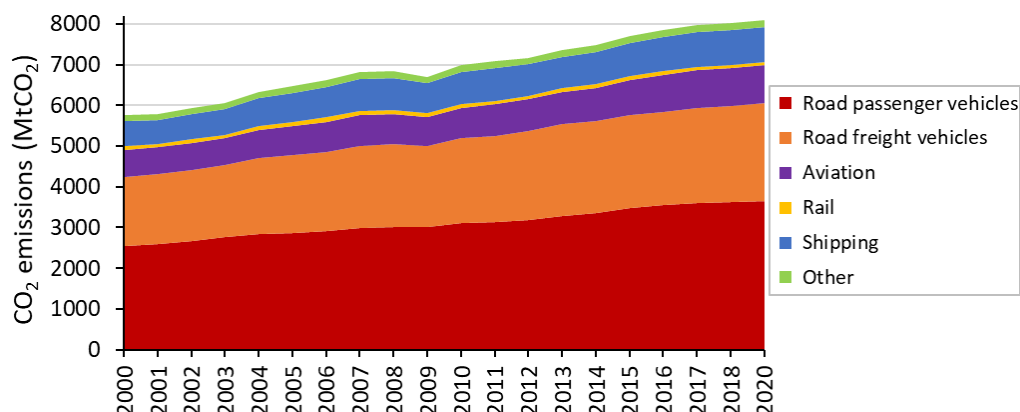


Figure 1-2 : Émissions de gaz à effet de serre des transports dans le monde entre 2000 et 2020 [IEA, 2022].

Pour cette raison, les constructeurs automobiles ont, d'années en années, réduit les émissions de CO₂ des véhicules neufs (émissions à l'utilisation des véhicules, ne prenant pas en compte les émissions pour leur fabrication ou leur recyclage), et ce partout dans le monde [Bordes & Darut, 2014], même si c'est l'Union Européenne qui a la politique la plus ambitieuse (Figure 1-3 a)). Dans l'UE, les émissions sont encadrées par différentes normes (WLTP, CAFE, etc.), fixant en 2020 un objectif à 95 g de CO₂ par km pour les véhicules neufs. Cette même année, les émissions ont baissé de manière importante, grâce à la vente de véhicules hybrides et électriques [ADEME, 2021], ces derniers ayant des émissions plus faibles lors de leur utilisation. Cependant, d'après une étude faite par Volvo [Volvo, 2020], il apparaît que les émissions des véhicules électriques sur l'ensemble de leur cycle de vie ne sont pas si éloignées de celles des véhicules thermiques. Elles sont notamment très dépendantes du mix énergétique utilisé pour charger les batteries. Avec le mix actuel utilisé dans l'union européenne, les émissions d'un véhicule électrique sur l'ensemble de son cycle de vie sont réduites d'environ 24% par rapport à un véhicule thermique, et d'environ 53% si l'on considère un scénario où les batteries sont rechargées intégralement à partir d'énergie éolienne.

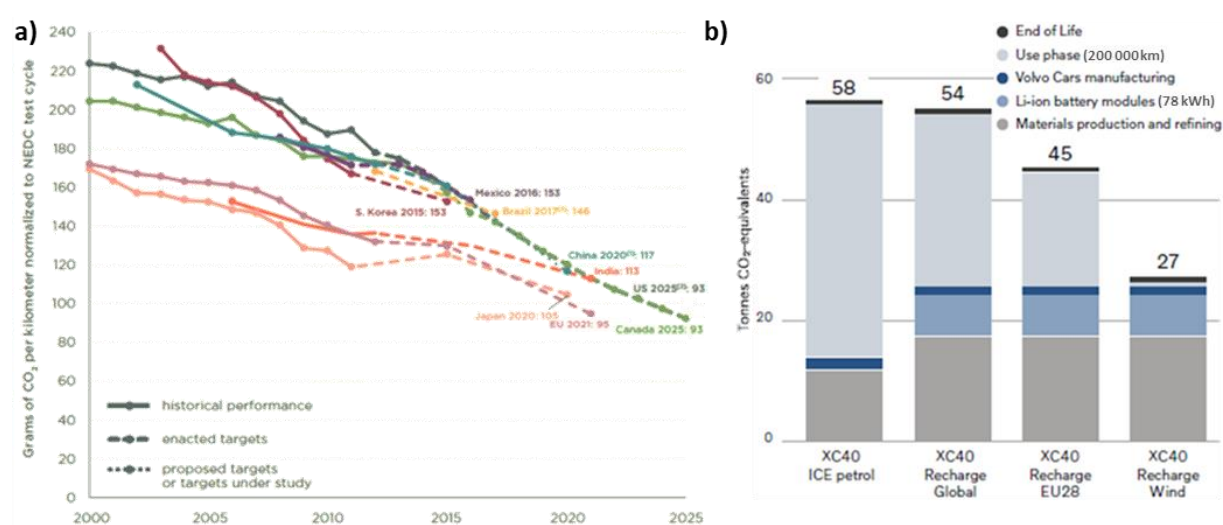


Figure 1-3 : a) Evolution des émissions de CO₂ des véhicules neufs à l'utilisation dans différents pays et objectifs de réduction fixés [Bordes & Darut, 2014]. b) Comparaison des émissions de CO₂ de véhicules thermiques et électriques pour différents mix énergétique (actuel dans le monde appelé « Global », actuel en UE appelé « EU28 », et 100% éolien appelé « Wind »), sur leur cycle de vie global [Volvo, 2020].

Pour ces raisons, en plus de l'orientation forte de Renault vers les véhicules électriques, l'optimisation des moteurs thermiques reste un enjeu majeur de recherche et développement, dont cette thèse est une des composantes.

1.1.2 Les cylindres de blocs-moteur et leur contribution aux émissions de CO₂

Pour mettre en perspective cette thèse, il apparaît important de comprendre la contribution aux émissions de CO₂ de chaque élément d'un véhicule automobile. La Figure 1-4, proposée par Holmberg *et al.* en 2012, met en lumière comment est utilisée l'énergie fournie par le carburant dans une voiture [Holmberg *et al.*, 2012]. Elle fait apparaître que 33% du carburant consommé est perdu en raison des frottements (des roues sur la route, des freins, du groupe motopropulseur, etc.), dont environ un tiers (11,5%) est attribué aux pertes par frottement du moteur à combustion interne.

Dans leur étude, Holmberg *et al.* indiquent que la contribution à ces pertes du frottement des pistons dans les cylindres se situe entre 38 et 68% en fonction du régime moteur avec une moyenne à 45%. De leur côté, Woydt *et al.* donnent une contribution moyenne d'environ 50% [Woydt *et al.*, 2020]. Enfin, une autre étude indique une contribution de 58% à un régime de 4000 tours par minute [Alexandre &

Tomaselli, 2004]. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en interne par Renault. En considérant une valeur de 45%, on peut dire qu'environ 5,2% de la consommation de carburant sont dus au frottement des pistons dans les cylindres.

En réutilisant les données de la partie précédente, on constate que le frottement des pistons dans les cylindres est donc responsable à lui seul de 0,80% des émissions de CO₂ totales de l'UE, soit environ 25 MtCO₂ émises chaque année. Dans le monde, ce frottement émet chaque année environ 190 MtCO₂, soit environ 0,53% des émissions totales. En équivalence, cela représente environ 57% des émissions annuelles françaises ! A l'échelle du véhicule, il apparaît que le frottement des pistons dans les cylindres émet à l'utilisation environ 5,7 g CO₂ par km, un véhicule neuf essence vendu en 2020 émettant en moyenne 109 g CO₂ par km selon l'ADEME [ADEME, 2021].

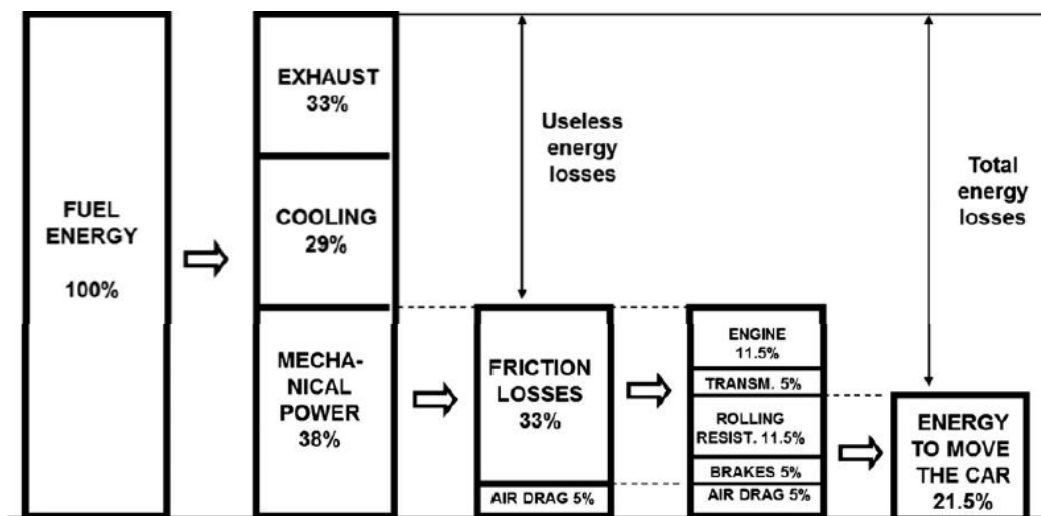


Figure 1-4 : Ventilation de la consommation d'énergie d'un véhicule particulier [Holmberg et al., 2012]

Comme mentionné par Woydt *et al.* [Woydt et al., 2020], il apparaît que les matériaux et les textures mis en œuvre sur les pistons et cylindres, en combinaison avec les additifs des huiles, peuvent considérablement réduire ce frottement.

1.1.3 Le fonctionnement du système segments-piston-cylindre

Pour bien comprendre ces pertes par frottement et essayer de les adresser, il est important de bien comprendre le principe du moteur à combustion interne et le fonctionnement tribologique du système segments-piston-cylindre.

1.1.3.1 Le moteur à combustion interne

Le moteur à combustion interne a pour objectif de transformer une énergie thermique, créée par la combustion du carburant, en énergie mécanique utilisable pour mettre en mouvement le véhicule. La Figure 1-5 a) représente les pièces principales du moteur à combustion interne et la Figure 1-5 b) son fonctionnement lors des quatre temps caractéristiques.

Lors du 1^{er} temps, le piston descend et le mélange air/carburant est introduit dans le cylindre grâce à l'ouverture de la soupape d'admission. Lors du 2^{ème} temps, les soupapes sont fermées rendant la chambre de combustion hermétique, et le piston remonte comprimant ainsi le mélange air/carburant. Une fois le piston en haut de course, la compression est maximale et le mélange air/carburant explose (grâce à une étincelle ou non). La combustion entraîne une poussée forte sur le piston qui redescend lors de la détente. C'est ce 3^{ème} temps qui permet de convertir l'énergie de combustion en énergie mécanique. Finalement, lors du 4^{ème} temps, le piston remonte et la soupape d'échappement s'ouvre pour évacuer les

gaz de combustion dont fait partie le CO_2 . Le va-et-vient des pistons va mettre en rotation le vilebrequin via l'intermédiaire des bielles. Cette rotation est ensuite transmise à la boîte de vitesse, puis aux roues du véhicule. Ces quatre temps correspondent à deux aller-retours des pistons, donc à deux rotations du vilebrequin, et à un nombre de tours de roue qui dépend du rapport utilisé dans la boîte de vitesse. Le moteur à combustion interne fonctionne généralement entre 1000 et 4000 tours.min⁻¹, ce qui représente respectivement 33 à 133 courses du piston dans le cylindre par seconde.

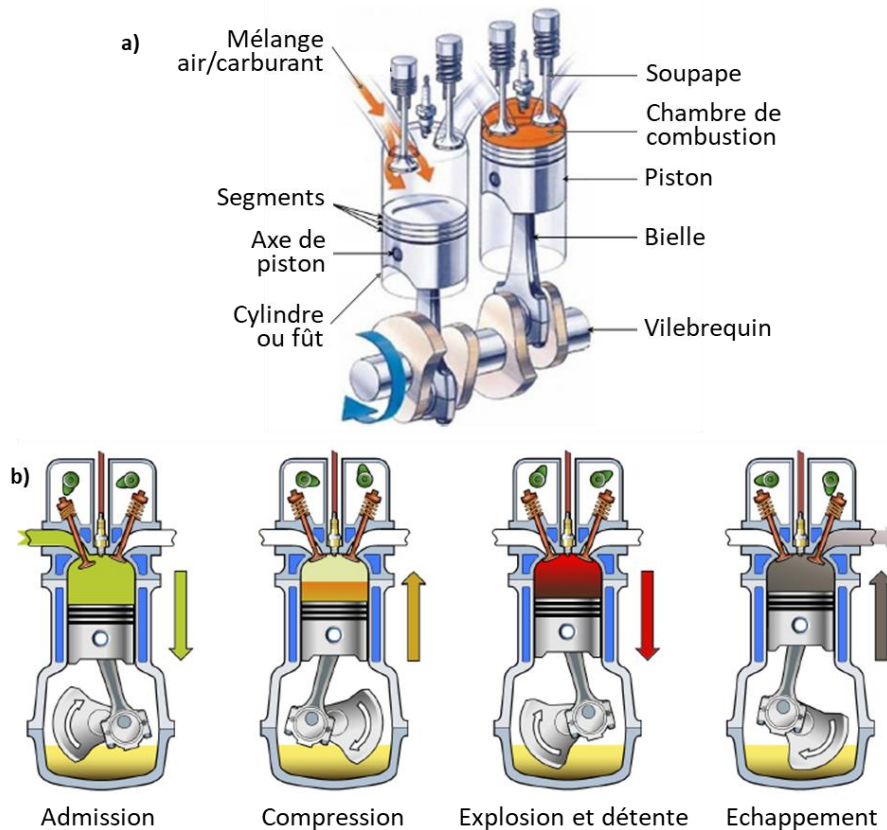


Figure 1-5 : a) représentation d'un moteur à combustion interne et pièces principales le composant, et b) fonctionnement de ce moteur en quatre temps : Admission, Compression, Explosion et Détente, et Echappement [Pagnoux, 2015]

1.1.3.2 Le système segments-piston-cylindre

La fonction principale du piston est de venir comprimer le mélange air-carburant de manière à produire la combustion, puis à recevoir les efforts liés à cette dernière. Il assure également l'étanchéité de la zone de combustion pour récupérer une énergie mécanique maximale et pour empêcher la combustion de se propager dans le bac de rétention d'huile. Enfin, il doit limiter la quantité d'huile présente dans la chambre de combustion pour éviter qu'elle soit brûlée [Clos, 1996]. Pour garantir ces fonctions, trois segments sont montés sur le piston, comme représenté en Figure 1-6 :

- Le segment coupe-feu qui permet d'empêcher la combustion de se propager hors de la chambre
- Le segment étanchéité qui permet d'assurer la bonne étanchéité de la chambre de combustion
- Le segment racleur qui permet de limiter la consommation d'huile due à la combustion

Pour remplir leur fonction de manière optimale, les segments sont tarés, c'est-à-dire qu'ils sont mis en contrainte pour appliquer un effort normal suffisant sur la surface du cylindre. Cet effort ne devant pas être trop important pour limiter les pertes par frottement lors du mouvement du piston. D'après des études internes chez Renault, faites sur un moteur essence de dernière génération, le segment exerçant

le plus d'effort est le segment raqueur, avec une pression moyenne et maximale d'environ 50 et 70 MPa respectivement. Le segment coupe-feu peut atteindre une pression d'environ 30 MPa en pic lors de la combustion, puis elle reste inférieure à 10 MPa sur le reste du cycle. Le segment étanchéité applique quant à lui des pressions toujours inférieures à 10 MPa. La jupe, qui permet de guider le piston dans le cylindre et d'empêcher son basculement, peut également frotter sur la surface, mais à des pressions inférieures à celles des segments.

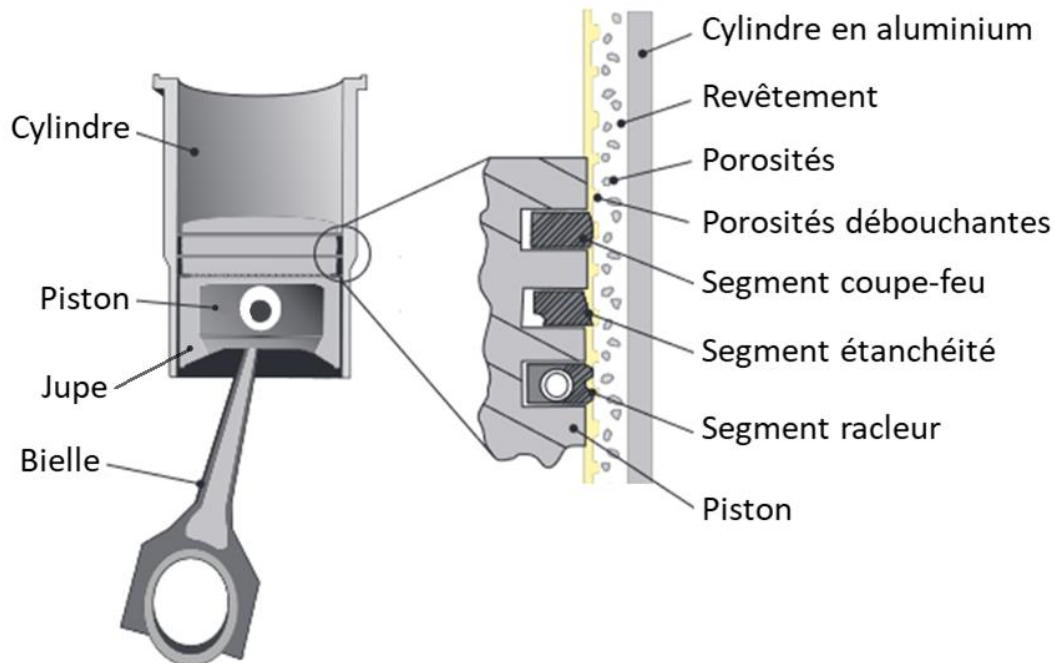


Figure 1-6 : Schéma d'un piston muni de ses segments dans un cylindre moteur possédant un revêtement [Happek, 2015]

Par mesure de simplification, le piston et ses trois segments seront régulièrement désignés dans la suite de l'étude par « le piston ».

1.1.3.3 Les différents régimes de lubrification du système segments-piston-cylindre

Le frottement du piston sur le cylindre se fait en régime lubrifié dans les moteurs à combustion interne. Lors de sa course, le piston va passer d'une vitesse nulle en bouts de course, appelés point mort haut et point mort bas, à des vitesses très rapides à mi-course au centre du cylindre. A titre d'exemple, pour un moteur ayant une course de 80 mm, les vitesses maximales, obtenues à mi-course, seront comprises entre environ 4,3 et 16,9 m.s⁻¹, pour des régimes moteur de 1000 et 4000 tours.min⁻¹ respectivement.

Dans un contact lubrifié, l'épaisseur de film d'huile dépend de plusieurs facteurs dont la vitesse de glissement [Robbe-Valloire & Progre, 2016]. La courbe exposée en Figure 1-7 représente l'évolution du coefficient de frottement en fonction de l'épaisseur de film d'huile. Elle a été mise en évidence en 1902 par Stribeck, et elle porte aujourd'hui son nom.

La courbe de Stribeck met en avant différents régimes de lubrification [Guay, 2015] :

- Le régime limite, où l'épaisseur de film d'huile est très faible, et où le contact entre les solides est fort. Le coefficient de frottement dans ce régime est généralement élevé.
- Le régime mixte, où le film d'huile commence à croître, mais où les contacts entre les solides sont toujours présents. Dans ce régime, le coefficient de frottement chute jusqu'à atteindre des valeurs minimales lorsqu'il se rapproche du régime hydrodynamique.

- Le régime hydrodynamique, où les solides ne sont plus en contact car ils sont séparés par un film d'huile continu. Il ne se produit pas d'usure dans ce régime. Le coefficient de frottement va augmenter de manière proportionnelle à l'épaisseur de film d'huile.
- Le régime élastohydrodynamique, qui se rencontre uniquement dans le cas de contact avec des surfaces non-conformes entraînant des déformations élastiques, est situé entre les régimes mixte et hydrodynamique. Un film d'huile très mince est observé dans ce régime.

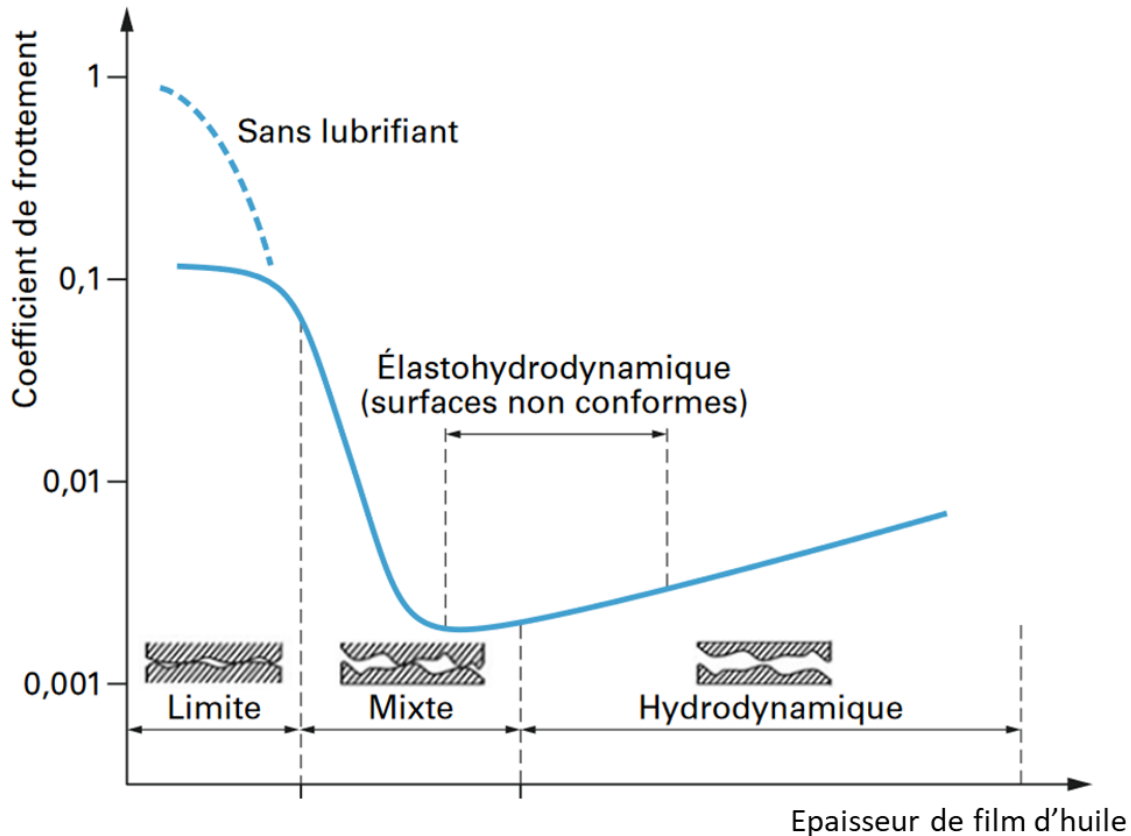


Figure 1-7 : Courbe de Stribeck présentant l'évolution du coefficient de frottement en fonction de l'épaisseur de film d'huile. Elle met en avant différents régimes de lubrification : limite, mixte et hydrodynamique [Guay, 2015]

Le frottement du piston sur le cylindre a la particularité de balayer l'ensemble de ces régimes de lubrification lors de chaque course dans le cylindre. Le régime est limite aux points morts haut et bas, puis passe progressivement par les régimes mixte et élastohydrodynamique quand la vitesse du piston augmente, et atteint finalement le régime hydrodynamique dans la partie centrale du cylindre. La proportion de chaque régime tout au long de la course dépend évidemment du régime moteur. D'après Holmberg *et al.*, les pertes générées par le frottement du piston sur le cylindre sont attribuées à 10% au régime limite, 10% au régime mixte, 40% au régime élastohydrodynamique, et 40% au régime hydrodynamique [Holmberg et al., 2012].

1.1.4 Les technologies utilisées dans les cylindres de bloc-moteur

Le retour d'expérience des technologies éprouvées dans les cylindres de bloc-moteur est étudié dans cette partie.

1.1.4.1 Les matériaux et procédés utilisés pour cette application

Le matériau le plus utilisé dans les cylindres de bloc moteur est la fonte. Elle est utilisée pour cette application depuis plus de 120 ans [Barbezat, 2005]. Il existe deux possibilités de mise en œuvre : soit

l'intégralité du bloc-moteur est réalisée en fonte, soit des chemises en fonte de quelques millimètres d'épaisseur (Figure 1-8 a)) sont insérées lors de la coulée du bloc-moteur en alliage d'aluminium de fonderie (généralement un AlSi9Cu3). Dans les deux cas, il s'agit principalement de fonte à graphite lamellaire, bien que de la fonte vermiculaire ait été utilisée pour des moteurs Diesel plus fortement chargés [Barbezat, 2005]. Pour la finition de surface de ce matériau, le procédé de rodage est utilisé. Il sera abordé plus en détails en partie 1.1.4.3. Cette technologie est bien éprouvée et contrôlée, mais ses performances thermiques et tribologiques ne sont optimales au regard des autres solutions développées. Néanmoins, la fonte est toujours utilisée par la plupart des constructeurs automobiles.

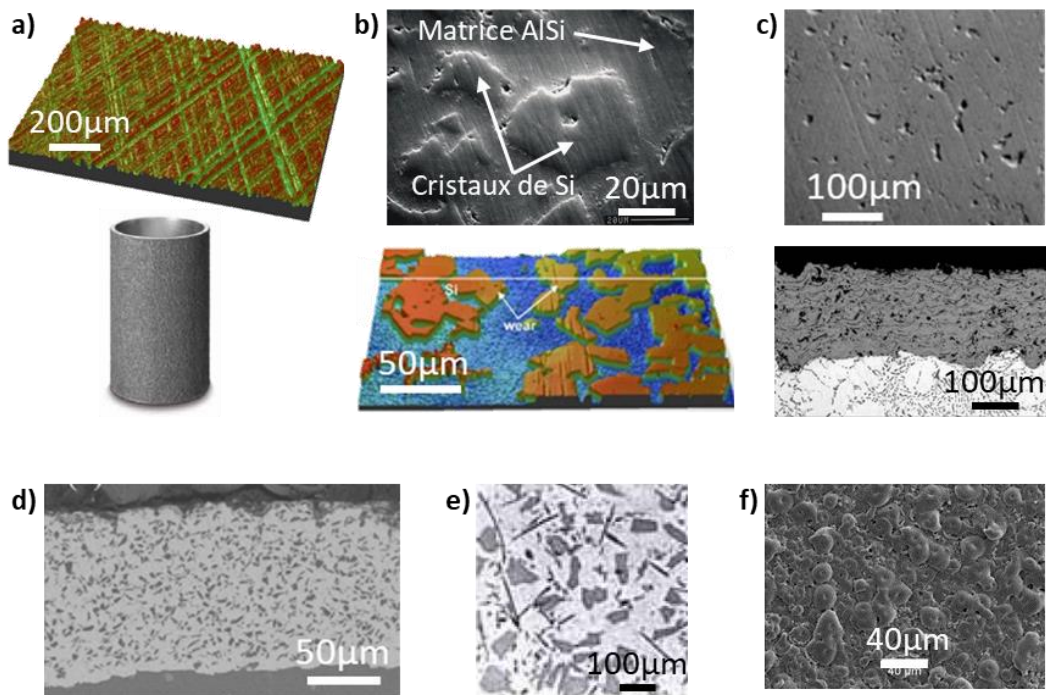


Figure 1-8 : a) Topographie d'une fonte finie en surface par rodage [Yousfi et al., 2015] et exemple de chemise en fonte insérée lors de la coulée du bloc-moteur en alliage d'aluminium.
 b) Micrographie MEB de la surface d'un matériau AlSi17Cu4Mg (ALUSIL[®]) dont la finition a permis de rendre protubérants les cristaux de silicium [Kolbenschmidt Pierburg Group, n.d.] et topographie de surface d'un alliage AlSi contenant 18,5% de silicium [Chen & Alpas, 2008].
 c) Micrographie MEB de la surface d'un revêtement en acier réalisé par projection thermique après rodage et observation en section transverse MEB de ce même revêtement brut de projection [Cha & Erdemir, 2015].
 d) Micrographie MEB d'un revêtement NIAKSIL[®] brut de déposition, où les particules de SiC apparaissent en gris foncé et le nickel en gris clair.
 e) Micrographie optique d'un Composite à Matrice Métallique (MMC) à base d'aluminium (LOKASIL I[®]) contenant 15% de particules de Si et 5% de fibres d'Al₂O₃ [European Aluminum Association, 2011]
 f) Micrographie MEB de la surface d'un revêtement d'Al₂O₃ brut de déposition réalisé par PEO [John, 2011]

Une autre grande famille de matériaux a également été développée pour cette application. Il s'agit des alliages d'aluminium-silicium hypereutectiques. L'étude de ce matériau est importante pour cette thèse, car sa topographie après finition de surface se rapproche de celle des revêtements qui seront étudiés. Le point eutectique d'un alliage aluminium-silicium est atteint pour une teneur en silicium de 12,2% massique, et au-delà des cristaux de silicium primaires vont précipiter [Donahue & Fabiyi, 2000]. Des alliages contenant entre 17 et 25% de silicium ont ainsi été développés [European Aluminum Association, 2011]. Comme pour la fonte, soit tout le bloc-moteur est fait dans cet alliage, c'est le cas de l'ALUSIL[®] contenant 17% de silicium [Kolbenschmidt Pierburg Group, n.d.], du DiASil[®] contenant 20% de silicium [Yamaha Motor Co. Ltd, 2022], ou du LOKASIL II[®] contenant 25% de silicium. Soit une chemise est réalisée au préalable, puis insérée lors de la coulée du bloc-moteur fait d'un alliage

d'aluminium de fonderie : c'est le cas des technologies SILITEC[®] contenant également 25% de silicium. Une dernière voie a également été développée pour mettre en œuvre ce type d'alliages AlSi hypereutectiques dans les cylindres. Elle consiste à projeter à l'état liquide l'alliage AlSi hypereutectique (procédé GOEDEL[®]) ou à venir fusionner par laser la surface du cylindre en aluminium et à projeter du silicium conjointement (procédé TRIBOSIL[®]) [European Aluminum Association, 2011]. Pour tous ces alliages et procédés de mise en forme, l'objectif est d'obtenir des cristaux de silicium, d'un diamètre de 10 μm à 70 μm [European Aluminum Association, 2011], dont la dureté est importante dans une matrice AlSi plus tendre. Les duretés ont été rapportées par Walker *et al.* à, respectivement, 747 Hv et 82 Hv [Walker et al., 2017]. Le taux de cristaux de silicium primaires dans le matériau est d'environ 15% [Dienwiebel et al., 2007; Kolbenschmidt Pierburg Group, n.d.]. Pour résister à l'usure générée par le frottement du piston, l'alliage doit avoir des cristaux protubérants par rapport à la matrice [Meara, 2008]. De cette manière, la charge est essentiellement supportée par les cristaux de silicium. La finition de surface permettant cette mise en relief sera abordée en partie 1.1.4.3, et les limitations de l'utilisation de ces matériaux, en raison de problèmes de durabilité, dans la partie 1.1.4.4.

Dans la même lignée, des composites à base d'aluminium ont été étudiés. Parmi les différentes technologies développées, on peut citer le LOKASIL I[®] contenant 15% de particules de Si et 5% de fibres d' Al_2O_3 , le DURALCAN[®] contenant de 20% de particules de SiC, et d'autres MMC contenant des fibres d' Al_2O_3 , de SiO_2 et/ou de carbone [European Aluminum Association, 2011]. Leurs performances restent très similaires aux alliages AlSi hypereutectiques [John, 2011].

Un autre revêtement a été mis en œuvre dans les cylindres, cette fois par voie électrochimique : c'est le NIKASIL[®]. Il consiste en un dépôt de nickel pur dans lequel sont incorporées environ 10% de particules de SiC, dont la taille est comprise entre 1 et 3 μm [European Aluminum Association, 2011; Huang et al., 2021]. Ce type de dépôt permet d'obtenir des caractéristiques tribologiques intéressantes et il a donc été utilisé par plusieurs constructeurs pour revêtir les cylindres de bloc-moteur [John, 2011]. Cependant, d'importants problèmes de corrosion ont été rapportés, en raison des taux de soufre élevés dans les carburants, créant de l'acide sulfurique [Barbezat, 2005]. Son application actuelle se limite aux moteurs de certains véhicules de compétition et aux deux roues.

De manière électrochimique, il est aussi possible mettre en œuvre des revêtements céramiques. Ces procédés sont appelés PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) et MAO (Micro-Arc Oxydation). Ils ont pour but de créer une couche d' Al_2O_3 très dense à la surface de l'aluminium, permettant d'améliorer significativement les propriétés tribologiques [Dudareva & Musin, 2017]. Des revêtements céramiques d' Al_2O_3 ou de TiO_2 peuvent également être mis en œuvre par projection thermique plasma. Ces revêtements donnent également des propriétés tribologiques intéressantes [Deshpande et al., 2018a]. En revanche, le procédé de mise en œuvre de revêtements céramiques et leur finition de surface sont complexes, ce qui limite l'application de ce type de revêtements en production grande série.

Finalement, la voie connaissant le plus fort développement est celle de la projection thermique d'acier. Pour réaliser cette projection thermique, plusieurs procédés sont en compétition. Ils ont tous été adaptés pour permettre la projection dans un alésage [Barbezat, 2005; Bordes & Darut, 2014]:

- le plasma-fil, ou PTWA (« Plasma Transferred Wire Arc »), historiquement développé par Ford. Dans ce procédé, un fil d'acier, avec une teneur en carbone inférieure ou égale à 0,8%, est fondu par un plasma et projeté sur la surface à revêtir. L'acier projeté est volontairement oxydé pour former une certaine quantité de wustite (FeO) et de magnétite (Fe_3O_4), agissant comme lubrifiants solides lors du frottement ;

- le plasma-poudre, aussi dénommé APS (Atmospheric Plasma Spray) ou Rotaplasma[®], historiquement développé par le groupe Volkswagen. Dans ce procédé, une poudre d'acier est fondue par un plasma et projetée sur la surface à revêtir. L'acier projeté peut être inoxydable ou non. Quand il ne l'est pas, il peut également être volontairement oxydé pour former les lubrifiants solides précédemment cités. Parmi les revêtements développés dans ce procédé, certains aciers sont aussi co-projetés avec du molybdène pour améliorer le frottement, ou avec des céramiques, comme l' Al_2O_3 et le ZrO_2 , pour augmenter la résistance à l'usure [Cha & Erdemir, 2015].
- l'HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), étudié par General Motors mais jamais appliqué pour de la production. Ce procédé va ramollir et accélérer à haute vitesse la matière à déposer. Il peut utiliser une poudre ou un fil. Sa principale limitation est la température très importante transmise au bloc-moteur en aluminium, qui va entraîner sa déformation ;
- l'arc-fil est le procédé utilisé par Renault, ainsi que par quelques autres constructeurs (Nissan, Daimler, BMW). Il sera développé dans la prochaine partie.

1.1.4.2 Le matériau et procédé utilisé par Renault pour cette application

Les cylindres de la majeure partie des moteurs produits chez Renault présentent un revêtement (Figure 1-9 d)). Comme énoncé précédemment, le procédé de projection thermique permettant de réaliser ce revêtement est l'arc-fil, aussi appelé BSC (Bore Spray Coating), terme qui sera utilisé dans cette thèse, mais on trouve également d'autres noms dans la littérature comme : LDS (Lichtbogen Draht Spritzen), TWA (Twin Wire Arc), TWAS (Twin Wire Arc Spray), Mirror Bore Coating[®] ou Nanoslide[®]. Il est utilisé conjointement par Renault, Nissan et Daimler dans le cadre d'un partenariat.

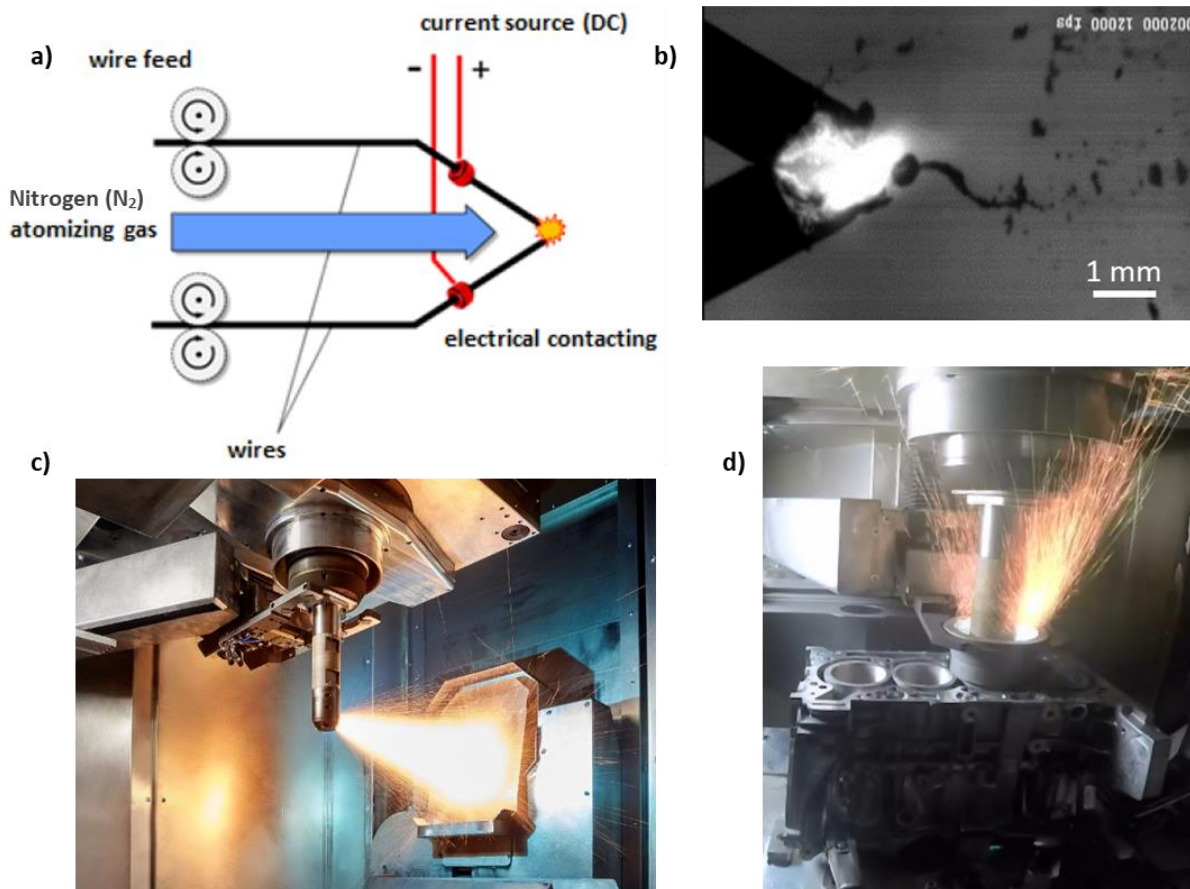


Figure 1-9 : a) Schéma de principe du procédé arc-fil. b) Photo de l'arc électrique entre les fils, et de l'acier fondu et projeté, prise avec une caméra haute vitesse. c) Photos de la machine BSC utilisée chez Renault lors d'une projection en dehors d'un bloc-moteur et d) à l'intérieur d'un bloc-moteur.

Comme le montre la Figure 1-9 a), le principe du procédé arc-fil est d'appliquer une tension entre deux fils, créant ainsi un arc électrique. Cet arc va faire fondre les fils, et un gaz porteur, dans notre cas l'azote, va atomiser et projeter la matière fondue. Pour obtenir une projection continue, les fils sont déroulés au fur et à mesure de leur éjection. Les particules d'acier en fusion projetées vont s'écraser sur la surface du cylindre, formant ainsi des « splats », qui vont s'empiler les uns sur les autres pour créer le revêtement.

Les fils utilisés dans cette thèse sont en acier 13Mn6. La projection arc-fil de ce matériau fait l'objet de nombreuses études et publications [Devillers, 2016; Happek, 2015; König et al., 2014; Kreter, 2018; Özdeniz, 2016; Schilder et al., 2020; Schütz et al., 2013; Simon, 2021]. A noter que l'utilisation d'acier inoxydable dans ce procédé a également été étudiée [Happek, 2015]. L'acier 13Mn6 contient environ :

- 0,12% de carbone
- 1,7% de manganèse
- 0,4% de silicium

Une épaisseur d'environ 330 μm est projetée sur le bloc-moteur, celui-ci étant réalisé en aluminium de fonderie, généralement un alliage AlSi9Cu3. Pour permettre la bonne adhérence du revêtement sur l'alliage d'aluminium, une préparation de surface spécifique est réalisée par usinage. Puis, le revêtement est usiné pour assurer que la forme du cylindre et la rugosité du revêtement soient conformes pour l'étape de rodage, qui sera abordée plus en détails dans la partie suivante. Ces différentes étapes sont représentées en Figure 1-10 a). Après l'étape de rodage, la rugosité du revêtement est très fine. Le cylindre a désormais un aspect miroir (Figure 1-10 b)), et c'est sur cette surface miroir que le piston frottera lors de l'utilisation du moteur.

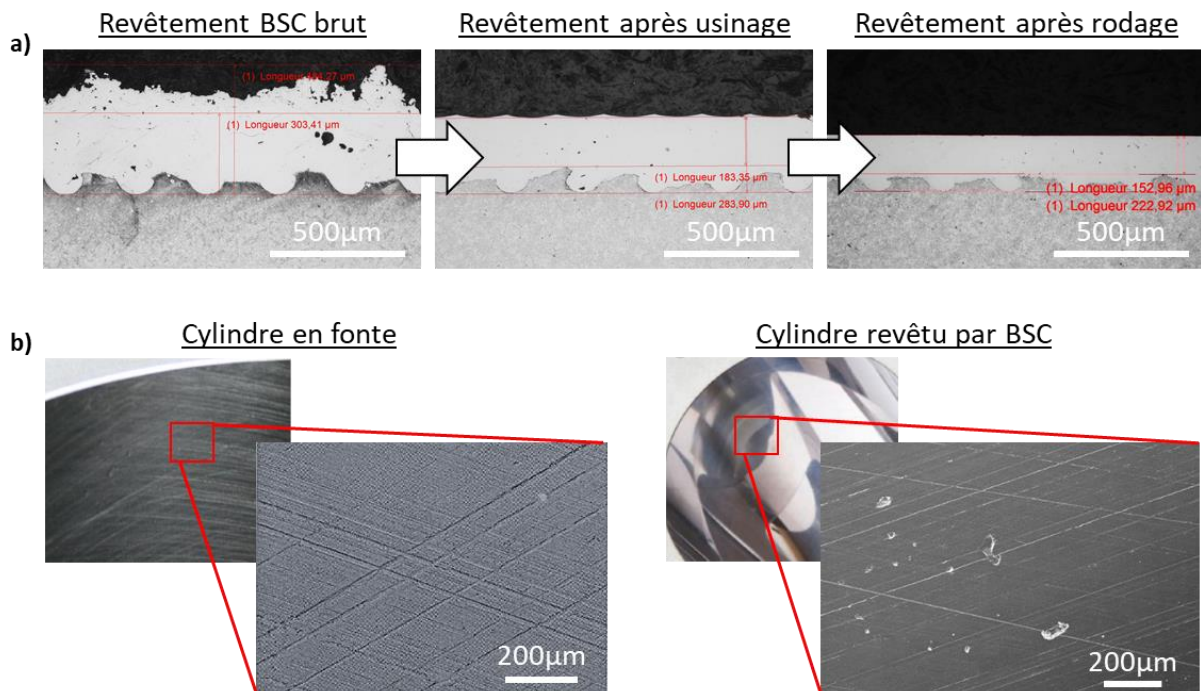


Figure 1-10 : a) Etapes de fabrication d'un cylindre revêtu par procédé BSC, de la projection jusqu'au rodage final, et b) comparaison de la surface rodée d'un cylindre en fonte (ancienne technologie Renault) et revêtu par procédé BSC (nouvelle technologie Renault)

Avant d'utiliser le revêtement BSC, Renault utilisait la fonte pour les chemises de ses cylindres. L'utilisation du revêtement BSC comparée à celle de la fonte (Figure 1-10 b)) a permis une réduction

des émissions de CO₂ d'environ 1,7 g par km pour un moteur essence 4 cylindres d'1,3L. Cette réduction est permise par un gain de poids d'environ 250 g par cylindre, une réduction du cliquetis grâce à un meilleur transfert thermique, et surtout un gain au niveau du frottement rendu possible par la nouvelle finition de surface obtenue par rodage.

1.1.4.3 La finition de surface du cylindre en fonction du matériau utilisé

Comme décrit brièvement dans la partie précédente, la finition de surface finale du cylindre se fait par le procédé de rodage. Le principe de ce procédé est résumé en Figure 1-11. Il consiste en l'utilisation d'un outil sur lequel sont montées des pierres abrasives qui vont usiner la surface. L'outil suit un mouvement de rotation et un mouvement linéaire-alternatif, pour usiner la totalité du cylindre. Les mouvements combinés vont être à l'origine d'un motif final, fait de stries. Dans l'outil, la hauteur des abrasifs peut être contrôlée, ce qui va permettre à l'outil d'usiner le cylindre jusqu'à l'obtention du diamètre souhaité. Le rodage est réalisé en plusieurs étapes, généralement trois, durant lesquelles la taille des abrasifs va se réduire progressivement pour atteindre un état de surface de plus en plus fin. Ce procédé est similaire au polissage, dans lequel différents draps avec des abrasifs de plus en plus fins seront utilisés pour diminuer la rugosité de l'échantillon. Les abrasifs utilisés pour le rodage sont classiquement composés d'abrasifs diamant et d'un liant métallique, mais il existe des abrasifs et des liants d'autres natures [Kreter, 2018].

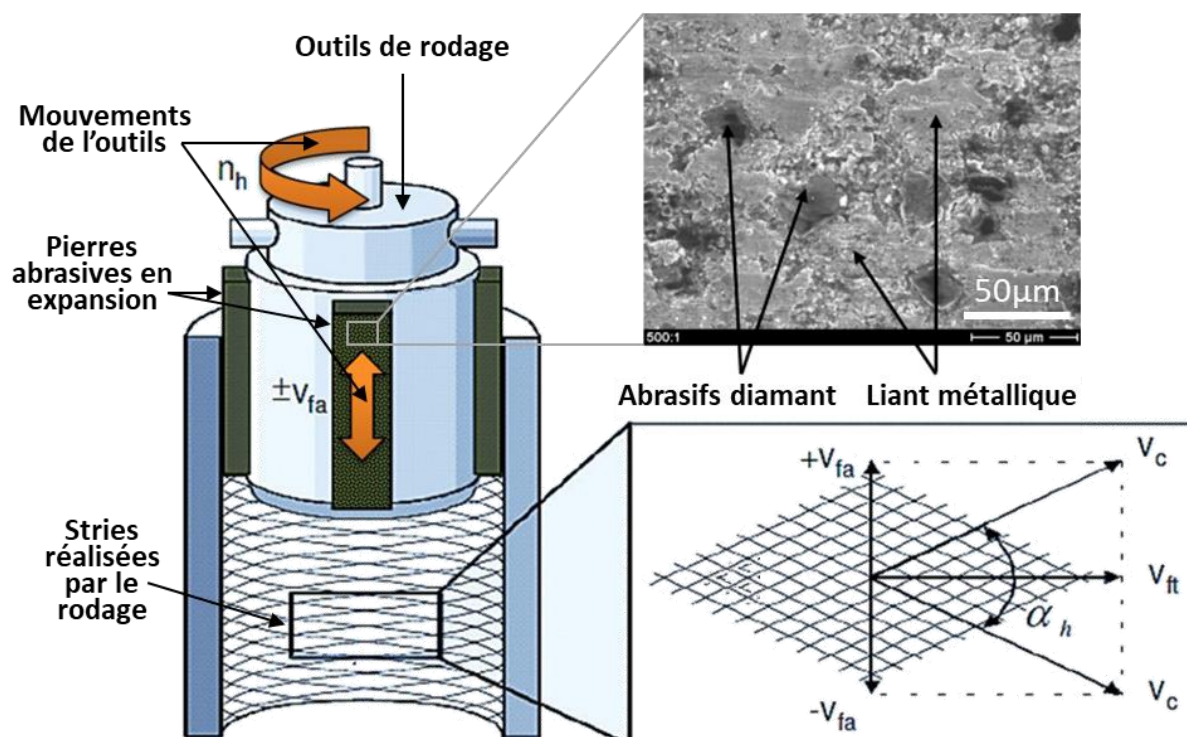


Figure 1-11 : Principe du procédé de rodage, où l'outil en mouvement usine la surface du cylindre grâce à ses abrasifs en expansion, pour réaliser le motif désiré fait de stries [Kreter, 2018].

Sur les cylindres en fonte à graphite lamellaire, le rodage le plus largement utilisé est appelé « rodage plateau » [Clos, 1996]. Le principe de ce rodage est de réaliser des stries profondes qui vont permettre la bonne lubrification du contact, mais d'éviter les pics de rugosité qui dégradent le frottement. Une surface avec une rugosité forte est donc réalisée dans la première étape de rodage, puis les pics sont écrêtés dans les étapes suivantes. Pour améliorer le frottement du piston, de nombreux autres rodages ont été développés sur ce matériau, avec différents angles de stries et rugosités, comme le HSH (Helical Slide Honing), SH (Slide Honing) et LEH (Low Emission Honing) [Pawlus et al., 2021; Yousfi et al., 2015]. Ces rodages et leur intérêt seront plus largement abordés en partie 1.3.2.

Le remplacement des chemises en fonte par un revêtement projeté a changé les textures de rodage. Ce changement est largement visible en Figure 1-10 b). En effet, sur le revêtement, les stries du procédé de rodage sont peu marquées, la rugosité est donc très faible, l'aspect de la surface devient miroir et les porosités du revêtement apparaissent. Ces dernières jouent le rôle de réservoirs d'huile et assurent la bonne lubrification du contact. Ce type de rodage, appelé « rodage miroir », est appliqué sur tous les revêtements mis en œuvre par les différents procédés de projection thermique [Bordes & Darut, 2014]. Après la finition de surface du revêtement BSC, des protubérances peuvent apparaître sur la surface (Figure 1-12 a)). Celles-ci sont attribuées à des *splats* se décollant, ou à des bavures créées par le rodage et recouvrant les porosités [Simon, 2021]. Ce phénomène permet introduire le concept de porosités débouchantes et recouvertes [Kreter, 2018], dont nous reparlerons dans les résultats de cette thèse. Comme le montre la Figure 1-12 b) présentant ces protubérances après fonctionnement moteur [Simon, 2021], il apparaît que les réactions des additifs de l'huile sont différentes sur elles, ce qui sera également observé dans cette thèse.

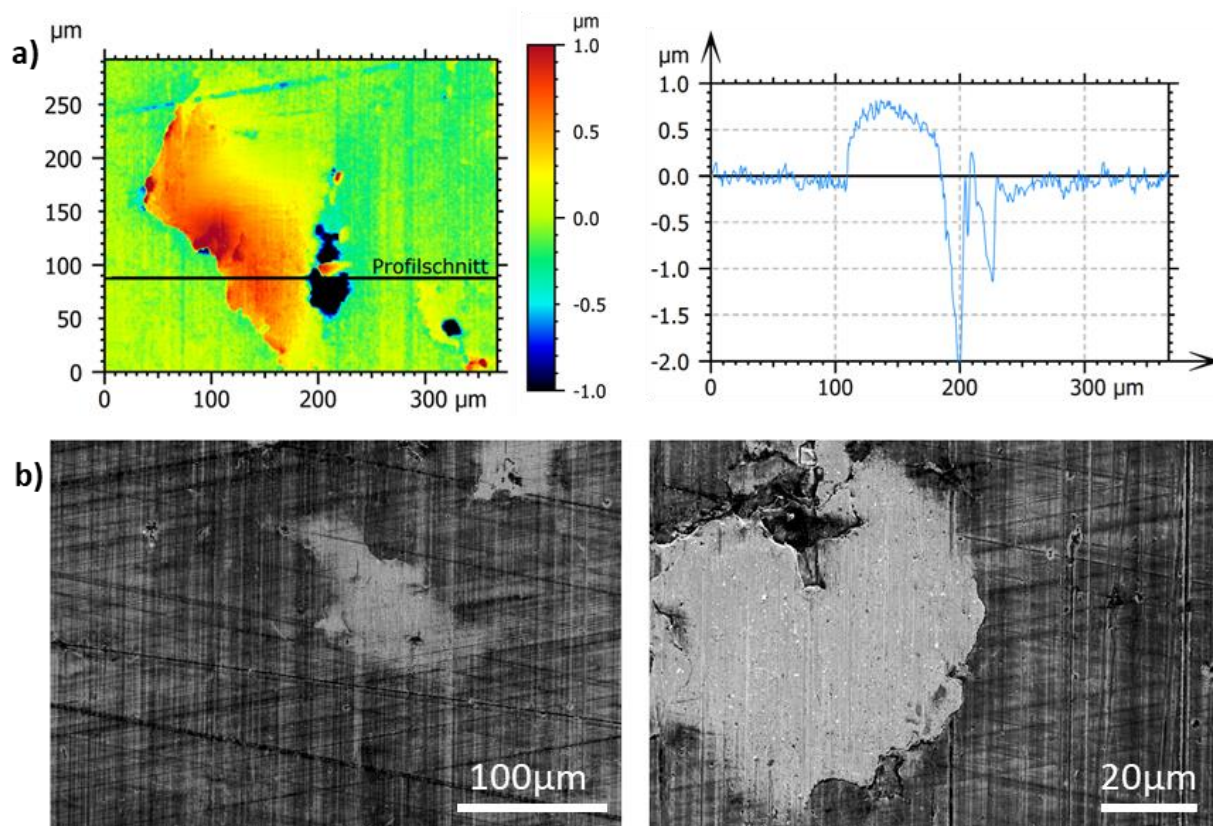


Figure 1-12 : Formation de protubérances après finition de surface par rodage du revêtement BSC (13Mn6 mis en œuvre par procédé LDS) : a) analyse topographique, b) observations MEB suite à un essai moteur [Simon, 2021]

La finition de surface des matériaux AlSi hypereutectiques est différente de celle faite sur la fonte et les revêtements projetés. Comme indiqué en partie 1.1.4.1, l'objectif de la finition de surface est de rendre les cristaux de silicium protubérants par rapport à la matrice AlSi, d'environ 1 à 1,5 µm [Meara, 2008; Walker et al., 2017]. Pour ce faire, les particules abrasives des pierres de rodage sont maintenues par un liant élastomère [Meara, 2008]. Ce type de pierres abrasives permet un enlèvement de matière sélectif en fonction de la dureté locale, et ainsi créer une texture où le silicium sera protubérant (Figure 1-13). Ce type de rodage sera également utilisé dans cette thèse. La mise en relief des cristaux de silicium peut aussi se faire en exposant la surface lisse à de la soude [Meara, 2008].

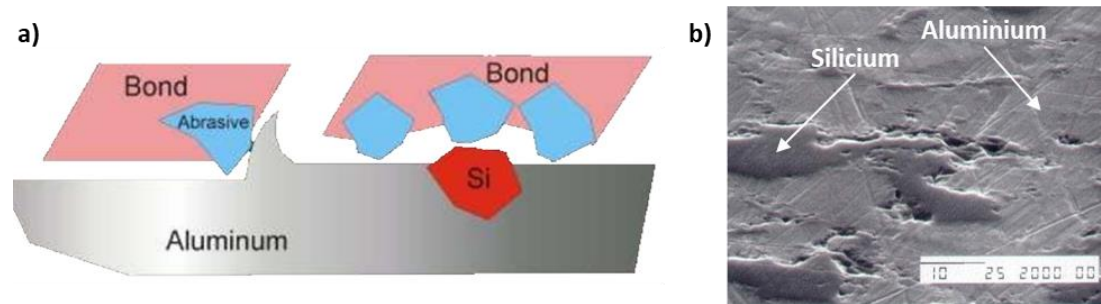


Figure 1-13 : a) Représentation schématique du rodage de matériaux AlSi hypereutectiques avec un liant élastomère et b) observation MEB de la surface obtenue avec les cristaux de silicium protubérants [Meara, 2008].

Finalement, à tous ces types de rodage peut s'ajouter une texturation additionnelle. Celle-ci consiste à réaliser des trous, ou « dimples », de différentes géométries. Ces trous peuvent être faits par texturation laser ou jet d'eau, comme le montre la Figure 1-14. Ces textures ont été largement étudiées car elles présentent un intérêt tribologique dans tous les régimes de lubrification (mixte/limite et hydrodynamique). Leurs bénéfices et inconvénients sont approfondis en partie 1.3.2.

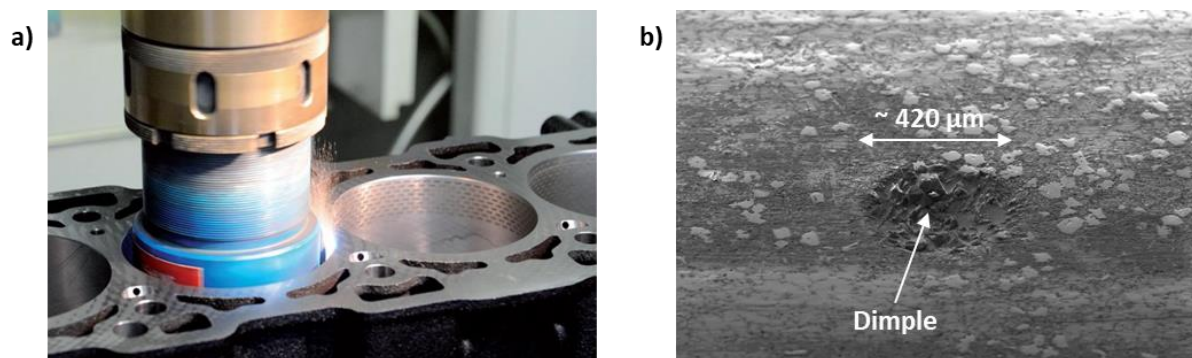


Figure 1-14 : a) Texturation laser d'un bloc moteur en fonte [Yousfi, 2014] et b) observation MEB d'un trou réalisé par texturation jet d'eau d'un AlSi hypereutectique [Walker et al., 2017]

1.1.4.4 Les avantages et limites de ces matériaux et procédés

	Chemise en fonte	AlSi hyper-eutectique	Al MMC	Ni+SiC electro-plated	Projection thermique				PEO/MAO
					LDS	PTWA	APS	HVOF	
Performances tribologiques	-	++	++	+	++	++	++	++	+++
Durabilité (usure/corrosion)	+	-	-	---	+	+	++	+	+++
Maturité technologique	+++	+	-	+	+	+	+	-	-
Coût de production	++	-	-	--	-	-	--	--	---

Tableau 1-1 : Hiérarchisation arbitraire des solutions technologiques utilisées dans les cylindres de bloc-moteur :

« +++ » = Excellent, « ++ » = Très bon, « + » = Bon, « - » = Moyen, « - - » = Mauvais, « - - - » = Réhibitoire

Comme exposé dans les deux parties précédentes, différentes technologies ont été utilisées dans les cylindres de bloc-moteur. Chacune ayant des avantages et des inconvénients. Aucun travail de la littérature ne fait une comparaison globale des performances tribologiques de chaque technologie. Ces dernières sont donc évaluées dans des cadres différents dans chaque publication. Néanmoins, le Tableau

1-1 propose une hiérarchisation arbitraire des différentes technologies selon plusieurs critères. Il s'appuie sur plusieurs articles de la littérature [Barbezat, 2005; Bordes & Darut, 2014; Cha & Erdemir, 2015; Donahue & Fabiyi, 2000; European Aluminum Association, 2011; John, 2011; Xia et al., 2008], et sur des documentations et connaissances internes Renault. Cette synthèse montre qu'aucun procédé n'émerge comme étant idéal, et pousse donc à aller plus loin dans la mise au point d'une solution permettant d'atteindre de très bonnes performances, tout en étant abordable.

Pour la suite de ce travail, il apparaît important de s'intéresser particulièrement aux AlSi hypereutectiques car ils peuvent d'une certaine manière être comparable aux composites qui seront mis en œuvre dans cette thèse. Il est notamment intéressant d'aborder leur durabilité dans les moteurs, particulièrement critique dans les moteurs avec de fortes pressions cylindre [John, 2011]. A l'état neuf, les cristaux de silicium de ces matériaux sont protubérants. Mais lors du frottement, le matériau et sa texture originelle vont évoluer. Comme le montre le schéma en Figure 1-15 a) représentant l'évolution après fonctionnement du moteur, les cristaux de silicium vont se fragmenter, les débris vont migrer dans le contact et vont générer de l'abrasion du troisième corps. La texture protubérante sera également perdue après utilisation. Cette évolution est expliquée par plusieurs phénomènes révélés en Figure 1-15 b), comme la fracture des cristaux de silicium, leur décohésion de la matrice AlSi et leur enfoncement dans cette même matrice. De nombreuses publications mettent en avant ces phénomènes [Chen & Alpas, 2008; Dienwiebel et al., 2007; John, 2011; Mahato et al., 2010; Slattery et al., 2009].

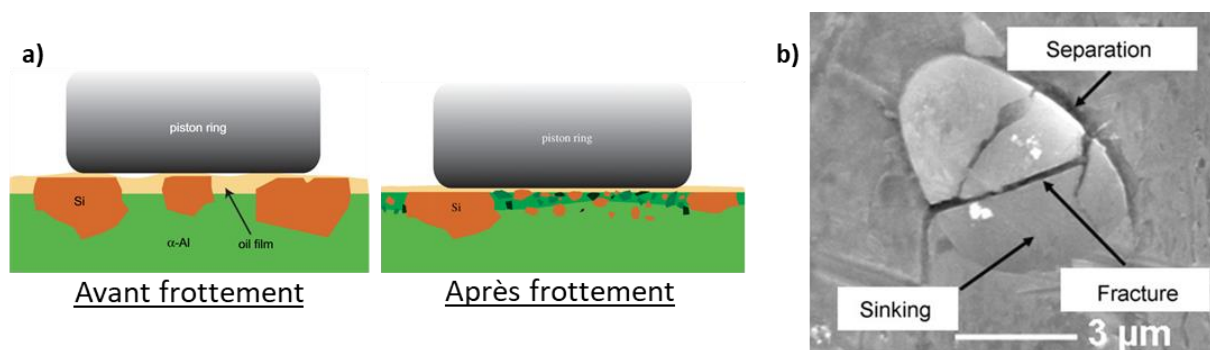


Figure 1-15 : a) Schéma montrant l'évolution lors de son utilisation dans un moteur d'un matériau AlSi hypereutectique dont les cristaux de silicium sont protubérants à l'état neuf [Dienwiebel et al., 2007]. b) Image MEB montrant l'endommagement d'un cristal de silicium suite à un essai tribologique [Mahato et al., 2010].

Grâce à ce retour d'expérience sur les AlSi hypereutectiques, les caractéristiques suivantes apparaissent importantes pour le bon fonctionnement d'un matériau composite dans les cylindres de bloc-moteur, pour favoriser :

- des renforts pas trop fragiles, afin d'éviter leur fracture lors du frottement du piston et éviter ainsi qu'ils provoquent des phénomènes d'abrasion du troisième corps ;
- des renforts bien adhérents à la matrice, pour éviter leur décohésion lors du frottement et leur libération dans le contact ;
- des renforts suffisamment durs pour garantir une bonne résistance à l'usure ;
- une matrice avec des propriétés mécaniques suffisantes pour éviter l'enfoncement des renforts lors du frottement, et donc la perte de leur texture protubérante.

Pour conclure, de manière générale on voit qu'aucune technologie actuellement développée n'est parfaite, autant du point de vue de ses propriétés que de son exploitation en production. Fort de cette conclusion, Renault décide d'étudier le procédé de projection dynamique par gaz froid, aussi appelé *cold spray*, qui semble offrir des avantages industriels et des possibilités tribologiques intéressants. Cette thèse s'inscrit dans cette stratégie.

1.2 Le procédé *cold spray*

Cette partie s'attache à décrire le fonctionnement du procédé *cold spray* et à situer son intérêt par rapport aux technologies citées précédemment. L'utilisation de ce procédé pour revêtir l'intérieur d'un cylindre, et son intérêt pour la réalisation de revêtements à fonction tribologique seront également étudiés.

1.2.1 Les généralités du *cold spray*

Différents procédés de projection thermique ont pu être appliqués sur les cylindres de bloc-moteur. C'est notamment le cas de l'arc-fil, du plasma (APS et PTWA) et de l'HVOF. La Figure 1-16 permet de rendre compte de la singularité du *cold spray* par rapport aux autres procédés de projection thermique, en raison des faibles températures mises en jeu et des vitesses de particules élevées.

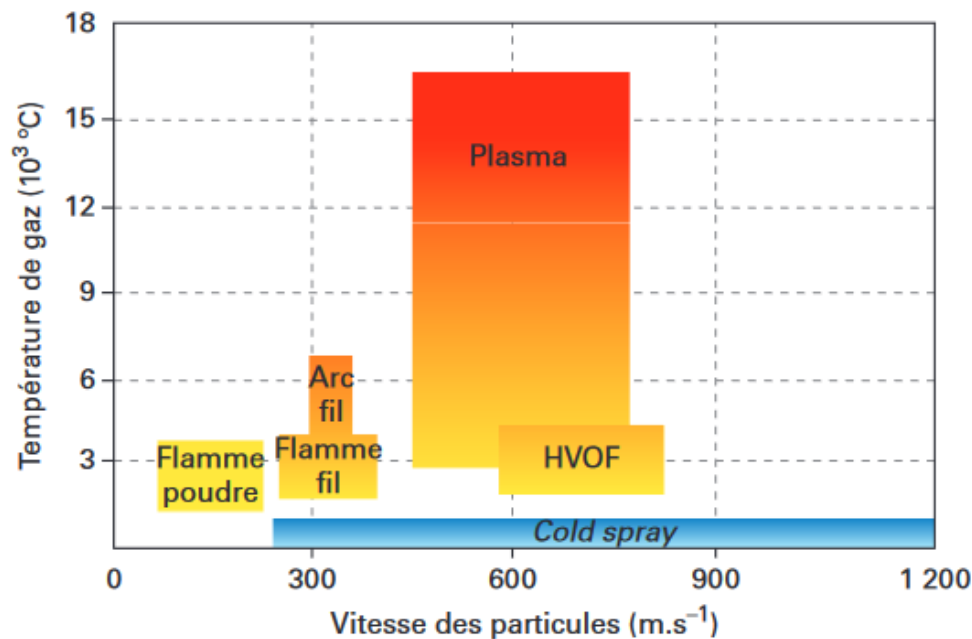


Figure 1-16 : Graphique montrant les plages de températures de gaz et de vitesses de particules de différents procédés de projection thermique incluant le *cold spray* (en bleu) [Jeandin & Ducos, 2020]

Le principe de fonctionnement du procédé *cold spray* est d'accélérer des particules de poudre à des vitesses supersoniques grâce à un gaz principal sous pression et à une buse convergente-divergente, de type de Laval [Jeandin & Ducos, 2020]. Le gaz sous pression utilisé est généralement de l'azote (ce qui est le cas dans cette thèse), de l'hélium ou de l'air. La Figure 1-17 a) montre le principe de fonctionnement du procédé. Le gaz principal sous pression va se séparer en deux flux. L'un des flux va être réchauffé à la température souhaitée, et l'autre va être utilisé pour transporter la poudre. Ces deux flux vont ensuite se rejoindre en amont de la buse de Laval. La Figure 1-17 (b) et c)) décrit plus précisément la suite du fonctionnement. Le gaz chaud sous pression, ainsi que les particules de poudre, vont ensuite atteindre la partie convergente de la buse jusqu'au col, dans laquelle la vitesse du fluide est sonique. Puis, dans la partie divergente, un phénomène de détente va se produire, la température et la pression du gaz vont chuter et être converties en vitesse. Le gaz va donc accélérer à une vitesse supersonique et les particules de poudre qu'il véhicule également. Grâce à leur énergie cinétique, les particules de poudre vont se déformer fortement lors de l'impact avec le substrat. En fonction du niveau de cette déformation, et des propriétés du substrat, les particules vont adhérer ou rebondir. L'empilement de ces particules adhérentes va permettre la création du revêtement.

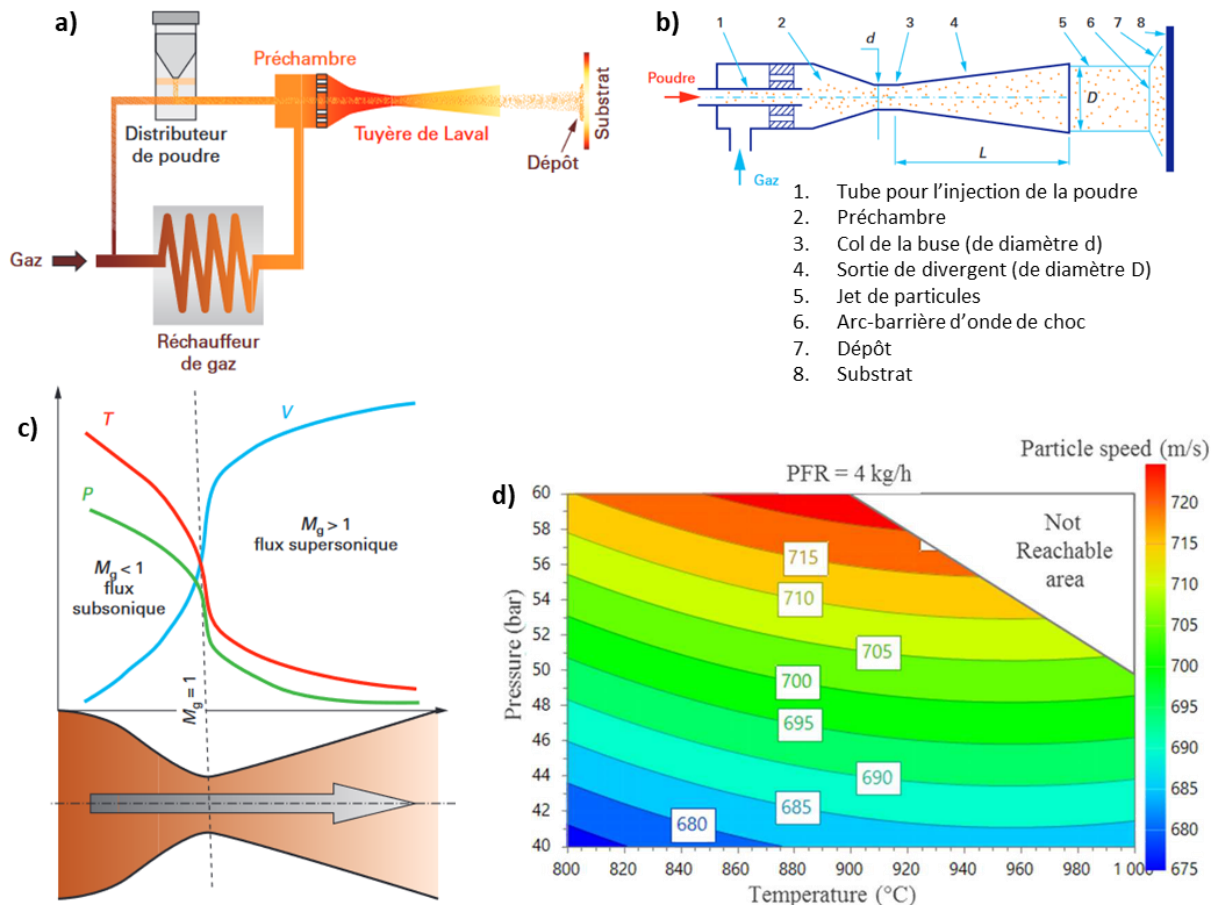


Figure 1-17 : Schémas de principe a) du procédé *cold spray* haute pression, b) plus précisément de la buse de Laval, et c) des évolutions de vitesse, pression et température du gaz dans cette buse [Jeandin & Ducos, 2020]. d) Cartographie montrant l'influence de la pression et de la température du gaz porteur (N_2) avant l'entrée dans la buse, sur la vitesse moyenne des particules (acier 316L) à la sortie de la buse [Aubanel et al., 2019].

La température et la pression en amont de la buse sont les deux paramètres principaux du procédé *cold spray*, car ils permettent d'influencer la vitesse de projection des particules de poudre [Aubanel et al., 2019]. La Figure 1-17 d) montre l'influence positive de ces deux paramètres sur la vitesse de particules d'acier 316L lors de la projection.

Bien qu'il soit possible de déposer par *cold spray* des polymères et des céramiques, les matériaux les plus adaptés à ce procédé sont les métaux. Comme l'expose la Figure 1-18 a), lors de l'impact, la couche d'oxyde de la particule métallique et celle du substrat vont d'abord se briser, puis la particule va continuer à se déformer en s'enfonçant dans le substrat, pour finalement produire un jet de matière périphérique. Ce jet est dû à un phénomène de cisaillement adiabatique de la matière [Jeandin & Ducos, 2020]. Tous les matériaux possèdent une plage de vitesse théorique permettant leur déposition, dépendant principalement de leurs propriétés mécaniques (Figure 1-18 b)). En dessous de la vitesse minimale, appelée vitesse critique, les particules vont rebondir sans adhérer. Et au-dessus de la vitesse maximale, un phénomène d'érosion va se produire [Schmidt et al., 2009]. La Figure 1-18 c) montre la déposition d'une particule individuelle de cuivre à différentes vitesses sur un substrat également en cuivre. Elle met en avant les phénomènes décrits précédemment. La cohésion des différentes particules d'entre elles, pour former le dépôt, peut être dû à l'imbrication mécanique des particules déformées, et parfois à des liaisons chimiques entre les particules [Jeandin & Ducos, 2020]. La capacité d'un matériau à se déposer pour former un dépôt est souvent caractérisée par le rendement de projection, qui correspond au rapport entre la quantité de matière déposée et la quantité de matière projetée

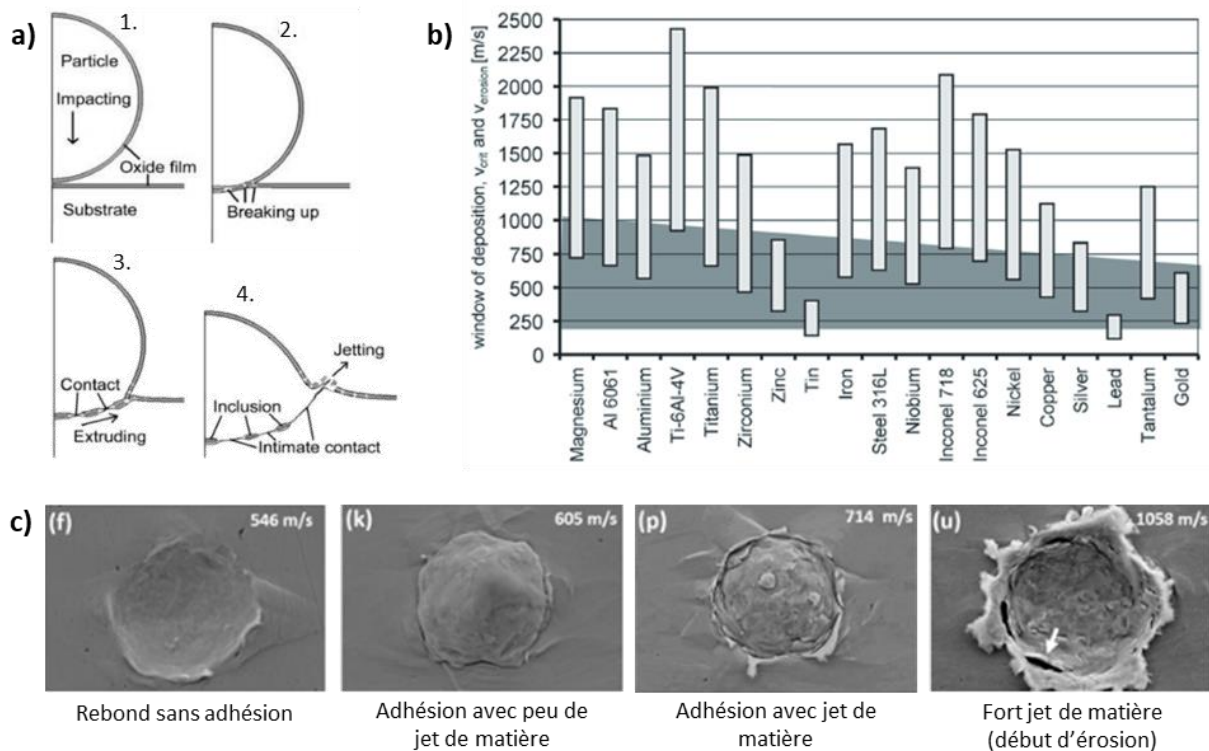


Figure 1-18 : a) Mécanismes de dépôt d'une particule dans le procédé cold spray [Li et al., 2019]. b) Plages de vitesses permettant le dépôt de différents matériaux [Villafuerte, 2015]. c) Essais expérimentaux de projection de particules de cuivre sur un substrat en cuivre à différentes vitesses [Tiamiyu et al., 2021].

En fonction des pressions et températures atteignables par l'équipement *cold spray*, il sera appelé basse pression ou haute pression. Dans cette thèse, un équipement *cold spray* haute pression sera utilisé car il permet d'atteindre des vitesses de projection importantes, nécessaires pour rentrer dans la plage de dépôt des poudres d'acier qui seront étudiées.

1.2.2 Les opportunités du *cold spray* pour l'application visée

Le *cold spray* possède plusieurs avantages par rapport aux procédés de projection thermique discutés précédemment en partie 1.1.4. En effet, pour son industrialisation, l'utilisation du *cold spray* permet de se passer de certaines étapes de fabrication, aujourd'hui nécessaires avec les autres procédés de projection thermique. Ces avantages ont poussé d'autres constructeurs automobiles à étudier le procédé *cold spray*, comme PSA [Douchy, 2008], et plus récemment BMW [Meeß et al., 2022]. Cette partie résume les avantages techniques du procédé *cold spray*, et les impacts sur la gamme de fabrication qui en découlent seront détaillés en partie 7.2.1.

Les procédés de projection thermique traditionnels nécessitent une préparation de surface permettant l'adhésion du revêtement sur le bloc-moteur en aluminium. La préparation de surface, réalisée par usinage chez Renault, est visible sur la Figure 1-10 a). D'autres procédés de préparation de surface, comme le sablage, le jet d'eau haute pression et d'autres types d'usinage sont également réalisables [Bordes & Darut, 2014]. Le procédé *cold spray*, lors de la projection d'acier sur une surface en aluminium, va directement créer une interface propice à l'adhésion mécanique (Figure 1-19 b)). Ceci s'explique par la forte pénétration des premières particules d'acier qui vont impacter l'aluminium (Figure 1-19 c)) [Aubanel et al., 2019]. Il en résulte une adhérence élevée, sans préparation de surface préalable, rapportée par plusieurs auteurs comme étant supérieure à 60 MPa [Maestracci et al., 2016; Meeß et al., 2022].

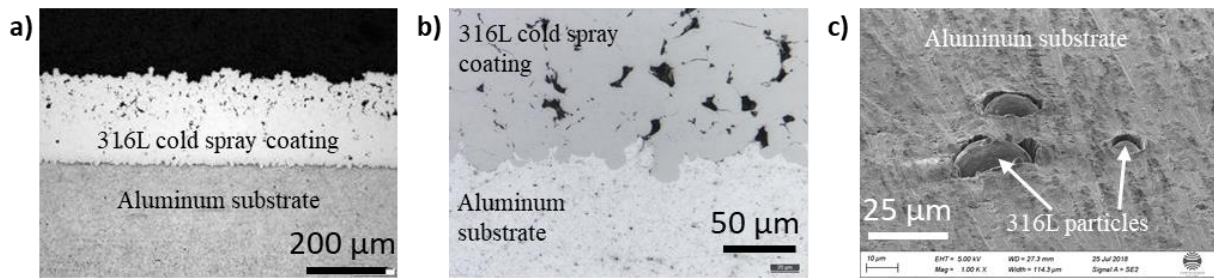


Figure 1-19 : Projection d'un acier 316L sur un substrat en aluminium : a) vue globale du revêtement sur son substrat, b) zoom sur l'interface, c) image MEB de particules individuelles de 316L après leur impact sur le substrat en aluminium [Aubanel et al., 2019].

Un autre avantage du procédé *cold spray* réside dans la gestion des projections de revêtement dans des zones non-désirées, aussi appelées « overspray ». Les procédés de projection thermique ont un cône de projection large, visible en Figure 1-9 c) pour le procédé BSC, et sont donc peu précis. Ce manque de précision peut résulter dans l'obtention d'*oversprays*. Pour les éviter, des systèmes de masquage peuvent être utilisés (Figure 1-9 d)) ou alors la matière indésirable peut être retirée a posteriori via divers procédés d'ébavurage (lavage haute pression, action mécanique, etc.). A l'inverse, le procédé *cold spray* est un procédé précis. Le diamètre de projection est généralement compris entre 5 et 10 mm, et peut même être réduit à moins de 2 mm via l'utilisation de buses spécifiques [Sova et al., 2018]. L'utilisation du *cold spray* permet donc de ne pas utiliser de masques ou de procédés d'ébavurage additionnels. Également, comme évoqué en Figure 1-16, le procédé *cold spray* est celui utilisant le gaz le plus froid de toutes les technologies de projection thermique. De plus, en *cold spray* les particules projetées ne sont pas en fusion, contrairement aux autres procédés. Il en résulte un échauffement plus contenu du bloc-moteur en aluminium lors de la réalisation du revêtement, et donc une déformation plus faible des cylindres.

Finalement, le *cold spray* présente un dernier avantage en comparaison des procédés utilisant des fils comme matériau d'apport (comme c'est le cas du BSC utilisé par Renault), qui est la diversité des matériaux projetables sous forme de poudre. En effet, la quasi-totalité des matériaux sont disponibles sous forme de poudres, et la seule limitation de leur utilisation dans le procédé *cold spray* est qu'elles soient suffisamment ductiles. Il est également possible d'utiliser des mélanges de diverses poudres pour réaliser des revêtements composites, rendant presque infinies les combinaisons utilisables [He & Hassani, 2020]. Cette latitude, en termes de matériaux utilisables, ouvre l'opportunité d'une optimisation tribologique importante, pouvant conduire à de fortes réductions d'émissions de CO₂ des moteurs à combustion interne. Cependant, la projection *cold spray* dans un cylindre nécessite l'utilisation d'une buse de faibles dimensions qui va limiter les vitesses de projection, et donc les matériaux projetables.

1.2.3 Les particularités de la projection *cold spray* dans un cylindre

De récents développements de fournisseurs d'équipements ont rendu possible la projection par *cold spray* dans des cylindres de diamètres supérieurs à 70 mm (Figure 1-20 a)). Cependant, pour permettre cela, la longueur de la buse de Laval utilisée est réduite de plus de 50% par rapport à une buse conventionnelle [Meeß et al., 2022; Richter, 2018]. Elle est appelée « buse courte » dans cette thèse, et parfois « ID coating device » (pour *Internal Diameter*) dans la littérature. La partie divergente de cette buse courte est réduite, et donc l'accélération du fluide est moindre [Bouthier & Hachem, 2020]. Expérimentalement, il a été mesuré un écart de 104 m.s⁻¹ sur les vitesses moyennes de projection de particules en acier 316L, entre une buse conventionnelle et une buse courte, pour une paramétrie à 900 °C et 6 MPa.

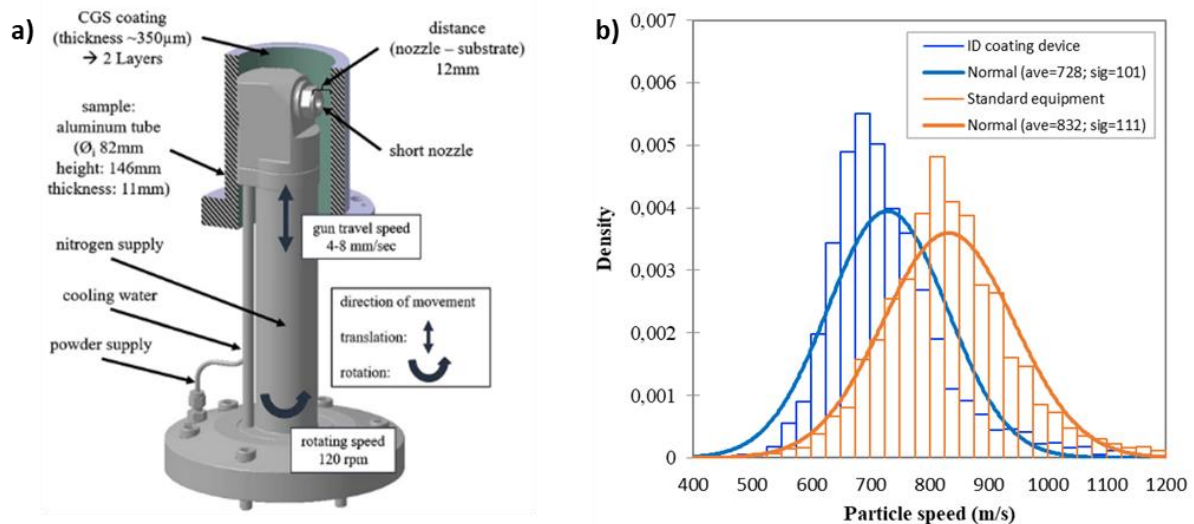


Figure 1-20 : a) Schéma de l'équipement cold spray permettant la projection dans un cylindre avec une buse courte, aussi appelée « ID coating device » [Meeß et al., 2022]. b) Distribution des vitesses de projection de particules en acier 316L à 900 °C et 6 MPa avec des buses conventionnelle et courte [Aubanel et al., 2019].

De plus, dans le procédé *cold spray*, une onde de choc se produit lors de la rencontre du flux de gaz supersonique et du substrat fixe. Celle-ci est néfaste pour la construction du dépôt car elle entraîne une forte décélération des particules. Les dimensions de cette onde choc sont proportionnelles à la distance de projection [Bouthier & Hachem, 2020; Pattison et al., 2008]. Dans le cas de la projection dans un cylindre, la faible distance entre la sortie de la buse et la paroi du cylindre, va entraîner des phénomènes d'ondes de choc importants, et donc limiter un peu plus la vitesse d'impact des particules.

La vitesse d'impact plus faible des particules, due au divergent réduit et à l'onde de choc importante, va limiter la nature des matériaux utilisables, et notamment la projection de matériaux peu ductiles. Or, comme nous avons pu le voir précédemment, lors du fonctionnement du moteur, les conditions de frottement des pistons sur les cylindres sont sévères. Le revêtement doit donc être suffisamment résistant à l'usure, tout en étant projetable par *cold spray*, ce qui constitue un défi d'ampleur. Il apparaît donc nécessaire d'étudier les revêtements *cold spray* mis en œuvre à des fins tribologiques dans la littérature, et ainsi d'identifier les matériaux qui seraient les plus pertinents pour les blocs-moteur, à la lumière du retour d'expérience des précédentes technologies éprouvées.

1.2.4 Les revêtements *cold spray* pour application tribologique

De nombreuses publications concernent la réalisation de revêtements *cold spray* pour des applications tribologiques. Elles traitent principalement de frottement à sec et très rarement de frottement lubrifié. Les revêtements mis en œuvre sont parfois des revêtements mono-composants, mais la plupart du temps des revêtements composites, constitués de particules dures dans une matrice ductile. Cette partie vise à faire une synthèse de ces publications.

1.2.4.1 Les revêtements mono-composants pour le frottement à sec

L'approche la plus évidente, probablement héritée des autres procédés de projection thermique, consiste à essayer de mettre en œuvre par *cold spray* un matériau mono-composant qui soit suffisamment dur pour pouvoir supporter l'usure.

Magarò *et al.* ont essayé de mettre en œuvre un revêtement de stellite-6 par *cold spray* [Magarò et al., 2018]. En effet, ce type d'alliages de cobalt, contenant de nombreux éléments d'addition, est couramment utilisé pour ses propriétés de résistance à l'usure. Un plan d'expérience faisant varier les conditions de projection a permis aux auteurs d'identifier que les meilleurs paramètres de projection

étaient les plus élevés, en l'occurrence 970 °C et 4 MPa. Malgré l'utilisation de ces paramètres, les dépôts obtenus présentent des problèmes de décohésion particulière, en raison de la trop faible ductilité du matériau.

Meeß *et al.*, travaillant pour la société BMW, ont récemment publié une étude portant sur le même sujet que la présente thèse, c'est-à-dire l'utilisation du procédé *cold spray* pour revêtir les cylindres de blocs-moteur [Meeß et al., 2022]. La buse courte est donc utilisée pour projeter différents aciers (compositions en Figure 1-21 a)) : l'acier inoxydable austénitique 316L, largement utilisé en *cold spray* en raison de sa ductilité, l'acier à outils M3/2, et un acier austénitique appelé E. La poudre M3/2 présente un fort taux de carbone et donc contient de nombreux carbures après atomisation : elle a donc été traitée thermiquement pour lui apporter de la ductilité et rendre sa projection possible. Après un essai de frottement à sec face à une bille en acier AISI 52100, la profondeur d'usure de ces revêtements a été mesurée (Figure 1-21 b)). Les résultats sont comparés à ceux de la technologie arc-fil (« TWA »), actuellement utilisée en production chez BMW. Elle montre une très forte usure du revêtement en acier 316L, mais une usure très limitée de l'acier à outils M3/2. Cette dernière se rapprochant du revêtement arc-fil.

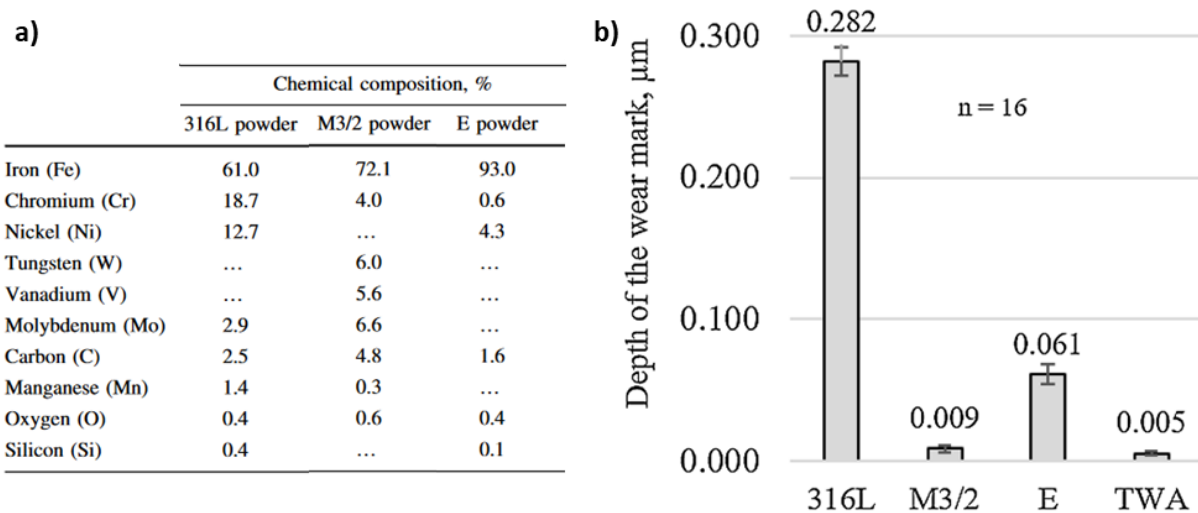


Figure 1-21 : a) Analyses chimiques EDS des poudres projetées dans cette étude avec la buse courte. b) Profondeur d'usure après un essai de frottement à sec de ces trois revêtements *cold spray* comparé au revêtement arc-fil (TWA) utilisé en production chez BMW [Meeß et al., 2022].

Cette étude nous permet de voir l'intérêt du traitement thermique des poudres pour permettre de déposer efficacement des alliages pouvant présenter une bonne résistance à l'usure. Néanmoins, le coût et la complexité de ce traitement thermique, en regard des quantités de poudre nécessaires pour de la production automobile de grande série, font que cette piste n'a pas été retenue dans cette thèse.

1.2.4.2 Les revêtements composites renforcés pour le frottement à sec

Les limitations, mises en avant dans la partie précédente sur les revêtements mono-composants, expliquent pourquoi la grande majorité des revêtements *cold spray* réalisés pour des applications tribologiques sont des composites à matrice métallique [Chromik et al., 2018]. Comme le *cold spray* utilise de la poudre comme matière première, de nombreux revêtements MMC peuvent être créés en mélangeant des poudres diverses. Ces MMC utilisent toujours une matrice métallique ductile et des particules plus dures qui y sont incorporées. Dans la littérature, la plupart de ces particules dures sont des céramiques, et les matrices ductiles principalement utilisées sont : l'aluminium, le nickel, le titane, le cuivre, l'acier, et leurs alliages respectifs [He & Hassani, 2020].

Il ressort indéniablement de la littérature que l'ajout de particules céramiques va permettre d'augmenter la résistance à l'usure des revêtements lors d'un frottement à sec. Les MMC à base d'aluminium ont largement été étudiés. Comme l'illustre la Figure 1-22 a), l'ajout d'une quantité suffisante d'alumine permet de réduire la vitesse d'usure, que la particule soit sphérique ou anguleuse [Shockley et al., 2015]. Cette étude montre que l'augmentation de la résistance à l'usure va de pair avec la teneur effective en alumine dans le dépôt. Cependant, une autre publication, portant sur l'ajout d'alumine dans un alliage d'aluminium A380, montre que l'ajout d'alumine dans le dépôt réduit la vitesse d'usure mais pas sa teneur effective [Qiu et al., 2018]. Yu *et al.* montrent, pour un autre alliage d'aluminium (Al5056), que le taux d'enrichissement en SiC est également proportionnel à la résistance à l'usure [Yu et al., 2014]. Dans une matrice en nickel, l'usure est réduite d'environ 70% lorsque celle-ci est enrichie avec du WC [Torgerson et al., 2018]. La Figure 1-22 b) montre que l'ajout de TiC permet également de réduire l'usure proportionnellement à sa teneur [Alidokht et al., 2017], ce qui est confirmé pour l'ajout du même carbure dans une matrice Ti6Al4V [Munagala et al., 2019]. Finalement, l'ajout de SiC dans une matrice 316L a des effets contraires en fonction de la nature du contre-échantillon. Pour une bille en céramique (Si_3N_4) et en acier (GCr15), l'usure est respectivement réduite et augmentée (Figure 1-22 c)). La réalisation d'un traitement thermique sur un dépôt composite fait d'un acier maraging et de WC a permis d'augmenter sa résistance à l'usure [Chen et al., 2019].

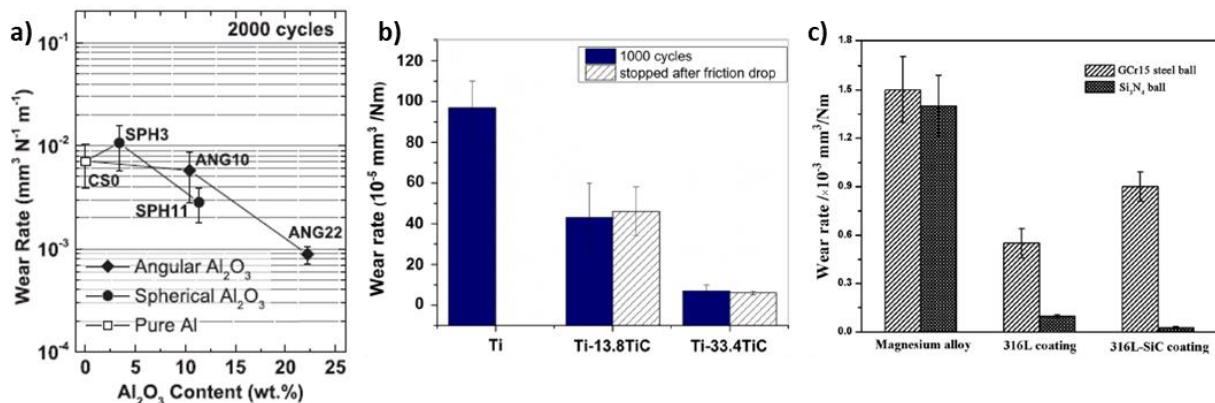


Figure 1-22 : Vitesse d'usure de revêtements cold spray MMC avec différentes matrices et teneurs en particules céramiques : a) aluminium renforcé ou non par des particules d'alumine sphériques ou anguleuses contre une bille d'alumine [Shockley et al., 2015], b) titane renforcé ou non par des particules de TiC contre une bille d'alumine [Alidokht et al., 2017], et c) acier 316L renforcé ou non par des particules de SiC contre une bille en acier et en céramique [Chen et al., 2017].

Si le gain de l'utilisation de MMC est quasiment systématique sur l'usure, il est moins évident sur le coefficient de frottement. L'ajout d' Al_2O_3 dans l'aluminium (Figure 1-23 a)) ou ses alliages semble améliorer le coefficient de frottement [Qiu et al., 2018; Shockley et al., 2015], alors que l'ajout de SiC le dégrade légèrement [Yu et al., 2014]. L'addition de WC dans une matrice nickel réduit quant à elle d'environ 20% le coefficient de frottement [Torgerson et al., 2018]. Pour la matrice titane, on observe un bénéfice significatif de l'ajout de TiC (Figure 1-23 b)) [Alidokht et al., 2017]. Ce gain n'apparaît pas pour la matrice Ti6Al4V où les effets de l'ajout de TiC ne sont pas significatifs [Munagala et al., 2019]. Pour les aciers, l'ajout de SiC dans le 316L ne modifie pas le coefficient de frottement (Figure 1-23 c)) [Chen et al., 2017] et la réalisation de traitement thermique sur le composite maraging et WC n'a pas non plus d'effet sur le niveau de frottement [Chen et al., 2019].

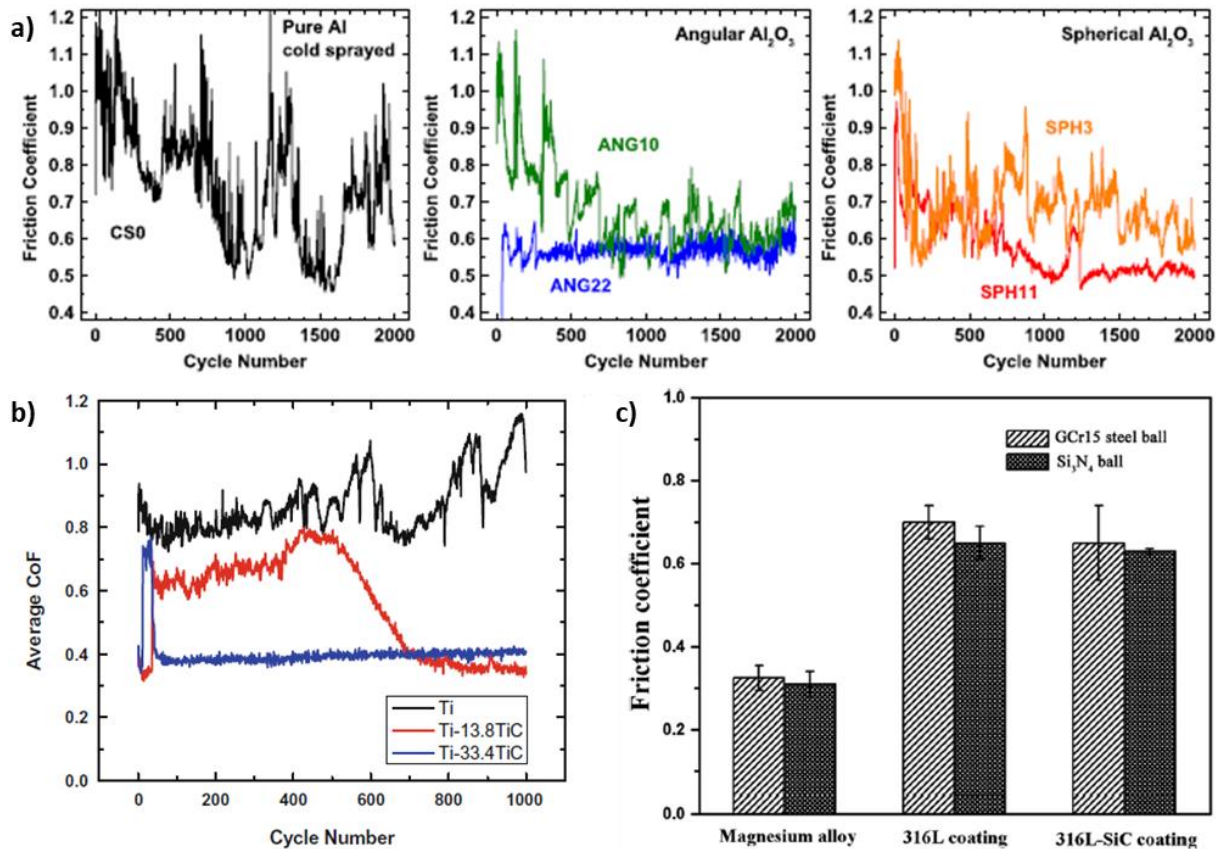


Figure 1-23 : Coefficients de frottement de revêtements cold spray MMC avec différentes matrices et teneurs en particules céramiques : a) aluminium renforcé ou non par des particules d'alumine sphériques ou anguleuses contre une bille d'alumine [Shockley et al., 2015], b) titane renforcé ou non par des particules de TiC contre une bille d'alumine [Alidokht et al., 2017], et c) acier 316L renforcé ou non par des particules de SiC contre une bille en acier, et en céramique [Chen et al., 2017].

1.2.4.3 L'utilisation de lubrifiants solides pour le frottement à sec

Les lubrifiants solides sont des matériaux très intéressants pour diminuer le frottement, grâce à leur structure en feuillets. Leur mode d'action est discuté plus en détails en partie 1.3.4.1. Les techniques de projection thermique traditionnelles, ou de métallurgie des poudres, engendrent de l'oxydation ou des changements de phases sur ces matériaux, ce qui entraîne la perte de leur propriété lubrifiante. Ce n'est pas le cas pour la projection *cold spray*. Pour cette raison, la projection *cold spray* de composites contenant des lubrifiants solides, parfois appelés SLMC (Solid Lubricant Metal Matrix Composite), est étudiée dans la littérature [Chromik et al., 2018].

Plusieurs publications de Zhang *et al.* abordent la projection du lubrifiant solide MoS₂ dans une matrice en cuivre, et parfois associé à WC, et étudient ses propriétés pour du frottement à sec [Zhang et al., 2016, 2018]. Les résultats en termes de coefficient de frottement sont très positifs, comme le montre la Figure 1-24 a). En effet, le coefficient de frottement est nettement réduit grâce à l'ajout de MoS₂, et d'avantage lors de l'addition de WC. Cependant, l'ajout de MoS₂ va entraîner une forte usure. Celle-ci sera d'autant plus grande dans les zones de fortes teneurs en MoS₂, ce qui apparaît en Figure 1-24 b). La raison de cette usure augmentée est que, lors de la projection, les feuillets de MoS₂ vont se placer aux interfaces entre les particules de cuivre, empêchant ainsi leur cohésion. Ce manque de cohésion va entraîner des détachements de matière lors du frottement, observables sur la Figure 1-24 d). A noter que la dureté du revêtement est également plus faible dans les zones de forte teneur en MoS₂.

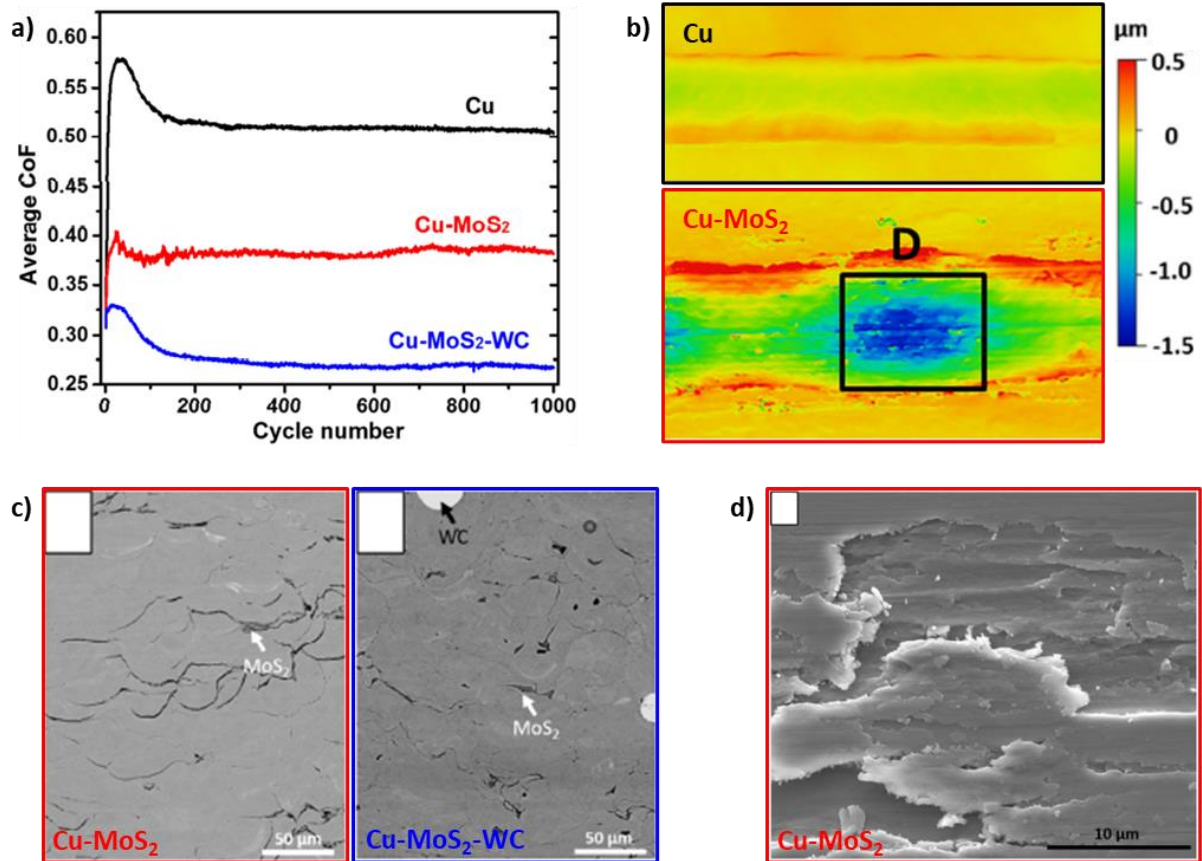


Figure 1-24 : Etude tribologique d'un revêtement cold spray de cuivre dans lequel est ajouté du lubrifiant solide MoS₂ et parfois WC : a) coefficient de frottement des différents revêtements (Cu, Cu-MoS₂ et Cu-MoS₂-WC), b) analyse topographique de la trace d'usure (Cu et Cu-MoS₂), c) images MEB des revêtements en coupe (Cu-MoS₂ et Cu-MoS₂-WC), et d) image MEB de la surface du revêtement après essai tribologique (Cu-MoS₂) [Zhang et al., 2016, 2018]

L'utilisation d'un autre lubrifiant solide, WS₂, a été étudiée dans une co-projection *cold spray* avec de l'aluminium [Loganathan et al., 2017]. La problématique de localisation du lubrifiant solide aux interfaces est à nouveau mise en avant. De plus, un coefficient de frottement très élevé ($\mu \sim 1,2$) est mesuré lors de l'utilisation de ce revêtement. Le frottement, ainsi que l'usure, sont réduits après réalisation d'un traitement thermique, ce qui s'explique par la transformation de phase de WS₂ en WO₃, démontrant le faible intérêt du lubrifiant solide par rapport à l'oxyde dur.

L'utilisation de lubrifiants solides lors de la projection *cold spray* semble donc prometteuse dans certains cas, pour réduire le frottement à sec, mais ceci est à nuancer au regard de la perte de résistance à l'usure. De plus, seuls les lubrifiants solides situés en surface dans la zone de contact participent à la réduction du frottement. Ceux situés à cœur n'ont donc aucun intérêt tribologique et un impact négatif sur la cohésion du dépôt. Comme nous allons le voir dans la partie suivante, puis plus largement en parties 1.3.4 et 1.3.5, le frottement en régime lubrifié, dans une huile contenant des additifs modificateurs de frottement, peut permettre de former directement des lubrifiants solides sur la surface de contact, sans fragiliser les dépôts. Les avantages, sans les inconvénients !

1.2.4.4 Le cas particulier du frottement lubrifié

La thèse de Garcin traite de l'utilisation de revêtements *cold spray* pour une application tribologique en régime lubrifié [Garcin, 2022]. C'est à ce jour la seule étude disponible sur ce sujet. Elle a été réalisée avec une huile formulée contenant, entre autres, un additif modificateur de frottement. Ce sera également le cas dans la présente thèse. Cet additif peut entraîner la formation de tribofilm dans la zone

de contact contenant du lubrifiant solide MoS₂ (voir parties 1.3.4 et 1.3.5). De plus, l'étude de Garcin est particulièrement intéressante car elle a caractérisé le comportement tribologique de divers revêtements MMC contenant ou non des particules dures et des lubrifiants solides. La matrice étudiée est le bronze CuSn10, les renforts durs sont de l'alumine et les lubrifiants solides du graphite.

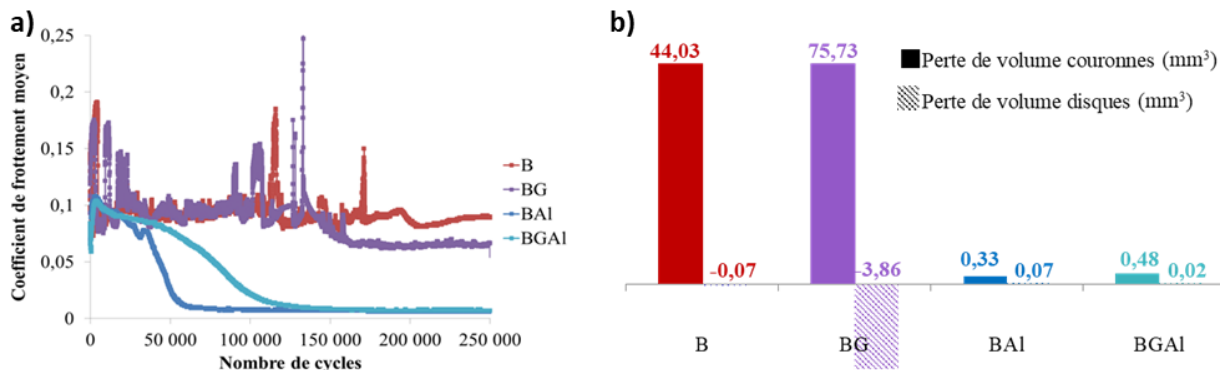


Figure 1-25 : Étude tribologique en régime lubrifié de différents revêtements cold spray : a) évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai et b) usure des revêtements (couronnes) et des contre-échantillons (disques) [Garcin, 2022].

Désignations : B = Bronze, BG = Bronze + Graphite, BAl = Bronze + Al₂O₃, BGAl = Bronze + Graphite + Al₂O₃.

La Figure 1-25 synthétise les principaux résultats obtenus par Garcin. Au niveau des coefficients de frottement, il apparaît que l'ajout d'alumine dans le bronze permet d'atteindre, après un certain temps d'essai, un coefficient de frottement très faible d'environ 0,01. L'addition de graphite n'a en revanche aucun impact sur le niveau de frottement. En termes d'usure, l'ajout d'alumine va une nouvelle fois avoir un intérêt très important car il va diminuer l'usure du revêtement par un facteur 10. Le graphite a quant à lui un effet négatif car il va augmenter l'usure des revêtements dans lesquels il est présent, en raison, une nouvelle fois, de la fragilisation des interfaces du revêtement. Garcin explique les très bons résultats tribologiques obtenus par la formation d'un tribofilm issu des additifs de l'huile. Grâce à la présence d'Al₂O₃, le revêtement est plus résistant à l'usure et le tribofilm créé est plus stable. Ce dernier peut donc pleinement jouer son rôle dans la réduction du frottement et de l'usure.

En synthèse, cette étude montre la grande différence entre le frottement à sec et en régime lubrifié, ce qui motive une analyse poussée sur la lubrification (partie 1.3). Dans ce régime, l'utilisation de revêtements *cold spray* composites contenant des particules dures semblent très pertinentes. À l'inverse, l'intégration de lubrifiants solides dans la projection *cold spray* ne semble pas nécessaire, car ils fragiliseraient les dépôts, et car ils peuvent être créés par les additifs de l'huile directement dans la zone frottante d'intérêt.

Cette revue des revêtements *cold spray* à fonction tribologique, ainsi que l'analyse des technologies éprouvées sur les blocs-moteur, permettent maintenant de sélectionner les matériaux pertinents pour notre application.

1.2.5 Les matériaux envisageables en *cold spray* pour l'application visée

De nombreux enseignements se dégagent de l'analyse bibliographique faite dans les parties précédentes. Il apparaît que les revêtements *cold spray* composites contenant des particules dures semblent prometteurs, alors que l'utilisation de lubrifiants solides ne l'est pas. Des technologies utilisées dans les blocs-moteur, les AlSi hypereutectiques semblent les plus proches des revêtements composites réalisables en *cold spray*. En revanche, ceux-ci semblent avoir des limitations pour l'application visée. En effet, la fragilité des renforts durs (cristaux de silicium) peut entraîner leur fracture lors du frottement, et le manque de cohésion avec la matrice AlSi peut engendrer leur

déchaussement. Ces deux phénomènes étant à l'origine d'abrasion du troisième corps. Également, la mise en relief des renforts durs permet à ces derniers de supporter la charge et de garantir la résistance à l'usure, mais l'utilisation d'une matrice trop ductile peut amener à l'enfoncement des renforts, et donc à la perte de cette texture avec protubérances. Ainsi, deux stratégies se dessinent.

1.2.5.1 La projection d'acier mono-composant

La première stratégie consiste à projeter un matériau mono-composant. Comme expliqué précédemment, les procédés de projection thermique traditionnels se sont tous orientés vers l'utilisation d'aciers pour l'application dans les cylindres de bloc-moteur. Cette motivation est peut-être due au faible coût de ce matériau. Elle peut aussi s'expliquer par le fait que les additifs des huiles, qui jouent un rôle essentiel dans le comportement tribologique en régime lubrifié, ont particulièrement été étudiés sur des aciers, comme cela sera abordé en partie 1.3. Dans cette thèse, notre choix s'oriente également vers la projection d'aciers.

a)	316L	13Mn6	XPT512	XPT627
Distribution de taille	D10 = 12,5 μm D50 = 22,3 μm D90 = 37,8 μm	D10 = 11,7 μm D50 = 21,5 μm D90 = 37,7 μm	D10 = 19,1 μm D50 = 30,6 μm D90 = 47,9 μm	D10 = 11,5 μm D50 = 25,3 μm D90 = 43,4 μm
Carbone	< 0,03 %	0,10 – 0,16 %	1,0 – 1,3 %	0,4 – 0,5 %
Manganèse	< 2,0 %	1,6 – 2,0 %	1,4 – 1,6 %	1,4 – 1,6 %
Chrome	16,0 – 18,0 %	–	1,4 – 1,6 %	12,0 – 14,0 %
Molybdène	2,0 – 3,0 %	–	–	2,0 – 3,0 %
Nickel	10,0 – 14,0 %	–	–	–
Fer	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

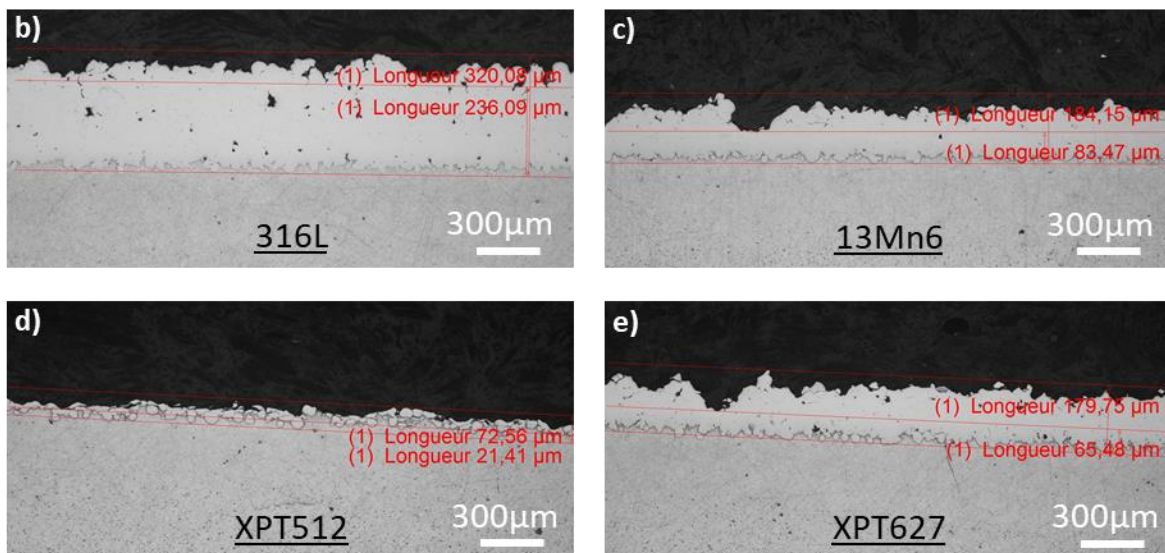


Figure 1-26 : Résultats obtenus lors d'une étude préliminaire à cette thèse sur la projection cold spray de différentes poudres d'acier. a) Distribution en tailles et composition des différentes poudres étudiées. Images MEB en coupe du revêtement obtenu pour chacune des poudres dans des conditions de projection cold spray identiques (Température = 900 °C, Pression = 6 MPa, Débit de poudre = 3 kg/h, Vitesse robot = 548 mm.s⁻¹, Distance entre passes = 1 mm) : b) poudre 316L, c) poudre 13Mn6, d) poudre XPT512, e) poudre XPT627 [Lefevre, 2018]

La capacité à déposer de manière efficace des aciers en *cold spray* n'est pas garantie, notamment en raison de l'utilisation de la buse courte et donc de vitesses de projection moindres. Une étude préliminaire à cette thèse [Lefeuvre, 2018], réalisée dans le cadre d'un stage chez Renault, s'est intéressée à la projection avec la buse courte de quatre poudres d'aciers différentes (Figure 1-26). Le 316L a été choisi car il est largement admis dans la littérature que son rendement de projection et son adhésion sur des alliages aluminium sont bons [Maestracci et al., 2016; Villa et al., 2013]. Les autres poudres sont, quant à elles, bien connues pour l'application de revêtements dans les cylindres moteur. Le 13Mn6 est le matériau aujourd'hui utilisé sous forme de fils par Renault dans le procédé BSC permettant de produire les blocs-moteur. Le XPT512 est une poudre utilisée dans le procédé APS, notamment pour revêtir certains blocs-moteur Volkswagen. La poudre XPT627 est une autre poudre exploitée en APS pour cette même application. Pour observer leur capacité à se déposer, les poudres ont été projetées avec des paramètres procédé identiques : Température = 900 °C, Pression = 6 MPa, Débit de poudre = 3 kg/h, Vitesse robot = 548 mm.s⁻¹, Distance entre chaque passe = 1 mm.

Cette étude, synthétisée en Figure 1-26, montre que le 316L a une bonne capacité à se déposer lors de la projection *cold spray*, et cela malgré l'utilisation de la buse courte. Les trois autres poudres n'ont pas démontré cette capacité, et notamment la poudre XPT512 pour laquelle aucun dépôt n'a été obtenu. L'auteur indique que ces résultats s'expliquent probablement par la composition des poudres, et en particulier leur taux de carbone, entraînant des changements microstructuraux. Les différentes distributions en tailles des poudres utilisées ont également pu jouer un rôle dans les résultats. Il convient donc d'analyser plus en détails les raisons ayant pu entraîner ces différences de rendement de projection entre ces différentes poudres. Il existe donc deux manières d'améliorer ce rendement : la première consiste à augmenter la vitesse de projection, et la deuxième à améliorer la capacité des poudres à se déformer.

Concernant la première voie, des vitesses de projection plus élevées peuvent être obtenues en augmentant la température et la pression du gaz en amont de la buse (Figure 1-17 d)). Cependant, il est aussi possible d'agir sur la poudre pour augmenter cette vitesse, soit en jouant sur sa distribution en tailles, soit sur sa morphologie. En effet, plus une poudre est fine, plus elle va atteindre une vitesse importante, même si cette dernière subira une décélération plus importante lorsqu'elle rencontrera l'onde de choc à l'approche du substrat [Gilmore et al., 1999]. L'utilisation de particules de morphologie irrégulière permet également d'augmenter les vitesses de projection en comparaison des particules sphériques [Jodoin et al., 2006]. Ces observations sont également confirmées dans le cas de l'utilisation de la buse courte [Meeß et al., 2022], comme exposé en Figure 1-27 a) et b). Cependant, comme on peut le voir en Figure 1-27 c), vitesse et rendement de projection ne sont pas toujours proportionnels en raison de la nature des poudres.

La deuxième voie consiste à améliorer la capacité de déformation des poudres. Pour cela, plusieurs facteurs doivent être pris en compte. Tout d'abord, il est évident, mais important de rappeler, que des poudres d'aciers de différentes compositions auront des propriétés mécaniques différentes. Le taux de carbone des poudres d'aciers joue notamment un rôle important sur ces propriétés, en raison de la création de phases dures comme la martensite, favorisée par la refroidissement rapide des poudres lors de leur fabrication par atomisation [Lee et al., 2021]. Il est intéressant de noter qu'une poudre d'un même alliage, en fonction de son atomisation, peut avoir des duretés différentes, mais que les rendements de projection obtenus en *cold spray* ne sont pas forcément proportionnels à cette caractéristique. En effet, ils dépendent plus largement de la microstructure de la poudre utilisée [Brewer et al., 2018]. Les résultats de Meeß *et al.*, exposés Figure 1-27 c) et d), confirment également la non-proportionnalité entre dureté des poudres et rendements de projection [Meeß et al., 2022]. Dans cette

même étude, on voit que la poudre d'acier à outils M3/2 a pu être déposée assez efficacement, cela étant probablement rendu possible par le traitement thermique réalisé sur celle-ci. L'apport du traitement thermique sur le rendement de projection a également été observé sur d'autres types de poudre [Bunel, 2020]. La teneur en oxygène des poudres est également un paramètre influant sur leur capacité à se déposer efficacement par *cold spray* [Murray et al., 2009].

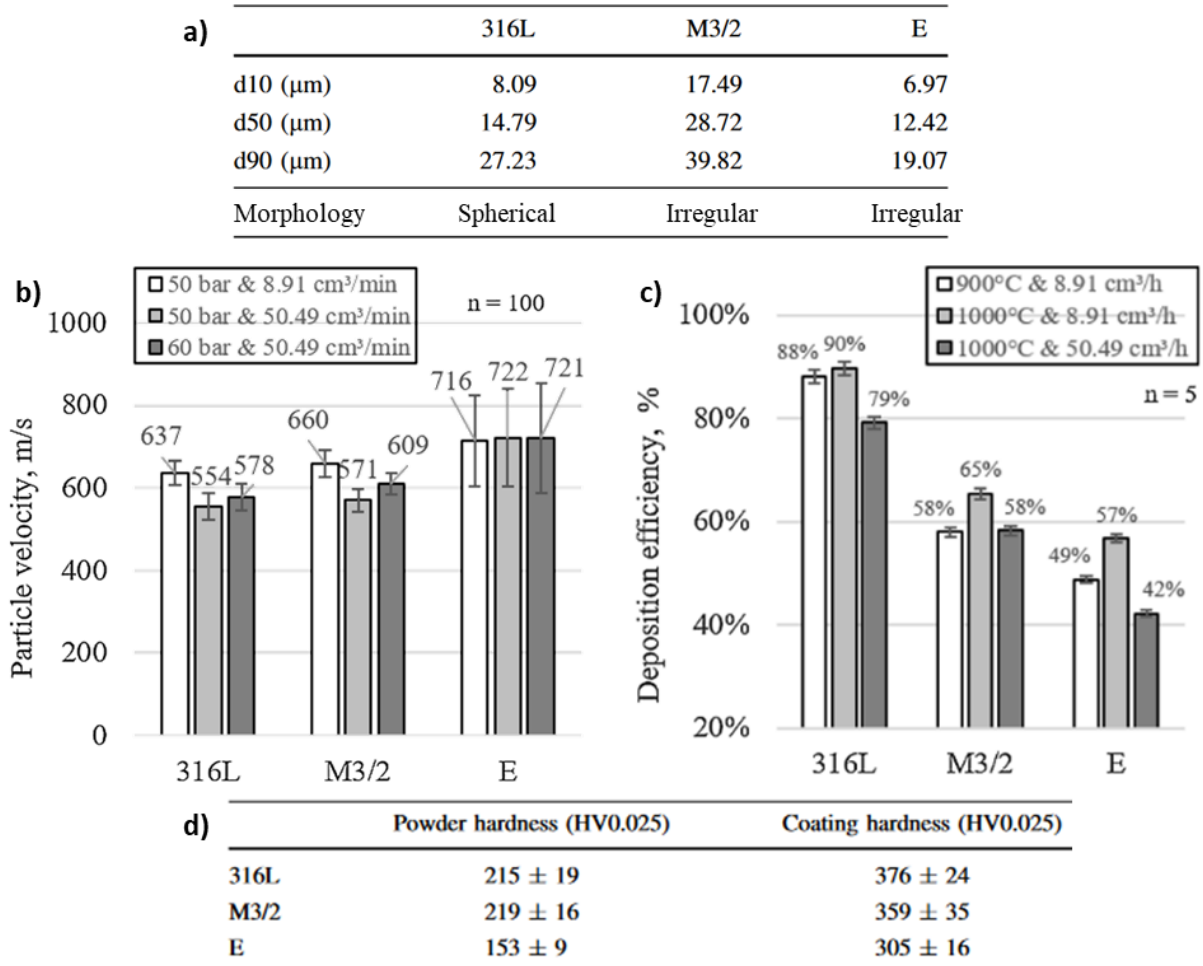


Figure 1-27 : Projection *cold spray* de différentes poudres d'aciers avec la buse courte, dont les compositions sont précisées en Figure 1-21 : a) Distribution de tailles et morphologie des poudres, b) vitesses de particules (température 1000 °C) et c) rendements de projection (pression 6 MPa) obtenus avec chacune d'elles (avec n, le nombre de mesures), d) micro-duretés des poudres et des revêtements obtenus [Meeß et al., 2022].

En conclusion, il est intéressant de noter que des revêtements en acier peuvent être mis en œuvre de manière efficace par *cold spray* avec la buse courte. C'est notamment le cas du 316L, qui ne nécessite pas de traitement thermique préalable, et dont les conditions de projection les plus favorables avec la buse courte semblent être de 900 °C et de 6 MPa [Aubanel et al., 2019]. De plus, ce revêtement présente un taux de porosité, une dureté et une adhérence sur l'aluminium qui semblent en adéquation avec l'application, malgré la faible résistance à l'usure (Figure 1-21 b)) [Meeß et al., 2022]. Les revêtements composites pouvant être une solution à ce problème tribologique, ils seront abordés dans la partie suivante. Il faut également relever qu'un taux de carbone élevé des poudres aciers semble altérer leur capacité à se déformer lors de l'impact. Des poudres avec de faibles taux de carbone seront donc privilégiées dans cette thèse. De plus, la granulométrie des poudres est identifiée comme un paramètre important permettant d'augmenter la vitesse de projection des particules. La morphologie également, mais celle-ci restera sphérique dans cette thèse, car les poudres irrégulières sont plus complexes à contrôler [Brodmann, 2007], ce qui est un frein pour leur utilisation en production grande série.

1.2.5.2 La projection de revêtements composites

Les parties 1.2.4.2 et 1.2.4.4 ont mis en évidence que les revêtements *cold spray* composites étaient la piste privilégiée pour les applications tribologiques. Cette partie va donc s'atteler à définir les matériaux constituant la matrice et les renforts les plus pertinents pour l'application dans les cylindres de blocs-moteur. Elle a aussi pour but de mettre en lumière les différentes variations de ces composites ayant une influence sur les propriétés.

Tout d'abord, il est important de préciser que si l'on projetait les renforts seuls, aucun dépôt ne pourrait être constitué car leur déformation trop faible ne permettrait pas leur adhérence. Dans le cas de renforts métalliques, des rendements très faibles pourraient éventuellement être obtenus [Maestracci et al., 2016]. Il est donc nécessaire de co-projeter ces renforts avec une matrice ductile, dans laquelle les renforts vont être intégrés.

La première orientation à choisir, pour la définition des revêtements composites qui seront étudiés, est celle du matériau matrice. Son principal objectif de se déformer suffisamment lors de l'impact pour permettre la construction du dépôt, la rétention des particules de renforts et la cohésion du dépôt composite. Un autre paramètre important à prendre en compte pour la définition du matériau matrice est le retour d'expérience sur les blocs-moteur des matériaux AlSi hypereutectiques, car ils peuvent être comparés à des revêtements composites réalisables en *cold spray*. L'enfoncement plastique des renforts, observé lors du frottement sur ces matériaux, est dû à la ductilité trop importante du matériau matrice AlSi. Les matériaux matrice étudiés dans cette thèse seront donc des aciers, ce qui devrait permettre d'éviter ce phénomène d'enfoncement. Pour les mêmes raisons que celles exposées en partie 1.2.5.1, ces aciers auront de faibles taux de carbone. Ce choix est d'autant plus motivé par la présence dans la littérature de revêtements *cold spray* composites avec une matrice en 316L et des renforts céramiques [Chen et al., 2017] ou métalliques [Maestracci et al., 2016], prouvant ainsi la faisabilité de mise en œuvre.

La deuxième orientation à choisir concerne les renforts. Le choix le plus répandu dans la littérature pour des applications tribologiques est clairement celui des céramiques [Chromik et al., 2018]. Mais, bien que cette voie ait été moins étudiée, il semble être aussi envisageable d'utiliser des renforts métalliques [He & Hassani, 2020]. Pour faire ce choix concernant la nature des renforts, le retour d'expérience des matériaux AlSi hypereutectiques est une nouvelle fois instructif. Il nous montre que des renforts fragiles, peuvent se fracturer et/ou se déchausser lors de leur utilisation dans les cylindres moteur. Les différentes céramiques utilisables en *cold spray* peuvent être plus ou moins fragiles, mais il est clair qu'elles seront plus fragiles que des renforts métalliques. De plus, la fracturation de renforts céramiques peut avoir lieu dès la projection. Ce phénomène a été rapporté par plusieurs auteurs et différents matériaux [Alidokht et al., 2017; Munagala et al., 2019; Qiu et al., 2018; Sansoucy et al., 2008]. Ce phénomène est exposé dans les micrographies de la Figure 1-28 a), b) et c), qui concernent respectivement des composites aluminium A380 et Al_2O_3 , aluminium AlSi12 et SiC, titane et TiC. A l'inverse, Maestracci montre que l'ajout de particules de renforts métalliques (Figure 1-28 d)), en l'occurrence une poudre d'alliage de nickel appelé tribaloy T-700, qui possède une dureté plus de deux fois supérieure à la poudre de 316L, ne conduit pas à la fracturation après dépôt [Maestracci, 2016]. La fracturation des particules céramiques dès leur projection n'est pas rapportée par tous les auteurs et n'est pas directement identifiable comme problématique pour le fonctionnement moteur, mais elle semble être un facteur de risques. De plus, la cohésion de dépôts *cold spray* entre une matrice métallique et des renforts également métalliques apparaît être meilleure qu'avec des renforts céramiques [VanSteenkiste et al., 2005]. Ceci est une propriété intéressante pour éviter le déchaussement des renforts en fonctionnement moteur.

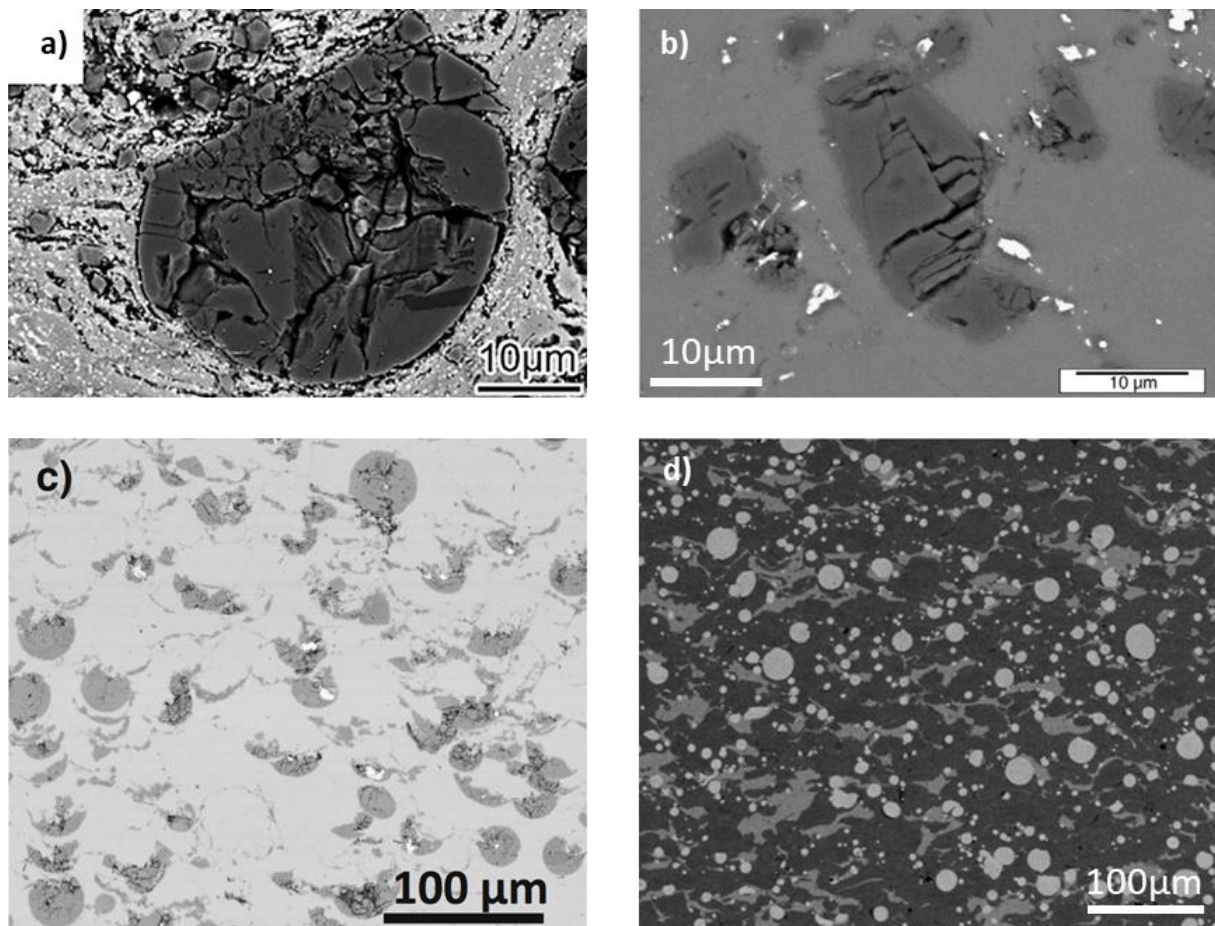


Figure 1-28 : Observation MEB en coupe de différents matériaux composites après projection cold spray : a) aluminium A380 et Al_2O_3 où l' Al_2O_3 apparaît en gris foncé [Qiu et al., 2018], b) aluminium AlSi12 et SiC où le SiC apparaît en gris foncé [Sansoucy et al., 2008], c) titane et TiC où le TiC initialement sphérique, en gris foncé [Alidokht et al., 2017], d) 316L, cuivre et tribaloy T-700, où le tribaloy T-700 sphérique, en gris clair [Maestracci et al., 2016].

Cette thèse étudiera donc le renfort d'une matrice en acier par des renforts métalliques. Ce choix est conforté par la faisabilité déjà démontrée de mettre en œuvre ce type de dépôt avec de bons rendements [Maestracci et al., 2016]. Les renforts métalliques seront également en acier, pour favoriser les liaisons chimiques entre matrice et renforts, et donc la cohésion des dépôts, mais aussi pour bénéficier des connaissances acquises sur la réaction des additifs des huiles avec ces matériaux. Ces renforts devront être suffisamment durs pour garantir la résistance à l'usure du matériau. En première approche, la dureté cible sera d'environ 750 Hv, ce qui correspond à la dureté des cristaux de silicium [Walker et al., 2017].

L'ajout de renforts dans une matrice peut avoir des bénéfices et des inconvénients sur la projection *cold spray* et les propriétés des dépôts obtenus. Tout d'abord, l'addition de renforts durs a généralement un effet positif sur le rendement global de projection, jusqu'à une certaine proportion de renforts dans le mélange initial. Pour un composite aluminium-alumine, le meilleur rendement est atteint pour une teneur d'environ 20% massique d'alumine dans le mélange, puis il va décroître pour des teneurs plus importantes [Fernandez & Jodoin, 2019; Léger, 2018; Shockley et al., 2015]. Ce bénéfice dépend bien sûr du type de poudre utilisé, et notamment de sa morphologie (Figure 1-29 a)). Pour un renfort métallique (Figure 1-29 c)), Maestracci *et al.* n'ont pas observé d'évolution sur le rendement avec l'ajout de 10% par rapport au matériau matrice de base, puis celui-ci a diminué pour une teneur de 30%. Lors de la co-projection d'un matériau ductile avec un matériau dur, il est systématiquement observé une réduction de la quantité de matériau dur dans le revêtement par rapport au mélange initial. Il apparaît

que cette réduction est d'autant plus marquée pour des renforts sphériques, comparée au cas des renforts anguleux [Fernandez & Jodoin, 2019; Léger, 2018; Shockley et al., 2015]. La Figure 1-29 b) montre une réduction respectivement d'environ un facteur deux et trois pour une alumine anguleuse et sphérique. Pour un renfort en Tribaloy T-700 sphérique, la réduction est également d'environ trois (Figure 1-29 c)). A titre de rappel, la teneur en cristaux de silicium primaires, dans les AlSi hypereutectiques se situe aux alentours de 15%. En utilisant les informations de Maestracci *et al.*, ceci impliquerait la projection de mélange contenant environ 40-45% de particules dures. L'utilisation de ce type de mélanges pourrait néanmoins avoir des rendements réduits, comparé à des mélanges de plus faibles teneurs. Il apparaît également que la granulométrie des poudres de matrice et de renforts peut influencer les propriétés du dépôt et son rendement [Chu et al., 2020]. Plusieurs teneurs et granulométries seront donc étudiées dans cette thèse.

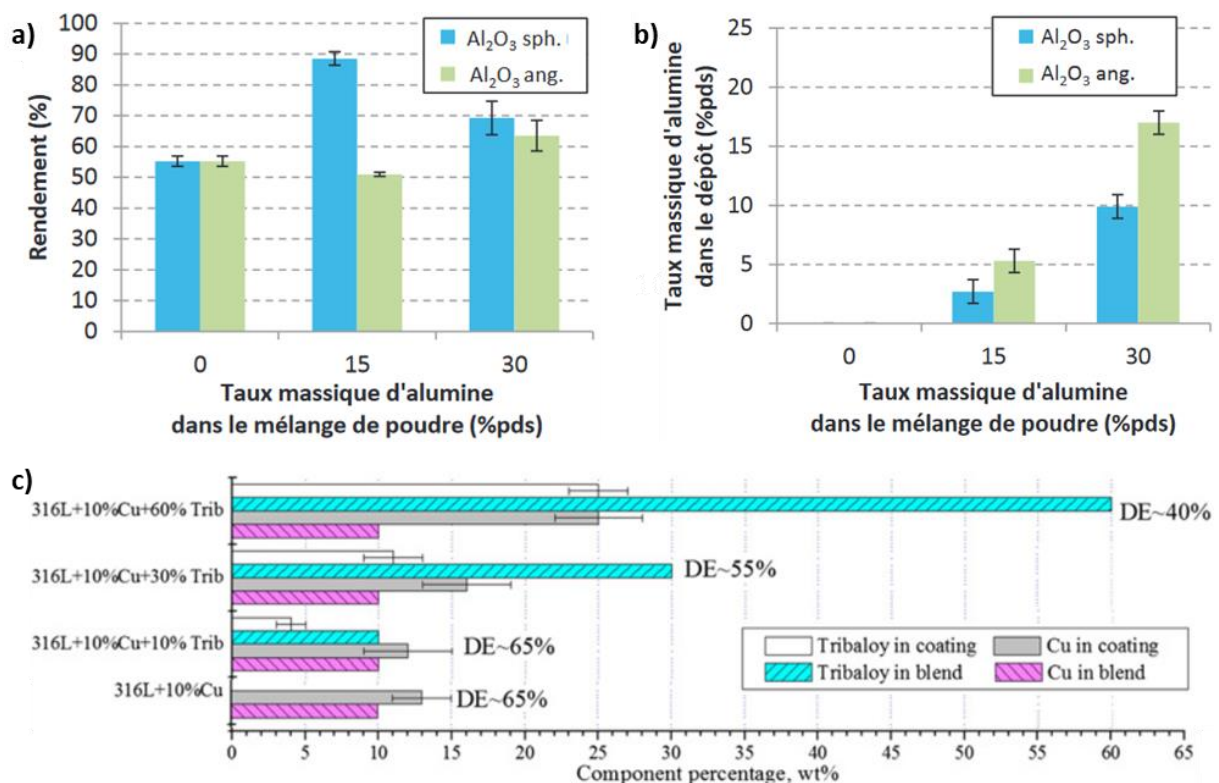


Figure 1-29 : Projection cold spray d'un mélange aluminium sphérique avec une alumine anguleuse ou sphérique dans différentes proportions : a) rendement de projection obtenu et b) taux d'alumine intégré dans le dépôt [Léger, 2018]. c) Projection cold spray de composites 316L et cuivre avec différentes teneurs en renforts durs métalliques tribaloy T-700, impact sur le rendement et la proportion de chaque élément dans le dépôt [Maestracci et al., 2016].

Que ce soit des renforts céramiques ou métalliques, il est assez largement admis dans la littérature que l'ajout de renforts durs dans les dépôts rend ceux-ci plus durs et moins poreux, et ce d'autant plus que la teneur en renforts est importante [Chen et al., 2017; Fernandez & Jodoin, 2019; Maestracci et al., 2016; Qiu et al., 2018; Shockley et al., 2015]. L'adhérence du revêtement est également améliorée grâce à la présence de ces renforts [Fernandez & Jodoin, 2019].

Les orientations sur le choix des matériaux qui seront projetés en *cold spray* dans la présente thèse sont maintenant étayées, grâce à cette revue bibliographique. Il convient désormais d'aborder les principes de la tribologie en régime lubrifié, et notamment le rôle des additifs des huiles. L'effet des textures de surface sera également discuté pour définir les finitions de surface souhaitables de nos revêtements.

1.3 Tribologie en régime lubrifié et additifs

Le frottement du piston sur le cylindre se fait en régime lubrifié dans les moteurs à combustion interne et lors de sa course il passe par différents régimes de lubrification. De plus, les huiles utilisées dans ces moteurs contiennent divers additifs. Les différentes réactions de ces additifs avec les pièces frottantes peuvent considérablement modifier les propriétés tribologiques du contact, comme sera détaillé ici. Les textures de surface peuvent aussi jouer un rôle important sur les frottements lubrifiés. Cette partie cherche à explorer ces thèmes, ainsi qu'à préciser l'essai tribologique qui sera effectué dans cette thèse.

1.3.1 Les généralités

Avant de rentrer dans le fonctionnement des additifs des huiles, et dans l'effet des textures de surface, il convient de présenter les généralités de la tribologie en régime lubrifié.

1.3.1.1 La lubrification

La courbe de Stribeck (Figure 1-7) décrit les différents régimes de lubrification en fonction de l'épaisseur de film d'huile h . Cette épaisseur est croissante avec le nombre d'Hersey, comme montré dans la littérature [Putignano et al., 2020; Robbe-Valloire & Proгри, 2016]. Ce nombre s'exprime selon l'équation ci-après, où η est la viscosité dynamique de l'huile en Pa.s, V est la vitesse de frottement moyenne en m.s⁻¹, et P est la pression moyenne du contact en MPa. La viscosité dynamique de l'huile évoluant avec sa température.

$$\text{Nombre d'Hersey} = \frac{\eta * V}{P}$$

Pour le contact piston/cylindre, la pression exercée par les segments est relativement constante tout au long de la course, même si elle peut légèrement augmenter lors de la combustion. De même, la température de l'huile, et donc sa viscosité, va rester globalement inchangée lors du fonctionnement du moteur, si l'on exclut son démarrage et son fonctionnement jusqu'à sa mise à température. Le principal paramètre qui va conditionner le régime de lubrification est donc la vitesse de frottement tout au long de la course. Toujours nulle aux points morts haut et bas, son évolution lors de la course du piston va dépendre du régime moteur utilisé.

En fonction du régime de lubrification, différents phénomènes vont pouvoir se produire. En régimes limite et mixte, des contacts entre les solides vont se produire car les conditions ne permettent pas la formation d'un film d'huile continu. Ces contacts vont générer de l'usure sur les pièces frottantes. Pour pallier cette usure, des additifs présents dans l'huile vont réagir pour protéger les surfaces. On parle de réactions tribochimiques. Au contraire, en régime hydrodynamique, un film d'huile continu va séparer les surfaces, empêchant ainsi l'usure et les réactions tribochimiques de se produire. Dans ce régime, le frottement va être uniquement lié à la force nécessaire pour cisailer l'huile, et donc faire glisser les molécules de lubrifiant les unes sur les autres. Cette force τ est décrite par l'équation de Newton (Figure 1-30) qui dépend de η , V et h . A noter que cette équation n'est valable que pour les fluides Newtoniens, ce qui n'est pas le cas de toutes les huiles (en raison de certains additifs) [Robbe-Valloire & Proгри, 2016]. Toutefois, cette particularité n'est pas utile dans cette thèse.

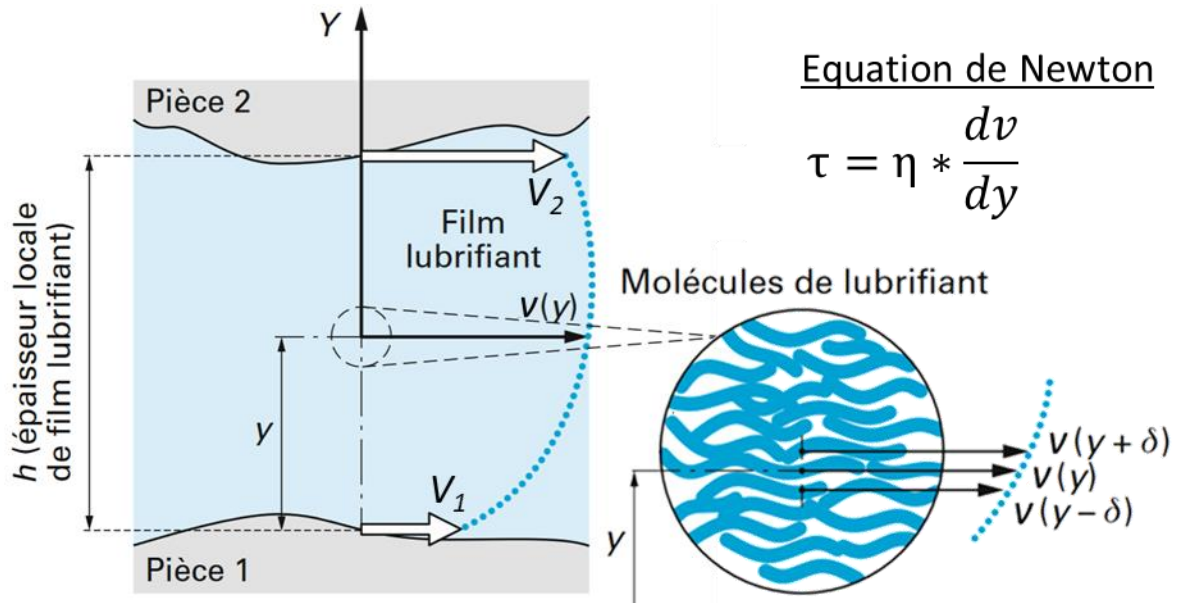


Figure 1-30 : Equation de Newton exprimant la contrainte de cisaillement d'un film d'huile et sa schématisation [Robbe-Valloire & Progri, 2016]

La viscosité de l'huile utilisée est un paramètre important lors du frottement en régime lubrifié. En effet, comme le montre l'expression du nombre d'Hersey, une viscosité élevée va permettre de former un film d'huile continu plus facilement et éviter ainsi l'usure. Mais comme le décrit l'équation de Newton, cette viscosité va générer une contrainte supérieure pour cisailier l'huile en régime hydrodynamique.

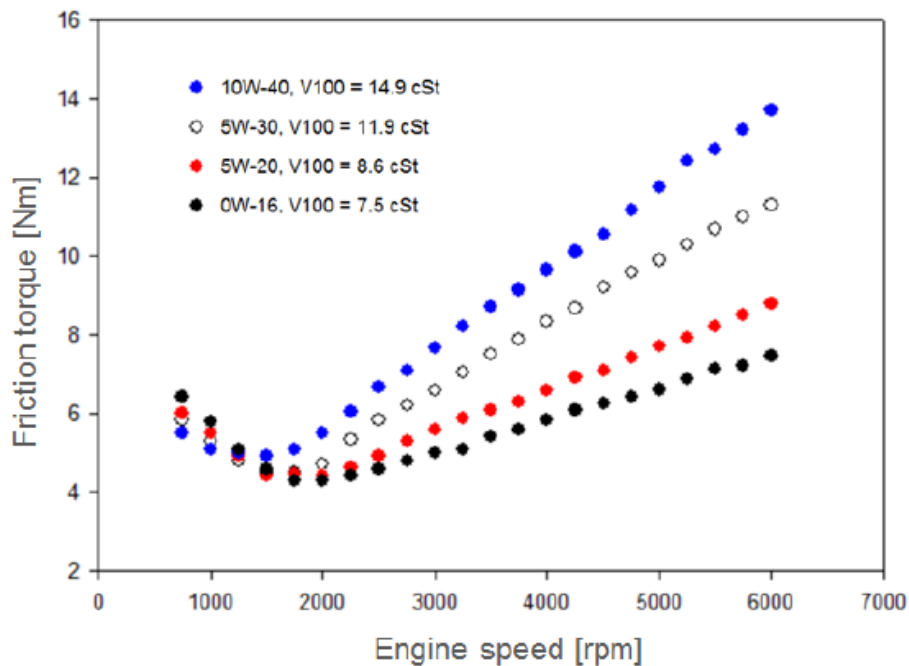


Figure 1-31 : Evolution du couple de frottement en fonction du régime moteur pour des huiles de différentes viscosités [Zhمود et al., 2021]

La Figure 1-31 résume l'influence de la viscosité de l'huile sur les pertes par frottement d'un moteur en fonction de son régime. A bas nombres de tours par minute, le régime mixte/limite est prépondérant et l'utilisation d'huile haute viscosité est bénéfique par rapport à une huile plus fluide. Alors qu'à des vitesses moteur plus importantes, le régime hydrodynamique prend une part plus grande et le cisaillement d'une huile haute viscosité génère beaucoup de pertes. Comme énoncé en partie 1.1.3.3, le frottement hydrodynamique génère une part importante des pertes globales du moteur. Ainsi,

l'utilisation d'huiles basse viscosité se généralise dans les moteurs de nouvelles générations [Zhud et al., 2021]. Avec ce type d'huile, la part du régime mixte/limite est donc augmentée, et les mécanismes d'usure et de tribochimie conjointement. L'huile utilisée dans cette thèse est une 0W16 (basse viscosité), et les régimes limite et mixte seront particulièrement étudiés.

La rugosité des pièces en contact va aussi influencer le niveau de frottement : de manière générale, plus la rugosité est forte et plus le coefficient de frottement sera élevé [Karpinska, 2010]. Cependant, la rugosité est un concept complexe, qui ne peut pas se réduire à un seul paramètre. L'influence des textures de surface dans les différents régimes de lubrification sera donc abordée plus largement en partie 1.3.2. La rugosité de pièces métalliques neuves en contact va également évoluer pendant les premiers instants du frottement : en effet, le frottement des pièces va entraîner un écrêtage des aspérités. Il faudra donc observer un temps de stabilisation pour que toutes les aspérités soient écrêtées. Ce phénomène est discuté dans la partie suivante.

1.3.1.2 La phase de stabilisation du frottement

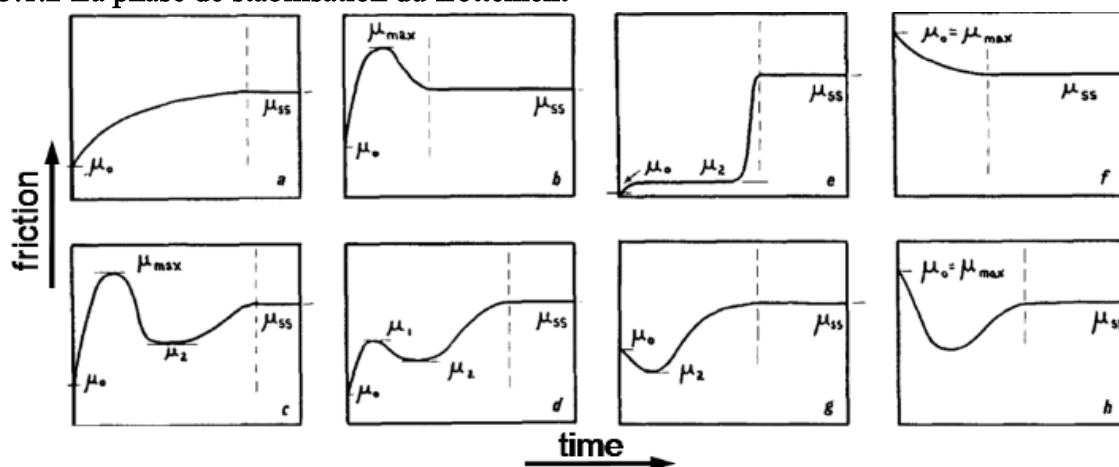


Figure 1-32 : Différentes phases de stabilisation pouvant être obtenues en fonction du contact [Karpinska, 2010]

Le concept de stabilisation du frottement, aussi appelé « rodage » ou « running-in » a été introduit, il y a presque 90 ans, par Abbott et Firestone [Abbott & Firestone, 1933]. Le principe est d'améliorer progressivement les conditions de frottement pour atteindre un état stationnaire dans lequel les surfaces peuvent supporter la charge appliquée. Pour ce faire, plusieurs phénomènes sont à l'œuvre [Karpinska, 2010] :

- l'écrêtage : lorsque deux surfaces neuves sont placées l'une contre l'autre, elles ne se touchent que sur les sommets des aspérités les plus élevées, et la surface de contact réelle est très petite. Lors du frottement des surfaces sous charge, les irrégularités saillantes sont progressivement éliminées et la surface de contact réelle augmente. Au début, l'écrêtage est assez rapide, mais il diminue à mesure que la surface de contact augmente. L'écrêtage permet une stabilisation du frottement à une échelle microscopique ;
- l'usure ou la déformation plastique : ces phénomènes vont permettre une conformation des surfaces frottantes à une échelle plus macroscopique, mais, de la même manière, ils vont permettre une augmentation de la surface de contact, et donc une diminution de la pression ;
- les réactions tribochimiques : celles-ci vont entraîner la formation de tribofilms qui vont pouvoir réduire la pression de contact locale au niveau des aspérités, et ainsi un état stationnaire sera atteint plus rapidement. Ces réactions seront abordées en détails en parties 1.3.3 et 1.3.4.

La Figure 1-32 montre des évolutions possibles du coefficient de frottement pendant cette période de stabilisation. De l'usure peut se produire dans cette période de stabilisation, et également durant la phase stationnaire dans une moindre mesure. Cette usure peut prendre différentes formes, détaillées ci-après. Lors d'essais tribologiques visant à évaluer le coefficient de frottement d'un système, en mesurant par exemple une courbe de Stribeck, un cycle de rodage est généralement effectué avant cette mesure [Dawczyk et al., 2019], ce qui sera également le cas dans cette thèse.

1.3.1.3 Les mécanismes d'usure

Les mécanismes d'usure peuvent être classés en quatre catégories, l'adhésion, l'abrasion, la fatigue et la corrosion (Figure 1-33). L'adhésion, aussi appelée grippage, se produit lorsque les forces d'adhérence entre les surfaces frottantes dépassent la résistance de l'un des matériaux. Comme expliqué par Lee & Chen, le grippage en régime lubrifié est une fonction complexe des conditions de frottement (température, vitesse et charge), de la rugosité et de la dureté des surfaces, ainsi que de la nature du lubrifiant [Lee & Chen, 1995]. Dans leur étude, il montre que pour un essai tribologique pion-plan, l'augmentation de la température de l'huile va, à un certain point, provoquer une rupture du film d'huile et une forte augmentation du coefficient de frottement : c'est le grippage. Ce mécanisme entraîne généralement des usures importantes.

L'abrasion, phénomène durant lequel la surface la plus dure va labourer la surface la plus tendre, peut être causée par la présence de particules dures dans le contact (abrasion du troisième corps). Ces deux mécanismes seront les plus importants dans cette thèse. Ensuite, il faut citer l'usure par fatigue, lors de cycles répétés de charge/décharge, et l'usure corrosive où le frottement va éliminer la couche oxydée en surface, cette dernière se reformant avant d'être supprimée à nouveau [Karpinska, 2010].

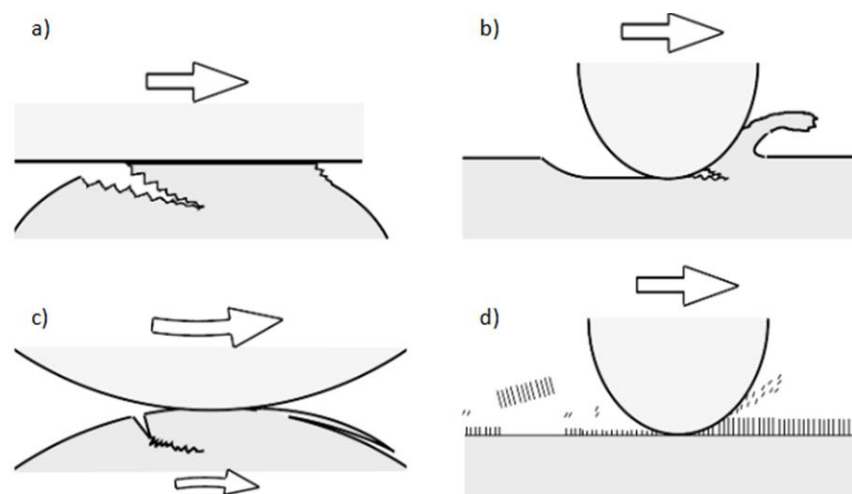


Figure 1-33 : Différents mécanismes d'usure possibles : a) adhésion, b) abrasion, c) fatigue, d) corrosion [Karpinska, 2010]

1.3.1.4 Les additifs des huiles

Les huiles formulées, utilisées dans les moteurs, contiennent entre 80 et 90% d'huile de base qui peut être minérale ou synthétique, et 10 à 20% d'additifs [Robbe-Valloire & Progni, 2016]. Ces additifs peuvent être de différentes natures [Ayel, 2001] :

- les *anti-usures* et les *extrêmes-pressions*, dont la fonction est de limiter les mécanismes d'usure (adhésion et abrasion) lors du frottement en régime mixte/limite, grâce à la formation de tribofilms sacrificiels. Le plus connu d'entre eux est le dialkyldithiophosphate de zinc (ZDDP).

Il est un des composants importants de l'huile utilisée dans cette thèse, et son action est approfondie en partie 1.3.3 ;

- les *modificateurs de frottement*, dont l'objectif est de réduire le coefficient de frottement en régime mixte/limite via la formation d'un tribofilm. Le plus connu d'entre eux est le dialkyldithiocarbamate de molybdène (MoDTC). Il est présent dans l'huile utilisée dans cette thèse, et son comportement est détaillé en partie 1.3.4 ;
- les *détergents*, dont le rôle est d'empêcher la formation de dépôts carbonés sur les surfaces. Dans l'huile utilisée dans cette thèse, il s'agit du sulfonate de magnésium et du carboxylate de calcium ;
- les *dispersants*, qui servent à maintenir en suspension dans l'huile des particules diverses (suies, débris d'usure, etc.) pour éviter qu'elles interagissent de manière néfaste sur le frottement ;
- les *inhibiteurs de corrosion*, qui permettent de passiver les surfaces métalliques et d'éviter les phénomènes de corrosion par les agents acides provenant de la combustion ;
- les *anti-oxydants*, qui permettent d'augmenter la résistance à l'oxydation de l'huile pour garantir son bon fonctionnement dans le temps et donc d'allonger la durée de vie du moteur ;
- les *anti-mousses*, qui empêchent que les détergents et les dispersants créent des mousses en raison du brassage mécanique de l'huile par les pièces en mouvement ;
- les *anti-congelants*, pour abaisser le point d'écoulement de l'huile en perturbant le processus de cristallisation des paraffines, et ainsi permettre l'utilisation du moteur à plus basse température ;
- les *additifs modificateurs d'indice de viscosité*, qui permettent de réduire sensiblement la variation de viscosité avec la température. Ils sont constitués d'un polymère se développant plus ou moins avec la température, ce qui contrarie les variations naturelles de viscosité de l'huile de base. A basse température, les macromolécules du polymère se configurent en pelote, ce qui modifie peu la viscosité naturelle de l'huile, et à haute température, elles vont se dérouler et leur grande longueur va limiter la baisse de viscosité.

1.3.2 Les textures de surface utilisées en frottement lubrifié

Les textures de surface réalisées exercent une influence forte sur le niveau de frottement du piston dans le cylindre. Cette influence est particulièrement élevée en régime mixte, où le film d'huile commence à se former mais où les contacts entre les solides sont toujours présents, comme le montre la Figure 1-34. Dans cette figure, on observe qu'une augmentation de la moyenne arithmétique de la rugosité (paramètre Ra) augmente le coefficient de frottement.

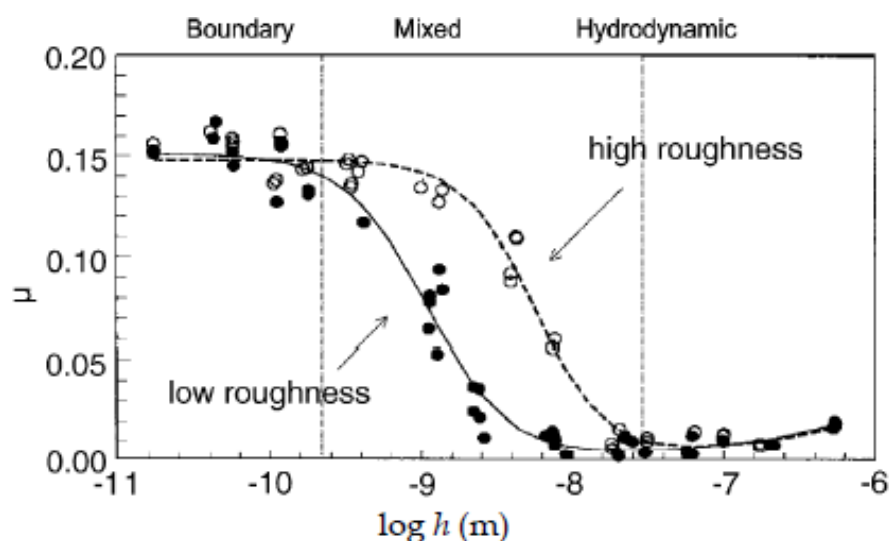


Figure 1-34 : Effet de la rugosité sur le frottement lubrifié en régimes limite, mixte et hydrodynamique, où les rugosités forte et faible ont respectivement un Ra de 2,9 et 0,85 μm [Karpinska, 2010]

Cependant, certaines rugosités complexes ne peuvent pas être simplement décrites par le paramètre Ra. C'est notamment le cas du rodage plateau, abordé brièvement en partie 1.1.4.3. Ce rodage va permettre la création d'une texture avec des stries profondes mais peu d'aspérités de surface. Un exemple de profil de rugosité d'un rodage plateau est montré en Figure 1-35 a). Le frottement s'effectuera donc sur le plateau, peu rugueux, et les stries profondes serviront comme réservoir pour la lubrification du contact (Figure 1-35 b)).

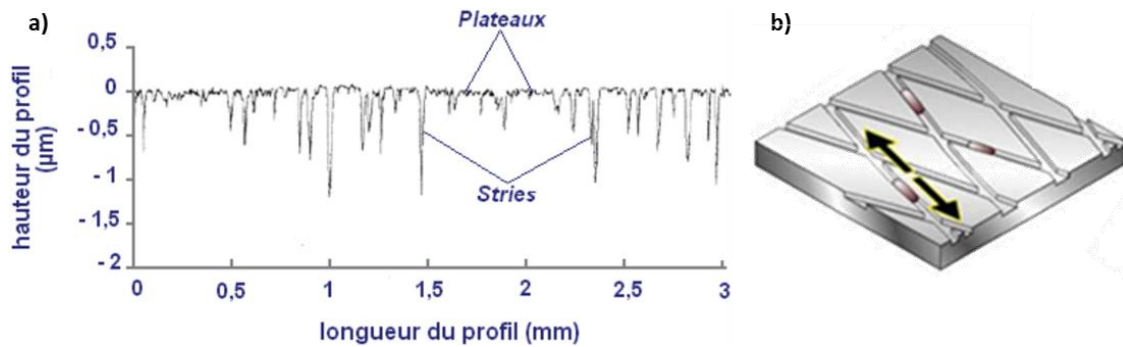


Figure 1-35 : Rodage plateau d'un matériau en fonte à graphite lamellaire : a) exemple de profil de rugosité [Sabri, 2010], et b) représentation schématique de sa topographie et lubrification [Özdeniz, 2016]

Typiquement, la caractérisation de ce type de surface ne peut pas être réalisée grâce à la mesure du paramètre Ra. Elle suit la norme ISO 13565, qui décrit un profil de rugosité en trois parties : les pics, les vallées et la surface portante [ISO13565-2, 1996]. Pour faire cette description, la courbe de portance, aussi appelé courbe d'Abbott, est utilisée. La méthode (Figure 1-36 a)) permet de calculer différents paramètres de rugosité tels que : R_{pk} , R_k , R_{vk} , Mr_1 , Mr_2 , A_1 et A_2 . R_{pk} , Mr_1 et A_1 décrivent les pics du profil ; R_{vk} , Mr_2 et A_2 les vallées ; et R_k la surface portante. Comme le montre la Figure 1-36 (b) et c)), ces paramètres, mesurés sur différentes textures de surfaces, ont un lien direct avec le coefficient de frottement en régime mixte/limite [Yousfi, 2014].

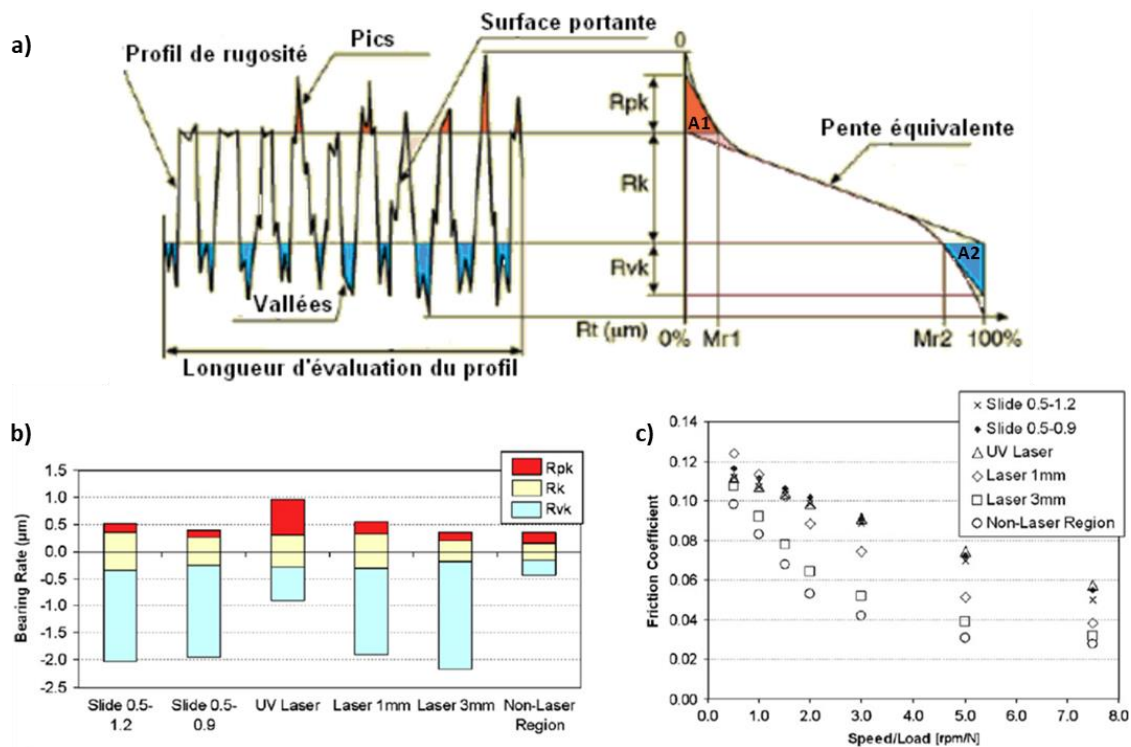


Figure 1-36 : a) Explication de la norme ISO 13565 sur la caractérisation de surfaces complexes [Sabri, 2010], et établissement du lien entre b) les paramètres de rugosité établis selon la norme ISO 13565 et c) le coefficient de frottement en régime mixte de différents échantillons [Yousfi, 2014]

Comme expliqué en partie 1.1.4.3, des alternatives au rodage plateau ont été développées avec des variations de rugosité et d'angles de stries, qui permettent l'amélioration des propriétés tribologiques [Mezghani et al., 2013; Yousfi et al., 2016]. Le rodage des revêtements est différent de celui de la fonte. Grâce à la présence de porosités natives dans les revêtements, jouant le rôle de réservoirs d'huile une fois la surface finie, il est possible de réaliser une surface miroir avec une rugosité très fine. La texture aura donc très peu de pics et une surface portante avec une rugosité très faible. Un gain tribologique a été identifié sur ce type de surfaces de manière numérique [Tomanik et al., 2018; Zhmud et al., 2021]. Il est expliqué par les auteurs par la réduction de la pression exercée par les aspérités, en raison de la rugosité très fine de la surface frottante, et l'augmentation de la pression hydrodynamique grâce aux porosités. La Figure 1-37 quantifie expérimentalement l'impact que peut avoir le rodage sur les pertes par frottement du moteur. Elle compare trois variantes de rodage réalisées sur des cylindres en fonte, et le rodage miroir fait sur le revêtement BSC (Nanoslide) [Schütz et al., 2013]. Elle montre de fortes diminutions des pertes, à bas et moyen régimes, grâce à l'optimisation de la finition de surface, et notamment grâce à l'utilisation du revêtement miroir.

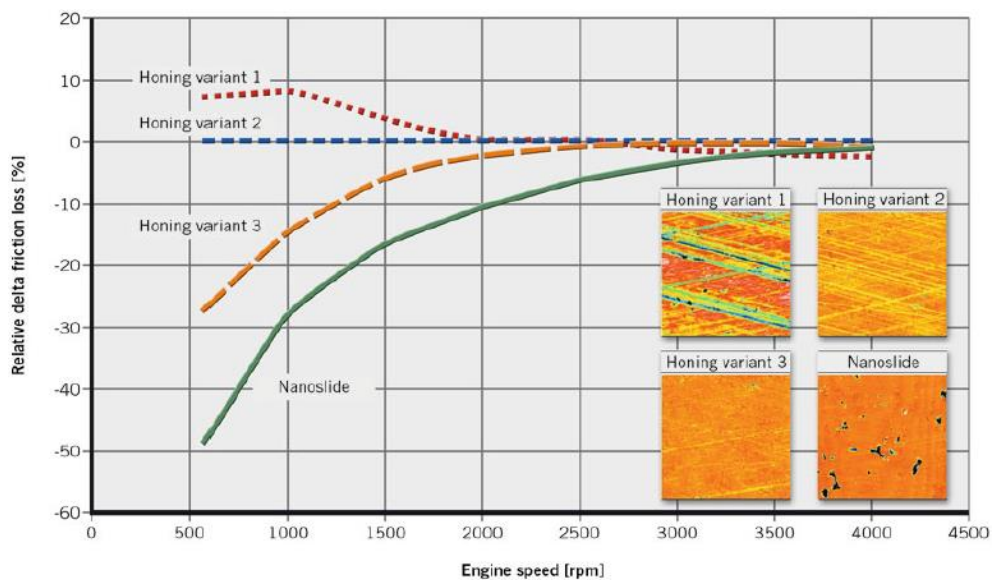


Figure 1-37 : Comparaison de trois variantes de rodage réalisées sur des cylindres en fonte (Honing variant 1, 2 et 3), et le rodage miroir fait sur le revêtement BSC (Nanoslide) [Schütz et al., 2013].

Une étude bibliographique plus large que sur les seuls blocs-moteur montre que la réalisation de textures innovantes, principalement via une texturation laser, permet l'obtention de forts gains sur le frottement en régime mixte/limite, mais également en régime hydrodynamique. La texturation laser va permettre de réaliser des trous (« dimples ») de différentes tailles et formes. Il apparaît que les effets sur le frottement sont différents pour des trous de tailles sub-millimétriques (*micro-dimples*) et des trous de plus grandes dimensions (*macro-dimples*), et que le rôle du taux surfacique de trous est également important [Gachot et al., 2017].

Dans le cas de l'utilisation de *micro-dimples*, il apparaît que ceux-ci ont principalement un effet bénéfique en régime mixte. La Figure 1-38 a) montre que la texturation laser de rainures de 80 μm tous les 500 μm dans un matériau en silicium, correspondant à un taux surfacique de trous d'environ 14%, permet de réduire de 41% le frottement d'un contre-échantillon en acier AISI52100 en régime mixte [Vlădescu et al., 2016]. L'auteur explique ce gain par une augmentation de 28% de l'épaisseur du film d'huile sur la surface texturée comparée à la surface lisse. L'étude observe en revanche une augmentation mineure du frottement hydrodynamique inférieure à 12%. Lors du frottement entre deux aciers AISI52100 avec des textures laser diverses, le gain de frottement en régime mixte est expliqué

par la capture des débris d'usure dans les *micro-dimples*, en plus de l'augmentation de l'épaisseur du film d'huile [Putignano et al., 2020]. Walker *et al.* ont également étudié l'intérêt de *dimples* sphériques réalisés par jet d'eau haute pression, d'environ 420 μm de diamètre et représentant un taux surfacique de trous de 6%, sur un matériau de base en AlSi hypereutectique [Walker et al., 2017]. L'étude montre un gain de 38,5% lors du frottement d'un acier AISI 52100 en régime mixte, comme illustré sur la Figure 1-38 b). Ces gains sont à nouveau expliqués par une meilleure lubrification du contact et la capture des débris d'usure dans les *dimples*.

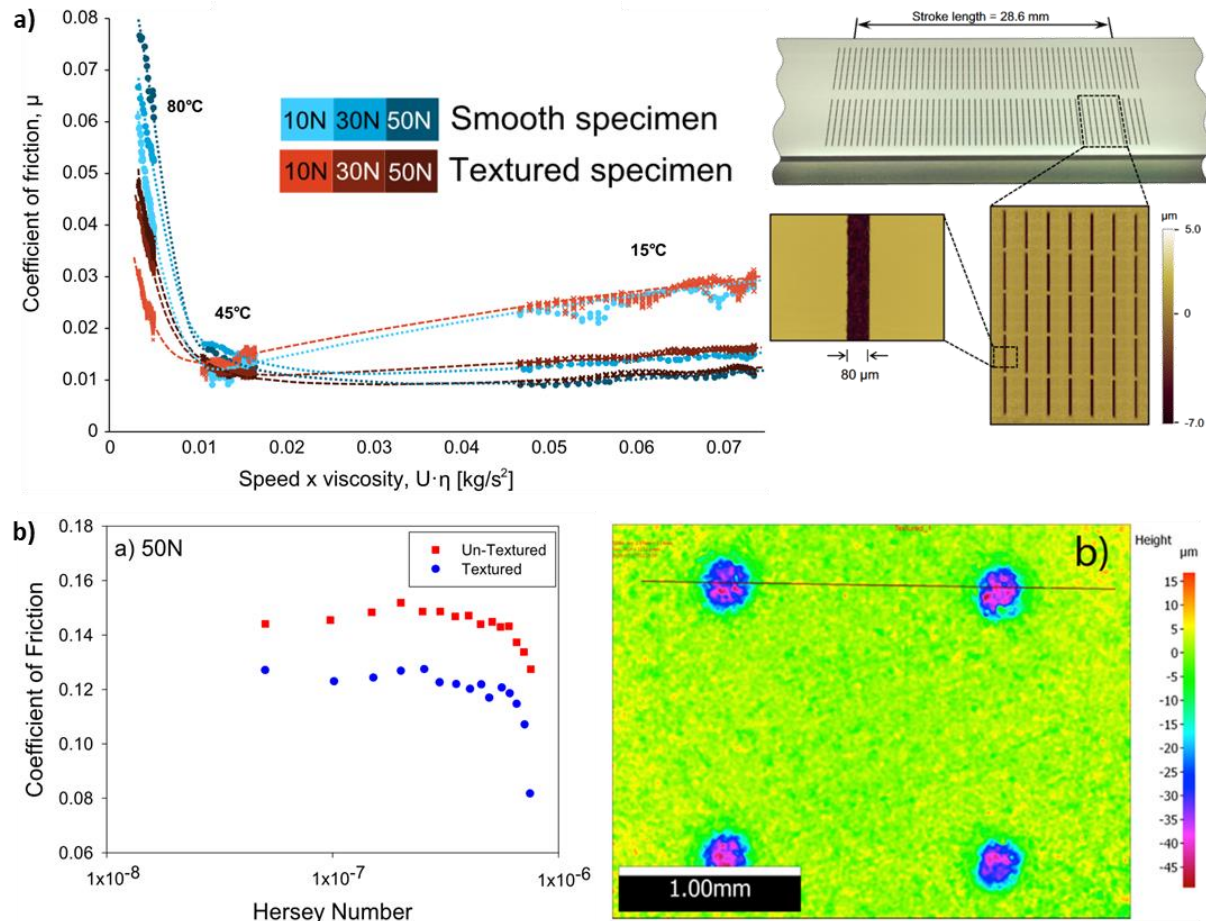


Figure 1-38 : a) Effet de micro-dimples rectangulaires de 80 μm de large tous les 500 μm dans un matériau en silicium, sur le frottement d'un acier AISI 52100 dans les régimes mixte et hydrodynamique [Vlădescu et al., 2016]. b) Effet de micro-dimples sphériques de 420 μm de diamètre dans un matériau AlSi hypereutectique, sur le frottement d'un acier AISI 52100 en régime mixte [Walker et al., 2017].

Lors de l'utilisation de *macro-dimples*, comme ceux mis en œuvre par Zimmer *et al.*, les conclusions sont différentes [Zimmer et al., 2021]. L'étude, dont les résultats sont résumés en Figure 1-39, s'appuie sur l'utilisation d'un acier présentant des rainures de 2 mm de large, pour un taux surfacique de trous de 60%, sur une partie de la course de frottement. Il est possible d'observer en Figure 1-39 a) la réduction du coefficient de frottement lors du passage du segment en acier AISI 52100 sur ces *dimples*. L'essai tribologique utilisé a permis de balayer les régimes mixte et hydrodynamique, en présence ou absence de texturation. La Figure 1-39 b) regroupe ces résultats et met en avant une forte augmentation de 51% du frottement en régime mixte, expliquée par la réduction de surface frottante et donc l'augmentation de la pression. Elle montre aussi une diminution significative de 35% du frottement en régime hydrodynamique. L'auteur explique ce phénomène par la réduction de la force de cisaillement de l'huile, illustrée en Figure 1-39 c), en raison de l'augmentation de l'épaisseur du film dans les *dimples*. Cette diminution de 35% est expliquée par le taux surfacique de trous important. Putignano *et*

al. observent aussi une diminution du frottement hydrodynamique pour les textures ayant les taux surfaciques de trous les plus élevés [Putignano et al., 2020]. Le gain en régime hydrodynamique de surfaces texturées avec des *dimples* a également été mis en avant et démontré de manière numérique [Tomanik et al., 2013]. Bien que non-étayée par des résultats de la littérature, il apparaît probable qu'une texture avec des protubérances puisse également conduire à une réduction de la force de cisaillement de l'huile, en raison de taux surfacique de trous important. Les trous correspondant dans ce cas, à toutes les zones non-protubérantes.

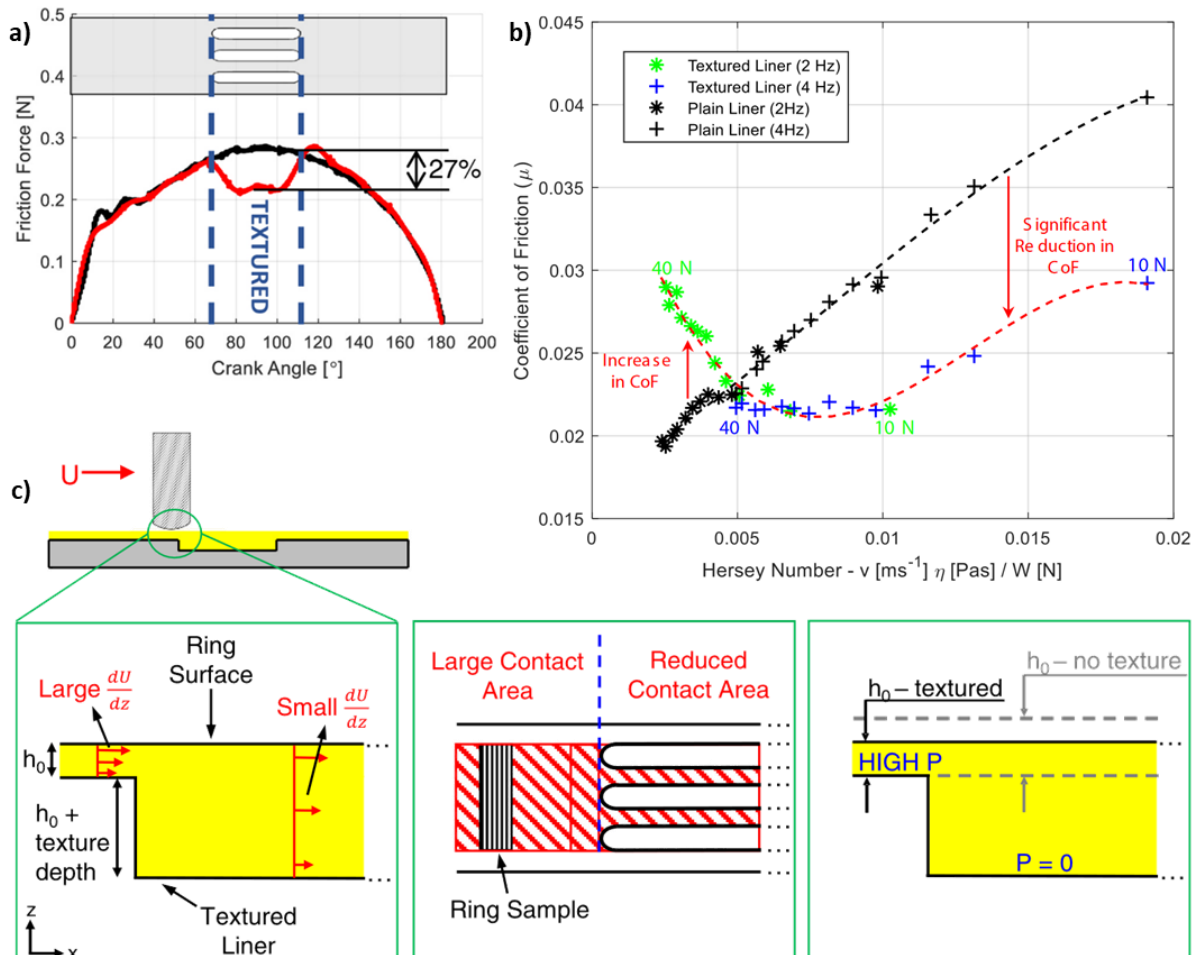


Figure 1-39 : Etude sur l'utilisation de macro-dimples (rainures de 2 mm de large) sur un échantillon en acier [Zimmer et al., 2021] : a) évolution du frottement lors de la course du segment en acier AISI 52100 et du passage sur les dimples, donné en fonction de l'angle de rotation du vilebrequin ; b) synthèse des résultats de frottement en régimes mixte et hydrodynamique sur des surfaces texturées ou non ; c) explication du gain en régime hydrodynamique apporté par les dimples grâce à la réduction de la force de cisaillement de l'huile dans ceux-ci.

Dans le cas du régime limite, Gachot *et al.* indiquent que l'utilisation de *dimples* dégrade le frottement, peu importe leur taille et leur forme [Gachot et al., 2017]. Ceci est expliqué par l'augmentation des contraintes sur les bords des *dimples* et la réduction de la surface de contact qui vont générer une augmentation du frottement et de l'usure. Ce problème peut être compensé par l'utilisation d'huile formulée, car la réaction des additifs va permettre de réduire l'usure et le frottement.

1.3.3 Les tribofilms issus de l'additif anti-usure ZDDP

Le ZDDP est un additif très important des huiles formulées car il peut, via la formation de tribofilm, durablement changer la nature du contact, autant au niveau de l'usure que du coefficient de frottement. L'objectif de cette partie est de discuter le mode d'action de cet additif, les propriétés des tribofilms

qu'il engendre ainsi que leur mécanisme de formation. Cette synthèse bibliographique sera importante dans la compréhension des résultats tribologiques de cette thèse.

1.3.3.1 Le rôle de l'additif

Le dialkyldithiophosphate de zinc, communément appelé ZDDP, ZDTP ou ZnDTP, est un additif anti-usure et extrême-pression dont la représentation moléculaire est montrée en Figure 1-40. Il a été développé il y a environ 80 ans pour les huiles moteurs et reste aujourd'hui l'additif anti-usure le plus utilisé [Spikes, 2004].

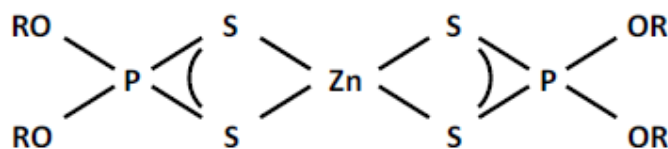


Figure 1-40 : Molécule de l'additif anti-usure ZDDP, où R est un groupe alkyle ou aryle [Karpinska, 2010]

Son rôle est de réduire l'usure lors du frottement entre deux pièces métalliques. Pour ce faire, le ZDDP fait appel à différents modes d'actions :

- il réagit pour former un tribofilm sur les surfaces frottantes, empêchant ainsi l'usure adhésive entre les métaux. Pour les contacts où de fortes pressions sont mises en jeu, il peut éviter le grippage [Spikes, 2004] ;
- le tribofilm formé est sacrificiel. Il va donc s'user lors du frottement et se régénérer en même temps grâce aux réactions chimiques continuant de se produire. Il y a donc une compétition entre ces deux phénomènes [Aktary et al., 2002] ;
- en formant son tribofilm, il réduit les efforts de contact se produisant sur les aspérités, via l'augmentation de la surface frottante [Karpinska, 2010] ;
- le tribofilm a la capacité d'intégrer ou de « digérer » des particules abrasives présentes dans le contact, comme des débris d'usure, des oxydes de fer ou autres. Cette propriété permet de limiter l'usure du troisième corps [Martin et al., 1999].

1.3.3.2 La nature et les propriétés du tribofilm

La nature du tribofilm issu de l'additif ZDDP, ainsi que ses propriétés mécaniques et tribologiques, ont largement été étudiées dans la littérature : la Figure 1-41 en présente une description.

La composition chimique dans l'épaisseur du tribofilm issu de l'additif ZDDP n'est pas homogène. Spikes a proposé une représentation schématique de ce tribofilm se formant sur une surface en acier. Cette représentation est confirmée expérimentalement par diverses études dont celle de Ito *et al.* [Ito et al., 2006], dont les résultats sont évoqués dans la Figure 1-41.

A l'interface avec le substrat, un film mince riche en soufre, composé de ZnS et FeS, est généralement observé. Ce film mince n'est néanmoins pas clairement identifié dans toutes les études [Minfray et al., 2004]. Au-dessus de ce film, on retrouve un film épais de phosphates de zinc et de fer, dans l'épaisseur duquel la longueur des chaînes de phosphate peut varier. En surface de celui-ci, on peut retrouver des composés faiblement adhérents qui sont facilement éliminés, mécaniquement ou à l'aide de solvants [Bec et al., 1999].

Le tribofilm a une épaisseur comprise entre 30 et 150 nm [Ito et al., 2006; Spikes, 2004]. Cette épaisseur varie en fonction des conditions de frottement dont l'impact sera étudié plus en détails en partie 1.3.3.3. Le tribofilm va généralement être composé d'îlots plutôt que d'un film continu, comme détaillé par Aktary *et al.* [Aktary et al., 2002].

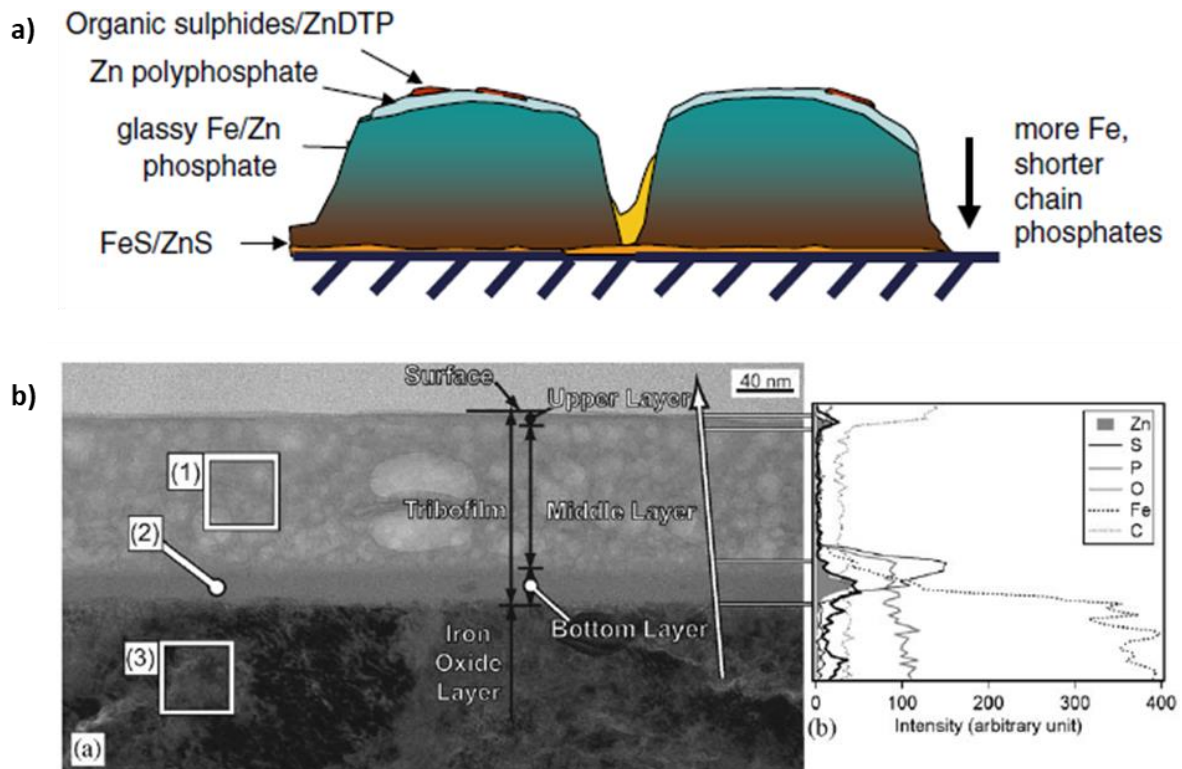


Figure 1-41 : a) Représentation schématique du tribofilme issu de l'additif ZDDP, et sa composition [Spikes, 2004] et b) Analyse MET et EDS d'un tribofilme confirmant la représentation schématique [Ito et al., 2006].

Le tribofilme a une dureté comprise entre 1,5 et 3,8 GPa en fonction de la zone analysée [Bec et al., 2004], comme le montre la Figure 1-42. Le tribofilme a donc les caractéristiques mécaniques d'un matériau polymère tendre, ce qui explique son caractère sacrificiel [Aktary et al., 2002].

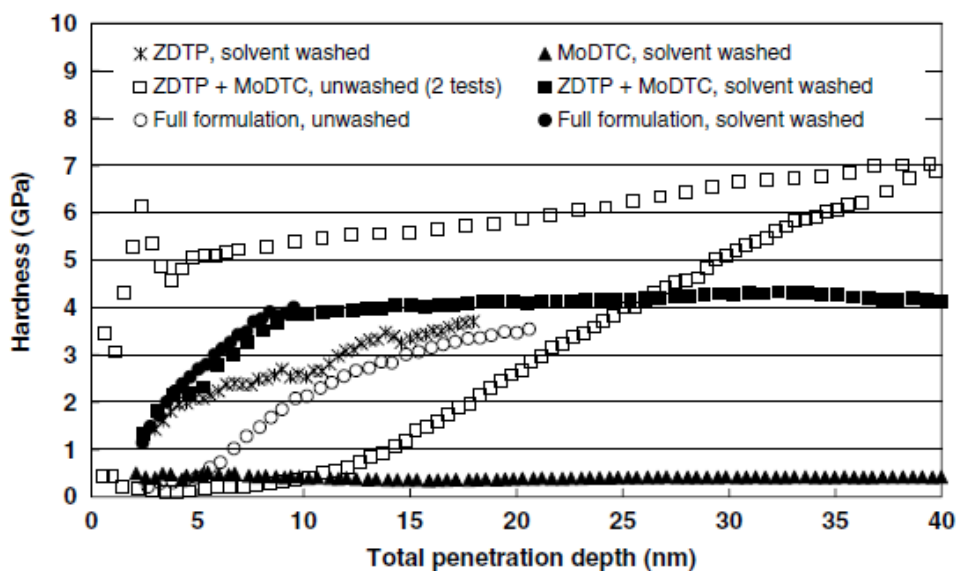


Figure 1-42 : Analyse de la dureté de différents tribofilms en fonction de la profondeur d'indentation, le ZDDP étant repéré par des croix sur le graphique [Bec et al., 2004]

La fonction principale de l'additif est de réduire l'usure. Cette caractéristique est largement vérifiée dans la littérature scientifique. A titre d'exemple, en Figure 1-43, Morina *et al.* observent une réduction d'environ 60% de l'usure lors de l'ajout de ZDDP dans l'huile de base dans le cas d'un frottement acier sur acier [Morina et al., 2006a]. Cependant, cet effet bénéfique s'accompagne généralement d'une évolution moins favorable du coefficient de frottement.

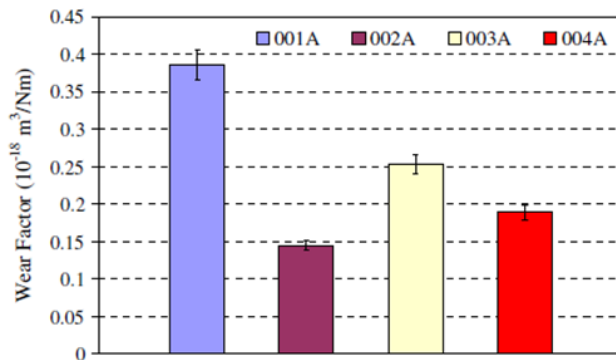


Figure 1-43 : Taux d'usure pour différentes formulations d'huile dans le cas d'un contact acier sur acier [Morina et al., 2006a]

De nombreuses études ont investigué l'impact des tribofilms de ZDDP sur le coefficient de frottement. Pagkalis *et al.* rapportent une augmentation du coefficient de frottement rapide et une stabilisation à une valeur d'environ 0,12 (Figure 1-44 a)). Cette valeur n'étant pas réellement influencée par le type d'acier utilisé [Pagkalis et al., 2021]. De la même manière, la Figure 1-44 b) met en avant une augmentation du coefficient de frottement dans les régimes limite, mixte et élastohydrodynamique, au fur et à mesure de la croissance du tribofilm sur des aciers 52100 [Ueda et al., 2021]. Le temps à 0 min correspondant au frottement avant que le film ait commencé à se former. L'augmentation du frottement dû à la présence du tribofilm est d'autant plus marquée dans le régime mixte.

Cette détérioration du frottement dans les moteurs a également été démontrée, entraînant une augmentation de consommation en carburant [Spikes, 2004].

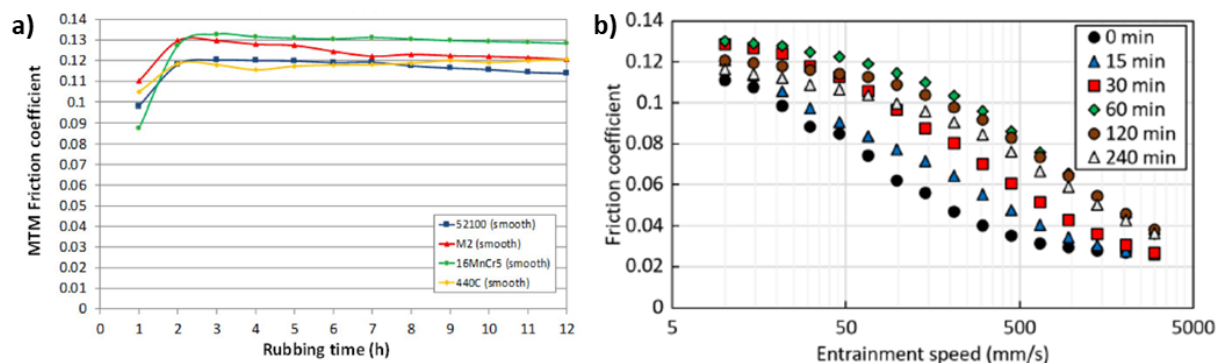


Figure 1-44 : a) Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps de différents aciers polis dans une huile contenant du ZDDP [Pagkalis et al., 2021] et b) courbes de Stribeck en régime mixte/limite d'aciers 52100 à différents temps de frottement dans une huile contenant du ZDDP [Ueda et al., 2021]

L'influence de ce tribofilm sur l'usure et le coefficient de frottement sera observée dans les résultats de cette thèse.

1.3.3.3 La formation du tribofilm

Cette partie vise à comprendre les différentes étapes de formation du tribofilm, et comment les conditions de frottement peuvent les influencer.

Tout d'abord, il est important de noter que la formation de tribofilms issus du ZDDP a été particulièrement étudié sur des surfaces en acier, même s'il peut se former sur d'autres matériaux [Spikes, 2004]. Cela étant probablement dû à l'utilisation fréquente d'aciers pour les pièces frottantes des moteurs à combustion interne.

Lorsque des pièces en aciers, ou en certains autres métaux, sont immergées dans une huile contenant du ZDDP et dont la température est supérieure à 100 °C, un « thermal film » va se former à la surface de ces métaux. Ce film est composé de polyphosphates, se forme après environ une heure d'immersion et présente une épaisseur d'environ 10 nm [Gosvami et al., 2015; Spikes, 2004].

Ensuite, lorsque le frottement va se produire sur la surface de ces métaux, de nouveaux mécanismes vont se mettre en place pour former le tribofilm. Le frottement va permettre de casser la couche d'oxyde native présente sur les métaux, ce qui va créer des sites de réaction préférentiels. Sur ces sites, le soufre contenu dans le ZDDP va réagir avec la surface métallique. Les réactions auront lieu mille fois plus rapidement sur une surface métallique dépourvue d'oxydes que sur une surface qui en est pourvue. Dans le cas du frottement sur une surface avec aspérités, les sites de réactions seront localisés sur ces dernières [Stachowiak & Batchelor, 2014]. Les mécanismes décrits précédemment sont schématisés en Figure 1-45.

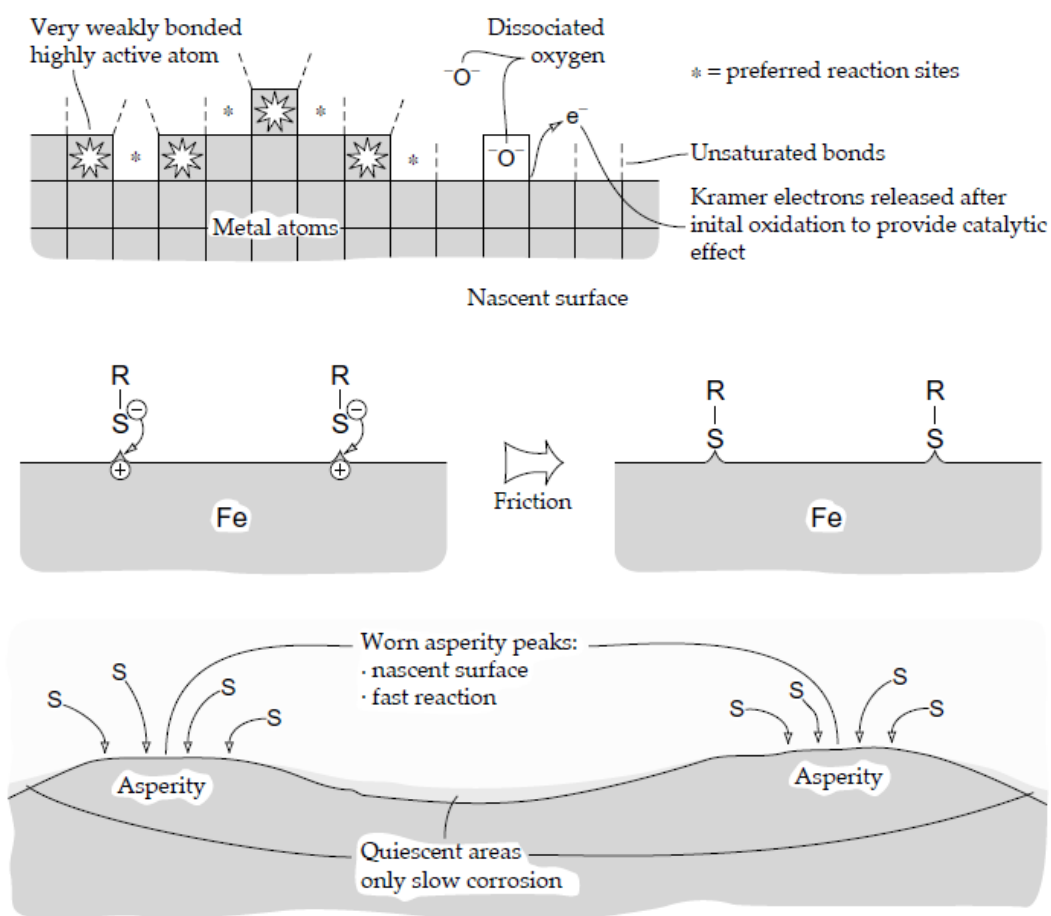


Figure 1-45 : Rupture de la couche d'oxyde native des métaux créant des sites de réaction préférentiels pour les additifs extrême pression, comme le ZDDP, et réactions sur ces sites du soufre présent dans ces additifs [Stachowiak & Batchelor, 2014]

De plus, le frottement va mélanger mécaniquement les espèces en présence et favoriser les réactions d'échanges cationiques (Zn et Fe) et anioniques (S et O) décrites en Figure 1-46 par Ito *et al.* [Ito et al., 2007].

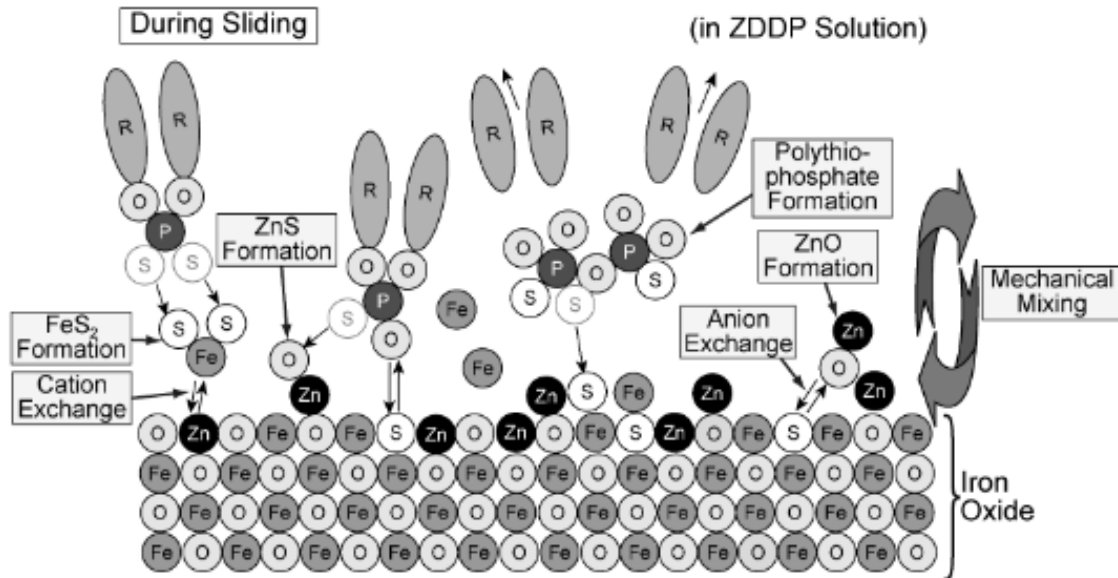


Figure 1-46 : Réactions d'échanges cationiques et anioniques favorisées par le frottement [Ito et al., 2007]

Les mécanismes et résultats énoncés précédemment ont principalement été obtenus sur des aciers, matériaux sur lesquels la présente thèse se focalisera principalement. Néanmoins, des études s'intéressent à la formation de tribofilms sur d'autres matériaux, dérivant de compositions particulières d'aciers : Jelita Rydel *et al.* ont étudié la formation de tribofilms sur des aciers fortement alliés, comme l'acier à outils M2, dans lequel de nombreux carbures vont se former. Il apparaît que le tribofilm va alors croître de manière préférentielle sur l'acier par rapport aux carbures. La Figure 1-47 expose ces résultats.

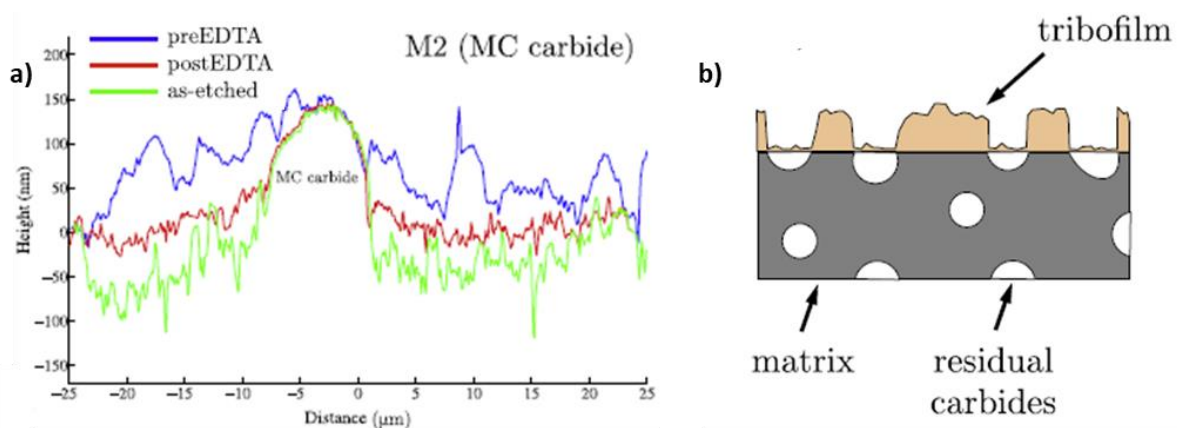


Figure 1-47 : a) Profils topographiques réalisés sur un acier M2 dans une zone contenant un carbure. Le profil bleu a été réalisé avec le tribofilm et le profil rouge après avoir dissout le tribofilm dans une solution d'EDTA. b) Représentation schématique des résultats obtenus expérimentalement [Jelita Rydel et al., 2017]

Le frottement des alliages AlSi hypereutectiques, dans des huiles contenant du ZDDP, a été étudié par plusieurs auteurs. Ceux-ci relatent que la formation de tribofilms va préférentiellement se dérouler sur les cristaux de silicium et non sur l'aluminium [Grün et al., 2013; Walker et al., 2013]. Lors du frottement face à un contre-échantillon en acier, du zinc est parfois détecté en analyse EDS au niveau de l'aluminium, mais celui-ci s'accompagne de fer, ce qui signifie qu'un transfert de tribofilm a eu lieu depuis le contre-échantillon (Figure 1-48 a)). Ce transfert est également mis en évidence dans d'autres études [Burkinshaw et al., 2012, 2014; Jiménez et al., 2009]

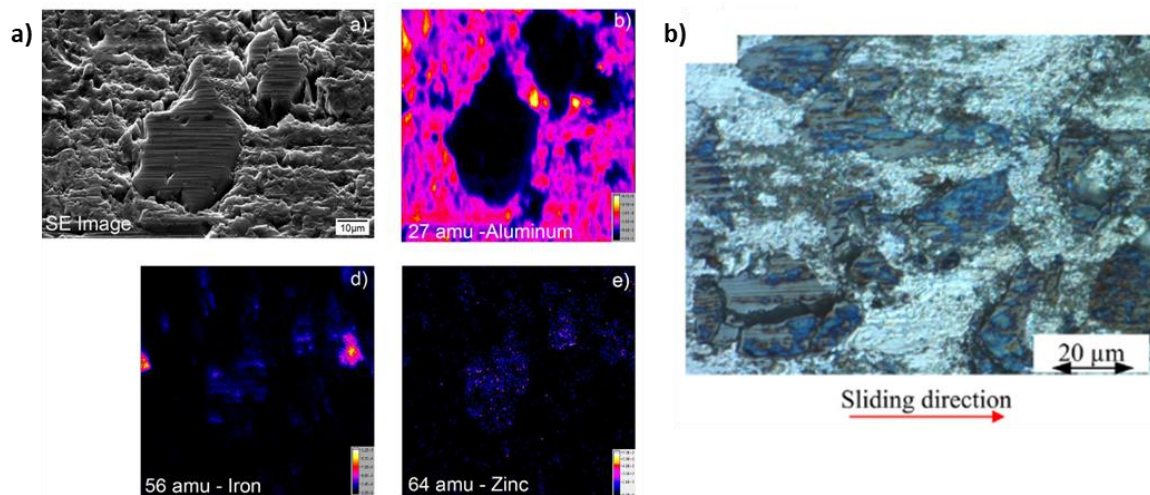


Figure 1-48 : Alliage AlSi hypereutectique ayant frotté face à un contre-échantillon en acier : a) image MEB et cartographies EDS (Al, Fe, Zn) [Walker *et al.*, 2013] et b) image optique montrant les îlots de tribofilms de ZDDP (de couleur bleutée) sur les cristaux de silicium [Grün *et al.*, 2013]

Dans les moteurs, il est également fréquent de déposer sur les pièces frottantes un revêtement de carbone adamantin, ou DLC (« Diamond-Like-Carbon »). Ce type de revêtement, extrêmement dur, permet généralement d'obtenir des coefficients de frottement très faibles [Vengudusamy *et al.*, 2012]. Equey *et al.* ont montré qu'il était possible de former un tribofilms de ZDDP sur ce type de matériaux quasiment inertes. Ce film formé sur l'acier a permis de résister à l'usure générée par le rayage (Figure 1-49 a), alors que le rayage est bien visible sur le film formé sur le DLC (Figure 1-49 b)). L'auteur conclut que l'adhérence du tribofilms est fortement réduite sur le DLC par rapport à l'acier.

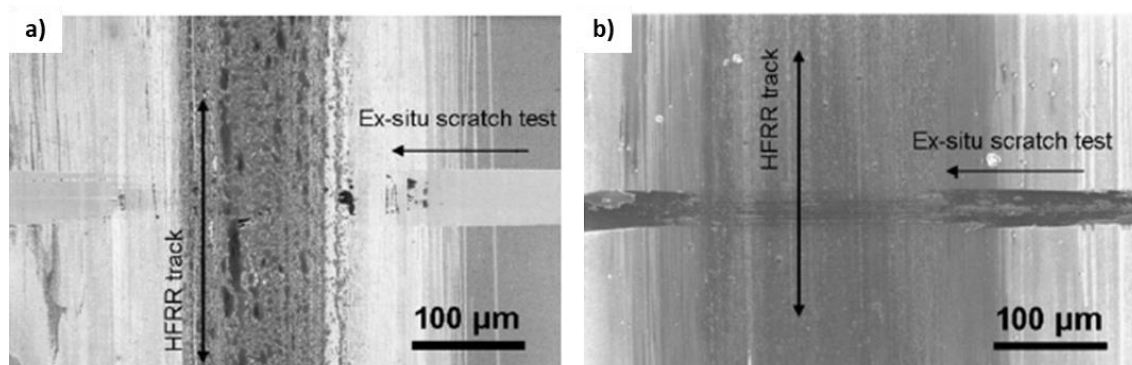


Figure 1-49 : Essais de rayure réalisés sur un tribofilms de ZDDP formé sur a) un acier et b) un acier revêtu par un dépôt de DLC aCH. « HFRR track » correspondant à la trace de frottement ayant formée le tribofilms de ZDDP [Equey *et al.*, 2008]

Les conditions de frottement peuvent influencer la croissance des tribofilms issus du ZDDP, ainsi que leur état final. Gosvami *et al.* ont étudié l'influence de la température sur la croissance du tribofilms de ZDDP. Il apparaît que celle-ci a une influence exponentielle sur la vitesse de formation [Gosvami *et al.*, 2015], bien qu'il soit possible de former ce type de tribofilms à température ambiante [Spikes, 2004].

L'influence de la pression de contact a également été étudiée sur l'acier. Il apparaît que celle-ci va également favoriser la vitesse de formation, mais jusqu'à un certain point (évalué à 5,2 GPa) où la vitesse va stagner. De plus, la réalisation d'essais avec des pressions élevées (> 6,5 GPa) a limité l'épaisseur finale de tribofilms à 30-40 nm [Gosvami *et al.*, 2015]. Il apparaît donc qu'une pression de contact trop élevée va exacerber l'aspect sacrificiel du tribofilms et entraîner plus d'usure que de croissance. L'effet de la pression pourra s'avérer important dans la suite de cette étude.

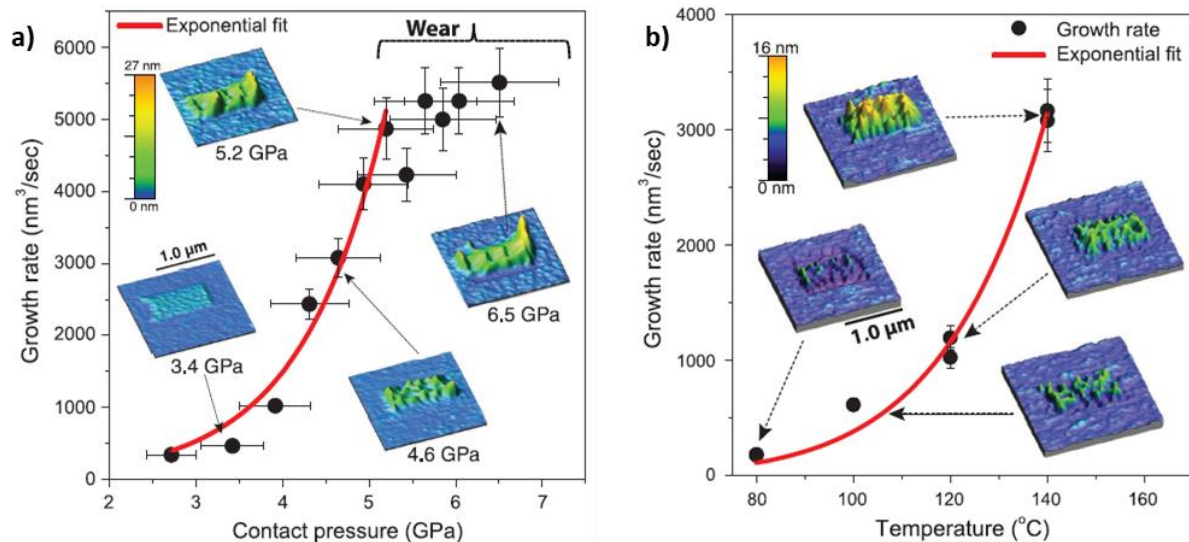


Figure 1-50 : Influence des conditions de frottement sur la vitesse de croissance du tribofilme de ZDDP : a) la pression de contact (à une température de 100 °C) et b) la température (à une pression de 4,4 GPa) [Gosvami et al., 2015]

1.3.4 Les tribofilms issus de l'additif modificateur de frottement MoDTC

La réduction du frottement des moteurs à combustion interne est un enjeu fort pour réduire leur consommation de carburant et donc les émissions de gaz à effet de serre. Des additifs modificateurs de frottement ont donc été développés et ils joueront un rôle clef dans les résultats tribologiques de cette thèse.

1.3.4.1 Le rôle de l'additif

Le dialkyldithiocarbamate de molybdène, communément appelé MoDTC, est un additif modificateur de frottement. Cette capacité est permise par la formation de bisulfure de molybdène (MoS_2) lors de la décomposition du MoDTC exposée en Figure 1-51. La décomposition du MoDTC entraîne également la formation d'oxyde de molybdène (MoO_3) qui peut créer de l'abrasion dans le contact [Martin et al., 1999].

Le MoS_2 est un lubrifiant solide connu pour son coefficient de frottement très faible et sa stabilité thermique. Il possède une structure en feuillets d'épaisseur moléculaire, comparable à celle du graphite. Au sein d'un feuillet, les différents atomes sont liés par des liaisons covalentes fortes, alors qu'entre les différents feuillets, il existe uniquement une faible attraction due aux forces de Van der Waals entre atomes de soufre. La résistance au cisaillement de deux feuillets est donc très faible [Morina & Neville, 2007]. Lors du frottement à sec d'un pion en acier AISI 52100 et d'une plaque de ce même acier revêtu par du MoS_2 , des coefficients de frottement de 0,002 et 0,003 ont été mesurés, respectivement dans l'ultra-vide ($P = 5.10^{-8}$ Pa) et dans l'azote (à pression atmosphérique et à humidité relative < 1%) [Donnet et al., 1996]. Donnet *et al.* expliquent ces valeurs de coefficients de frottement, où l'effort tangentiel est difficilement détectable, par trois phénomènes :

- un film de transfert de MoS_2 va rapidement et durablement se créer sur la pièce antagoniste (pion en acier AISI 52100), car le MoS_2 a une bonne adhésion ;
- à l'interface entre les deux pièces, le frottement va rapidement orienter les feuillets de MoS_2 parallèlement à la direction de glissement ;
- l'absence de contamination, notamment par la vapeur d'eau et l'oxygène, est également importante pour garder des coefficients de frottement très bas, ce qui explique les résultats obtenus dans l'ultra-vide et l'azote.

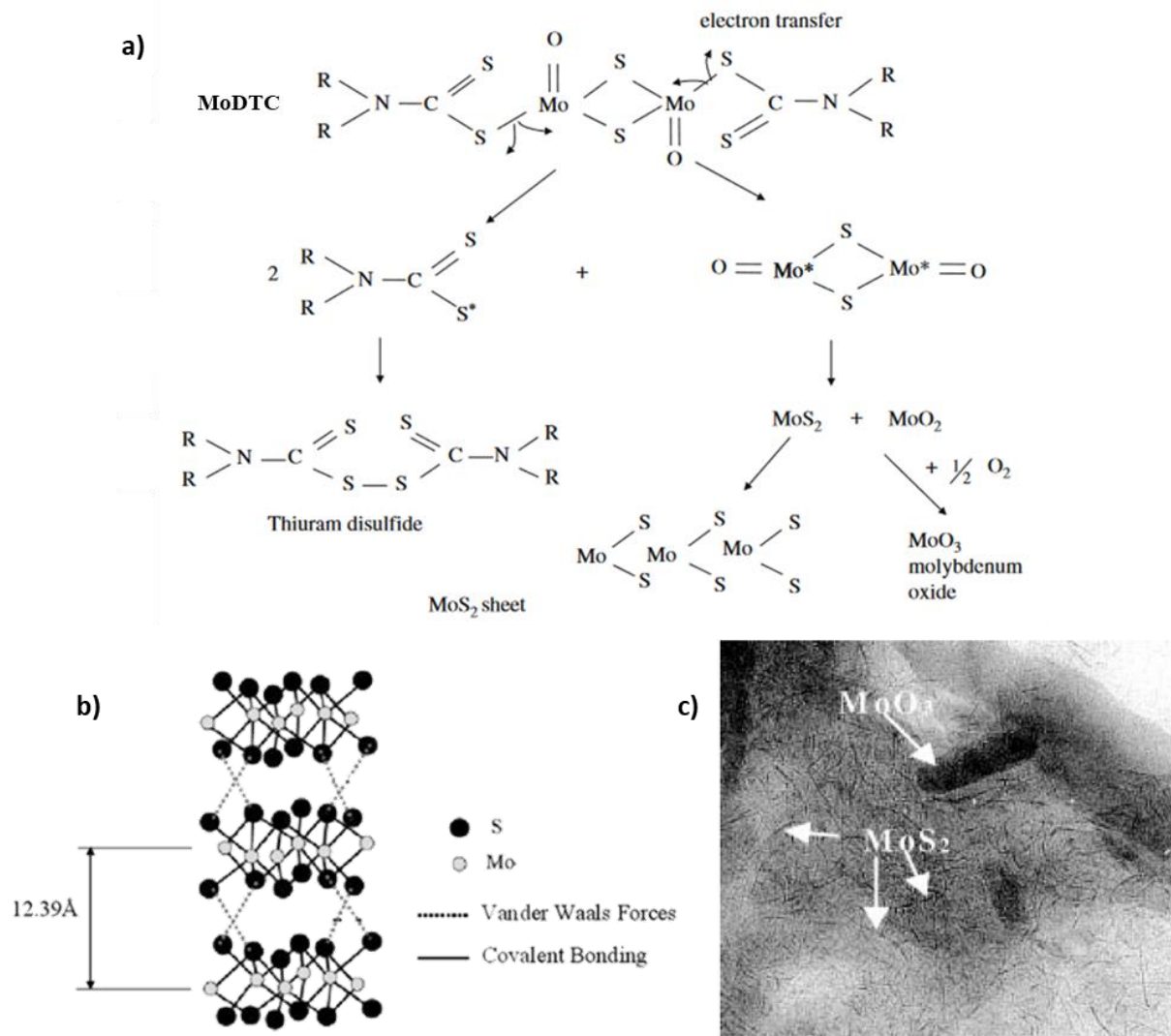


Figure 1-51 : a) Mécanismes de décomposition du MoDTC entraînant la formation de MoS₂, où R est un groupe alkyle [Morina et al., 2006a]. b) Structure atomique des feuillets de MoS₂ [Morina & Neville, 2007]. c) Analyse MET de débris d'usure obtenus en présence de MoDTC et contenant des feuillets de MoS₂ et des particules d'oxyde de molybdène MoO₃ [Martin et al., 1999]

1.3.4.2 La nature et les propriétés du tribofilm

La décomposition du MoDTC dans un contact lubrifié forme un tribofilm composé d'une matrice carbonée contenant des feuillets de MoS₂ et d'autres composés comme le MoO₃. Ce tribofilm, dont la dureté est très faible (Figure 1-42), va significativement modifier les propriétés tribologiques. L'impact principal se situe au niveau du coefficient de frottement, mais la résistance à l'usure va également être modifiée.

Dans le cas d'un contact lubrifié acier/acier, l'ajout de l'additif MoDTC dans l'huile avec une concentration suffisante va entraîner une réduction du coefficient de frottement (Figure 1-52). De nombreuses études montrent que ce coefficient va se stabiliser vers une valeur de 0,05 [de Barros'Bouchet et al., 2005; Deshpande et al., 2018b, 2018a; Morina et al., 2006a, 2006b].

De plus, bien qu'augmenter la résistance à l'usure ne soit pas la vocation initiale de l'additif MoDTC, ces mêmes études ont démontré qu'il permettait de l'améliorer comparé à une huile sans additif. Cet effet est illustré en Figure 1-43. Pour cette fonction, il reste néanmoins moins efficace que le ZDDP.

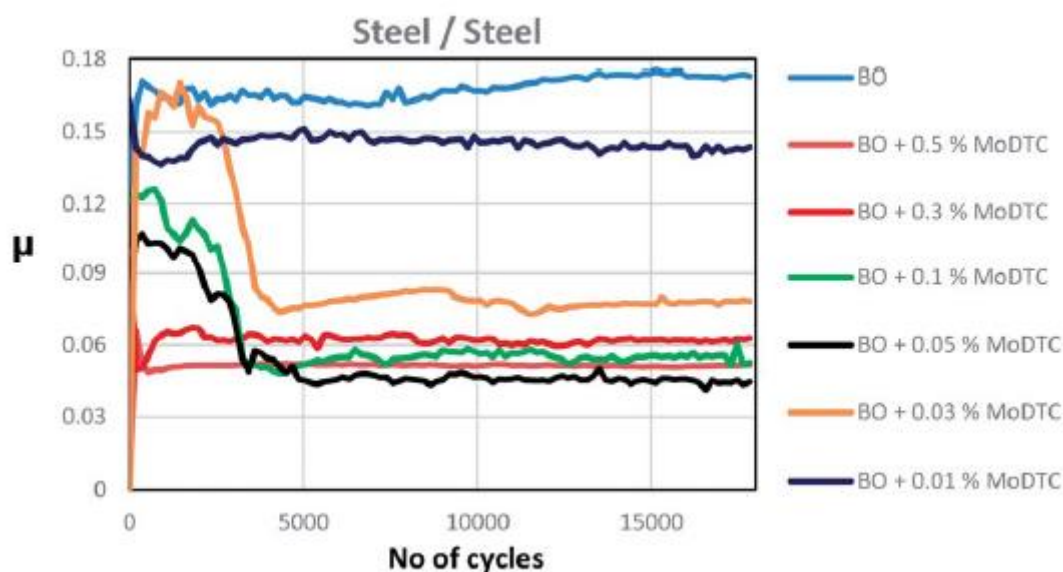


Figure 1-52 : Coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles, lors d'un essai tribologique pion-plan linéaire alternatif entre deux aciers 52100 dans des huiles à 100 °C contenant différentes teneurs en MoDTC [Deshpande et al., 2018b]

1.3.4.3 La formation du tribofilm

La décomposition du MoDTC et la mise en place du tribofilm pour réduire le frottement dépendent de plusieurs facteurs externes, comme la concentration en MoDTC (Figure 1-52), la température et la pression de contact (Figure 1-53).

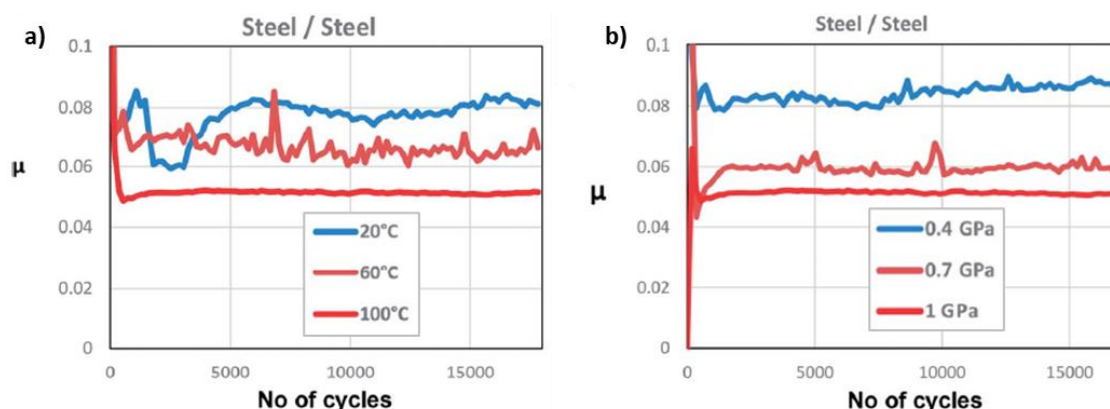


Figure 1-53 : Influence des conditions de frottement de deux aciers 52100 dans une huile contenant 0,3% de MoDTC : a) influence de la température de l'huile (à une pression de 0,7 GPa) et b) influence de la pression de contact (à une température de 100 °C) [Deshpande et al., 2018b]

La température de l'huile joue un rôle important dans l'obtention d'un coefficient de frottement faible et stable (Figure 1-53 a)). Ce phénomène a été mis en évidence par plusieurs études [Deshpande et al., 2018b; Khaemba et al., 2016; Komaba et al., 2018]. Des températures de 80 °C, ou supérieures, permettent d'obtenir un frottement optimisé, qui va de pair avec une augmentation de la résistance à l'usure [Deshpande et al., 2018b].

La pression de contact joue également un rôle sur le coefficient de frottement obtenu en présence de MoDTC [Deshpande et al., 2018b; Khaemba et al., 2016]. Il apparaît qu'une pression élevée permet d'obtenir un coefficient de frottement plus faible (Figure 1-53 b)). D'après les auteurs, cela s'explique par la capacité d'une pression élevée à décomposer plus efficacement le MoDTC.

Ce type de tribofilm peut se former sur d'autres matériaux que l'acier : en effet, il a notamment été mis en évidence sur TiO_2 [Deshpande et al., 2018b] et sur divers revêtements de type DLC [Vengudusamy et al., 2012].

1.3.5 Les tribofilms issus de l'action combinée du MoDTC et du ZDDP

Les additifs ZDDP et MoDTC ayant chacun leur bénéfice sur les propriétés tribologiques, l'action combinée des deux additifs est étudiée dans cette partie. L'huile utilisée dans cette thèse contenant ces deux additifs, la compréhension de leur action conjointe est cruciale pour la future interprétation des résultats.

1.3.5.1 La nature et les propriétés du tribofilm

Martin *et al.* résumant bien les propriétés des tribofilms issus des additifs ZDDP et MoDTC. Le ZDDP ayant une bonne résistance à l'usure et un coefficient de frottement élevé, et inversement pour le MoDTC. Il met également en avant que la combinaison ZDDP et MoDTC permet de tirer le meilleur parti de chacun des additifs. Ceci est résumé en Figure 1-54.

	Tribofilm composition		Antiwear level	Friction coefficient
	Matrix	Impurities		
Zndtp	Zinc polyphosphate $\text{Zn}_2\text{P}_{10}\text{O}_{31}$ (> 80%)	ZnS or thiophosphate	Very good	0.15
Modtc	Carbon-based (C > 50 at%)	Fe_2O_3 (10%) + MoS_2 single sheets (2–3%) + MoO_3 crystallites (2–3%)	Poor	0.05

	Tribofilm composition		Antiwear level	Friction coefficient
	Matrix	Impurities		
Modtc/Zndtp	Zinc/molybdenum polyphosphate + carbon-rich zones	MoS_2 single sheets + ZnS	Very good	0.04

Figure 1-54 : Composition et propriétés des tribofilms issus des additifs ZDDP (ZnDTP), MoDTC et de leur association [Martin et al., 1999]

L'effet bénéfique de la combinaison ZDDP et MoDTC a été confirmé expérimentalement, notamment par Morina *et al.* [Morina et al., 2006b]. La Figure 1-55 présente les coefficients de frottement et l'usure obtenus avec des huiles contenant du ZnDTP, du MoDTC et leur combinaison. Sur cette figure, il est possible d'observer que l'huile 004A contenant du ZDDP et du MoDTC (250 ppm), pour des températures supérieures à 100 °C, a permis d'obtenir un coefficient de frottement comparable à celui du MoDTC seul et une résistance à l'usure proche du ZDDP seul.

En termes de propriétés mécaniques (Figure 1-42), il apparaît que le tribofilm formé à partir de la combinaison ZDDP et MoDTC est légèrement plus dur que celui formé avec uniquement du ZDDP. Sa dureté est d'environ 4 GPa lorsqu'on l'indente à une profondeur supérieur à 10 nm, et légèrement plus faible avant [Bec et al., 2004].

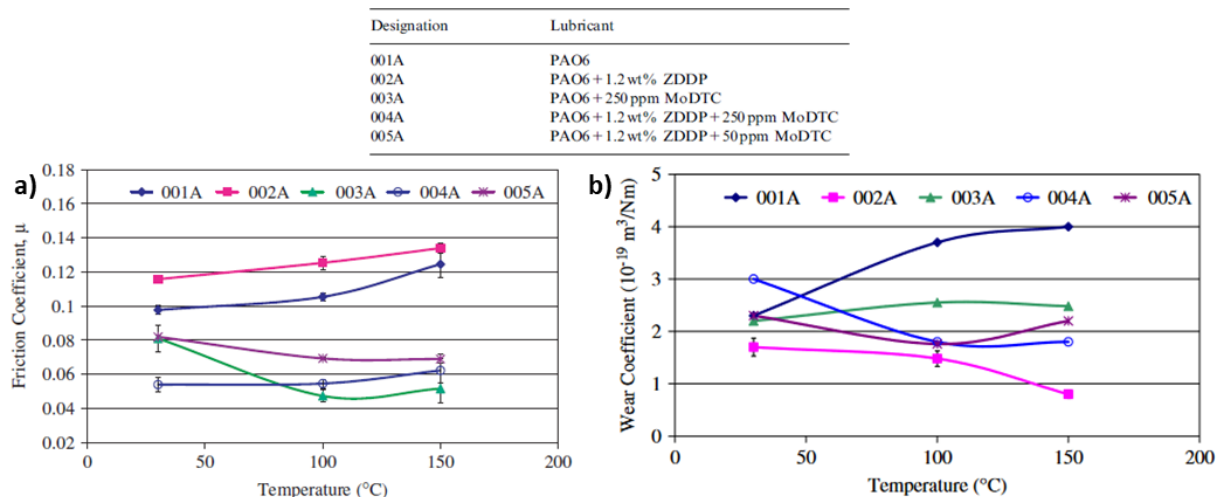


Figure 1-55 : Coefficients de frottement et usures obtenus avec des huiles contenant du ZDDP (ZnDTP), du MoDTC et leur combinaison, en fonction de la température de l'huile [Morina et al., 2006b]

Des observations MET ont été réalisées par Hriouech, suite au frottement d'une bille en acier 52100 sur un plan en fonte à graphite lamellaire poli finement, dans une huile chauffée à 80 °C et contenant les additifs ZDDP et MoDTC [Hriouech, 2021]. La présence d'un tribofilme de 10 à 50 nm apparaît clairement. Au niveau de la surface frottante, des feuillettes de MoS₂ alignés parallèlement à la direction du frottement sont observés sur la bille et le plan (Figure 1-56). L'étude mentionne également que l'intérieur du tribofilme est un verre de phosphate de zinc/fer qui contient des particules d'oxyde de fer.

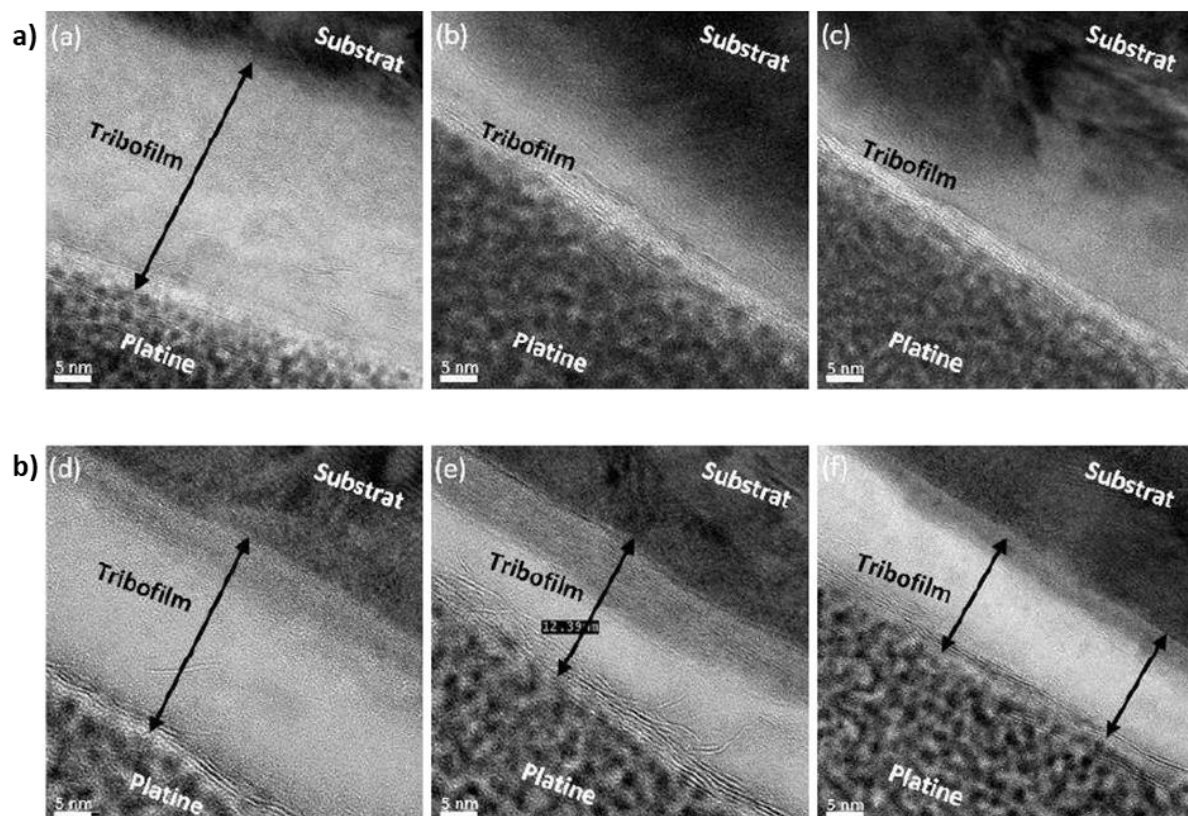


Figure 1-56 : Analyses MET, réalisées dans différentes zones, des tribofilms formés suite au frottement d'une bille en acier 52100 sur un plan en fonte à graphite lamellaire poli finement, dans une huile chauffée à 80 °C et contenant les additifs ZDDP et MoDTC : a) sur la bille et b) sur le plan en fonte [Hriouech, 2021]

Les feuillettes de MoS₂ sont à l'origine du faible coefficient de frottement ($\mu \sim 0,045$) observé pendant l'essai tribologique. Le bénéfique tribologique apporté par la combinaison des additifs ZDDP et MoDTC

est particulièrement important dans le cas du frottement de matériaux à base de fer [Neville et al., 2007], même si d'autres études montrent des niveaux de frottement similaires entre des aciers et des AlSi hypereutectiques [Xia et al., 2008].

1.3.5.2 La formation du tribofilm

Morina et Neville décrivent un mécanisme de formation qui se déroule en plusieurs temps [Morina & Neville, 2007], la Figure 1-57 en est une représentation schématique. Les auteurs évoquent, tout d'abord, la réaction rapide du ZDDP qui va permettre la réduction de l'usure. Puis, une chute du coefficient de frottement va être observée, grâce à l'entrée en action de MoS₂, provenant de la décomposition de MoDTC. Cette décomposition est favorisée par la rugosité forte du tribofilm de ZDDP, entraînant des pressions de contact élevées localement, et également par l'abondance de soufre apporté par le ZDDP et facilitant la formation de MoS₂. Ensuite, le tribofilm va se stabiliser et le frottement également. Un temps d'induction est donc introduit, permettant la stabilisation du frottement, comme abordé en partie 1.3.1.2. L'épaisseur finale du tribofilm est généralement inférieure à 120 nm et, si la pression de contact est suffisante, on retrouve en surface des feuillets de MoS₂ alignés parallèlement à la direction du frottement sur une épaisseur d'environ 10 nm. Les auteurs indiquent que la stabilité du tribofilm formé par ces deux additifs est bonne, bien meilleure que pour le MoDTC seul.

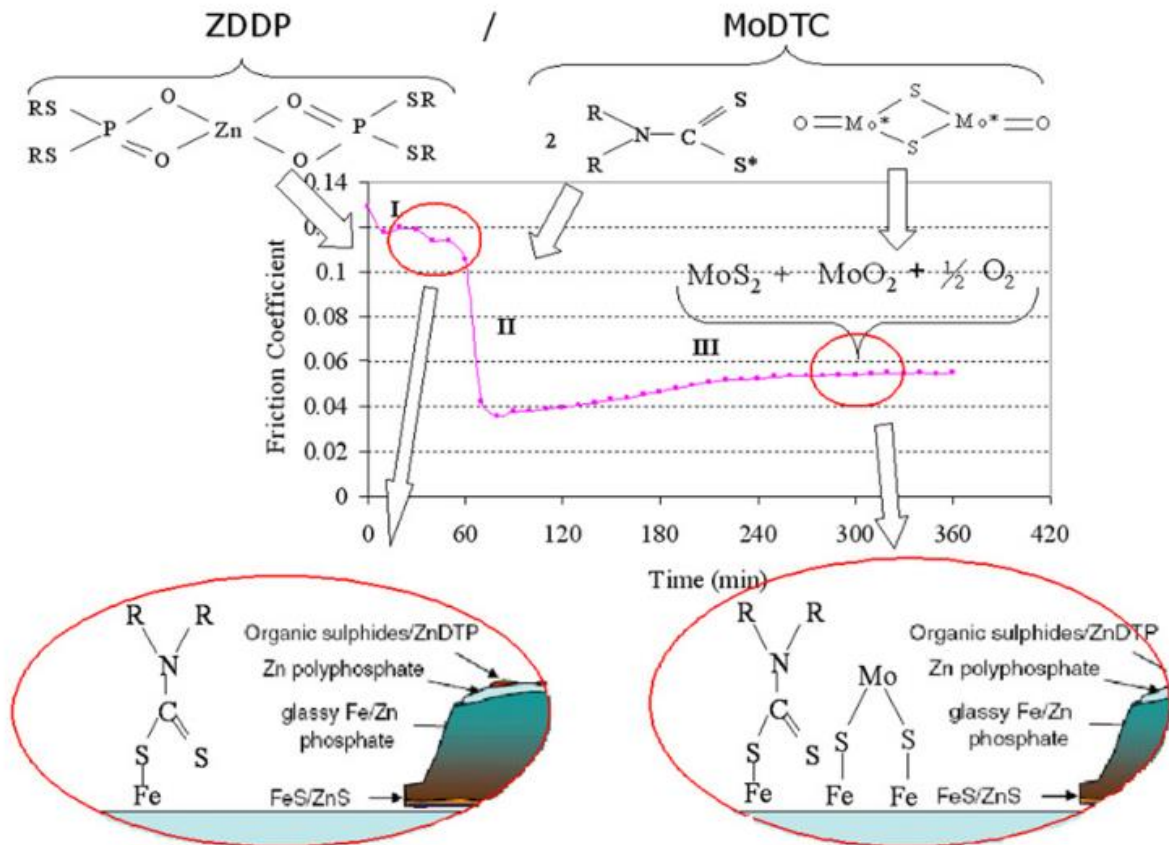


Figure 1-57 : Représentation schématique de la formation du tribofilm à base de ZDDP et MoDTC [Morina & Neville, 2007]

1.3.6 Les interactions entre tribofilm et textures de surface

La partie précédente a mis en avant l'influence de la pression de contact sur la formation des tribofilms. La texturation de surface crée des aspérités qui concentrent la pression de contact localement. Expérimentalement, plusieurs auteurs mettent en évidence la formation préférentielle de tribofilm au

niveau des aspérités formées par les stries de rodage [Espejo et al., 2020; Hriouech, 2021]. On comprend donc bien que textures de surface et formation de tribofilms sont étroitement liées.

1.3.6.1 Les interactions avec une rugosité usuelle issue du rodage ou du polissage

La première texture d'intérêt est celle pouvant être obtenue par rodage ou polissage, comme abordé en partie 1.1.4.3. Les variations d'état de surface de ce type de texture ont une influence forte sur le frottement, notamment en régime mixte, comme discuté en partie 1.3.2. Mais, dans le cas du frottement dans une huile additivée, l'état de surface peut également influencer les réactions tribochimiques.

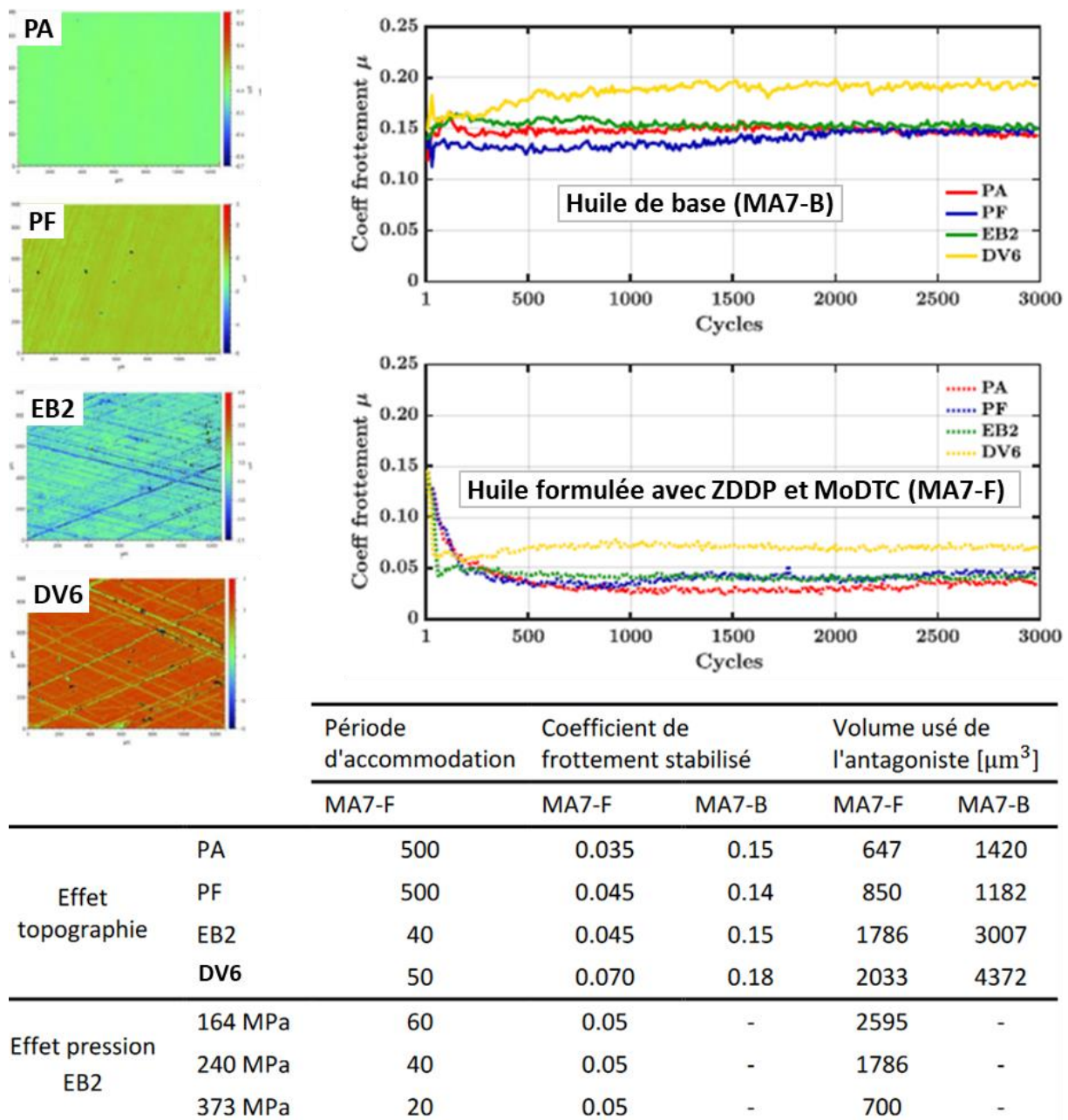


Figure 1-58 : Etude du comportement tribologique de quatre matériaux/textures dans une huile de base (MA7-B) ou formulée avec ZDDP et MoDTC (MA7-F) à 80 °C ; où PA est un acier AISI 52100 poli finement, PF est une fonte à graphite lamellaire poli finement, EB2 est une fonte à graphite lamellaire rodée avec une rugosité moyenne et DV6 est une fonte à graphite lamellaire rodée avec une rugosité forte [Hriouech, 2021]

Hriouech a étudié différents matériaux (acier AISI 52100 et fonte à graphite lamellaire) et textures (surface polie finement, ou bien rodée avec une rugosité moyenne ou forte) dans des huiles formulées

(contenant ZDDP et MoDTC) ou non [Hriouech, 2021]. Certains de ses résultats sont résumés en Figure 1-58. Cette figure montre que, hormis les bénéfices de l'additivation des huiles pour le coefficient de frottement et l'usure, il apparaît que les textures des matériaux mises en œuvre vont avoir un impact sur le comportement tribologique. En effet, l'utilisation d'une fonte avec une forte rugosité (DV6) va entraîner un coefficient de frottement plus important. Dans le cas de l'huile formulée, on voit qu'une période d'accommodation est nécessaire pour atteindre le régime stabilisé. Cette période est plus importante pour les surfaces polies finement que pour les surfaces rodées. La texture a donc un impact direct sur le temps d'induction introduit précédemment par Morina et Neville en partie 1.3.5.2 [Morina & Neville, 2007].

Comme expliqué par Hriouech, « *il semble qu'une texturation bien maîtrisée permette une décomposition rapide des additifs sur les surfaces pour former un tribofilm et, par conséquent, une période d'accommodation courte* ». De plus, il lui paraît « *intéressant d'étudier d'autres types de texturations afin d'étudier l'influence de certains paramètres (géométrie des motifs, périodicité, paramètres de rugosité, ...) sur la formation d'un tribofilm épais et homogène couvrant efficacement toute la surface en contact* ». Ces conclusions permettent de mettre en perspectives cette thèse.

Pagkalis *et al.* ont étudié la formation de tribofilm de ZDDP sur des temps longs pour différents aciers avec des rugosités fines ($R_q \sim 15$ nm) et plus fortes ($R_q \sim 45$ nm). Il apparaît que, après un frottement prolongé, le film de ZDDP va atteindre une épaisseur identique pour les différentes rugosités. Ce film recouvrant totalement la rugosité initiale, le coefficient de frottement est similaire pour tous les aciers et leurs rugosités dans tout le régime mixte/limite, comme le montre la Figure 1-59 b). Ce coefficient correspond à celui du tribofilm de ZDDP.

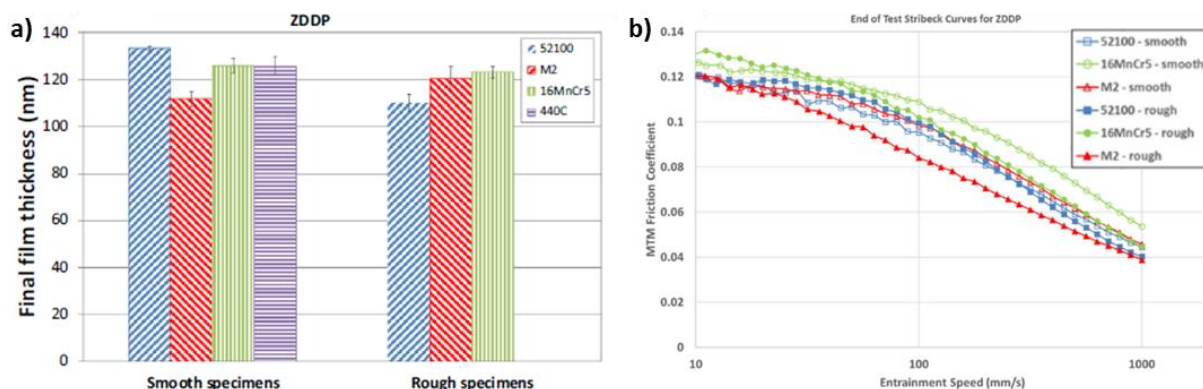


Figure 1-59 : Frottement prolongé de 12h dans une huile contenant du ZDDP à 80 °C pour différents aciers (S2100, M2, 16MnCr5 et 440C) ayant des rugosités fines ($R_q \sim 15$ nm) ou plus fortes ($R_q \sim 45$ nm) : a) épaisseur finale des tribofilms formés et b) coefficients de frottement dans tout le régime mixte/limite après formation du tribofilm [Pagkalis *et al.*, 2021]

1.3.6.2 Texture comportant des trous

Les textures avec des trous ont un effet important sur le frottement en régime lubrifié. Il est notamment néfaste en régime mixte dans le cas de *macro-dimples*. Néanmoins, cet effet peut être contrebalancé par la création de tribofilms. Il convient donc de regarder plus en détails leur interaction avec les additifs des huiles.

Zheng *et al.* ont mis en avant que l'utilisation de *dimples* réalisés par texturation laser peut présenter un effet combiné avec les additifs des huiles (Figure 1-60). Dans cette étude, l'additif modificateur de frottement étudié est le GNS (nano-feuillets de graphène). Pour une huile de base sans additif, on observe une augmentation de l'usure avec les *dimples*, et l'effet est inverse lorsque l'additif est ajouté.

En effet, c'est bien la combinaison de la texturation laser et de l'additif GNS qui présente les usures les plus faibles. Pour l'huile formulée, la texturation laser a permis d'augmenter la résistance à l'usure d'un facteur compris entre 2 et 5 [Zheng et al., 2016]. Dans cette configuration, on observe que tous les *dimples* présents dans la zone de frottement ont été remplis de tribofilm (Figure 1-60 b)).

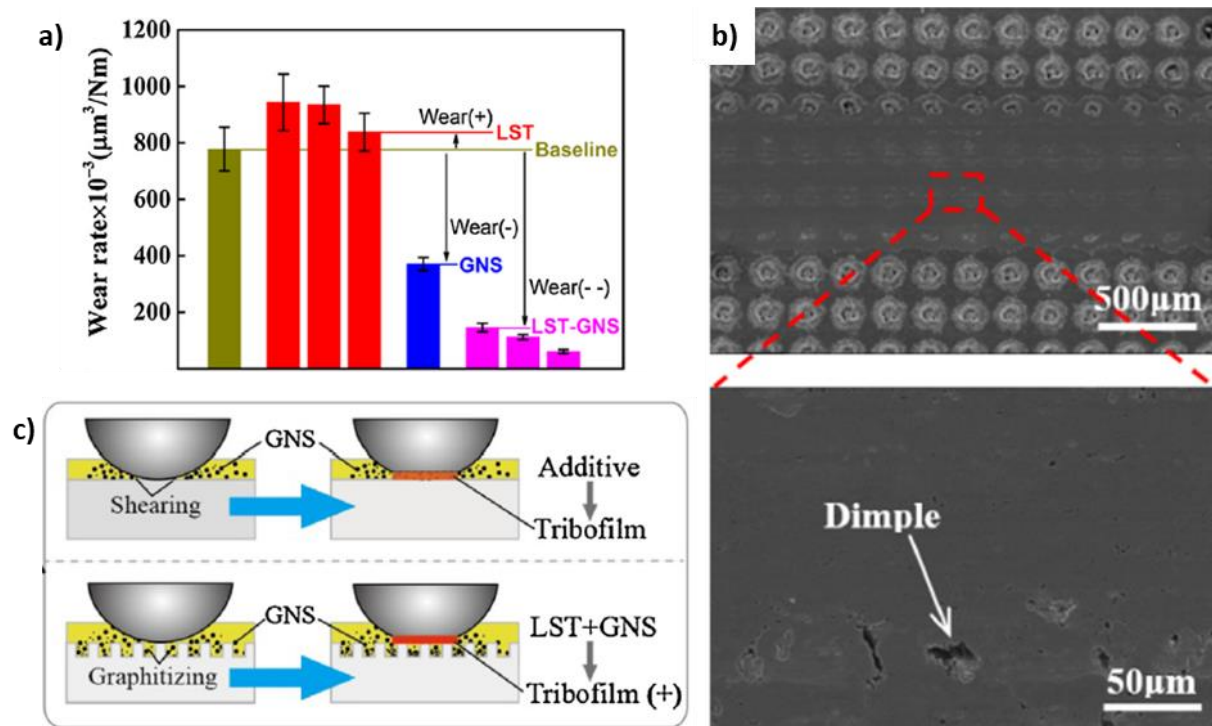


Figure 1-60 : Etude de la combinaison d'une huile additivée avec du GNS et de la texturation laser de dimples : a) usures obtenues pour les différentes configurations, b) observation MEB de la trace de frottement sur la surface texturée où l'huile additivée a été utilisée, c) schéma de principe de l'action des additifs sur une surface texturée ou non [Zheng et al., 2016]

Cependant, d'autres études, portant sur des essais de frottement bille-plan entre aciers, montrent un effet tribologique négligeable de la texturation laser lors du frottement avec une huile contenant du ZDDP [Bai et al., 2022] ou même un effet négatif avec une huile contenant du ZDDP et MoDTC [Olofinjana et al., 2015].

1.3.6.3 Texture comportant des protubérances

Les textures avec protubérances ne font pas l'objet de beaucoup d'études dans la littérature, hormis pour les matériaux AlSi hypereutectiques. Les textures avec protubérances prenant une place importante dans cette thèse, il convient tout de même d'étudier leur interaction avec les additifs des huiles. Lors du frottement sur une texture avec des aspérités, comme des protubérances, les réactions tribochimiques vont se produire préférentiellement sur ces aspérités. D'après Stachowiak et Batchelor, une destruction rapide de ce même tribofilm, en raison de son caractère sacrificiel, aura lieu au vu des conditions de frottement sévères sur ces aspérités [Stachowiak & Batchelor, 2014]. Les fortes pressions de contact limitent donc la croissance du tribofilm sur les aspérités, comme cela avait été également observé par Gosvami *et al.* [Gosvami et al., 2015]. Au contraire, toutes les zones entre les aspérités vont connaître une croissance lente du tribofilm, mais, étant soumises à de faibles pressions de contact, le film va pouvoir croître de manière importante. Les réactions tribochimiques vont donc permettre un lissage de la texture générale. La Figure 1-61 décrit le mécanisme sous-tendu par ce raisonnement, ainsi que la structure probable du tribofilm sur une surface avec des aspérités.

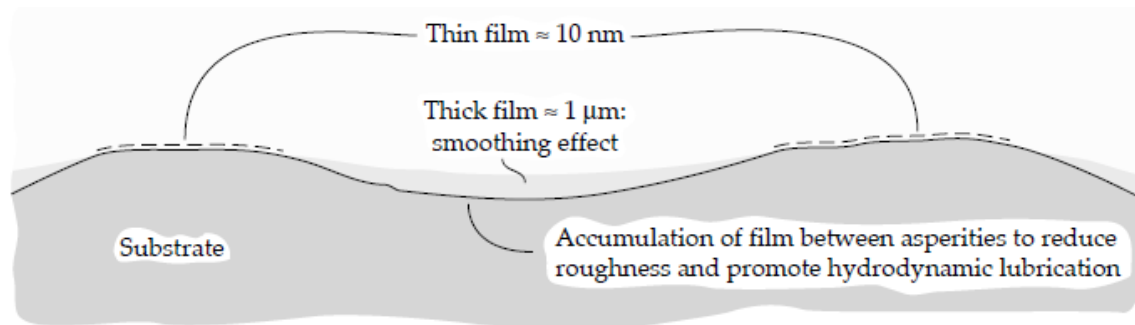


Figure 1-61 : Structure probable du tribofilm issu d'additifs extrême pression sur une surface avec des aspérités [Stachowiak & Batchelor, 2014]

Les matériaux les plus étudiés ayant une structure avec protubérances sont les alliages AlSi hypereutectiques. Cependant, il apparaît que l'aluminium n'est pas un métal réactif permettant la formation de film de ZDDP, et que la présence de tribofilm sur celui-ci est plutôt attribuée à des transferts depuis le contre-échantillon en acier (Figure 1-48). Cette hypothèse est émise dans plusieurs études [Burkinshaw et al., 2012, 2014; Grün et al., 2013; Nicholls et al., 2005; Walker et al., 2013]. Certaines représentations de ces tribofilms sont proposées en Figure 1-62. L'étude de Grün *et al.* évoque également, sur des temps plus longs, une fragmentation et un affaissement des cristaux de silicium nivelant la texture, entraînant ainsi une réduction de la pression de contact et une disparition du tribofilm.

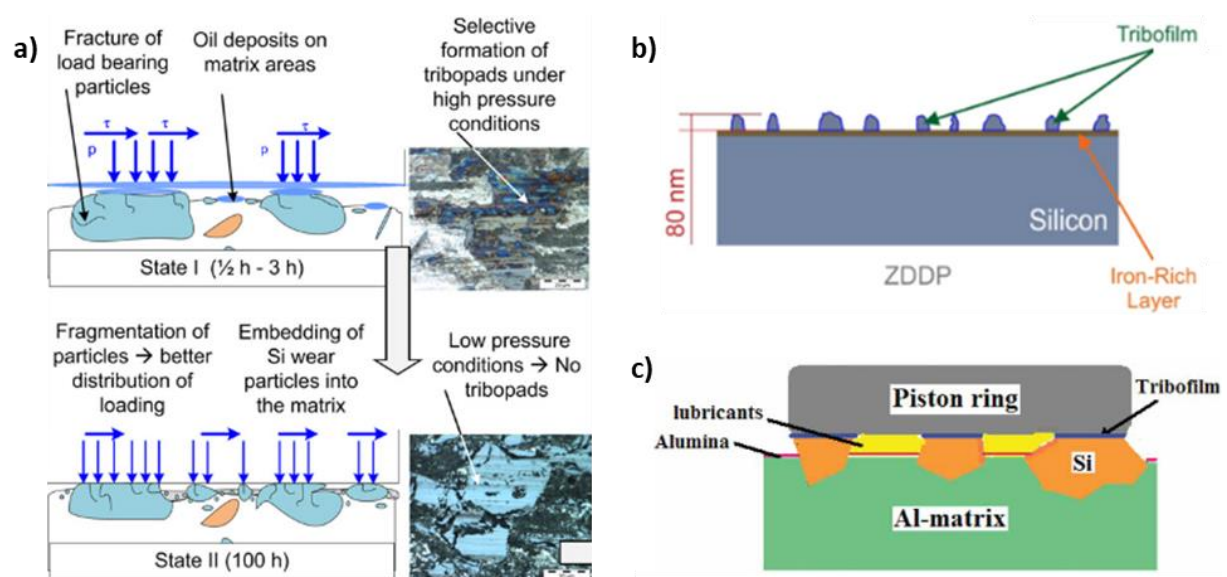


Figure 1-62 : Représentations schématiques d'un tribofilm de ZDDP sur des alliages AlSi hypereutectiques : a) [Grün et al., 2013], b) [Burkinshaw et al., 2014] et c) [Nicholls et al., 2005]

Jiménez *et al.* font des observations similaires à celles des précédents auteurs, pour une huile contenant du ZDDP. Mais lors de l'ajout de MoDTC, un lissage de la surface s'opère (Figure 1-63 c)), sans que l'on sache s'il vient de l'affaissement des cristaux de silicium ou de la croissance du tribofilm entre ces cristaux [Jiménez et al., 2009]. Xia *et al.* observent un effet de lissage similaire avec la combinaison ZDDP et MoDTC, et suggèrent qu'il est dû à la croissance du tribofilm pour des teneurs en MoDTC suffisantes dans l'huile [Xia et al., 2008]. Ceci semble confirmer la proposition faite en Figure 1-61 par Stachowiak et Batchelor. Ces mêmes phénomènes seront à l'œuvre dans la suite de cette thèse.

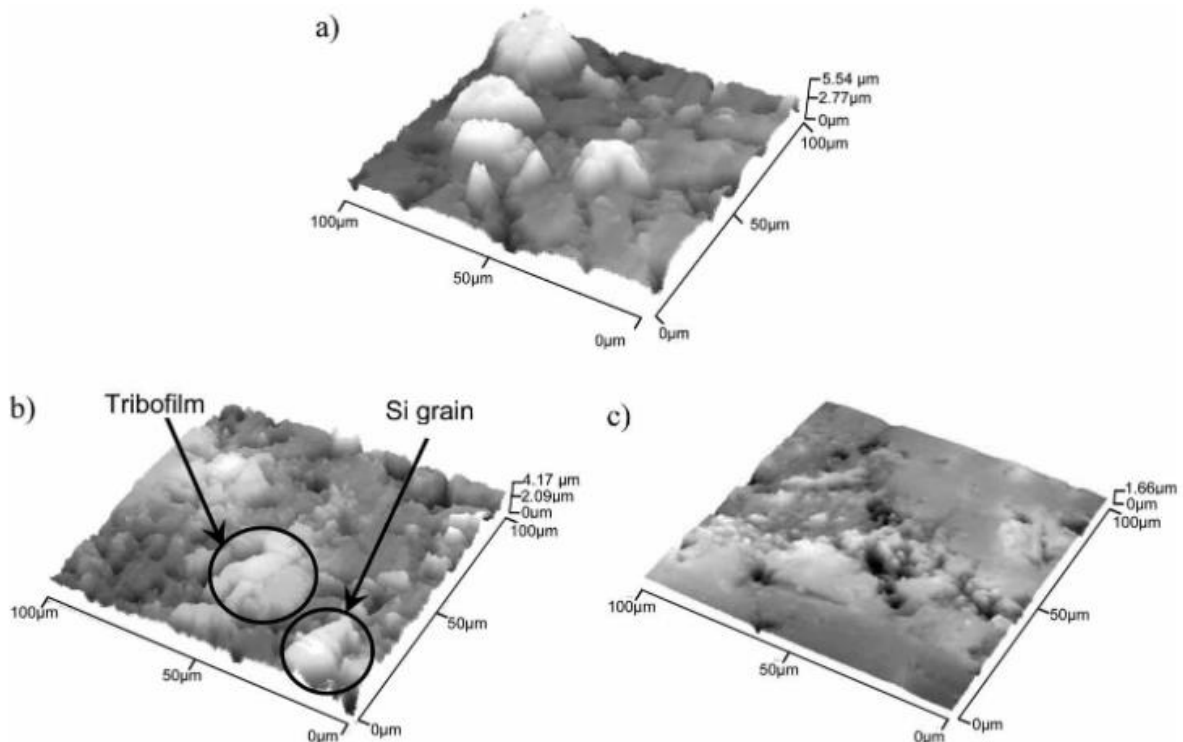


Figure 1-63 : Topographies AFM d'alliages AISi hypereutectiques : a) avant essai de frottement, b) après essai de frottement dans une huile contenant du ZDDP, c) après essai de frottement dans une huile contenant du ZDDP et du MoDTC [Jiménez et al., 2009]

1.3.7 Les zones de création de tribofilm dans les cylindres de blocs-moteur

Le fonctionnement tribologique du système segments-piston-cylindre a été détaillé en partie 1.1.3. Nous avons vu que les vitesses de frottement varient grandement tout au long de la course du piston, et le régime de lubrification avec. Le frottement se fait théoriquement en régime mixte/limite en haut et bas de cylindre, et en régime hydrodynamique à mi-course. Le régime hydrodynamique ne permet pas la formation de tribofilm, car les solides sont séparés par un film d'huile continu. Cette partie s'intéresse néanmoins à des essais moteur pour confronter la théorie à l'expérience.

Vaitkunaite *et al.* ont récemment conduit une étude sur un moteur monocylindre pour comprendre l'effet de la teneur en MoDTC sur le frottement, et également pour étudier les zones de réaction de l'additif [Vaitkunaite et al., 2022]. Une huile basse viscosité formulée, contenant ZDDP en plus de MoDTC, et chauffée à 90 °C, a été utilisée. Le cylindre testé était en fonte à graphite lamellaire et le régime moteur de 1200 tours/min. La coupe du cylindre en Figure 1-64 a) montre bien les zones de point mort haut (PMH ou TDC) et de point mort bas (PMB ou BDC) où la course s'arrête et où la vitesse devient nulle. Les cartographies Raman (Figure 1-64 b)) montrent que le MoS₂ est principalement créé en bas vers le PMB. Une quantité moindre mais non-négligeable apparaît à mi-course. Elle démontre qu'il y a eu contact entre le piston et la chemise, malgré la vitesse du piston. En haut de cylindre, très peu de MoS₂ est observé malgré le régime de lubrification mixte/limite dans cette zone. L'ajout de MoDTC dans une teneur suffisante permet une réduction importante du frottement dans les zones où le MoS₂ s'est déposé. Cette réduction atteint 60% au PMB et diminue progressivement jusqu'à mi-course (Figure 1-64 c)). Là où les réductions de frottement sont les plus importantes, un tribofilm de ZDDP contenant des feuillets de MoS₂ est retrouvé (Figure 1-64 d)).

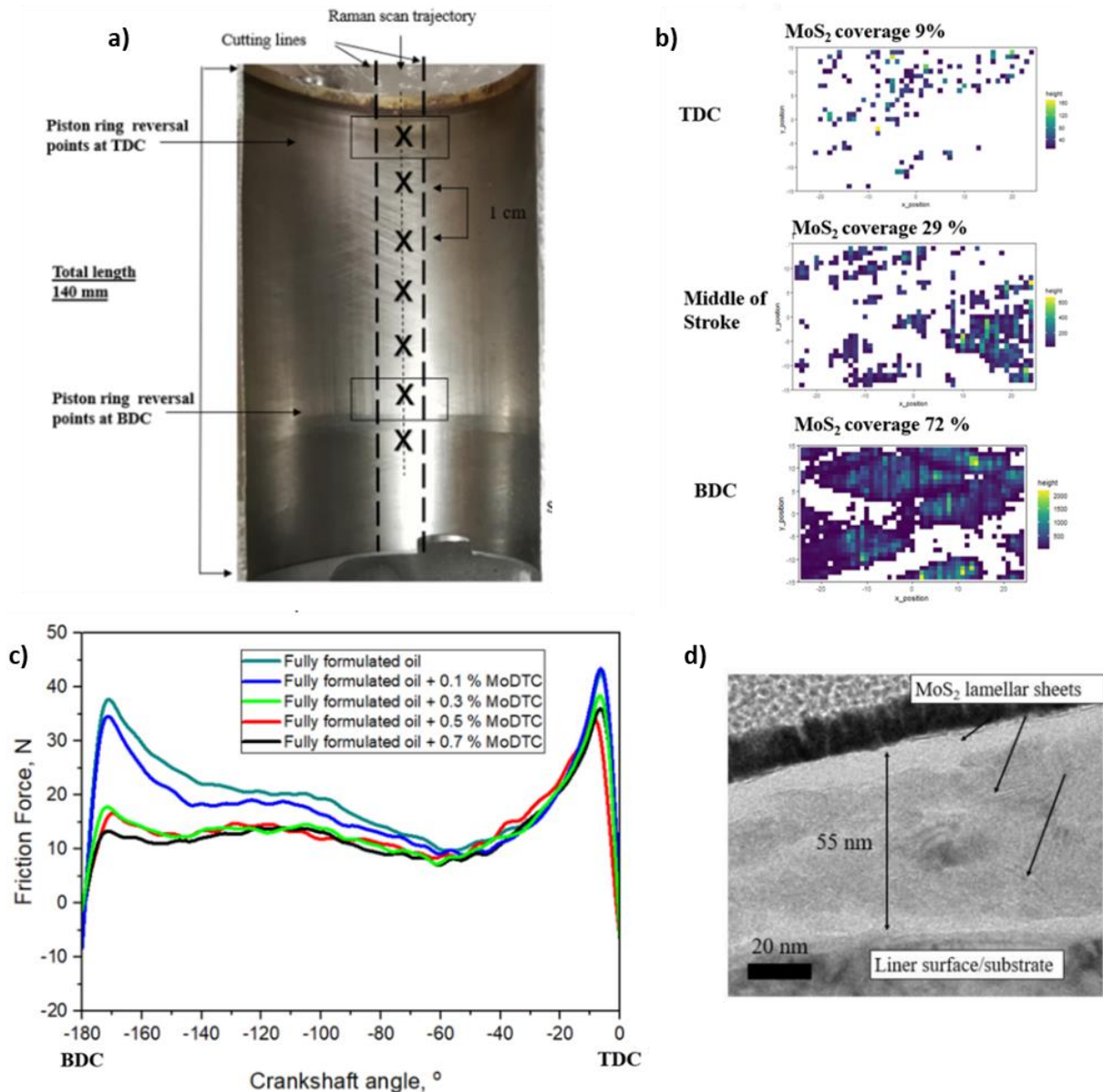


Figure 1-64 : a) Coupe d'un cylindre ayant fonctionné avec une huile formulée contenant du ZDDP et du MoDTC. b) Cartographies Raman indiquant l'aire couverte par le MoS₂ en haut, au milieu et en bas du cylindre. c) Mesure du frottement sur le cycle de compression du moteur pour les différentes huiles étudiées. d) Observation MET au PMB révélant la présence de feuillet de MoS₂ [Vaitkunaite et al., 2022]

Ces résultats surprenants en haut et milieu de cylindre sont expliqués par les auteurs de la manière suivante. L'approvisionnement en huile, et donc en additifs, est plus importante en bas de cylindre qu'en haut, en raison de la position des gicleurs d'huile positionnés dans la partie basse (Figure 1-65 a)). La présence de tribofilm à mi-course est expliquée par le basculement du piston, se produisant en raison de la combustion et du sens de rotation du vilebrequin (Figure 1-65 b)). Ce phénomène engendrerait un effort normal important, qui modifierait le frottement du régime hydrodynamique vers un régime mixte. Ce phénomène est appuyé par le fait qu'une quantité plus importante de MoS₂ est créée du côté du cylindre où le piston bascule par rapport au côté opposé (respectivement 72% et 53%).

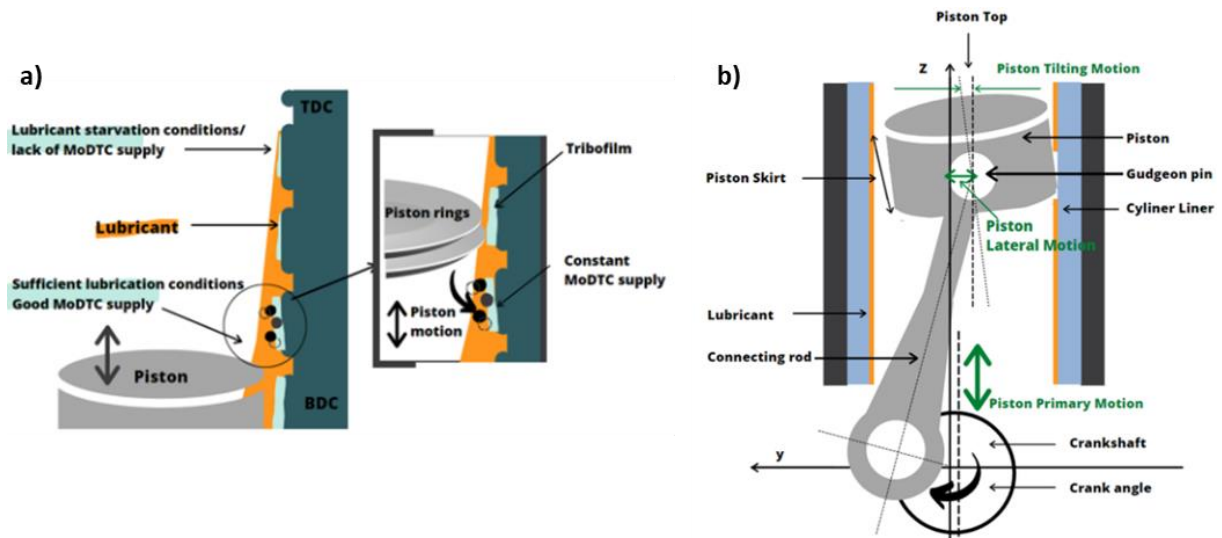


Figure 1-65 : a) Phénomène expliquant l'appauvrissement en huile du haut de cylindre et donc la moindre présence de tribofilm, et b) phénomène de basculement du piston expliquant la présence de tribofilm à mi-course [Vaitkunaite et al., 2022]

Cependant, une autre étude sur un moteur trois cylindres, possédant également des cylindres en fonte à graphite lamellaire et utilisant une huile avec du MoDTC, montre des résultats différents [Espejo et al., 2020]. En effet, après fonctionnement du moteur, la présence de MoS₂ est détectée à proximité des points morts haut et bas où se produit le régime mixte/limite (Figure 1-66). A mi-course, la présence de tribofilm est très localisée sur les aspérités des stries de rodage et donc en très faibles quantités, ce qui confirme la présence d'un régime hydrodynamique dans la zone. L'étude met en avant une réduction du couple de frottement grâce à l'utilisation de MoDTC, notamment pour de faibles régimes moteur. En effet, 2,5% de réduction ont été observés à 1000 tours/min.

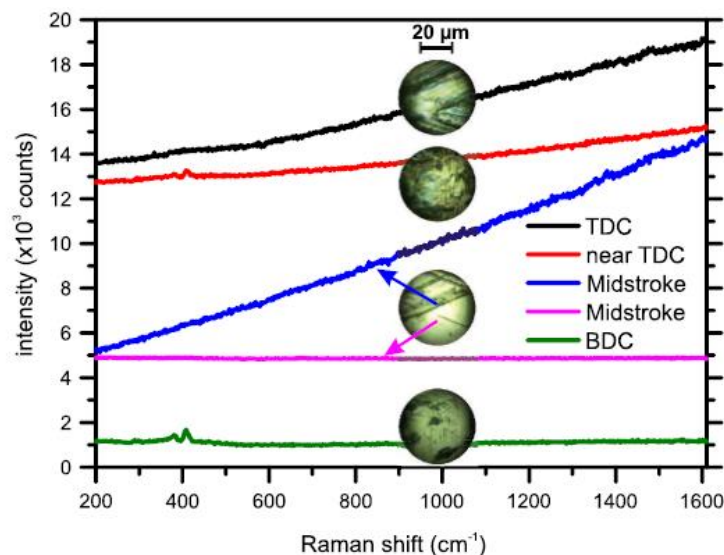


Figure 1-66 : Analyses Raman mettant en évidence la présence de MoS₂ (dont les pics étant situés à 380 et 410 cm⁻¹) proches des points morts haut et bas, et uniquement sur les aspérités des stries de rodage à mi-course [Espejo et al., 2020]

Pour conclure, la formation de tribofilm se produit bien en haut et bas du cylindre, dans les zones de frottement mixte et limite. Cependant, les réactions au point mort haut peuvent être limitées par l'approvisionnement en huile. A mi-course, où la vitesse du piston est grande, il est possible de voir des réactions tribochimiques sur les aspérités, et davantage si le piston bascule et vient créer un effort

normal plus important. Pour réduire le frottement du système segments-piston-cylindre, une réflexion sur l'ensemble du cylindre est nécessaire, tenant compte de la formation ou non de tribofilm.

1.3.8 Les essais tribologiques représentatifs du fonctionnement moteur

Plusieurs essais tribologiques permettent de caractériser le frottement du piston sur les cylindres. Ils peuvent être très proches du fonctionnement réel du moteur, ou utiliser des méthodes expérimentales plus élémentaires. Cette partie vise à les décrire pour mettre en contexte l'essai utilisé dans cette thèse.

Tout d'abord, il existe les essais très représentatifs du moteur. L'essai « coup sur coup », où le moteur est assemblé complètement et mis en route sur différents points de fonctionnement, et où le couple de sortie au niveau du vilebrequin est mesuré. Pour comparer différentes technologies de préparation des cylindres (matériaux et finitions de surface), il faut produire plusieurs blocs-moteur, et assembler/désassembler le moteur pour chacun d'elles. Les tolérances de fabrication des blocs-moteur (dimensionnelles et états de surface) et les jeux d'assemblage peuvent générer des biais sur les résultats obtenus.

L'essai « strip-method » consiste à faire tourner un moteur complet via un système mécanique externe (sans combustion) [Mistry & Bhatt, 2011]. La différence entre le couple d'entrée donné et le couple de sortie au vilebrequin est mesurée. Cette mesure est faite pour le moteur complet et après avoir retiré les pistons et bielles du moteur. Cela permet de déduire la perte par frottement totale des pistons sur les cylindres, des pieds de bielles sur les axes de piston et des têtes de bielles sur le vilebrequin. Le frottement des pistons sur les cylindres ne peut pas être isolé. Cet essai, comme le précédent, nécessite la réalisation d'un bloc moteur par technologie à étudier.

L'essai « cylindre flottant », ou « floating liner », utilise un moteur monocylindre qui est donc une version allégée du moteur (Figure 1-67). Le cylindre est flottant car il repose uniquement sur des capteurs de force qui vont mesurer l'effort tangentiel exercé par le passage du piston. Ce type d'essai peut fonctionner grâce à la combustion du moteur, ou bien être entraîné. Cet essai est utilisé dans de nombreuses études car il permet une analyse fine du frottement du piston sur le cylindre [Vaitkunaite et al., 2022].

Les trois essais cités précédemment, sont très onéreux et donc difficiles à mettre en place sur de nombreuses variantes matériaux et finitions de surface.

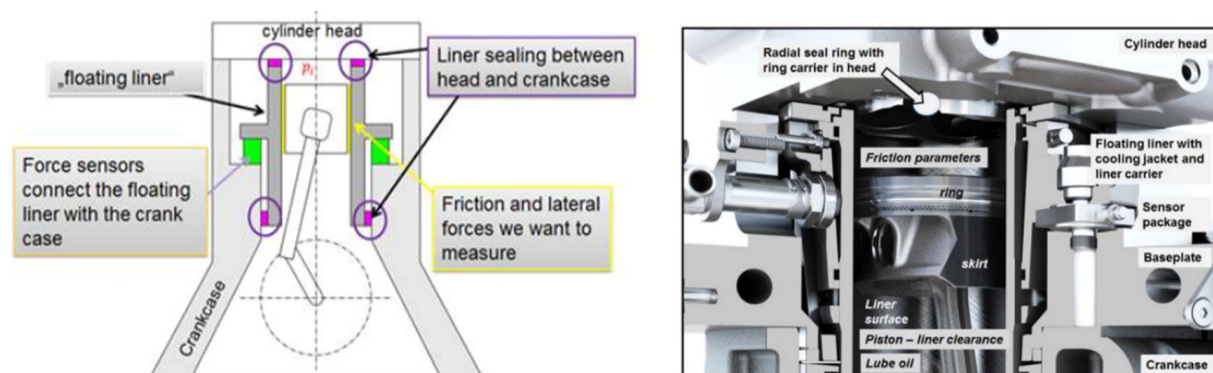


Figure 1-67 : Représentation schématique et réel d'un essai « cylindre flottant » permettant de mesurer les frottements du piston sur le cylindre [Vaitkunaite et al., 2022]

Par ailleurs, il existe des essais tribologiques plus élémentaires, pouvant être appelés essais segment-cylindre, utilisant une huile, des cylindres et des segments représentatifs du moteur. De nombreux essais de ce type ont été réalisés dans la littérature. Ce paragraphe se veut descriptif et non exhaustif. Le

principe de ce type d'essai est d'utiliser des composants du moteur, mais dans un système tribologique plus simple. Deux systèmes sont décrits en Figure 1-68 à titre d'illustration. Dans ce type de système, généralement un morceau de segment frotte sur un morceau de cylindre de manière linéaire et alternative. La lubrification du contact est assurée par un goutte-à-goutte, un spray ou un bain d'huile, à une température qui peut être proche de celle du moteur (~ 100 °C). L'huile est généralement renouvelée en continu et les débris d'usure évacués via différents systèmes. Cet essai est moins représentatif du fonctionnement moteur que ceux discutés dans le paragraphe précédent. En effet, les vitesses sont plus faibles et les charges normales généralement plus fortes, ce qui ne permet pas d'explorer le frottement en régime hydrodynamique. Les phénomènes complexes, comme la combustion, le basculement du piston et le frottement conjoint des trois segments et de la jupe, ne sont pas pris en compte. De plus, il peut présenter des problématiques techniques pour gérer la largeur de la zone de contact, les effets de bords du segment, l'alignement de la course du segment avec l'axe du cylindre, ce qui peut générer des problèmes de répétabilité. Cet essai donne néanmoins des informations pertinentes sur le frottement en régime mixte/limite du couple segment-cylindre, sur un nombre de combinaisons matériaux et textures de surface qui peut être important. Cependant, chaque échantillon nécessite la réalisation de cylindres, qui doivent être rodés. L'utilisation de nombreux matériaux, comme c'est le cas dans cette thèse, implique une mise au point du procédé de rodage pour chacun d'eux, qui peut être laborieuse. Pour cette raison, un autre type d'essai sera utilisé dans cette thèse.

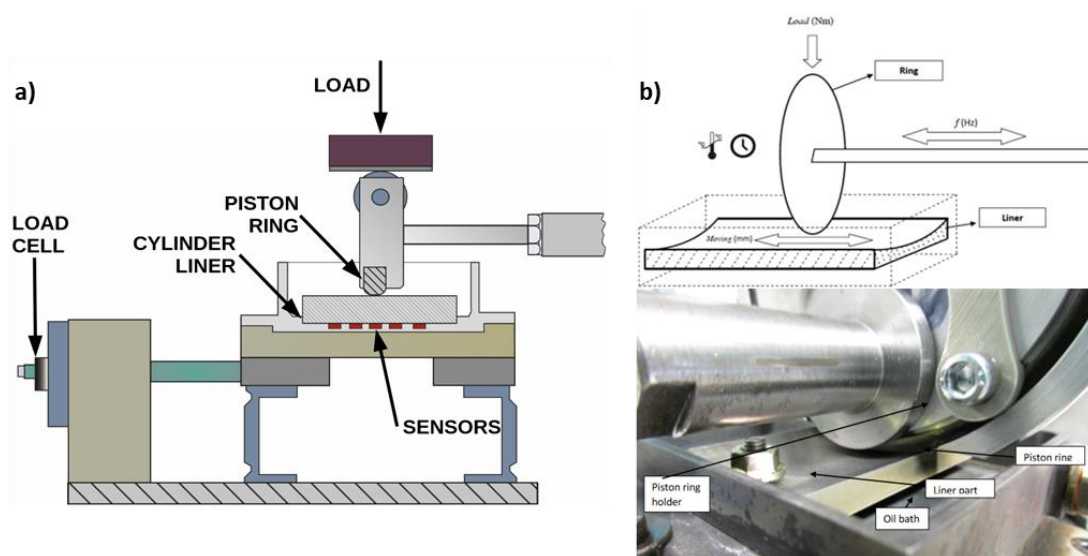


Figure 1-68 : Essais tribologiques segment-cylindre utilisés dans différentes études : a) [Avan *et al.*, 2013] et b) [Deshpande, 2017]

Pour décrire le fonctionnement tribologique du système segments-piston-cylindre, de nombreux auteurs ont utilisé des essais élémentaires bille-plan linéaire-alternatif. C'est aussi le choix qui sera fait dans cette thèse. Les avantages principaux de ce type d'essai sont une bonne répétabilité et facilité de mise en œuvre. La norme ASTM G133 décrit un essai normalisé de type bille-plan linéaire-alternatif lubrifié, comme le montre la Figure 1-69 a) [ASTM G133-05, 2016]. L'essai proposé dans cette norme a été à la base du développement de l'essai finalement utilisé dans cette thèse. Le problème de cette norme est qu'elle utilise, en tant que contre-échantillon, une bille de rayon 4,76 mm. Ce petit rayon génère de faibles surfaces frottantes et donc des pressions de contact élevées, ce qui n'est pas représentatif du système réel. Pour réduire cette pression de contact différentes solutions existent. Walker *et al.* ont utilisé un cylindre à la place de la bille [Walker *et al.*, 2017], ce qui augmente considérablement la surface de contact. Néanmoins, le cylindre induit des effets de bords qui peuvent dégrader les niveaux de frottement et la répétabilité des essais. De leur côté, Morina *et al.* ont utilisé un pion, dont la surface

frottante est une sphère de rayon 40 mm (Figure 1-69 b)), ce qui permet bien de réduire les pressions de contact [Morina et al., 2006b]. Si ce pion est usiné en tournage, la surface fonctionnelle peut avoir un état de surface dégradée, ce qui peut impacter la répétabilité des essais. Toutefois, si le pion est prélevé dans une bille de rayon 40 mm, sans que la surface frottante soit abimée, ce système ne pose pas de problématique particulière. C'est donc l'orientation qui sera prise ici. Concernant le matériau de ce contre-échantillon, il apparaît clairement dans la littérature que le plus utilisé est l'acier AISI 52100.

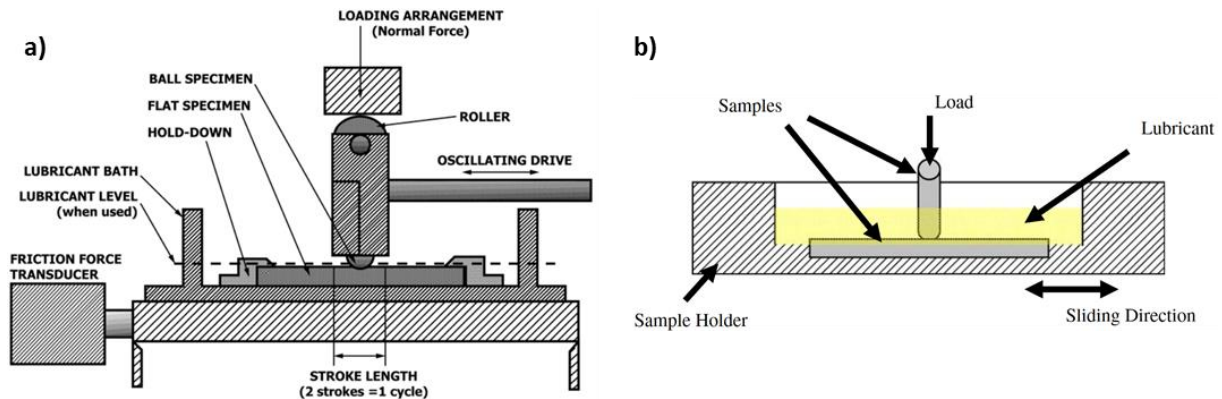


Figure 1-69 : a) Représentation schématique de l'essai pion-plan linéaire alternatif utilisé dans l'ASTM G133. b) Représentation schématique de ce type d'essai utilisé par Morina et al. [Morina et al., 2006b].

1.4 Synthèse bibliographique et stratégie pour cette étude

En synthèse, cette thèse s'inscrit dans la stratégie du groupe Renault de réduction des émissions de gaz à effet de serre de ses véhicules automobiles. C'est un enjeu majeur car les émissions des véhicules automobiles particuliers représentaient 15,3% des émissions totales de l'Union Européenne en 2012, et 10,2% dans le monde. L'étude des pertes par frottement des moteurs à combustion interne révèle que le seul frottement des pistons sur les cylindres représente 5,2% de la consommation de carburant d'un véhicule. Donc 0,80% des émissions de CO₂ totales de l'Union Européenne sont dues à ce frottement, soit 25 MtCO₂ chaque année. Dans le monde, elles s'élèvent à 190 MtCO₂ par an, soit 0,53% des émissions totales. Ces chiffres peuvent paraître abstraits mais, en ordre de grandeur, cela représente environ 57% des émissions annuelles françaises ! Une réduction de quelques dizaines de pourcents de ce frottement peut donc avoir un impact réellement significatif. Ces conclusions ont motivé le développement de multiples solutions technologiques pour améliorer ce frottement, depuis plus de trente ans. Cependant, le fonctionnement tribologique des pistons sur les cylindres est complexe, notamment parce qu'il passe par tous les régimes de lubrification lors de chaque course du piston, et parce qu'il oblige une réflexion globale, où les optimisations des matériaux et textures de surface des pièces frottantes (cylindres, segments et pistons), et des huiles et leurs additifs, doivent se faire conjointement. L'objectif de cette thèse est d'utiliser le procédé *cold spray* pour mettre en œuvre un revêtement dans les cylindres de bloc-moteur et de réaliser une finition de surface permettant de répondre à cette problématique tribologique et, in-fine, environnementale.

Pour mener à bien ce travail, l'analyse de l'état de l'art a pris deux directions. D'un côté, les retours d'expériences des technologies déjà éprouvées dans les moteurs, ont été analysés pour en comprendre les atouts et les limites. Les AlSi hypereutectiques, qui se rapprochent des solutions qui seront étudiées dans cette thèse, ont connu des problèmes de durabilité en fonctionnement moteur, en raison de l'enfoncement, de la fragmentation et de la décohésion des renforts durs. D'un autre côté, l'utilisation du procédé *cold spray* pour réaliser des revêtements à fonction tribologique a été étudiée principalement pour du frottement à sec car il existe peu d'études traitant du frottement lubrifié pour ces revêtements.

Cette analyse fait ressortir l'utilisation quasi-systématique de revêtements composites, renforcés par des céramiques. La fragmentation de ces céramiques lors de la projection est régulièrement évoquée, ce qui n'est pas observé pour des renforts métalliques, ces derniers étant plus rarement employés. L'ajout de lubrifiants solides est parfois utilisé, mais ceux-ci fragilisent les interfaces du revêtement, et ne semblent pas indispensables car ils pourront être créés directement dans la zone frottante par les additifs de l'huile. Le croisement des informations acquises dans ces deux directions a permis de définir une orientation matériau pour cette thèse. Les choix sont limités par la projection *cold spray* dans un cylindre, car elle nécessite l'usage d'une buse courte qui réduit les vitesses de projection et donc les matériaux utilisables. L'orientation se porte sur la réalisation de revêtements *cold spray* à base d'aciers. Deux types de matériaux seront mis en œuvre : des dépôts mono-composant, utilisant un acier suffisamment ductile grâce au faible teneur en carbone, et des composites utilisant ce même acier en tant que matrice, ainsi que des renforts durs faits aciers plus fortement alliés. Ces revêtements composites devraient permettre de résoudre les problèmes de durabilité observés sur les AISi hypereutectiques.

Pour appréhender cette thèse, une analyse approfondie de la tribologie lubrifiée a été effectuée. Elle a permis de comprendre les bases de la lubrification, du frottement et des huiles formulées, et d'identifier les essais tribologiques représentatifs de notre application. Une attention particulière a été portée pour comprendre comment les textures de surface peuvent améliorer le frottement dans les différents régimes de lubrification. Ensuite, le rôle des additifs anti-usure (ZDDP) et modificateurs de frottement (MoDTC) ont largement été étudiés, ainsi que les propriétés des tribofilms qui en sont issus. Ces additifs jouent un rôle déterminant sur le coefficient de frottement et l'usure en régime mixte/limite. L'interaction entre texture de surface et formation de tribofilms a également été approfondie. Toutes ces informations ont permis de mettre en lumière le rôle crucial des matériaux et de leur texture de surface lors du frottement dans une huile contenant des additifs. Bien que peu étudiée dans la littérature, l'utilisation d'une texture avec des protubérances, permise par la présence de renforts durs qui vont devenir proéminents lors de la finition de surface, apparaît pertinente. Cette texture va permettre aux renforts durs de supporter la majeure partie de la charge appliquée. De plus, il est probable qu'elle permette la formation d'un tribofilm inter-protubérance, qui protégerait ainsi la matrice en acier ductile, point faible du revêtement face à l'usure. Dans le moteur, ce tribofilm se créera théoriquement proche des points morts haut et bas, où le régime de lubrification est mixte/limite. La zone centrale du cylindre, soumise au régime hydrodynamique, conservera théoriquement sa texture initiale, car ce régime ne permet pas aux réactions tribochimiques de se produire. Une texture avec des protubérances devrait permettre une diminution du frottement hydrodynamique grâce à la réduction de la force de cisaillement de l'huile, mais ce dernier point ne sera abordé qu'en perspective de cette thèse.

Cette thèse se situe donc à mi-chemin entre l'étude des procédés de projection thermique (*cold spray*) et de finition de surface, et celle du comportement tribologique et tribochimique en régime lubrifié mixte/limite. Elle étudiera des revêtements en acier mono-composant avec une finition de surface se rapprochant du rodage miroir, et des composites acier/acier avec des textures où les protubérances seront plus ou moins marquées. Une représentation schématique de ces revêtements est proposée en Figure 1-70. Ce travail permet de compléter la littérature actuelle car il n'existe pas ou peu d'études sur les revêtements *cold spray* composites acier/acier, sur les propriétés tribologiques des revêtements *cold spray* en régime lubrifié, et le comportement des textures de surface avec protubérances en régimes mixte/limite et hydrodynamique.

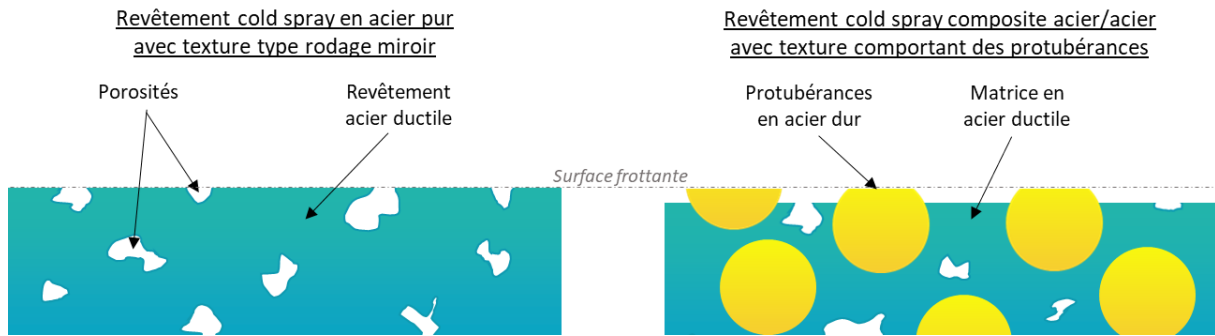


Figure 1-70 : Représentation schématique des deux types de revêtements qui seront étudiés dans cette thèse, choisis grâce aux orientations matériaux et textures de surfaces issues de l'analyse de l'état de l'art.

Chapitre 2 Méthodes expérimentales

Sommaire

Chapitre 2 Méthodes expérimentales	79
2.1 La réalisation des échantillons par <i>cold spray</i>	81
2.1.1 Les substrats et leur préparation de surface	81
2.1.2 L'équipement de projection <i>cold spray</i>	82
2.1.3 La spécificité de la torche d'alésage	82
2.1.4 Les conditions de projection	83
2.1.5 La mesure de vitesse des particules	83
2.1.6 Le calcul des rendements et rendements relatifs.....	84
2.2 Les moyens de caractérisation	85
2.2.1 Les moyens de microscopie	85
2.2.1.1 Préparation des échantillons.....	85
2.2.1.2 Microscopie optique.....	86
2.2.1.3 MEB	86
2.2.1.4 MET	86
2.2.2 Le traitement d'image	86
2.2.2.1 Caractérisation de la microstructure et de l'épaisseur des revêtements	87
2.2.2.2 Mesure du taux de déformation des particules individuelles	88
2.2.3 Les moyens d'analyse chimique	88
2.2.3.1 EDS	88
2.2.3.2 XPS	88
2.2.4 Les moyens de caractérisation mécanique	89
2.2.4.1 Micro-dureté et macro-dureté	89
2.2.4.2 Nano-indentation.....	90
2.2.4.3 Indentation <i>in situ</i> dans le MEB.....	91
2.2.4.4 Essai de traction	92
2.2.5 Les moyens de caractérisation topographique des surfaces	93
2.2.5.1 Interféromètre à lumière blanche	93
2.2.5.2 Rugosimètre	96
2.2.6 Les moyens de caractérisation spécifiques à l'analyse des poudres	97
2.2.6.1 Granulométrie	97
2.2.6.2 Densité réelle.....	97
2.2.6.3 Coulabilité.....	98
2.2.6.4 Structure cristalline (EBSD)	98
2.3 Les moyens de finition de surface.....	99
2.3.1 Le polissage.....	99
2.3.2 Le rodage.....	99

2.4 Le banc tribologique et les essais associés.....	100
2.4.1 Le fonctionnement du banc.....	100
2.4.2 Le pion.....	102
2.4.3 La définition de l'huile utilisée et de ses additifs.....	103
2.4.4 La première étape de l'essai tribologique.....	103
2.4.5 La deuxième étape de l'essai tribologique.....	104
2.4.6 L'essai d'évaluation de la cinétique de formation du tribofilm.....	104
2.4.7 La procédure de mesure de la résistance électrique du contact.....	105
2.5 Les graphiques de présentation des résultats.....	106

Ce chapitre synthétise les différentes méthodes utilisées dans cette thèse. La manière de réaliser les échantillons revêtus par *cold spray* sera donc expliquée, ainsi que les caractérisations associées à la projection, comme la vitesse des particules et le rendement. Les techniques de caractérisations des revêtements et des surfaces seront décrites, comme les moyens de microscopie, d'analyse chimique, d'essais mécaniques, de mesure topographique, et ceux spécifiques à l'analyse des poudres. Les post-traitements associés pour aller plus loin dans l'analyse des résultats seront également explicités. Ensuite, les procédés de finition de surface seront discutés, ainsi que le banc tribologique et les essais de frottement réalisés dans cette thèse. Finalement, des graphiques particuliers, utilisés pour la présentation de certains résultats, seront expliqués.

2.1 La réalisation des échantillons par *cold spray*

Cette partie aborde la méthode de réalisation des échantillons revêtus par le procédé *cold spray*. Le substrat et ses propriétés seront donc décrits. Puis, l'équipement *cold spray* utilisé, ainsi que les spécificités de la torche d'alésage, nécessaire à l'application de revêtements dans les cylindres, seront présentés. Les conditions de projection des revêtements seront détaillées. Et finalement, les caractérisations de la projection, comme la mesure de vitesse des particules, et le calcul des rendements et rendements relatifs seront explicités.

2.1.1 Les substrats et leur préparation de surface

Les substrats sur lesquels sont réalisés les revêtements *cold spray* et BSC sont des plaques en alliage d'aluminium 6060. Ils sont découpés à partir de barres en aluminium laminées, aux dimensions indiquées sur la Figure 2-1 a). La composition de l'alliage d'aluminium 6060, donnée par le fournisseur CGM, est indiquée dans le Tableau 2-1. Aucun traitement thermique n'a été réalisé sur ces plaques à la suite du laminage. Les blocs-moteur sont normalement réalisés en fonderie sous-pression, dans un alliage AlSi9Cu3. L'aluminium de fonderie présente plus de risques de santé matière (porosités, retassures, etc.) que l'aluminium laminé, ces défauts pouvant générer des imperfections dans les revêtements. De plus, l'adhésion de revêtement *cold spray* en acier sur l'aluminium étant extrêmement bonne [Aubanel et al., 2019], l'alliage d'aluminium utilisé a très peu d'impact sur l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse.

Pour préparer le substrat, avant la réalisation du revêtement, les plaques sont dégraissées dans l'acétone et l'éthanol à l'aide d'un bain ultrason. Puis, la face du substrat sur laquelle sera projetée le revêtement est préparée par polissage, avec l'enchaînement des papiers SiC80, SiC180, SiC400 et SiC1200. Ce polissage est réalisé grâce à un support, exposé en Figure 2-1 b). Il permet de polir l'échantillon de manière plane, grâce à l'utilisation d'un cadre céramique. Ce support sera aussi utilisé pour le polissage des échantillons revêtus. A l'issue du polissage, le substrat est nettoyé dans un bain ultrason d'éthanol.

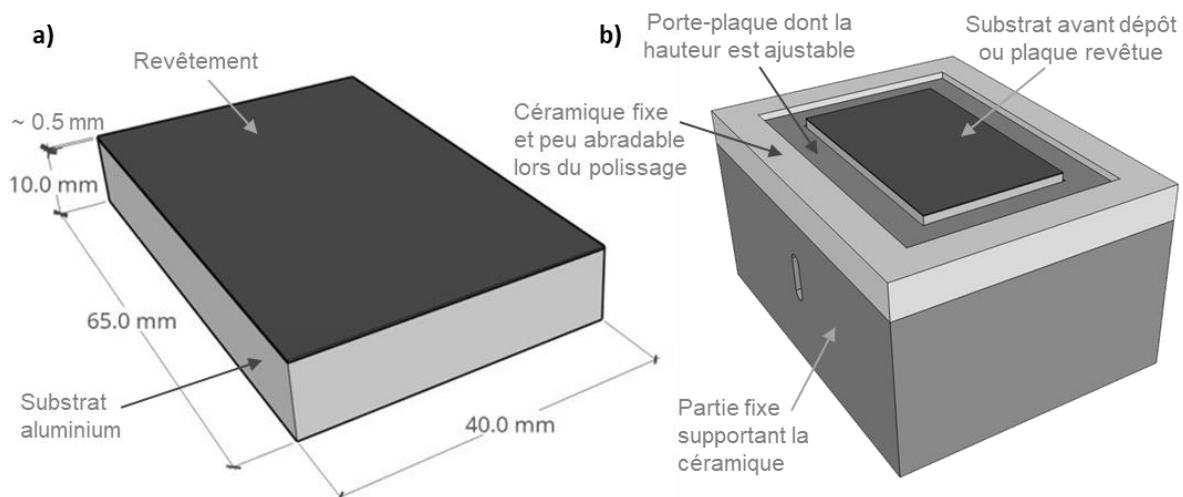


Figure 2-1 : a) Plan des substrats revêtus et b) support de polissage, utilisant un cadre céramique fixe dans lequel la plaque est ajustable en hauteur, ce qui permet de maintenir une bonne planéité.

	%Mg	%Si	%Fe	%Zn	%Ti	%Cu	%Cr	%Mn	%Al
AA6060	0,4	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	bal.

Tableau 2-1 : Composition chimique des plaques en aluminium 6060 utilisées comme substrats.

2.1.2 L'équipement de projection *cold spray*

L'équipement *cold spray* utilisé est un Impact Spray System 5/11, produit par la société Impact innovations (Haun/Rattenkirchen, Allemagne). Cet équipement appartient à la société Mallard Mécanique Industrielle (Saint-Antoine-la-Forêt, France). La grande majorité des essais de cette thèse ont été réalisés chez Mallard, dans la cabine de projection présentée en Figure 2-2. Seules les mesures de vitesses et les projections de particules individuelles ont été réalisées chez Impact innovations.

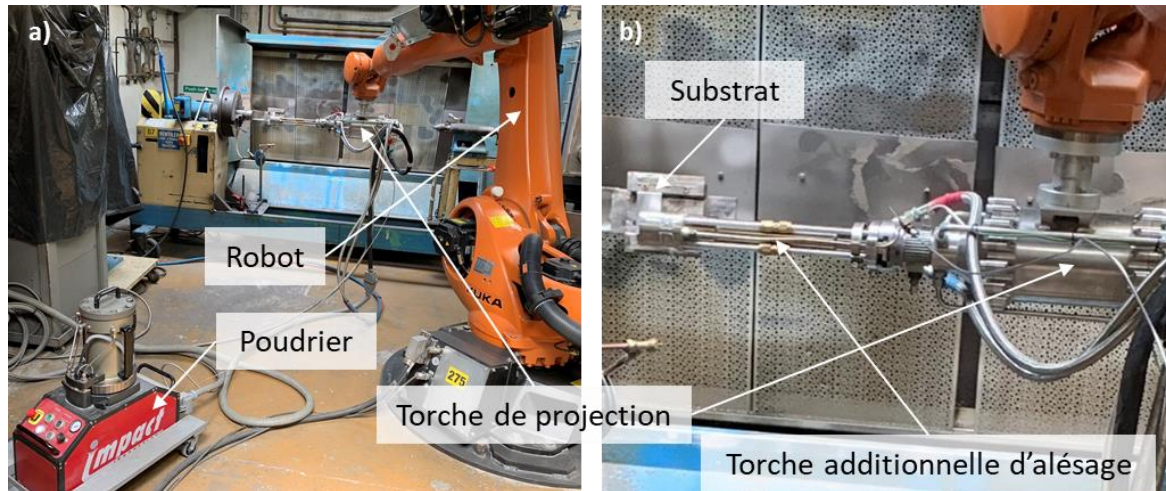


Figure 2-2 : a) Vue d'ensemble de la cabine de projection *cold spray* chez Mallard Mécanique Industrielle, et b) zoom sur la zone de projection.

La torche de projection assure la mise en température du gaz sous pression. Elle est supportée par un robot six axes qui permet la mise en mouvement. Une torche additionnelle d'alésage est ajoutée sur la torche de projection. Elle permet de réaliser des revêtements dans des cylindres. Même si, dans cette thèse, tous les revêtements sont réalisés sur des plaques planes, la torche d'alésage est utilisée pour que la projection soit plus représentative de la future application. Il peut néanmoins subsister des différences de comportement à la projection entre un cylindre fermé et une plaque plane.

2.1.3 La spécificité de la torche d'alésage

La principale particularité de la projection avec la torche d'alésage (Figure 2-3 a)), par rapport au système conventionnel (Figure 2-3 b)), est qu'elle utilise une buse de Laval beaucoup plus courte. Les deux buses sont montrées en Figure 2-3 c). Cette différence de longueur occasionne des vitesses de projection réduites, comme expliqué en partie 1.2.3.

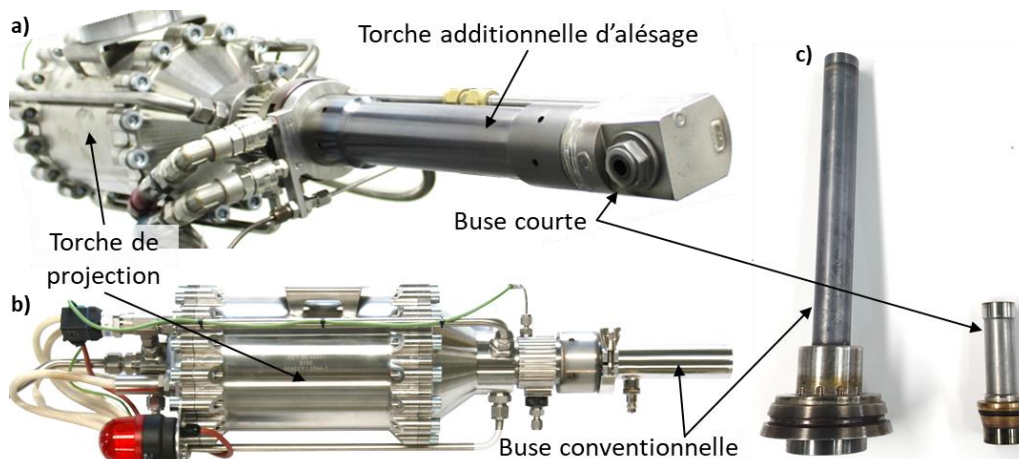


Figure 2-3 : Vues de l'équipement *cold spray* a) avec la torche d'alésage et b) sans la torche d'alésage. c) Vue des buses conventionnelle et courte, utilisées respectivement sans et avec la torche d'alésage.

2.1.4 Les conditions de projection

Les conditions de projection optimales ont été définies chez Impact innovations, avant cette thèse, sur une poudre d'acier 316L 10-32 μm [Aubanel et al., 2019]. La quasi-totalité des conditions définies sont donc réutilisées ici, sauf la pression du gaz en amont de la buse de Laval, qui a été diminuée à 5 MPa car l'équipement de Mallard ne permet pas d'atteindre 6 MPa. Les paramètres de projection utilisés sont résumés en Figure 2-4 a). La vitesse du robot sera ajustée pour chaque matériau, pour obtenir des revêtements d'épaisseur identique.

Pour obtenir un revêtement continu sur les substrats, la buse de projection réalise un balayage avec un pas de 1 mm, schématisé en Figure 2-4 b). La décélération et l'accélération du robot entre chaque va-et-vient empêche l'obtention d'une vitesse constante. Pour avoir une vitesse de déplacement homogène lors du passage de la buse sur la plaque, un dépassement supérieur à 20 mm hors de la plaque est réalisé. Le choix d'un pas de 1 mm conduit à un dépôt relativement homogène en épaisseur.

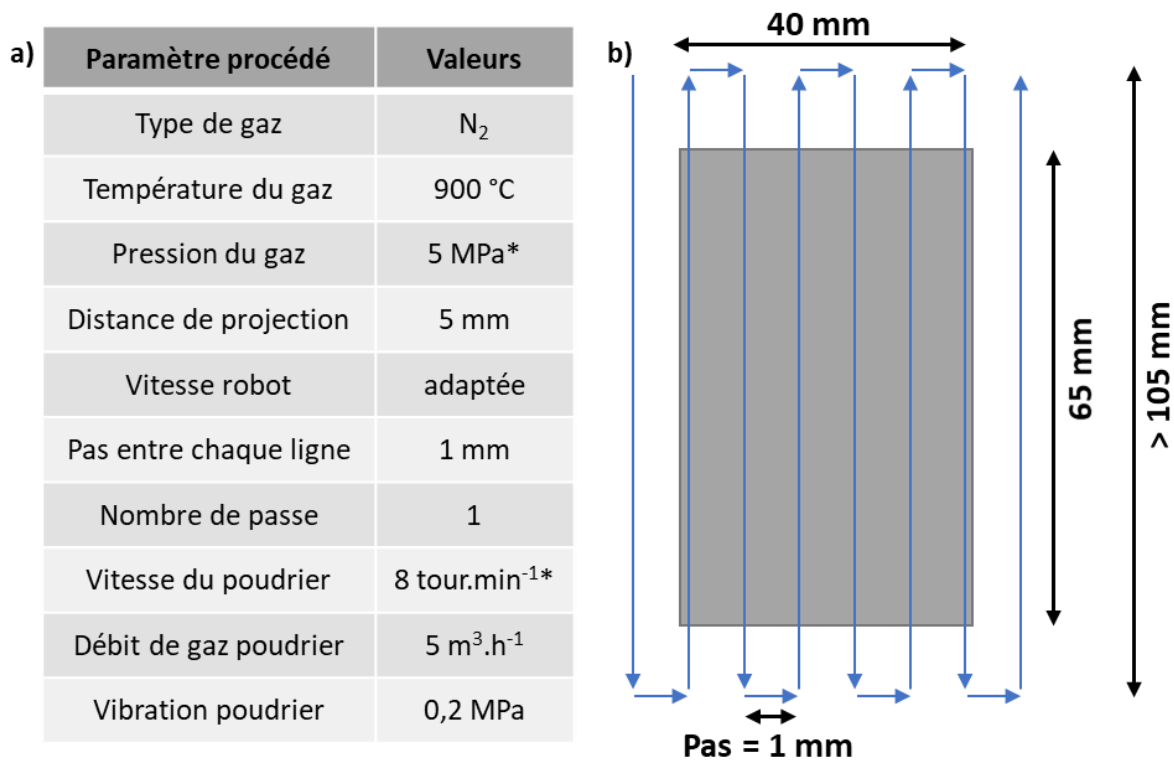


Figure 2-4 : a) Tableau résumant les paramètres cold spray utilisés.

* valeurs pouvant être modifiées pour les mesures de vitesse et pour la projection de particules individuelles.

b) Stratégie de projection des substrats, où les mouvements de la torche sont schématisés par des flèches bleues (le nombre de flèches est volontairement réduit pour la lisibilité du schéma).

2.1.5 La mesure de vitesse des particules

La vitesse des particules a été mesurée à l'aide d'un Coldspraymeter CSM Evolution de la société Tecnar Automation Inc. (St. Bruno, QC, Canada). Le dispositif, présenté en Figure 2-5, est équipé d'une source laser à diode continue (longueur d'onde 790 nm, puissance 3,3 W, divergence 70 mrad) pour illuminer les particules en vol. Un capteur, utilisant un masque à double fente, recueille la lumière des particules, générant ainsi un signal à deux pics. La vitesse de chaque particule est obtenue à partir de la distance entre les deux fentes et du temps mesuré entre les deux pics. La vitesse des particules a été mesurée 5 mm après la sortie de la buse et sans substrat.

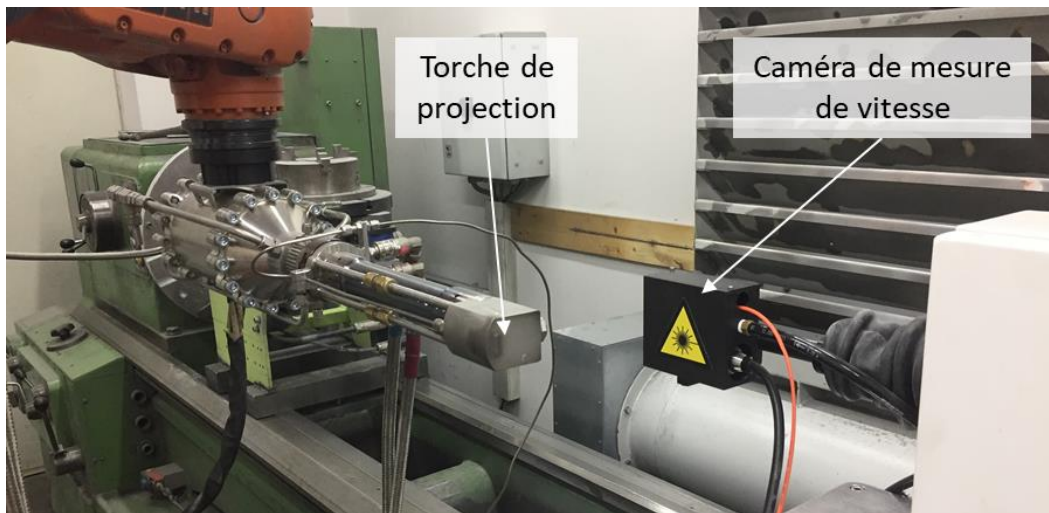


Figure 2-5 : Photo montrant la torche de projection cold spray et l'appareil de mesure de vitesse de particules Coldspraymeter CSM Evolution.

2.1.6 Le calcul des rendements et rendements relatifs

Le rendement global de projection est un bon indicateur pour mesurer l'efficacité de la projection *cold spray*. Il est calculé grâce à la formule suivante :

$$\text{Rendement global} \equiv R = \frac{\text{Masse du dépôt}}{\text{Masse de poudre projetée}} \equiv \frac{m_{\text{total}}^{\text{dépôt}}}{m_{\text{total}}^{\text{poudre}}}$$

Pour le quantifier, il est donc nécessaire de mesurer la masse du dépôt et la masse de poudre projetée. La masse du dépôt est simplement calculée en pesant les substrats avant et après projection. La différence entre ces deux mesures indique la masse du dépôt. Pour la mesure de la masse de poudre projetée, il faut tenir en compte du fait que la trajectoire de la buse sort régulièrement de la plaque. Pour ce faire, il faut d'abord connaître le temps pendant lequel la buse va projeter de la matière sur le substrat. Comme la vitesse du poudrier et le programme robot sont toujours identiques, ce temps va uniquement dépendre de la vitesse robot. Comme indiqué précédemment, cette vitesse est constante lors des passages sur la plaque et le temps peut donc être calculé. Ensuite, le débit massique de poudre doit être mesuré, car seulement la vitesse du poudrier, en tours.min⁻¹, peut être réglée. De plus, pour une même vitesse de poudrier, le débit est variable d'une poudre à l'autre. Pour mesurer le débit, le câble d'approvisionnement en poudre est débranché de la torche de projection et connecté à un récipient doté d'un filtre, qui laisse s'évacuer le gaz porteur en retenant la poudre. Le poudrier est mis en route pendant un temps connu et la poudre recueillie dans le récipient. Ce dernier est pesé avant et après pour obtenir le débit massique. La mesure du rendement global est donc faite grâce à la formule ci-dessous :

$$R = \frac{\text{Masse échantillon après projection} - \text{Masse échantillon avant projection}}{\text{Temps de projection sur le substrat} * \text{Débit massique de poudre}}$$

Dans le cas de la projection de revêtements composites, le rendement relatif de chaque composant peut aussi être calculé. Ce rendement correspond à la masse du composant contenu dans le revêtement par rapport à sa masse initialement introduite dans le mélange de poudres. Les équations suivantes montrent le calcul pour un composant i :

$$\text{Rendement relatif de } i \equiv R_i = \frac{\text{Masse de } i \text{ dans le dépôt}}{\text{Masse } i \text{ dans la poudre projetée}} \equiv \frac{m_i^{\text{dépôt}}}{m_i^{\text{poudre}}}$$

Le rendement relatif peut aussi s'exprimer tel que :

$$R_i = \frac{\%massique\ de\ i\ dans\ le\ dépôt}{\%massique\ de\ i\ dans\ la\ poudre\ projetée} * rendement\ global \equiv \frac{\%m_i^{dépôt}}{\%m_i^{poudre}} * R$$

Les masses et les pourcentages massiques, peuvent aussi s'exprimer en fonction de leur volume et de leur masse volumique de la manière suivante :

$$m_i^{dépôt} = Masse\ volumique\ de\ i * \%volumique\ de\ i\ dans\ le\ dépôt * Volume\ total\ de\ dépôt \\ \equiv \rho_i * \%V_i^{dépôt} * V_{total}^{dépôt}$$

$$m_{total}^{dépôt} = \sum_i m_i^{dépôt} = \left(\sum_i \rho_i * \%V_i^{dépôt} \right) * V_{total}^{dépôt}$$

$$\%m_i^{dépôt} = \frac{m_i^{dépôt}}{m_{total}^{dépôt}} = \frac{\rho_i * \%V_i^{dépôt} * V_{total}^{dépôt}}{\left(\sum_i \rho_i * \%V_i^{dépôt} \right) * V_{total}^{dépôt}} = \frac{\rho_i * \%V_i^{dépôt}}{\sum_i \rho_i * \%V_i^{dépôt}}$$

$$\%m_i^{poudre} = \frac{m_i^{poudre}}{m_{total}^{poudre}} = \frac{\rho_i * \%V_i^{poudre}}{\sum_i \rho_i * \%V_i^{poudre}}$$

Les rendements relatifs des composants des revêtements composites seront calculés, en parties 3.2.2 et 3.2.3 à partir des résultats d'une analyse d'image qui fournit les fractions volumiques des composants, avec la formule suivante :

$$R_i = \frac{\%m_i^{dépôt}}{\%m_i^{poudre}} * R = \frac{\rho_i * \%V_i^{dépôt}}{\sum_i \rho_i * \%V_i^{dépôt}} * \frac{\sum_i \rho_i * \%V_i^{poudre}}{\rho_i * \%V_i^{poudre}} * R = \frac{\%V_i^{dépôt}}{\%V_i^{poudre}} * \frac{\sum_i \rho_i * \%V_i^{poudre}}{\sum_i \rho_i * \%V_i^{dépôt}} * R$$

2.2 Les moyens de caractérisation

De multiples techniques de caractérisation ont été mobilisées dans cette thèse : des moyens de microscopie, d'analyses chimiques, de caractérisation mécanique, de mesure topographique, ou d'autres moyens spécialement utilisés pour les poudres. Cette partie les décrit, ainsi que les méthodes associées.

2.2.1 Les moyens de microscopie

Cette partie montre les moyens utilisés pour effectuer les nombreuses observations réalisées. Elle décrit aussi les post-traitements permettant d'extraire des valeurs quantitatives à partir des observations.

2.2.1.1 Préparation des échantillons

Pour observer les revêtements en coupe au microscope électronique à balayage (MEB), ceux-ci ont été découpés à l'aide d'une tronçonneuse et enrobés à chaud dans une résine bakélite conductrice de chez Struers. Les mêmes échantillons ont été utilisés pour évaluer la dureté des revêtements. La dureté des poudres a été mesurée après enrobage dans une résine époxy à froid Epofix de chez Struers.

Les échantillons enrobés ont ensuite été polis en utilisant successivement les papiers abrasifs suivants : SiC180, SiC400, SiC1200 et SiC2400. Ils ont finalement subi un polissage vibrant pendant 12 heures dans une solution d'OP-S (Oxide Polishing Suspension) de silice colloïdale.

Les analyses MEB des surfaces après essai tribologique ont nécessité un dégraissage pour extraire l'huile des porosités du revêtement. D'abord, les échantillons sont immergés dans une solution d'heptane, puis placés dans un bain ultra-son pendant cinq minutes. Ensuite, ils sont placés dans un vide secondaire pendant 12h. Finalement, la surface de l'échantillon est nettoyée grâce à des tissus imbibés d'heptane puis d'éthanol.

Pour réaliser les observations au microscope électronique en transmission (MET), des lames minces ont été réalisées. Pour ce faire, les échantillons à analyser ont été revêtus de platine et platine/carbone. Puis, des lames d'environ 4 μm d'épaisseur ont été découpées par la technique « Focused Ion Beam » (FIB). Enfin, les lames ont été amincies jusqu'à l'épaisseur recherchée d'environ 100 nm.

2.2.1.2 Microscopie optique

Un microscope optique Keyence VH-Z100R/W a été utilisé pour observer la trace d'usure présente sur les pions après essai tribologique. Cette analyse a notamment permis de calculer la surface de contact, et donc la pression appliquée pendant l'essai. Cette pression sera utilisée pour calculer le nombre d'Hersey dont il dépend.

Des clichés optiques ont également été réalisés avec l'interféromètre décrit en partie 2.2.5.1 sur les revêtements après essai tribologique. Ceci a permis d'obtenir l'information optique et topographique d'une même zone, ce qui a pu s'avérer utile en présence de tribofilm.

2.2.1.3 MEB

Un microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ (MEB-FEG) Nova NanoSEM de FEI a été utilisé pour l'observations de :

- la morphologie des poudres, avec le détecteur à électrons secondaires ;
- la déformation des particules individuelles écrasées, avec le détecteur à électrons secondaires et une inclinaison de la platine de 70° ;
- la microstructure des revêtements en coupe, avec le détecteur à électrons rétrodiffusés ;
- le surface de rupture des éprouvettes de traction, avec le détecteur à électrons rétrodiffusés ;
- la surface des revêtements après finition par polissage ou rodage, avec le détecteur à électrons secondaires ;
- la surface des revêtements après essai tribologique, avec le détecteur à électrons rétrodiffusés, et avec le détecteur à électrons secondaires et une inclinaison de la platine de 75° ;
- la surface des pions après essai tribologique, avec le détecteur à électrons secondaires.

2.2.1.4 MET

Les analyses MET ont été réalisées au LTDS (Ecully, France). Le microscope JEOL 2010F FEG du CLYM est un MET à émission de champ de type Schottky, doté d'une résolution de 0.195 nm et d'une taille de sonde minimale de l'ordre de 0.3 nm (0.5 nm en conditions usuelles). La tension d'accélération utilisée est de 200kV. Ce microscope a servi à observer les tribofilms formés à chaud sur les revêtements composites.

2.2.2 Le traitement d'image

L'extraction d'informations quantitatives de certaines des observations faites avec les moyens de microscopie nécessite une analyse d'image. Les méthodes utilisées sont exposées dans cette partie.

2.2.2.1 Caractérisation de la microstructure et de l'épaisseur des revêtements

L'analyse des porosités et des particules dures, dans le cas des composites, ainsi que la mesure de l'épaisseur minimum des revêtements, sont faites sur dix clichés MEB en électrons rétrodiffusés. Chacun de ces clichés est traité avec le logiciel ImageJ par l'intermédiaire d'une macro réalisant les étapes suivantes :

- l'échelle de l'image est définie pour obtenir la correspondance entre pixels et μm ;
- le revêtement est identifié par seuillage de niveaux de gris (automatique, modifiable manuellement si besoin) et le reste de l'image est supprimé (Figure 2-6 a) ;
- la surface totale du revêtement est calculée ;
- l'épaisseur minimum est mesurée en considérant la plus courte distance verticale ;
- les porosités du revêtement sont identifiées par seuillage de niveaux de gris (automatique, modifiable manuellement si besoin) (Figure 2-6 b)) et chacune d'elle est caractérisée individuellement (surface, rapport de forme, position, etc.) ;
- la somme des surfaces de toutes les porosités est divisée par la surface totale du revêtement pour calculer le taux de porosité du cliché ;
- dans le cas des revêtements composites, les particules dures du revêtement sont identifiées par seuillage de niveaux de gris (automatique, modifiable manuellement si besoin) (Figure 2-6 c)) et chacune d'elle est caractérisée individuellement (surface, rapport de forme, position, etc.) ; leur identification peut être améliorée par une fonction de lissage ;
- la somme des surfaces de toutes les particules dures est divisée par la surface totale du revêtement pour calculer le taux de renforts du cliché.

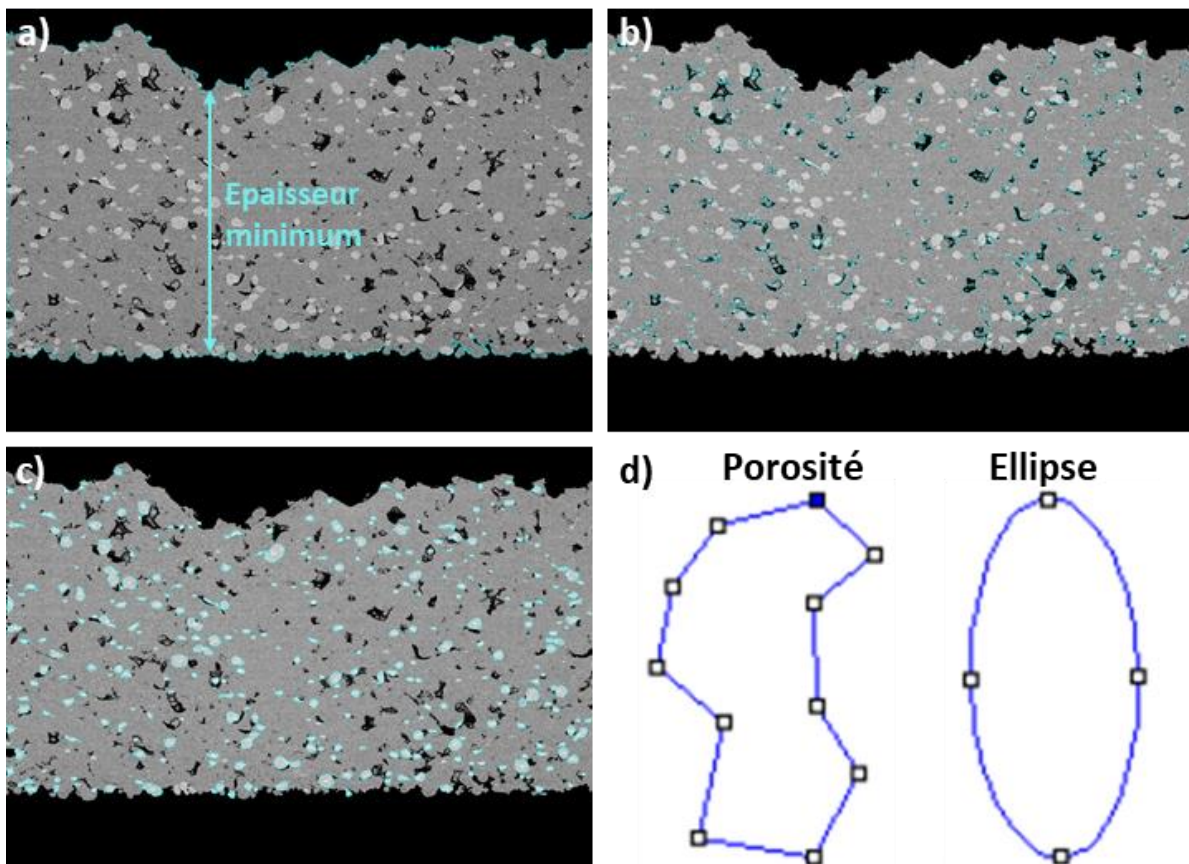
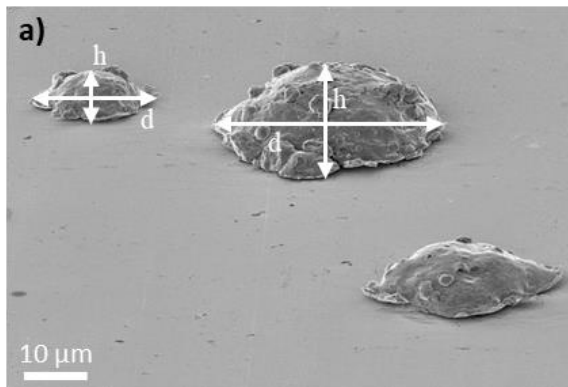


Figure 2-6 : Etapes de la macro ImageJ réalisant la segmentation des clichés MEB : a) segmentation du revêtement et de l'épaisseur minimum, b) segmentation des porosités du dépôt, c) segmentation des particules dures dans le cas des revêtements composites, d) exemple de description d'une porosité par son ellipse la mieux adaptée.

Le rapport de forme, utilisé pour décrire la géométrie des porosités, est défini comme le rapport de l'axe majeur sur l'axe mineur de l'ellipse la mieux adaptée (Figure 2-6 d)). Cette dernière est, à son tour, définie comme l'ellipse ayant la même surface, la même orientation et le même centroïde que la porosité originale.

2.2.2.2 Mesure du taux de déformation des particules individuelles

Lors des essais de projection de particules individuelles, leur taux de déformation est évalué. Pour cela, la largeur d et la hauteur h de chaque particule sont mesurées sur des clichés MEB inclinés de 70° comme celui de la Figure 2-7 a). Ensuite, le taux de déformation est calculé, grâce à la formule énoncée en Figure 2-7 b), qui tient compte de l'inclinaison des clichés MEB.



b)

$$\begin{aligned} & \text{Taux de déformation (\%)} \\ & = \frac{d - \left[h * \cos \left(\frac{\pi}{2} - 1,22 \right) \right]}{d} * 100 \end{aligned}$$

Figure 2-7 : a) Mesure des dimensions des particules individuelles écrasées et b) équation permettant de calculer leur taux de déformation.

2.2.3 Les moyens d'analyse chimique

Différentes techniques ont été utilisées pour évaluer la composition chimique des matériaux métalliques et des tribofilms.

2.2.3.1 EDS

Le MEB, décrit en partie 2.2.1.3, est couplé à un système de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) avec lequel ont été analysés les matériaux métalliques et les tribofilms. Il a permis de réaliser des spectres de composition chimique, des cartographies et des analyses d'éléments. Pour ces dernières, un modèle P/B ZAF a été utilisé.

Le MET, décrit en partie 2.2.1.4, est couplé à un système EDS XMAX 80 de la société Oxford Instruments. Il a permis de faire des analyses d'éléments ponctuelles. La taille de sonde lors de ces analyses est de 2 nm.

2.2.3.2 XPS

Les analyses XPS ont été réalisées au LTDS avec un spectromètre PHI VersaProbe III. L'appareil est équipé d'une source Al $K\alpha$ monochromatique avec une taille de spot de 200 μm de diamètre. Un système de neutralisation de charge est utilisé pour corriger l'effet de charge en prenant comme référence la position du pic C_{1s} à 284,8 eV. Le vide dans la chambre d'analyse est en dessous de 10^{-8} Pa. Dans un premier temps, l'acquisition de spectres a été réalisée sur une large gamme d'énergie (jusqu'à 1200 eV), afin d'identifier les différents éléments présents dans le tribofilm. Ensuite, un balayage plus précis autour des pics des principaux éléments détectés a été effectué. Les mesures XPS renseignent sur les éléments présents dans les premiers nanomètres de la surface analysée, ainsi que sur leur environnement chimique. En effet, des décalages de pic se produisent en fonction du type de liaisons créées par chaque atome. Ainsi, sur le spectre de Mo_{3d} (Figure 2-8), on observe que les doublets du

molybdène $\text{Mo}_{3d5/2}$ et $\text{Mo}_{3d3/2}$ sont légèrement décalés s'ils relèvent du composé MoS_2 ou du composé MoO_3 . Les pics sont parfois superposés, ce qui demande leur déconvolution.

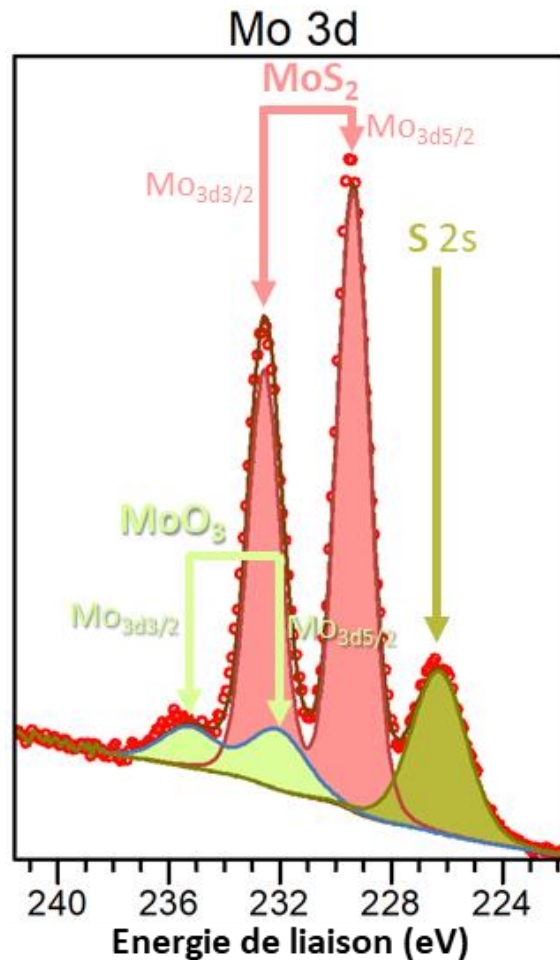


Figure 2-8 : Analyse du spectre du Mo_{3d} montrant le positionnement des pics du MoS_2 , du MoO_3 et du S_{2s} .

2.2.4 Les moyens de caractérisation mécanique

Plusieurs caractérisations mécaniques ont été mises en œuvre pour analyser les poudres et les revêtements. Les moyens utilisés sont ici détaillés.

2.2.4.1 Micro-dureté et macro-dureté

La micro-dureté et macro-dureté Vickers ont été mesurées sur les revêtements avec un micro-duromètre Prezi AZ50-4 (Figure 2-9 a)) avec des charges appliquées de, respectivement, 10 g et 2 kg. Les mesures de micro-dureté ont été effectuées en prenant soin d'éviter la présence de toute porosité dans un rayon d'environ 20 μm autour de l'empreinte d'indentation. Dans le cas des revêtements composites, elles ont été faites de manière sélective sur chacun des matériaux, comme le montre la Figure 2-9 b). Les mesures de macro-dureté, réalisées au centre de l'épaisseur des revêtements, créent des *indents* beaucoup plus gros, qui englobent les porosités et les particules dures du dépôt (Figure 2-9 c)). Pour chaque type de dureté, dix mesures ont été faites par composant du revêtement. Donc dans le cas de la micro-dureté des revêtements composites bi-composants, vingt *indents* ont été réalisés au total.

La dureté des poudres a également été caractérisée. Les poudres, préalablement enrobées et polies, ont été indentées avec une charge de 10 g. Dix mesures ont également été réalisées par type de poudre.

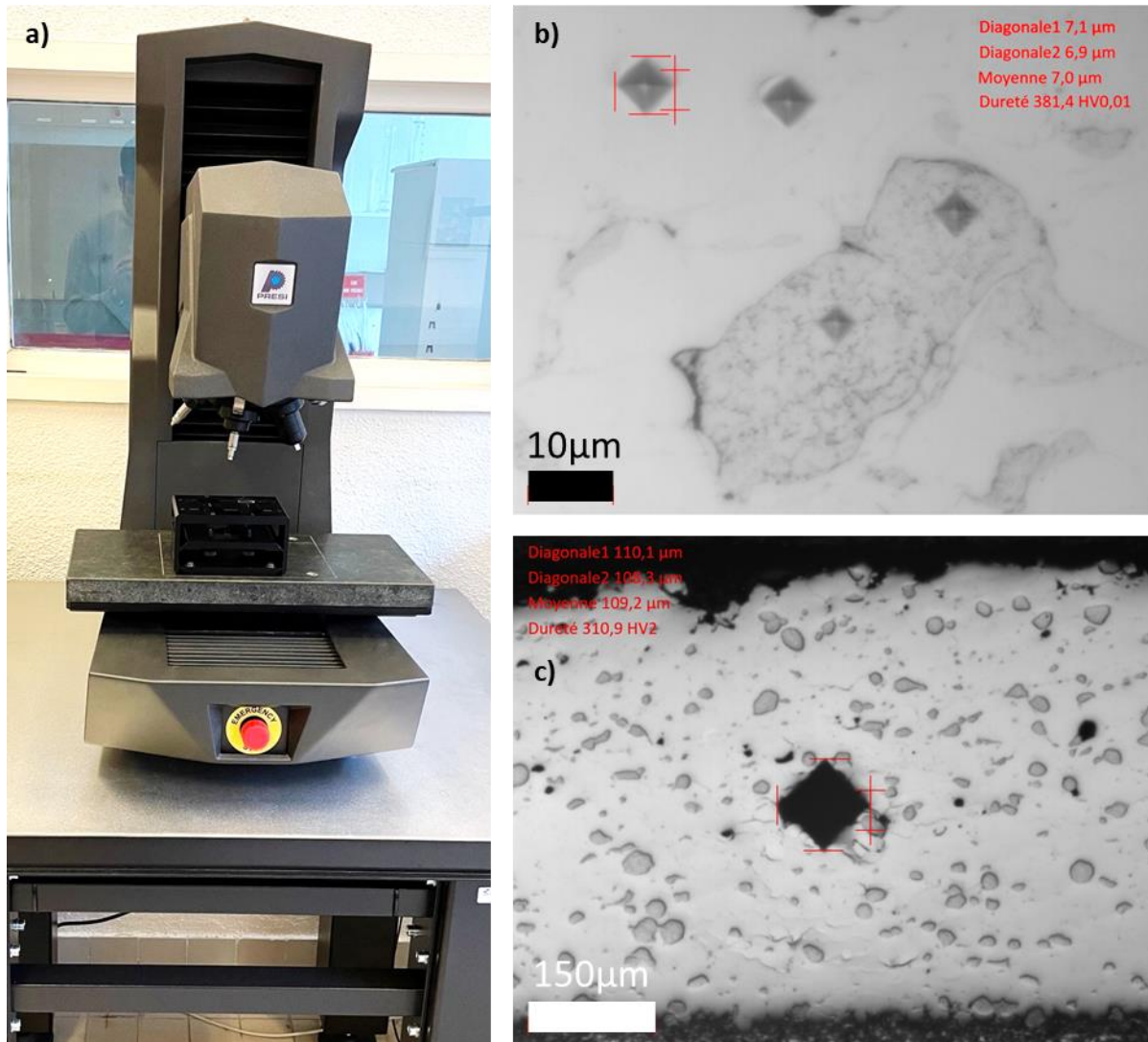


Figure 2-9 : a) Micro-duromètre Prezi AZ50-4 avec lequel ont été faits les mesures de b) micro-dureté Vickers avec une charge de 10 g ($Hv_{0,01}$) et c) macro-dureté Vickers avec une charge de 2 kg (Hv_2).

2.2.4.2 Nano-indentation

Des essais de nano-indentation ont été effectués avec un équipement TI Premier de la société Brucker (Figure 2-10 a)). Des cartographies de dureté ont été réalisées sur la surface de revêtement composite, avant et après formation du tribofilm, contenant chacune 7222 *indents*, avec une charge de 500 μN , séparés par une distance horizontale et verticale de 1 μm . Ces cartographies couvrent une surface d'environ 80 par 80 μm . Chaque *indent* donne lieu au tracé d'une courbe de charge/décharge, grâce à laquelle est calculée la valeur de la dureté. La Figure 2-10 b) montre l'ensemble des courbes de charge/décharge enregistrées lors de la cartographie de la surface d'un revêtement composite avant essai tribologique. Préalablement aux mesures de dureté, la topographie de la zone est analysée en utilisant le nano-indenteur comme un microscope à force atomique (AFM). Ceci permet de d'obtenir les propriétés mécaniques et topographiques d'une même zone. Cependant, les cartographies peuvent être légèrement décalées l'une par rapport à l'autre. Pour les superposer de manière exacte, la fonction colocalisation du logiciel MountainsMap 9.1 est utilisée. Elle consiste à identifier des points caractéristiques sur les deux cartographies, puis à les superposer comme le montre la Figure 2-10 c). Il est également possible de superposer le cliché optique de la zone, qui peut s'avérer utile pour la colocalisation de l'ensemble, notamment en présence de tribofilm. La superposition des cartographies est finalement rognée pour ne garder que la zone commune analysée par les différentes techniques.

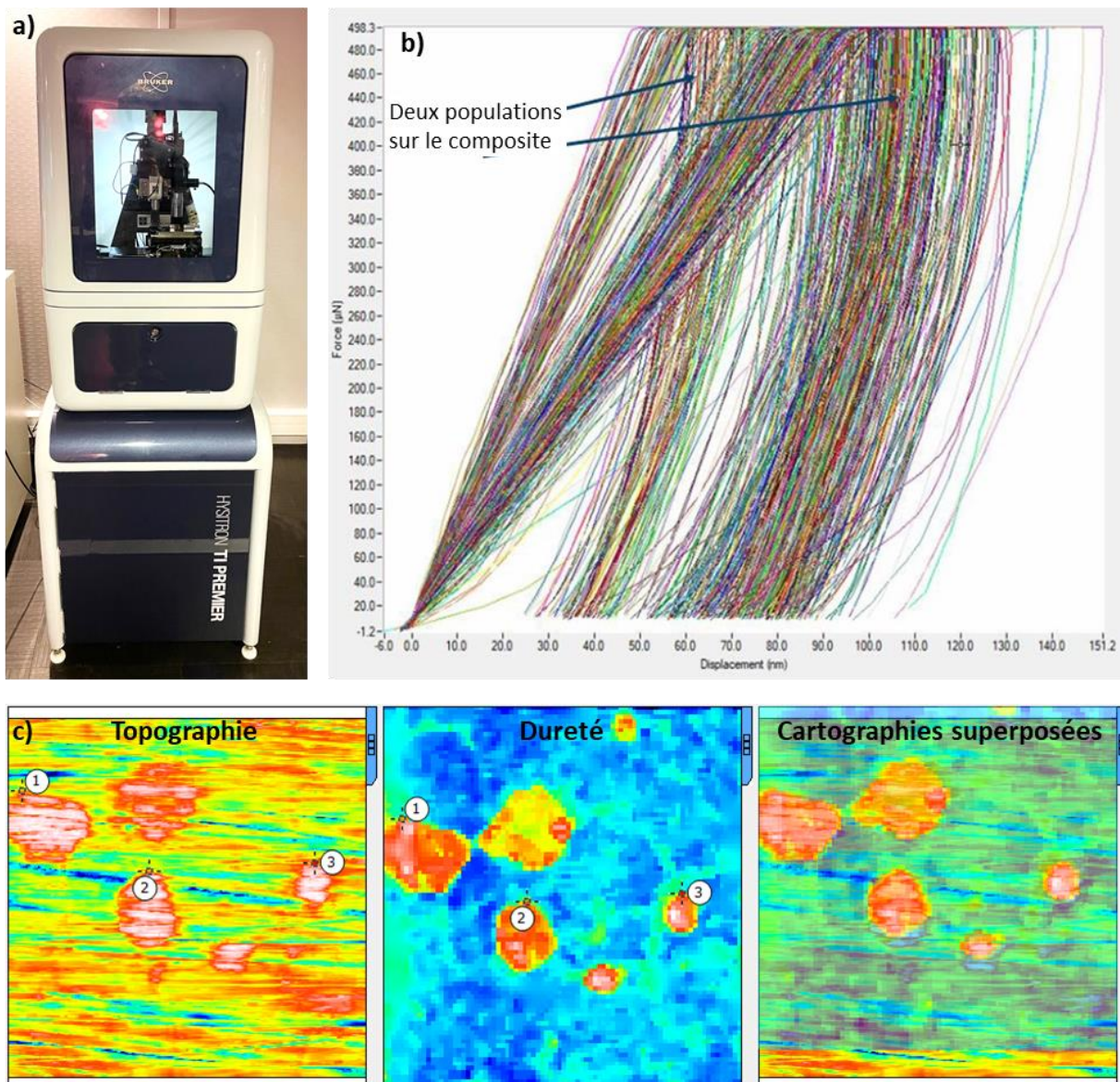


Figure 2-10 : a) Nano-indenteur TI Premier, b) ensemble des courbes de charge/décharge réalisées pour la cartographie de la surface du revêtement composite et c) colocalisation des cartographies de dureté et de topographie.

2.2.4.3 Indentation *in situ* dans le MEB

Des mesures d'indentation *in situ* dans le MEB Nova NanoSEM (voir 2.2.1.3) ont été réalisées avec l'équipement HYSITRON PI 88 Pico-Indenteur de Synergie⁴, pour évaluer la réponse mécanique lors de l'application d'une charge sur les renforts du revêtement composite. L'indenteur était une pointe conique tronquée, ayant une portion plane de diamètre 20 µm. La charge appliquée était de 500 mN pendant 10 secondes, ce qui représente 1,6 GPa en supposant que les surfaces de l'indenteur et de l'échantillon soient parfaitement parallèles. Les vitesses de charge/décharge étaient de 1,0 N.min⁻¹. Pendant la réalisation du cycle, le logiciel permet la visualisation en temps réel de la zone de contact et de la réponse mécanique du matériau, comme le montre la Figure 2-11. Ces essais ont été réalisés dans le MEB Nova NanoSEM décrit en partie 2.2.1.3.



Figure 2-11 : Visualisation en temps réel de la réponse mécanique du matériau et de la zone de contact, pendant le cycle de chargement/déchargement.

2.2.4.4 Essai de traction

Des essais de traction ont été effectués sur les revêtements produits par *cold spray*. Une machine électromécanique INSTRON, modèle 5983 (100 kN), a été utilisée (Figure 2-12 a)). Elle était équipée d'une cellule de charge Honeywell de 1 kN, étalonnée pour la campagne d'essais. La déformation de l'éprouvette a été mesurée par l'extensomètre vidéo AVE (Advanced Video Extensometer), modèle 1, de chez INSTRON, permettant de suivre l'évolution de la distance entre deux points blancs, préalablement matérialisés de part et d'autre de la zone utile de l'éprouvette.

Les éprouvettes planes, visibles en Figure 2-12 b) et c), ont été prélevées directement à l'intérieur des revêtements *cold spray*. Pour ce faire, des revêtements d'environ 1,5 mm d'épaisseur ont été réalisés. La surface rugueuse des revêtements a été retirée par électroérosion découpe-fil pour atteindre le cœur du dépôt. Puis, la forme des éprouvettes, dont les dimensions sont données en Figure 2-12 d), a été usinée par découpe-fil, tout en préservant l'épaisseur totale de l'échantillon (revêtement et substrat). Les perçages ont ensuite été réalisés. Finalement, une éprouvette de 500 µm d'épaisseur a été prélevée par découpe-fil. Les tarauds ayant servis à la réalisation des perçages sont conservés pour être utilisés comme goupilles dans l'essai de traction.

La largeur nominale des éprouvettes étant de 2 mm, leur section utile théorique est d'1 mm². La largeur et l'épaisseur réelle de chaque éprouvette sont mesurées de nouveau dans la zone utile avant essai, avec un pied à coulisse. Ces éprouvettes ont été sollicitées en traction uniaxiale, avec une vitesse de déplacement constante de 0,1 mm.min⁻¹. Dans le cas d'une rupture en dehors de la zone utile, mesurant 12 mm de long, les résultats ne sont pas conservés.

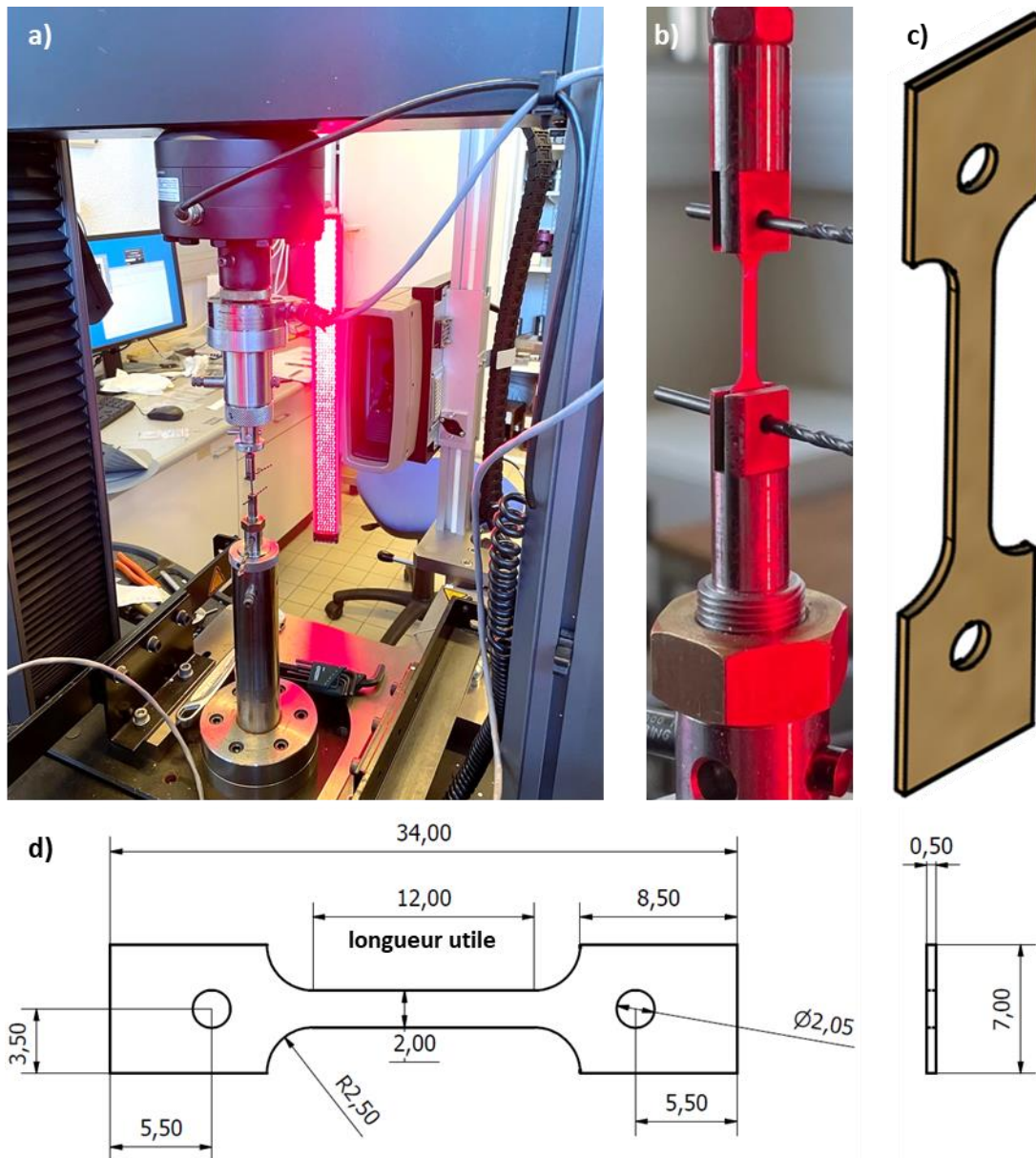


Figure 2-12 : a) Machine de traction électromécanique INSTRON, modèle 5983 (100 kN), équipée d'une cellule de charge Honeywell de 1 kN, b) zoom sur l'éprouvette montée dans les mors grâce aux goupilles (tarauds), c) vue 3D et d) plan de l'éprouvette prélevée dans les revêtements cold spray par découpe-fil.

2.2.5 Les moyens de caractérisation topographique des surfaces

De nombreuses mesures topographiques ont été faites dans cette thèse, que ce soit avant ou après les essais tribologiques. Les techniques de mesure, ainsi que les méthodes de post-traitement, sont détaillées dans cette partie.

2.2.5.1 Interféromètre à lumière blanche

Toutes les analyses topographiques sont réalisées avec un interféromètre à lumière blanche, « White Light Interferometer » (WLI) en anglais. L'interféromètre utilisé est un NPFLEX de la marque Brucker. Deux grossissements sont utilisés, le x5,5 et le x50. Ils permettent l'analyse de surfaces mesurant respectivement 1194,0 μm par 895,1 μm et 125,6 μm par 94,1 μm . Les résolutions latérales pour ces deux grossissements sont, respectivement, de 1,98 μm et 0,20 μm . La résolution verticale est d'environ 1 nm.

Les clichés obtenus sont ensuite post-traités avec le logiciel MountainsMap 9.1 de la société DigitalSurf. Les post-traitements diffèrent en fonction des analyses réalisées.

L'analyse de la topographie des revêtements après finition de surface

La topographie des revêtements après finition de surface est évaluée sur une cartographie WLI faite au grossissement $\times 5,5$. Un exemple de cartographie brute, à l'issue de la mesure, est montré en Figure 2-13 a). Les opérations suivantes sont réalisées pour améliorer les données brutes et obtenir la cartographie finale (Figure 2-13 b)), qui permet d'analyser les caractéristiques de la surface :

- la cartographie brute est redressée ;
- les valeurs extrêmes, correspondant aux 0,2% les plus élevées et aux 0,2% les plus profondes, sont supprimées pour éliminer les points potentiellement aberrants ;
- la forme de la cartographie, décrite par un polynôme de degré 3, obtenu en excluant les protubérances et les porosités de la surface considérée, est supprimée ;
- les points non-mesurés et supprimés sont rebouchés en utilisant une forme molle à partir du voisinage ;
- l'échelle est centrée et ajustée à +200 et -200 nm, et une palette de couleurs de type Parula est utilisée.

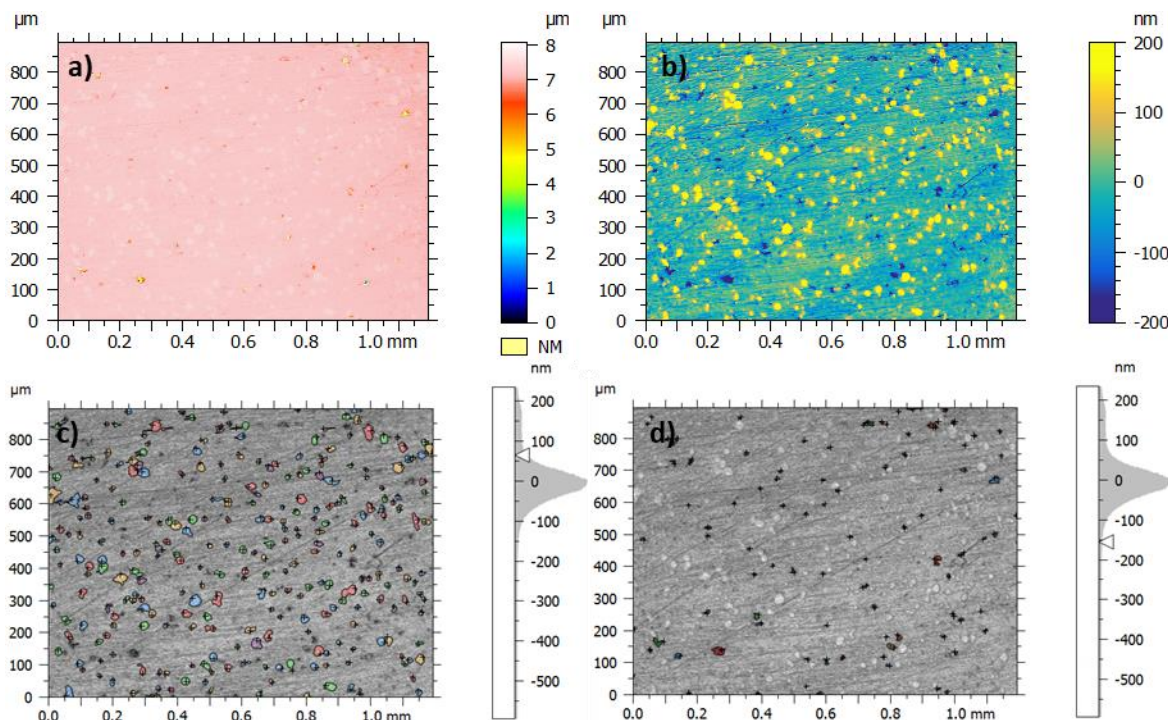


Figure 2-13 : a) Cartographie WLI brute, b) cartographie WLI post-traitée, c) analyse des protubérances par seuillage de hauteur sur la cartographie post-traitée et d) analyse des porosités par seuillage de hauteur sur la cartographie post-traitée.

Une fois toutes ces opérations réalisées, les critères d'état de surface peuvent être calculés. Les protubérances (Figure 2-13 c)) et les porosités (Figure 2-13 d)) peuvent aussi être analysées par seuillage de hauteur. Pour les protubérances, le seuil est initialement fixé à 75 nm au-dessus du plan moyen, puis il est réajusté finement au cas par cas pour les sélectionner au mieux. Le logiciel décrit ensuite la fraction surfacique et la densité de l'ensemble des protubérances. Il fournit également, pour chacune, la surface, le diamètre moyen et la différence de hauteur par rapport au plan moyen. Pour les porosités, c'est le même principe, à ceci près que le seuil est initialement placé à 150 nm au-dessous du plan moyen, puis réajusté.

La mesure de l'usure des pions après l'essai de frottement

L'usure des pions après essai de frottement, ou l'adhésion de matière sur ceux-ci, est quantifiée grâce à une cartographie WLI au grossissement x5,5. La cartographie brute, contenant la trace d'usure au centre, est uniquement redressée. Puis un profil, passant par le centre de la trace d'usure, en est extrait ((Figure 2-14 a)). Ce profil est comparé à celui d'un pion neuf (Figure 2-14 b)).

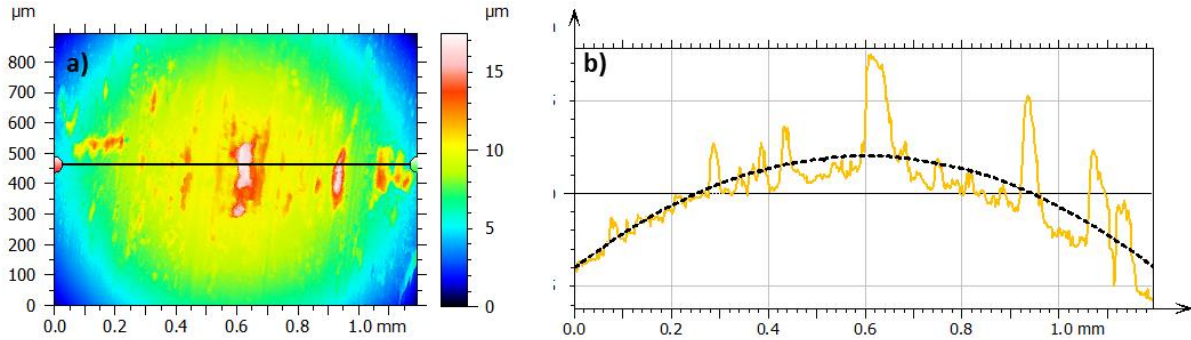


Figure 2-14 : a) Cartographie WLI redressée dont un profil est extrait, et b) comparaison des profils sur pion neuf et du pion après essai de frottement.

La mesure de l'usure des plaques revêtues après l'essai de frottement

L'usure des plaques revêtues est évaluée sur la trace de frottement entière. Pour analyser cette grande surface, plusieurs cartographies faites au grossissement x5,5 sont assemblées et la topographie de toute la trace est reconstituée (Figure 2-15 a)).

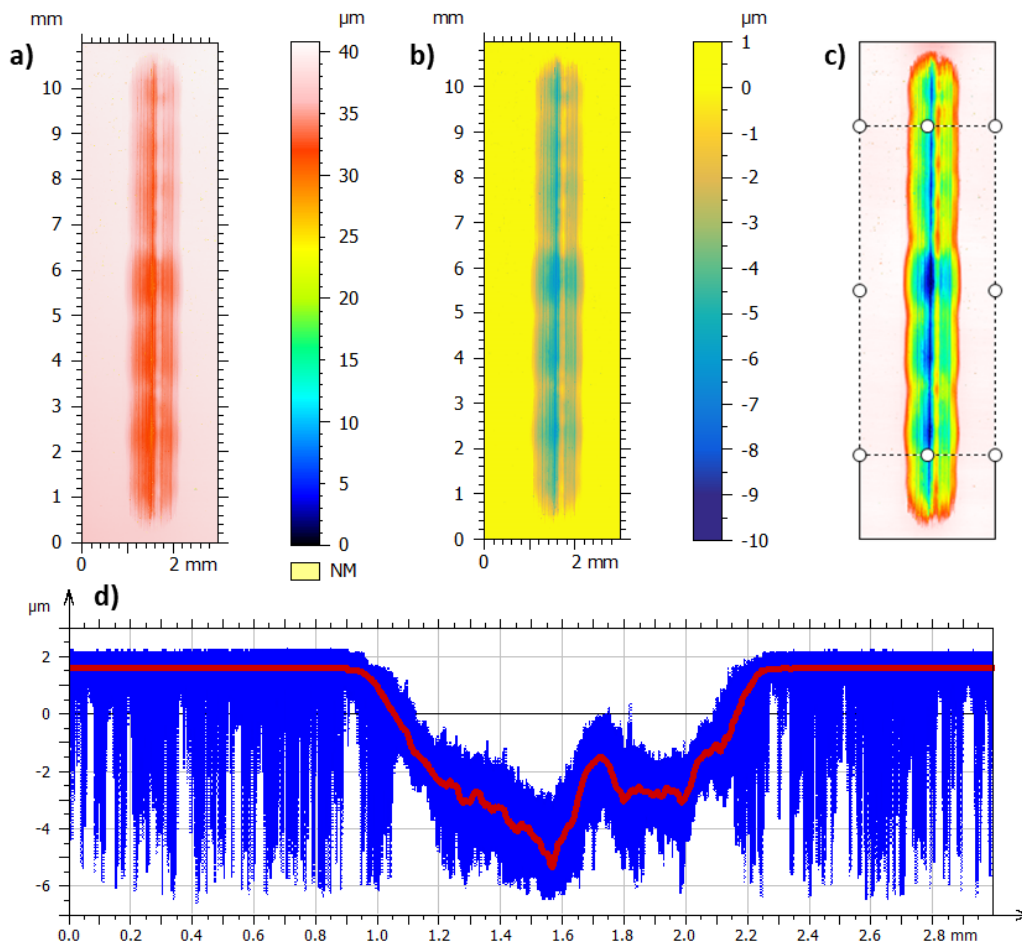


Figure 2-15 : a) Cartographie WLI assemblée brute, b) cartographie WLI assemblée post-traitée, c) zone de 7 mm dans laquelle seront extraits les 3895 profils, et d) graphique montrant les 3895 profils (en bleu) et le profil moyen (en rouge).

Les post-traitements suivants sont réalisés pour obtenir la cartographie finale (Figure 2-15 b)) :

- la cartographie brute est redressée ;
- les valeurs extrêmes, correspondant aux 0,2% les plus élevées et aux 0,2% les plus profondes, sont supprimées pour éliminer les points potentiellement aberrants ;
- la forme de la cartographie, décrite par un polynôme de degré 3, obtenu en excluant la trace de frottement de la surface considérée, est supprimée ;
- les points non-mesurés et supprimés sont rebouchés en utilisant une forme molle à partir du voisinage ;
- l'échelle est centrée et ajustée au cas par cas pour décrire au mieux l'usure observée, et une palette de couleurs de type Parula est utilisée.

Puis, des profils de rugosité horizontaux sont extraits de cartographie post-traitée, sur une zone de 7 mm au centre de la trace d'usure (Figure 2-15 c)). La trace complète mesurant 10 mm, cela permet d'exclure les points morts haut et bas qui peuvent avoir des comportements légèrement différents. Dans la zone de 7 mm de hauteur, 3895 profils sont extraits, soit un profil tous les 1,7 μm , et le profil moyen est calculé ((Figure 2-15 d)). L'usure est quantifiée avec ce profil moyen, en comparant la profondeur maximale de la trace d'usure avec les bords du profil sur lesquels aucun frottement n'a eu lieu.

L'observation de la topographie des surfaces après essai de frottement

La topographie des surfaces après essai de frottement est observée avec des clichés faits aux grossissements $\times 5,5$ et $\times 50$. Ces observations permettent de voir l'endommagement du revêtement et parfois la présence de tribofilm. Pour ce faire, les opérations suivantes sont réalisées sur les cartographies brutes (Figure 2-16 a)) :

- la cartographie brute est redressée ;
- les valeurs extrêmes, correspondant aux 0,2% les plus élevées et aux 0,2% les plus profondes, sont supprimées pour éliminer les points potentiellement aberrants ;
- les points non-mesurés et supprimés sont rebouchés en utilisant une forme molle à partir du voisinage ;
- l'échelle est centrée et fixée à +400 et -400 nm, ou ajustée en cas de forte usure, et une palette de couleurs de type Parula est utilisée.

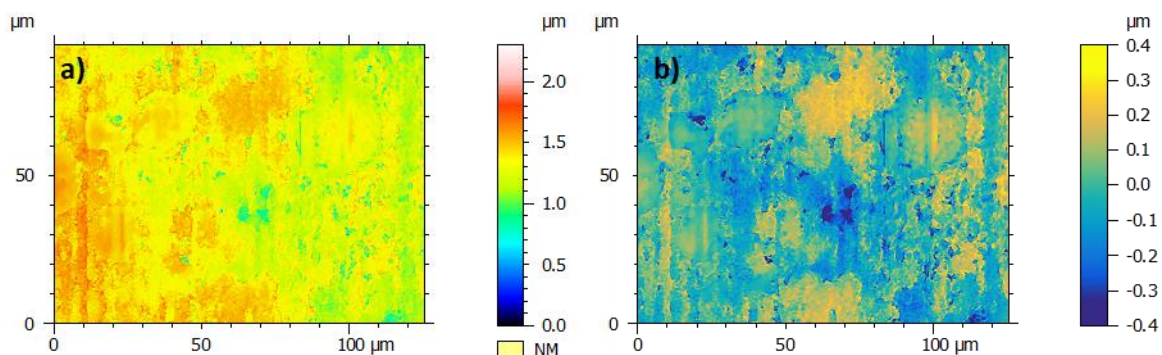


Figure 2-16 : Cartographies WLI, faites au grossissement $\times 50$, a) brute, et b) post-traitée.

2.2.5.2 Rugosimètre

Un rugosimètre Jenoptik Waveline W800 a été utilisé pour mesurer des profils de rugosité de manière tactile. Pour ces mesures, la vitesse de palpage est de $0,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, la distance entre chaque point de mesure de $0,5 \text{ mm}$, la force de palpage de 2 mN et le rayon de la pointe de palpage de $2 \mu\text{m}$.

2.2.6 Les moyens de caractérisation spécifiques à l'analyse des poudres

Les poudres utilisées dans le procédé *cold spray* ont été caractérisées en termes de taille, de densité réelle, de coulabilité et de structure cristalline.

2.2.6.1 Granulométrie

La granulométrie des poudres a été mesurée avec un granulomètre laser Mastersizer 3000 de la société Malvern. La taille des particules est mesurée par l'analyse de l'intensité de la lumière diffusée par le passage des particules au travers d'un faisceau laser. La dépendance angulaire par rapport à l'axe du rayon incident est liée à la taille de la particule. L'angle pour lequel l'intensité diffusée est maximale augmente quand la taille des particules diminue. Ce dispositif peut détecter des particules de taille comprise entre 10 nm et 3,5 mm. Les poudres utilisées ont des tailles comprises entre environ 1 µm et 60 µm et sont donc détectables par l'équipement. Chaque poudre est analysée dix fois pour assurer la répétabilité de la mesure et la distribution moyenne est retenue.

2.2.6.2 Densité réelle

Pour connaître la densité réelle des poudres, valeur servant à la réalisation des mélanges, celles-ci ont été pesées dans un volume connu (fiolle de 100,856 cm³) d'éthanol pur à 99,9%. La méthode, s'appuyant sur le schéma en Figure 2-17, est fondée sur les mesures ci-dessous :

- masse de la fiole vide, qui sera soustraite à chacune des mesures de masses suivantes ;
- masse de la fiole remplie d'éthanol $\equiv m_{\text{éthanol}}$;
- masse de la fiole remplie à moitié d'éthanol $\equiv m_{1/2\text{éthanol}}$;
- masse de la fiole remplie à moitié d'éthanol, dans laquelle une certaine quantité de poudre a été ajoutée $\equiv m_{1/2\text{éthanol+poudre}}$;
- masse de la fiole contenant la poudre, dans laquelle le volume entier a été rempli d'éthanol $\equiv m_{\text{éthanol+poudre}}$.

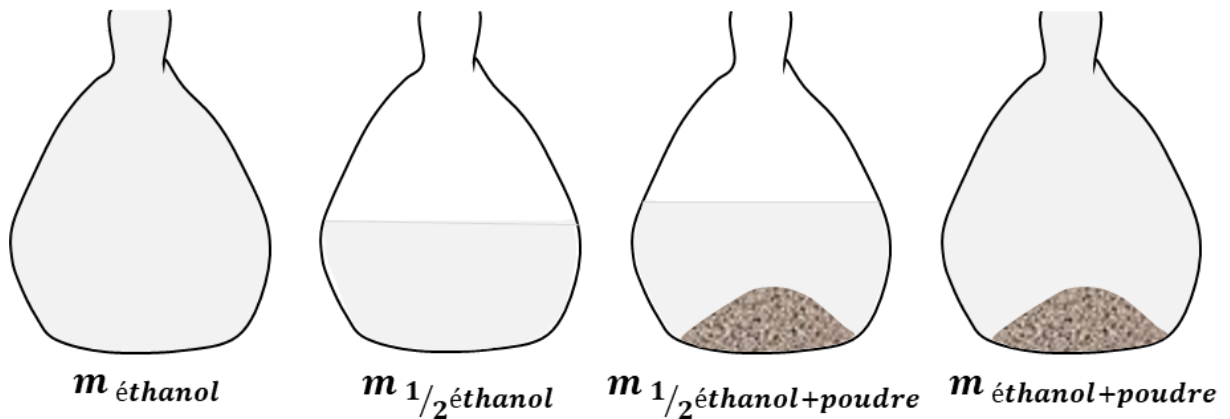


Figure 2-17 : Étapes successives de pesées, permettant de remonter à la densité réelle de la poudre.

Pour calculer la densité réelle de la poudre, équivalente à sa masse volumique, l'équation suivante est utilisée :

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m_{\text{poudre}}}{V_{\text{poudre}}} = \frac{m_{1/2\text{éthanol+poudre}} - m_{1/2\text{éthanol}}}{\left(V_{\text{fiolle}} - \frac{m_{\text{éthanol+poudre}} - (m_{1/2\text{éthanol+poudre}} - m_{1/2\text{éthanol}})}{m_{\text{éthanol}}/V_{\text{fiolle}}} \right)}$$

2.2.6.3 Coulabilité

Pour caractériser la coulabilité des poudres, la méthode de la densité versée et tapée a été utilisée en suivant la norme ASTM B527-06 [ASTM B527-06, 2006]. Elle consiste à étuver à 100 °C pendant une nuit une certaine quantité de poudre, puis à la disposer dans une éprouvette de 100 cm³. La graduation atteinte par la poudre dans l'éprouvette est relevée, pour calculer la densité versée $\rho_{\text{versée}}$. Puis elle est densifiée avec un Densitap-Granuloshop-ETD20. Le cycle de tape permet un réarrangement total de la poudre. A la fin du cycle, la graduation atteinte par la poudre est à nouveau évaluée, pour calculer la densité tapée $\rho_{\text{tapée}}$. Cette technique mesure la capacité de la poudre à se réarranger. La mesure rend compte des interactions entre les particules et, donc, de la coulabilité de la poudre. Elle permet de calculer l'indice de Carr, selon la formule ci-dessous :

$$\text{Indice de Carr} = \frac{\rho_{\text{tapée}} - \rho_{\text{versée}}}{\rho_{\text{tapée}}} * 100$$

En fonction de la valeur de l'indice de Carr, il est possible d'évaluer l'aptitude de la poudre à s'écouler, en se reportant au Tableau 2-2.

Aptitude à l'écoulement	Indice de Carr (%)
Excellente	1 – 10
Bonne	11 – 15
Assez bonne	16 – 20
Passable	21 – 25
Médiocre	26 – 31
Très médiocre	32 – 37
Extrêmement médiocre	> 38

Tableau 2-2 : Aptitude d'une poudre à l'écoulement en fonction de l'indice de Carr.

La connaissance de la densité réelle, calculée dans la partie précédente, permet de connaître la porosité du lit de poudre à partir d'une mesure de volume.

2.2.6.4 Structure cristalline (EBSD)

Certaines poudres ont été analysées par « Electron Back Scattered Diffraction » (EBSD) avec un système EDAX TSL équipé d'une caméra rapide Hikari, dans le MEB Nova NanoSEM décrit en partie 2.2.1.3. Les mesures ont été faites avec un pas vertical et horizontal de 100 nm. Elles ont permis d'observer les grains des particules et d'évaluer leur orientation cristalline. Elles ont aussi permis de déterminer les phases métallurgiques en présence. L'indice de qualité est superposé sur chaque cliché présenté dans cette thèse.

Aucune analyse EBSD sur les revêtements n'est présentée, en raison du très faible niveau d'indexation sur ceux-ci. Cela est dû à la densité de dislocations très élevée et à la taille parfois extrêmement petite (dizaine de nm) des grains, auxquelles s'ajoute la présence de fortes contraintes internes présentes après projection dans les dépôts, comme cela a été démontré par d'autres auteurs [Brassart, 2022].

2.3 Les moyens de finition de surface

Avant les essais tribologiques, les revêtements, une fois projetés, ont été soumis à deux processus de finition de surface, le polissage et le rodage. Ils sont décrits brièvement dans cette partie.

2.3.1 Le polissage

Le polissage des plaques revêtues est effectué grâce à une polisseuse, en utilisant le support exposé en Figure 2-1 b). Ce dernier permet de maintenir une bonne planéité, sans facetage. L'ajustement de la hauteur de la plaque par rapport au cadre en céramique permet de contrôler la quantité de matière retirée. Le polissage est d'abord amorcé avec un papier SiC80, jusqu'à l'élimination totale de la rugosité du revêtement. Puis l'on enchaîne les étapes successives de polissage avec les papiers SiC180, SiC400 et SiC1200. Le support de polissage est orienté de manière telle que les stries de polissage sont perpendiculaires à la plus grande dimension de la plaque. Ceci permettra de réaliser les essais de frottement perpendiculairement aux stries de polissage, comme c'est le cas lorsque le piston frotte dans un cylindre moteur présentant des stries de rodage.

L'état de surface correspondant au polissage fini au papier SiC1200 a été choisi comme référence, car se rapprochant le plus du rodage miroir réalisé sur le revêtement BSC sur les blocs-moteur en production : comme exposé en Figure 2-18, les profils et les critères de rugosité sont relativement comparables.

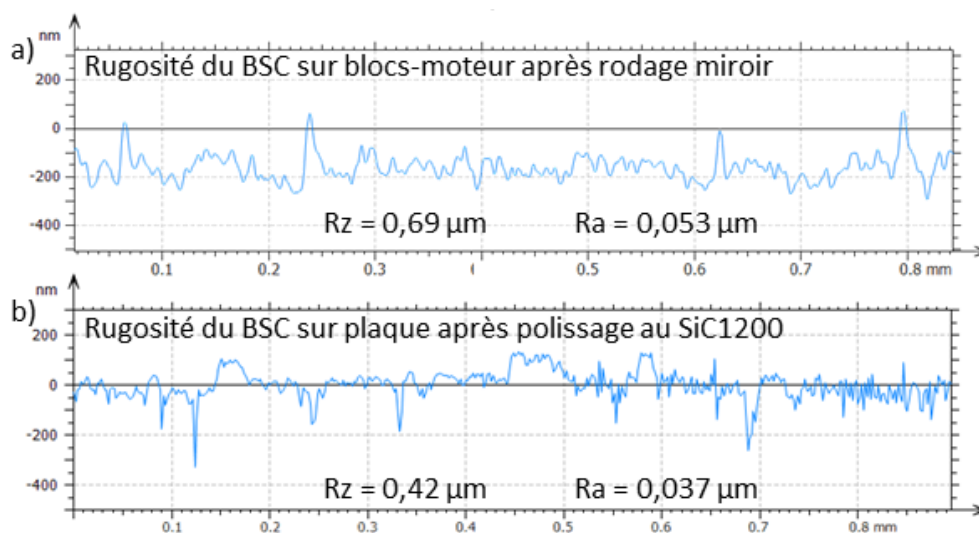


Figure 2-18 : Différence de rugosité du revêtement BSC issu du : a) rodage miroir dans un cylindre de bloc-moteur en production et b) du polissage d'une plaque au SiC1200.

D'autres méthodes de polissage ont été effectuées, comme le polissage à la pâte diamantée 1 µm ou le polissage vibrant à l'OPS. Elles seront détaillées dans les parties correspondantes du Chapitre 4.

2.3.2 Le rodage

Le rodage, décrit en partie 1.1.4.3, est un procédé bien plus complexe que le polissage, dans lequel il est possible de contrôler de multiples paramètres comme, par exemple, la pression, la vitesse et le temps de coupe, les trajectoires de l'outil, le type de lubrifiant et le type de pierres abrasives (nature et taille des particules abrasives et des liants). Ce procédé est réalisé en plusieurs étapes, dans lesquelles les pierres abrasives évoluent progressivement. Une représentation schématique de la succession d'étapes, montrant l'enlèvement de matière progressif et la réduction de la rugosité, est proposée en Figure 2-19. La réalisation du rodage a été sous-traitée au fournisseur Nagel (Nurtingen, Allemagne). Pour cette

raison l'intégralité des paramètres ne pourra pas être dévoilée ici. Les facteurs principaux, comme la nature des pierres abrasives et la pression de contact, seront néanmoins spécifiés dans le Chapitre 4.

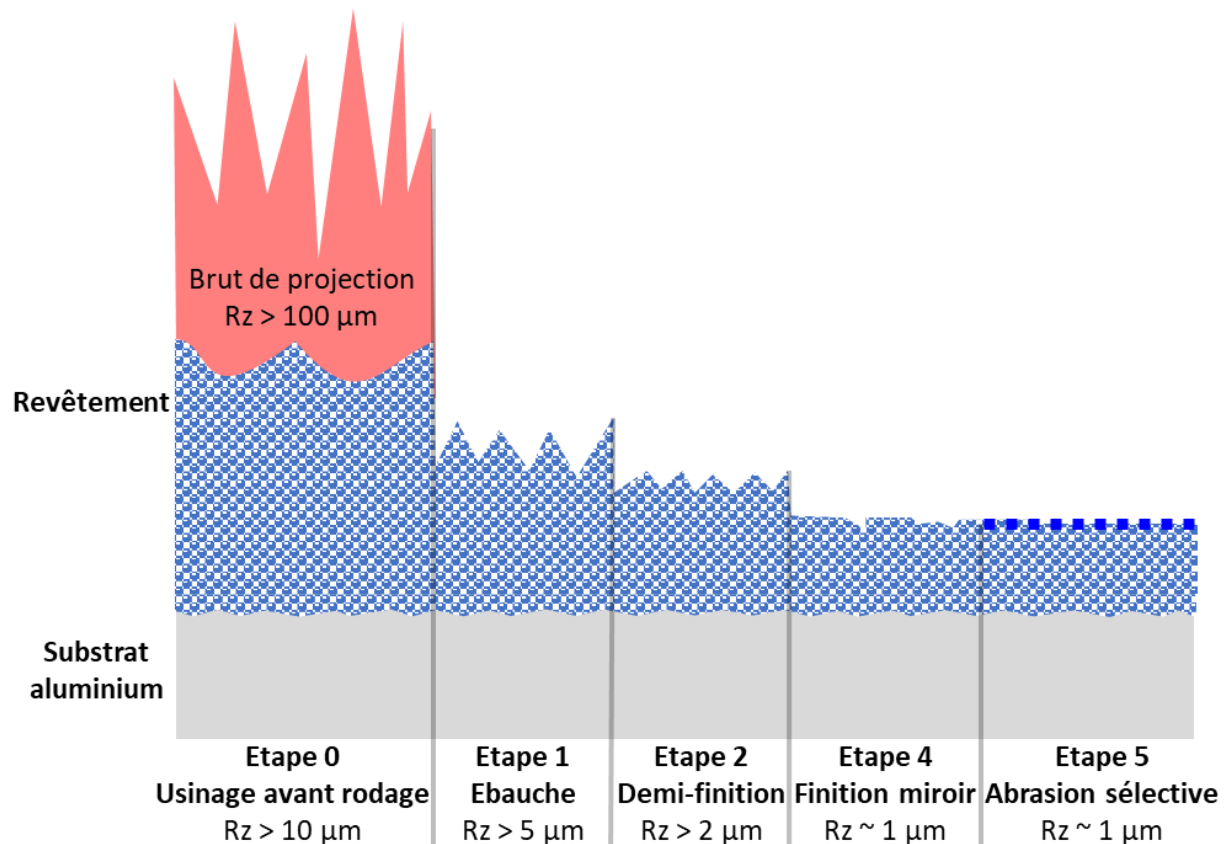


Figure 2-19 : Représentation schématique de l'enlèvement de matière progressif et de la réduction de la rugosité, lors de l'usinage du dépôt brut de projection (étape 0), puis lors des différentes étapes du rodage.

2.4 Le banc tribologique et les essais associés

Le banc d'analyse tribologique utilisé, ainsi que le pion et l'huile, sont détaillés dans cette partie, ainsi que les différentes méthodes des essais réalisés.

2.4.1 Le fonctionnement du banc

Le banc tribologique a été conçu en interne chez Renault par le tribologue Marc Jousset. Un schéma global et des photos du banc sont visibles en Figure 2-20.

Le pion est en mouvement et la plaque revêtue est fixe. Cette dernière est immergée dans un bain d'huile, pouvant être mis en température grâce à un élément chauffant positionné juste en dessous. Un thermocouple immergé dans le bain permet le suivi et le réglage de la température de l'huile. Un capteur de force piézoélectrique est positionné sur le support de la plaque, dans la direction du frottement, pour mesurer l'effort tangentiel. Cette mesure est permise grâce aux lames Plint, reliant ce support au bâti. Le pion, qui sera décrit dans la partie suivante, est inséré dans un support guidé par un rail sur roulements à billes et mis en mouvement grâce à un vérin hydraulique. Le lien entre le vérin et le support de pion est assuré par un axe sur rotule. La charge normale, appliquée pendant l'essai tribologique, est produite par des poids positionnés par-dessus le rail. Ceux-ci sont donc fixes pendant l'essai.

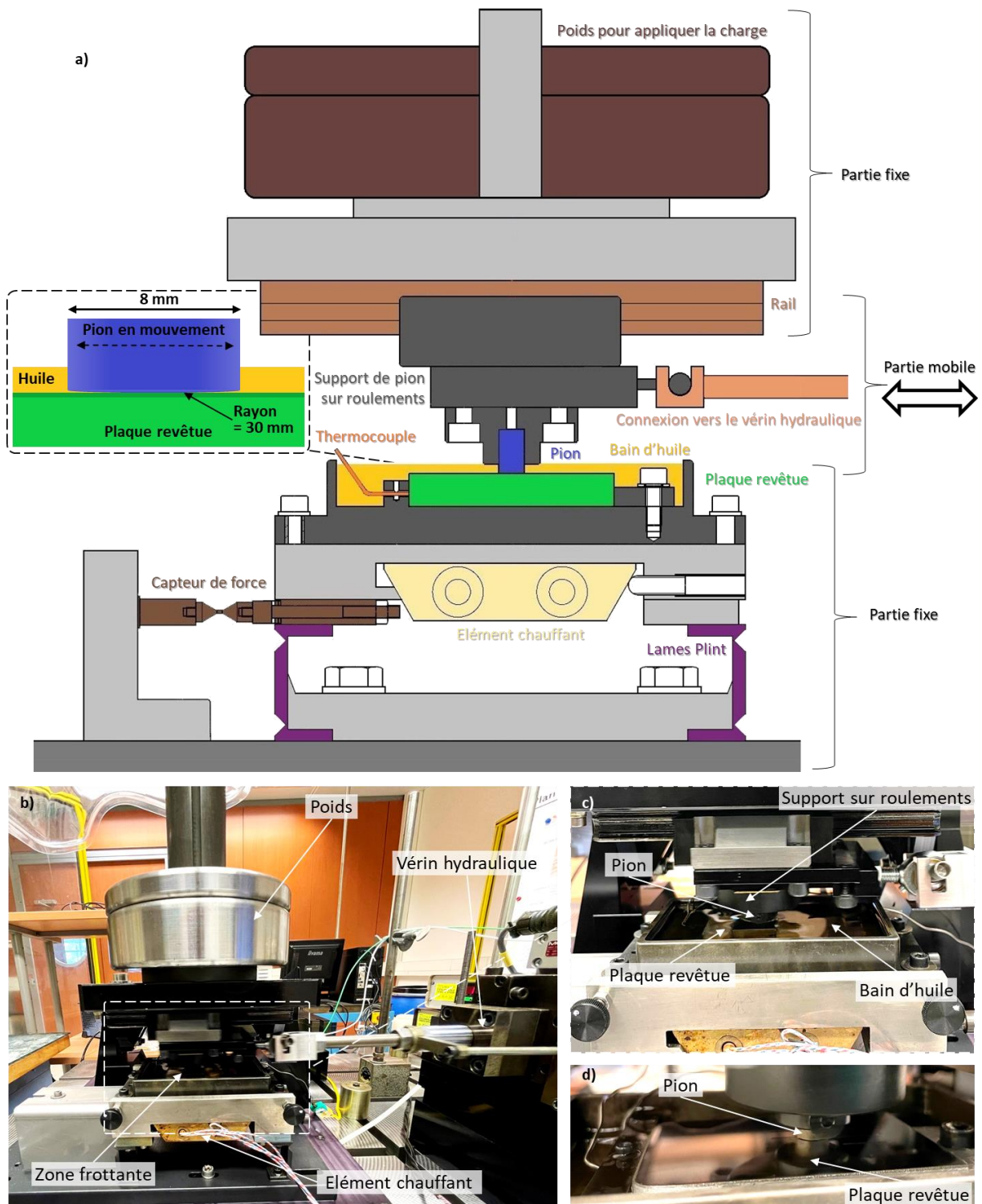


Figure 2-20 : Banc tribologique développé en interne Renault : a) schéma global, b) photo et c) zoom sur la zone frottante entre la plaque revêtue et le pion.

Les données du capteur de force et de la température du bain d'huile sont recueillies via un logiciel, également développé en interne par le tribologue Carmelo Gugliotta. Il permet la visualisation de l'effort tangentiel instantané, lors de chaque cycle (Figure 2-21 b)). Cette information permet d'évaluer la qualité du signal (signal en forme de créneaux, symétrie du signal, etc.), pour s'assurer que le montage est correctement réalisé, ce qui donne un bon degré de confiance à la moyenne calculée à chaque cycle. De plus, il permet de visualiser l'écart entre l'effort tangentiel aux points morts haut et bas, et à mi-course, ce qui donne une indication sur son évolution en régime mixte/limite. La courbe de l'effort

tangentiel moyen, calculé à chaque course, en fonction du temps, est également affichée (Figure 2-21 a)), ainsi que le suivi de la température du bain d’huile (Figure 2-21 c)).



Figure 2-21 : Logiciel interne Renault permettant la visualisation de a) l’effort tangentiel instantané et b) moyenné sur chaque course et de c) la température du bain d’huile.

2.4.2 Le pion

Le pion utilisé est en acier AISI 52100 et ses dimensions sont données en Figure 2-22 a). Cet acier a été choisi car il est utilisé en tant que contre-échantillon dans de nombreuses études et normes [ASTM G133-05, 2016; Deshpande, 2017; Morina et al., 2006b; Walker et al., 2017]. Sa dureté et son module de Young sont respectivement de 7 et 210 GPa, d’après Deshpande *et al.* Pour garantir un état de surface sans défaut et une forme parfaitement sphérique à la surface fonctionnelle, chaque pion est prélevé à partir d’une bille de roulement de rayon 30 mm, à l’aide d’une découpe-fil. Ceci permet d’avoir des essais de frottement très répétables. Les billes ont été approvisionnées par le fournisseur CIMAP et respectent la norme ISO 683-17. La composition chimique de l’acier AISI 52100, selon cette norme, est donnée en Figure 2-22 b).

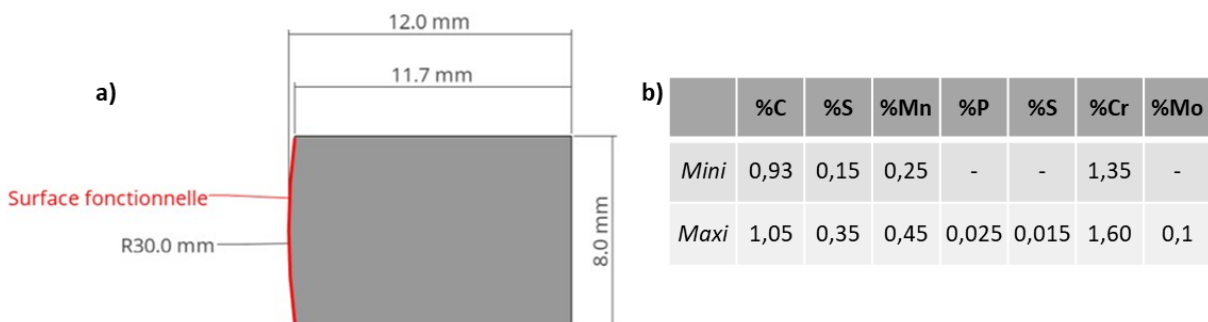


Figure 2-22 : a) Dimensions du pion en acier AISI 52100 prélevé dans une bille de roulement de rayon 30 mm et b) composition chimique de l’acier AISI 52100 selon la norme ISO 683-17.

2.4.3 La définition de l'huile utilisée et de ses additifs

L'huile utilisée comme lubrifiant dans les essais tribologiques est celle du futur moteur essence, actuellement développé par Renault. Son nom commercial et sa composition sont donc confidentiels. Les additifs principaux peuvent néanmoins être cités sans préciser leur quantité :

- anti-usure et extrême pression : Dialkyldithiophosphate de zinc (ZDDP) ;
- modificateur de frottement : Dialkyldithiocarbamate de molybdène (MoDTC) ;
- détergents : sulfonate de magnésium et carboxylate de calcium.

Il s'agit d'une huile à basse viscosité (0W16), dont les viscosités dynamiques à 20 °C et à 100 °C sont, respectivement, de 0,0472 et 0,0051 Pa.s. Ces valeurs seront utilisées pour calculer le nombre d'Hersey.

2.4.4 La première étape de l'essai tribologique

La première étape de l'essai tribologique est largement inspirée de la norme ASTM G133, procédure A [ASTM G133-05, 2016]. Celle-ci a néanmoins été adaptée pour reproduire au mieux le contact entre piston et cylindre. Cette adaptation a été faite grâce à une campagne d'essais au CETIM (Senlis, France), sur un banc tribologique TE-77 de la société Phoenix Tribology Ltd, similaire à celui utilisé chez Renault et décrit en partie 2.4.1. Les essais ont été faits sur des échantillons de référence : fonte avec rodage plateau, revêtement BSC avec rodage miroir, revêtement *cold spray* 316L avec rodage miroir et revêtement *cold spray* 410L avec rodage miroir. Le classement de ces échantillons en termes de coefficient de frottement et d'usure est déjà connu chez Renault, sur un essai représentatif du fonctionnement moteur. Dans l'essai décrit par la norme, la lubrification et sa température, la charge normale et le rayon du contre-échantillon ont été modifiés, pour obtenir le même classement entre ces échantillons de référence. Les paramètres utilisés sont donc les suivants :

- rayon de contact = 30 mm (au lieu de 4,76 mm dans la norme) ;
- force normale = 77 N (au lieu de 25 N dans la norme) ;
- longueur de la course = 10 mm ;
- fréquence d'oscillation = 5 Hz ;
- durée de l'essai = 16 minutes ;
- température = 20 °C ou 100 °C ;
- lubrification = bain d'huile.

Les conditions d'essai définies sont très proches de celles utilisées par Morina [Morina et al., 2006b]. Les seules différences résident dans le rayon de courbure du pion (40 mm contre 30 mm ici) et la charge normale (188 N contre 77 N ici).

La réalisation de cette première étape, comme exposé en Figure 2-23, montre généralement deux phases au niveau du coefficient de frottement. Une première de stabilisation, décrite en partie 1.3.1.2, aussi appelée *running-in* ou *rodage*, dans laquelle le coefficient de frottement va fluctuer. Puis une seconde dans laquelle le frottement est stabilisé. Cette première étape de l'essai permet de détecter si du grippage se produit. Si ce n'est pas le cas, la deuxième étape de l'essai est réalisée.

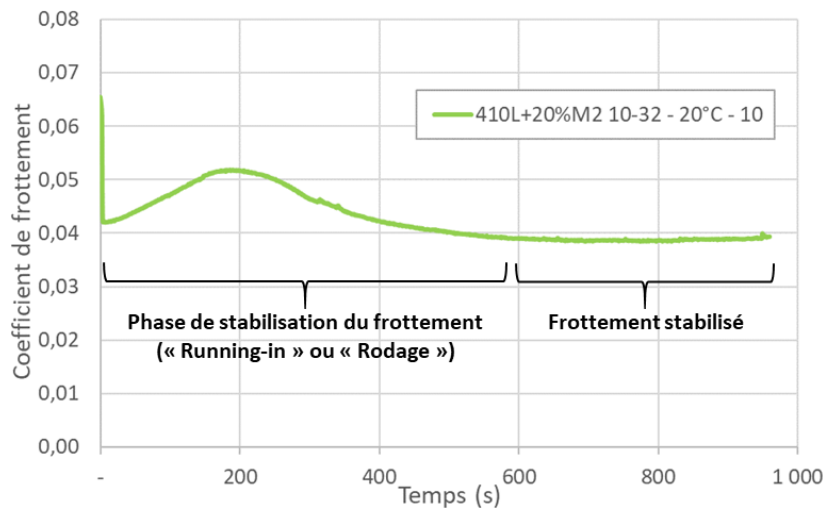


Figure 2-23 : Exemple de courbe obtenue après la première étape de l'essai tribologique, montrant deux phases distinctes d'évolution du coefficient de frottement.

2.4.5 La deuxième étape de l'essai tribologique

La deuxième étape de l'essai consiste à balayer, sans changer rien d'autre par rapport à la première étape, différentes vitesses de frottement, pour reconstituer une partie de la courbe de Stribeck en régime mixte/limite. Comme c'est le cas dans de nombreuses études, comme celle de Dawczyk *et al.* [Dawczyk et al., 2019], ce balayage s'effectue après la stabilisation du coefficient de frottement, qui a généralement lieu pendant la première étape de l'essai.

La succession suivante de fréquences a été adoptée : 15 Hz, 10 Hz, 5 Hz, 2 Hz et 1 Hz. Les fréquences supérieures à 15 Hz n'ont pas pu être utilisées sur ce banc, en raison de la qualité du signal résultant. Le balayage se fait des fréquences les plus élevées vers les plus faibles. En effet, ces dernières entraînent un frottement en régime limite, qui pourrait endommager l'échantillon. L'application de chaque fréquence est maintenue environ deux minutes (Figure 2-24 a)), l'objectif étant d'obtenir un coefficient de frottement stabilisé pendant environ une minute, pour en extraire une moyenne. Cette dernière est ensuite tracée en fonction de la vitesse moyenne de frottement (Figure 2-24 b)). Sauf besoin spécifique, seule cette dernière figure sera présentée dans la thèse.

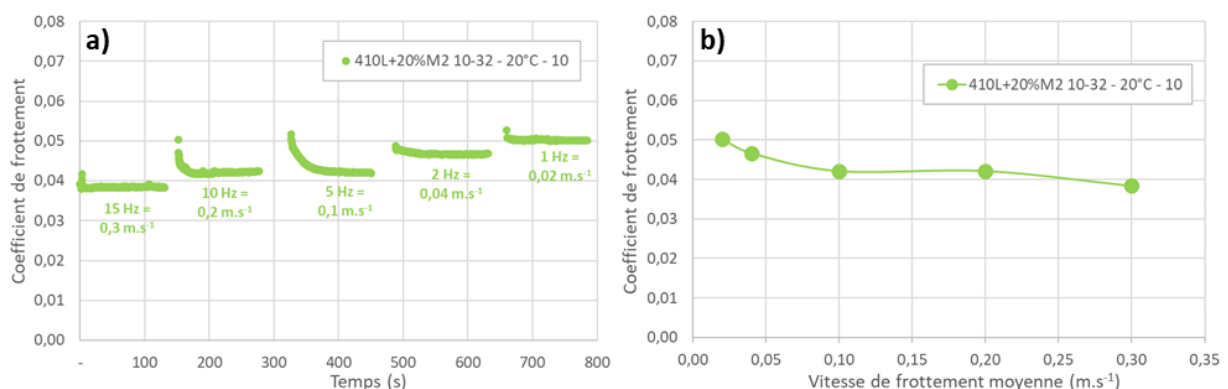


Figure 2-24 : Deuxième étape de l'essai tribologique : a) graphique montrant le détail de la réalisation de l'essai à différentes fréquences et b) graphique présentant la moyenne du coefficient de frottement à chaque vitesse.

2.4.6 L'essai d'évaluation de la cinétique de formation du tribofilm

Comme nous le verrons dans le Chapitre 5, des tribofilms se forment à 100 °C sur certains des revêtements, entraînant une chute du coefficient de frottement. Un essai spécifique a donc été développé pour caractériser la cinétique de formation du tribofilm. Cet essai est donc uniquement réalisé à la

température de 100 °C. Il reprend la majorité des conditions d'essai de la première partie de l'essai tribologique, hormis la fréquence d'oscillation qui est modifiée à 10 Hz, et la durée de l'essai, car celui-ci n'est arrêté qu'après la chute du coefficient de frottement. Un exemple de réalisation de cet essai est présenté en Figure 2-25.

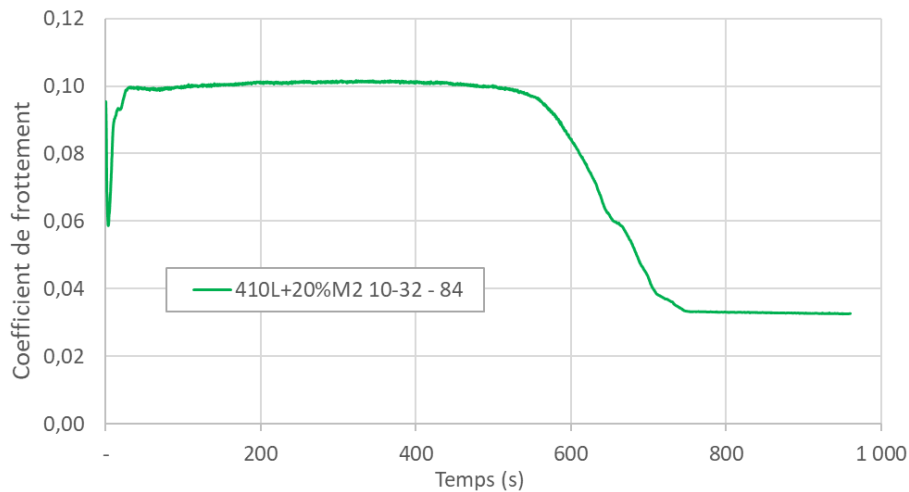


Figure 2-25 : Exemple d'essai tribologique pour évaluer la cinétique de formation du tribofilm.

2.4.7 La procédure de mesure de la résistance électrique du contact

Des essais tribologiques ont été réalisés avec la mesure en continu de la résistance électrique du contact. L'objectif est d'étudier son évolution lors de la formation de tribofilms. Ces essais n'ont pas pu être réalisés sur le tribomètre décrit en partie 2.4.1, car il ne possédait pas les systèmes de mesures adaptés. Ils ont donc été réalisés au CETIM Senlis sur le banc tribologique TE-77. Les conditions de frottement appliquées sont identiques à celles utilisées dans cette thèse.

Pour mesurer la résistance électrique du contact, un circuit résistif de type Lunn-Furey (Figure 2-26) a été utilisé. Le tribomètre doit être conçu pour qu'aucun courant ne puisse passer par le bâti, pour que la plaque et le pion soient isolés électriquement lorsqu'ils ne sont pas en contact. Ils doivent aussi être chacun des conducteurs électriques.

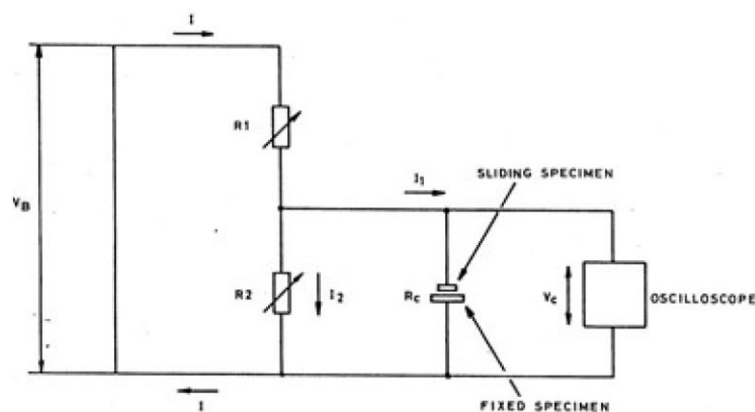


Figure 2-26 : Schéma du circuit électrique, de type Lunn-Furey, utilisé pour la mesure de la résistance électrique du contact, où $R1 = 60 \text{ k}\Omega$ et $R2 = 600 \text{ k}\Omega$.

Un potentiel V_B de 50 mV est appliqué dans le contact entre ces deux échantillons. Lors de la mise en contact des échantillons et de la réalisation de l'essai tribologique, les fluctuations du potentiel V_C sont indicatives du niveau de la résistance de contact. Une valeur proche de 50 mV indique qu'il n'y a aucun contact électrique, alors qu'une valeur proche de 0 mV indique que le courant circule avec peu de

résistance. D'après la documentation du tribomètre, « *cette mesure peut être utilisée pour observer la formation de films chimiques des lubrifiants d'anti-usure et de pressions extrêmes, les séparations hydrodynamiques des surfaces, les endommagements des couches conductrices ou revêtements, ou la formation d'oxydes* ».

2.5 Les graphiques de présentation des résultats

Certains résultats de cette thèse seront mis en forme dans deux types de graphique particuliers, choisis pour la richesse des informations transmises et nécessitant une explication. Le diagramme à moustaches permet de comparer rapidement et efficacement plusieurs distributions statistiques d'une même mesure scalaire. Sur le graphique d'exemple à la Figure 2-27 a), pour chaque classe (ici le type de revêtement), les éléments suivants sont présentés :

- une croix rouge, qui correspond à la moyenne ;
- un rectangle coloré, délimité en bas par le 1^{er} décile et en haut pour le 9^{ème} décile ;
- une barre noire à l'intérieur du rectangle, montrant la médiane ;
- des points noirs, montrant les valeurs minimum et maximum. Quand un point ne coïncide pas avec un trait de la moustache (voir ci-dessous), la mesure en question est considérée comme aberrante, car trop éloignée du reste de la distribution ;
- une barre verticale noire délimitée par deux traits horizontaux, appelée moustache d'où le nom du type de graphique, présentant les valeurs minimum et maximum, en dehors des points aberrants.

Le diagramme de dispersion, exemplifié en Figure 2-27 b), permet la représentation du même type des données que le graphique à moustaches. Il est semblable à un histogramme mais il ne comporte pas le regroupement des mesures en classes. Il est constitué par un nuage de points, chacun correspondant à une mesure. L'ordonnée de chaque point est donnée par la valeur de mesure ; lorsque deux points ont une même valeur, les points sont placés côte-à-côte, donc plus le nuage est large et plus la valeur a été mesurée de nombreuses fois. De plus, la moyenne et la médiane de la distribution sont montrées par, respectivement, une croix rouge et une barre rouge.

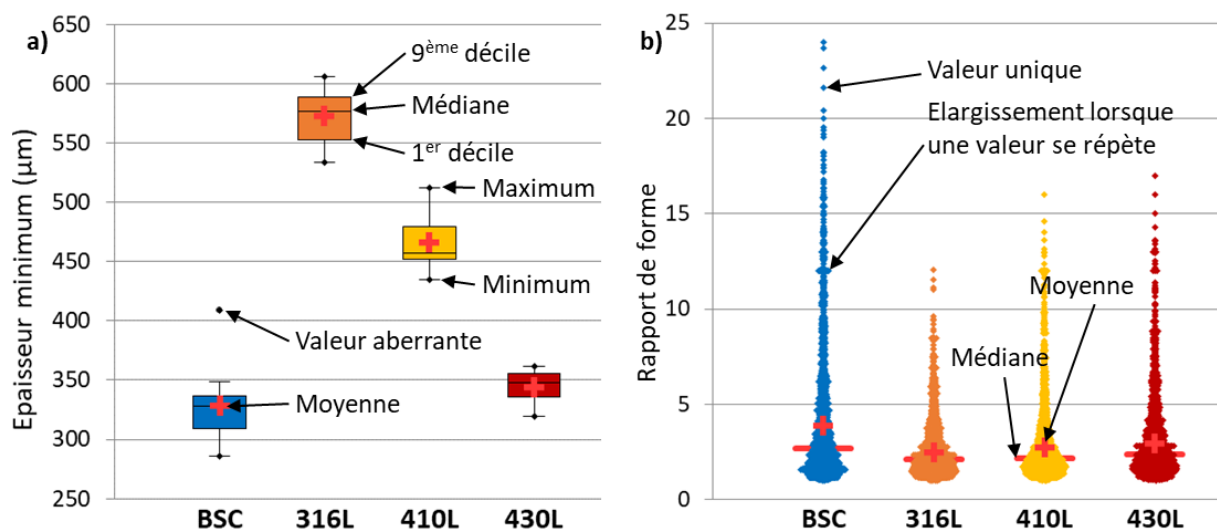


Figure 2-27 : Exemples de a) diagramme à moustaches et b) diagramme de dispersion.

Chapitre 3 La réalisation des revêtements *cold spray*

Sommaire

Chapitre 3	La réalisation des revêtements <i>cold spray</i>.....	107
3.1	Les revêtements <i>cold spray</i> en acier mono-composant.....	109
3.1.1	L'analyse des poudres d'acier.....	109
3.1.1.1	La composition chimique des poudres.....	109
3.1.1.2	La morphologie et la granulométrie des poudres.....	110
3.1.1.3	La coulabilité des poudres.....	112
3.1.1.4	La microstructure des poudres.....	112
3.1.1.5	La dureté des poudres.....	113
3.1.2	L'influence du matériau d'apport sur la réalisation et les propriétés des dépôts en acier.....	114
3.1.2.1	La vitesse de projection des particules.....	114
3.1.2.2	La déformation des particules à l'impact.....	115
3.1.2.3	La réalisation des dépôts.....	117
3.1.2.4	Les propriétés des dépôts.....	119
3.1.3	L'influence de la granulométrie des poudres sur la réalisation et les propriétés des dépôts en acier.....	121
3.1.3.1	La vitesse de projection des particules.....	122
3.1.3.2	Le débit de poudre.....	122
3.1.3.3	La réalisation des dépôts.....	124
3.1.3.4	Les propriétés des dépôts.....	125
3.1.4	Synthèse et conclusions.....	126
3.2	Les revêtements <i>cold spray</i> composites à base d'acier.....	127
3.2.1	L'analyse des poudres de renfort.....	127
3.2.1.1	La composition chimique des poudres.....	127
3.2.1.2	La morphologie et la granulométrie des poudres.....	127
3.2.1.3	La densité réelle des poudres pour la réalisation de mélange.....	129
3.2.1.4	La microstructure des poudres.....	129
3.2.1.5	La dureté des poudres.....	131
3.2.2	Les revêtements composites avec renforts métalliques, le cas du 410L+20%M2.....	131
3.2.2.1	La réalisation du dépôt composite.....	131
3.2.2.2	La microstructure du dépôt composite.....	133
3.2.2.3	Les propriétés mécaniques locales et globales du dépôt composite.....	134
3.2.3	L'influence du type de renforts, de leur proportion et granulométrie sur la réalisation et les propriétés des revêtements composites.....	136
3.2.3.1	La réalisation des dépôts composites.....	136
3.2.3.2	La microstructure des dépôts composites.....	139
3.2.3.3	Les propriétés mécaniques locales et globales des dépôts composites.....	140

3.2.3.4 La cohésion des dépôts composites.....	142
3.2.4 Synthèse et conclusions	146

Dans la partie 1.2.5, nous avons défini la stratégie du choix des matériaux qui seront utilisés dans cette thèse. Il y aura donc deux types de revêtements, ceux en acier mono-composant utilisant des poudres suffisamment ductiles, et les composites dont la matrice est faite de ces mêmes aciers ductiles renforcés par d'autres aciers plus durs. Cette partie vise d'abord à caractériser les différentes poudres qui seront utilisées, au niveau composition chimique, taille, morphologie, microstructure et propriétés mécaniques. Puis nous étudierons la capacité du procédé *cold spray* et de sa buse courte à mettre en œuvre des revêtements avec ces poudres. Finalement, les propriétés mécaniques et microstructurales des dépôts, qu'ils soient en acier mono-composant ou composites, seront caractérisés pour mieux interpréter ultérieurement la finition de surface (Chapitre 4) et le comportement tribologique auxquels ils conduisent (Chapitre 5).

3.1 Les revêtements *cold spray* en acier mono-composant

Dans un premier temps, ce chapitre s'intéresse aux dépôts en acier mono-composant, aux poudres servant à les mettre en œuvre ainsi qu'à la construction des dépôts et leurs propriétés.

3.1.1 L'analyse des poudres d'acier

Trois alliages de fer sont utilisés pour réaliser les revêtements en acier mono-composant : le 316L, le 410L et le 430L. Puis trois granulométries seront également projetées pour évaluer l'influence de ce paramètre.

3.1.1.1 La composition chimique des poudres

Le 316L a été choisi car il a été largement étudié dans la littérature, et y compris pour des projections avec la buse courte permettant de réaliser des revêtements dans des cylindres [Aubanel et al., 2019; Lefeuvre, 2018; Meeß et al., 2022]. Ces différentes publications ont permis de démontrer sa bonne projetabilité. De par sa composition, cet acier inoxydable est austénitique. Meeß *et al.* ont montré que les propriétés en frottement de ce matériau sont assez faibles comparées à celles d'autres aciers [Meeß et al., 2022]. Pour cette raison, deux aciers ferritiques sont également étudiés. Il s'agit du 410L et du 430L, qui diffèrent principalement par le taux de chrome (Tableau 3-1). Comparé au 316L, ces deux aciers ne contiennent pas de nickel, ni de molybdène. L'alliage 410L est employé dans trois granulométries dont nous discuterons ultérieurement. Ces poudres ont une faible teneur en carbone, ce qui assure une bonne déformabilité lors de la projection *cold spray*. Elles contiennent également un peu de manganèse et de silicium, ainsi que des traces de phosphore et de soufre.

		%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%Si	%P	%S
316L 10-32µm	Mini	0	16,0	10,0	2,0	0	0	0	0
	Mesuré	0,013	16,8	10,7	2,3	1,20	0,64	0,030	0,013
	Maxi	0,03	18,0	14,0	3,0	2,0	1,0	0,04	0,03
410L 10-32µm	Mini	0	11,5			0	0	0	0
	Mesuré	0,011	12,4			0,80	0,80	0,012	0,005
	Maxi	0,03	13,5			1,0	1,0	0,04	0,03
430L 10-32µm	Mini	0	16,0			0	0	0	0
	Mesuré	0,010	16,2			0,75	0,72	0,010	0,006
	Maxi	0,03	18,0			1,0	1,0	0,04	0,03
410L 5-25µm	Mini	0	11,5			0	0	0	0
	Mesuré	0,009	12,8			0,56	0,48	0,007	0,005
	Maxi	0,03	13,5			1,0	1,0	0,04	0,03
410L 15-38µm	Mini	0	11,5			0	0	0	0
	Mesuré	0,016	12,9			0,60	0,62	0,014	0,006
	Maxi	0,03	13,5			1,0	1,0	0,04	0,03

Tableau 3-1 : Composition chimique des poudres d'acier 316L, 410L et 430L, dans ses trois granulométries pour le 410L. Les teneurs indiquées en %massique ont été mesurées par le fournisseur des poudres (Sandvik Osprey Ltd) par ICP-OES pour les éléments Cr, Ni, Mo, Mn, Si et P, et par analyseur carbone pour les éléments C et S. Les valeurs minimum et maximum de la spécification sont également présentées.

3.1.1.2 La morphologie et la granulométrie des poudres

Les poudres de 316L, 410L et 430L ont été atomisées à l'azote par le fournisseur Sandvik Osprey Ltd, et tamisées pour obtenir une granulométrie identique (10-32 μm), ce qui établit un état initial de référence morphologique comparatif. Comme le montre la Figure 3-1, les trois poudres sont quasiment sphériques. Certaines particules présentent également des satellites (particules fines accrochées à une particule plus grosse). Sur les images MEB, ces poudres ont des morphologies très similaires.

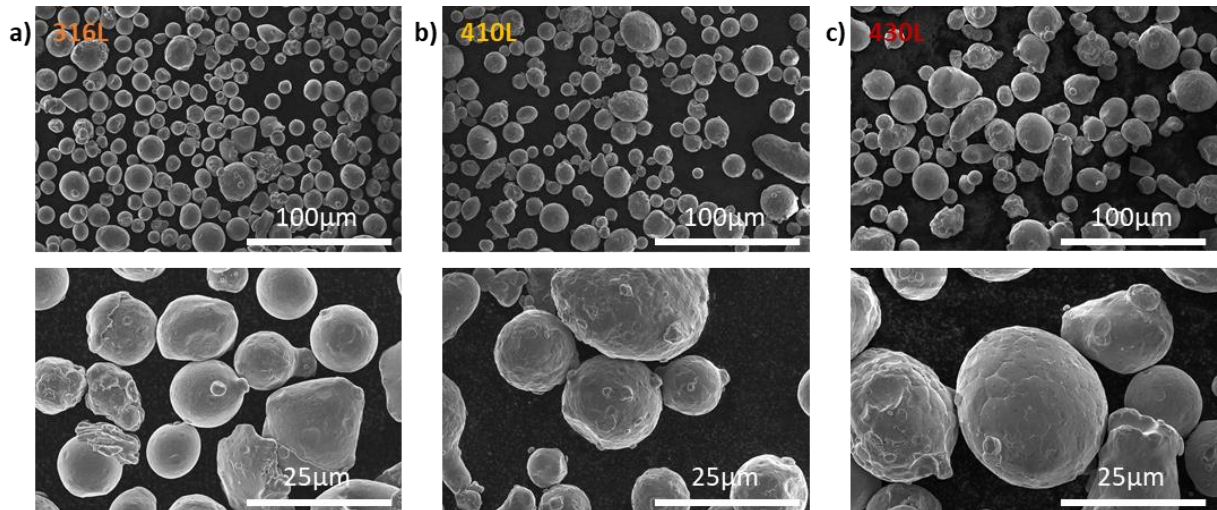


Figure 3-1 : Observations MEB en électrons secondaires des poudres d'acier. Sur chaque ligne, de haut en bas, les grossissements $\times 500$ et $\times 2000$. Sur chaque colonne un matériau : a) 316L, b) 410L, et c) 430L

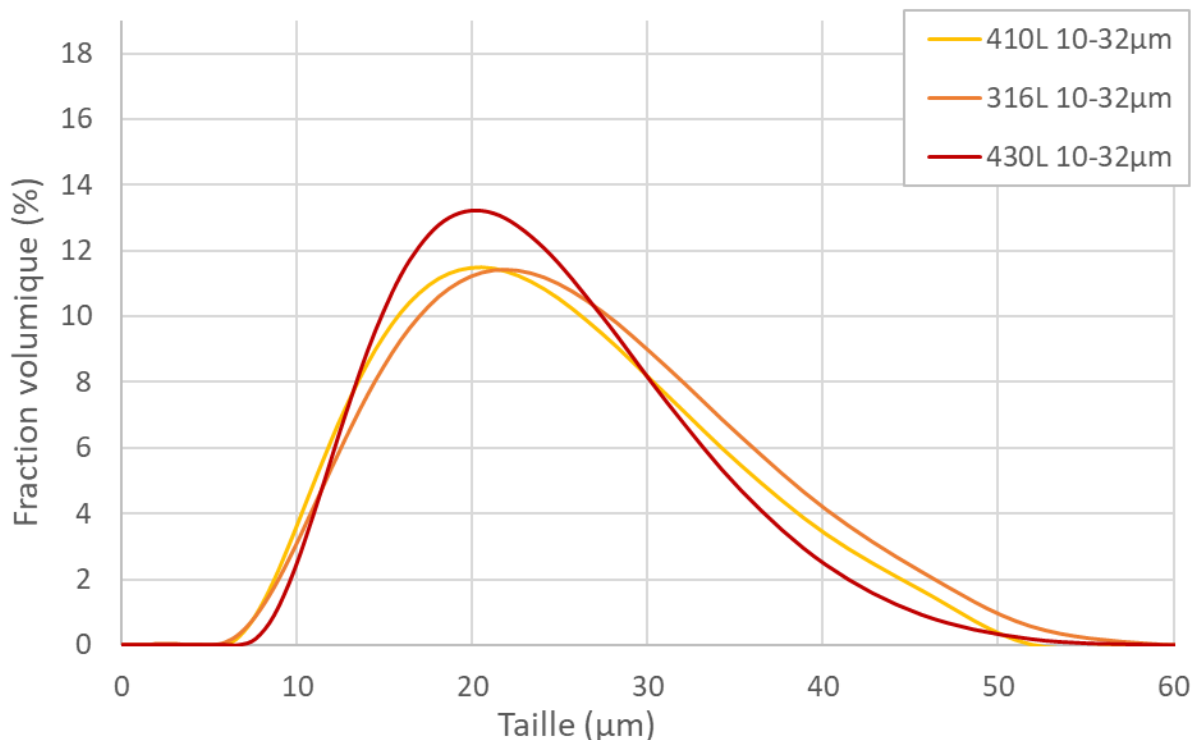


Figure 3-2 : Distributions des tailles des particules pour les trois poudres d'acier 316L, 410L et 430L, toutes de granulométrie nominale 10-32 μm .

La Figure 3-2 et le Tableau 3-2 exposent les distributions granulométriques des poudres de 316L, de 410L et de 430L, dont la méthode de mesure est explicitée en 2.2.6.1. On voit que celles-ci sont très proches. Leur taille médiane est respectivement de 22,3 μm , 21,2 μm et 21,4 μm . Les valeurs des

premiers et neuvièmes déciles sont également similaires. La mention « 10-32 μm » (dénomination fournisseur) sera utilisée pour faire référence à ces poudres.

L'alliage 410L est employé dans deux autres granulométries, appelées « 5-25 μm » et « 15-38 μm », visibles en Figure 3-3, qui ont également été atomisées à l'azote par Sandvik Osprey Ltd. Leur distribution granulométrique est présentée sur la Figure 3-4 et le Tableau 3-2. Ces trois poudres de 410L ont des tailles relativement différentes : pour la 5-25 μm , la 10-32 μm et la 15-38 μm , les D50 sont respectivement de 12,2 μm , 21,2 μm et 30,1 μm . De plus, la granulométrie 5-25 μm contient 2,7% de particules de tailles inférieures à 5 μm , ce qui pourrait nuire à sa coulabilité. Cette caractéristique est analysée dans la partie suivante.

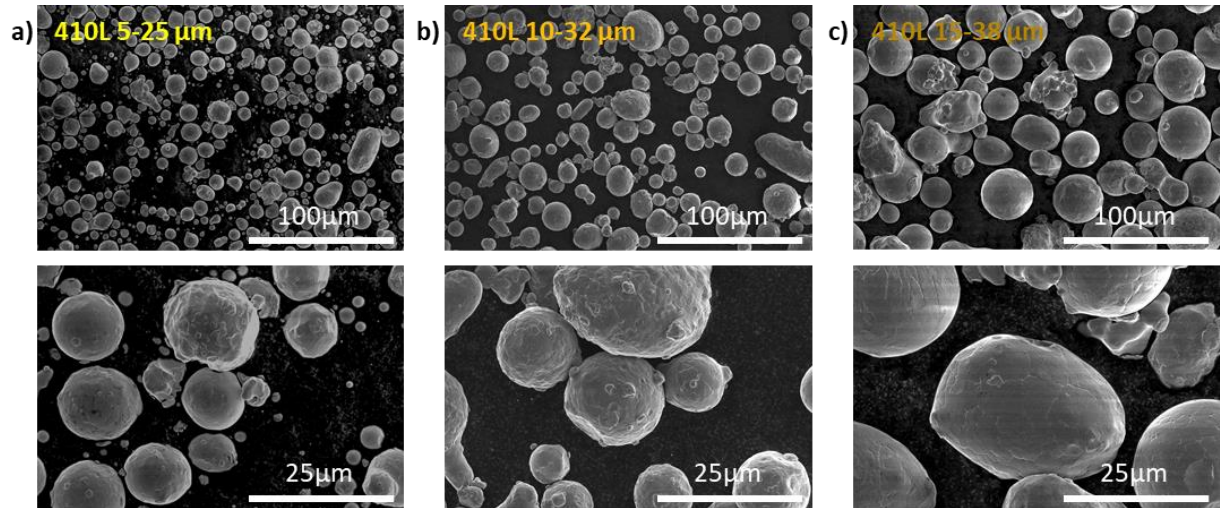


Figure 3-3 : Observations MEB en électrons secondaires des poudres d'acier 410L. Sur chaque ligne, de haut en bas, les grossissements $\times 500$ et $\times 2000$. Sur chaque colonne une granulométrie : a) 5-25 μm , b) 10-32 μm , et c) 15-38 μm .

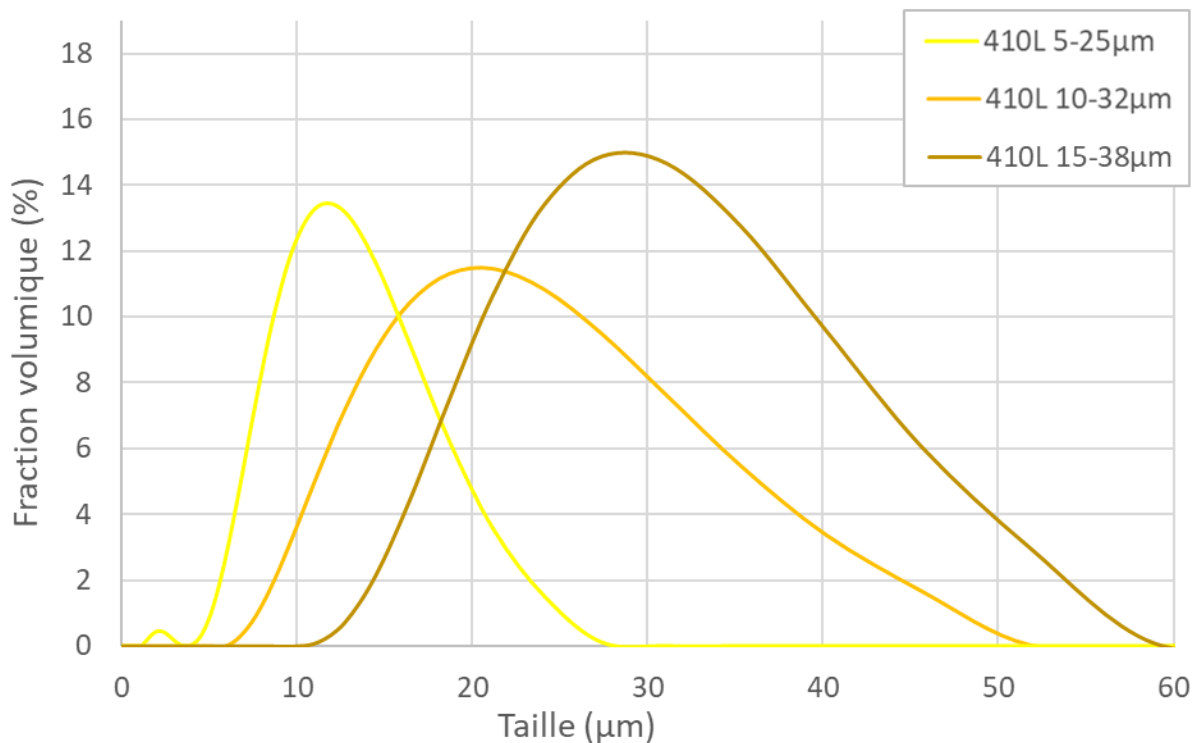


Figure 3-4 : Distributions des tailles des particules pour les poudres d'acier 410L, de granulométries 2-25 μm , 10-32 μm et 15-38 μm .

	D10 (premier décile)	D50 (médiane)	D90 (neuvième décile)	Taux de particules fines (<5 µm)
316L 10-32µm	12,5 µm	22,3 µm	37,7 µm	0,2 %
410L 10-32µm	12,1 µm	21,2 µm	35,8 µm	0,0 %
430L 10-32µm	13,2 µm	21,4 µm	34,3 µm	0,0 %
410L 5-25µm	7,4 µm	12,2 µm	19,2 µm	2,7%
410L 15-38µm	19,5 µm	30,1 µm	45,1 µm	0,0 %

Tableau 3-2 : Caractéristiques des distributions granulométriques des différentes poudres d'acier : le premier décile D10, la médiane D50, le neuvième décile D90 et le taux de particules fines (< 5 µm).

3.1.1.3 La coulabilité des poudres

La coulabilité d'une poudre est classiquement mesurée avec la méthode de Hall [Brika et al., 2020]. Cette méthode consiste à mesurer le temps nécessaire à une poudre pour s'écouler dans un entonnoir de géométrie contrôlée. Dans notre cas, cette méthode n'a pas permis de caractériser les poudres de granulométries 5-25 µm et 10-32 µm, car celles-ci ne sont pas écoulées dans l'entonnoir. Une autre méthode a donc été utilisée. Il s'agit de la mesure de densité versée et tapée qui est explicitée en 2.2.6.3. Les mesures sur les trois granulométries de poudres d'acier 410L sont rapportées dans le Tableau 3-3. Cette méthode utilise la mesure de la densité réelle du 410L qui sera détaillé en partie 3.2.1.3.

	Densité réelle	Densité apparente		Densité relative		Porosité du lit de poudre		Indice de Carr (%)	Aptitude à l'écoulement
		Versée	Tapée	Versée	Tapée	Versée	Tapée		
410L 5-25µm	7,62	3,51	4,17	0,46	0,55	0,54	0,45	15,8	Assez bonne
410L 10-32µm		3,92	4,39	0,51	0,58	0,49	0,42	10,6	Bonne
410L 15-38µm		3,92	4,35	0,51	0,57	0,49	0,43	9,8	Excellente

Tableau 3-3 : Aptitude à l'écoulement de poudres d'acier 410L de différentes granulométries, mesurée par la méthode de la densité versée et tapée.

Les résultats montrent que plus la granulométrie est fine, plus l'écoulement de la poudre est difficile, ce phénomène étant bien connu dans la littérature. La poudre de granulométrie 15-38 µm a une excellente coulabilité. Les poudres ont été manipulées expérimentalement à de nombreuses reprises, lors de leur caractérisation et de leur projection *cold spray*. Lors de ces manipulations, des constatations qualitatives ont été faites. La poudre 15-38 µm est toujours restée parfaitement fluide. A l'inverse, la poudre de granulométrie 5-25 µm a une tendance à former des agglomérats ou agrégats, ce qui explique son indice de Carr plus important. La poudre 10-32 µm a expérimentalement une coulabilité intermédiaire, avec la formation de quelques agglomérats, mais n'altérant pas réellement son écoulement. Ces observations sont confirmées par les mesures du Tableau 3-3. L'incidence de la coulabilité des poudres dans le procédé *cold spray* est approfondie en partie 3.1.3.2.

3.1.1.4 La microstructure des poudres

La composition chimique des poudres d'acier 316L, 410L et 430L est différente, comme nous l'avons vu dans le Tableau 3-1. Les phases et les microstructures formées ont été analysées par EBSD pour

étudier l'influence de la composition chimique sur ces caractéristiques. Les résultats des analyses EBSD sont montrés en Figure 3-5 et la méthode est décrite en partie 2.2.6.4.

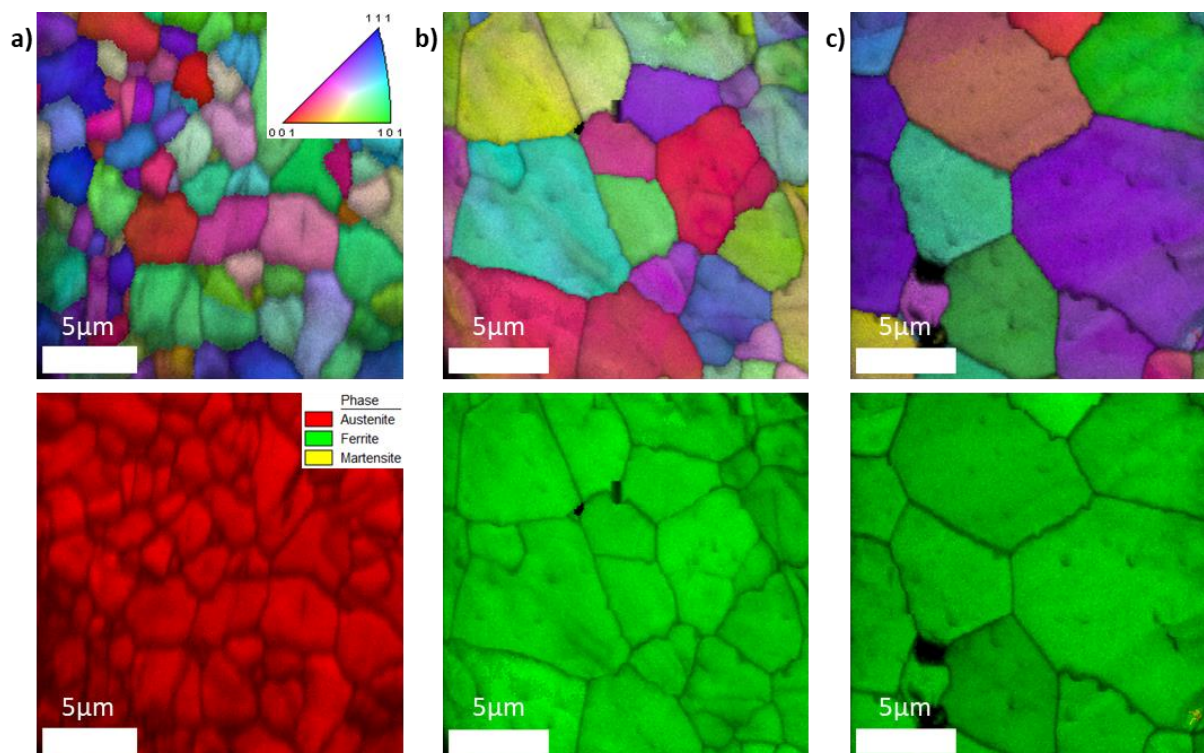


Figure 3-5 : Analyse EBSD des trois poudres d'acier, avec sur la ligne supérieure la figure de pôle inversée et sur l'inférieure les phases en présence, et pour chaque colonne une poudre : a) 316L, b) 410L et c) 430L. Les clichés superposés avec l'indice de qualité.

Les figures de pôle montrent que les trois poudres n'ont pas de texture cristallographique. La poudre 316L possède une structure totalement austénitique et une microstructure à grains dont la taille est inférieure à 5 µm. Les poudres 410L et 430L sont relativement similaires. Elles possèdent une structure 100% ferritique et des grains plus gros que ceux du 316L. La structure cristalline de l'austénite est cubique faces centrées et celle de la ferrite est cubique centrée. Seule une particule a été analysée pour chaque poudre, et sur une surface relativement faible. Pour tirer des conclusions plus générales, il serait nécessaire d'analyser un plus grand nombre de particules pour chaque alliage. Ceci permettrait également d'évaluer l'homogénéité du lot de poudre.

3.1.1.5 La dureté des poudres

Les propriétés mécaniques des poudres ont une influence sur leur capacité à se déposer par le procédé *cold spray*, comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.1. La dureté des poudres a donc été mesurée, en enrobant et polissant les particules avant de les indenter (voir 2.2.4.1), et a été reportée sur la Figure 3-6 a). On observe que les duretés des trois poudres sont très proches de ce point de vue. La poudre 410L présente néanmoins les propriétés mécaniques les plus faibles, et le 430L les plus fortes. Le 316L a des valeurs de dureté intermédiaires. Il est important de noter que la dureté ne résume pas l'ensemble des propriétés mécaniques des poudres, et qu'elle ne permet pas d'expliquer complètement la capacité d'un matériau à se déposer en *cold spray*.

La poudre 410L ayant été utilisée dans différentes granulométries, les variations de tailles sont importantes. Le lien entre taille des particules et dureté a donc été étudiée. La Figure 3-6 b) présente la corrélation entre la surface apparente de la particule indentée et sa dureté. Elle ne montre aucune proportionnalité entre ces deux facteurs. Il est donc probable que la dureté d'une poudre de 410L ne

soit pas influencée par sa granulométrie. Cependant la surface apparente d'une particule ne garantit pas sa taille, car elle dépend de la localisation du plan de coupe. Toutefois, une particule avec une surface apparente importante a plus de probabilités d'être de grande taille, et inversement pour une petite surface apparente. Seulement 13 indentations ont été réalisées pour cette étude de corrélation ; les conclusions doivent donc être considérées avec précaution.

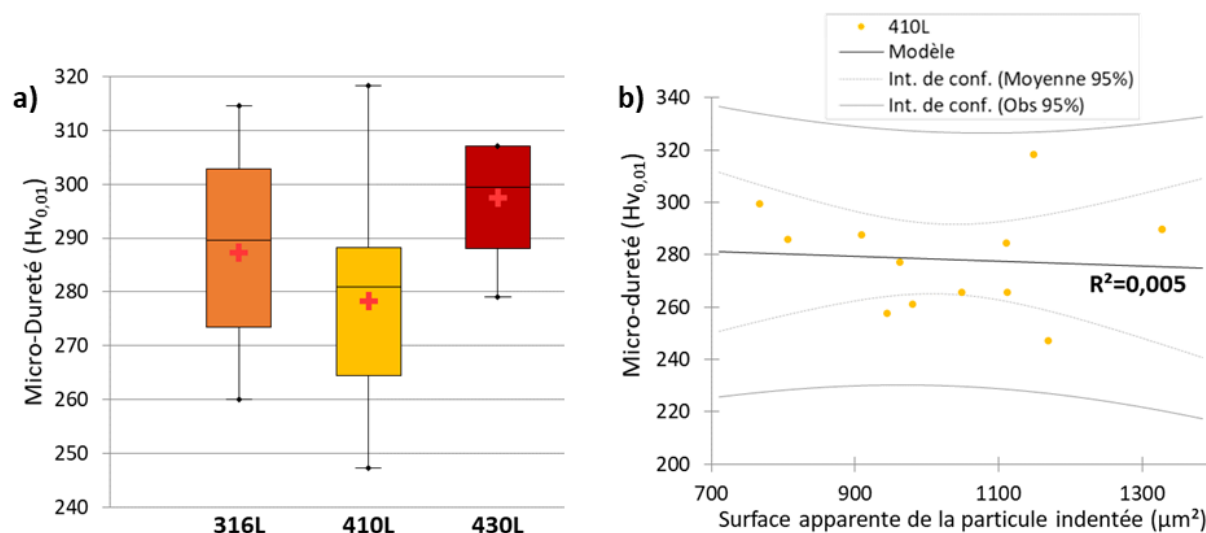


Figure 3-6 : a) Diagramme à moustaches des micro-duretés $Hv_{0,01}$ des poudres d'acier 316L, 410L et 430L. b) Corrélation entre la surface apparente de la particule de 410L indentée et sa dureté. Le principe du diagramme à moustaches est expliqué en partie 2.5.

3.1.2 L'influence du matériau d'apport sur la réalisation et les propriétés des dépôts en acier

Les poudres étudiées précédemment sont utilisées pour réaliser des dépôts grâce au procédé *cold spray* muni de sa buse courte. La température et la pression du gaz en amont de la buse sont respectivement de 900 °C et 5 MPa, et la vitesse du poudrier de 8 tours.min⁻¹. La vitesse du robot est adaptée pour chaque échantillon afin d'obtenir des épaisseurs de revêtements similaires. La vitesse des particules et leur déformation à l'impact sont étudiées pour les différents matériaux, puis la construction des dépôts et leurs propriétés sont analysées. Les revêtements *cold spray* sont comparés, quand cela est possible, au revêtement BSC utilisé actuellement en production chez Renault. Tous les revêtements sont réalisés sur des substrats en aluminium 6060 laminé, dont la largeur, la longueur et la hauteur sont respectivement de 40, 65 et 10 mm. La surface de ces substrats est polie jusqu'au papier SiC1200 avant projection.

3.1.2.1 La vitesse de projection des particules

Les vitesses de projection des particules ont été mesurées 5 mm après la sortie de la buse, et sans substrat, comme abordé en partie 2.1.5. La Figure 3-7 montre les distributions de vitesses de projection des aciers 316L, 410L et 430L, de granulométrie 10-32 μm , dont les moyennes sont respectivement de 729, 716 et 719 m.s⁻¹. Ces valeurs sont donc très proches, ce qui montre que les légères différences de densité, résultant des variations de compositions chimiques, ont peu d'impact sur les vitesses de projection. La dispersion des distributions des vitesses est également comparable pour les trois poudres. Ces vitesses ont été mesurées pour les conditions de projection suivantes : température de 900 °C, pression de 6 MPa, et vitesse du poudrier de 4 tours.min⁻¹. Ces conditions sont supérieures à celles utilisées pour la réalisation des dépôts. Les vitesses de projection seront donc légèrement plus faibles pour lors de la construction des revêtements, mais l'analyse comparative entre les matériaux reste valable pour ces conditions différentes.

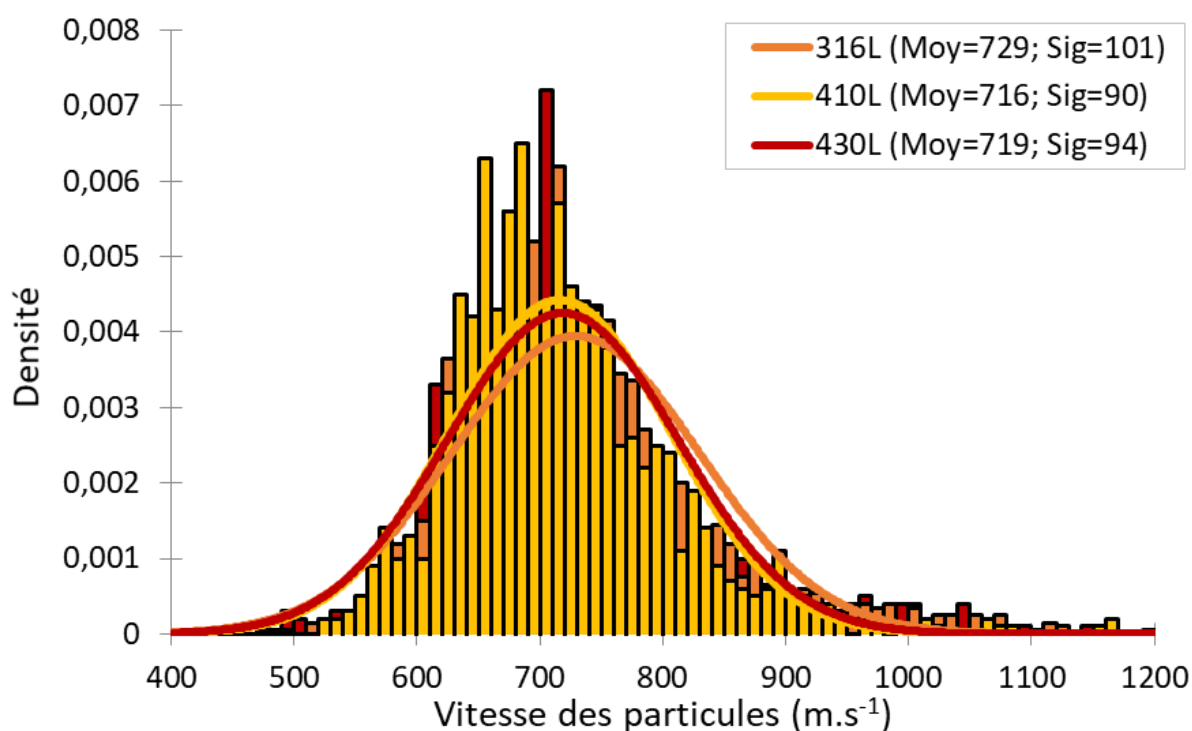


Figure 3-7 : Distribution des vitesses des particules d'acier 316L, 410L et 430L de granulométrie 10-32 μm , pour les paramètres de projection suivants : température de 900 °C, pression de 6 MPa, et vitesse du poudrier de 4 tours.min⁻¹.

3.1.2.2 La déformation des particules à l'impact

Sur les clichés MEB, on observe que les particules de 316L (Figure 3-8 a)) ont subi une forte déformation à l'impact. On voit également que le phénomène de « jetting » en périphérie des petites particules écrasées a eu lieu. Ce phénomène avait été mis en évidence sur la Figure 1-18. Le taux de déformation a été calculé selon la méthode présentée en 2.2.2.2. Pour le 316L, il est en moyenne de 74% (Figure 3-8 d)). Pour ce matériau, il y a eu peu de rebonds en raison de la bonne adhésion des particules, contrairement aux particules de 410L et de 430L. Ces dernières ont un comportement relativement similaire. Leur taux de déformation moyen est respectivement de 51% et 50%. Sur la Figure 3-8 b) et c), on observe que les particules se sont déformées, mais probablement pas suffisamment pour créer une forte adhésion. Dans les zones où les particules ont rebondi, l'impact laissé est assez peu marqué, notamment si on le compare aux impacts sur un substrat en aluminium [Aubanel et al., 2019]. Il est probable que, pour ces matériaux, la vitesse de projection d'environ 720 m.s⁻¹ soit proche de la vitesse critique, et que des vitesses supérieures permettraient d'améliorer le taux de déformation à l'impact. La taille des particules pouvant influencer la vitesse de projection, l'effet de la granulométrie de la poudre 410L sera étudié en partie 3.1.3.

La Figure 3-9 illustre une étude de corrélation qui a pour but de mettre en évidence un éventuel lien entre le diamètre des particules écrasées et leur taux de déformation. Pour les trois matériaux, on ne distingue aucun lien clair entre ces deux facteurs. Cependant, plus une particule est écrasée et plus son diamètre après écrasement va augmenter comparativement à son diamètre initial. Il est donc possible qu'un certain biais nuise à cette corrélation.

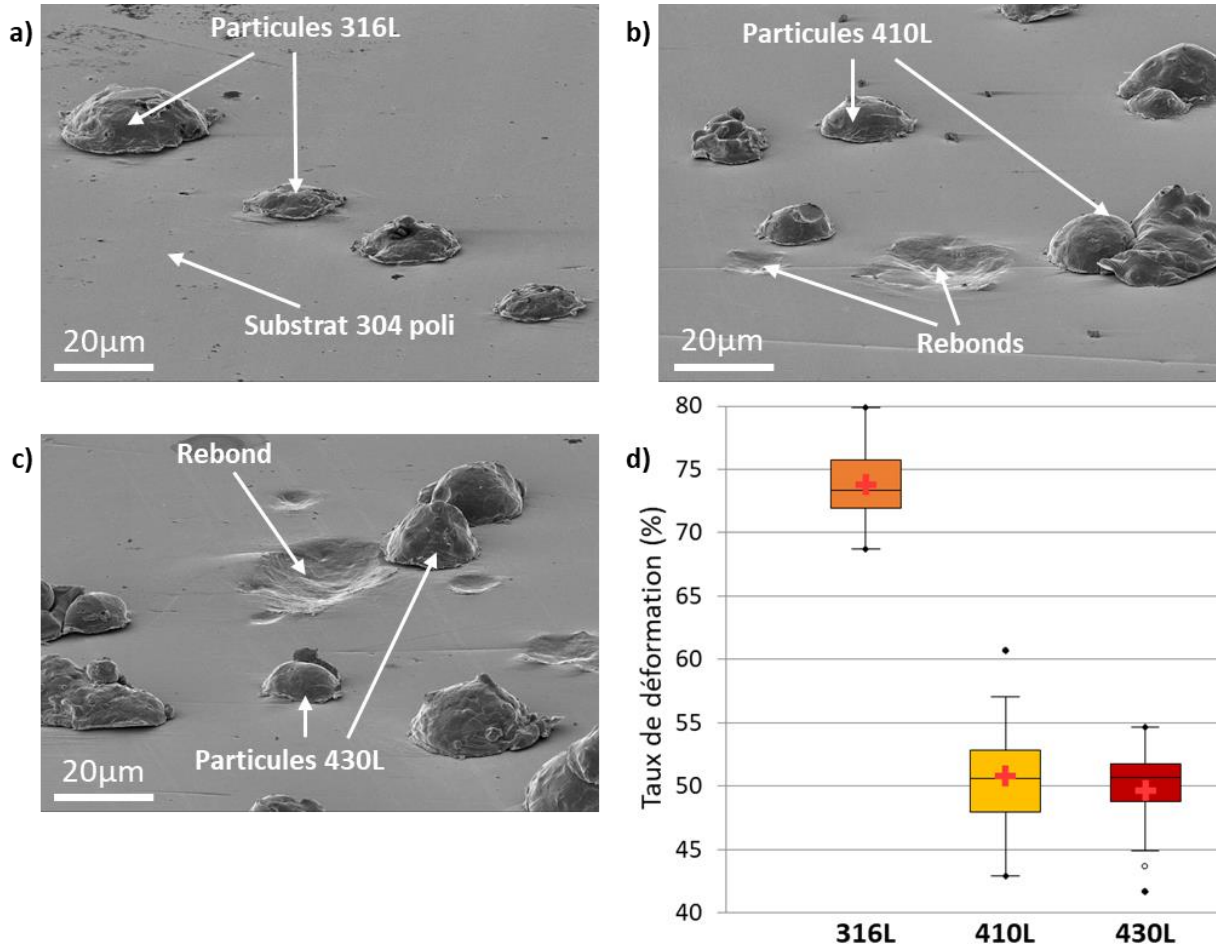


Figure 3-8 : Projection de particules individuelles sur un substrat en acier 304 poli, pour évaluer leur taux de déformation à l'impact. Clichés MEB en électrons secondaires inclinés à 70° des poudres a) 316L, b) 410L et c) 430L. d) Synthèse des taux de déformation des trois types de poudres. Les paramètres de projection utilisés sont : température de 900 °C, pression de 6 MPa, et vitesse du poudrier de 0,4 tours.min⁻¹.

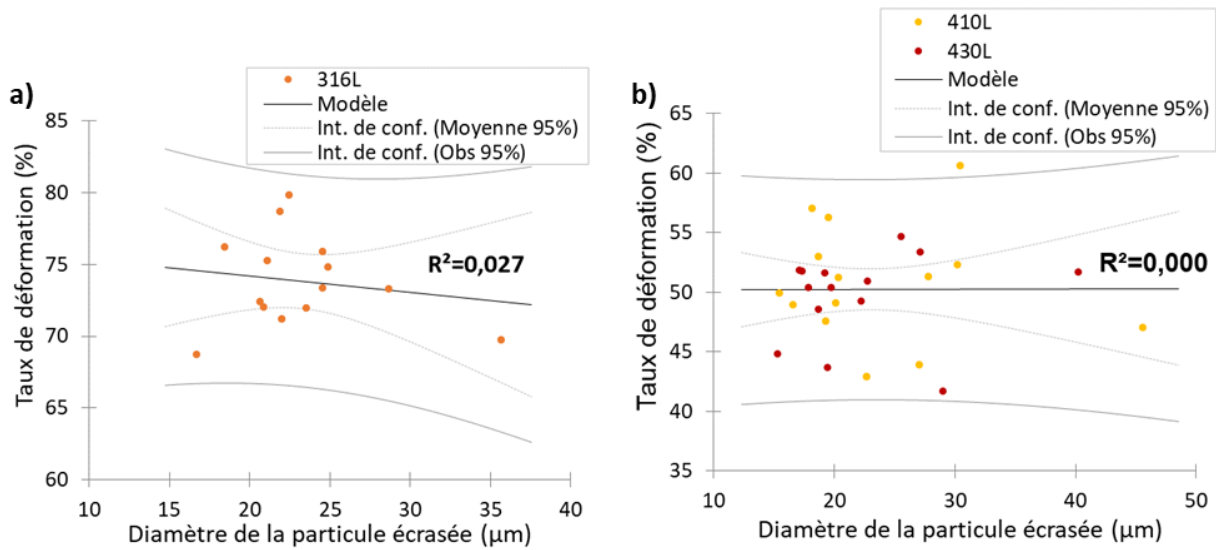


Figure 3-9 : Etude de corrélation entre le diamètre de la particule écrasée et son taux de déformation pour les matériaux a) 316L, b) 410L et 430L.

Cette partie sur la mesure de la déformation des particules à l'impact, résumé en Figure 3-8 d), nous permet de confirmer que les seuls paramètres de dureté des particules et de vitesses de projection ne suffisent pas à expliquer le comportement dynamique des matériaux lors de leur déformation à haute vitesse. Si c'était le cas, le 316L aurait dû avoir un comportement similaire aux deux autres aciers. Une hypothèse pour expliquer les résultats obtenus est que la structure cristalline de l'acier joue un rôle dans la déformation à l'impact. Les structures cubique faces centrées et cubique centré ont des systèmes de glissement (plans et directions) propres et donc des taux de déformation plastique différents [Lemaitre & Chaboche, 2020]. Gaertner *et al.* ont montré, lors de la projection *cold spray* de poudres de bronze manganèse, qu'une structure cubique faces centrées permet une meilleure déformation à l'impact, qu'une structure cubique centrée [Gaertner et al., 2019].

3.1.2.3 La réalisation des dépôts

L'empilement successif des particules déformées permet de construire le revêtement. Les dépôts mis en œuvre par *cold spray* à partir des poudres 316L, 410L et 430L, sont exposés respectivement en Figure 3-10 b), c) et d). Ils sont comparés au revêtement BSC, aujourd'hui utilisé pour produire les blocs-moteur chez Renault. Cette figure révèle des microstructures assez différentes pour chacun des dépôts : elle sera analysée plus en détails dans la partie suivante. Elle met aussi en évidence les variations d'épaisseur d'un dépôt à l'autre. L'épaisseur de revêtement dépend de trois paramètres : le rendement de projection, le temps de projection sur l'échantillon et le débit de poudre. Ce dernier paramètre a été fixé pour chacune des poudres.

Le rendement de projection est un indicateur montrant la capacité à former un dépôt efficacement. Il correspond à la quantité de matière ayant adhéré au substrat sur la quantité de matière projetée. Il est exposé en Figure 3-11 a). Le 316L a un rendement de projection deux fois supérieur aux aciers ferritiques. Il est de 64% en moyenne pour le 316L, contre 31% pour le 410L et 33% pour le 430L, la moyenne étant réalisée sur au moins cinq échantillons. Cela s'explique par la plus grande déformation des particules de 316L lors de l'impact, et donc leur adhésion accrue. Pour information, le revêtement BSC, réalisé par procédé arc-fil, a un rendement d'environ 75%.

L'épaisseur minimale, correspondant à la distance entre le substrat et le bas de la rugosité, est mesurée par analyse d'image avec le logiciel ImageJ. Seule l'épaisseur minimale est évaluée car elle correspond à l'épaisseur de matière résiduelle, une fois que toute la rugosité a été éliminée par usinage et rodage. Elle est différente pour chacun des revêtements (Figure 3-11 b)). Ceci est dû à une compensation insuffisante des différences de rendement via l'adaptation de la vitesse robot. Ces vitesses ont respectivement de 270, 202 et 250 m.s⁻¹ pour le 316L, le 410L et le 430L. Les différences d'épaisseur n'ont néanmoins pas d'incidence sur le reste de l'étude, même si elles doivent être notées. Le revêtement BSC a intentionnellement été réalisé fin pour permettre une bonne adhérence. Ce type de revêtement présente une adhésion bien inférieure aux revêtements *cold spray*. Pour cette raison, il nécessite une préparation de surface qui peut être réalisée de différentes manières [Bordes & Darut, 2014]. Dans cette thèse, elle a été réalisée par sablage, ce qui ne garantit pas une forte accroche. L'épaisseur du dépôt a ainsi été limitée, car une épaisseur plus épaisse aurait pu engendrer la délamination du revêtement, en raison de contraintes internes plus élevées.

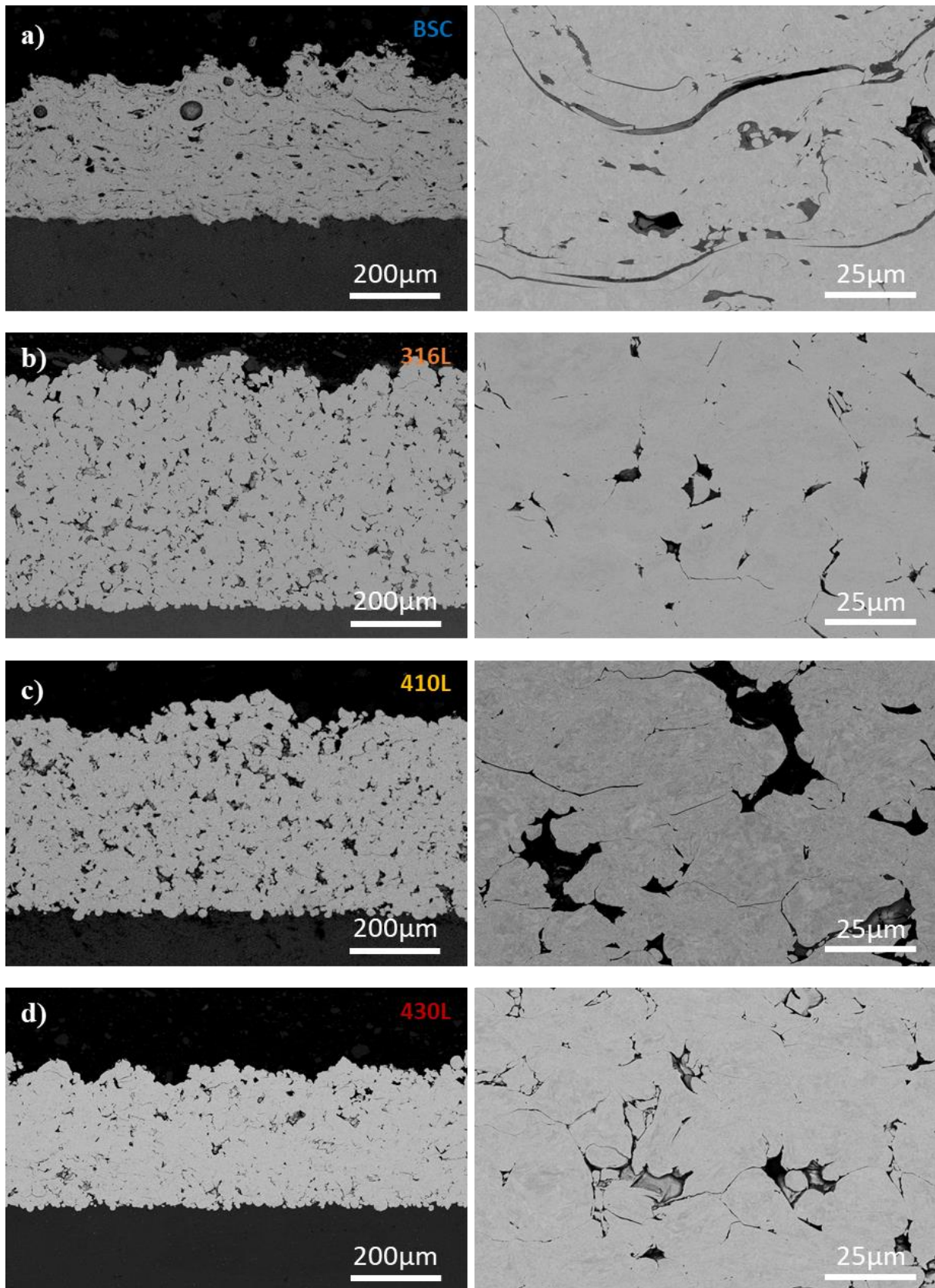


Figure 3-10 : Observations MEB en électrons rétrodiffusés des revêtements en coupe : a) BSC, b) 316L, c) 410L, et d) 430L. A gauche, images au grossissement x125 et, à droite, au x1000.

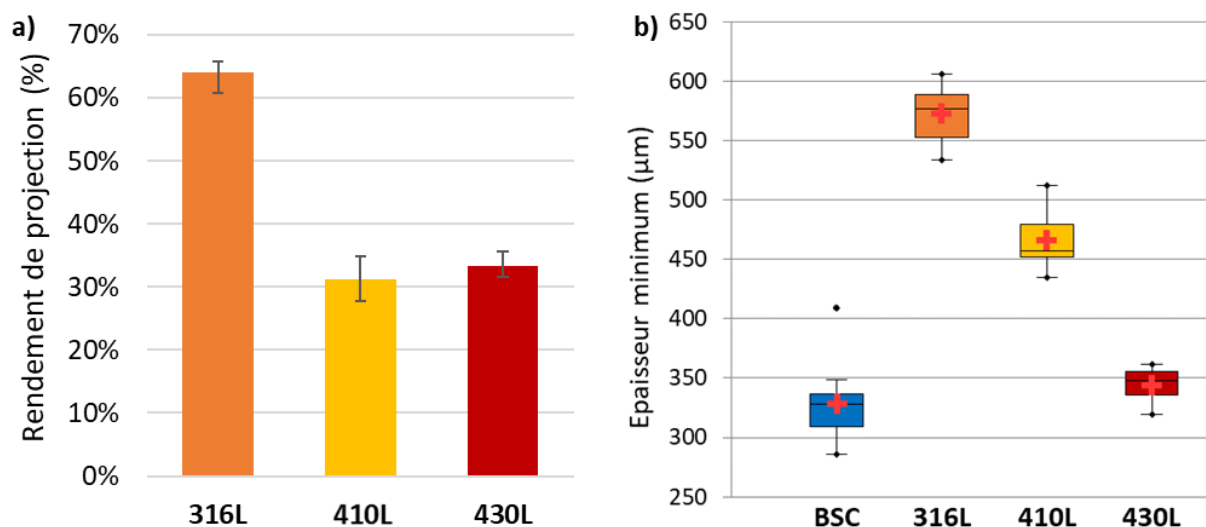


Figure 3-11 : a) Rendement de projection pour les trois poudres d'acier, la barre d'erreur correspondant aux valeurs minimale et maximale, et b) épaisseur minimum de revêtement. Les paramètres de projection *cold spray* sont les suivants : température de 900 °C, pression de 5 MPa, et vitesse du poudrier de 8 tours.min⁻¹. Les vitesses robot pour le 316L, le 410L et le 430L sont respectivement de 270, 202 et 250 m.s⁻¹.

3.1.2.4 Les propriétés des dépôts

Dans cette partie, la porosité des revêtements et leur dureté sont caractérisés. La Figure 3-10 a montré visuellement des porosités différentes pour les différents revêtements en acier. Leur taux de porosité est donc mesuré, mais aussi la forme de ces pores, et leur nombre pour différentes classes de tailles. Ces mesures sont réalisées grâce à dix clichés MEB par revêtement, similaires à ceux montrés sur cette figure, traités dans le logiciel d'analyse d'images ImageJ, comme détaillé en partie 2.2.2.1. Un résumé de cette étude est proposé en Figure 3-12.

Le diagramme à moustaches (Figure 3-12 a)) expose le taux de porosité des revêtements en coupe. La porosité moyenne est de 5,6% pour le revêtement BSC et le revêtement *cold spray* 316L. Le revêtement 410L est quant à lui plus poreux, et le 430L est plus dense, avec respectivement un taux de 7,3% et 3,7%. Le diagramme à moustaches permet également de voir que la distribution des porosités est plus large pour le revêtement arc-fil que pour les revêtements *cold spray* qui sont relativement identiques. Les porosités sont donc réparties de manière plus homogène dans les revêtements *cold spray*, comparé au BSC. Il est difficile d'expliquer l'écart des taux de porosité moyens entre les revêtements 410L et 430L, car leur comportement et les conditions de mise en œuvre sont très similaires (granulométries et dureté des poudres, vitesses de projection, taux de déformation, et rendement de projection). Les revêtements n'ayant pas été réalisés au même moment, il est possible que des facteurs extérieurs et non-contrôlables du procédé *cold spray* aient influé sur la qualité du dépôt, comme par exemple l'usure de la buse.

La Figure 3-12 b), expose le rapport de forme de chacune des porosités observées, sous forme d'un diagramme de dispersion montrant la distribution de ce rapport. Le rapport de forme correspond à l'axe majeur sur l'axe mineur de l'ellipse décrivant le mieux chaque porosité. La méthode de calcul de cette ellipse est expliquée en partie 2.2.2.1. Il est donc égal à 1 pour une porosité sphérique, et de plus en plus grand en fonction de l'allongement des porosités. Il permet de voir que le revêtement BSC est celui possédant les porosités les plus allongées, ce qui était également visible en Figure 3-10 a). Ces porosités allongées correspondent à des espaces entre deux *splats* du revêtement n'ayant pas bien adhéré l'une avec l'autre. Les revêtements *cold spray* ont moins de porosités allongées, mais elles sont tout de même présentes dans certaines zones inter-particulaires. Leur présence est moindre dans le revêtement 316L, probablement en raison de la plus grande déformation des particules et donc de leur meilleure cohésion.

L'histogramme en Figure 3-12 c) représente une distribution des tailles des porosités en nombre. Il montre que le revêtement BSC possède de nombreuses porosités de petites tailles, en comparaison avec les revêtements *cold spray*. Ces derniers ont des distributions de tailles assez similaires.

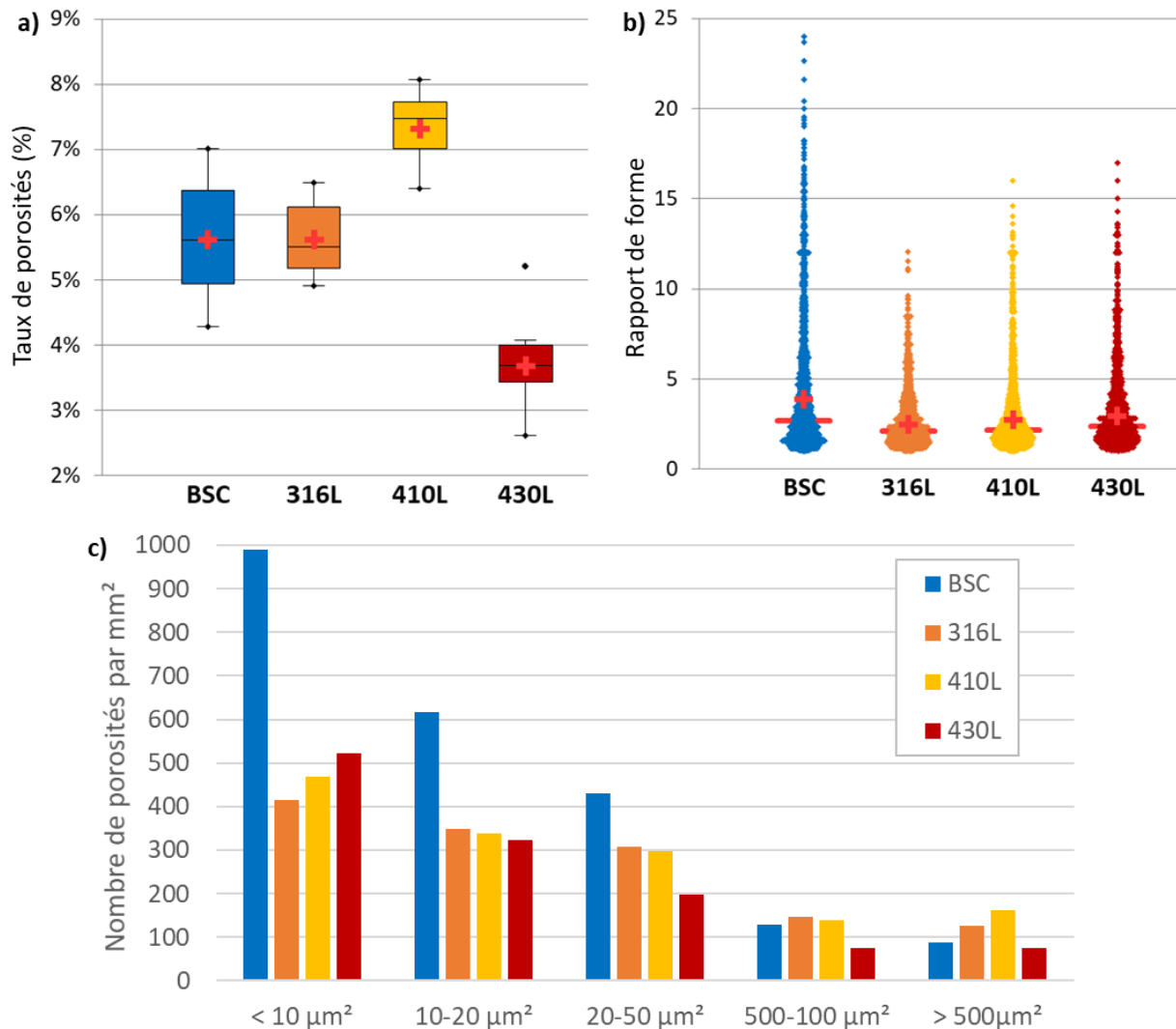


Figure 3-12 : Analyse de la porosité des revêtements en acier mono-composant (BSC, 316L, 410L et 430L) en coupe : a) diagramme à moustaches montrant le taux de porosité, b) diagramme de dispersion montrant la distribution du rapport de forme des porosités, c) histogramme montrant le nombre de porosités par mm^2 pour cinq classes de tailles. Le principe du diagramme de dispersion est expliqué en partie 2.5.

Les propriétés mécaniques locales et globales des revêtements ont ensuite été caractérisées par des mesures de micro et macro-duretés (partie 2.2.4.1). Ces mesures ont été respectivement faites avec des charges de 10 g et de 2 kg, qui créent des empreintes d'environ 7 μm et 100 μm . A titre de comparaison la taille moyenne d'une porosité est d'environ 6 μm , et celle d'une particule de poudre d'environ 20 μm . Les micro-duretés ont été effectuées en prenant soin d'éviter d'intégrer toute porosité dans un rayon de 20 μm autour de l'empreinte d'indentation. Cette dureté locale permet d'évaluer la dureté des particules déformées constituant le dépôt. De son côté, la macro-dureté caractérise plus largement le revêtement. Elle tient compte de la dureté locale, mais aussi des porosités du revêtement et de sa cohésion d'ensemble. Les duretés globales sont donc logiquement plus faibles que les duretés locales. Ces mesures globales sont probablement plus représentatives de ce que le pion pourra endurer pendant l'essai de tribologie, car la zone frottante a une largeur d'environ 700 μm .

Les duretés locales sont présentées en Figure 3-13 a). La plus grande est celle du 316L, elle est en moyenne de 394 $Hv_{0,01}$. Cela qui correspond à une augmentation de 107 $Hv_{0,01}$ par rapport à la poudre initiale, cet écart s'expliquant par le durcissement par écrouissage du matériau. Ce durcissement est dû à la déformation plastique sévère générée par l'impact, couplée à une faible température, résultant en une augmentation de la densité de dislocations et une recristallisation vers des grains plus fins. Ce phénomène est bien connu en *cold spray*, et est par exemple abordé par Champagne *et al.* [Champagne et al., 2010]. Le 410L et le 430L ont respectivement des micro-duretés de 356 et 379 $Hv_{0,01}$, qui représentent des augmentations de 78 et 82 $Hv_{0,01}$ par rapport aux poudres avant projection. Les revêtements en acier mono-composant déposés par *cold spray* ont donc une dureté similaire au revêtement BSC (359 $Hv_{0,01}$).

Les résultats (Figure 3-13 b)) montrent que les revêtements BSC, 316L et 430L ont des macro-duretés similaires, avec respectivement des moyennes à 247, 252 et 254 Hv_2 . Le 410L se situe légèrement en-dessous des autres, avec 232 Hv_2 et une dispersion importante. Malgré cette dispersion, l'écart entre les échantillons reste significatif avec un niveau de confiance supérieur à 98%, d'après un test t de Student. La combinaison des résultats de dureté locale et de taux de porosité explique ces résultats. En effet, le 410L, très poreux, montre la macro-dureté la plus faible. La dispersion des mesures est très probablement attribuable à la forte porosité du matériau. Localement, le 316L était plus dur que le 430L, mais le taux de porosité inférieur de ce dernier lui permet d'avoir une dureté globale similaire.

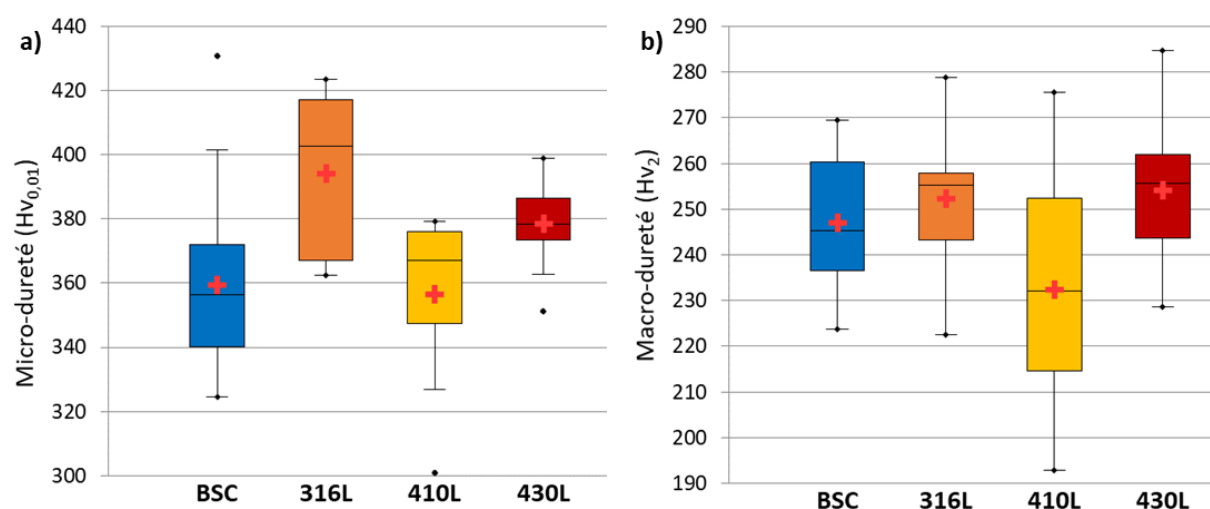


Figure 3-13 : a) Dureté locale ($Hv_{0,01}$) et b) dureté globale (Hv_2) des revêtements en acier mono-composant.

L'adhérence des revêtements est une propriété essentielle. Néanmoins, celle-ci ne sera pas caractérisée dans cette thèse car des travaux antérieurs ont montré qu'elle est excellente dans le cas d'acier projeté par *cold spray* sur un substrat d'aluminium [Aubanel et al., 2019; Meeß et al., 2022]. En effet, elle est environ deux fois plus élevée pour les revêtements *cold spray* que pour les BSC [Devillers, 2016; Schilder et al., 2020].

3.1.3 L'influence de la granulométrie des poudres sur la réalisation et les propriétés des dépôts en acier

Cette partie s'intéresse à l'effet de la distribution granulométrique de la poudre sur la réalisation des revêtements et leurs propriétés. Pour limiter le travail expérimental, cette analyse se limite à l'alliage 410L.

3.1.3.1 La vitesse de projection des particules

La Figure 3-14 montre les distributions de vitesses de projection pour les différentes granulométries de l'alliage 410L, mesurées pour les paramètres de projection suivants : température de 900 °C, pression de 5 MPa, et vitesse du poudrier de 4 tours.min⁻¹. On observe que la granulométrie des poudres joue un rôle sur la vitesse de projection. Ce phénomène est bien connu en projection *cold spray*, et a été démontré par de nombreux auteurs, notamment Gilmore *et al.* [Gilmore et al., 1999]. Cependant, ce même auteur, rapporte que des particules fines peuvent être décélérées plus fortement par l'onde de choc, se produisant lors de la rencontre du flux de gaz supersonique et du substrat fixe, avant d'impacter le substrat. Les mesures de vitesses présentées ici sont réalisées sans substrat, et ne tiennent donc pas compte de l'onde de choc. Le bénéfice de vitesse est surtout important pour la poudre 5-25 µm. Cette augmentation non-linéaire de la vitesse de projection en fonction de la granulométrie, favorisant les particules les plus fines, a déjà été démontré dans la littérature [Li et al., 2007].

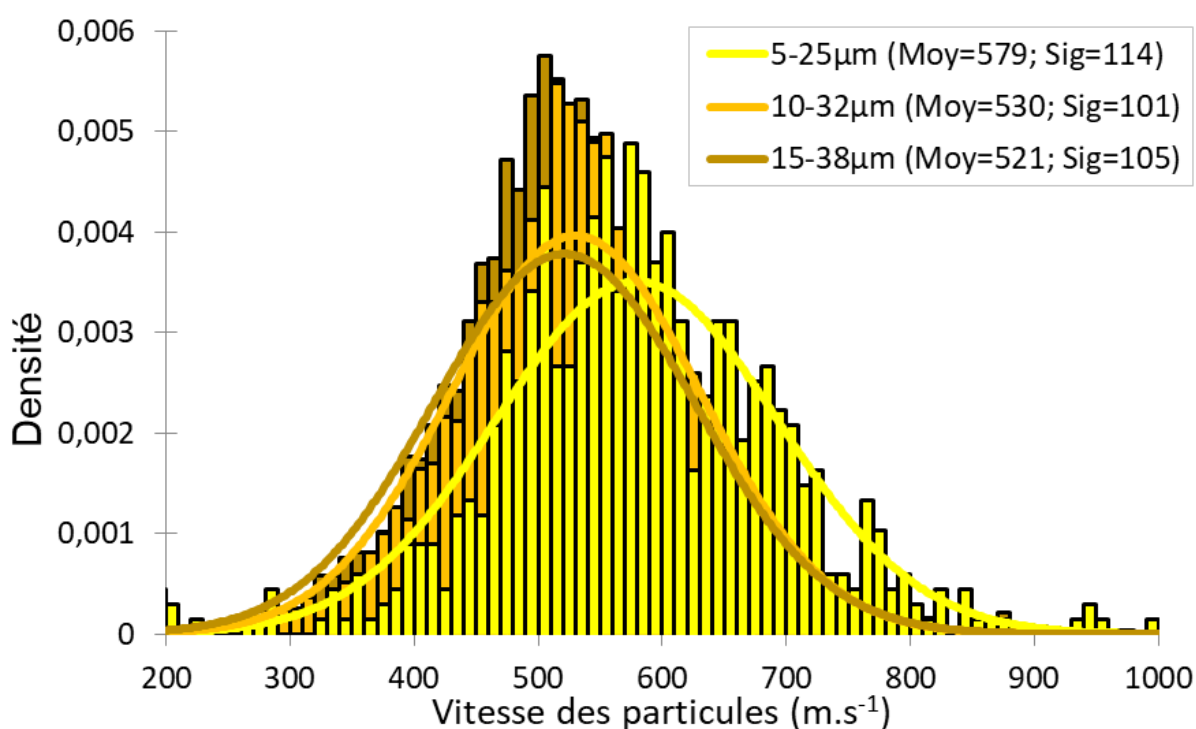


Figure 3-14 : Distribution des vitesses des particules d'acier 410L de granulométrie 5-25 µm, 10-32 µm, et 15-38 µm, pour les paramètres de projection suivants : température de 900 °C, pression de 5 MPa, et vitesse du poudrier de 4 tours.min⁻¹.

3.1.3.2 Le débit de poudre

L'utilisation d'une poudre de granulométrie fine est un avantage indéniable pour augmenter les vitesses des particules. Toutefois, les particules fines ont tendance à diminuer la coulabilité de la poudre, comme nous l'avons vu en partie 3.1.1.3, ce qui peut affecter les projections *cold spray*.

La première conséquence est que le débit de poudre, à vitesse de poudrier constante, est affecté par la granulométrie des poudres. Pour quantifier ce phénomène, une projection a été réalisée en continu pendant 2 min, avec une vitesse du poudrier de 8 tours.min⁻¹, et une température et pression en amont de la buse de 900 °C et 5 MPa, et le poudrier a été pesé avant et après. Les pesées ont permis de calculer les débits de poudre, reportés dans le Tableau 3-4. Cela signifie concrètement qu'il est possible de projeter une plus grande quantité de matière par unité de temps avec une poudre de forte granulométrie. L'utilisation de la granulométrie 15-38 µm permet ainsi augmenter le débit de poudre de 24% comparé à la granulométrie 5-25 µm, ce qui est loin d'être négligeable pour de la production grande série.

	410L 5-25 μm	410L 10-32 μm	410L 15-38 μm
Débit de poudre ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	5,0	5,8	6,2

Tableau 3-4 : Débit de poudre des différentes granulométries de 410L, mesuré pour une vitesse du poudrier de 8 $\text{tours}\cdot\text{min}^{-1}$, et une température et pression en amont de la buse de 900 °C et 5 MPa.

En plus, d'être plus faible, le débit avec une poudre de granulométrie fine peut également être plus irrégulier. Des profils de 20 mm de long ont été mesurés avec un rugosimètre (partie 2.2.5.2) sur les revêtements bruts de projection réalisés avec les trois granulométries. De ces profils, préalablement redressés, sont extraites l'ondulation (Figure 3-15 a)) et la rugosité (Figure 3-15 b)) via l'utilisation d'un filtre gaussien (convolution), selon la norme ISO 16610-21 [ISO 16610-21, 2011], dont la fréquence de coupure est de 2,5 mm. Plus la granulométrie est fine, plus l'ondulation est importante, avec une hauteur de marche maximale pour la 5-25 μm , la 10-32 μm et la 15-38 μm de respectivement 128 μm , 102 μm et 40 μm . A l'inverse, plus la granulométrie est fine et plus la rugosité est faible, avec respectivement des valeurs de Ra de 6,8 μm , 12,9 μm et 13,7 μm . L'obtention d'une rugosité fine après projection, n'est pas réellement importante pour l'application visée, puisque la surface doit être finie avant d'être exposée au frottement. En revanche, une épaisseur de revêtement non-homogène est problématique car, à iso-volume de matière déposée, l'épaisseur minimale est plus faible. Des zones brutes résiduelles peuvent donc être présentes après finition de surface, ce qui n'est pas souhaitable pour le bon fonctionnement du moteur. Pour y remédier, il faudrait donc augmenter la quantité de matière projetée, et donc augmenter le coût et le temps de production associés à la dépose du revêtement.

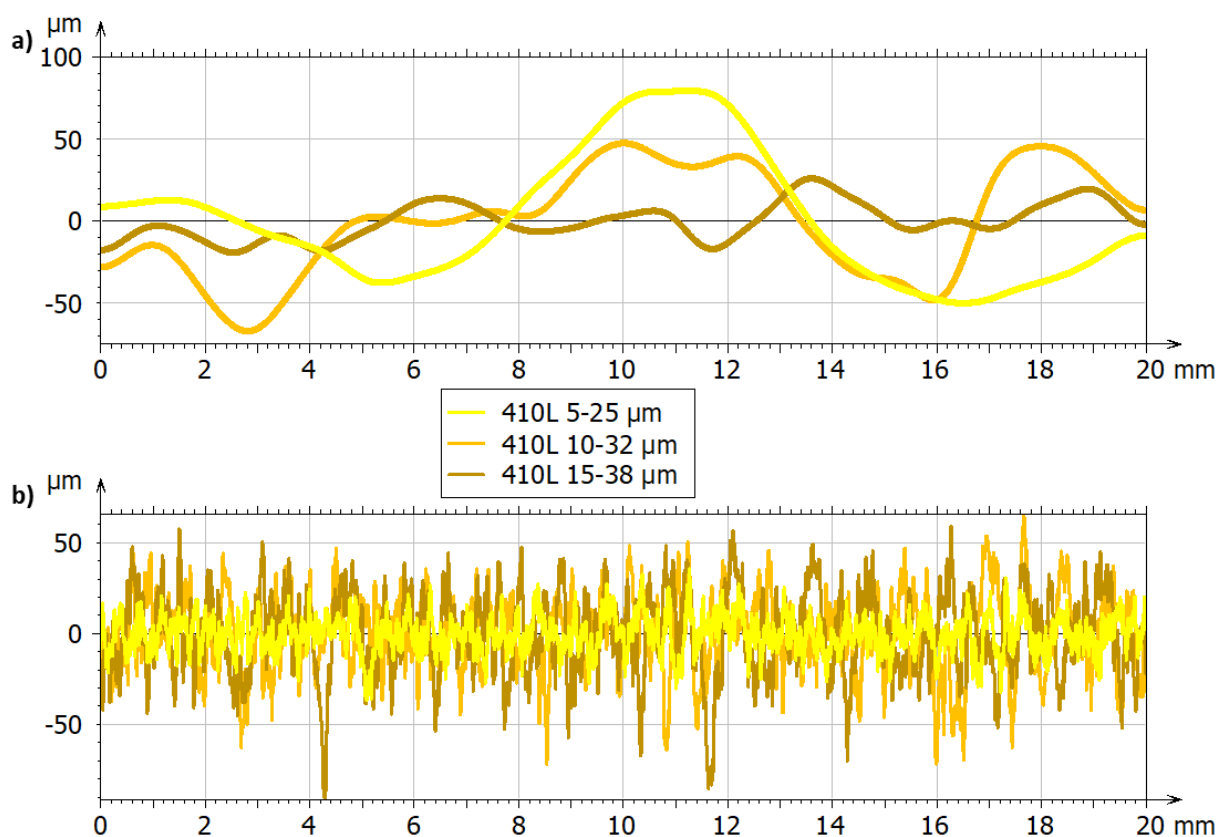


Figure 3-15 : a) Profils d'ondulation et b) profils de rugosité, obtenus à partir des profils bruts redressés ayant été mesurés avec un rugosimètre sur les revêtements 410L dans les trois granulométries après projection (avant finition de surface). L'ondulation et la rugosité sont séparées avec un filtre gaussien dont la fréquence de coupure est de 2,5mm.

3.1.3.3 La réalisation des dépôts

La Figure 3-16 montre que les revêtements 410L réalisés par *cold spray* à partir de poudres de différentes granulométries n'ont pas la même microstructure.

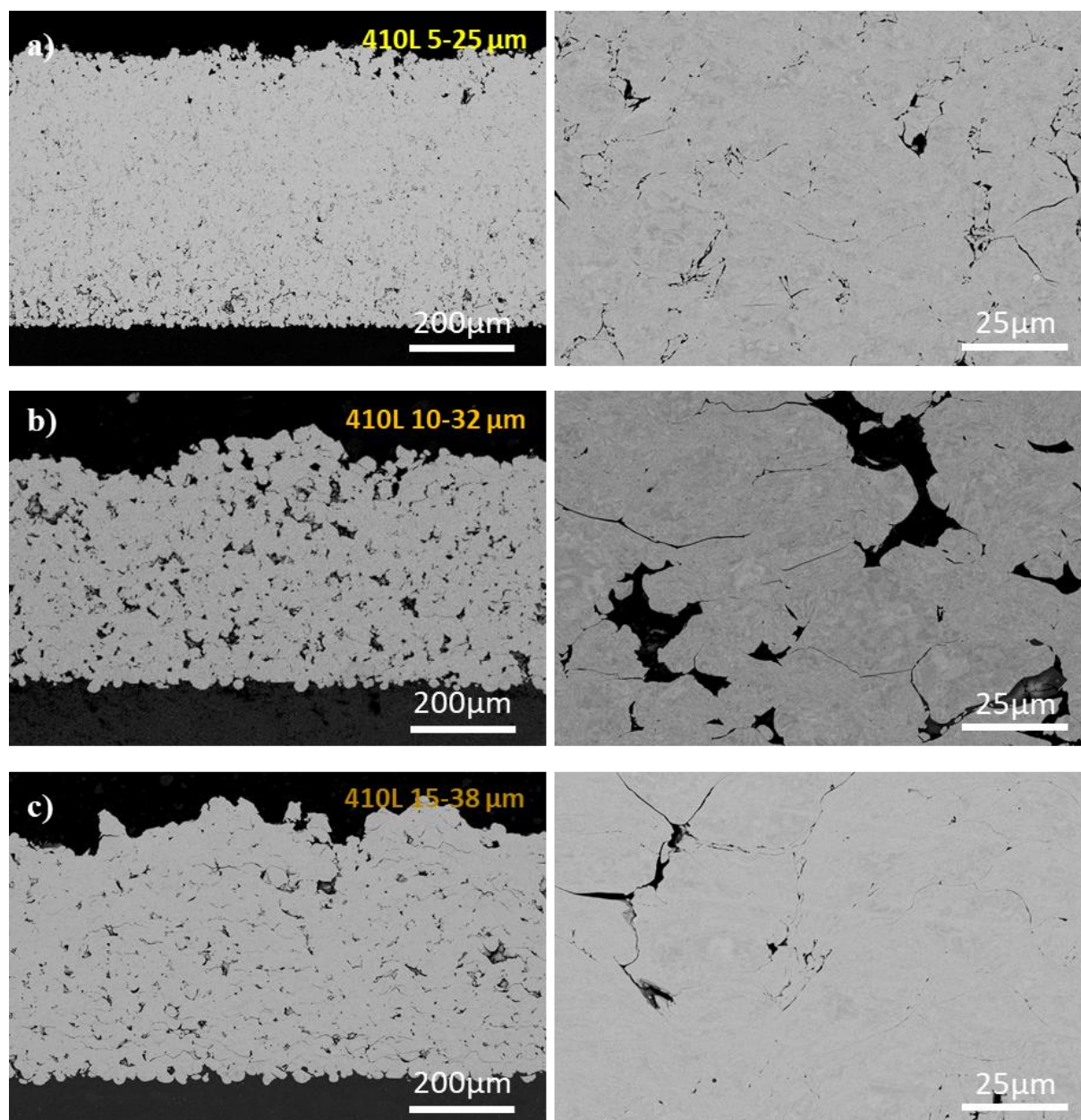


Figure 3-16 : Observations MEB en électrons rétrodiffusés des revêtements en coupe de 410L de différentes granulométries : a) 5-25 μm , b) 10-32 μm , et c) 15-38 μm . A gauche, images au grossissement $\times 125$ et, à droite, au $\times 1000$.

La quantité et la taille des porosités sont très différentes pour chacun des revêtements. La rugosité d'interface entre le revêtement et le substrat en aluminium est plus faible pour la poudre 5-25 μm . La rugosité de surface apparaît, elle aussi, plus faible dans le cas de la poudre de faible granulométrie, ce qui est cohérent avec les résultats de la partie précédente. Les épaisseurs sont relativement proches, puisqu'elles sont comprises entre 466 et 561 μm en moyenne. En revanche, les rendements de projection sont très différents. En effet, il existe un facteur 2 entre les rendements de chaque granulométrie, puisqu'ils sont respectivement de 61%, 31% et 15% pour la 5-25 μm , la 10-32 μm et la 15-38 μm . Comme il n'existe a priori pas de différence de propriétés mécaniques en fonction de la taille de la poudre (Figure 3-6 b)), ni de lien entre cette taille et le taux de déformation à l'impact (Figure

3-9), il est probable que ces différences de rendement soient dues principalement aux vitesses de projection des particules. Le bénéfice de l'augmentation de la vitesse de projection pour les particules les plus fines, est donc supérieur au désavantage de leur décélération plus importante, causée par l'onde de choc à l'approche du substrat [Gilmore et al., 1999]. Cependant, ces conclusions doivent être nuancées, puisque les trois poudres proviennent d'atomisations différentes. D'autres facteurs ont donc pu influencer le rendement de projection, comme la composition chimique, et notamment le taux de carbone qui est respectivement de 0,009%, 0,011% et 0,016% pour la 5-25 μm , la 10-32 μm et la 15-38 μm (Tableau 3-1), ainsi que la microstructure des poudres, et notamment la taille des grains.

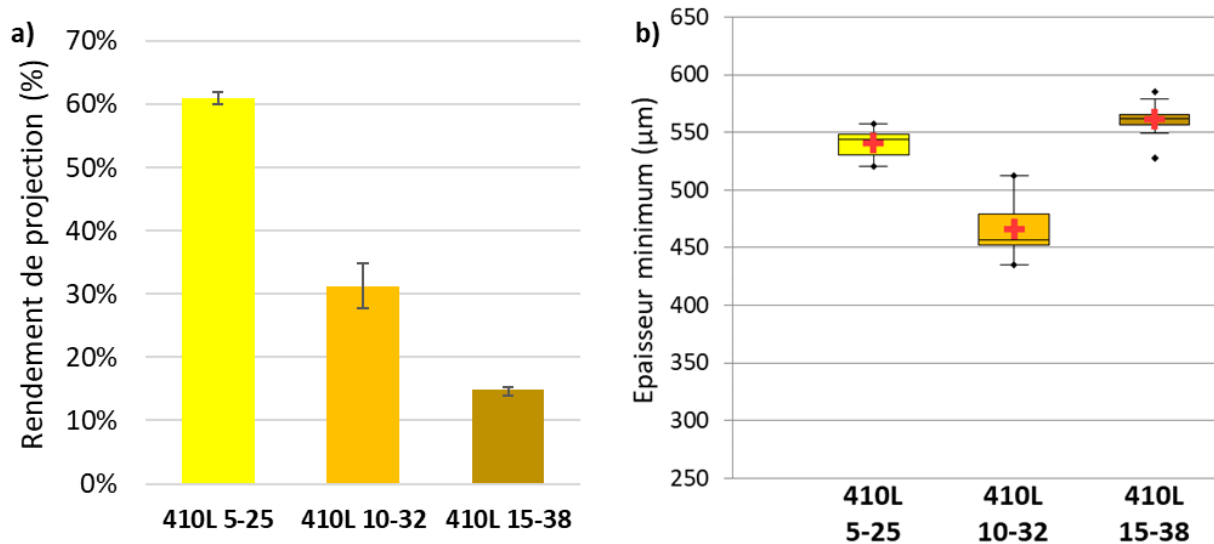


Figure 3-17 : a) Rendement de projection pour les trois granulométries de la poudre d'acier 410L, et b) épaisseur minimum de revêtement. Les paramètres de projection cold spray sont les suivants : température de 900 °C, pression de 5 MPa, et vitesse du poudrier de 8 tours.min⁻¹. Les vitesses robot pour la granulométrie 5-25 μm , 10-32 μm et 15-38 μm sont respectivement de 269, 202 et 107 m.s⁻¹.

3.1.3.4 Les propriétés des dépôts

Les porosités des revêtements étant assez différentes, leur fraction volumique, leur rapport de forme et leur taille vont être évalués, grâce à l'analyse de 10 clichés MEB dans le logiciel ImageJ. La Figure 3-18 a) montre le taux de porosité des trois revêtements. Comme nous avons pu le voir sur les clichés MEB (Figure 3-16), le revêtement mis en œuvre à partir de la poudre de granulométrie 5-25 μm est très dense. Il possède en effet 1,6% de porosité. La granulométrie 10-32 μm présente un taux de porosité plus important que la 15-38 μm , avec respectivement 7,3% et 4,1% en moyenne. Il n'y a donc pas de lien évident entre la granulométrie des poudres et le taux de porosité des revêtements créés. Il est possible que le faible rendement de projection de la poudre 15-38 μm soit une des explications de ce résultat. En effet, de nombreuses et volumineuses particules ont impacté le revêtement sans parvenir à y adhérer. Ces particules ont ainsi participé à un effet de martelage des particules déjà déposées, ce qui a eu pour conséquence de les déformer, réduisant ainsi la taille des porosités et provoquant leur allongement. Ceci est confirmé par le diagramme des rapports de forme des porosités et leur distribution en taille (Figure 3-18 b) et c)). En effet, le rapport de forme moyen est de 2,7 pour la poudre 10-32 μm et de 3,5 pour la poudre 15-38 μm . De plus, ces deux revêtements ont une quantité similaire de petites porosités, mais la poudre 15-38 μm a beaucoup moins de porosités de grandes tailles. Quant à la poudre 5-25 μm , elle possède très peu de grosses porosités, ce qui peut être expliqué par la meilleure imbrication des particules, permise par le rapport de taille important entre les plus petites et les grosses particules de cette distribution. Les rapports de forme de cette poudre sont également faibles, car les porosités inter-particulaires sont peu présentes. Ce point est illustré par le cliché MEB de la Figure 3-16 a), à droite.

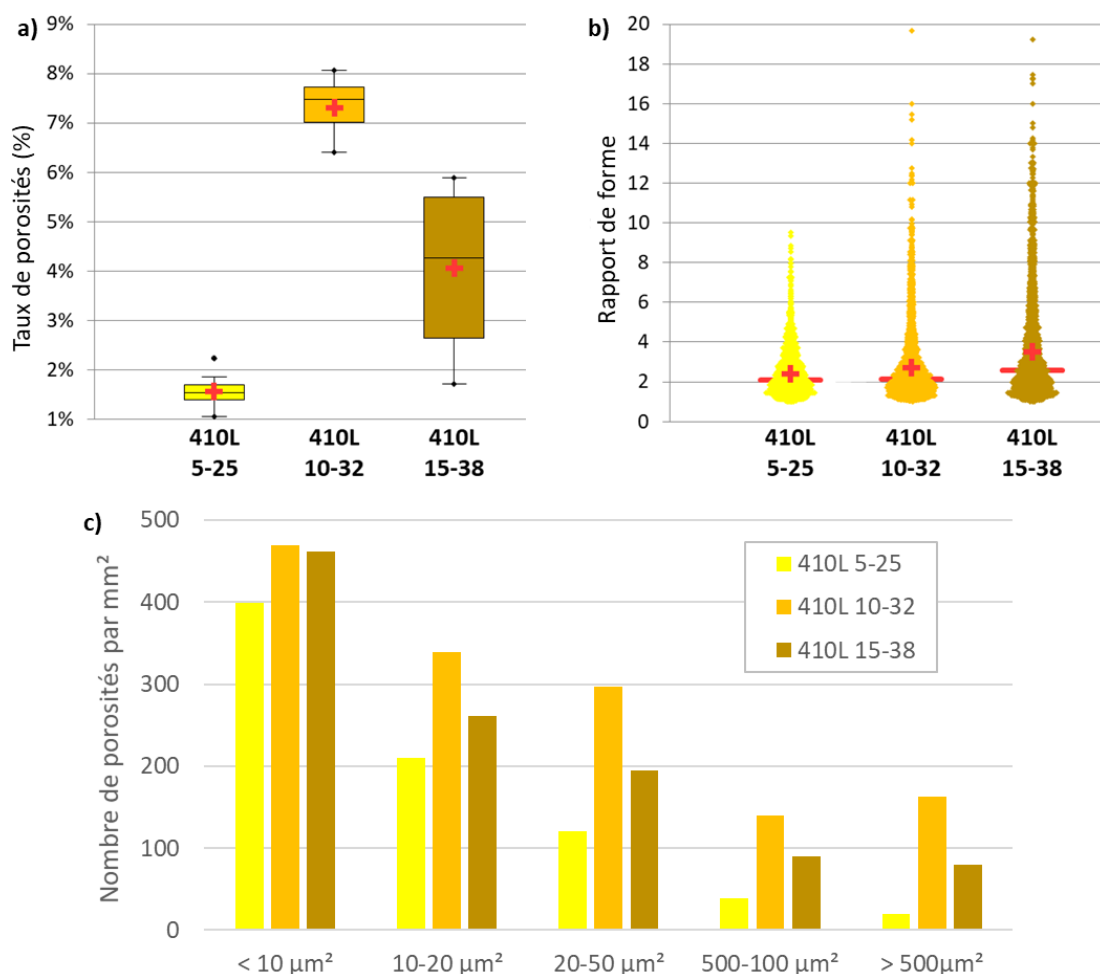


Figure 3-18 : Analyse de la porosité en coupe des revêtements 410L de différentes granulométries : a) diagramme à moustaches montrant le taux de porosité, b) diagramme de dispersion montrant la distribution du rapport de forme des porosités, c) histogramme montrant le nombre de porosités par mm² pour cinq classes de tailles différentes.

3.1.4 Synthèse et conclusions

En synthèse, trois types de poudres (316L, 410L, 430L), et trois granulométries pour l'alliage 410L (5-25 µm, 10-32 µm et 15-38 µm), ont été utilisées. L'analyse de ces poudres, leur utilisation pour la réalisation de revêtements *cold spray*, et la caractérisation des propriétés des dépôts, parfois comparées au revêtement BSC de référence, ont permis de d'obtenir les conclusions suivantes.

- les poudres d'aciers 316L, 410L et 430L sont très similaires en termes de granulométrie, de dureté et de vitesse de projection. Mais il est probable que leur différence de structure cristalline permette au 316L d'avoir une plus grande déformation à l'impact, et de meilleurs rendements.
- ces trois revêtements *cold spray* semblent relativement proche du revêtement BSC au niveau de leur dureté et de leur porosité. Cependant, lors de la réalisation des essais tribologiques présentés dans le Chapitre 5, c'est l'acier 410L qui démontre le meilleur comportement. C'est donc lui qui sera utilisé dans la prochaine partie, en tant que matrice des revêtements composites.
- l'utilisation d'une granulométrie fine, permet d'augmenter la vitesse de projection et donc le rendement du revêtement. Cependant, elle présente aussi des désavantages, comme sa coulabilité, qui nuit au fonctionnement homogène du procédé *cold spray*. La poudre de granulométrie 5-25 µm ne sera donc pas conservée par la suite. La granulométrie 10-32 µm sera donc choisie pour la poudre matrice, pour la réalisation des revêtements composites.

3.2 Les revêtements *cold spray* composites à base d'acier

Cette partie s'intéresse à l'élaboration et à l'analyse des propriétés microstructurales et mécaniques des différents revêtements composites réalisés dans cette thèse. Tous ces revêtements utilisent une poudre matrice de 410L ayant une granulométrie 10-32 μm , renforcés par une poudre d'aciers à outils M2 ou d'acier inoxydable 420. Ces aciers sont choisis au détriment de renforts d'autres natures, comme les céramiques, pour les raisons approfondies en partie 1.2.5.2. Différentes teneurs de ces renforts seront utilisées pour le mélange de poudre initiale, afin de constituer des revêtements plus ou moins riches en renforts. La variation de granulométrie de la poudre de renfort sera étudiée pour l'acier à outils M2.

3.2.1 L'analyse des poudres de renfort

Trois poudres de renfort ont été utilisées. Deux aciers de natures différentes ont été employés, le M2 et le 420, le premier avec deux granulométries. Cette partie vise à analyser ces poudres en termes de composition, de géométrie, et de propriétés microstructurales et mécaniques

3.2.1.1 La composition chimique des poudres

Le premier renfort utilisé est un acier à outils M2, contenant beaucoup d'éléments d'addition comme le tungstène, le molybdène et le vanadium. Sa teneur en carbone est également élevée. On peut s'attendre à ce que cet acier soit très peu ductile, et qu'il présente donc une très faible déformation lors de l'impact généré par la projection *cold spray*. Deux granulométries, 10- 32 μm et 15-38 μm , sont étudiées. Le deuxième renfort utilisé est l'acier inoxydable 420, qui a une composition très proche du 410L. Il contient un taux de carbone plus important, de 0,38%, ce qui devrait lui conférer une plus grande dureté que le 410L, qui en contient environ 0,01%. Les compositions très proches de ces alliages pourraient éventuellement leur permettre de créer plus facilement des liaisons métallurgiques lors de la projection *cold spray*.

		%C	%Cr	%W	%Mo	%V	%Mn	%Si	%P	%S
M2 10-32 μm	Mini	0,8	3,75	5,5	4,5	1,75	0,15	0,20	0	0
	Mesuré	0,9	4,31	6,29	4,80	1,97	0,26	0,28	0,024	0,008
	Maxi	1,0	4,50	6,75	5,5	2,20	0,40	0,45	0,03	0,03
M2 15-38 μm	Mini	0,8	3,75	5,5	4,5	1,75	0,15	0,20	0	0
	Mesuré	0,84	4,21	6,05	5,04	1,94	0,27	0,26	0,020	0,010
	Maxi	1,0	4,50	6,75	5,5	2,20	0,40	0,45	0,03	0,03
420 10-32 μm	Mini	0,15	12,0				0	0	0	0
	Mesuré	0,38	12,9				0,70	0,70	0,011	0,008
	Maxi	0,40	14,0				1,0	1,0	0,04	0,03

Tableau 3-5 : Compositions chimiques des poudres de renfort. Les teneurs indiquées en %massique ont été mesurées par le fournisseur des poudres (Sandvik Osprey Ltd) par ICP-OES pour les éléments Cr, W, Mo, V, Mn, Si et P, et par analyseur carbone pour les éléments C et S. Les valeurs minimum et maximum de la spécification sont également présentées.

3.2.1.2 La morphologie et la granulométrie des poudres

La morphologie des poudres de renfort est exposée en Figure 3-19. Ces poudres ont été atomisées à l'azote par le même fournisseur (Sandvik Osprey Ltd). Elles sont donc globalement similaires à celle de la poudre 410L (Figure 3-1 b)). En effet, elles sont toutes quasi-sphériques et possèdent quelques satellites. La poudre de granulométrie 15-38 μm montre visuellement moins de particules fines.

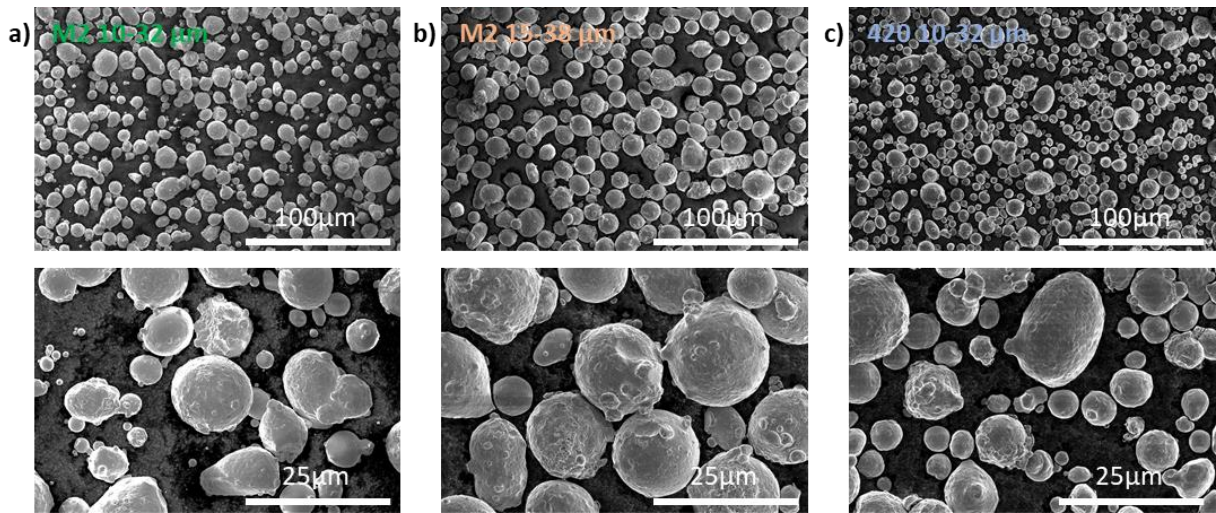


Figure 3-19 : Observations MEB en électrons secondaires des poudres de renfort. Sur chaque ligne, de haut en bas, les grossissements x500 et x2000. Sur chaque colonne un matériau/granulométrie : a) M2 10-32 μm , b) M2 15-38 μm , et c) 420 10-32 μm .

Les distributions des tailles des poudres 410L et 420, présentées en Figure 3-20 et résumées dans le Tableau 3-6, sont très proches. La poudre M2 a une granulométrie légèrement plus resserrée, mais contient 1,9% de particules fines inférieures à 5 μm . La poudre 15-38 μm est composée de particules environ 7 μm plus grosses que les renforts de granulométrie 10-32 μm , et sa distribution est plus resserrée que pour les autres poudres.

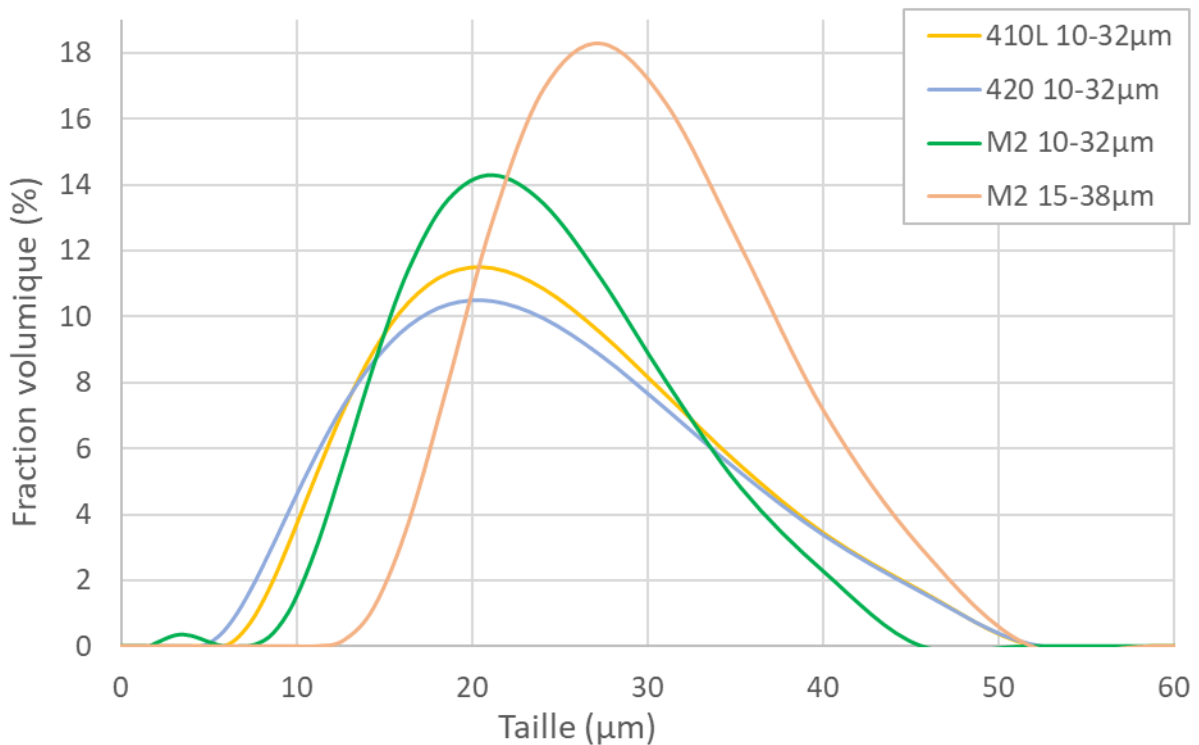


Figure 3-20 : Distributions des tailles des particules pour les poudres d'acier M2 10-32 μm , M2 15-38 μm , et 420 10-32 μm , comparé à la distribution du 410L 10-32 μm .

	D10 (premier décile)	D50 (médiane)	D90 (neuvième décile)	Taux de particules fines (<5 µm)
410L 10-32µm	12,1 µm	21,2 µm	35,8 µm	0,0 %
M2 10-32µm	13,7 µm	22,0 µm	33,7 µm	1,9 %
M2 15-38µm	20,2 µm	28,7 µm	40,2 µm	0,0 %
420 10-32µm	10,8 µm	20,4 µm	35,6 µm	0,0 %

Tableau 3-6 : Caractéristiques des distributions granulométriques des différentes poudres de renfort : le premier décile D10, la médiane D50, le neuvième décile D90 et le taux de particules fines (< 5 µm).

3.2.1.3 La densité réelle des poudres pour la réalisation de mélange

Les densités réelles des poudres de renfort, ainsi que celle la poudre matrice, ont été mesurées grâce à des pesées dans l'éthanol absolu. La procédure est décrite en 2.2.6.2 et a été réalisée deux fois par poudre. Les résultats, donnés dans le Tableau 3-7, sont assez répétables. Une seule des deux granulométries de poudre M2 a été mesurée, au vu de leur composition chimique très proche.

	410L 10-32 µm	M2 10-32 µm	420 10-32 µm
Densité – Mesure 1	7,62	7,99	7,72
Densité – Mesure 2	7,62	8,10	7,86
Densité – Moyenne	7,62	8,05	7,79

Tableau 3-7 : Mesure de la densité réelle des poudres obtenue par une méthode de pesée dans l'éthanol.

S'agissant de trois aciers, les densités sont relativement proches. Le 410L, le M2 et le 420 ont respectivement des masses volumiques (ρ) de 7,62, 8,05 et 7,79 g.cm⁻³. Ces données seront utilisées pour réaliser des mélanges en pourcentage volumique. L'avantage de ce type de mélange est que les pourcentages seront directement comparables à ceux obtenus lors de l'analyse de la microstructure des revêtements composites (parties 3.2.2.2 et 3.2.3.2). L'équation permettant de déterminer la fraction massique de renforts (%m) correspondante à la fraction volumique (%V) souhaitée dans le mélange, et ainsi de réaliser les mélanges de poudres composites, est donnée par l'équation suivante :

$$\%m_{renfort}^{poudre} = \frac{\rho_{poudre\ renfort} * \%V_{renfort}^{poudre}}{\rho_{renfort} * \%V_{renfort}^{poudre} + \rho_{matrice} * \%V_{matrice}^{poudre}}$$

3.2.1.4 La microstructure des poudres

Les poudres de renfort ont des microstructures différentes de la poudre matrice. La Figure 3-21 a) met en lumière la microstructure de la poudre M2 grâce à une attaque OPS. On distingue dans l'acier à outils de nombreux précipités. D'après la littérature, l'acier M2 est riche en carbures, dont 90% sont des M₆C à base de molybdène et tungstène, et 10% des carbures de vanadium VC [Jelita Rydel et al., 2017]. Ils sont entourés d'une matrice métallique. Ces carbures semblent de plus grande taille lorsque la particule est grande, ce qui est clairement visible en regardant la particule de droite et son satellite sur sa partie haute. Ceci peut s'expliquer par la solidification plus rapide des petites particules lors de l'atomisation. La Figure 3-21 b) montre la différence de microstructure entre l'acier 410L et l'acier 420. L'attaque chimique à l'acide oxalique, couplée à une observation MEB en électrons secondaires, a permis de bien

révéler les structures grâce à la topographie créée. La structure ferritique du 410L se distingue grâce à la révélation des joints de grains. Dans le cas du 420, de nombreuses piqûres ont été provoquées par l'acide oxalique. Ces différences de microstructures laissent présager des propriétés mécaniques différentes.

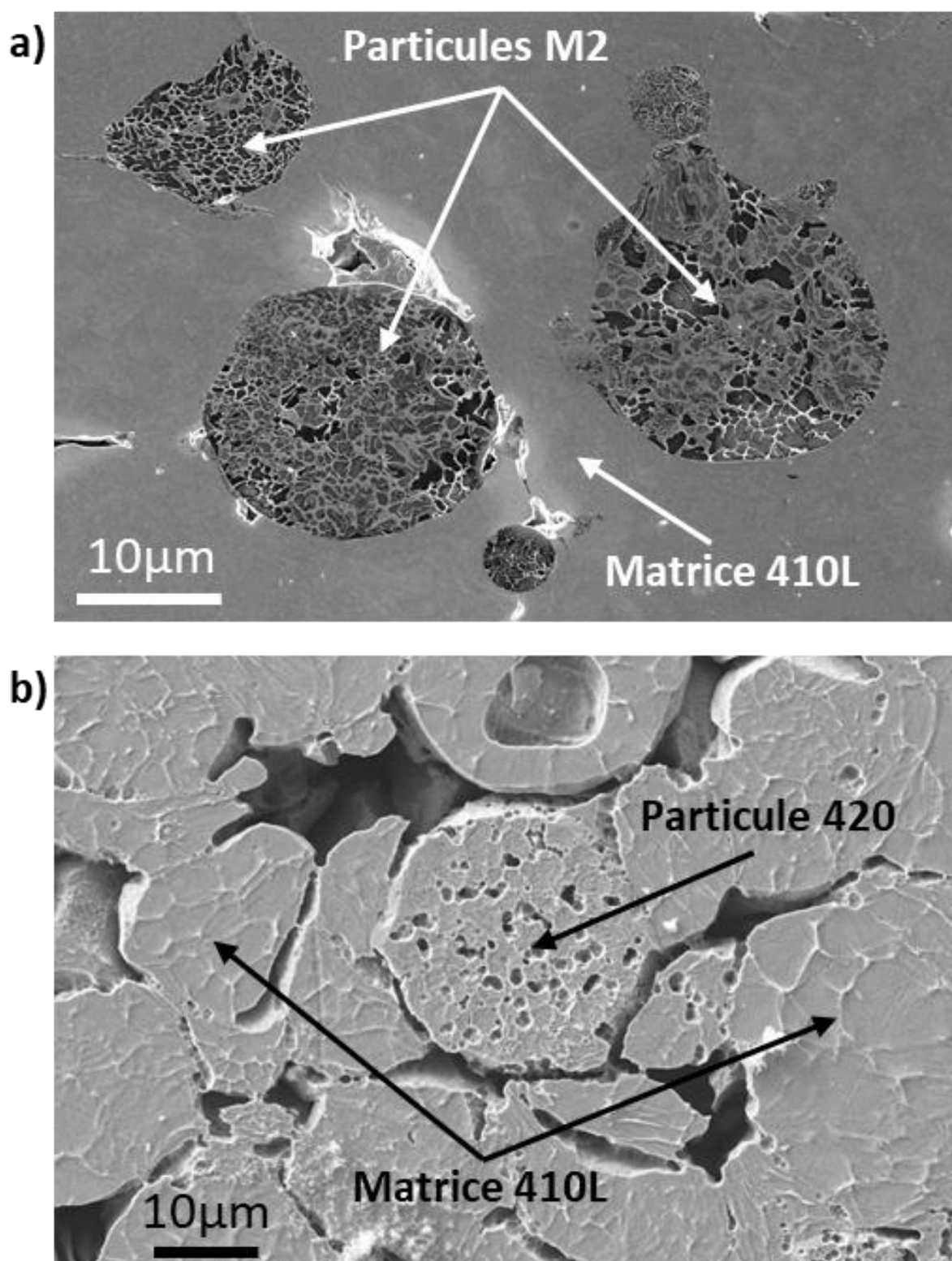


Figure 3-21 : Observations MEB en électrons secondaires de revêtements composites, permettant l'étude de la microstructure des renforts : a) Particules d'acier M2 de granulométrie 10-32 μm dans une matrice 410L dont la structure est révélée par une attaque OPS. b) Particules d'acier 420 de granulométrie 10-32 μm dans une matrice 410L dont les structures sont révélées par une attaque à l'acide oxalique.

3.2.1.5 La dureté des poudres

La Figure 3-22 a) montre que les poudres de renfort M2 et 420 sont bien plus dures que celle en 410L. Elles sont environ 3 et 2 fois plus dures, avec respectivement des duretés moyennes de 912, 681 et 278 $Hv_{0,01}$.

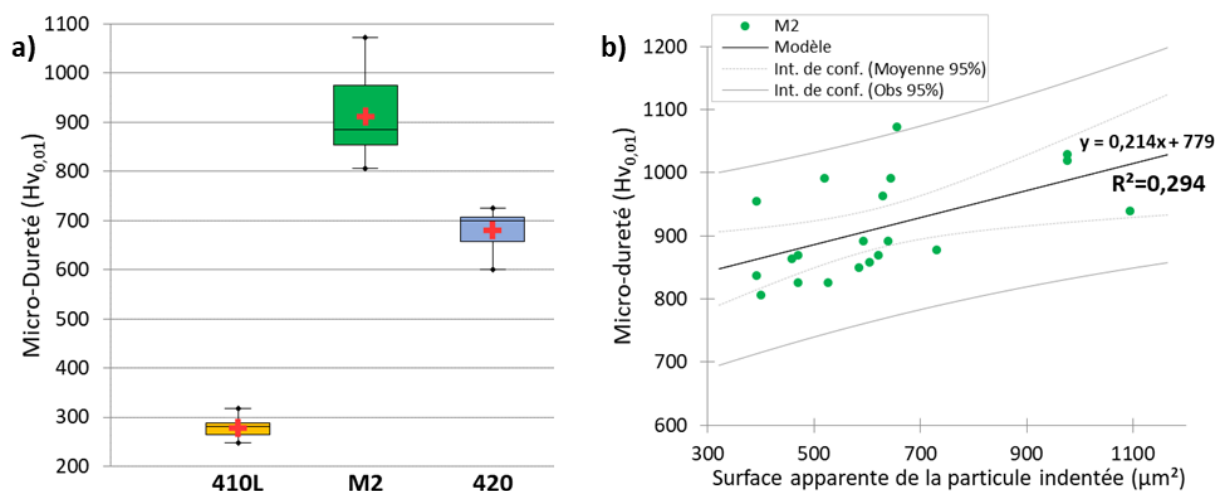


Figure 3-22 : a) Diagramme à moustaches des micro-duretés $Hv_{0,01}$ des poudres de renfort M2 et 420, comparé à la poudre matrice 410L. b) Corrélation entre la surface apparente d'une particule de M2 indentée et sa dureté.

La plus grande dureté de la poudre M2 est probablement attribuable aux carbures qu'elle contient. On observe également une forte dispersion des mesures de dureté, qui peut provenir de dispersions de composition et de tailles, d'une particule à l'autre. Or, nous avons vu précédemment que la taille d'une particule semble proportionnelle à la taille de ses carbures : il est donc pertinent d'étudier le lien entre la surface apparente de la particule indentée et sa dureté (Figure 3-22 b)). Malgré la dispersion statistique de cette comparaison, pour les raisons évoquées en partie 3.1.1.5, il semble qu'il y ait effectivement un lien entre la taille de la poudre et sa dureté, probablement en raison de l'augmentation de la taille des carbures. Pour vérifier cette hypothèse et en comprendre mieux les raisons, il sera nécessaire d'étudier plus en détails la microstructure des particules de M2, notamment son évolution en fonction de la taille et de la composition des particules, et son influence sur la dureté, en faisant des analyses plus locales, comme de la nano-indentation.

3.2.2 Les revêtements composites avec renforts métalliques, le cas du 410L+20%M2

Avant d'introduire la totalité des composites, le cas du revêtement 410L + 20%vol M2 10-32 μm , appelé 410L+20%M2 dans cette partie, est étudié. Sa réalisation, sa microstructure et ses propriétés mécaniques, sont présentées et comparées à celles des revêtements 410L mono-composant et BSC.

3.2.2.1 La réalisation du dépôt composite

Sur les clichés MEB réalisés en électrons rétrodiffusés, présentés en Figure 3-23, les particules d'acier à outils M2 apparaissent distinctement en gris clair. Il a donc été possible de faire adhérer des particules d'acier outils très dures, grâce à leur co-projection avec l'acier ductile, comme l'on pouvait s'y attendre en se référant à la revue bibliographique faite en parties 1.2.4.2 et 1.2.5.2. Ces particules dures sont réparties de manière homogène dans l'épaisseur du dépôt. Elles ne se sont pas fragmentées lors de la projection, ce qui confirme bien les résultats obtenus par Maestracci *et al.* [Maestracci *et al.*, 2016], et nous conforte dans le choix qui a été fait en partie 1.2.5.2 d'utiliser des particules dures métalliques, et non céramiques.

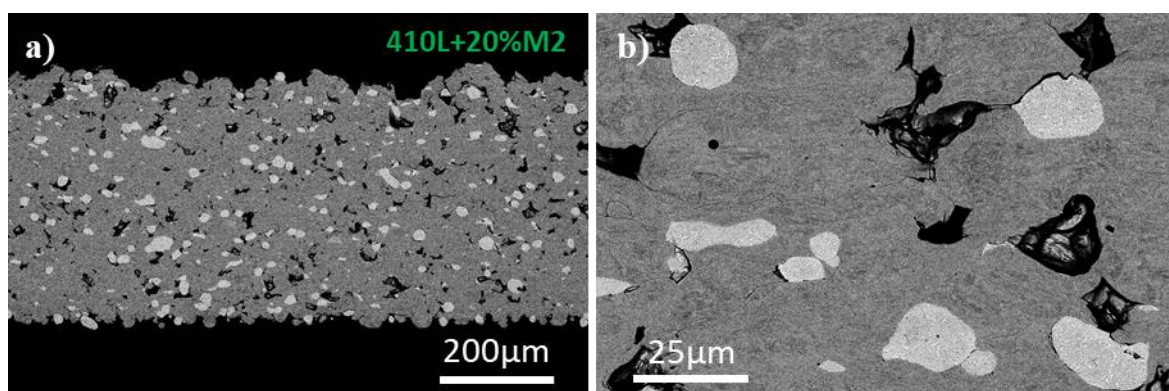


Figure 3-23 : Images MEB en électrons rétrodiffusés du revêtement composite 410L+20%M2 en coupe : a) x125, et b) x1000.

La Figure 3-24 a) montre le rendement global du composite 410L+20%M2, qui est très similaire à celui du 410L, avec 32% contre 31%. Elle introduit également le concept de rendement relatif de chacun des composants du revêtement composite. Cette valeur est calculée grâce aux formules exposées en partie 2.1.6, et en utilisant notamment la fraction volumique de renforts, qui sera mesurée dans la partie suivante. Le 410L a un meilleur rendement dans le revêtement composite que lorsqu'il est projeté seul, son rendement étant de 37%. Une augmentation du rendement relatif du matériau matrice a aussi été observée par Fernandez et Jodoin pour la projection *cold spray* d'un composite aluminium-alumine [Fernandez & Jodoin, 2019]. Les auteurs justifient ce phénomène par la création d'une rugosité de surface plus propice à l'adhésion du matériau matrice, suite aux impacts des particules dures. Ces impacts peuvent également casser la couche d'oxyde présente en surface, ce qui renforce les mécanismes d'adhésion. De son côté, l'acier M2 se dépose relativement mal, puisque seulement 10% de la poudre initialement utilisée a effectivement été introduite dans le revêtement. Les épaisseurs des revêtements *cold spray* sont relativement proches, et celle du BSC est plus faible, pour les raisons détaillées en partie 3.1.2.3. L'épaisseur du revêtement composite apparaît plus dispersée. Cette dispersion peut être aléatoire en raison de la réalisation de seulement dix mesures, ou être une spécificité des revêtements composites. Ce point sera réabordé lors de l'étude de tous les revêtements composites.

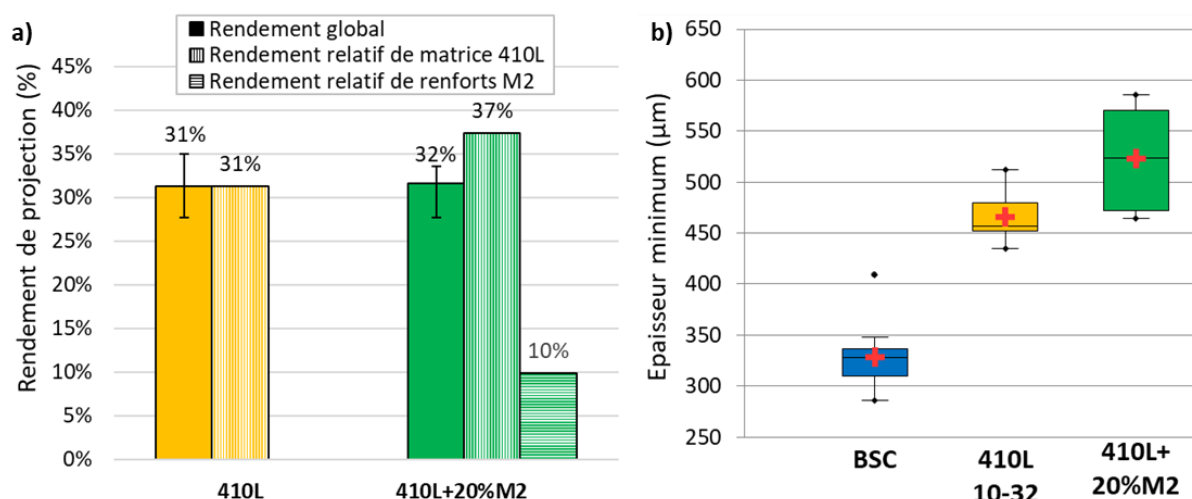


Figure 3-24 : a) Rendement de projection global et relatif du revêtement composite comparé au 410L, et b) épaisseur minimum des revêtements. Les paramètres de projection *cold spray* sont les suivants : température de 900 °C, pression de 5 MPa, et vitesse du poudrier de 8 tours.min⁻¹. Les vitesses robot le 410L et le 410L+20%M2 sont respectivement de 202 et 143 m.s⁻¹.

3.2.2.2 La microstructure du dépôt composite

Pour analyser la microstructure du revêtement composite, nous allons tout d'abord nous intéresser aux renforts. Le logiciel de traitement d'image ImageJ nous permet de quantifier et de caractériser les renforts M2 présents dans le revêtement, comme le montre la Figure 3-25 a). Cette analyse a notamment permis de déterminer un taux de particules dures dans le dépôt de $6,2\% \pm 0,6$. En volume, la quantité d'acier M2 a été divisée par un facteur supérieur à 3, entre la teneur dans le revêtement et le mélange.

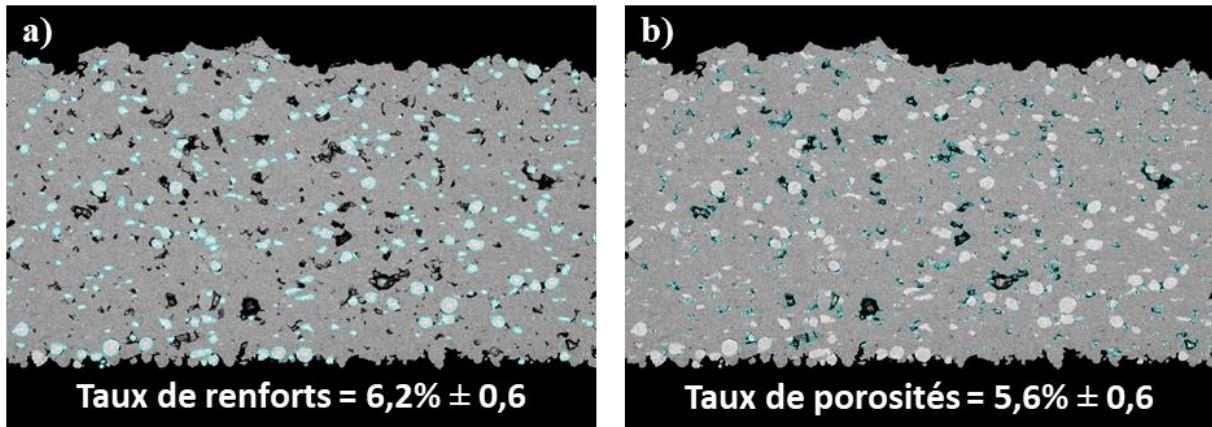


Figure 3-25 : Segmentation d'un cliché MEB du revêtement composite 410L+20%M2, réalisé avec le logiciel de traitement d'image ImageJ pour identifier : a) les renforts et b) les porosités.

La répartition des renforts M2 est évaluée dans l'épaisseur du revêtement en Figure 3-26 sur 10 clichés MEB. Sur ces clichés, 2746 particules de M2 ont été détecté. Leur centre de gravité a permis de répartir chacune dans des tranches de revêtement de 25 μm d'épaisseur. Le pourcentage correspond à la somme des surfaces des particules de chaque tranche, divisée par la somme totale des particules.

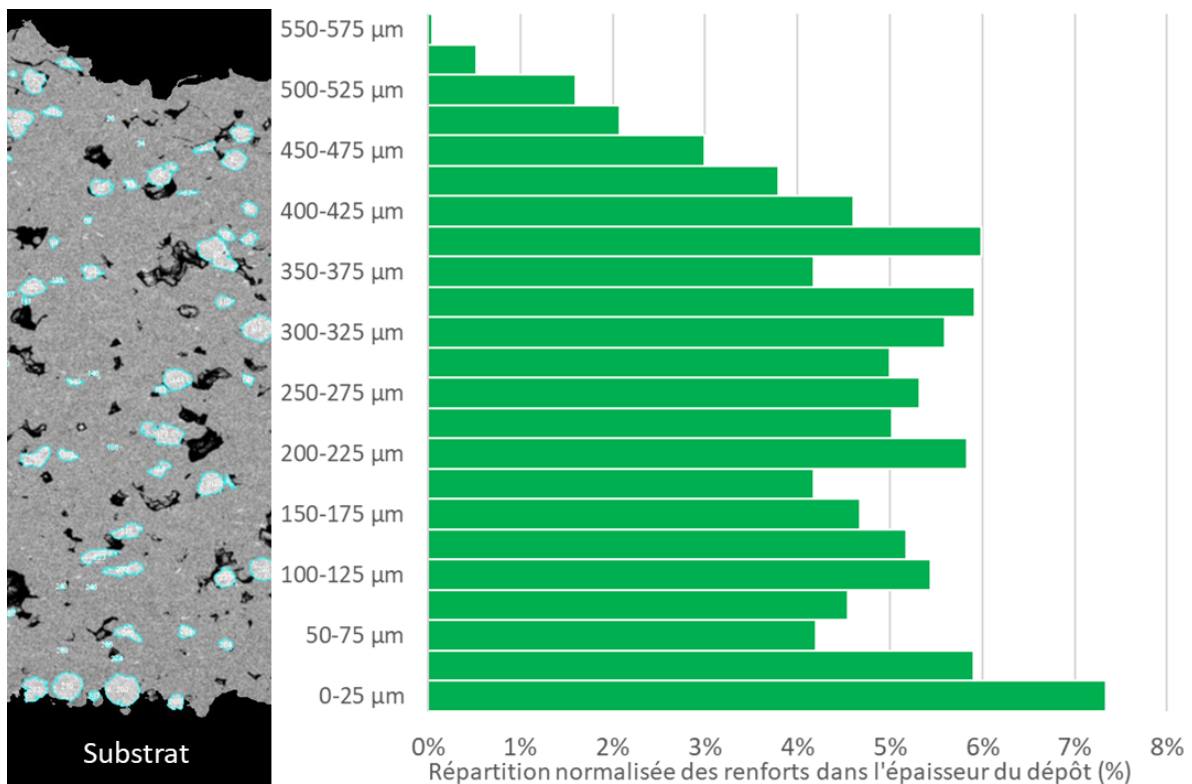


Figure 3-26 : Répartition normalisée des renforts M2 dans l'épaisseur du revêtement 410L+20%M2. En ordonnée, « 0 μm » correspond à l'interface avec le substrat. La proportion surfacique de renforts est évaluée pour des classes de 25 μm .

On voit que celle-ci est assez homogène. Elle diminue à l'extrémité haute du revêtement en raison de la rugosité de surface car tous les clichés MEB n'ont pas la même épaisseur. La proportion est plus importante à l'interface, car les premières particules impactant le substrat en aluminium ont probablement un rendement plus grand, que ce soit des particules de 410L ou de M2, grâce à leur forte pénétration dans l'aluminium [Aubanel et al., 2019].

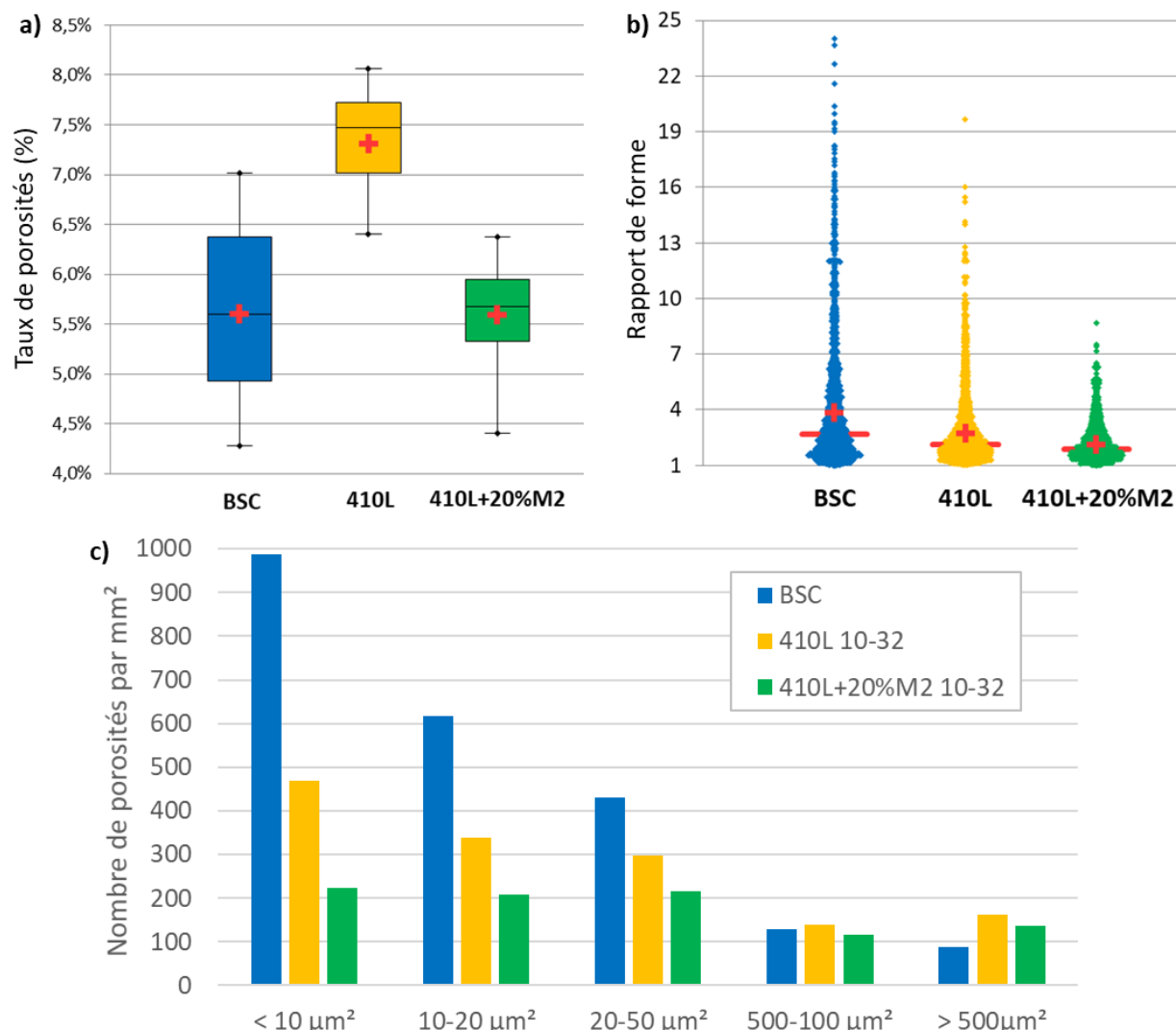


Figure 3-27 : Analyse de la porosité du revêtement composite 410L+20%M2 en coupe, comparé à celles du 410L mono-composant et du BSC : a) diagramme à moustaches montrant le taux de porosité, b) diagramme de dispersion montrant la distribution du rapport de forme des porosités, c) histogramme montrant le nombre de porosités par mm^2 pour cinq classes de tailles différentes.

Comme le montre la Figure 3-27 a), la porosité du revêtement composite est largement réduite grâce à l'ajout des renforts M2, le taux de porosité passant de 7,3% à 5,6%. Si l'on s'intéresse au rapport de forme (Figure 3-27 b)) et à la taille des porosités (Figure 3-27 c)), on observe que le revêtement composite présente des porosités plus sphériques et moins de pores de petite taille. Ceci peut s'expliquer par l'effet de martelage discuté précédemment : les particules d'acier à outils ont probablement permis de boucher les petites porosités, ainsi que les porosités allongées se trouvant entre les particules. Ce dernier point semble se confirmer visuellement en Figure 3-23 b).

3.2.2.3 Les propriétés mécaniques locales et globales du dépôt composite

La Figure 3-28 a) expose la dureté locale du revêtement composite. La Figure 3-28 c) montre un exemple d'indentations réalisés avec une charge de 10 g. Plusieurs choses sont à noter par rapport à ces

résultats. Tout d'abord, comme on s'y attendait à la suite de l'analyse de la dureté des poudres, le composite montre localement des augmentations de dureté, puisque l'acier à outils est plus de 2 fois plus dur que la matrice 410L. Ensuite, le 410L est plus dur dans le cas du composite que dans celui du revêtement mono-composant, avec respectivement des valeurs de 381 et 359 $Hv_{0,01}$ en moyenne. Le martelage des particules de M2 a donc amplifié l'érouissage de l'acier 410L, provoquant ainsi cette augmentation de dureté. Finalement, la dureté de l'acier M2 apparaît réduite dans le revêtement par rapport à son état avant projection. En effet, elle est passée de 912 à 799 $Hv_{0,01}$, ce qui est significatif malgré la forte dispersion de mesure dans les deux cas. Cette diminution pourrait être due à une modification du matériau en raison de l'impact lors de la projection. De son côté, la dureté globale du composite est largement augmentée par rapport au revêtement 410L mono-composant (Figure 3-28 b)), ce qui est dû à l'ajout des renforts durs, à l'érouissage du 410L et à la diminution de porosité.

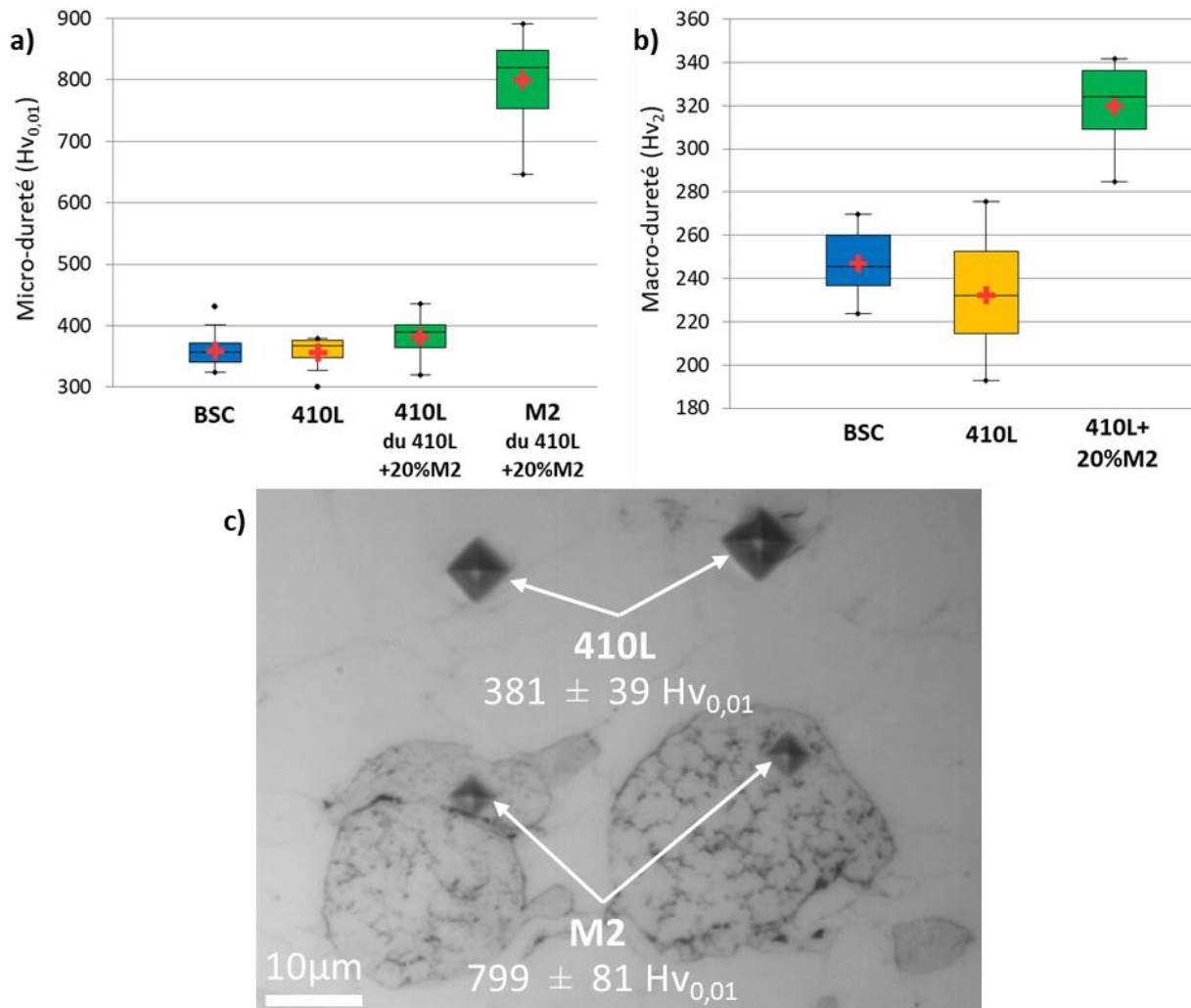


Figure 3-28 : a) Dureté locale ($Hv_{0,01}$) et b) dureté globale (Hv_2) du revêtement composite 410L+20%M2 comparé à celle du 410L mono-composant et du BSC. c) Image au microscope optique montrant les mesures de duretés locales faites sur le revêtement composite.

3.2.3 L'influence du type de renforts, de leur proportion et granulométrie sur la réalisation et les propriétés des revêtements composites

Dans la partie précédente nous avons vu les propriétés du revêtement composite 410L+20%M2, qui sera appelé désormais 410L+20%M2 10-32. D'autres revêtements composites sont étudiés dans cette partie, dans lesquels la matrice reste le 410L 10-32 μm , mais où la nature des poudres de renfort (M2 ou 420), leur granulométrie (10-32 μm ou 15-38 μm) et leur proportion (20%vol ou 40%vol) varient. La capacité à mettre en œuvre ces dépôts est analysée. Leurs propriétés microstructurales, ainsi que leur dureté locale et globale sont aussi caractérisées. La cohésion de chacun des revêtements est aussi évaluée via des essais de traction.

3.2.3.1 La réalisation des dépôts composites

La Figure 3-29 présente l'analyse en coupe de l'ensemble des revêtements composites. Les renforts M2 sont très distinctement visibles par rapport à la matrice 410L, alors qu'il est difficile de distinguer le 420 du 410L, car leur composition chimique est très proche et les renforts sur ces images en électrons rétrodiffusés n'apparaissent que très légèrement plus clairs. Il ne sera donc pas possible d'évaluer les taux de renforts 420 effectivement déposés, et donc d'évaluer les rendements relatifs pour ces revêtements. Ces taux pourront néanmoins être estimés après la finition de surface en partie 4.1.1.3. Les particules de 420 apparaissent un peu plus déformées et plus nombreuses que les renforts M2. En comparant la Figure 3-23 a), à la Figure 3-29 a), b) et c), il est clairement observable que l'augmentation de la proportion des renforts dans le mélange de poudre a permis d'augmenter leur teneur dans le dépôt. Les porosités de tous les revêtements composites semblent assez similaires. Leur épaisseur également, ce qui est confirmé par la Figure 3-30 c). Le rendement de projection de certains revêtements a varié, et a été compensé par la vitesse robot pour garder des épaisseurs similaires. Pour les revêtements 410L+20%M2 10-32, 410L+40%M2 10-32, 410L+20%M2 15-38, 410L+40%M2 15-38, 410L+20%420 10-32 et 410L+40%420 10-32, elles sont respectivement de 143, 143, 125, 115, 143 et 160 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Figure 3-30 a) montre l'évolution du rendement global, en fonction de l'ajout des trois types de renforts. Le renfort M2 10-32 μm n'a pas d'effet sur la capacité du dépôt à se former pour une teneur initiale de 20%vol, mais a un effet négatif pour une teneur de 40%vol. L'utilisation de renforts M2 dans une granulométrie 15-38 μm nuit grandement à l'efficacité de la projection, et d'autant plus lorsque leur proportion augmente dans le mélange initial. La capacité à déposer le revêtement reste quasiment inchangée lors de l'ajout du renfort 420, peu importe sa teneur dans le mélange initial. La Figure 3-30 b) expose les rendements relatifs de la matrice et des renforts, pour les revêtements contenant de l'acier à outils M2. On observe que l'augmentation de la proportion de renforts M2 10-32 μm permet d'améliorer encore d'avantage le rendement relatif du 410L. Cette amélioration n'est pas observée pour le M2 dans la granulométrie 15-38 μm . On voit également que plus le renfort est de grande taille, et plus son rendement relatif est faible. Ceci est probablement dû à la plus faible vitesse de projection des poudres de forte granulométrie, observée en partie 3.1.3, et peut-être également l'augmentation de dureté avec la taille des poudres de M2, montrée en Figure 3-22. Peu importe leur granulométrie, une proportion de renforts M2 plus importante dans le mélange de poudre initiale, a un effet légèrement négatif sur leur rendement relatif.

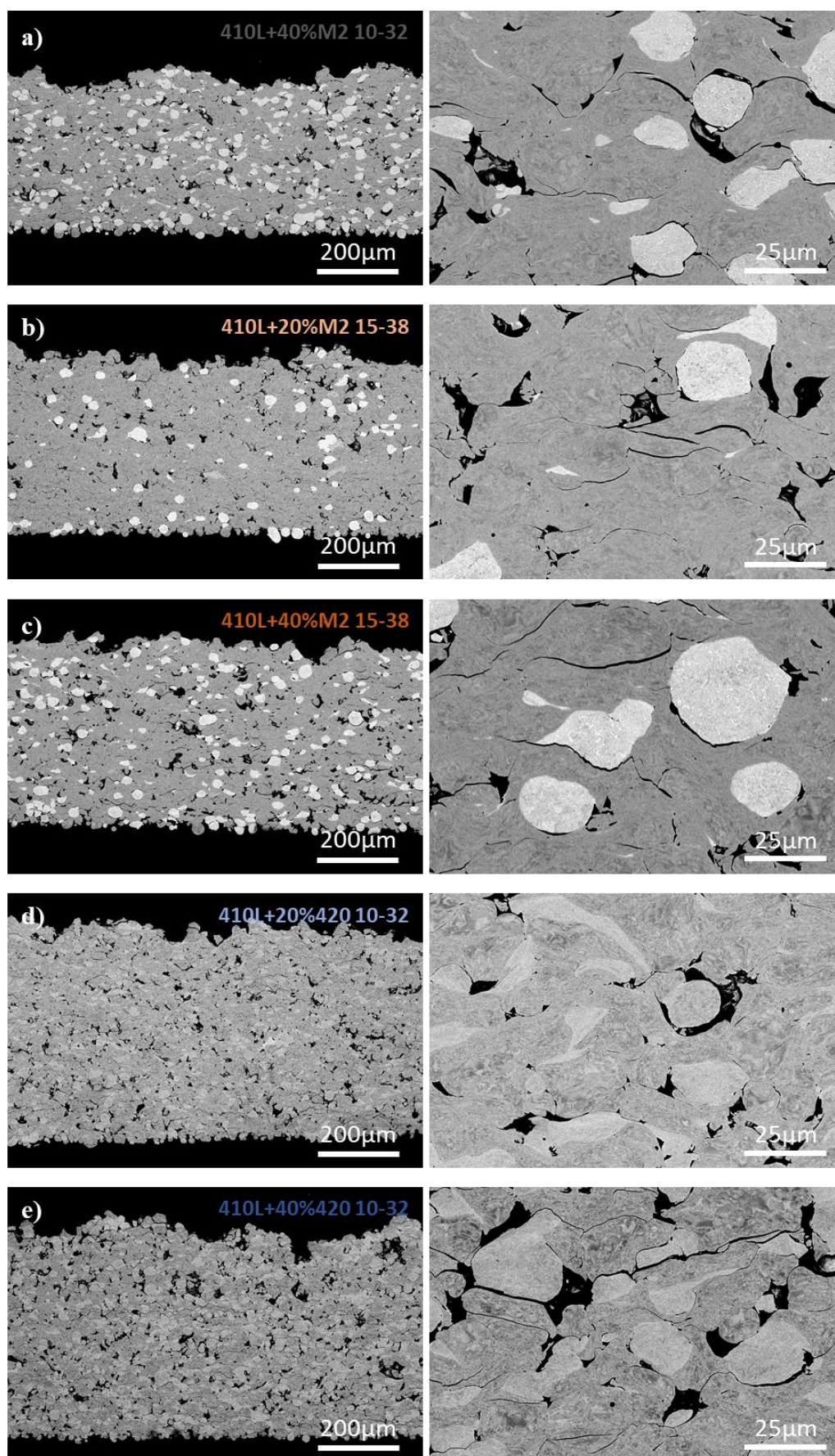


Figure 3-29 : Observations MEB en électrons rétrodiffusés des revêtements composites en coupe : a) 410L+40%M2 10-32, b) 410L+20%M2 15-38, c) 410L+40%M2 15-38, d) 410L+20%420 10-32, e) 410L+40%420 10-32. A gauche, images au grossissement $\times 125$ et, à droite, au $\times 1000$.

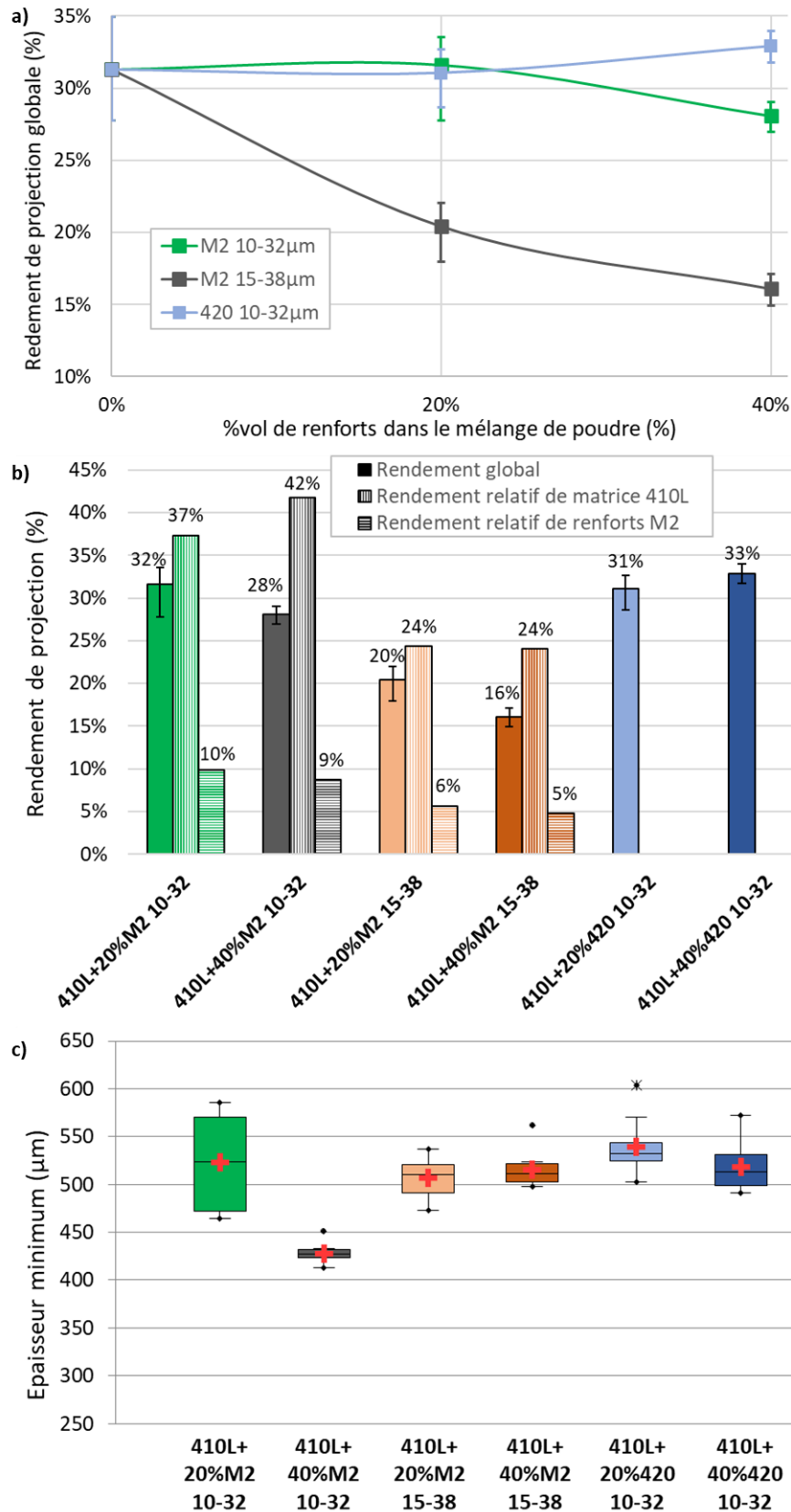


Figure 3-30 : a) Evolution du rendement global en fonction de l'ajout des trois types de renforts dans différentes proportions (les points de mesure sont reliés par des courbes pour tenter de prédire les valeurs intermédiaires). b) Rendement de projection global et partiel des revêtements composites. c) épaisseur minimum des revêtements composites. Les paramètres de projection cold spray sont les suivants : température de 900 °C, pression de 5 MPa, et vitesse du poudrier de 8 tours.min⁻¹. Dans l'ordre des revêtements, de gauche à droite sur les graphiques b) et c), les vitesses robot sont de 143, 143, 125, 115, 143 et 160 m.s⁻¹.

3.2.3.2 La microstructure des dépôts composites

Dans un premier temps, le taux de renforts effectivement déposé est analysé pour les revêtements contenant de l'acier à outils M2, car l'analyse d'image n'a pas permis de distinguer les particules de 420 de celles de 410L. On voit que la multiplication par 2 de la teneur en renforts dans le mélange de poudres, a permis un doublement du taux dans le revêtement. L'augmentation de la granulométrie provoque une légère baisse de la quantité intégrée dans le dépôt, de respectivement -12% et -4% pour les teneurs initiales de 20 et 40%vol.

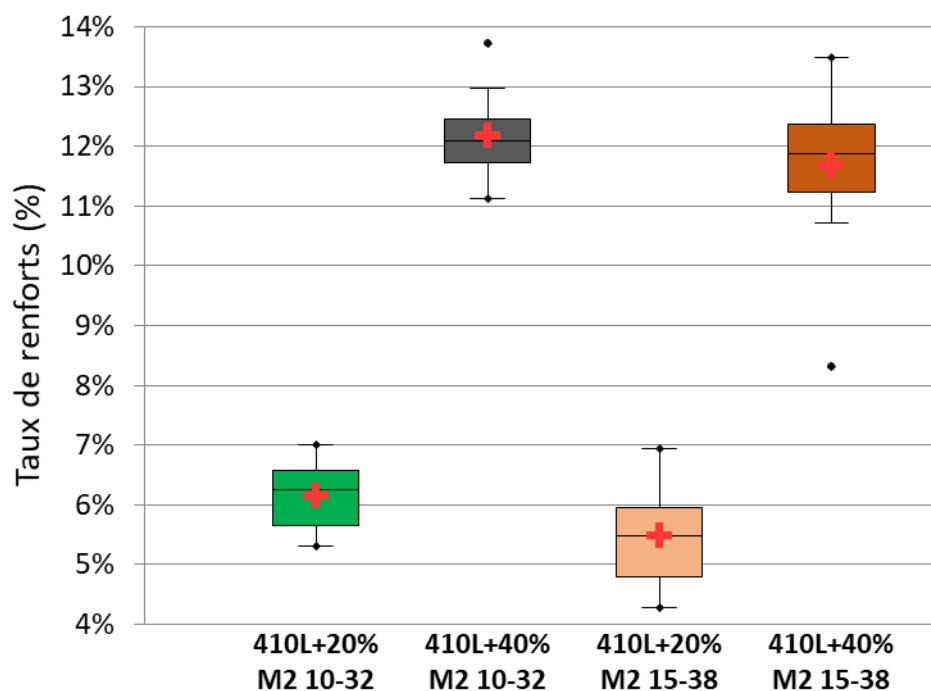


Figure 3-31 : Taux de renforts des revêtements composites avec renforts M2. Les taux pour le renfort 420 n'ayant pas pu être calculés en raison du trop faible contraste de gris entre le 410L et le 420.

La Figure 3-32 résume les résultats de l'analyse de la porosité pour les différents revêtements composites. Les six revêtements testés ne permettent pas de tirer des tendances claires et facilement interprétables. En effet, l'augmentation de la teneur en renforts semble densifier les revêtements à base de M2 10-32 μm , mais les conclusions sont inverses pour les deux autres renforts. Aucune tendance globale sur l'influence de la nature et de la granulométrie des renforts sur le taux de porosité ne peut être tirée en comparant les revêtements de même proportion initiale. Pour les rapports de forme, il semblerait que l'augmentation de la teneur et de la granulométrie des renforts M2, favorise légèrement les porosités allongées, se trouvant généralement à l'interface avec les particules. Cet effet n'est pas démontré pour les renforts 420. Ce taux est proche pour des renforts M2 et 420 de même granulométrie. Pour ce qui est de la taille des porosités, tous les revêtements composites sont assez similaires, hormis le 410L+20%M2 10-32 qui possède moins de petites porosités et plus de grandes. Aucune hypothèse ne peut actuellement être proposée pour interpréter ce résultat. Le 410L+20%420 10-32 a plus de pores que les autres revêtements dans toutes les classes de taille, ce qui est cohérent avec son taux de porosité qui est le plus important, avec une valeur de 6,3%. Pour pouvoir tirer des tendances plus claires sur les effets des constituants des revêtements composites sur leur porosités, il serait nécessaire de tester de nouvelles compositions, c'est-à-dire plus de teneurs (10 et 30%vol par exemple), d'autres granulométries (comme la 5-25 μm) et, éventuellement, d'autres natures des renforts. Comme nous le verrons dans le Chapitre 5, les porosités des revêtements n'ont pas d'influence notable sur les propriétés tribologiques à 20 °C et à 100 °C. Pour cette raison, les analyses complémentaires proposées n'ont pas été effectuées.

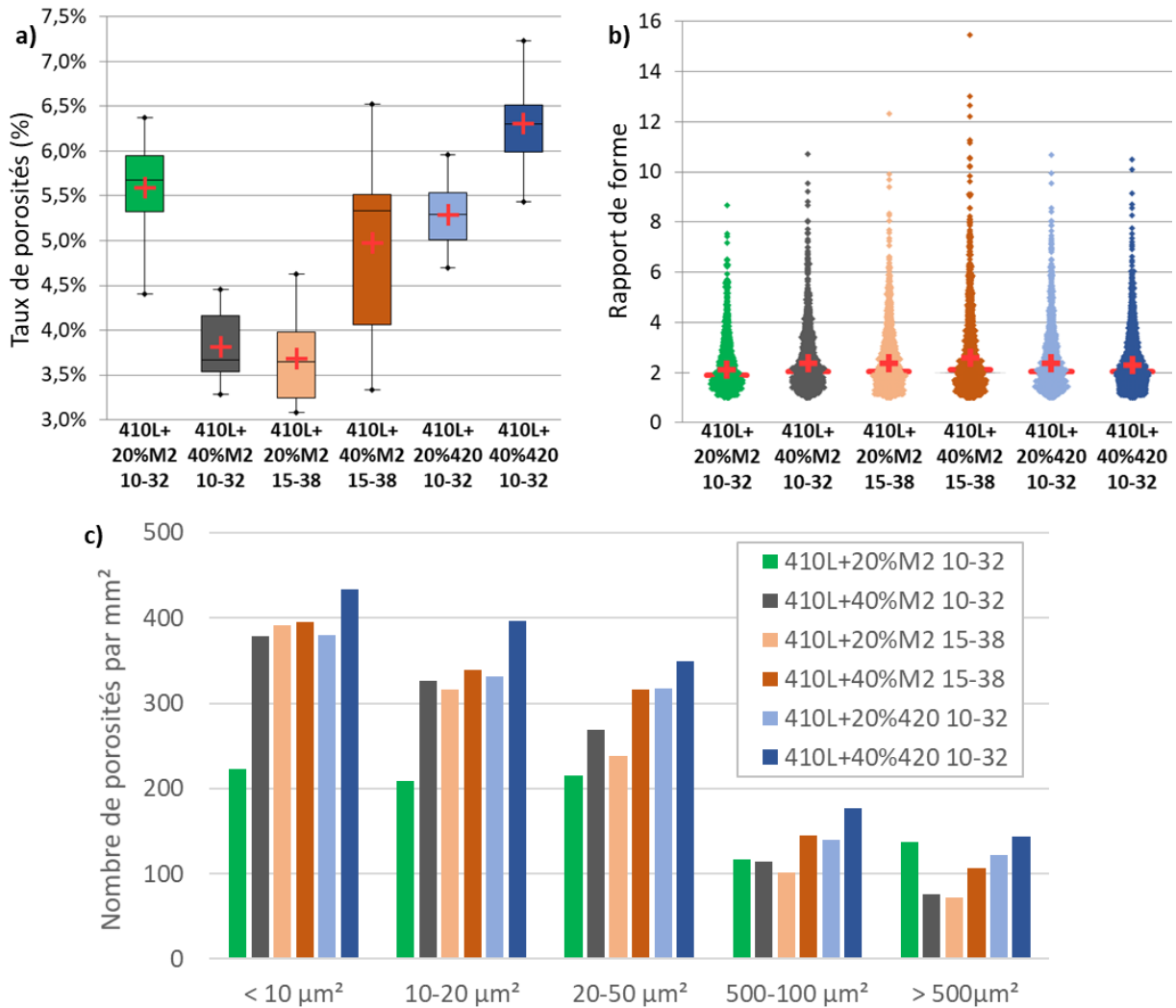


Figure 3-32 : Analyse de la porosité des revêtements composites en coupe : a) diagramme à moustaches montrant le taux de porosité, b) diagramme de dispersion montrant la distribution du rapport de forme des porosités, c) histogramme montrant le nombre de porosités par mm² pour cinq classes de tailles différentes.

3.2.3.3 Les propriétés mécaniques locales et globales des dépôts composites

Comme nous l'avons vu en partie 3.2.2.3, la dureté des poudres évolue entre son état initial et lorsqu'elle est déposée seule ou sous forme composite. La Figure 3-33 va donc aborder les résultats sous cet angle avec un diagramme à moustaches montrant l'évolution de la micro-dureté du 410L (Figure 3-33 a)), et l'autre présentant les micro-duretés des renforts (Figure 3-33 b)). Concernant le 410L, l'augmentation de sa dureté par écrouissage entre la poudre, le revêtement 410L mono-composant et le composite 410L+20%M2 a déjà été commentée. L'utilisation de particules M2 de granulométrie plus grande va accroître cet écrouissage. Pour la granulométrie 15-38 µm, l'augmentation de la teneur en renforts rend le 410L plus dur, mais l'influence cette teneur n'est pas significative pour la granulométrie 10-32 µm. Concernant le renfort 420, son effet sur la dureté du 410L est plus faible et non-significatif. Ceci est probablement dû à un effet de martelage plus modéré, en raison de sa densité plus proche du 410L et de sa dureté plus faible, comparativement à l'acier M2.

En ce qui concerne l'évolution de la dureté des renforts, les particules de M2 sont moins dures dans les revêtements composites qu'avant projection. Cette diminution de dureté est en moyenne de 112 Hv_{0,01} pour le revêtement 410L+20%M2 10-32, et est largement significative avec un niveau de confiance supérieur à 99%, malgré la dispersion des mesures. Elle peut s'expliquer par la fragilisation de cet acier à outils, formé de carbures et d'une matrice métallique, lors de l'impact avec le substrat. La différence

peut aussi possiblement venir du mode d'enrobage des poudres. En effet, lorsqu'elles sont libres, elles sont enrobées dans une résine époxy, alors qu'elles sont dans une matrice 410L après projection. La différence de ductilité entre l'époxy et le 410L peut peut-être expliquer en partie les variations observées. C'est également le cas des renforts en acier 420, même si la diminution est moindre (environ 30 $Hv_{0,01}$). Dans ce cas, l'écart n'est pas significatif d'après un test de Student dont le niveau de confiance est souhaité supérieur à 95%. La teneur en renforts semble avoir relativement peu d'impact sur le niveau de dureté, leur écart étant à nouveau non-significatif, ce qui n'est pas le cas de leur granulométrie. En effet, l'acier à outils M2 de granulométrie 15-38 μm , est environ 100 $Hv_{0,01}$ plus dur que celui de granulométrie 10-32 μm , quand il est déposé. Ceci permet de confirmer les résultats de l'analyse réalisée en Figure 3-22 b), montrant l'augmentation de dureté avec la taille des particules M2, et des conclusions associées.

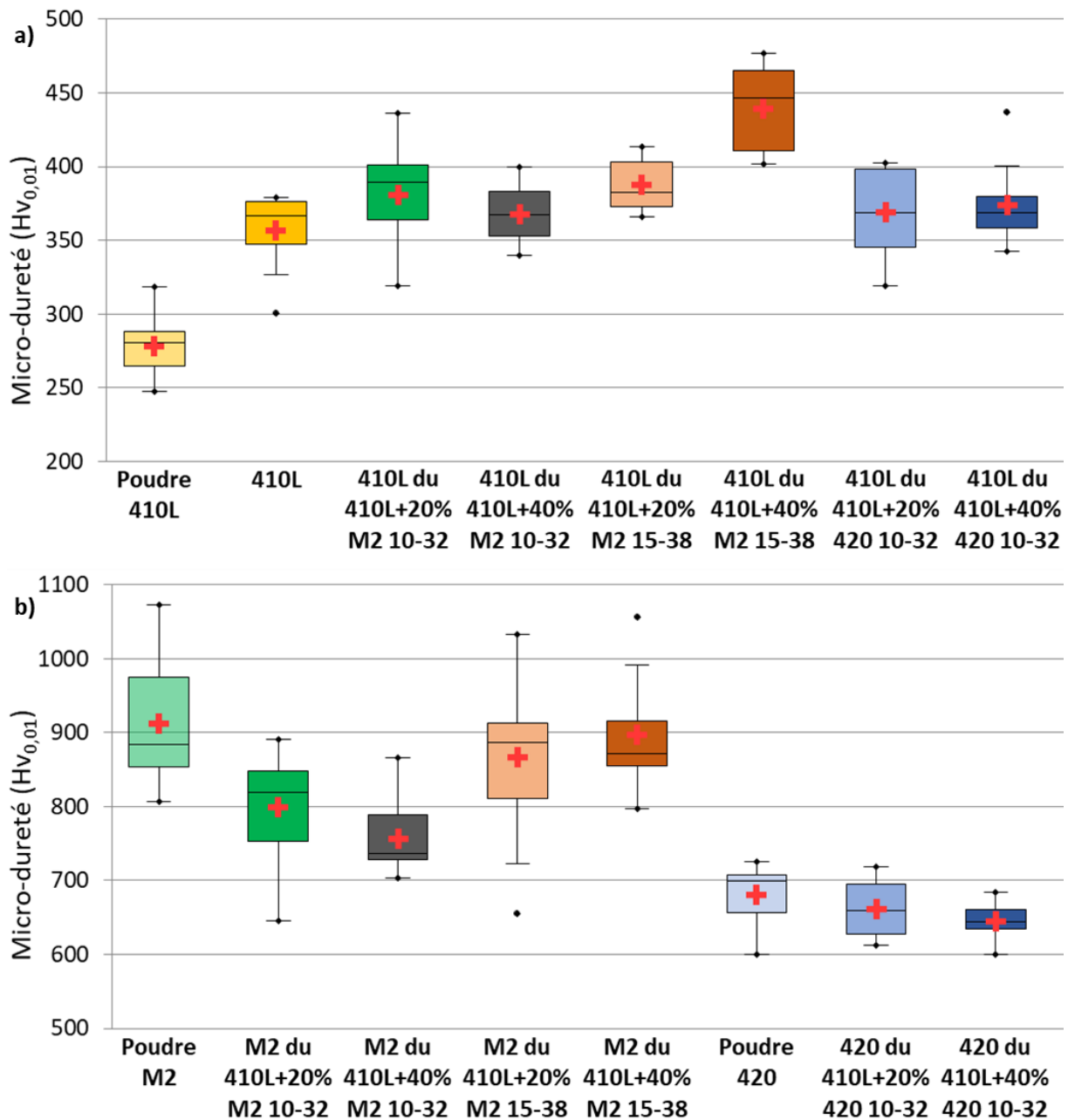


Figure 3-33 : a) Dureté locale ($Hv_{0,01}$) du 410L dans les différents revêtements composites, comparée à la poudre 410L et au revêtement 410L mono-composant. b) Dureté locale ($Hv_{0,01}$) des renforts M2 et 420 dans les différents revêtements composites, comparée aux poudres initiales.

La dureté globale des revêtements, mesurée avec une charge de 2 kg, augmente avec la teneur des renforts M2. La tendance est inverse pour le renfort 420, probablement en raison de l'augmentation de la porosité. L'effet de la granulométrie des renforts n'est pas significatif pour une teneur de 20%vol. Pour 40%vol, une forte granulométrie engendre une augmentation de dureté. Le revêtement 410L+20%M2 15-38 est celui présentant la dureté globale la plus élevée de tous les revêtements étudiés. Ceci est peut-être dû au durcissement par écrouissage important du 410L dans ce dépôt.

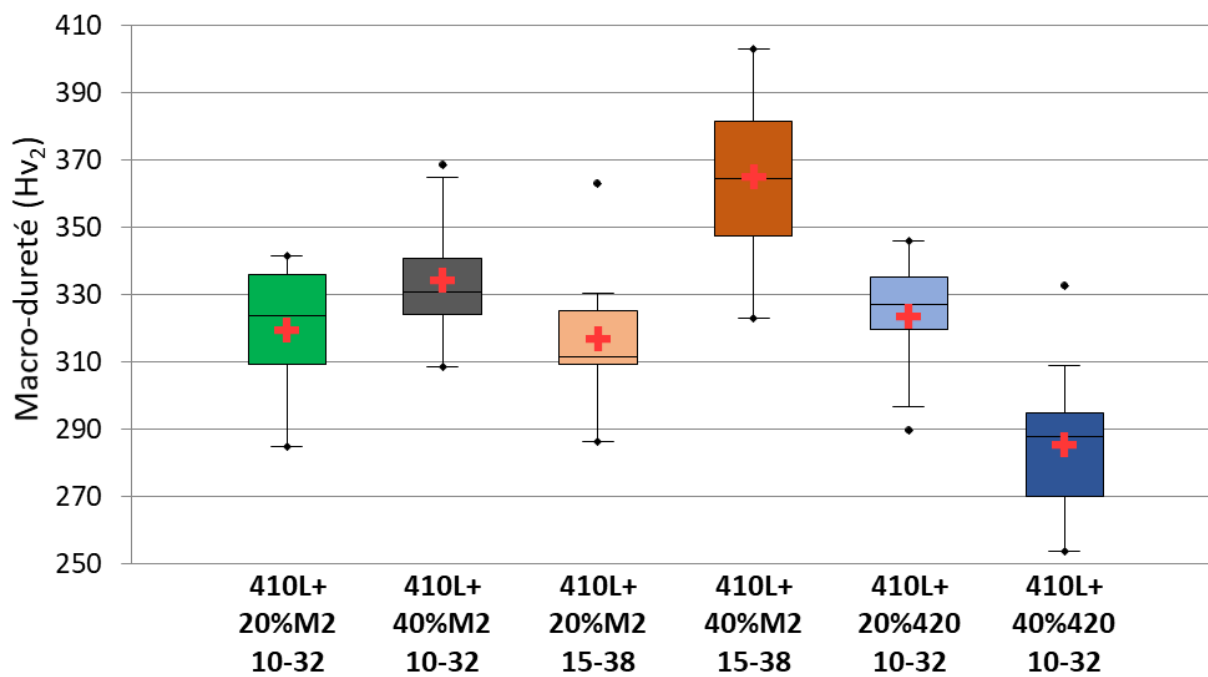


Figure 3-34 : Dureté globale (Hv_2) des revêtements composites

Comme pour les porosités, les effets de la composition des revêtements composites sur les duretés locales et globales ne sont pas toujours clairs et facilement interprétables. De nouvelles variations de composition devraient donc être envisagées pour tirer des conclusions plus franches. L'influence de ces duretés locales et globales sur la finition de surface des revêtements (Chapitre 4) et sur leurs propriétés tribologiques en régime mixte/limite dans une huile formulée (Chapitre 5).

3.2.3.4 La cohésion des dépôts composites

Des revêtements de plus forte épaisseur ont été projetés, de manière à fabriquer des éprouvettes de traction composées uniquement de revêtement. Les revêtements ont été produits avec les mêmes paramètres de projection que ceux indiqués précédemment, mais le cycle de dépôt a été répété trois fois, et les revêtements environ trois fois plus épais. Des éprouvettes de traction ont été usinés au centre de ces dépôts épais, et ont été sollicitées en traction uniaxiale, selon la méthode décrite en partie 2.2.4.4. Le chargement est donc effectué dans la même direction que l'effort tangentiel qui sera généré par les futurs essais de frottement. Le comportement de tous les revêtements composites, ainsi que le 410L mono-composant, a été caractérisé, grâce à une dizaine d'éprouvettes par matériau. Dans le cas de rupture en dehors de la zone utile, les résultats n'ont pas été retenus.

La Figure 3-35 a) montre un exemple représentatif pour chacun des matériaux de courbe de traction exprimant la contrainte en fonction de la déformation. Dans la partie basse des courbes, on observe une première phase où la contrainte évolue peu en fonction de la déformation ; puis, il apparaît un point d'inflexion suivi d'une évolution stable. La première phase, avant d'atteindre le point d'inflexion, est due au fait que les éprouvettes de traction ne sont pas parfaitement planes après découpe. En effet, les contraintes internes au revêtement créent une éprouvette légèrement bombée. L'évaluation de la

déformation étant réalisée par mesures optiques de distance entre deux marqueurs, cette valeur va être faussée pendant tout le temps de chargement nécessaire à l'obtention d'une éprouvette à nouveau plane. En conséquence, les modules de Young doivent être mesurés dans la partie de la courbe après le point d'inflexion, et les déformations à rupture ne doivent pas être considérés. En revanche, ce phénomène n'influence pas les valeurs de contrainte à rupture, qui donc être prises en compte. Si le côté bombé de l'éprouvette est placé face à la caméra ou côté opposé, cette phase initiale va présenter respectivement une déformation négative lors de l'augmentation de la contrainte, ou une forte déformation positive (comme c'est le cas sur la Figure 3-35 a)). Pour avoir des essais comparables, les essais ont été réalisés avec la partie bombée côté opposé à la caméra permettant le suivi de marqueurs.

Une fois ce point d'inflexion passé, on obtient des valeurs de déformation représentatives du matériau. Les courbes montrent une augmentation assez linéaire de la contrainte en fonction de la déformation, et ce jusqu'à la rupture. On peut donc conclure que les revêtements *cold spray* produits sont fragiles lorsqu'ils sont sollicités en traction, puisqu'ils ne présentent pas de déformation plastique. Néanmoins, certaines courbes sont très légèrement concaves ce qui peut laisser envisager un début de plasticité. Il est aussi possible d'observer que les divers matériaux ont des résistances à rupture différentes, et des raideurs plus ou moins fortes après le point d'inflexion. La Figure 3-35 b) résume les différentes valeurs de la contrainte à rupture, obtenues pour chacun des matériaux, et indique le module de Young moyen estimé sur l'ensemble des courbes après leur point d'inflexion. Il est peu probable que l'effort tangentiel, généré par le frottement du piston, conduise à la rupture du revêtement, mais la valeur de contrainte à rupture peut néanmoins rendre compte de la cohésion des revêtements *cold spray*. Les essais permettent également de voir si l'ajout de renforts a un effet positif ou négatif sur la cohésion du dépôt. L'ajout de renforts M2 ou 420, de granulométrie 10-32 μm et pour une teneur de 20%vol, a globalement peu d'influence sur la cohésion du revêtement. Dans le cas du renfort M2, l'utilisation d'une granulométrie 15-38 μm , permet une augmentation d'environ 50% de la contrainte à rupture des dépôts. Pour ce même type de renforts, une teneur de 40%vol entraîne également une résistance à rupture améliorée d'environ 50%, alors que son impact est négatif pour le renfort 420. Le module de Young de chaque matériau apparaît assez proportionnel à sa résistance à rupture, à quelques exceptions près. Les valeurs des modules sont faibles, si on le compare à celui d'un acier massif (environ 210 GPa). Le revêtement 410L+40%M2 15-38 est celui ayant la plus forte contrainte à rupture et le module de Young le plus grand, avec respectivement 236 MPa et 95 GPa. L'effet de martelage des renforts permet probablement d'expliquer les résultats obtenus. Celui réalisé par les renforts M2 est bien visible sur les fractographies présentées en Figure 3-36. On observe en effet que le 410L a été fortement déformé par l'impact des particules de M2. Ces dernières ne semblent en revanche relativement peu déformées par la projection. De son côté, le 420 n'a pas pu être repéré sur la Figure 3-36 g) et h), en raison du trop faible contraste chimique avec le 410L. Toutes les fractographies démontrent à nouveau que la rupture des revêtements produits est fragile, car aucun faciès associé à de la déformation plastique, comme des cupules, n'est détecté. Cela est cohérent avec les résultats en littérature pour des revêtements *cold spray* d'acier, non-traités thermiquement après projection [Brassart, 2022; Coddet et al., 2015]. La fissure se propage à l'interface entre les particules constituant le dépôt. Aucune liaison chimique ne semble être présente entre les particules 410L, ou entre un renfort et le 410L. La cohésion du revêtement est uniquement assurée par l'imbrication mécanique des particules. Cette imbrication est améliorée par l'effet de martelage des renforts, qui est plus important avec les renforts en acier à outils, de granulométrie importante, et dans des teneurs fortes.

Cette étude nous montre donc que, si la cohésion du revêtement *cold spray* est un problème lors de sa sollicitation en frottement, l'optimisation de la composition du revêtement devrait permettre de répondre à la problématique.

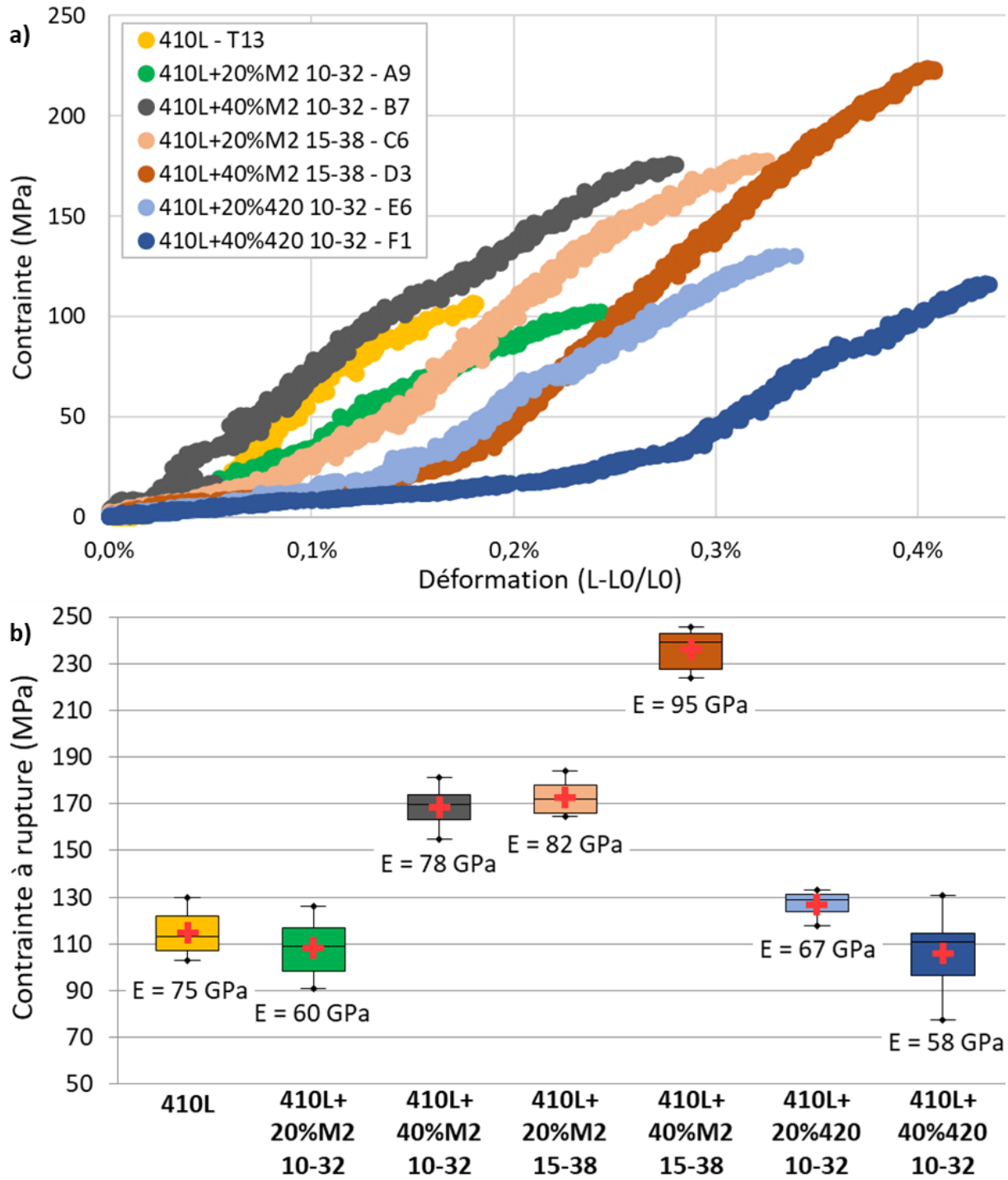


Figure 3-35 : a) Exemples de courbes contrainte/déplacement acquises lors des essais de traction pour chacun des revêtements composites et pour le 410L mono-composant. b) Contraincte à rupture des différents revêtements composites et 410L mono-composant, ainsi que le module de Young estimé.

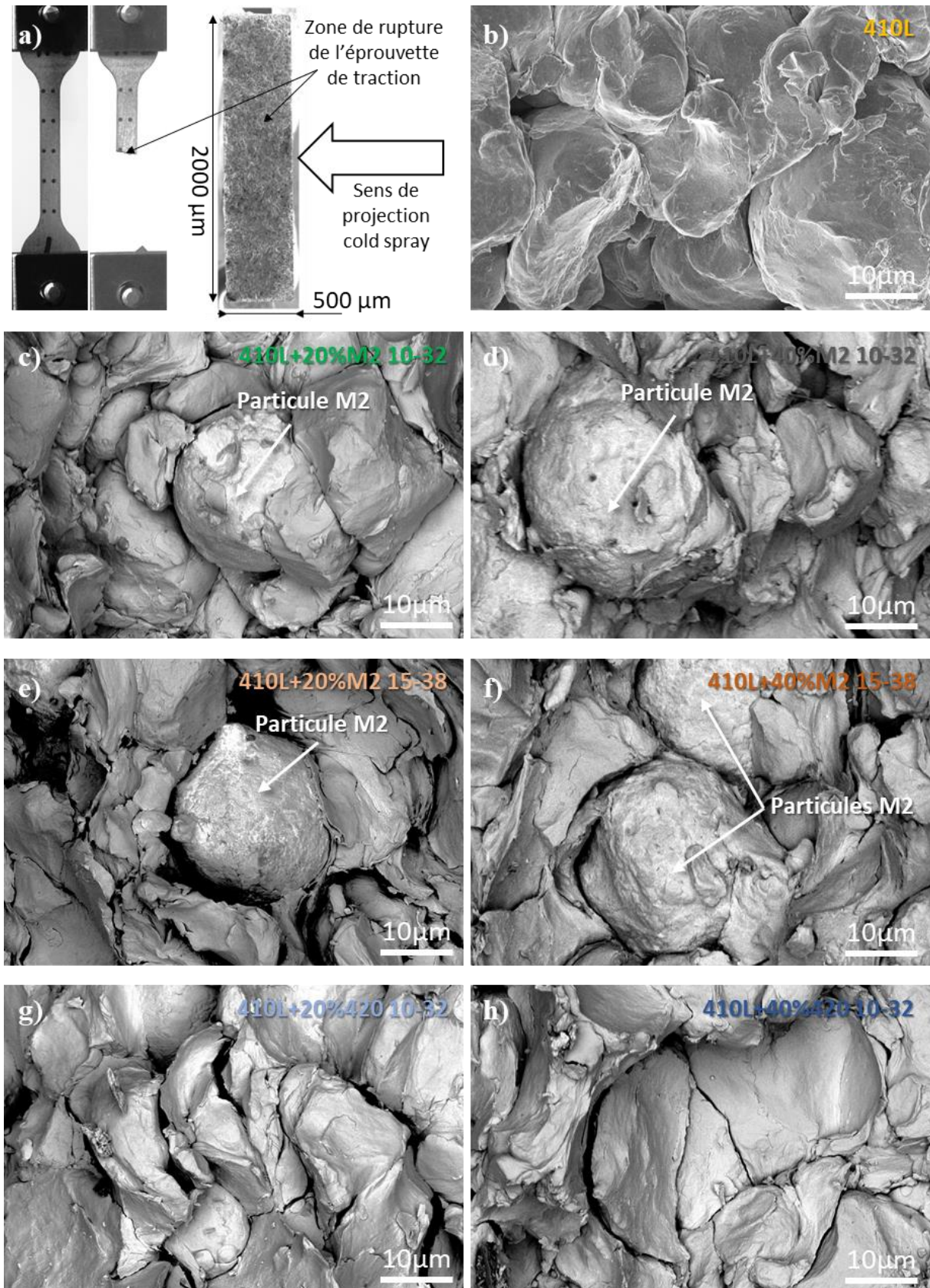


Figure 3-36 : Observations MEB en électrons rétrodiffusés des a) fractographies faites dans la zone de rupture de l'éprouvette de traction, pour les matériaux suivants : b) 410L, c) 410L+20%M2 10-32, d) 410L+40%M2 10-32, e) 410L+20%M2 15-38, f) 410L+40%M2 15-38, g) 410L+20%420 10-32, h) 410L+40%420 10-32. Le sens de projection cold spray est dirigé vers la gauche sur toutes les images.

3.2.4 Synthèse et conclusions

Les conclusions suivantes sont à retenir de cette partie sur les revêtements composites.

- Les revêtements composites ont été formulés à partir d'une poudre en acier 410L 10-32 μm et de renforts en aciers M2 ou 420, ces deniers étant respectivement 3 et 2 fois plus durs que la matrice. Les renforts sont introduits dans différentes teneurs (20%vol et 40%vol), et différentes granulométries (10-32 μm et 15-38 μm).
- Malgré leur faible ductilité, les renforts ont pu être déposés par *cold spray* grâce à leur co-projection avec l'acier ductile. Leur répartition dans le revêtement est homogène. Leur rendement de projection partiel est faible, mais celui de la matrice est augmenté par leur présence.
- L'effet de martelage des renforts permet un durcissement par écrouissage de la matrice 410L. A l'inverse, les renforts semblent perdre en dureté par rapport à leur état avant projection.
- Les variations de la teneur en renforts des composites entraînent des modifications significatives sur la construction des revêtements et leurs propriétés. Bien que les liens de cause à effet ne soient pas toujours évidents, les propriétés les plus pertinentes peuvent être optimisées en fonction des résultats des essais tribologiques :
 - si le taux de renforts est important pour les caractéristiques tribologiques, les mélanges initiaux avec une forte teneur, et les renforts de faible granulométrie seront privilégiés ;
 - si la dureté des renforts influence le frottement, le choix parmi l'un ou l'autre des renforts pourra être effectué ;
 - si la porosité a un rôle positif ou négatif sur le frottement, la composition adéquate pourra être sélectionnée ;
 - si le durcissement par écrouissage du 410L ou la dureté globale du revêtement ont un impact sur les propriétés tribologiques, alors la meilleure composition pourra être utilisée ;
 - si la cohésion des dépôts est un point faible du revêtement après frottement, alors le 410L+40%M2 15-38 sera sélectionné ;
 - finalement, si les propriétés mécaniques, la porosité et la cohésion des revêtements, n'ont aucune influence sur le frottement, alors celui ayant le meilleur rendement projection sera choisi, c'est-à-dire le 410L+20%M2 10-32.

Chapitre 4 Finition de surface des revêtements

Sommaire

Chapitre 4 Finition de surface des revêtements.....	147
4.1 La topographie des différents revêtements après finition de surface par polissage ou rodage	148
4.1.1 L'influence du matériau lors d'une finition de surface par polissage	148
4.1.1.1 Les dépôts en acier mono-composant	148
4.1.1.2 Les revêtements composites, le cas du 410L+20%M2	151
4.1.1.3 L'influence du type de renforts, de sa proportion et de sa granulométrie.....	154
4.1.2 L'influence du polissage et du rodage sur le revêtement composite 410L+20%M2	158
4.1.2.1 L'effet de la finition de surface par polissage	158
4.1.2.2 L'effet de la finition de surface par rodage	161
4.1.3 Synthèse et conclusions	166
4.2 Les propriétés mécaniques de surface du revêtement composite 410L+20%M2	167
4.2.1 La dureté de la surface par nano-indentation	167
4.2.2 L'enfoncement des renforts dans la matrice	171
4.2.3 Synthèse et conclusions	176

Dans le chapitre précédent, de nombreux revêtements ont été réalisés, qu'ils soient en acier mono-composant, ou composites. Pour que les essais tribologiques soient représentatifs des conditions réelles de l'application envisagée, il est nécessaire de diminuer la rugosité de surface du revêtement en utilisant un procédé de finition. En production, les cylindres des blocs-moteur revêtus par BSC sont usinés avec un outil d'alésage de finition, puis ils sont traités via le procédé de rodage qui leur permet d'acquérir une surface miroir, comme nous l'avons vu en Figure 1-10. Puisque nous utilisons des échantillons plans et non des cylindres, il est possible de réaliser la finition de surface par polissage, ce qui est nettement plus simple à mettre en œuvre que l'usinage et le rodage. Les différents revêtements seront donc polis avec du papier abrasif permettant d'atteindre un état de surface se rapprochant de celui du rodage miroir sur le revêtement BSC. D'autres types de polissage seront également réalisés sur le revêtement composite 410L+20%M2 10-32 μ m pour étudier de nouveaux états de surface. Sur ce même matériau composite, le procédé de rodage sera également mis en œuvre avec différents abrasifs pour générer des topographies variées. La première partie de ce chapitre analysera en détails les topographies créées car celles-ci auront une influence sur le comportement tribologique des revêtements. Puis, nous nous intéresserons aux propriétés mécaniques de la surface, à l'échelle locale. De la nano-indentation et des essais d'enfoncement des renforts seront ainsi réalisés sur le revêtement 410L+20%M2 10-32 μ m.

4.1 La topographie des différents revêtements après finition de surface par polissage ou rodage

La topographie des revêtements joue un rôle très important sur le comportement tribologie des revêtements en régime lubrifié, et notamment vis-à-vis de la réaction des additifs de l'huile. Elle va donc être analysée en détails.

4.1.1 L'influence du matériau lors d'une finition de surface par polissage

Dans un premier temps, les différents revêtements, présentés dans le Chapitre 3, seront finis en surface par polissage, jusqu'au papier SiC1200. Comme exposé en partie 2.3.1, ce traitement permet d'atteindre des états de surface proches de ceux obtenus avec le rodage miroir en production. Pour cette raison, il est considéré comme la finition de surface de référence dans la suite de cette thèse.

4.1.1.1 Les dépôts en acier mono-composant

Le polissage de la surface jusqu'au papier SiC1200 a été employé sur les revêtements *cold spray* en acier mono-composant et comparé au revêtement BSC, sur lequel la même finition de surface a été appliquée. La topographie de surface a ensuite été analysée par WLI. Des clichés avec un grossissement x5,5 et x50, dont le post-traitement est expliqué en partie 2.2.5.1, sont présentés en Figure 4-1. Visuellement, on voit que les revêtements *cold spray* 316L, 410L et 430L sont très similaires. Ils comportent des stries de polissage générant des variations de hauteurs d'environ 200 nm pour les plus importantes. Ils possèdent peu de porosités, celles-ci sont de petites tailles et réparties de manière assez homogène comparativement au BSC. Le revêtement BSC est aussi plus poreux. Il présente des zones protubérantes qui rappellent celles mises en avant en Figure 1-12 a), issues des travaux de Simon sur le rodage du revêtement BSC [Simon, 2021]. L'auteur avait indiqué qu'elles correspondaient à des *splats* se décollant ou à des bavures de rodage recouvrant les porosités. Ces phénomènes semblent donc également se produire lors d'une finition par polissage. Les revêtements *cold spray* en acier mono-composant ne présentent, eux, aucune zone protubérante. Pour analyser de façon plus approfondie les surfaces des revêtements, un seuillage de hauteur, dont la méthode est décrite en partie 2.2.5.1, a été effectué sur chaque cliché WLI au grossissement x5,5, ce qui représente une surface de 1,07 mm². Les résultats sont exposés dans le Tableau 4-1. Les protubérances du revêtement BSC semblent assez grosses et proéminentes, mais leur faible nombre sur le cliché analysé empêche une analyse statistiquement rigoureuse. Une analyse sur dix clichés sera donc réalisée en partie 4.1.1.2.

Les taux de porosité des revêtements BSC, 316L, 410L et 430L sont respectivement de 2,8%, 1,0%, 0,9% et 2,2%. Pour tous les matériaux, ces valeurs sont bien inférieures à celles analysées en coupe. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène. La première est qu'en coupe nous regardons parallèlement à la direction du jet de particules, alors qu'en surface l'observation est perpendiculaire à celle-ci. Au vu des mécanismes de construction des dépôts *cold spray* par empilement, il est possible que la microstructure du revêtement soit anisotrope et que certaines porosités soient moins visibles sur la surface, comme cela a été montré dans la littérature [Biberger, 2017]. Il est également possible que le polissage jusqu'au papier SiC1200 n'ait pas permis de révéler toutes les porosités, certaines porosités restant ainsi recouvertes. Ce phénomène avait été démontré par Kreter sur le revêtement BSC par la présence de bavures recouvrant les porosités après rodage [Kreter, 2018]. Il est donc possible que le polissage crée le même phénomène, autant sur le revêtement BSC, que sur les revêtements *cold spray*. Pour les revêtements *cold spray*, ce point sera démontré en partie 4.1.2.1. Il est intéressant de noter que le 430L est le revêtement *cold spray* le plus poreux en surface, alors que c'était celui qui présente le moins de porosités en coupe (Figure 3-12).

La distribution de hauteur de la topographie, mesurée sur les clichés au grossissement $\times 5,5$, est tracée en Figure 4-2, conjointement avec la courbe cumulative, appelée courbe d'Abbott. Celle-ci permet de calculer différents paramètres d'état de surface, selon la norme ISO 13565 [ISO13565-2, 1996], comme détaillé en Figure 1-36 a). Comme les mesures de hauteur sont réalisées sur toute la surface, et non sur seulement une ligne, les paramètres de rugosité sont nommés différemment. Pour la surface, les paramètres S_k , S_{pk} , S_{vk} , S_{mrk1} , S_{mrk2} , S_{ak1} et S_{ak2} correspondent respectivement au R_k , R_{pk} , R_{vk} , $Mr1$, $Mr2$, $A1$ et $A2$ des profils linéaires. Le paramètre S_a (correspondant au R_a) est également calculé pour donner une valeur de rugosité plus usuelle.

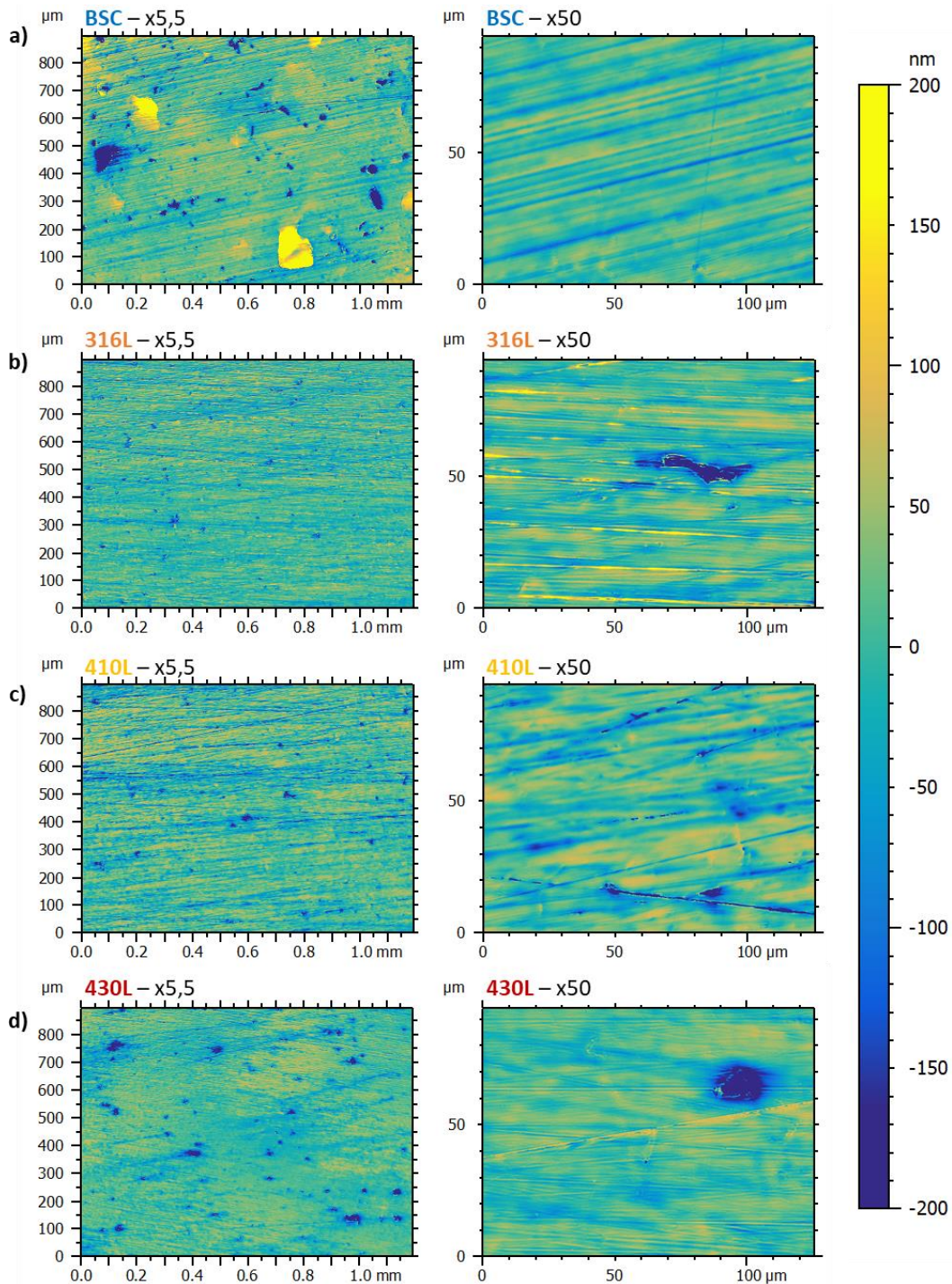


Figure 4-1 : Analyses topographiques faites par WLI avec, à gauche, le grossissement $\times 5,5$ et, à droite, le grossissement $\times 50$ de la surface après polissage au SiC1200 des revêtements en acier mono-composant : a) BSC, b) 316L, c) 410L et d) 430L.

			BSC	316L	410L	430L
Rugosité	Sa	nm	52	28	33	26
	Sk	nm	85	79	92	69
	Spk	nm	96	45	29	26
	Svk	nm	273	52	71	72
	Smrk1	%	10,5	10,9	8,1	9,0
	Smrk2	%	85,4	87,8	85,1	86,1
	Sak1	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	5012	2445	1187	1168
	Sak2	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	19864	3151	5270	4985
Porosités	Taux de porosité	%	2,8	1,0	0,9	2,2
	Densité	porosités/ mm^2	481	793	593	457
	Volume pore moyen	μm^3	30,3	0,3	0,5	3,1
	Volume des porosités	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	14571	273	293	1436

Tableau 4-1 : Caractéristiques de surface (rugosité et porosités) issues d'un cliché WLI au grossissement $\times 5,5$ ($1,07 \text{ mm}^2$ analysés) des revêtements en acier mono-composant après polissage au SiC1200.

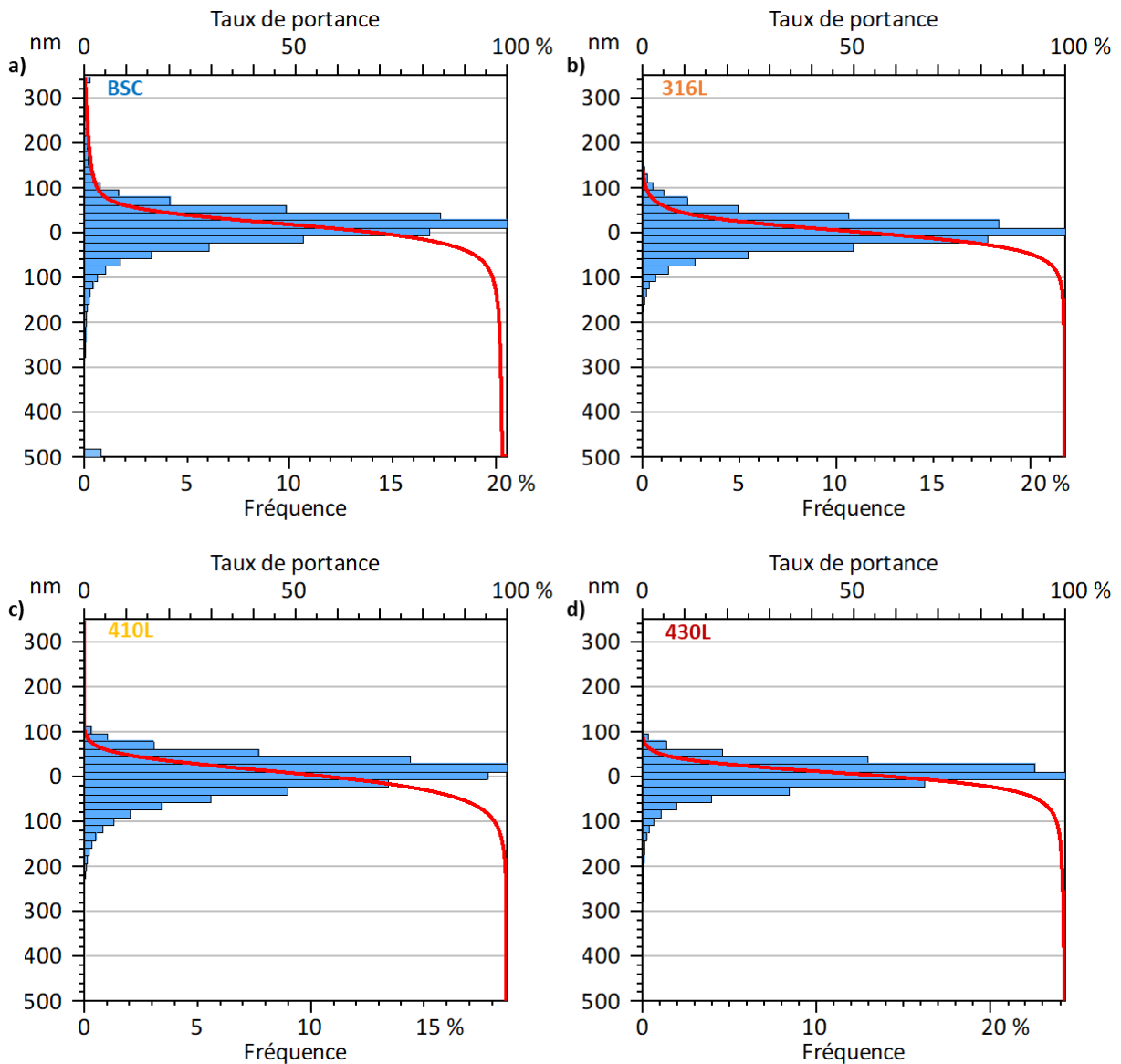


Figure 4-2 : Histogrammes des distributions de hauteurs issues du cliché WLI au grossissement $\times 5,5$, et courbe d'Abbott, des revêtements en acier mono-composant : a) BSC, b) 316L, c) 410L et d) 430L.

Sur les histogrammes, aucune différence majeure n'est mise en avant sur les trois revêtements *cold spray*. La partie centrale de la distribution du BSC est proche de celles des revêtements *cold spray*, mais se distingue par une population plus étirée sur le haut et le bas de sa distribution, correspondant respectivement aux zones protubérantes et aux porosités. Ceci se traduit sur les paramètres de rugosité, par des valeurs Spk (pics, ou ici protubérances) et Svk (creux, ou ici porosités) plus importantes que pour les revêtements *cold spray*, alors que le Sk (rugosité de la surface portante) est similaire. Les paramètres Smrk1 et Smrk2 peuvent s'apparenter aux taux de pics et de creux, sans distinction de leur provenance (stries de polissage ou microstructure du matériau) et de leur amplitude. Ce dernier point est en revanche étayé par les paramètres Sak1 et Sak2, qui sont plus importants pour le revêtement BSC. Certains paramètres de la norme ISO 13565 permettent de décrire les porosités, mais pour les caractériser plus précisément, une analyse par seuillage de hauteur est également menée. Elle révèle un volume de porosité beaucoup plus important pour le BSC, en raison d'un volume de pore moyen plus grand.

4.1.1.2 Les revêtements composites, le cas du 410L+20%M2

Comme dans le chapitre précédent, avant d'introduire tous les revêtements composites, nous allons faire un focus sur le revêtement 410L + 20%vol M2 10-32 μm , appelé 410L+20%M2 dans cette partie, pour en comprendre les spécificités. Il sera comparé au revêtement BSC et au 410L. Dix clichés sont réalisés sur les trois revêtements pour améliorer la statistique des analyses. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, un cliché n'est pas suffisant pour caractériser rigoureusement le revêtement BSC, en raison de ses rares protubérances. Il a donc été décidé d'augmenter la statistique en prenant dix clichés. Cette analyse poussée ne pouvant être réalisée faute de temps sur tous les revêtements de cette thèse, un revêtement par typologie de revêtement a été choisi pour évaluer la dispersion statistique des différents paramètres. Le 410L représente les revêtements en acier mono-composant, le 410L+20%M2 est supposé représentatif de l'ensemble des revêtements composites, et le BSC est aussi sélectionné en raison de son caractère singulier dû à sa mise en forme par procédé arc-fil.

La Figure 4-3 a) présente la topographie du revêtement composite. Si on la compare à celle du revêtement 410L mono-composant (Figure 4-1 c)), on distingue clairement une myriade de petites protubérances, apparaissant en jaune sur la figure. Sur la Figure 4-3 b) au grossissement x50, on voit que ces protubérances sont relativement sphériques. Il sera confirmé par les essais de nano-indentation en partie 4.2.1, que ces protubérances sont les particules d'acier M2. Les protubérances présentent un relief par rapport au plan moyen d'environ 100 à 200 nm, et il est possible de voir des stries du polissage sur celles-ci, comme sur le reste du revêtement. Sur l'histogramme des distributions de hauteur, présenté en Figure 4-3 c), on voit clairement apparaître une nouvelle population entre 100 et 200 nm au-dessus du niveau moyen, ce qui corrobore bien l'observation faite précédemment. En conséquence, on voit que la courbe d'Abbott s'infléchit bien avant celle du 410L mono-composant, ce qui est décrit par l'augmentation du paramètre Smrk1. Une analyse par seuillage de hauteur est faite pour caractériser finement ces protubérances (Figure 4-3 d)), le seuil est fixé à 75 nm au-dessus du plan moyen. Le résultat de l'analyse topographique est exposé dans le Tableau 4-2.

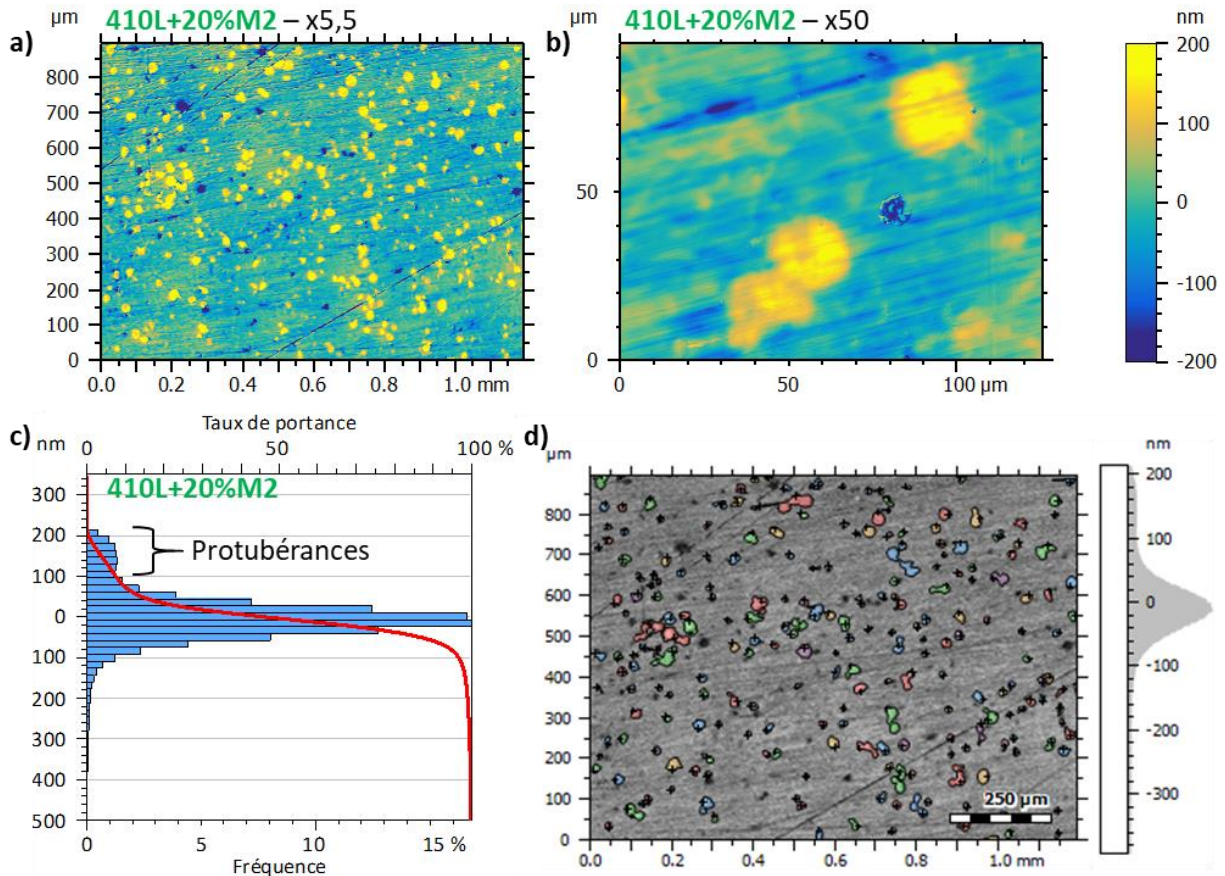


Figure 4-3 : Analyses topographiques faites par WLI de la surface après polissage au SiC1200 du revêtement composite 410L+20%M2 au a) grossissement $\times 5,5$ et au b) grossissement $\times 50$. c) Histogramme des distributions de hauteurs issues du cliché WLI au grossissement $\times 5,5$, et courbe d'Abbott, d) Identification des protubérances sur la surface du revêtement 410L+20%M2 par seuillage de hauteur, permettant ainsi leur analyse.

Les protubérances du revêtement 410L+20%M2 ont une élévation moyenne de 119 nm au-dessus du plan moyen. Elles ont un diamètre moyen de 18,8 μm , ce qui est cohérent avec la granulométrie des particules de M2 dont le D50 est de 22,0 μm . En effet, dans l'hypothèse de particules sphériques, le diamètre apparent moyen théorique de cette granulométrie est de 17,2 μm . Ce revêtement composite révèle $7,5 \pm 0,5$ % de protubérances, ce qui est légèrement supérieur au taux de particules dures mesuré en coupe dans le chapitre précédent, qui était de $6,2 \pm 0,6$ %. Cette différence peut être due au différent plan d'observation et à l'anisotropie des revêtements *cold spray*, déjà évoqués précédemment. Ici, la déformation des particules de M2 lors de l'impact explique l'augmentation de leur fraction surfacique, par rapport à celle mesurée en coupe. La procédure de polissage appliquée est par ailleurs aussi susceptible de provoquer une variation d'altitude inhomogène dans la matrice 410L. Notamment, les zones de matrice à proximité des particules M2 se retrouveraient à des hauteurs supérieures par rapport au reste, car la variation d'altitude générée par le polissage se fait de manière progressive. La surface des protubérances serait donc légèrement supérieure à celle des particules M2. En comparaison, le revêtement BSC a une faible densité de protubérances, et une fraction surfacique également peu élevée. Ces protubérances sont d'un plus grand diamètre et ont une hauteur plus importante (75,5 μm et 184 nm en moyenne respectivement). Les protubérances induisent une augmentation du critère de rugosité Spk, avec respectivement pour le BSC et le 410L+20%M2, 64 et 122 nm, contre 30 pour le 410L mono-composant. Les critères Smrk1 et Sak1, qui décrivent respectivement le taux de pics et leur volume, évoluent également dans le même sens. Ces critères, issus de la norme ISO 13565, calculés à partir de tangentes sur la courbe d'Abbott et très utilisés dans le domaine automobile, ne permettent pas une

description des protubérances adaptée au revêtement composite. En revanche, l'analyse par seuillage de hauteur apparaît donner des résultats plus pertinents pour ce type de topographie.

			BSC		410L		410L+20%M2	
			Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
Rugosité	Sa	nm	53	17	32	2	44	2
	Sk	nm	91	3	89	5	105	7
	Spk	nm	64	37	30	2	122	5
	Svk	nm	271	155	72	5	87	15
	Smrk1	%	9,3	1,0	8,1	0,3	13,7	1,0
	Smrk2	%	85,3	0,9	85,6	0,5	87,8	0,6
	Sak1	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	3080	2010	1230	121	8415	780
	Sak2	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	20042	11854	5161	448	5389	1172
Porosités	Taux de porosité	%	2,2	0,6	0,7	0,4	0,8	0,4
	Densité	porosités/mm ²	292	117	511	193	385	99
	Volume pore moyen	μm^3	64,0	73,0	0,5	0,3	1,5	1,1
	Volume des porosités	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	18688	8541	256	58	578	109
Protubérances	Taux de protubérances	%	0,8	1,0			7,5	0,5
	Densité	particules/mm ²	1,4	1,5			208	11
	Diamètre moyen	μm	75,5	36,1			18,8	7,1
	Hauteur maximale	nm	338	248			198	22
	Hauteur moyenne	nm	184	93			119	15

Tableau 4-2 : Caractéristiques de surface (rugosité, porosités et protubérances) issues de 10 clichés WLI au grossissement x5,5 (10,7 mm² analysés) des revêtements BSC, 410L et 410L+20%M2, après polissage au SiC1200.

L'analyse sur dix clichés permet d'étudier la dispersion statistique des différents paramètres étudiés, pour les trois matériaux caractéristiques. Pour les deux revêtements *cold spray*, les paramètres présentant le plus de dispersion sont ceux liés à l'analyse des porosités de surface, ainsi que les paramètres de rugosité plus directement liés aux pores, comme le Svk et le Sak2. Pour le revêtement composite, les caractéristiques des protubérances sont peu dispersées, ainsi que les paramètres Spk, Smrk1 et Sak1 qui s'y rapportent. Les revêtements *cold spray* sont beaucoup plus homogènes que le revêtement BSC, au vu des valeurs d'écart-type sur les différents paramètres. Pour le revêtement composite, si l'on compare l'analyse sur dix clichés à l'analyse sur un seul cliché, qui sera exposée dans le Tableau 4-3, on constate que tous les paramètres sont relativement proches. Pour cette raison, les futures caractérisations topographiques des différents revêtements *cold spray* composites, et des différentes finitions de surface du revêtement *cold spray* 410L+20%M2, seront faites sur un seul cliché WLI.

Les surfaces des revêtements BSC, 410L et 410L+20%M2 ont été observées au MEB après le polissage au SiC1200, avec une inclinaison de 75° de la platine permettant de mettre en évidence l'état de surface (Figure 4-4). Tous les revêtements présentent des stries de polissage, ces motifs étant généralement recherchés pour notre application. Les porosités des revêtements BSC et 410L sont bien visibles. Ces observations confirment que les porosités du revêtement BSC sont de tailles plus importantes. Sur la Figure 4-4 c), on distingue les particules de M2 dont le relief est perceptible par rapport à la matrice 410L. Il sera intéressant de voir l'évolution de cette surface après essais tribologiques.

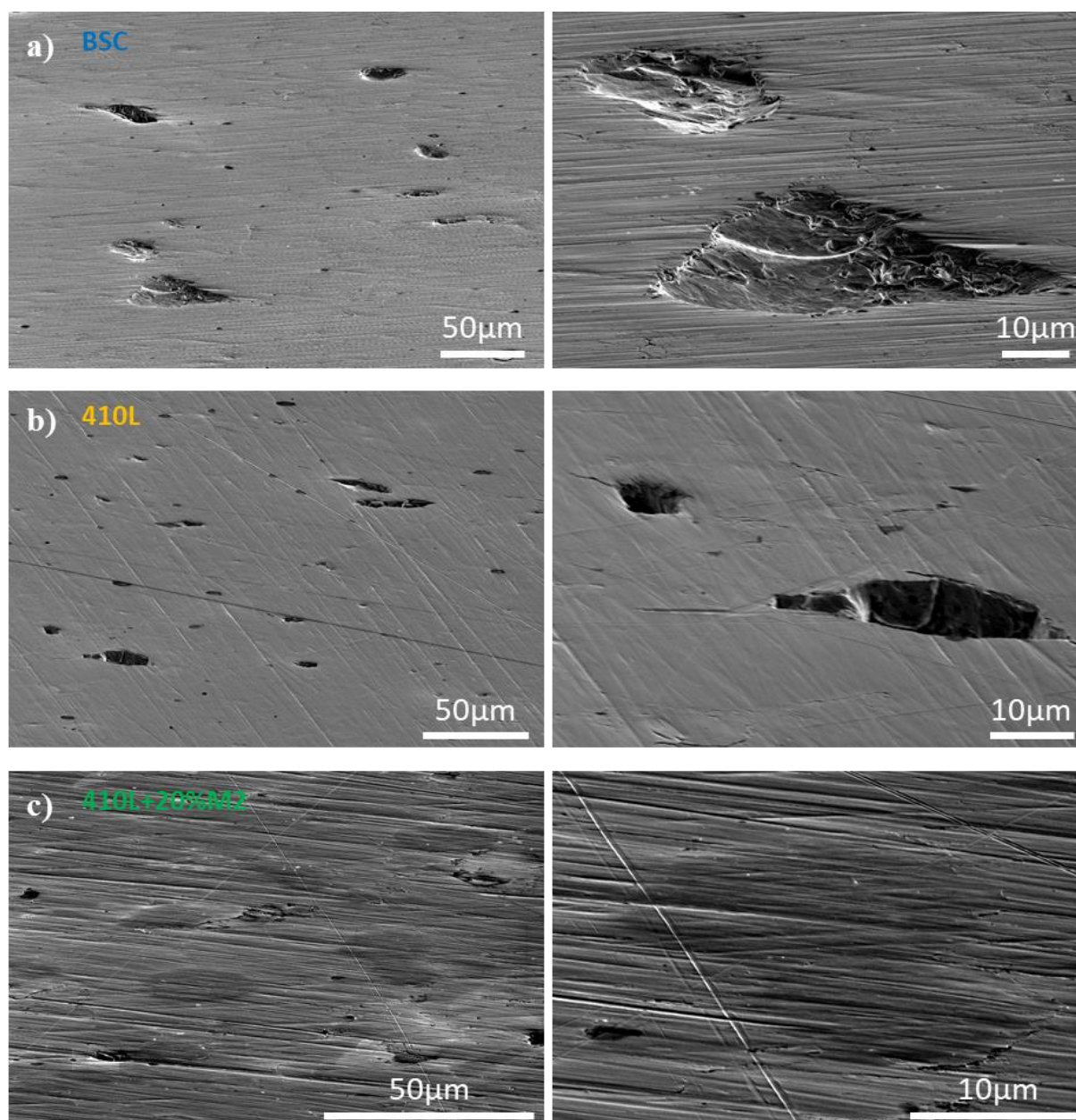


Figure 4-4 : Observations MEB électrons secondaires avec l'échantillon incliné à 75° des surfaces des revêtements après polissage SiC1200 : a) BSC, b) 410L, et c) 410L+20%M2. Les échelles sont différentes pour les trois matériaux.

4.1.1.3 L'influence du type de renforts, de sa proportion et de sa granulométrie

La partie précédente a permis de mettre en évidence les particularités topographiques du revêtement composite 410L+20%M2 10-32 µm, en l'occurrence les protubérances qui se forment sur à la surface lors du polissage. Nous allons maintenant nous intéresser à la topographie des autres revêtements composites, exposés en partie 3.2.3, après leur finition de surface par polissage. La Figure 4-5 expose la topographie des différents revêtements composites aux grossissements x5,5 et x50.

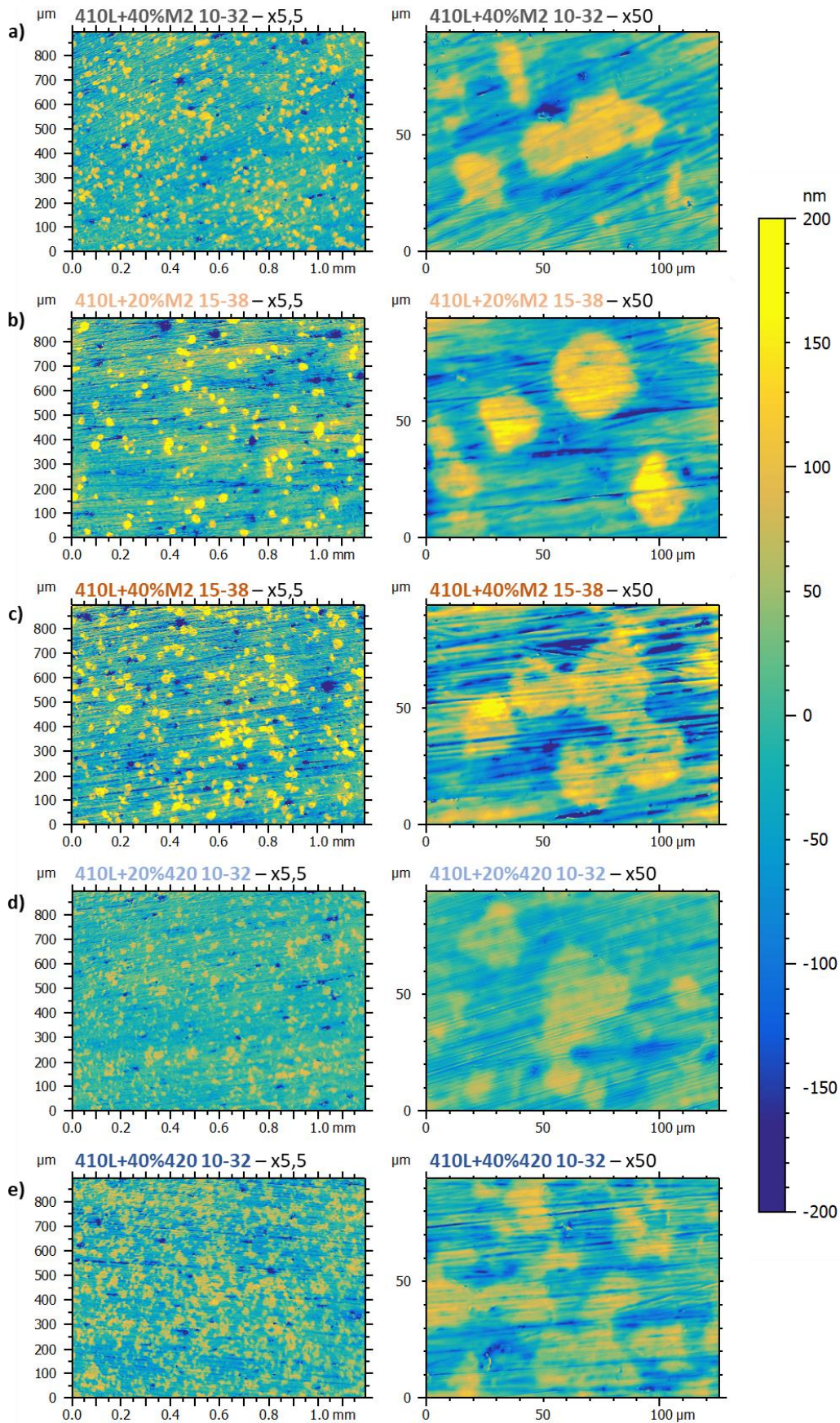


Figure 4-5 : Analyses topographiques faites par WLI avec, à gauche, le grossissement $\times 5,5$ et, à droite, le grossissement $\times 50$ de la surface après polissage au SiC1200 des revêtements composites :
 a) 410L+40%M2 10-32, b) 410L+20%M2 15-38, c) 410L+40%M2 15-38, d) 410L+20%420 10-32, e) 410L+40%420 10-32.

En comparant le 410L+40%M2 10-32 (Figure 4-5 a)) au 410L+20%M2 10-32 de la partie précédente (Figure 4-3 a)), une forte augmentation du nombre de protubérances est détectée. Cette tendance est également remarquée pour les autres renforts (M2 15-38 μm et 420 10-30 μm). Ces observations sont bien confirmées par les taux de protubérances du Tableau 4-3. Les ordres de grandeur de ces taux sont les mêmes que ceux mesurés en coupe en Figure 3-31. En coupe, il n'avait pas été possible de déterminer les fractions d'acier 420 en raison d'un contraste chimique trop proche de celui du 410L. En revanche, ici l'on peut estimer que la teneur de 420 dans le dépôt est proche du taux de protubérances, c'est-à-dire de 11,3% et 21,8% pour, respectivement, 20% et 40%vol dans le mélange projeté. Cette estimation a donc permis de calculer le rendement relatif du 420, ce qui n'a pas été possible en partie 3.2.3.1, et qui est de 18,0% pour les deux teneurs. Les revêtements contenant le 420 (Figure 4-5 d) et e)) ont des renforts moins proéminents comparés à ceux contenant du M2 15-38 μm (Figure 4-5 b) et c)). Ces derniers apparaissent en effet d'un jaune plus clair, révélant ainsi leur hauteur plus importante. Les hauteurs moyennes des protubérances mesurées pour les revêtements 410L+20%M2 10-32, 410L+20%M2 15-38 et 410L+20%420 10-32, sont respectivement de 117 nm, 146 nm et 51 nm (Tableau 4-3). Ces hauteurs sont proportionnelles aux valeurs de micro-dureté des renforts mesurées en Figure 3-33 b), micro-dureté qui était respectivement de 799, 866 et 662 $\text{Hv}_{0,01}$. En effet, il est possible d'obtenir une courbe de tendance entre ces deux paramètres ayant un coefficient de détermination R^2 de 0,999. Néanmoins, cette observation n'étant faite que sur trois points, il serait nécessaire de réaliser de nouveaux revêtements avec des renforts de dureté différente, pour valider ce point. Le diamètre moyen des protubérances, d'environ 20 μm , est cohérent avec la granulométrie des poudres de renforts.

		410L+ 20%M2 10-32	410L+ 40%M2 10-32	410L+ 20%M2 15-38	410L+ 40%M2 15-38	410L+ 20%420 10-32	410L+ 40%420 10-32	
Rugosité	Sa	nm	42	39	51	61	26	41
	Sk	nm	100	95	123	153	69	126
	Spk	nm	122	89	118	111	47	34
	Svk	nm	77	60	133	154	50	69
	Smrk1	%	14,1	18,2	12,0	15,4	15,9	13,5
	Smrk2	%	87,8	90,6	86,8	88,4	90,1	91,5
	Sak1	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	8575	8093	7102	8579	3725	2311
	Sak2	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	4662	2836	8790	8958	2474	2959
Porosités	Taux de porosité	%	0,8	1,1	1,5	1,7	1,0	1,2
	Densité	$\text{porosités}/\text{mm}^2$	345	396	372	664	249	352
	Volume pore moyen	μm^3	1,7	1,7	7,5	5,4	2,1	1,8
	Volume des porosités	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	591	690	2805	3566	520	632
Protubérances	Taux de protubérances	%	7,4	13,2	5,4	10,6	11,3	21,8
	Densité	$\text{particules}/\text{mm}^2$	231	361	118	248	342	497
	Diamètre moyen	μm	17,8	19,3	21,9	20,7	17,9	20,4
	Hauteur maximale	nm	195	142	223	210	87	100
	Hauteur moyenne	nm	117	81	146	124	51	57

Tableau 4-3 : Caractéristiques de surface (rugosité, porosités et protubérances) issues d'un cliché WLI au grossissement $\times 5,5$ ($1,07 \text{ mm}^2$ analysés) des revêtements composites après polissage au SiC1200.

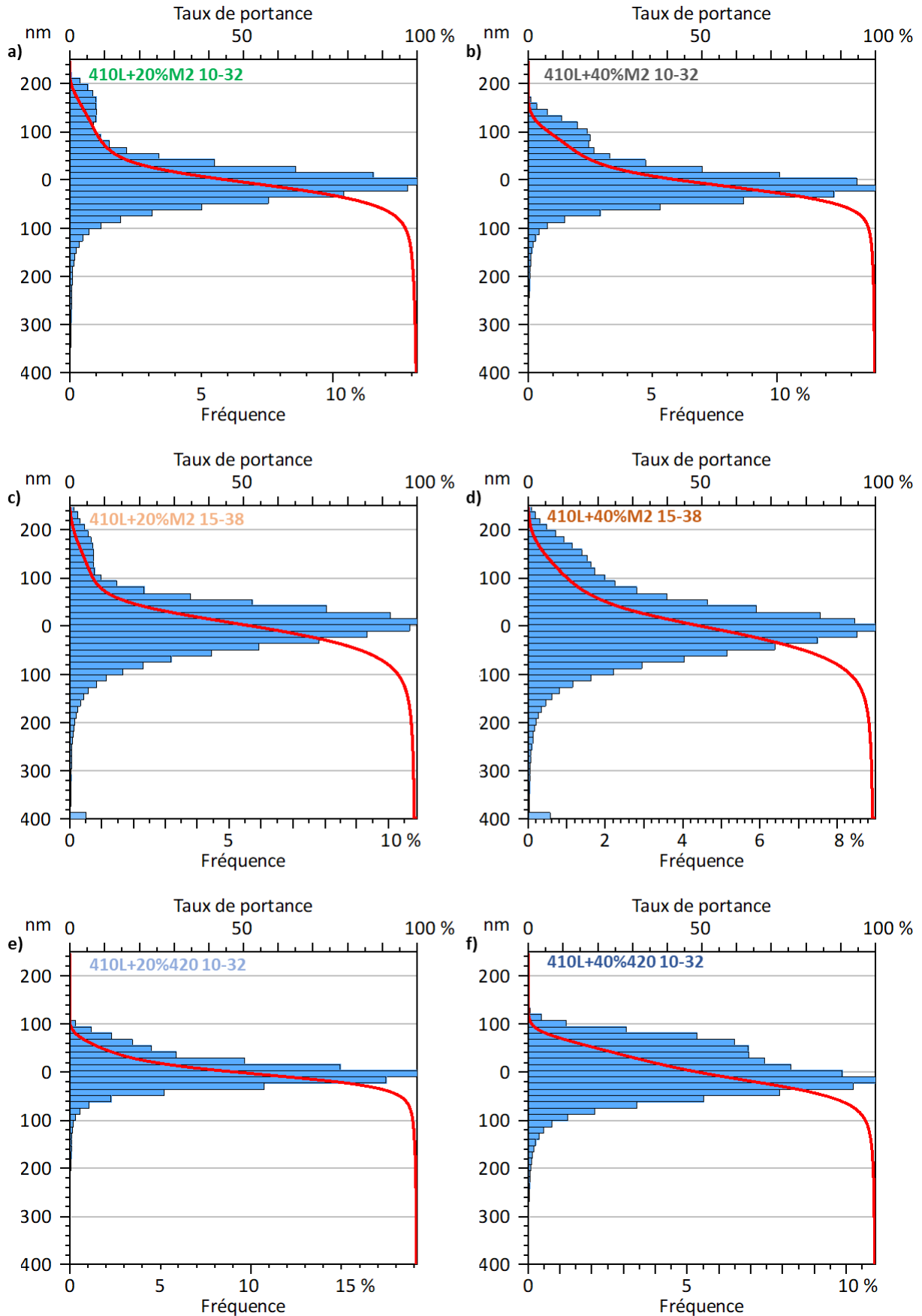


Figure 4-6 : Histogrammes des distributions de hauteurs issues du cliché WLI au grossissement x5,5, et courbe d'Abbott, des revêtements composites : a) 410L+20%M2 10-32, b) 410L+40%M2 10-32, c) 410L+20%M2 15-38, d) 410L+40%M2 15-38, e) 410L+20%420 10-32, f) 410L+40%420 10-32.

On note aussi que la protubérance des renforts M2 est réduite quand leur teneur augmente. La diminution de la distance inter-particule, lorsque celles-ci sont plus nombreuses, explique peut-être pourquoi le polissage ne permet pas une mise en relief aussi efficace. Sur la Figure 4-5, on distingue peu de porosités débouchantes sur les différents revêtements composites. Les taux de porosité en surface sont légèrement plus élevés pour les revêtements contenant des renforts M2 15-38 μm , ce qui n'est pas corrélé avec les valeurs mesurées en coupe (Figure 3-32).

Les populations de protubérances des différents revêtements composites sont plus ou moins identifiables sur les histogrammes des distributions des hauteurs de la Figure 4-6. En effet, les renforts M2 se distinguent clairement du reste de la distribution. Pour les renforts 420, on observe que deux populations ont fusionné, en raison de la trop faible hauteur des protubérances. Ce phénomène crée un problème dans le calcul des critères d'état de surface, puisqu'il génère une augmentation du S_k et une diminution du S_{pk} . Ceci met en avant les limites de la norme ISO 13565, initialement créée pour caractériser des surfaces en fonte à graphite lamellaire rodées, moins complexes que celles étudiées dans cette thèse [ISO13565-2, 1996].

4.1.2 L'influence du polissage et du rodage sur le revêtement composite 410L+20%M2

On a montré que la composition du revêtement peut influencer la topographie après polissage au SiC1200, notamment via l'apparition des protubérances pour les revêtements composites. Nous allons maintenant étudier l'impact du type de polissage sur le 410L+20%M2 10-32, appelé ici 410L+20%M2.

4.1.2.1 L'effet de la finition de surface par polissage

Plusieurs polissages ont été effectués sur le revêtement composite 410L+20%M2. Les topographies de surface résultantes peuvent être comparées à celle obtenue par polissage au papier SiC1200 (Figure 4-7 a)).

La Figure 4-7 b) montre la topographie après un polissage jusqu'au SiC1200, suivi d'un polissage avec une pate diamantée de 3 μm , puis de 1 μm . Cette topographie, appelée 1 μm , diffère de celle produite avec le SiC1200. Ce traitement, rendant la surface polie miroir, a largement diminué les stries, malgré la présence résiduelle de quelques-unes. Il a aussi fortement diminué la hauteur des protubérances, qui sont maintenant difficile à percevoir. Leur hauteur moyenne est désormais de 41 nm, et leur fraction surfacique a également diminué, passant de 7,4 à 4,9%. Cette diminution peut s'expliquer par la difficulté de détecter des protubérances peu proéminentes par seuillage de hauteur. La distribution des hauteurs de cet échantillon est largement plus resserrée (Figure 4-8 b)) et les paramètres de rugosité sont donc plus faibles (Tableau 4-4). Néanmoins, la hauteur des protubérances et la rugosité de l'échantillon ont été réduites conjointement, ce qui empêche l'analyse indépendante de chacun de ces facteurs. Pour obtenir une topographie avec des protubérances peu proéminentes et une rugosité restant forte, un autre traitement a dû être développé. La méthode consiste à polir l'échantillon jusqu'à 1 μm , puis à faire frotter manuellement à quelques reprises l'échantillon sur un papier SiC1200 ou SiC2400 pour recréer des stries, sans affecter les protubérances. Lors de l'utilisation manuelle du papier SiC1200 (Figure 4-7 c)), les stries créées sont plus profondes que celle de l'échantillon de référence (Figure 4-7 a)). Ce polissage manuel a suffi pour redonner une forte proéminence aux protubérances. Lors de l'utilisation du SiC2400 (Figure 4-7 d)), les hauteurs de protubérances restent faibles (60 nm en moyenne), et des stries sont recrées, même si elles sont un peu moins marquées que sur l'échantillon de référence, le S_k diminuant de 100 à 65 nm. Le polissage 1 μm +SiC2400 est donc conservé pour la suite de l'étude topographique et pour les essais tribologiques, ce qui n'est pas le cas du 1 μm +SiC1200.

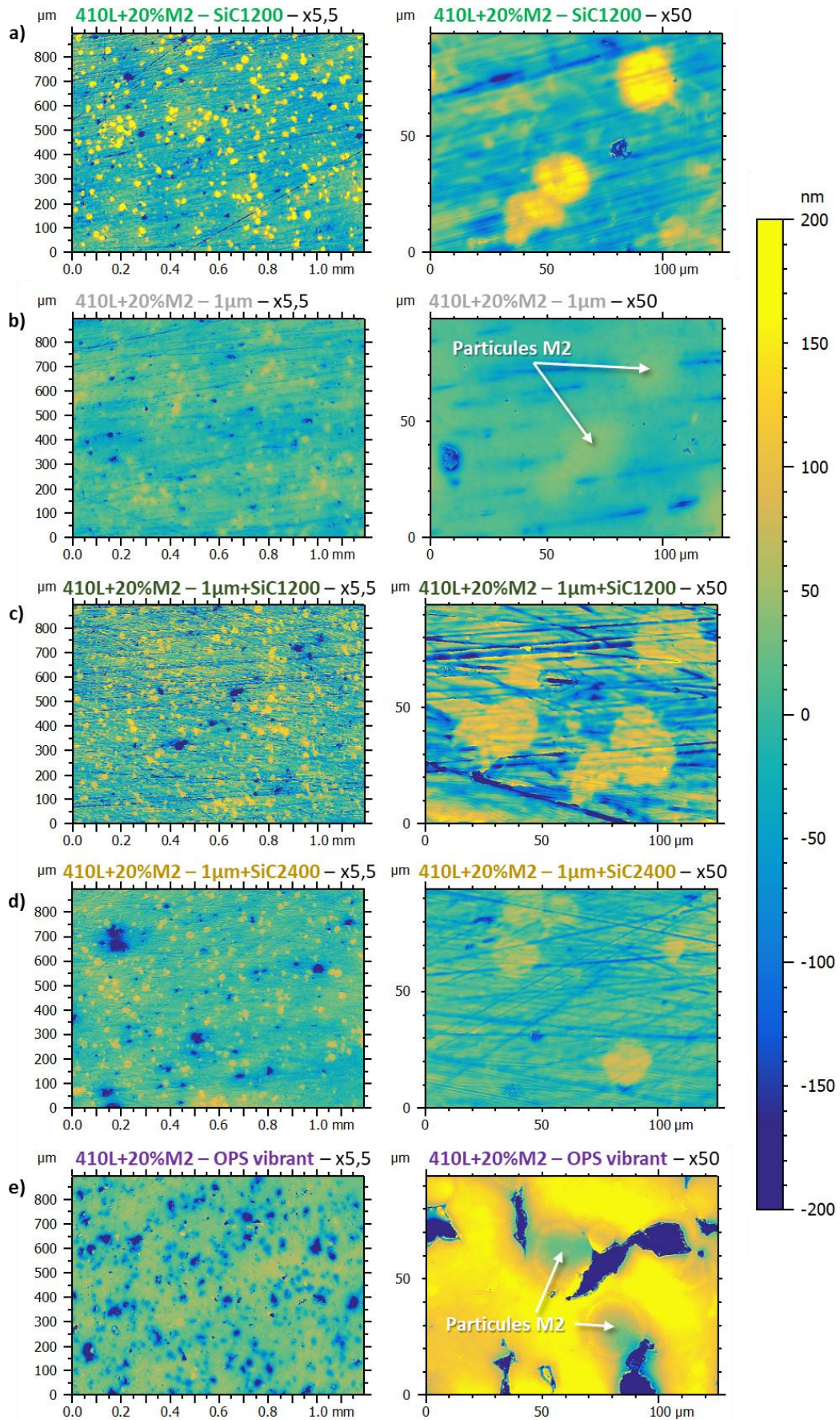


Figure 4-7 : Analyses topographiques faites par WLI avec, à gauche, le grossissement x5,5 et, à droite, le grossissement x50 du revêtement 410L+20%M2 après différents polissages : a) SiC1200, b) 1μm, c) 1μm+SiC1200, d) 1μm+SiC2400, e) OPS vibrant.

			410L+20%M2 SiC1200	410L+20%M2 1µm	410L+20%M2 1µm+SiC2400	410L+20%M2 OPS vibrant
Rugosité	Sa	nm	42	19	29	39
	Sk	nm	100	52	65	56
	Spk	nm	122	22	41	18
	Svk	nm	77	48	118	149
	Smrk1	%	14,1	9,6	12,0	5,5
	Smrk2	%	87,8	86,9	86,6	76,8
	Sak1	µm ³ /mm ²	8575	1073	2457	504
	Sak2	µm ³ /mm ²	4662	3121	7906	17216
Porosités	Taux de porosité	%	0,8	1,6	2,2	6,0
	Densité	porosités/mm ²	345	363	163	371
	Volume pore moyen	µm ³	1,7	2,0	23,9	21,5
	Volume des porosités	µm ³ /mm ²	591	708	3897	7989
Protubérances	Taux de protubérances	%	7,4	4,9	5,8	0,1
	Densité	particules/mm ²	231	86	167	4
	Diamètre moyen	µm	17,8	23,4	18,7	13,3
	Hauteur maximale	nm	195	57	94	123
	Hauteur moyenne	nm	117	41	60	70

Tableau 4-4 : Caractéristiques de surface (rugosité, porosités et protubérances) issues du cliché WLI au grossissement x5,5 (1,07 mm² analysés) du revêtement 410L+20%M2 après différents polissages.

Le dernier type de traitement de surface étudié est obtenu par un polissage au SiC1200, suivi d'un polissage vibrant avec solution d'OPS pendant 12h. Cette dernière finition de surface a une activité chimique qui attaque légèrement les matériaux métalliques. Comme on peut le voir en Figure 4-7 e), ce traitement a complètement éliminé les stries de polissage. Il a aussi largement augmenté le taux de porosité de surface, passant de 0,8% à 6,0%. Pour rappel, le taux de porosité en coupe avait été mesuré égal à 5,6% ± 0,6. Il apparaît donc que l'hypothèse expliquant l'écart de taux de porosité, entre la mesure en coupe et en surface, est la présence de porosités recouvertes en surface. Grâce au polissage OPS, les porosités recouvertes sont devenues débouchantes suite à l'élimination des bavures. Pour rappel, les échantillons analysés en coupe ont aussi été finis avec une solution d'OPS, ce qui montre la nécessité de cette finition de surface pour éliminer les porosités recouvertes et rendre l'analyse pertinente. Avec cette finition de surface, les protubérances ont complètement disparu, leur fraction surfacique étant de 0,1%. Les valeurs des paramètres Sk, Smrk1 et Sak1 deviennent donc très faibles pour cette topographie. Il apparaît même sur la Figure 4-7 e) au grossissement x50, que les particules de M2 se retrouvent sous le niveau du 410L, en raison de l'activité chimique plus importante de l'OPS sur l'acier à outils que sur l'acier inoxydable. Le comportement tribologique de cette topographie sera intéressant à étudier, puisque dans ce cas, les particules de renforts n'atténueront pas la charge exercée sur le matériau 410L.

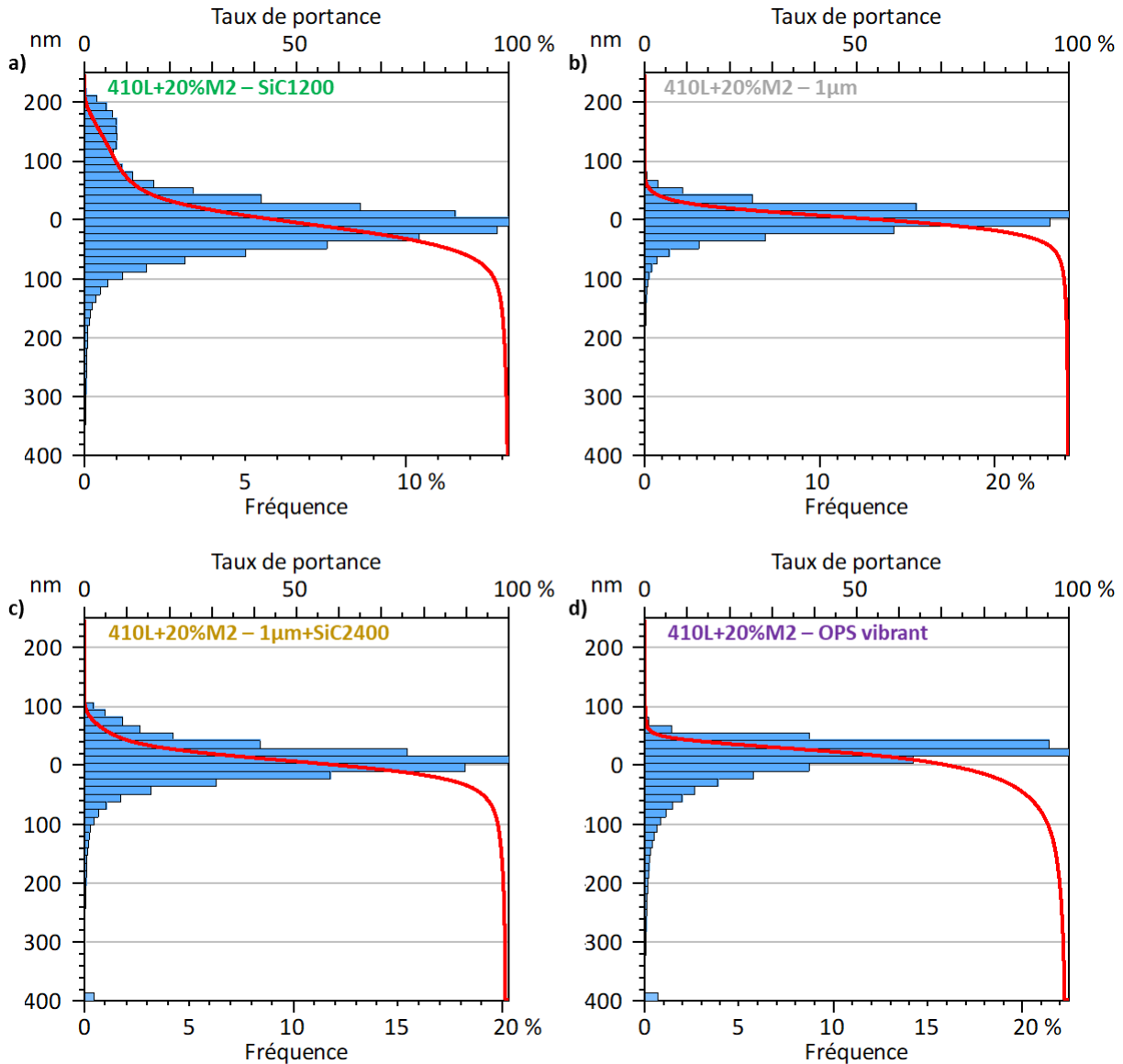


Figure 4-8 : Histogrammes des distributions de hauteurs issues du cliché WLI au grossissement $\times 5,5$, et courbe d'Abbott, du revêtement 410L+20%M2 après différents polissages et comparé au polissage SiC1200 :
 a) SiC1200, b) $1\mu\text{m}$, c) $1\mu\text{m}+\text{SiC}2400$, d) OPS vibrant.

4.1.2.2 L'effet de la finition de surface par rodage

Le procédé réalisant la finition de surface des cylindres de bloc-moteur est le rodage. Comme pour le polissage, il est composé d'une succession d'étapes, pour lesquelles la taille des abrasifs est modifiée progressivement. Son principe de mise en œuvre est détaillé en Figure 1-11 et en partie 2.3.2. Ce procédé permet de réaliser la finition de surface dans un alésage, ou sur une surface plane avec une modification de l'outil supportant les pierres abrasives. Il est donc plus représentatif de ce qui pourra être réalisé en production. De plus, il existe de nombreuses pierres abrasives, et la nature de l'abrasif et le matériau liant peuvent être modifiés. Ceci permet d'envisager des finitions de surface à façon, où les protubérances seront plus ou moins révélées. Les conditions de rodage, comme la pression, la vitesse et le temps, peuvent aussi permettre de générer des variations de topographie. Dans cette thèse, seulement cinq rodages ont été retenus et seront étudiés dans des essais de frottement. Le détail des conditions de rodage est exposé dans le Tableau 4-5. Le rodage P26 correspond à la gamme actuellement utilisée pour roder le BSC en production. Les quatre autres rodages ont été retenus car ils permettent de créer des surfaces avec des protubérances plus ou moins proéminentes, des stries plus ou moins profondes, et des porosités plus ou moins nombreuses.

	410L+20%M2 Rodage P26	410L+20%M2 Rodage P4	410L+20%M2 Rodage P14	410L+20%M2 Rodage P18	410L+20%M2 Rodage P13
Etape 1 Ebauche	Abrasif = D54 Liant = Métallique	Abrasif = D54 Liant = Métallique	Abrasif = D54 Liant = Métallique	Abrasif = D54 Liant = Métallique	Abrasif = D54 Liant = Métallique
Etape 2 Demi-finition	Abrasif = D30 Liant = Métallique	Abrasif = D30 Liant = Métallique	Abrasif = D30 Liant = Métallique	Abrasif = D30 Liant = Métallique	Abrasif = D30 Liant = Métallique
Etape 3 Finition	Abrasif = D10 Liant = Métallique	Abrasif = D10 Liant = Métallique	Abrasif = D10 Liant = Métallique	Abrasif = D10 Liant = Métallique	Abrasif = D10 Liant = Métallique
Etape 4 Abrasion sélective	-	Abrasif = SCG600 Liant = Polymère	Abrasif = LF30 Liant = Polymère	Abrasif = SCG400 Liant = Polymère	Abrasif = LF33 Liant = Polymère
Condition de l'Etapes 4	-	Pression de contact = Forte	Pression de contact = Forte	Pression de contact = Forte	Pression de contact = Faible

Tableau 4-5 : Différentes étapes de rodage effectuées le revêtement 410L+20%M2 avec le détail des pierres abrasives utilisées (type d'abrasif et liant). Dénomination : DXX = Abrasif diamant dont le D50 est de XX μm , SCG600 = Abrasif SiC dont le D50 est de 9,3 μm , SCG400 = Abrasif SiC dont le D50 est de 17,3 μm , LF30/LF33 = Abrasifs céramiques confidentiels.

Le rodage P26 ne comporte que trois étapes, contre quatre pour les autres rodages. La Figure 4-9 a) montre que peu de protubérances ont été révélées à l'issue de ces trois étapes. Leur fraction surfacique est de 2,8% (Tableau 4-6), ce qui correspond à une baisse de 65% par rapport au même matériau poli au SiC1200. On constate aussi un fort écart entre la moyenne des hauteurs moyenne et maximale des protubérances, ce qui identifie que le relief de chacune des protubérances est instable. L'étape d'abrasion sélective a donc été rajoutée pour augmenter cette fraction dans les quatre autres rodages. Pour les rodages P4, P14, P18 et P13, les taux de protubérances sont respectivement de 5,9%, 6,9%, 6,0% et 4,2%. Le rodage P4 génère une mise en relief assez faible des particules dures, avec une hauteur moyenne de 92 nm. Cette mise en relief semble assez disparate, avec certaines particules dures fortement protubérantes et d'autres faiblement, comme le montre le cliché WLI au grossissement x50 (Figure 4-9 b)). Ce rodage, ainsi que le P26, a un taux de porosité proche de celui du polissage SiC1200, alors que les trois autres rodages produisent un taux supérieur. Ces derniers permettent probablement d'éliminer des bavures couvrant les porosités recouvertes. Le rodage P14 est celui mettant le plus en relief les particules dures, la moyenne de leur hauteur moyenne et maximale étant respectivement de 213 et 318 nm. Ces protubérances sont d'ailleurs bien visibles sur les observations MEB de la surface (Figure 4-10 a)) et sur l'histogramme des hauteurs (Figure 4-11 d)).

C'est moins le cas pour les autres rodages où, malgré une mise en relief correcte (respectivement 139 et 112 nm en moyenne pour les rodages P18 et P13), la population des protubérances ne se distingue pas nettement sur la distribution. Ceci est dû, comme montré par les topographies en Figure 4-9, à la plus forte hauteur de la matrice 410L dans les zones riches en protubérances, comparée aux zones pauvres. Ce phénomène crée donc une continuité de Figure 1-11 auteur entre les deux populations. Pour cette raison, il est plus difficile de distinguer les protubérances au MEB sur les rodages P18 et P13, comme illustré par la Figure 4-10 b) pour le rodage P18, sur lequel la différence de relief entre protubérances et matrice est difficilement observable. La conséquence de ce phénomène est que le calcul des paramètres de rugosité de la norme ISO 13565 ne permet pas de décrire ces protubérances, comme pour les composites avec renforts 420 de la partie précédente. Les valeurs de Spk restent donc assez faibles, alors que les Sk augmentent fortement. Ces critères de rugosité sont donc pas valables pour des revêtements composites ayant des surfaces rodées. La caractérisation des protubérances via le seuillage de hauteur doit être privilégié à la norme.

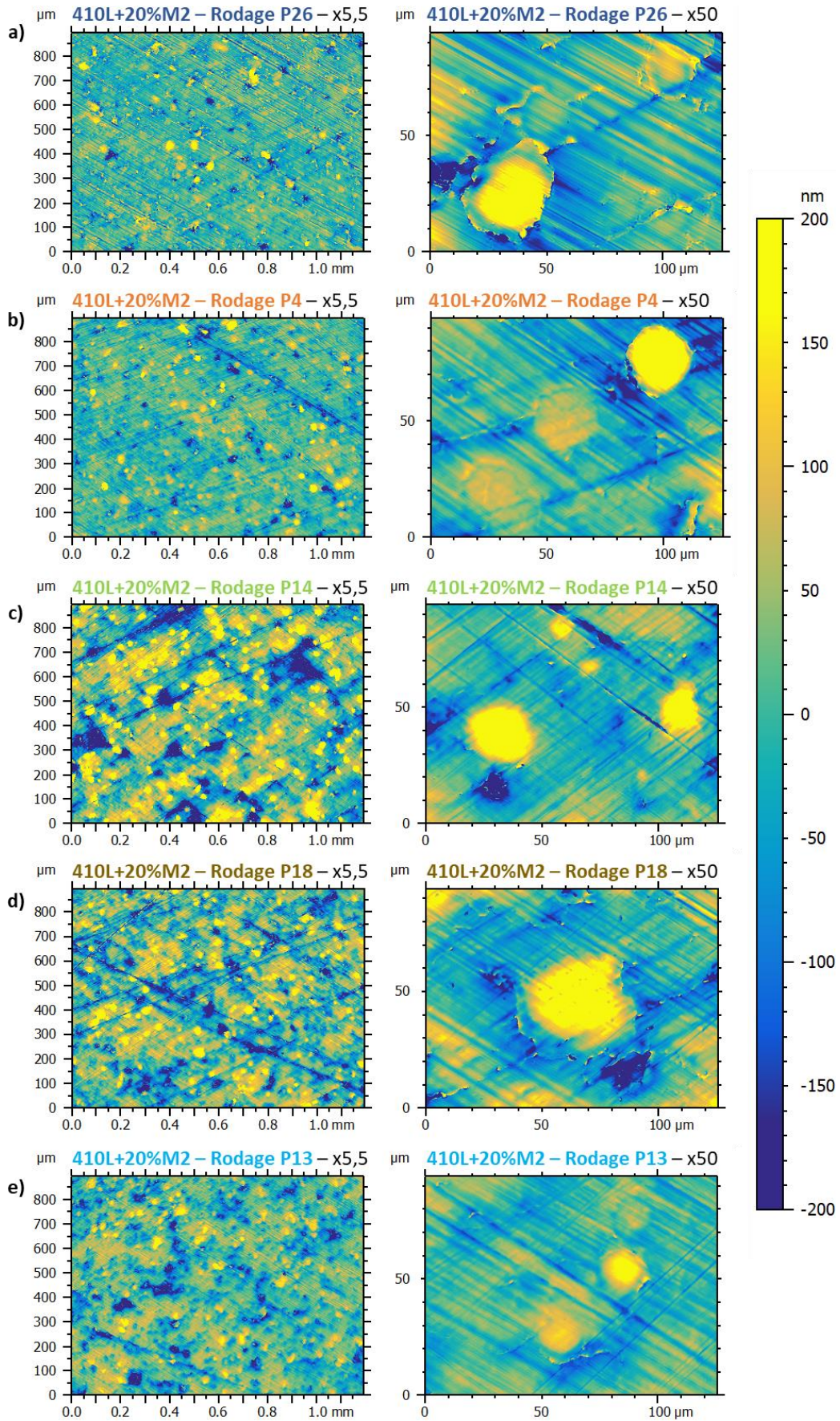


Figure 4-9 : Analyses topographiques faites par WLI, avec à gauche le grossissement x5,5 et à droite le grossissement x50, du revêtement 410L+20%M2 après différents rodages : a) Rodage P26, b) Rodage P4, c) Rodage P14, d) Rodage P18, et e) Rodage P13.

			410L+ 20%M2 SiC1200	410L+ 20%M2 Rodage P26	410L+ 20%M2 Rodage P4	410L+ 20%M2 Rodage P14	410L+ 20%M2 Rodage P18	410L+ 20%M2 Rodage P13
Rugosité	Sa	nm	42	42	39	97	69	50
	Sk	nm	100	112	101	211	194	134
	Spk	nm	122	92	84	166	91	61
	Svk	nm	77	91	89	366	157	115
	Smrk1	%	14,1	12,0	10,4	11,2	8,3	8,8
	Smrk2	%	87,8	87,9	85,6	85,8	86,5	84,2
	Sak1	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	8575	5522	4336	9273	3767	2667
	Sak2	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	4662	5516	6412	26006	10589	9132
Porosités	Taux de porosité	%	0,8	0,7	1,0	1,8	2,2	2,7
	Densité	porosités/mm ²	345	332	242	127	411	322
	Volume pore moyen	μm^3	1,7	1,8	2,7	91,4	7,7	6,3
	Volume des porosités	$\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$	591	606	649	11627	3158	2027
Protubérances	Taux de protubérances	%	7,4	2,8	5,9	6,9	6,0	4,2
	Densité	particules/mm ²	231	57	144	159	162	103
	Diamètre moyen	μm	17,8	22,7	20,5	21,0	19,0	19,9
	Hauteur maximale	nm	195	246	162	318	217	159
	Hauteur moyenne	nm	117	106	92	213	139	112

Tableau 4-6 : Caractéristiques de surface (rugosité, porosités et protubérances) issues du cliché WLI au grossissement $\times 5,5$ ($1,07 \text{ mm}^2$ analysés) du revêtement 410L+20%M2 après différents rodages, et comparé au polissage SiC1200.

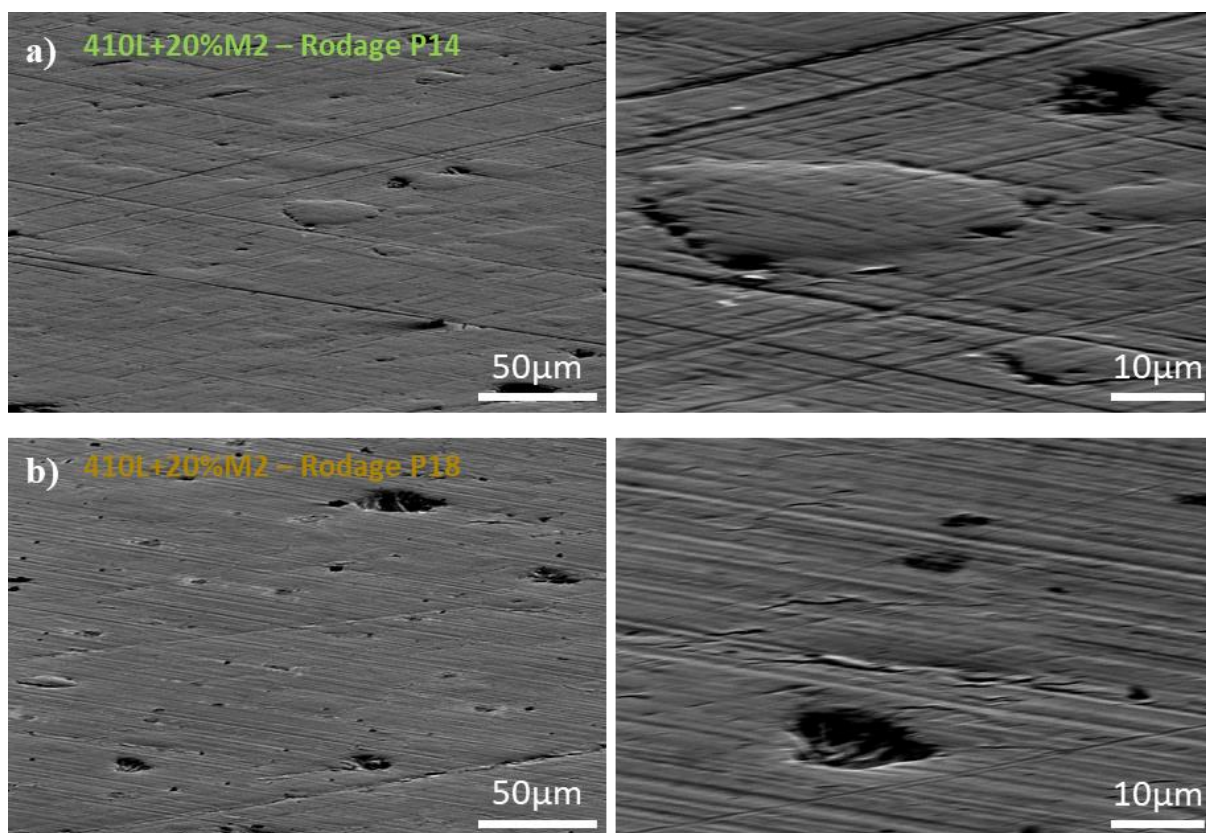


Figure 4-10 : Observations MEB électrons secondaires avec l'échantillon incliné à 75° de la surface du revêtement composite 410L+20%M2 après les rodages a) P14, et b) P18. A gauche, grossissement $\times 500$ et, à droite, $\times 2000$.

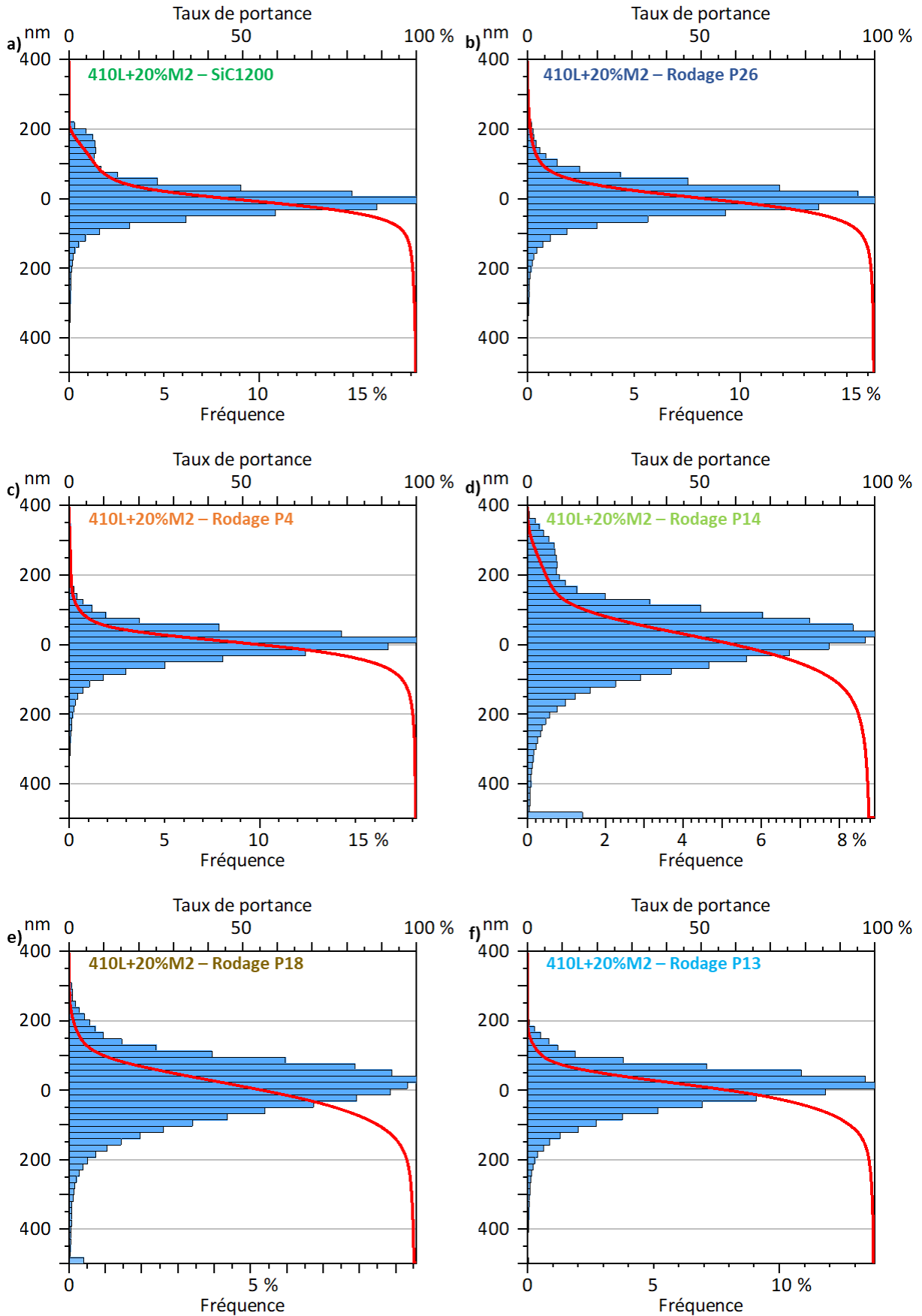


Figure 4-11 : Histogrammes des distributions de hauteurs issues du cliché WLI au grossissement $\times 5,5$, et courbe d'Abbott, du revêtement 410L+20%M2 après différents rodages et comparé au polissage SiC1200 : a) SiC1200, b) Rodage P26, c) Rodage P4, d) Rodage P14, e) Rodage P18, et f) Rodage P13.

Le rodage P13 révèle un taux porosité plus important que les autres, et également un taux de protubérances plus faible. La Figure 4-9 e) montre que ces porosités semblent petites et sphériques. On peut donc émettre l'hypothèse que certaines porosités viendraient de l'arrachement des particules de M2. L'arrachement de matière lors du rodage de revêtements *cold spray* a été démontré sur le 316L [Aubanel et al., 2019]. Ce phénomène n'avait pas été détecté sur les finitions de surface par polissage des différents matériaux. Ce point est à confirmer par l'étude détaillée des surfaces au MEB. S'il est avéré, ce phénomène a peut-être été accentué par la faible pression de contact utilisée lors de l'étape d'abrasion sélective.

4.1.3 Synthèse et conclusions

L'étude de la topographie des revêtements *cold spray*, qu'ils soient en acier mono-composant ou composites, a permis de mieux comprendre et décrire les surfaces sur lesquelles seront réalisées les essais de frottement. Ci-dessous sont énumérées les conclusions principales de cette partie.

- Les revêtements en aciers mono-composant, poli au SiC1200, possèdent une surface lisse où les stries de polissage sont visibles, ainsi que quelques porosités. Le taux de porosité surfacique est bien plus faible qu'en coupe, en raison principalement de la présence de porosités non-débouchantes car recouvertes de bavures. Le revêtement BSC possède des porosités de tailles plus importantes et moins homogènes, ainsi que quelques grosses protubérances, réparties de manière assez aléatoire.
- La surface des revêtements composites, après polissage au SiC1200, révèle de nombreuses et petites protubérances, correspondant très probablement aux particules dures. Le taux de protubérances est assez proche du taux de renforts contenus dans le revêtement. Plus la différence de dureté entre le renfort et la matrice est grande, et plus la mise en relief est importante. Elle diminue en revanche quand la densité de renforts augmente. La faible hauteur relative des renforts 420 par rapport à la matrice 410L nuit à leur détection sur les distributions de hauteurs et sur la courbe d'Abbott.
- Une étude sur une plus grande surface d'analyse a permis de confirmer que les protubérances sont réparties de manière assez homogène dans le revêtement 410L+20%M2. Les porosités le sont un peu moins, mais les revêtements *cold spray* restent beaucoup plus homogènes que le BSC.
- Les différents polissages du revêtement 410L+20%M2 ont permis de créer des surfaces avec des protubérances moins proéminentes, avec ou sans stries de polissage. La finition par OPS a complètement effacé le relief des protubérances, en plus de rendre toutes les porosités débouchantes.
- La finition de surface du revêtement composite par rodage a permis une mise en relief différente des particules dures comparée au polissage. La hauteur des protubérances et leur fraction surfacique varient d'un rodage à l'autre. Le rodage P14 a permis d'atteindre la plus grande hauteur de protubérances de l'ensemble des surfaces étudiées. Ce procédé augmente aussi la hauteur de la matrice 410L dans les zones riches en particules dures, si l'on compare aux zones qui en possèdent moins. Ce phénomène empêche une détection claire des protubérances sur la courbe d'Abbott.
- La norme ISO13565 n'est pas valable pour les composites contenant des renforts 420, et pour les composites dont la finition de surface est effectuée par rodage. L'analyse des protubérances par seuillage de hauteur, qui permet une détection et une caractérisation plus fine, doit être privilégiée dans ces cas-là.

4.2 Les propriétés mécaniques de surface du revêtement composite 410L+20%M2

Les caractéristiques topographiques des différents revêtements et finitions de surface ont été analysées dans le détail. Nous allons maintenant étudier la nano-dureté de la surface du revêtement 410L+20%M2.

4.2.1 La dureté de la surface par nano-indentation

L'objectif de cette partie est de fournir une caractérisation très locale de la dureté de la surface contre laquelle le pion frottera pendant l'essai de tribologie. Pour ce faire, une cartographie de nano-indentation a été effectuée sur une grille régulière d'environ 80 par 80 μm , avec un espacement entre *indents* de 1 μm dans les deux directions (7222 *indents* au total). La charge appliquée pour la nano-indentation est de 500 μN , environ 200 fois plus faible que pour la micro-dureté Vickers $Hv_{0,01}$ mise en œuvre dans le chapitre précédent. Sur cette même zone est réalisée une mesure de la topographie, en utilisant le nano-indenteur comme un microscope à force atomique (AFM). Ceci permet d'étudier la corrélation entre la hauteur et la dureté de la surface. La méthode est décrite en partie 2.2.4.2.

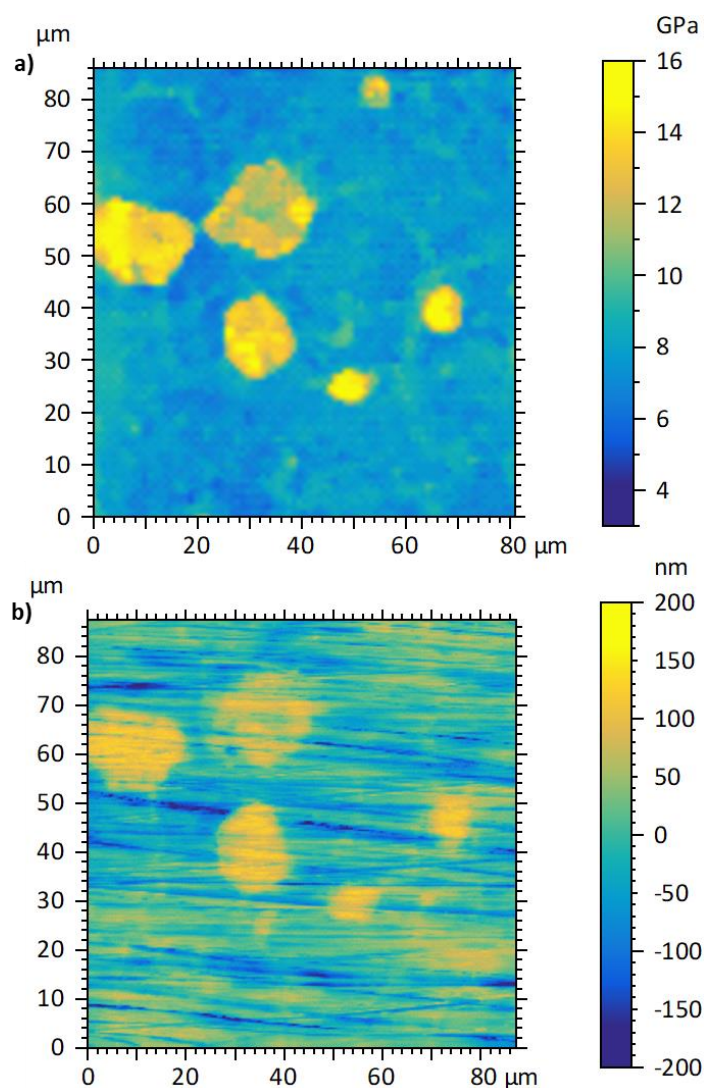


Figure 4-12 : a) Cartographie de nano-dureté du revêtement composite 410L+20M2 poli au SiC1200, avec des indents tous les 1 μm dans les directions X et Y, et une charge d'indentation de 500 μN . b) Cartographie topographique réalisée en utilisant le nano-indenteur comme un microscope à force atomique (AFM).

La Figure 4-12 a) montre la cartographie de nano-dureté réalisée sur le revêtement 410L+20%M2 poli au SiC1200. Les variations locales de dureté permettent d'identifier les particules dures de M2. Six particules apparaissent clairement en jaune. Les profondeurs d'indentation ont varié entre 50 et 130 nm en fonction de la zone indentée. La dureté, au sein des particules de M2 et de la matrice, n'est pas très homogène. En particulier, on distingue dans la matrice des marbrures légèrement plus dures, qui semblent dessiner, dans certains cas, le contour des particules écrasées. Il serait intéressant de réaliser une analyse plus poussée de la zone, pour identifier quelles zones et/ou compositions de ces particules de 410L et de M2 après projection *cold spray* entraînent localement une variation de la dureté. La mesure topographique réalisée avec le nano-indenteur (Figure 4-12 b)), permet de compléter l'analyse de la même zone par des mesures d'altitude. On y observe des particules protubérantes, ce qui est similaire aux mesures faites par WLI sur ce revêtement composite. L'observation des deux images suggère une corrélation entre la dureté locale et la hauteur, qui sera approfondie dans la suite. Il faut noter que les deux cartographies n'ont pas été faites exactement sur la même zone. L'application d'une méthode de colocalisation, décrite en 2.2.4.2, est donc nécessaire pour pouvoir superposer les mesures.

Sur les cartographies colocalisées, si l'on étudie le lien entre chacun des points de dureté et son altitude avant indentation (Figure 4-13 a)), on distingue deux populations, correspondant aux deux matériaux en présence. Ces deux populations ont une certaine continuité qui empêche de les séparer clairement. Au vu de la figure, un seuil de dureté, fixé arbitrairement à 9,6 GPa, est utilisé pour attribuer un matériau à chaque point. Il n'est donc pas exclu que certains points puissent avoir une attribution erronée. La séparation des deux populations serait plus délicate avec un seuil de hauteur, car même si les points les plus durs sont ceux ayant les altitudes les plus élevées, certains points durs sont situés assez bas, probablement en raison des stries de polissage profondes sur certaines particules de M2. En regardant les régressions linéaires faites pour chacun des matériaux, on voit que la dureté du 410L n'influe pas sur sa hauteur, alors que pour le M2, plus la zone indentée est dure et plus son altitude est élevée. L'histogramme des duretés en Figure 4-13 b) a été tracé pour rendre compte des distributions de dureté de chacun des matériaux, en les séparant grâce au seuil de 9,6 GPa. Le 410L et le M2 ont respectivement une dureté moyenne de 7,7 et 12,7 GPa. La dispersion de ce dernier est beaucoup plus grande, ce qui est probablement dû à la microstructure hétérogène du matériau, contenant des carbures et une matrice métallique (Figure 3-21 a)). Lorsque l'indentation est faite sur un carbure, la dureté est grande, et inversement sur la matrice métallique. Si l'indentation est à cheval sur les deux, la dureté est probablement intermédiaire.

Pour mieux étudier le lien entre la taille des particules de M2, leur dureté, et leur protubérance, une analyse plus détaillée a été faite par seuillage sur la cartographie de dureté (Figure 4-14). Le seuil à 9,6 GPa permet de bien identifier les six particules, de déterminer leurs caractéristiques géométriques (aire et diamètre), leur dureté moyenne et maximale, et leur hauteur moyenne. Les six particules analysées semblent de petite taille, leur diamètre apparent étant compris entre 5,3 et 17,9 μm , alors que le D50 de la poudre de M2 est de 22,0 μm . Sur les six particules analysées, le lien entre leur taille et leur dureté apparaît complexe à établir, car les particules 4 et 6 sont petites, mais sont globalement aussi dures que les particules 3 et 5, et même plus dures que la particule 2 qui est la plus grosse. Pour aller plus loin dans la compréhension, il serait pertinent de refaire ce type d'analyse sur de nouvelles particules ayant des diamètres apparents compris entre 20 et 30 μm , et d'augmenter la statistique en analysant une surface plus importante.

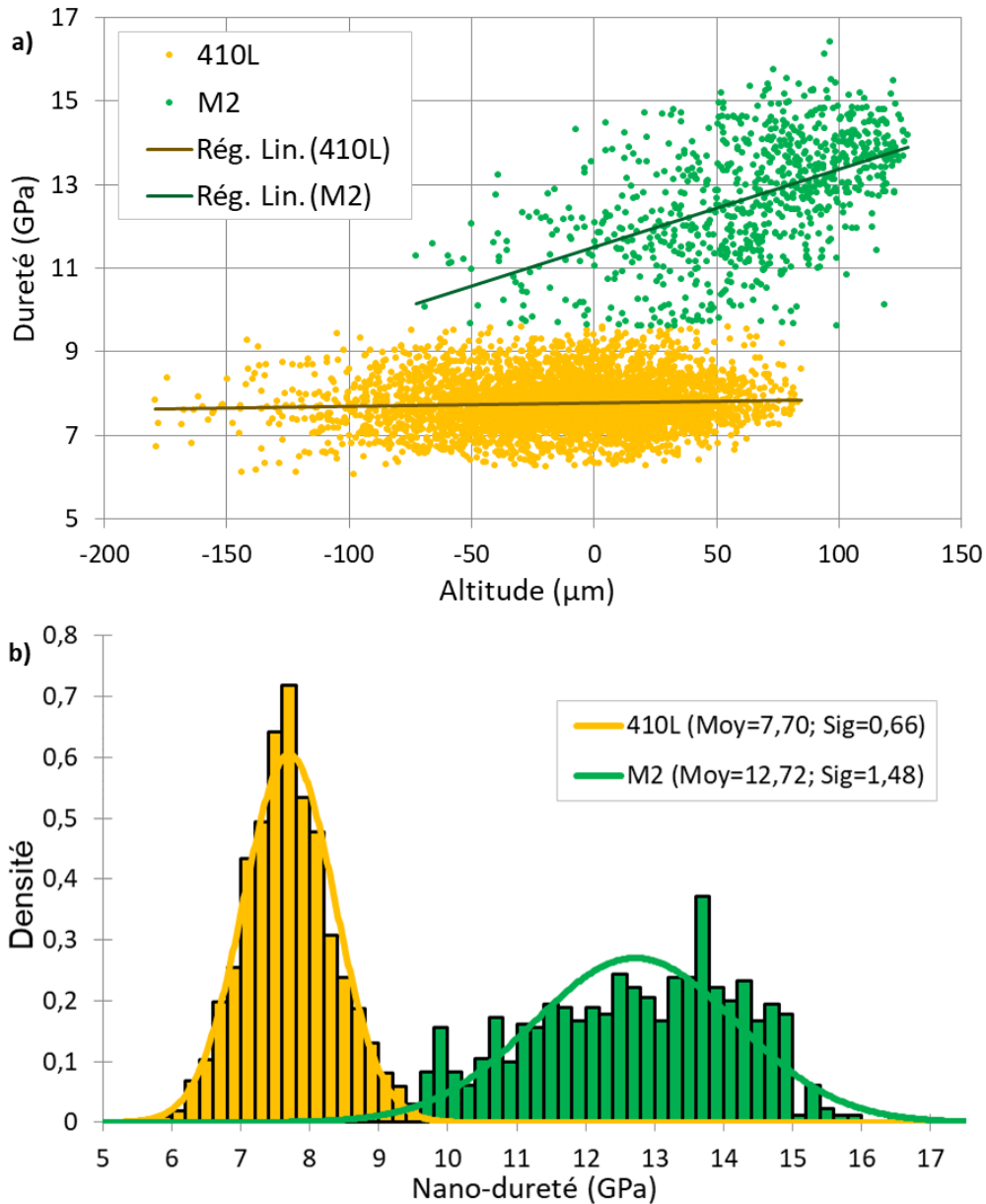


Figure 4-13 : a) Graphique présentant le lien entre la dureté et l'altitude de chaque indentation. Cette étude est faite sur les cartographies de dureté et de topographie colocalisées contenant 5214 indents. b) Distribution des valeurs de duretés, issue des 7222 indents réalisés pour la cartographie de nano-dureté (Figure 4-12 a)). La séparation entre les deux populations a été fixée à 9,6 GPa.

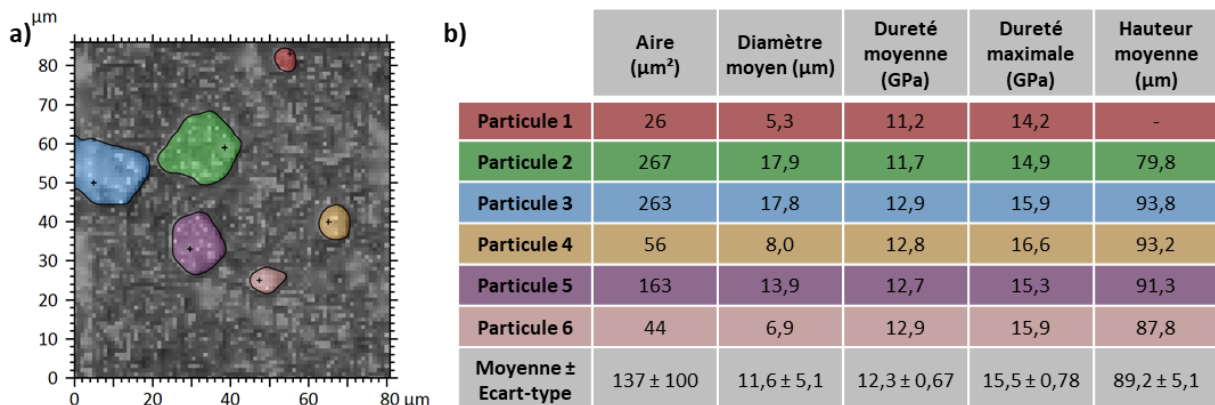


Figure 4-14 : a) Cartographie de dureté, avec en couleur les six particules de M2 identifiées par seuillage. b) Tableau regroupant les caractéristiques géométriques, mécaniques et topographiques des particules analysées.

Même si le nombre de particules est faible, il semble y avoir un lien entre la hauteur moyenne de la particule et sa dureté. Les particules 3, 4, 5 et 6 ont une dureté moyenne très similaire, comprise entre 12,7 et 12,9 GPa, et leur protubérance est également proche, avec une hauteur moyenne comprise entre 87,8 et 93,8 μm . D'un autre côté, la particule 2 a une dureté moyenne plus faible de 11,7 GPa, et sa proéminence atteint 79,8 μm en moyenne. Les particules analysées sont moins proéminentes, avec une moyenne à 89,2 nm, que lors de l'analyse WLI qui avait identifié une hauteur moyenne de 119 ± 15 nm. L'explication de cette différence se situe peut-être dans l'échantillonnage. En effet, la petite surface analysée par nano-indentation ($0,007 \text{ mm}^2$) n'a permis d'analyser que six particules, alors que les dix clichés de WLI ont mesuré plus de 2000 particules, sur une surface de $10,7 \text{ mm}^2$. L'autre explication vient sûrement de la taille des particules de M2 analysées, qui ont un diamètre moyen de 11,6 μm et 18,8 μm pour, respectivement, la nano-indentation et la mesure WLI. Pour confirmer ces points, il serait nécessaire de refaire de la nano-dureté sur un plus grand nombre de particules.

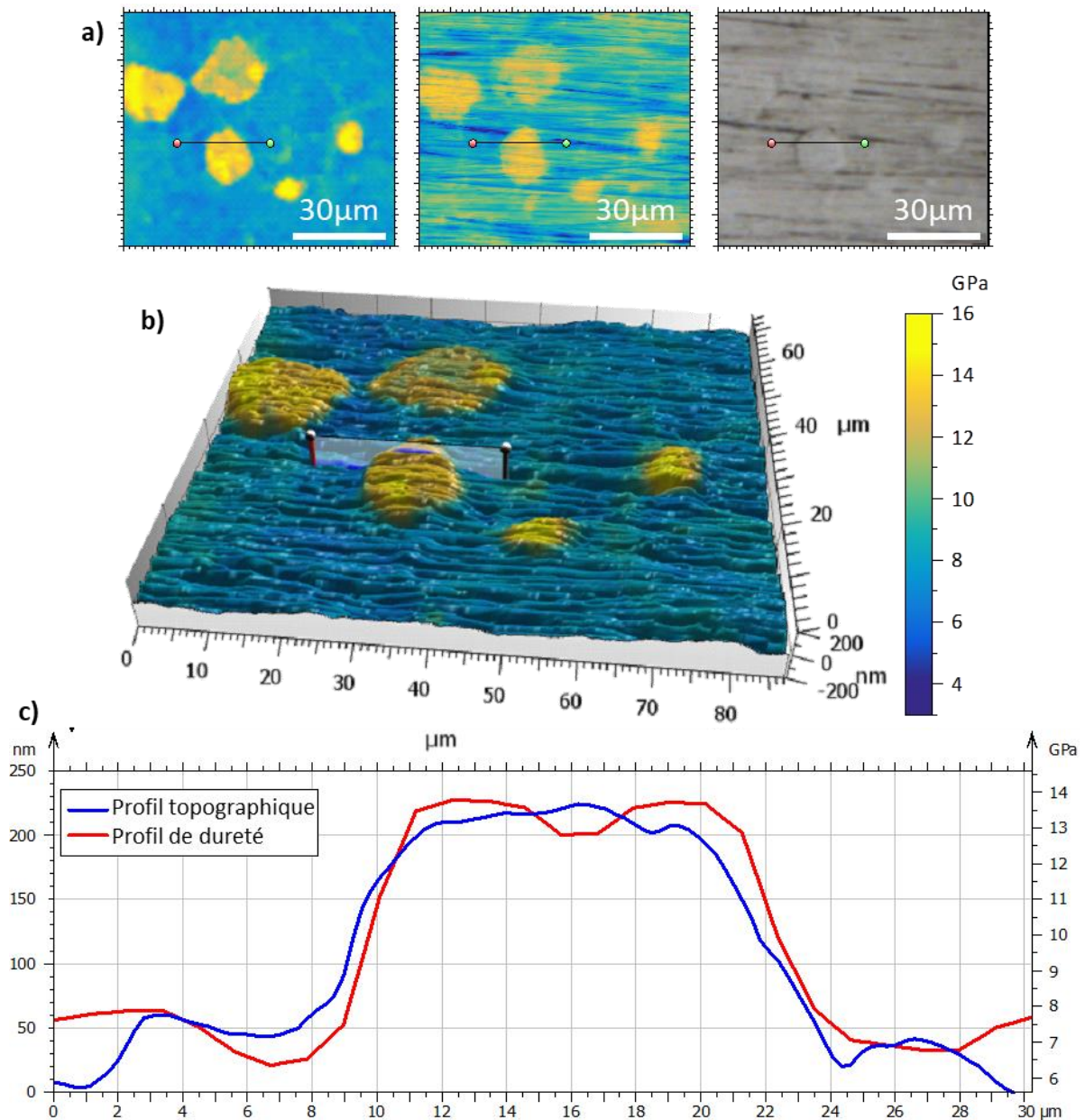


Figure 4-15 : a) Colocalisation de la cartographie de dureté, de la cartographie topographique et de l'image optique, avec l'identification de la zone de mesure de profil. b) Vue 3D de la topographie de la surface analysée avec la dureté en échelle de couleur, avec l'identification de la zone de mesure de profil. c) Profil topographique et de dureté sur une même zone contenant une protubérance au centre.

La colocalisation des cartographies de dureté et de topographie, ainsi que de l'image optique, est présentée en Figure 4-15 a). Elle a permis de reconstruire une vue 3D de la topographie de surface, en y ajoutant l'information de dureté en couleur (Figure 4-15 b)). Les protubérances correspondent bien aux zones dures de la surface. Les profils de topographie et de dureté, ont été tracés sur une même ligne passant sur une protubérance (Figure 4-15 c)). Ces profils sont parfaitement superposés, ce qui confirme bien la corrélation entre hauteur et dureté. Etant protubérantes, les particules de renforts vont supporter la majeure partie de la charge pendant le frottement. Leur réponse face à cette charge est étudiée dans la partie suivante.

4.2.2 L'enfoncement des renforts dans la matrice

Les particules de renforts sont protubérantes après la finition de surface. C'était aussi le cas des cristaux de silicium contenus dans les matériaux AlSi hypereutectiques. En partie 1.1.4.4, nous avons identifié les problèmes rencontrés pour ces matériaux lors du fonctionnement du moteur. L'un d'eux était l'enfoncement des cristaux de silicium dans la matrice AlSi. Cet enfoncement entraînait la perte de la protubérance initiale réalisée, et l'endommagement de la matrice, conduisant *in fine* à des problèmes de durabilité moteur.

La charge maximale appliquée dans le moteur sur la surface du cylindre est de 70 MPa. Elle provient du segment racleur, comme discuté en partie 1.1.3.2. Or, si toute la charge est supportée par les renforts protubérants, la pression moyenne sera nettement plus importante. Si l'on considère la fraction surfacique de protubérances pour le revêtement 410L+20%M2, qui est de $7,5\% \pm 0,5$, la pression exercée sur les protubérances serait de 0,93 GPa. Dans l'essai tribologique, la pression de contact est supérieure à celle du moteur. Cet essai utilise un pion de rayon 30 mm, frottant le revêtement plan. En utilisant les résultats du chapitre suivant, pour un revêtement et un pion ne présentant aucune usure à l'issue de l'essai (exemple Figure 5-26 e)), la surface de contact sur le pion est circulaire et possède un rayon d'environ 0,32 mm. Cette valeur est similaire pour tous les revêtements *cold spray* étudiés. La pression de contact moyenne est donc de 0,24 GPa dans l'essai tribologique. En utilisant le modèle de Hertz pour un contact elliptique [Greenwood, 1997], on peut ajuster le module de Young du revêtement pour retrouver la largeur de contact énoncé précédemment. La valeur du module de Young en compression du revêtement est ainsi fixée à 62 GPa. On peut également tracer la répartition de pression dans le contact (Figure 4-16). La pression de contact maximale se situe au centre du contact et est de 0,36 GPa. Le modèle de Hertz décrit uniquement le caractère élastique du contact, la démarche est donc correcte uniquement si aucune usure ou déformation plastique n'a été observée à la suite de l'essai tribologique. De plus, il considère un plan parfait, donc sans protubérances. L'absence d'effet de ces dernières sur la surface de contact est donc une hypothèse additionnelle. En recalculant, comme précédemment, la pression qui pourrait être appliquée sur les renforts, dans le cas où ceux-ci supportent l'intégralité de la charge, on trouve une pression moyenne et maximale de respectivement 3,23 et 4,85 GPa, ce qui témoigne de la sévérité de l'essai tribologique par rapport aux conditions réelles.

L'objectif de cette partie est d'étudier la réponse mécanique des renforts M2 contenus dans la matrice 410L, lorsqu'une charge est appliquée. Pour ce faire, une indentation avec une pointe conique tronquée a été réalisée, selon la méthode décrite en partie 2.2.4.3. La charge appliquée est de 500 mN, ce qui représente 1,6 GPa, en supposant que la surface de l'indenteur et de l'échantillon soient parfaitement parallèles. Cet essai d'enfoncement a été réalisé sur quatre particules de M2 de tailles différentes. Les *indents*, visibles en Figure 4-17, sont nommés A, B, C et D.

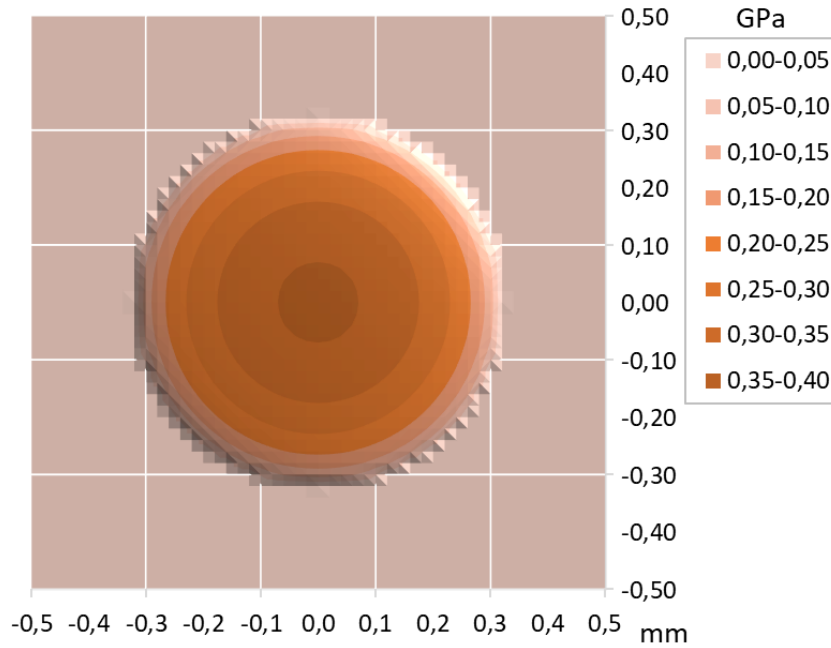


Figure 4-16 : Répartition de la pression de contact dans les essais tribologiques du prochain chapitre, issue du modèle de Hertz [Greenwood, 1997].

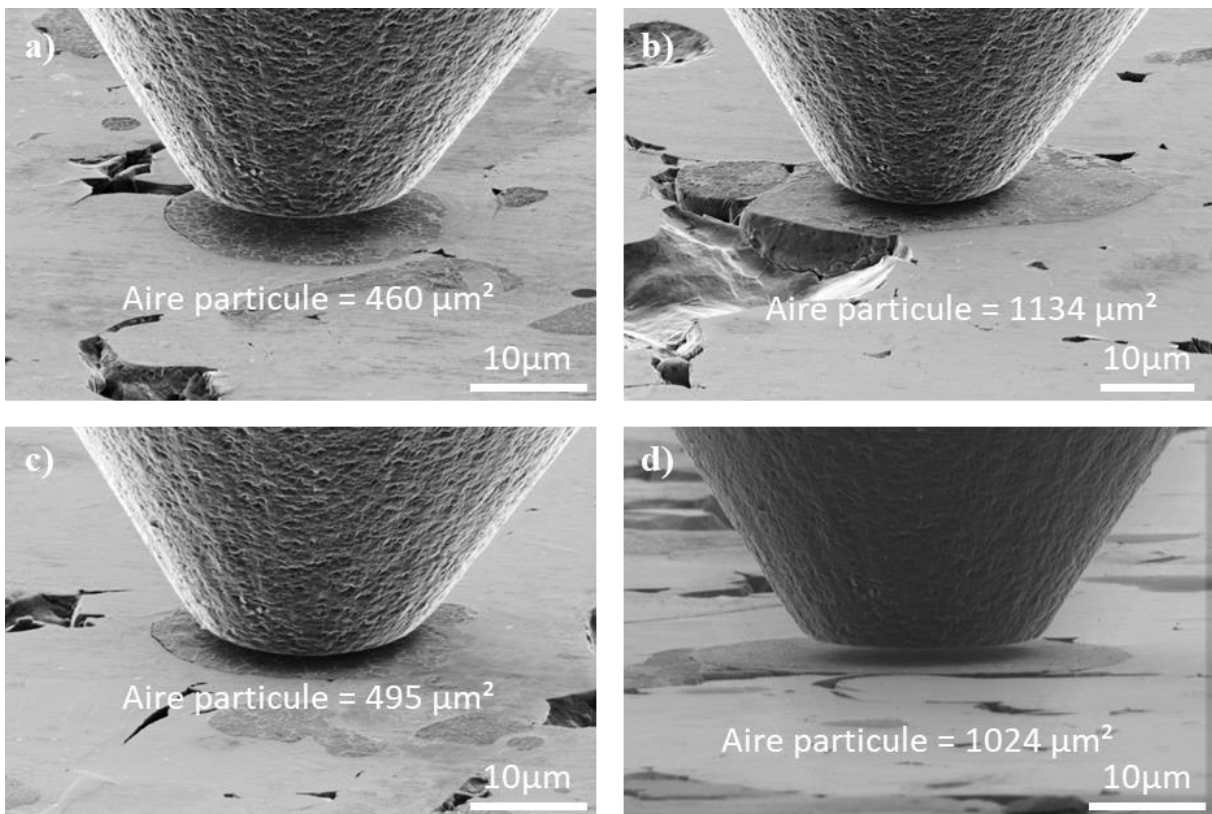


Figure 4-17 : Observations MEB en électrons secondaires des particules de M2 contenues dans la matrice 410L, avant indentation par la pointe tronquée de 20 µm de diamètre à une charge de 500 mN : a) Indent A (incliné à 75°), b) Indent B (incliné à 75°), c) Indent C (incliné à 75°), et d) Indent D (incliné à 85°).

La Figure 4-18 a) présente les courbes de chargement/déchargement pour les quatre *indents*. Malgré des aires de particules similaires pour les *indents* A et C, et les *indents* B et D, les valeurs d'enfoncement sous charge sont très différentes (Tableau 4-7). La valeur d'enfoncement résiduelle après décharge est, elle aussi, très variable pour chaque *indent*, allant de 34 à 148 nm. Si cette valeur est uniquement dû à l'enfoncement plastique des renforts, cela signifierait pour l'*indent* D que la

particule est maintenant située sous la matrice 410L, puisque la hauteur moyenne des particules a été mesurée à 119 ± 15 nm par WLI. Les courbes de charge/décharge des *indents* A et B sont très similaires (Figure 4-18 b)), autant pour l'enfoncement sous charge, que pour l'enfoncement résiduel après décharge, malgré une surface apparente de particules indentées très différente.

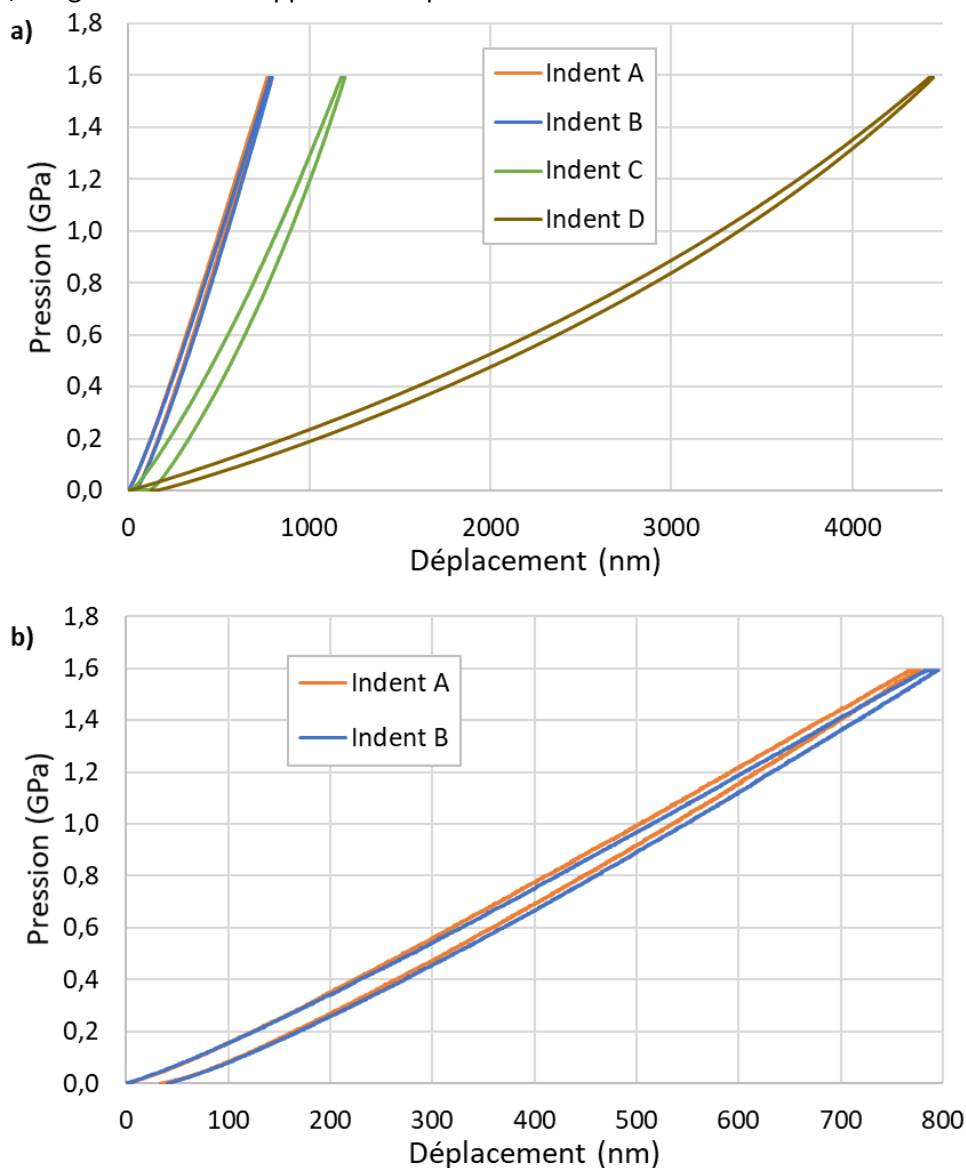


Figure 4-18 : Courbes de chargement/déchargement montrant la pression en fonction du déplacement : a) Indents A, B, C et D, b) Zoom sur les indents A et B.

	Surface de la particule (μm^2)	Enfoncement sous charge maximale (nm)	Enfoncement résiduel après décharge (nm)
Indent A	460	773	34
Indent B	1134	789	41
Indent C	495	1174	104
Indent D	1024	4430	148

Tableau 4-7 : Surface des particules indentées, et valeurs d'enfoncement sous charge et après décharge pour les quatre indents.

La variabilité des résultats peut être due à de multiples raisons. Elle peut provenir de l'incertitude sur la vraie taille la particule indentée, car seulement sa section apparente en surface, sur le plan de la coupe est visible. Comme le montre la Figure 4-19, prenant l'exemple de l'indentation d'une particule sphérique de 22 μm de diamètre apparent, trois scénarios sont envisageables. Dans le premier, le polissage a permis d'éliminer la moitié de la particule, nous indentons donc le centre d'une particule de 22 μm de diamètre. Dans le deuxième et troisième scénario, la particule indentée avait initialement un diamètre plus grand (32 μm dans sur le schéma), mais nous avons poli, respectivement, plus et moins que la moitié de la particule. Dans les trois scénarios, les réponses mécaniques seront différentes, le dernier cas étant celui où l'enfoncement sera le plus faible. D'autres facteurs peuvent également influencer sur l'enfoncement des renforts, notamment la présence de porosités ou d'autres particules dures adjacentes non-visibles, situées sous la surface. La rigidité de machine d'indentation et du montage de l'échantillon peuvent aussi jouer un rôle sur les résultats obtenus.

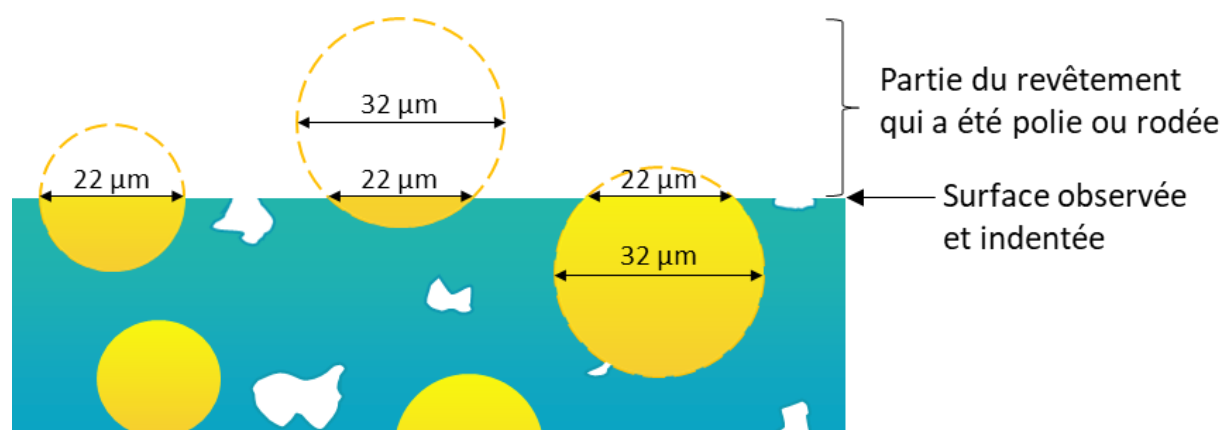


Figure 4-19 : Représentation schématique des trois scénarios possibles lors de l'indentation d'un renfort sphérique de diamètre apparent 22 μm .

Pour vérifier que les valeurs de déplacement mesurées correspondent à l'enfoncement des renforts, des micrographies MEB avant indentation et pendant le chargement à 500 mN sont comparées à la Figure 4-20. Sur ces images, aucune différence n'apparaît entre ces deux états, ni d'enfoncement du renfort dans la matrice, ni de fissure aux interfaces particule/matrice, ou autres évolutions. Notamment pour l'indent D, où le déplacement est de 4430 nm sous charge, un tel enfoncement devrait être perceptible. Il est donc possible que le déplacement mesuré ne corresponde que partiellement à l'enfoncement de la particule. Il peut provenir de la déformation de la matrice 410L tout autour de la particule, ou encore d'un déplacement de la machine et du montage de l'échantillon lors de l'application de la charge. Il est donc préférable de ne pas considérer les valeurs d'enfoncement sous charge et d'enfoncement résiduel après décharge. Cet essai ne permet pas de connaître le niveau d'enfoncement des renforts lors du passage du pion, ou du piston dans le moteur, et donc de savoir si toute la charge sera supportée par les renforts ou si la matrice 410L sera elle aussi impactée. Il ne permet pas non plus de savoir dans quelle mesure cet enfoncement se fera de manière élastique et plastique, entraînant ou non la perte de la protubérance initialement créée. L'observation MEB des particules sous charge (Figure 4-20 colonne de droite) permet tout de même d'être optimiste quant à la conservation de la protubérance, car aucun enfoncement évident n'est distinguable, malgré la forte pression exercée. Ces points seront analysés à l'issue des essais tribologiques, dans le prochain chapitre, ces essais produisant des niveaux de pression plus sévères que les conditions imposées lors du fonctionnement du moteur.

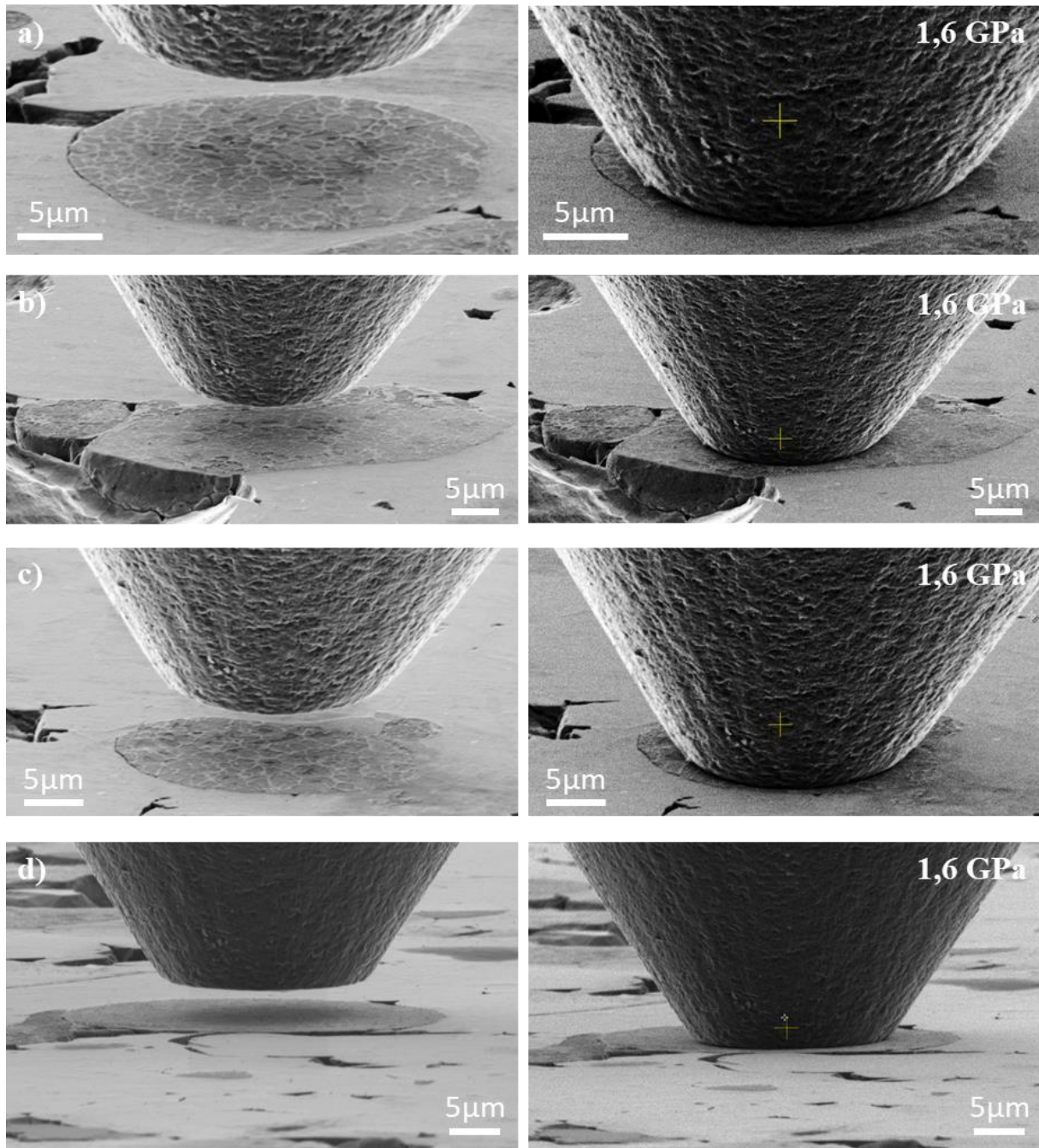


Figure 4-20 : Observations MEB en électrons secondaires, avec à gauche, la particule avant indentation et, à droite, la particule sous une charge de 500 mN (équivalente à 1,6 GPa) :
a) Indent A (incliné à 75°), b) Indent B (incliné à 75°), c) Indent C (incliné à 75°), et d) Indent D (incliné à 85°).

4.2.3 Synthèse et conclusions

Plusieurs points sont à retenir concernant l'analyse des propriétés mécaniques de la surface du revêtement 410L+20%M2.

- La colocalisation des cartographies de dureté et de topographie, faites par nano-indentation sur la surface du revêtement composite polie au SiC1200, a permis de démontrer avec certitude que les renforts sont protubérants après finition de surface par polissage.
- Les résultats de nano-indentation ont montré que les duretés ne sont pas homogènes au sein d'une particule de M2 et de la matrice 410L. La forte dispersion de dureté des particules de M2 est probablement liée à sa microstructure contenant des carbures. Les variations de dureté du M2 ont une légère influence sur l'altitude, ce qui n'est pas le cas du 410L.
- Il n'a pas été mis en évidence par nano-indentation un lien entre la taille des particules et leur dureté. Cependant, il semble que plus une particule est dure en moyenne, et plus elle est protubérante. Ces points sont à confirmer sur un nombre de particules de M2 plus important et pour des tailles plus grandes.
- Les essais de compression des renforts n'ont pas permis de fournir de données fiables pour connaître leur enfoncement lors de l'application d'une charge normale. L'endommagement de la matrice 410L lors du frottement et la perte de protubérance des renforts restent donc des points à étudier dans les essais tribologiques qui sont l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 5 Comportement tribologique des revêtements polis et rodés

Sommaire

Chapitre 5	Comportement tribologique des revêtements polis et rodés	177
5.1	Le comportement tribologique des revêtements en acier	178
5.1.1	Coefficient de frottement et usure à 20 °C	178
5.1.2	Coefficient de frottement et usure à 100 °C	181
5.1.3	Synthèse et conclusions	183
5.2	Le comportement tribologique des dépôts composites à base d'acier	184
5.2.1	L'intérêt du revêtement composite, le cas du 410L+20%M2	184
5.2.1.1	Coefficient de frottement et usure à 20 °C	184
5.2.1.2	Coefficient de frottement et usure à 100 °C	189
5.2.1.3	Courbes de Stribeck	195
5.2.2	L'influence du type de renforts, leur proportion et leur granulométrie	196
5.2.2.1	Coefficient de frottement et usure à 20 °C	196
5.2.2.2	Coefficient de frottement et usure à 100 °C	199
5.2.2.3	Courbes de Stribeck	203
5.2.3	Synthèse et conclusions	204
5.3	Le rôle de la texture de surface sur le comportement tribologique à 100 °C	204
5.3.1	L'effet de la finition de surface par polissage	204
5.3.2	L'effet de la finition de surface par rodage	207
5.3.3	Synthèse et conclusions	212

Les parties précédentes ont présenté la mise en œuvre par *cold spray* de différents revêtements, certains mono-composants en acier, et d'autres composites avec des renforts en acier. Leur finition de surface par polissage et rodage a permis de réaliser des textures variées. Les mono-composants présentent des surfaces lisses et les composites des textures avec des protubérances. Ce chapitre a pour objectif d'évaluer les propriétés tribologiques, c'est-à-dire le coefficient de frottement et l'usure, des différents revêtements et textures. Ceci sera fait, à froid et à chaud, dans une huile formulée, contenant notamment les additifs anti-usure ZDDP et modificateur de frottement MoDTC. Les différents revêtements *cold spray* seront comparés au revêtement BSC de référence.

5.1 Le comportement tribologique des revêtements en acier

Dans un premier temps, les propriétés tribologiques des revêtements mono-composants en 316L, 410L et 430L sont évaluées et comparées au revêtement BSC de référence. Cette évaluation est faite dans la première partie de l'essai tribologique, détaillé en partie 2.4.4. L'essai consiste en l'application d'une vitesse d'oscillation constante pendant 16 minutes. L'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps est ainsi présentée. A la suite de cet essai, plusieurs mesures topographiques sont utilisées avec des post-traitements associés. Elles sont décrites en partie 2.2.5.1.

5.1.1 Coefficient de frottement et usure à 20 °C

Les propriétés tribologiques des revêtements mono-composants vont d'abord être étudiées par des essais avec une huile à température ambiante. A cette température, comme expliqué en parties 1.3.3 et 1.3.4, les réactions des additifs de l'huile sont largement inhibées. La viscosité dynamique de l'huile est plus importante (0,0472 Pa.s), ainsi que l'épaisseur du film d'huile.

La Figure 5-1 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps lors de la première étape de l'essai tribologique pour les revêtements mono-composants. Deux comportements bien distincts se dégagent pour les différents matériaux : le 316L et le 430L connaissent une augmentation rapide de leur coefficient de frottement dès le début de l'essai, puis, ce coefficient diminue progressivement au cours des 16 minutes suivantes ; comparativement, le 410L et le BSC présentent un coefficient de frottement relativement stable tout au long de l'essai, après un temps de stabilisation au début de l'essai, pendant lequel le coefficient de frottement augmente doucement, ce qui n'est pas sans rappeler le premier graphique de la Figure 1-32. Il est donc probable que des phénomènes d'écraantage de la rugosité et d'usure soient à l'œuvre pendant cette phase. Une légère chute du frottement est également observée lors de la deuxième moitié de l'essai. Les essais sur les matériaux 410L et BSC ont été réalisés deux fois pour évaluer leur répétabilité, qui semble correcte.

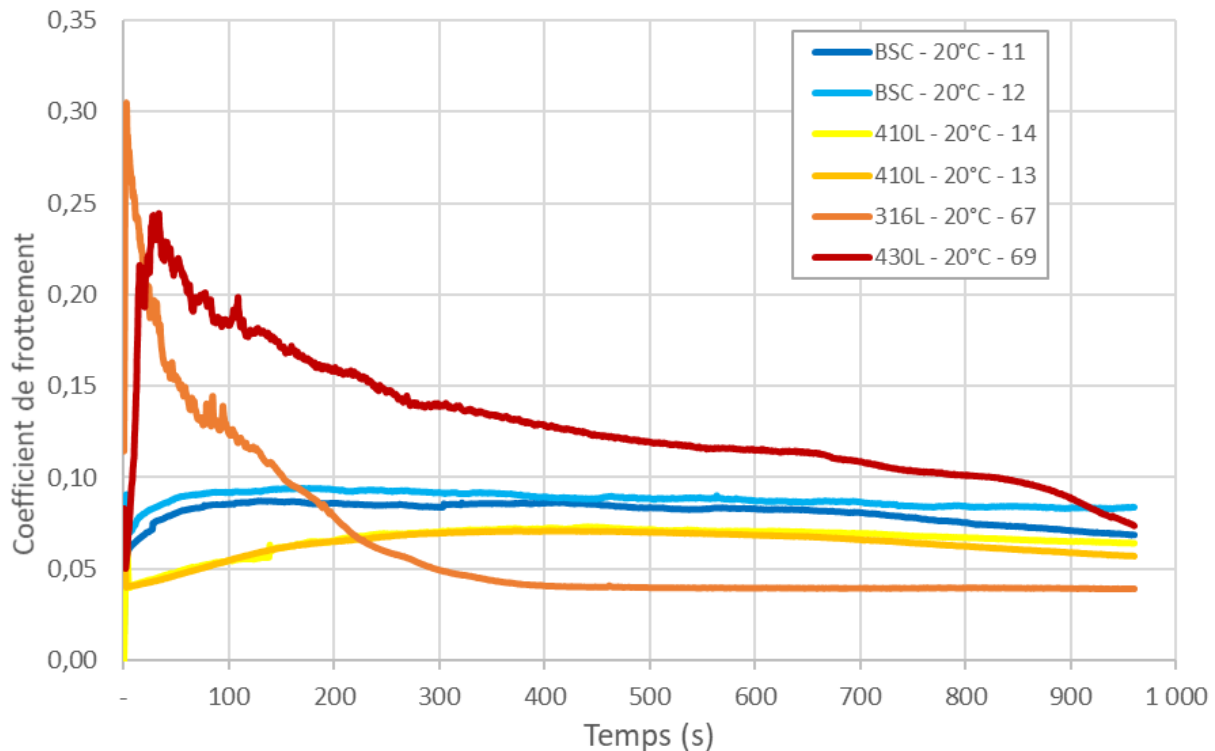


Figure 5-1 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps lors de la première étape de l'essai tribologique pour les revêtements mono-composants dans une huile à 20 °C : BSC, 316L, 410L et 430L.

La Figure 5-2 présente le relevé topographique de la trace de frottement créée par l'essai tribologique. Celle-ci mesure 10 mm de long et sa largeur dépend de la profondeur d'usure. La Figure 5-3 donne les profils d'usure moyenne, réalisés sur les 7 mm centraux de la trace, pour exclure les points morts haut et bas qui peuvent avoir des comportements différents. L'analyse des courbes montrent que les différents revêtements en acier mono-composants n'ont pas résisté de la même manière à l'usure. Le revêtement 430L a subi l'usure la plus forte, atteignant une profondeur d'environ 30 μm au milieu de la trace, suivi par le 316L dont l'usure respective est d'environ 5 μm . Le revêtement BSC de référence montre une usure plus modérée, d'environ 1 μm . Finalement, le revêtement *cold spray* 410L est celui qui a subi le moins d'usure, avec une trace dont la profondeur respective est d'environ 0,2 μm .

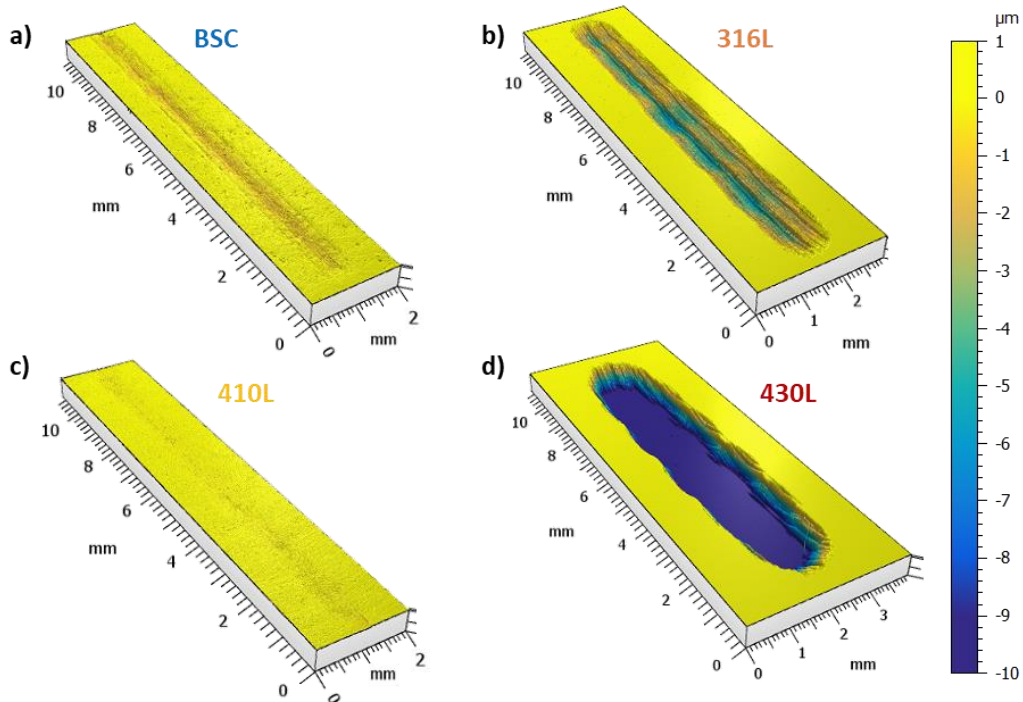


Figure 5-2 : Analyse topographique globale par WLI de la trace de frottement sur les différents revêtements, après l'essai tribologique à 20 °C : a) BSC, b) 316L, c) 410L et d) 430L.

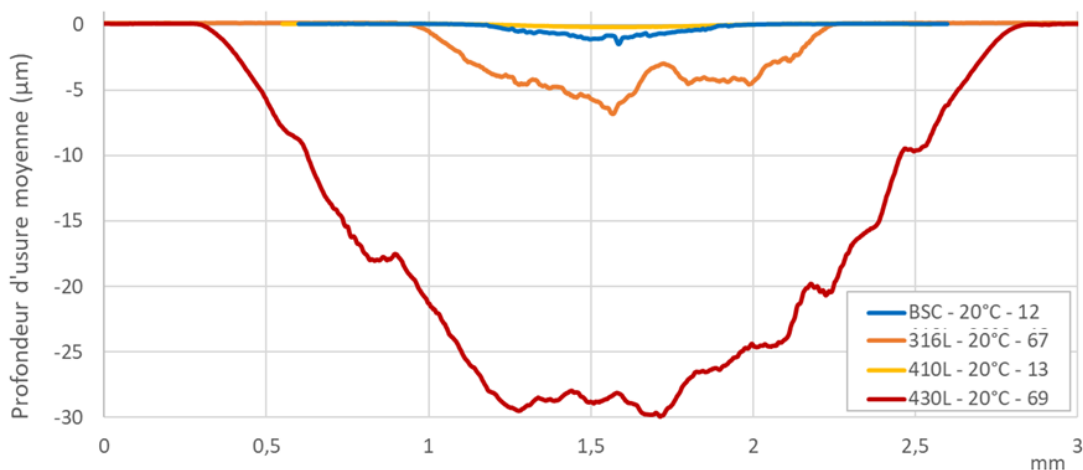


Figure 5-3 : Profils d'usure moyenne des revêtements BSC, 316L, 410L et 430L après l'essai à 20 °C.

Comme le montre les cartographies topographiques en Figure 5-4, les revêtements 316L et 430L présentent des stries profondes dans le sens du frottement. Le BSC est également le siège d'abrasion, mais moins marquée. Sur le 410L, les motifs engendrés par le polissage lors de la finition de surface peuvent encore être distingués, ce qui démontre que l'abrasion est restée limitée sur ce revêtement.

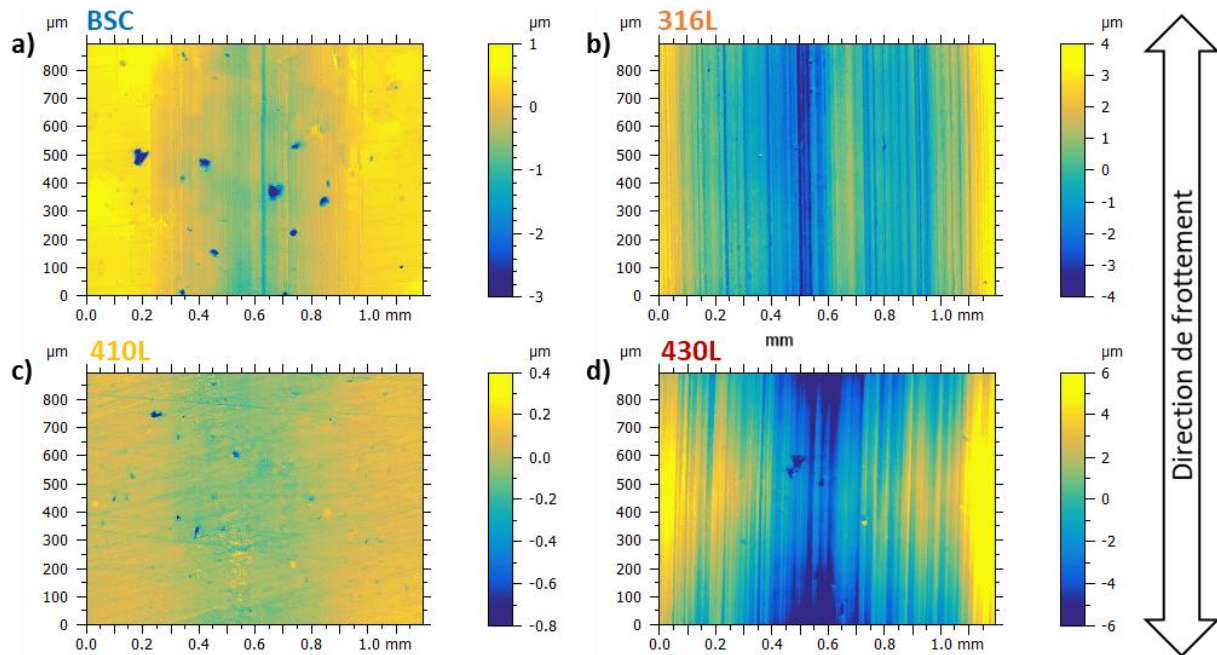


Figure 5-4 : Analyse topographique par WLI (grossissement $\times 5,5$) au centre de la trace d'usure pour les différents revêtements après l'essai à 20 °C : a) BSC, b) 316L, c) 410L et d) 430L. A noter que l'échelle de hauteur est différente pour chaque matériau.

L'analyse conjointe des courbes de frottement et de l'usure des plaques permet de conclure qu'un phénomène de grippage a eu lieu dès le début de l'essai sur les revêtements 316L et 430L. Comme expliqué en partie 1.3.1.3, cette usure adhésive est associée à une forte augmentation du coefficient de frottement, ce qui est bien observé ici. Il engendre également des usures importantes, ce qui est bien le cas pour ces deux matériaux. L'usure a pour conséquence une augmentation de la surface de contact, qui cause une diminution de la pression et, donc, une augmentation de l'épaisseur de film d'huile (équation du nombre d'Hersey partie 1.3.1.1). Ceci, en régime mixte comme montré par la courbe de Stribeck (Figure 1-7), est associé à une diminution du coefficient de frottement qui est bien observée sur la Figure 5-1, au fur et à mesure que l'usure se produit. Les valeurs de coefficient très basses, notamment pour le 316L, sont donc à prendre avec précautions, car liées essentiellement à l'usure importante. Pour cette raison, l'essai de frottement a été arrêté à la première étape sur ces revêtements. De leur côté, le BSC et le 410L ont subi une usure abrasive et peut-être une légère déformation plastique lors de l'essai tribologique. Pour ces matériaux, les étapes 1 et 2 de l'essai tribologique ont été menées. Les résultats de la deuxième étape sont présentés en partie 5.2.1. Le 410L démontre des propriétés tribologiques légèrement plus intéressantes que le revêtement *cold spray*. En effet, l'usure du revêtement *cold spray* est moindre et son coefficient de frottement légèrement inférieur. Les caractéristiques microstructurales des revêtements (porosité et structure cristalline), leur dureté locale et globale, ainsi que leur topographie de surface, ne permettent pas d'expliquer les résultats obtenus. L'hypothèse la plus probable est que le taux de chrome élevé du 316L et du 430L a favorisé le grippage contre le pion en acier AISI 52100, qui en contient environ 1% (Figure 2-22 b)). Bien que la susceptibilité au grippage des aciers inoxydables soit complexe [Chen & Tessier, 2008], il apparaît que le chrome pur possède une mauvaise compatibilité tribologique lors du frottement face à du fer pur [Bhushan & Gupta, 1991]. Le comportement du revêtement *cold spray* 410L est prometteur. Il convient maintenant d'étudier ces mêmes revêtements lors du frottement dans une huile à 100 °C, ce qui est plus représentatif du fonctionnement normal du moteur à combustion interne.

5.1.2 Coefficient de frottement et usure à 100 °C

L'huile chauffée à 100 °C donne la possibilité aux additifs de réagir, ce qui influence grandement le frottement. La chaleur diminue aussi sa viscosité dynamique (0,0051 Pa.s) et donc l'épaisseur du film d'huile dans le contact.

Le Figure 5-5 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps des quatre mêmes matériaux. Les comportements des revêtements *cold spray* 316L et 430L à 100 °C semblent très similaires à ceux observés à 20 °C, c'est-à-dire qu'ils présentent une augmentation rapide du coefficient de frottement, suivie d'une chute progressive. Cependant, il est intéressant de constater que le 410L adopte maintenant aussi ce même comportement, ce qui est confirmé lorsque l'essai est répété. Le revêtement 410L a donc grippé à 100 °C mais pas à 20 °C. Cette augmentation de la température de l'huile a donc probablement provoqué une rupture du film d'huile, comme Lee et Chen l'ont mis en évidence [Lee & Chen, 1995]. Le BSC garde, quant à lui, un coefficient de frottement stable, même si sa valeur est notablement plus importante qu'à 20 °C.

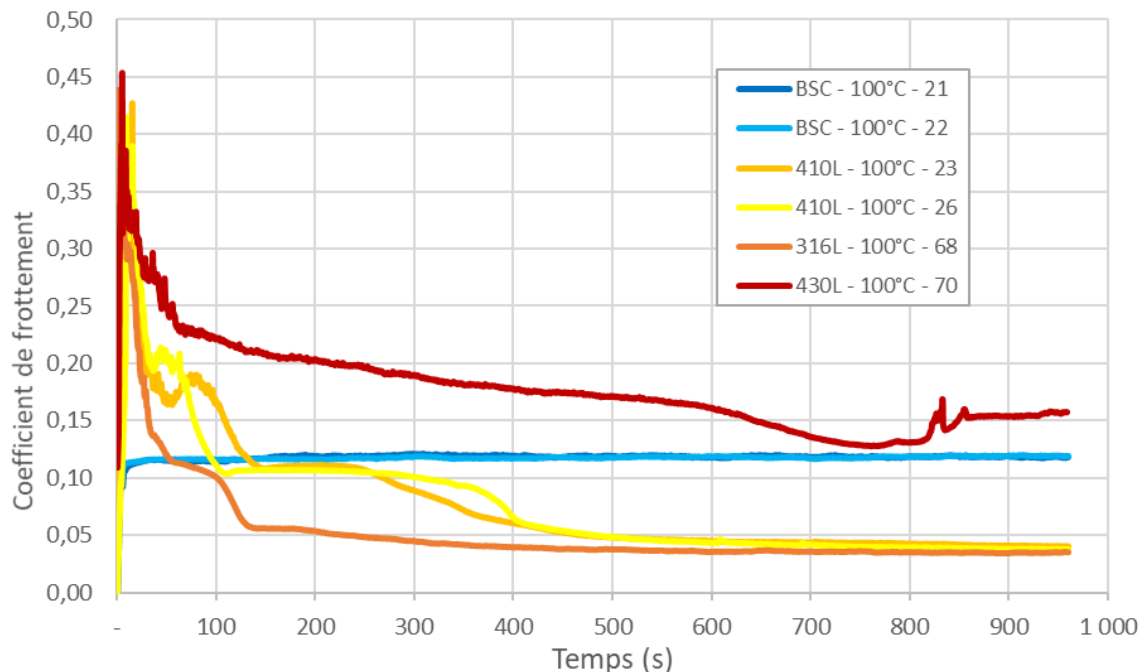


Figure 5-5 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps lors de la première étape de l'essai tribologique pour les revêtements en acier mono-composant dans une huile à 100 °C : BSC, 316L, 410L et 430L. Les courbes du BSC sont superposées en raison de la bonne répétabilité des essais.

L'usure de l'ensemble des revêtements lors de l'essai tribologique à 100 °C est plus importante qu'à 20 °C, comme le montrent la Figure 5-6 et la Figure 5-7. Ceci est probablement dû à la diminution de l'épaisseur du film d'huile. Le revêtement 430L montre encore une fois l'usure adhésive la plus importante, dépassant les 80 µm. Le 410L a désormais la deuxième usure la plus forte, ce qui confirme son grippage au début de l'essai. Le 316L a grippé à nouveau, mais son usure finale est plus contenue. Le centre des traces d'usure de ces trois revêtements *cold spray* présentent des stries profondes (Figure 5-8 b) c) et d)). Le BSC a une nouvelle fois subi de l'abrasion, avec une profondeur plus forte qu'à 20 °C, d'environ 2,5 µm (Figure 5-8 a)). Comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente, la chute du coefficient de frottement des revêtements ayant grippé s'explique par la réduction de la pression de contact. De plus, il est important d'ajouter que les niveaux d'usure observés sur ces revêtements et les mécanismes d'usure adhésive mis en jeu sont rédhibitoires pour leur application dans

les cylindres de bloc-moteur. Pour cette raison, l'étape 2 de l'essai de frottement n'a pas été réalisée sur ces revêtements. En revanche, elle a été faite pour le revêtement BSC, et sera présentée en partie 5.2.1.

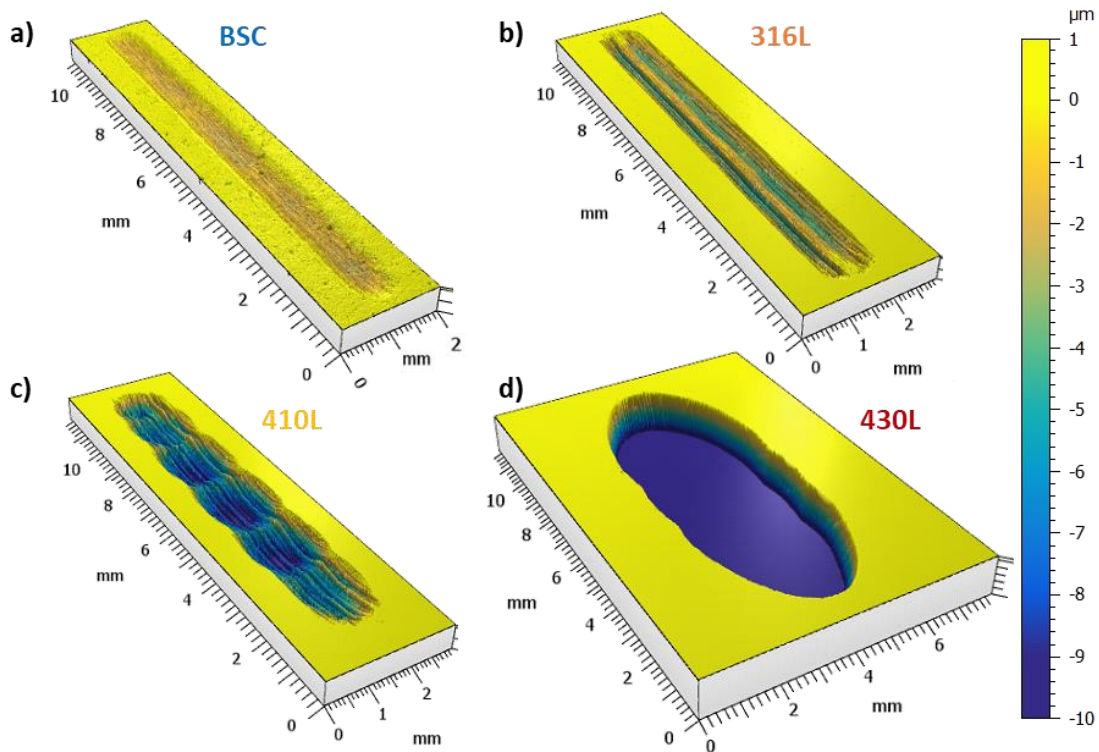


Figure 5-6 : Analyse topographique globale par WLI de la trace de frottement sur les différents revêtements, après l'essai tribologique à 100 °C : a) BSC, b) 316L, c) 410L et d) 430L.

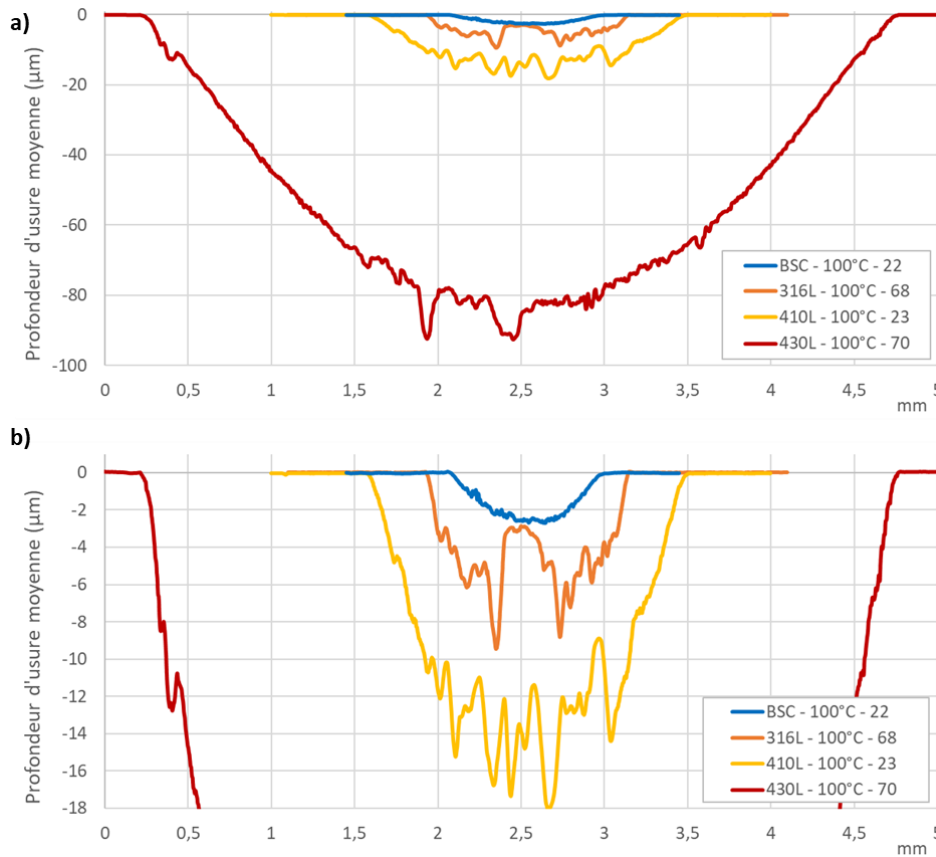


Figure 5-7 : Profils d'usure moyens des revêtements BSC, 316L, 410L et 430L, après l'essai à 100 °C : a) global et b) zoom.

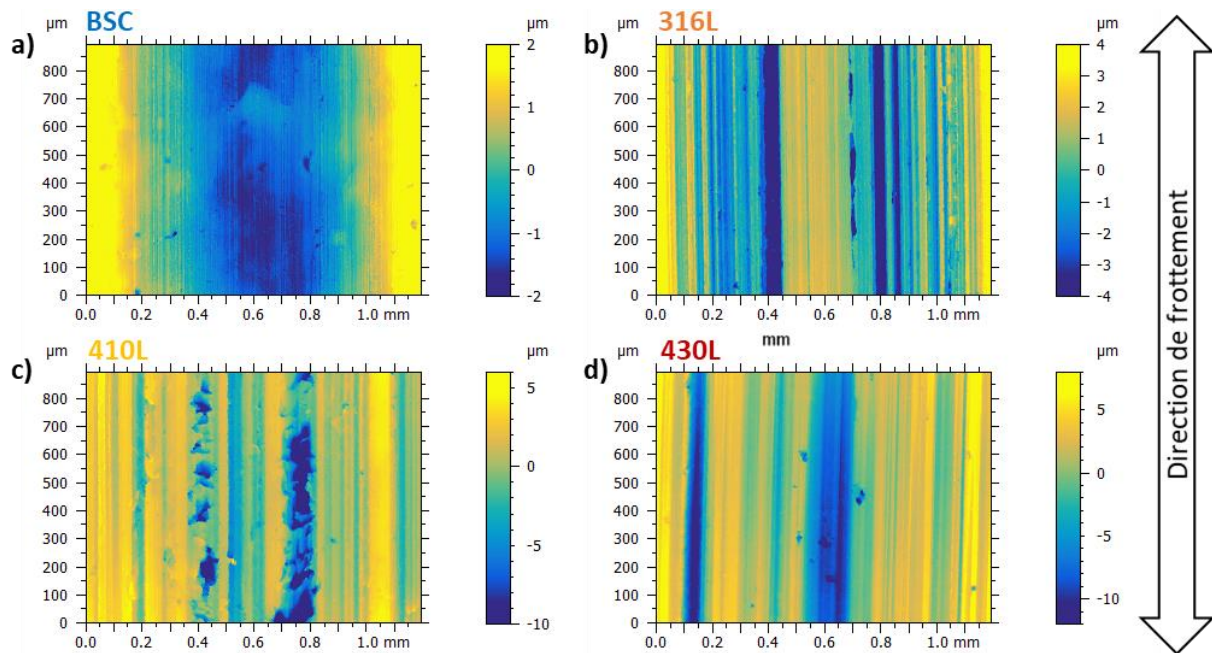


Figure 5-8 : Analyse topographique par WLI (grossissement $\times 5,5$) au centre de la trace d'usure, pour les différents revêtements après l'essai à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) BSC, b) 316L, c) 410L et d) 430L. A noter que l'échelle de hauteur est différente pour chaque matériau.

5.1.3 Synthèse et conclusions

Les essais tribologiques à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur les revêtements en acier mono-composant nous amènent à tirer les conclusions suivantes.

- Aucun de ces revêtements *cold spray* n'a permis d'obtenir une résistance à l'usure suffisante, notamment à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aucun ne peut donc, en l'état, être appliqué dans un cylindre de bloc-moteur.
- Les revêtements 316L et 430L ont subi une usure adhésive à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le 430L présente l'usure la plus importante pour les deux conditions de température.
- Le revêtement BSC a connu une usure abrasive dans les deux essais, mais aucun grippage ne s'est produit. Les niveaux d'usure sur ce revêtement ont donc été contenus.
- Le revêtement 410L a grippé à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais pas à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'augmentation de la température a donc probablement provoqué une rupture du film d'huile. Cependant, les propriétés tribologiques du 410L à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont meilleures que celles du BSC.
- Les propriétés des revêtements *cold spray* 316L, 410L et 430L analysées dans les chapitres précédents, comme la dureté locale et globale, la porosité, la structure cristalline et la texture de surface après polissage, ne permettent pas d'expliquer leur comportement tribologique très différent. Une explication plausible réside dans les différents taux de chrome des alliages. Plus ce dernier est élevé et plus l'adhésion du revêtement avec le pion en acier AISI 52100. L'acier 410L est celui contenant le taux le plus faible.

En raison de la susceptibilité au grippage plus importante des aciers 316L et 430L exposée dans cette partie, les revêtements composites étudiés dans le Chapitre 3, ont tous été réalisés avec une matrice 410L. La suite de ce chapitre expose donc le comportement tribologique de cet acier, renforcé avec des aciers plus durs.

5.2 Le comportement tribologique des dépôts composites à base d'acier

Dans cette partie, les résultats des première et deuxième étapes de l'essai tribologique, respectivement décrit en 2.4.4 et 2.4.5, sont présentés pour les revêtements composites introduits au Chapitre 3. Pour rappel, ils sont composés d'une matrice 410L et de renforts de différentes natures, tailles et proportions. Dans un premier temps, le cas d'un composite avec 20%vol d'aciers à outils M2 de granulométrie 10-32 μm , appelé 410L+20%M2, est étudié et comparé aux revêtements BSC et 410L testés précédemment, ce qui mettra en évidence son intérêt. Dans un second temps, différentes déclinaisons de matériaux composites sont abordées.

5.2.1 L'intérêt du revêtement composite, le cas du 410L+20%M2

Les propriétés tribologiques du revêtement composite 410L+20%M2 sont d'abord étudiées dans une huile à 20 °C, puis à 100 °C.

5.2.1.1 Coefficient de frottement et usure à 20 °C

La Figure 5-9 a) présente le comportement tribologique du revêtement composite dans la première étape de l'essai à 20 °C. Les courbes d'usure des revêtements 410L et BSC sont réutilisées à des fins de comparaison. On observe une nette diminution du coefficient de frottement, d'environ 40% par rapport au revêtement BSC de référence. Deux essais ont été réalisés pour s'assurer de la répétabilité de ce résultat. Dans cette première étape de l'essai, on observe un temps de stabilisation du frottement en forme de « bosse » (légère augmentation, puis légère descente) pendant environ la moitié du temps total de 16 minutes. Cette stabilisation du frottement montre que l'essai a bien permis d'effectuer le rodage des surfaces frottantes, décrit en partie 1.3.1.3. La deuxième partie de l'essai a donc été réalisée, pour évaluer le coefficient de frottement dans le régime mixte/limite pour différentes épaisseurs de film d'huile, permises par les changements de vitesse de frottement moyenne, entre 0,02 et 0,3 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La Figure 5-9 b) montre le coefficient de frottement moyen pour chacune de ces vitesses de frottement. Les points expérimentaux sont reliés par une ligne pour estimer une valeur interpolée du frottement. On voit que la diminution du coefficient de frottement des revêtements *cold spray* par rapport au BSC, et notamment du revêtement composite 410L+20%M2, est surtout importante pour les basses vitesses, c'est-à-dire en se rapprochant du régime limite. Une fois que le film d'huile devient plus épais, par l'augmentation de la vitesse, les coefficients de frottement retrouvent des valeurs très similaires.

L'usure est quantifiée après la réalisation de la deuxième étape de l'essai tribologique sur le revêtement composite 410L+20%M2. Les résultats sont présentés à la Figure 5-10 et Figure 5-11, et comparés à ceux des revêtements 410L et BSC, déjà exposés en partie 5.1.1. Le revêtement composite se comporte d'une manière très similaire au 410L. En effet, son usure est d'environ 0,2 μm , ce qui est bien inférieur au revêtement BSC de référence. De plus, on observe sur la Figure 5-12 a) et la Figure 5-13 c) que des stries de polissage sont encore visibles dans la trace d'usure. Les 0,2 μm observés ne sont donc pas dus à de l'enlèvement de matière, mais à une légère déformation plastique du revêtement qui s'enfonce en raison de la pression de contact.

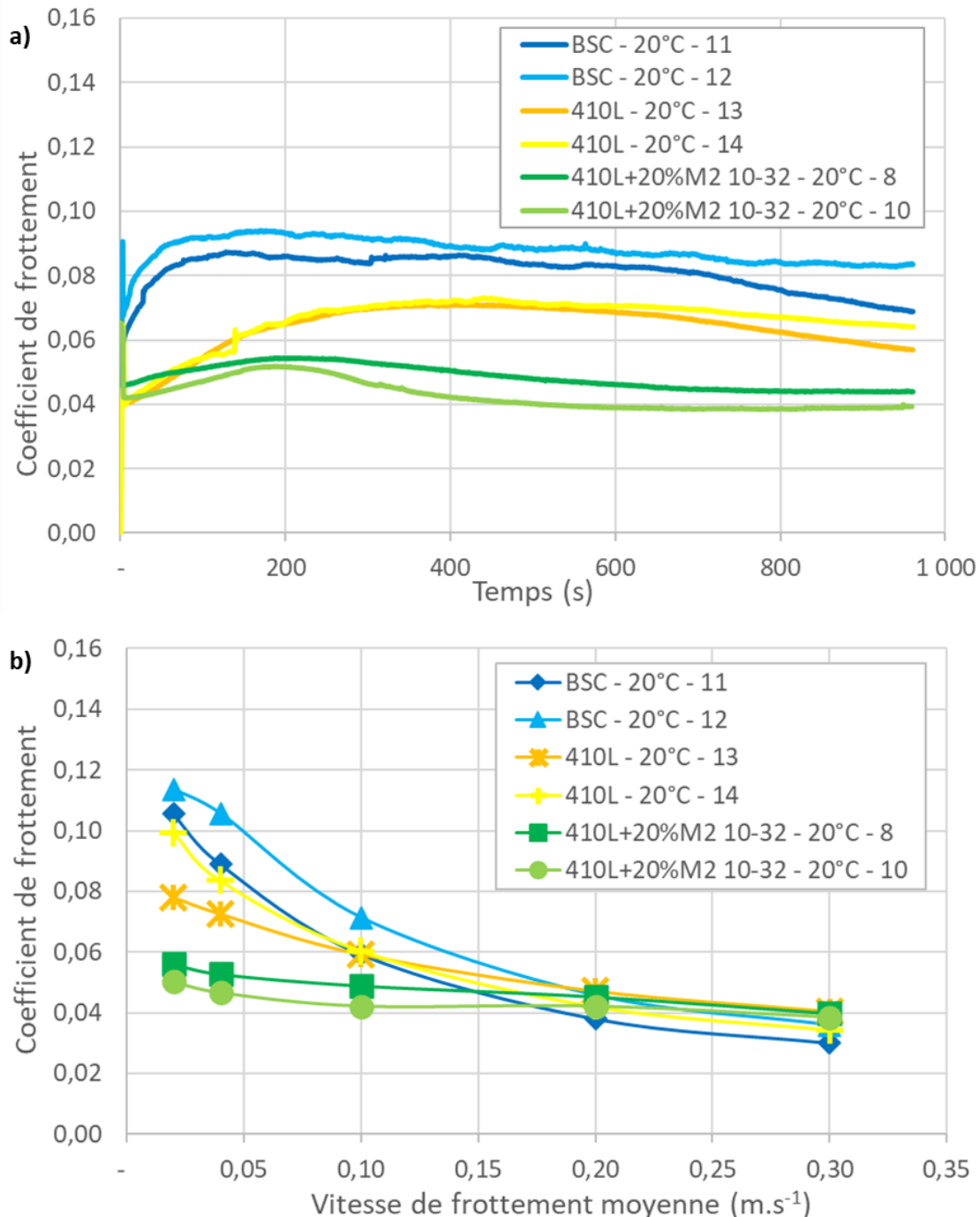


Figure 5-9 : Evolution du coefficient de frottement du revêtement composite 410L+20%M2 comparé aux BSC et 410L dans une huile à 20 °C : a) en fonction du temps dans la première étape de l'essai, b) en fonction de la vitesse de frottement dans la deuxième étape de l'essai.

La Figure 5-12 b) nous renseigne sur l'enfoncement des particules de M2 dans la matrice à la suite de l'essai tribologique. En effet, même au centre de la trace d'usure où la pression est la plus forte (Figure 4-16), les particules sont toujours protubérantes d'environ 100 et 150 nm au-dessus de la matrice. La valeur exacte de la hauteur des protubérances après essai est difficile à évaluer, en raison de la déformation dans la trace de frottement et de la création de petits défauts sur la matrice 410L, qui seront discutés ultérieurement. Cependant, on peut considérer qu'aucun enfoncement plastique des renforts ne s'est produit, au vu des clichés WLI. Ceci va dans le sens des observations au MEB faites lors de la sollicitation mécanique des particules dures en partie 4.2.2, et confirme l'hypothèse d'un non-enfoncement des renforts pendant ces essais. La protubérance des renforts, créée par la finition de

surface, a donc été conservée. Ce phénomène d'enfoncement des renforts était l'une des raisons des problèmes de durabilité observés sur les matériaux AlSi hypereutectiques, comme cela avait été présenté en partie 1.1.4.4. C'est d'ailleurs principalement pour cette raison qu'une matrice en acier avait été choisie initialement en partie 1.2.5.2.

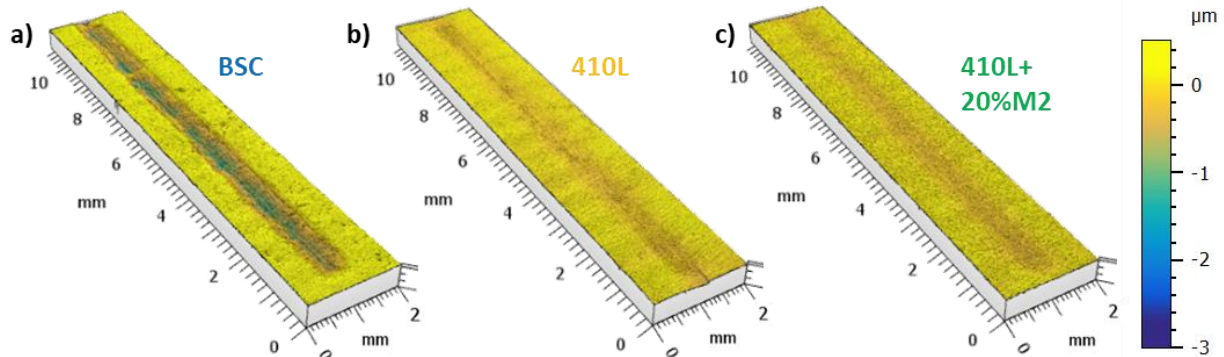


Figure 5-10 : Analyse topographique globale par WLI de la trace de frottement sur les différents revêtements, après l'essai tribologique à 20 °C : a) BSC, b) 410L et c) 410L+20%M2.

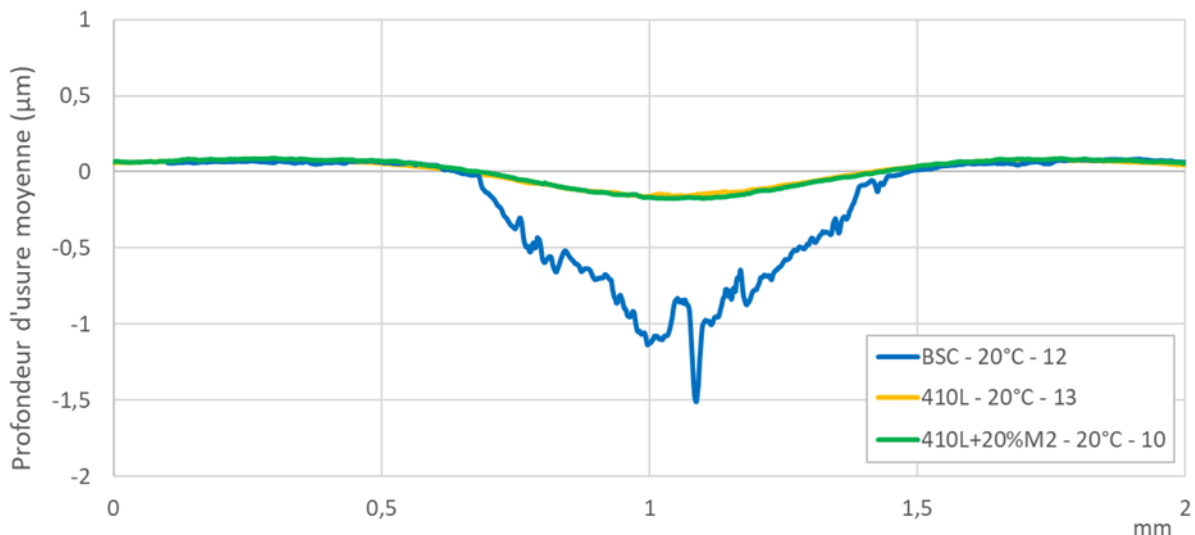


Figure 5-11 : Profils d'usure moyens des revêtements BSC, 410L et 410L+20%M2 après l'essai à 20 °C.

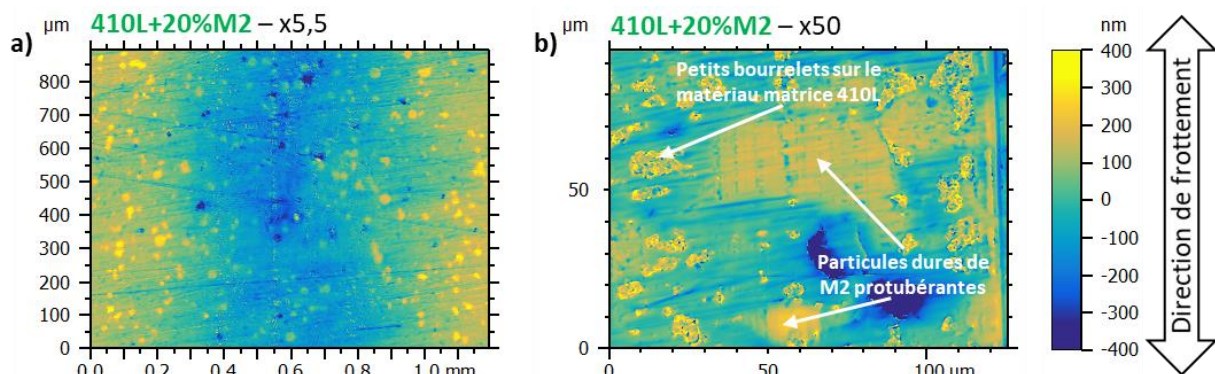


Figure 5-12 : Analyse topographique par WLI au centre de la trace d'usure du revêtement composite 410L+20%M2 après l'essai à 20 °C : a) grossissement x5,5 et b) grossissement x50.

De petits bourrelets de 410L refoulés sont bien visibles sur les analyses MEB en Figure 5-13 b) et c) pour les revêtements *cold spray*. Ces bourrelets sont de petites excroissances de quelques centaines de nanomètres sur la surface (Figure 5-12 b)). La présence de ces défauts à l'issue de l'essai de frottement montre que les protubérances dures n'ont pas complètement supporté la charge et qu'une partie de celle-

ci a été appliquée sur le matériau matrice. Elles se sont donc enfoncées élastiquement lors du passage du pion, ce qui a causé l'endommagement de la matrice 410L. Ce point n'avait pas pu être démontré en partie 4.2.2. La couleur noire à l'intérieur de ces bourrelets, observable sur les clichés de la deuxième colonne, démontre la présence d'un tribofilm, ce qui a été confirmé par analyse EDS. Cela vient confirmer le caractère hautement réactif d'une surface dépourvue d'oxyde, comme discuté en partie 1.3.3.3 [Stachowiak & Batchelor, 2014]. C'est ici le cas de la matière fraîchement refoulée créant les bourrelets observés. Il est donc possible de penser que des phénomènes d'adhésion ont pu avoir lieu, sans pour autant provoquer de grippage.

La Figure 5-13 a) confirme que de l'abrasion a bien eu lieu dans la direction du frottement sur le revêtement BSC. Le changement de couleur de la zone de contact démontre la présence d'un tribofilm, qui a peut-être limité l'usure, sans pour autant l'empêcher totalement. Néanmoins, certaines zones apparaissent non-endommagées. Par leur taille, celles-ci semblent correspondre aux protubérances observées dans le Chapitre 4. Elles ne sont pas sans rappeler la Figure 1-12, présentant les résultats de Simon après un essai moteur sur ce même revêtement [Simon, 2021]. L'auteur les avait définies comme des *splats* se décollant, ou des bavures créées par le rodage et recouvrant les porosités. Dans les deux cas, il est possible que ces structures subissent une déformation élastique importante lors du passage du pion et, donc, peu d'usure.

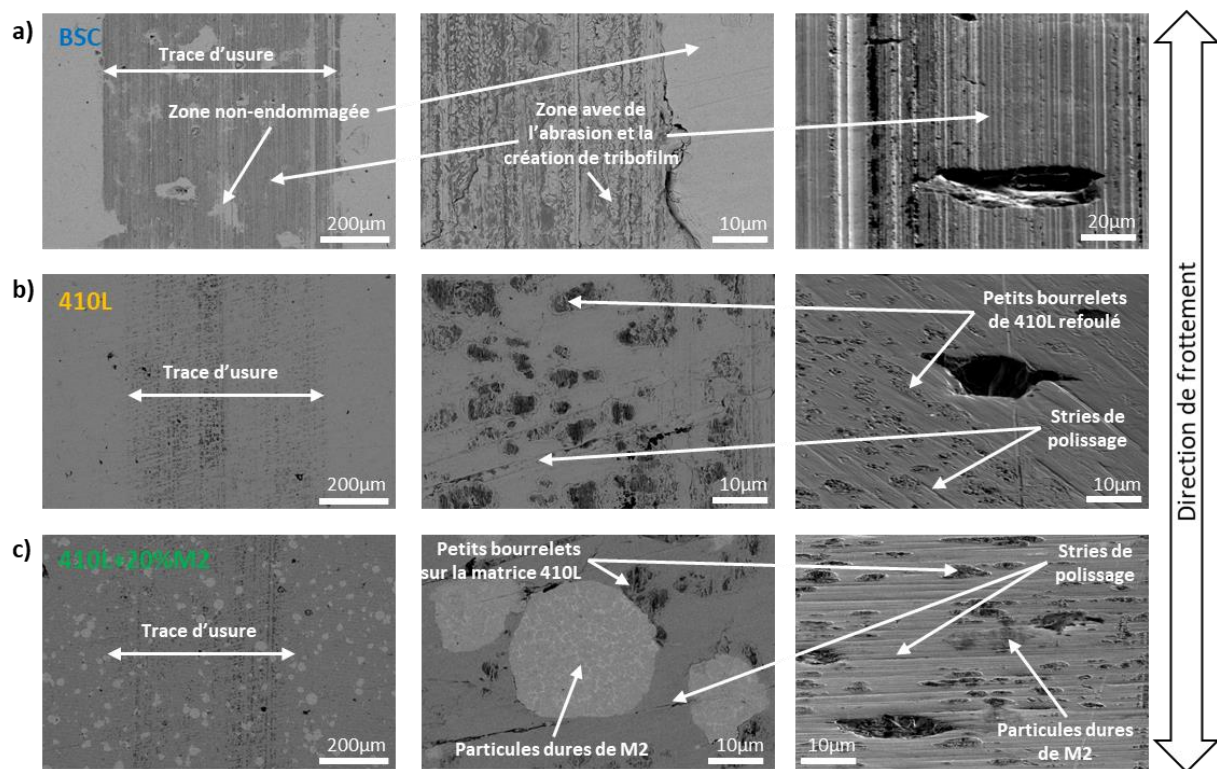


Figure 5-13 : Analyses MEB des traces d'usure après l'essai à 20 °C. Chaque colonne présente, de gauche à droite, des images $\times 125$ en électrons rétrodiffusés, des images $\times 2000$ en électrons rétrodiffusés et des images en électrons secondaires avec l'échantillon incliné à 75°. Chaque ligne correspond à un matériau : a) BSC, b) 410L et c) 410L+20%M2.

Les pions en acier AISI 52100 ayant frotté sur les différents revêtements ont été analysés au microscope optique et par WLI, selon la méthode décrite en 2.2.5.1. La Figure 5-14 synthétise ces résultats. Les traces de frottement des revêtements *cold spray* sont relativement sphériques, ce qui confirme que le frottement n'a occasionné que peu d'usure et de déformation plastique. La trace d'usure sur le revêtement BSC révèle une forme d'ellipse. La surface frottante a été calculée sur chaque pion, ce qui permet de remonter à la pression de contact moyenne pour chaque matériau, ainsi qu'au nombre

d’Hersey. Ces données sont rapportées dans le Tableau 5-1. Les profils de la Figure 5-14 d) montrent qu’aucun pion n’a subi une usure notable car ils sont tous superposés à la courbe du pion neuf. Seul le pion ayant frotté sur le revêtement BSC présente quelques pics et creux distinguables, qui peuvent être dus aux endommagements et à la formation de tribofilms sur le pion. L’analyse de la Figure 5-15 b) confirme cette hypothèse. L’observation au MEB (Figure 5-15 a)) montre que la surface du pion ayant frotté sur le revêtement *cold spray* 410L+20%M2 accuse de légères marques d’abrasion et révèle également la présence de tribofilms, confirmée par une analyse EDS qui détecte dans la zone de contact du soufre, du zinc et du phosphore, éléments caractéristiques d’un tribofilm issu de l’additif ZDDP (voir partie 1.3.3).

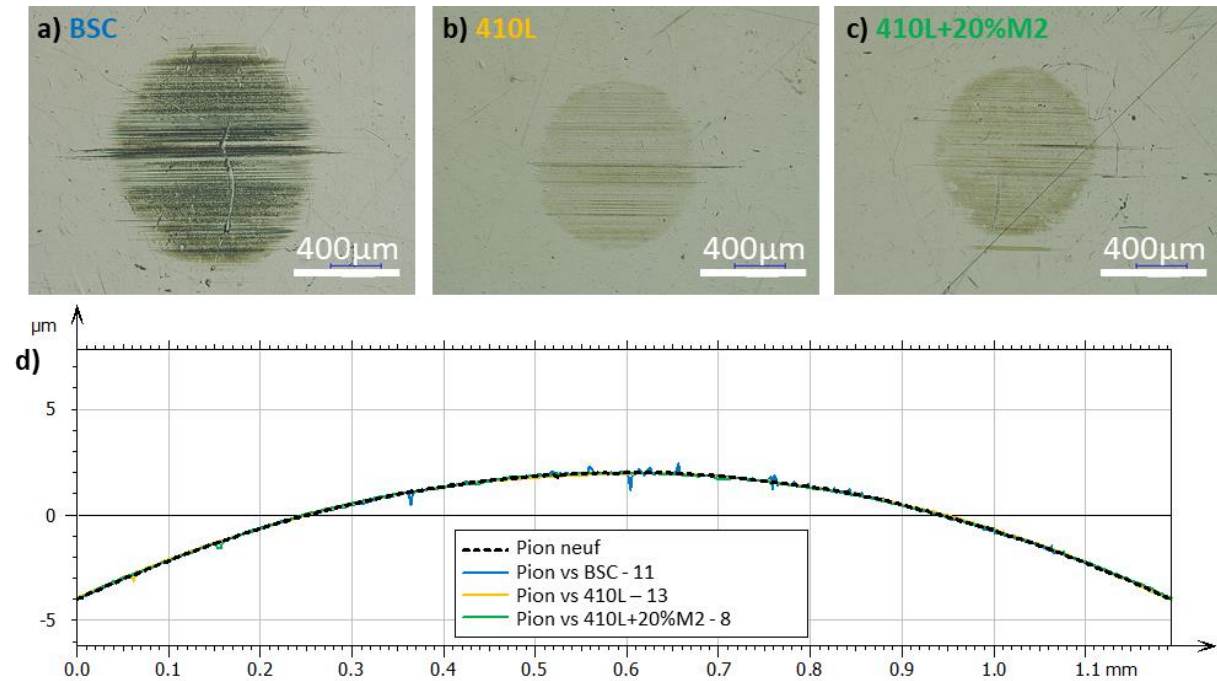
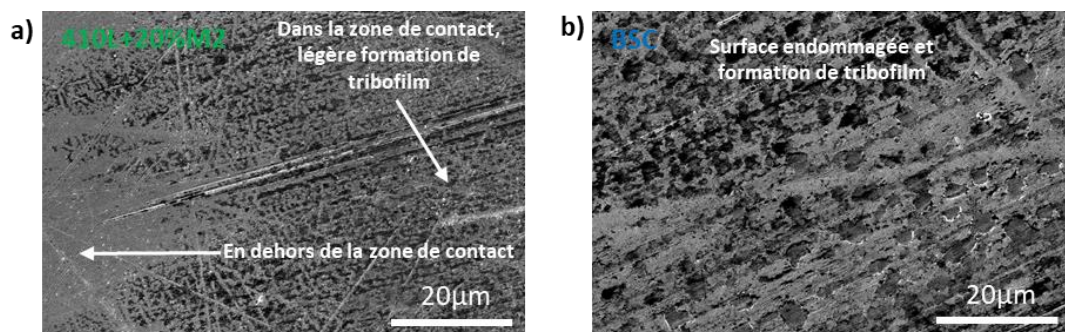


Figure 5-14 : Images au microscope optique x200 de la trace d’usure sur le pion en acier AISI 52100 lors du frottement à 20 °C contre les revêtements : a) BSC, b) 410L et c) 410L+20%M2. d) Profils d’usure de ces trois pions, comparés à un pion neuf.



c)

410L+20%M2	%C	%O	%S	%Cr	%Mn	%Fe	%Zn
Dans la zone de contact	10,6	3,8	2,0	5,5	2,2	73,9	2,0
En dehors de la zone de contact	10,5			4,6	4,8	80,1	

Figure 5-15 : Images MEB x1600 en électrons secondaires des pions en acier AISI 52100 ayant frottés à 20 °C sur : a) 410L+20%M2 et b) BSC. c) Analyse EDS (%atomique) à 7 kV dans la zone de contact du pion ayant frotté sur le 410L+20%M2 et en dehors du contact.

Température = 20 °C	BSC	410L	410L+20%M2
Profondeur d'usure moyenne (µm)	1,0	0,2	0,2
Rayons de contact de l'ellipse sur le pion (mm)	0,44 0,40	0,33 0,31	0,33 0,33
Pression de contact moyenne (GPa)	0,14	0,24	0,23
Nombre d'Hersey pour une vitesse de 0,1 m.s ⁻¹	3,4E-11	2,0E-11	2,1E-11

Tableau 5-1 : Tableau synthétisant certains résultats de l'essai à 20 °C sur le BSC, le 410L et le 410L+20%M2 : profondeurs moyennes d'usure, rayons de contact de l'ellipse observés sur les pions, permettant de recalculer la pression de contact moyenne et le nombre d'Hersey pour une vitesse de frottement de 0,1 m.s⁻¹.

5.2.1.2 Coefficient de frottement et usure à 100 °C

Le comportement du revêtement composite 410L+20%M2 à 20 °C apparaît légèrement meilleur que celui du BSC. Néanmoins, c'est à 100 °C, dans des conditions plus proches de celles de l'application envisagée, qu'il faut comparer le comportement tribologique des différents revêtements.

Lors de la première partie de l'essai de frottement à 100 °C (Figure 5-16 a)), le coefficient de frottement du revêtement composite se stabilise sur un plateau à la valeur assez haute de 0,11. Avant d'atteindre ce plateau, le coefficient de frottement oscille pour former donc un « W », très reproductible lors des différents essais réalisés dans cette thèse. Cette forme atypique ne fait pas partie des phases de stabilisation proposées par Karpinska en Figure 1-32 [Karpinska, 2010], ce qui laisse envisager le caractère singulier de ce type de revêtement. Les mécanismes à l'œuvre dans cette phase de stabilisation n'ont pas été étudiés en détails ici, mais d'après la partie 1.3.1.2, il est probable que des phénomènes d'écraîtement, d'usure, de déformation plastique, ainsi que diverses réactions tribochimiques, entrent en compétition produisant cette allure en « W ». Après cette stabilisation, le plateau est atteint et dure jusqu'à la fin de la première étape de l'essai. Lors de la deuxième étape, détaillée en Figure 5-16 b), la fréquence de 15 Hz est utilisée initialement. Elle correspond à la vitesse la plus rapide (0,3 m.s⁻¹). Pour le revêtement composite, à cette vitesse, on observe une chute importante du coefficient de frottement, celui-ci passant d'environ 0,09 à 0,03. Puis, lors du balayage en fréquence, la valeur du coefficient reste à des valeurs très basses. A 5 Hz, qui correspond à la fréquence utilisée dans la première étape de l'essai, il est de 0,035 contre 0,11 dans cette première étape. Par rapport au revêtement BSC de référence, le revêtement composite 410L+20%M2 présente un coefficient de frottement environ trois fois plus faible sur l'ensemble du régime mixte/limite balayé dans la deuxième étape de l'essai tribologique. La chute du coefficient de frottement observée laisse suggérer qu'une modification durable dans les conditions de contact se produit au début de l'étape 2 de l'essai. Le Chapitre 6 étudiera, entre autres, les raisons de cette chute de coefficient de frottement et la durabilité de cette modification tribologique majeure.

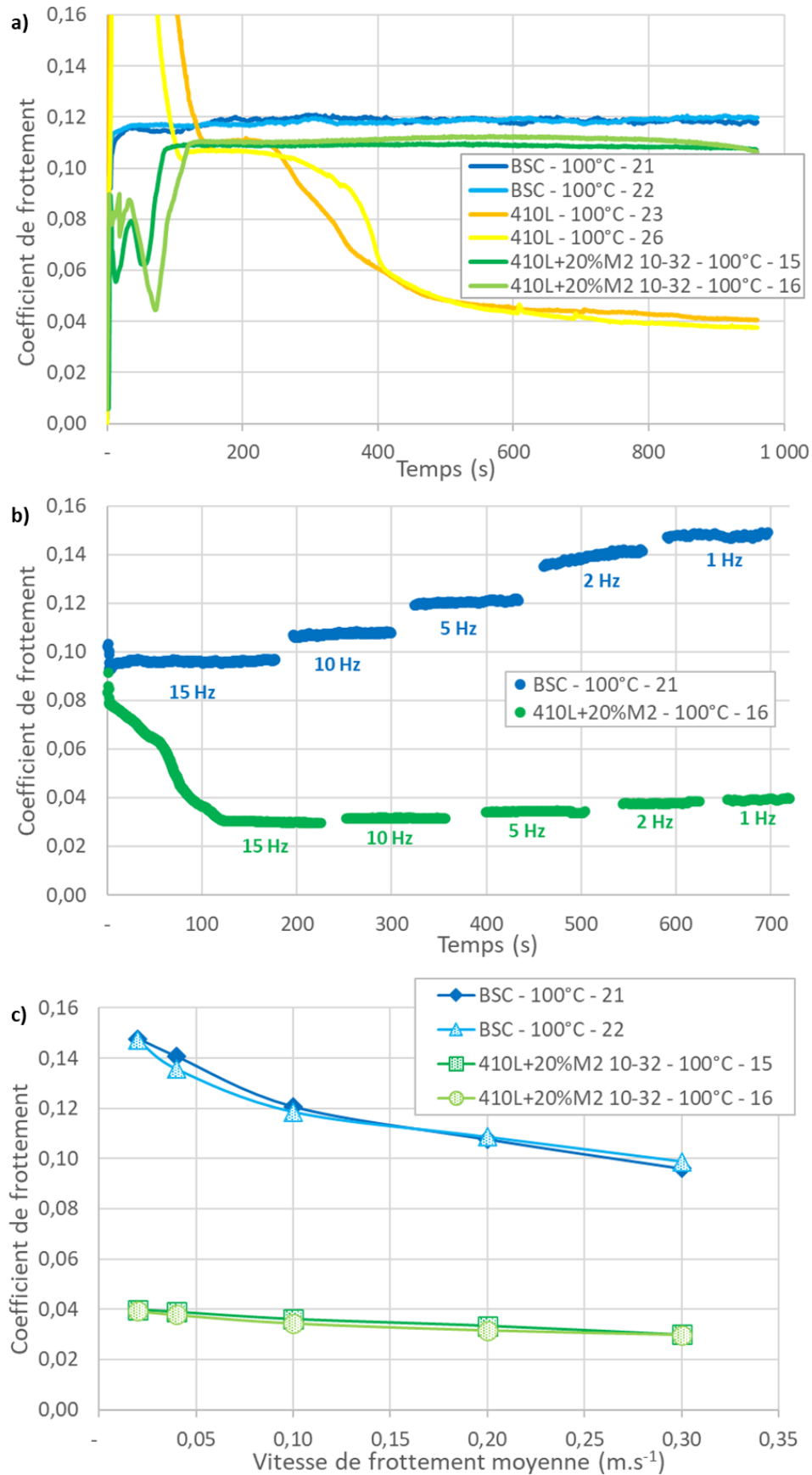


Figure 5-16 : Evolution du coefficient de frottement du revêtement composite 410L+20%M2 comparé aux revêtements BSC et 410L dans une huile à 100 °C : a) en fonction du temps dans la première étape de l'essai, b) en fonction du temps dans la deuxième étape de l'essai, montrant ainsi la chute du coefficient de frottement à 15 Hz (0,3 m.s⁻¹), et c) en fonction de la vitesse de frottement dans la deuxième étape de l'essai.

L'usure après l'essai tribologique complet est exposée en Figure 5-17 et Figure 5-18. Le revêtement composite montre très peu d'usure s'il est comparé aux revêtements 410L et BSC. L'ajout des particules dures de M2 a donc permis d'éviter le grippage, qui se produit sur le revêtement 410L mono-composant. En comparaison du revêtement BSC de référence, l'usure est nettement moindre.

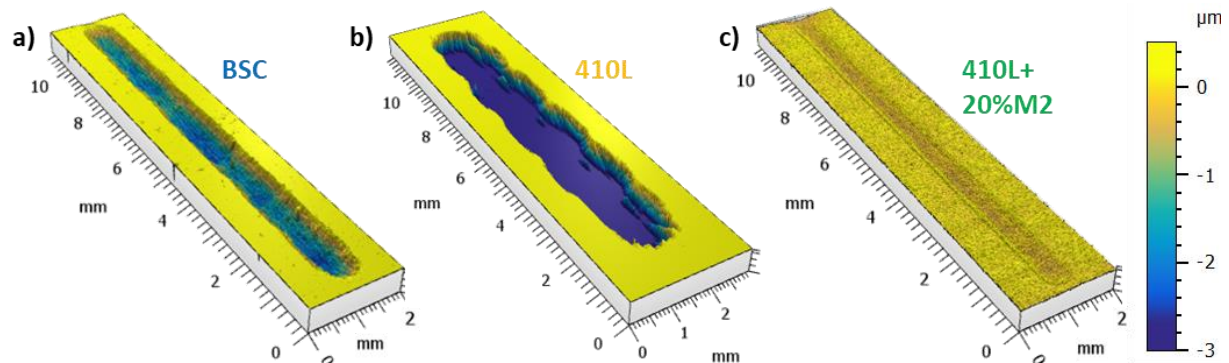


Figure 5-17 : Analyse topographique globale par WLI de la trace de frottement sur les différents revêtements, après l'essai tribologique à 100 °C : a) BSC, b) 410L et c) 410L+20%M2.

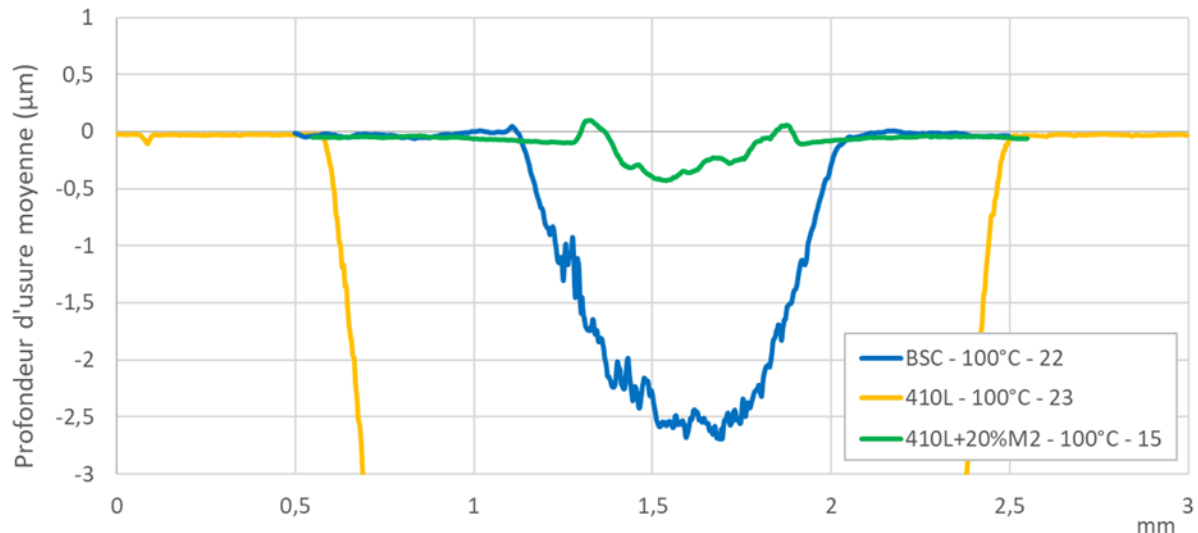


Figure 5-18 : Profils d'usure moyens des revêtements BSC, 410L et 410L+20%M2 après l'essai à 100 °C.

Les analyses topographique (Figure 5-19) et MEB (Figure 5-20) de la trace d'usure permettent de mieux comprendre la très faible usure du revêtement composite 410L+20%M2. L'observation au MEB en électrons rétrodiffusés montre que la trace d'usure est caractérisée par un contraste très sombre, comparée aux deux autres revêtements. C'est un premier signe de la présence d'un tribofilm épais se situant sur la matrice 410L, tout autour des particules dures. Ceci est confirmé par la Figure 5-19 b) qui montre que, à la fin de l'essai, les particules dures ne sont plus protubérantes par rapport au tribofilm, ce dernier étant même plus élevé par endroits. Ces résultats confirment donc le schéma de principe proposé par Stachowiak et Batchelor en Figure 1-61, où l'on retrouve un tribofilm épais entre des aspérités [Stachowiak & Batchelor, 2014]. La croissance du tribofilm épais sur la matrice 410L comble les différences de hauteur présentes sur la surface avant l'essai tribologique, comme observé dans certaines publications sur les AISi hypereutectiques [Jiménez et al., 2009; Xia et al., 2008]. La matrice 410L ductile, qui est le point faible du revêtement et qui avait été partiellement endommagée lors des essais à 20 °C, se retrouve ainsi protégée par le tribofilm épais. C'est probablement ce qui confère à ce revêtement sa très bonne résistance à l'usure. L'ajout de particules dures dans le revêtement a donc permis la formation d'un tribofilm stable, comme l'avait montré Garcin dans sa thèse [Garcin, 2022], qui avait également mesuré un coefficient de frottement très faible, ce qui est aussi notre cas.

D'après la littérature, il est possible que le coefficient de frottement observé sur le revêtement composite lors du plateau, d'une valeur d'environ 0,11, soit attribuable au ZDDP [Pagkalis et al., 2021; Spikes, 2004; Ueda et al., 2021]. Après la chute du coefficient de frottement, il est possible que le MoDTC se soit décomposé et ait permis au MoS₂ d'entrer en action grâce à sa structure en feuillets. Les valeurs obtenues d'environ 0,03 sont néanmoins inférieures à celles rapportées dans la littérature [Deshpande et al., 2018b; Khaemba et al., 2016; Komaba et al., 2018].

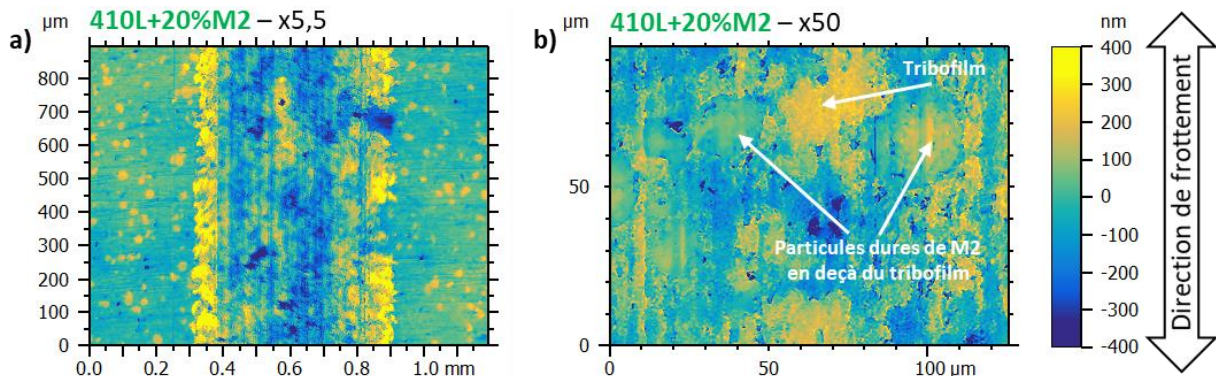


Figure 5-19 : Analyse topographique par WLI au centre de la trace d'usure du revêtement composite 410L+20%M2 après l'essai à 100 °C : a) grossissement x5,5 et b) grossissement x50

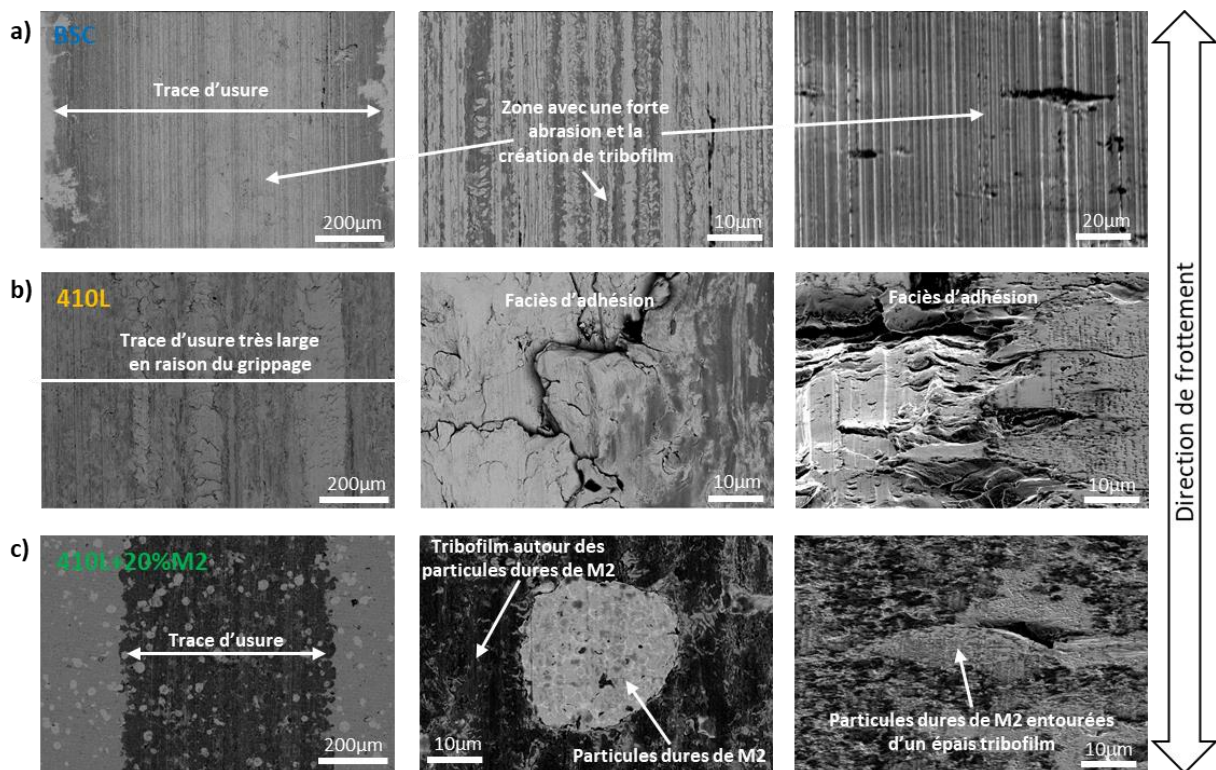


Figure 5-20 : Analyses MEB des traces d'usure après l'essai à 100 °C. Chaque colonne présente, de gauche à droite, des images x125 en électrons rétrodiffusés, des images x2000 en électrons rétrodiffusés et des images en électrons secondaires avec l'échantillon incliné à 75°. Chaque ligne correspond à un matériau : a) BSC, b) 410L et c) 410L+20%M2.

Une analyse EDS du tribofilm formé sur le revêtement composite a été menée en Figure 5-21. Elle a été réalisée sur une zone comportant une particule M2 et la matrice 410L recouverte du tribofilm épais. Ce dernier contient de nombreux éléments tels que Zn, P et S, caractéristiques de l'additif anti-usure ZDDP. L'additif a donc bien joué son rôle de réduction de l'usure. Les éléments Mg et Ca ont aussi été

détectés et peuvent provenir des détergents de l'huile utilisée (sulfonate de magnésium et de carboxylate de calcium).

Sur l'observation MEB (Figure 5-21 a)), faite à une tension de 7 kV, le tribofilm présent sur la particule de M2 est fin et épars. A titre d'information, cette même observation effectuée à 15 kV, montrait une particule de M2 vierge de tout tribofilm. L'observation du tribofilm au MET, en Figure 6-11, montrera que ce tribofilm a finalement une épaisseur d'environ 30 nm, expliquant ainsi la difficulté de son observation au MEB en raison de la poire d'interaction du faisceau. L'analyse EDS a également été faite à 7 kV, afin de minimiser l'influence du matériau sous-jacent au film mince. Le problème de l'analyse EDS à 7 kV est qu'elle ne permet pas de faire apparaître certaines raies de haute énergie, et que les raies de plus faible énergie détectées peuvent être associées à plusieurs éléments du tribofilm, comme Mo et S qui apparaissent tous deux à 2,3 keV. Il n'est donc pas possible de détecter la présence de MoS₂ dans le dépôt, le soufre étant également contenu dans le ZDDP, et donc d'expliquer le coefficient de frottement très bas par la présence de ce lubrifiant solide. Les analyses chimiques en MET de la partie 6.2.2 seront également couplées à des analyses EDS, ce qui permettra d'aller plus loin dans la caractérisation de la composition du tribofilm.

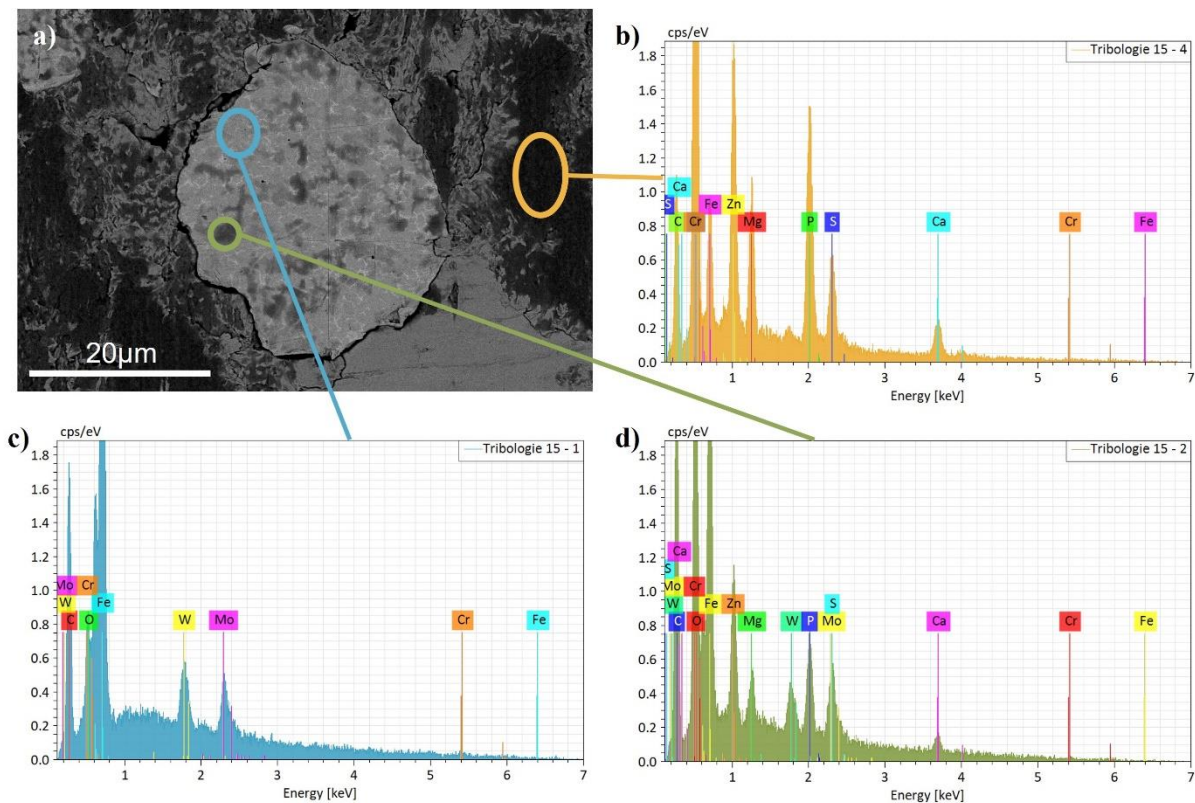


Figure 5-21 : Analyse EDS à 7 kV du revêtement 410L+20%M2 après l'essai à 100 °C : a) image MEB en électrons rétrodiffusés montrant les différentes zones analysées, b) spectre EDS pour la matrice 410L, c) spectre EDS pour une zone de la particule M2 sans tribofilm, d) spectre EDS pour une zone de la particule M2 avec tribofilm.

Concernant les pions, la Figure 5-22 nous permet d'observer des comportements très différents en fonction des revêtements. Pour le revêtement *cold spray* composite, la zone de contact est quasiment sphérique, ce qui confirme la très faible usure. Elle est aussi de couleur très foncée, ce qui montre la formation du tribofilm sur le pion en acier AISI52100, comme cela est confirmé par l'image MEB et l'analyse EDS en Figure 5-23 a) et c). Celle-ci montre la présence des éléments caractéristiques du tribofilm plus importante à 100 °C qu'à 20 °C. Le revêtement 410L mono-composant a grippé et, en conséquence, le profil du pion (Figure 5-22 d)) est composé de creux et de pics, qui sont typiques du

l'usure adhésive. La zone de contact du pion qui a frotté sur le revêtement BSC est elliptique, en raison de l'usure du revêtement lors de l'essai. Sur le pion, la Figure 5-23 b) montre des stries d'abrasion marquées, même si celles-ci sont relativement peu profondes sur le profil (Figure 5-22 d)). Ce profil montre également qu'il n'y a pas eu d'usure globale importante de ce pion.

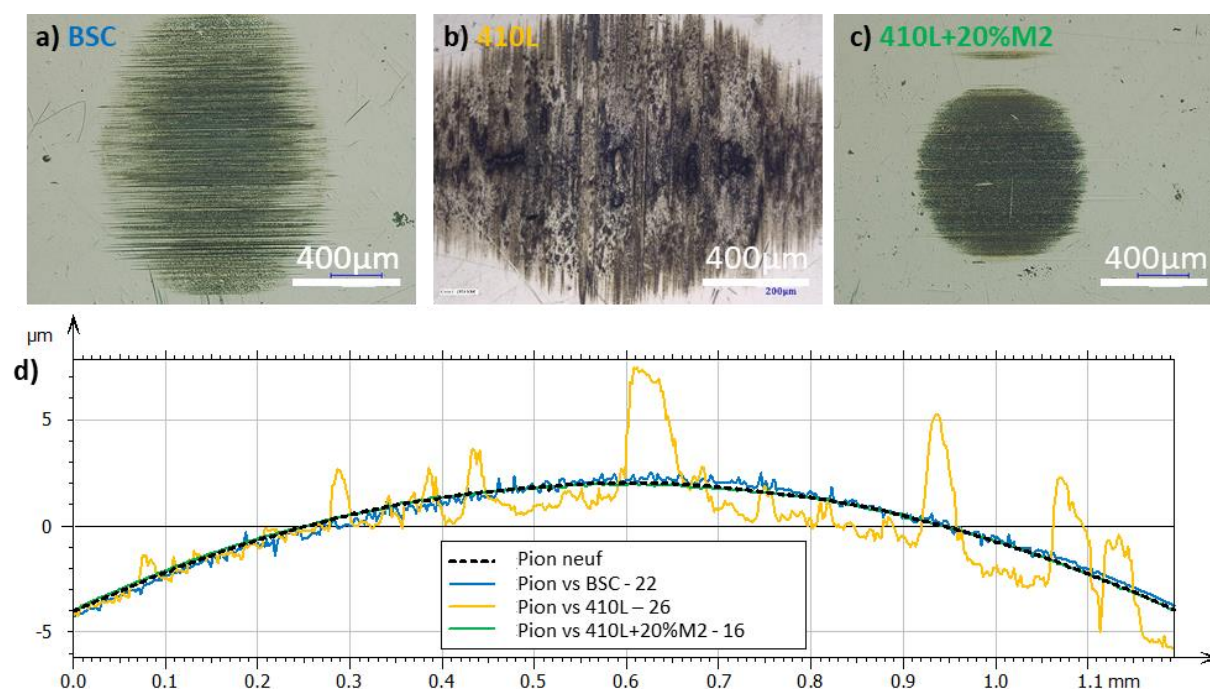


Figure 5-22 : Images au microscope optique x200 de la trace d'usure sur le pion en acier AISI 52100 lors du frottement à 100 °C contre les revêtements : a) BSC, b) 410L (rotation de 90° du pion) et c) 410L+20%M2. d) Profils d'usure de ces trois pions, comparés à un pion neuf.

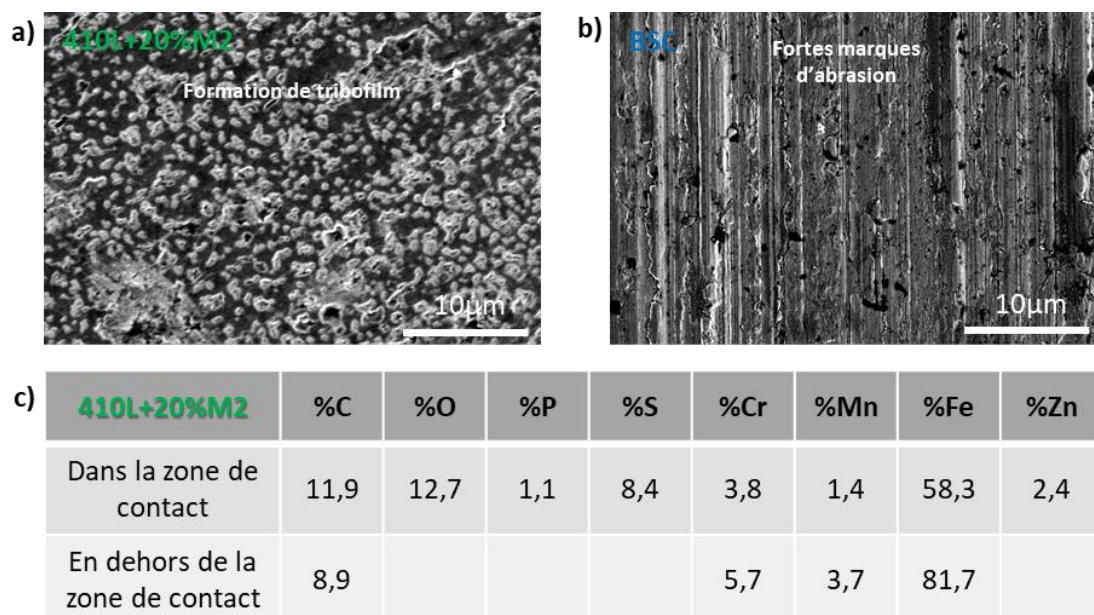


Figure 5-23 : Images MEB x3200 en électrons secondaires des pions en acier AISI 52100 ayant frottés à 100 °C sur : a) 410L+20%M2 et b) BSC. c) Quantification EDS (%atomique) à 7 kV dans la zone de contact du pion ayant frotté sur le 410L+20%M2 et en dehors du contact.

Même si les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions, il est important de noter que les zones de contact sont de tailles très différentes pour chaque revêtement. La pression de contact est donc elle aussi différente, ce qui entraîne des variations du nombre d'Hersey (Tableau 5-2).

Température = 100 °C	BSC	410L	410L+20%M2
Profondeur d'usure moyenne (µm)	2,5	14,9	0,3
Rayons de contact de l'ellipse sur le pion (mm)	0,55 0,45	0,96 0,67	0,35 0,34
Pression de contact moyenne (GPa)	0,10	0,04	0,20
Nombre d'Hersey pour une vitesse de 0,1 m.s ⁻¹	5,1E-12	1,3E-11	2,5E-12

Tableau 5-2 : Tableau synthétisant certains résultats de l'essai à 100 °C sur le BSC, le 410L et le 410L+20%M2 : profondeurs moyennes d'usure, rayons de contact de l'ellipse observés sur les pions, permettant de recalculer la pression de contact moyenne et le nombre d'Hersey pour une vitesse de frottement de 0,1 m.s⁻¹.

5.2.1.3 Courbes de Stribeck

En utilisant le nombre d'Hersey, il est possible de tracer une partie de la courbe de Stribeck en régime mixte/limite (Figure 5-24). Sur cette courbe sont également ajoutés les résultats des essais réalisés à 20 °C. Sur le Figure 5-24, on voit que le comportement du revêtement BSC à 20 °C et 100 °C est très cohérent puisque que les courbes se chevauchent quand leur nombre d'Hersey est identique. Une grande partie de la courbe de Stribeck en régime mixte/limite a ainsi été tracée pour le BSC. Le 410L est uniquement indiqué pour 20 °C en raison du grippage ayant eu lieu à 100 °C. Son frottement est moindre que celui du BSC pour des épaisseurs de film d'huile identiques.

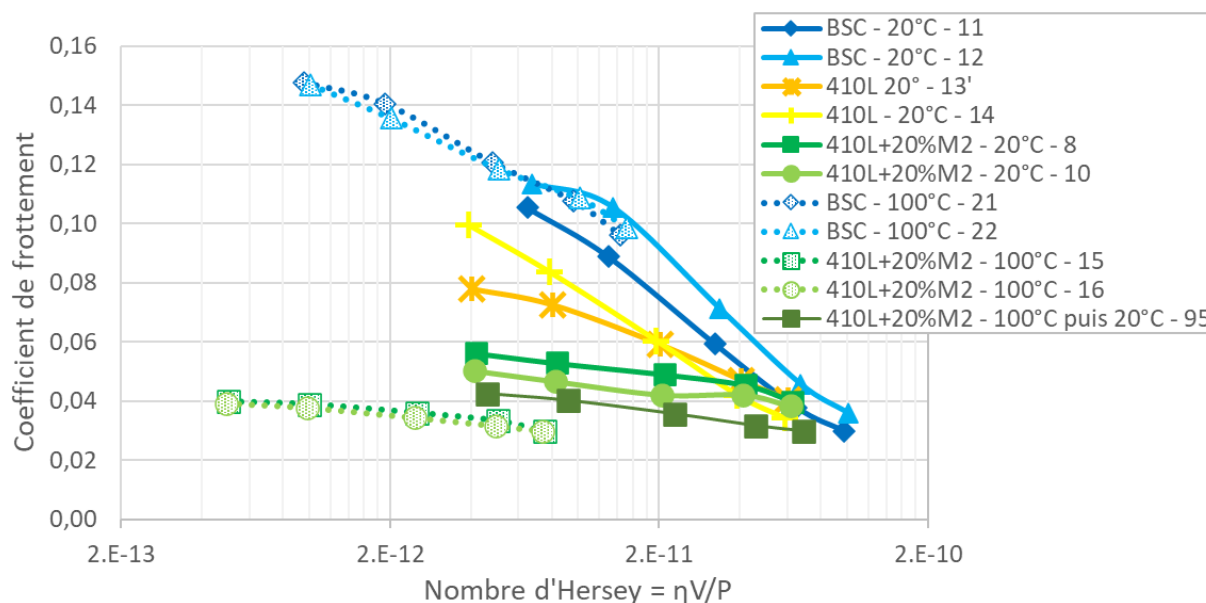


Figure 5-24 : Courbe de Stribeck en régime mixte/limite, où le coefficient de frottement est tracé en fonction du nombre d'Hersey, concaténant les résultats à 20 °C et à 100 °C des revêtements BSC, 410L et 410L+20%M2.

Quant au revêtement composite 410L+20%M2, son comportement est le meilleur des trois revêtements, même s'il devient très similaire aux autres pour les points se rapprochant du régime hydrodynamique (pour les valeurs du nombre d'Hersey les plus grandes). Les courbes à 20 °C et 100 °C ne sont pas superposées. Pour un même nombre d'Hersey, une réduction de 33% est observée entre les essais à chaud et à froid, ce qui confirme le rôle joué par le tribofilm formé à 100 °C. Un essai particulier a été effectué pour essayer de tracer le comportement du revêtement composite et de son tribofilm formé à 100 °C pour des nombres d'Hersey plus grands. Il a consisté à réaliser l'étape 1 et 2 de l'essai

tribologique à 100 °C sur le revêtement composite, puis à laisser refroidir l'huile jusqu'à 20 °C, et à renouveler l'étape 1 et 2 à cette température. Les résultats révèlent un coefficient de frottement intermédiaire entre ceux obtenus à 20 °C et à 100 °C. Lors du frottement sur un tribofilm à base de MoDTC, Komaba *et al.* ont observé une augmentation du coefficient lorsque l'huile refroidit de 80 à 40 °C [Komaba et al., 2018]. Les auteurs justifient cette augmentation par une évolution de la structure et de la composition du tribofilm contenant du MoS₂. Dans notre cas, si les faibles coefficients de frottement observés à 100 °C sont dus à la présence de MoS₂, il est possible que la réduction de la température de l'huile induise les mêmes phénomènes.

Cette partie nous a permis de révéler tout le potentiel des revêtements *cold spray* composites pour applications tribologiques en régime lubrifié, autant en termes de coefficient de frottement que de résistance à l'usure. La prochaine partie s'intéresse à l'influence de la composition des revêtements composites sur leurs propriétés tribologiques.

5.2.2 L'influence du type de renforts, leur proportion et leur granulométrie

Le comportement tribologique à 20 °C et à 100 °C des revêtements composites suivants est ici évalué : 410L+40%M2 10-32, 410L+20%M2 15-38, 410L+40%M2 15-38, 410L+20%420 10-32, et 410L+40%420 10-32. Le revêtement 410L+20%M2 étudié dans la partie précédente, désormais appelé 410L+20%M2 10-32, est conservé dans celle-ci à des fins de comparaison. Il s'agit des différents revêtements composites présentés au Chapitre 3, où la microstructure, les duretés locale et globale et la cohésion du dépôt ont été étudiées. Le Chapitre 4 a abordé les effets que les variations de composition, proportion et taille des renforts entraînent sur la texture de surface obtenue et, notamment sur l'aspect des protubérances, plus ou moins proéminentes, nombreuses, et volumineuses. Cette partie s'intéresse aux liens entre toutes ces caractéristiques et les propriétés tribologiques.

5.2.2.1 Coefficient de frottement et usure à 20 °C

La Figure 5-25 a) présente les courbes de frottement de la première étape de l'essai tribologique dans l'huile à 20 °C. Les courbes sont globalement très similaires. Il est tout de même possible d'observer de légères différences dans la phase de stabilisation du coefficient de frottement pour chaque revêtement, la forme de la courbe et le temps de stabilisation pouvant varier un peu. La valeur du coefficient de frottement stabilisé n'est pas exactement la même pour chaque revêtement, bien que très proche. Les composites comportant les particules dures d'acier 420 montrent des coefficients un peu plus élevés. Dans la deuxième partie de l'essai (Figure 5-25 b)), les conclusions sont quasiment identiques. Les coefficients de frottement des différents revêtements sont presque les mêmes. Ils sont quasiment identiques aux hautes vitesses, et de légères différences peuvent être notées aux basses vitesses. Pour ces dernières, les revêtements avec les renforts en acier 420 présentent les coefficients de frottement les plus élevés, et les revêtements avec les particules dures en acier M2 15-38 µm les plus bas. La variation des différentes propriétés des revêtements et des textures de surface qui en découlent n'a donc que peu d'impact sur le coefficient de frottement à 20 °C. Seule la dureté des particules de renforts (Figure 3-33 b)), sur lesquelles la grande majorité de la charge est appliquée, semble avoir un léger effet, principalement aux faibles vitesses, en proximité du régime limite.

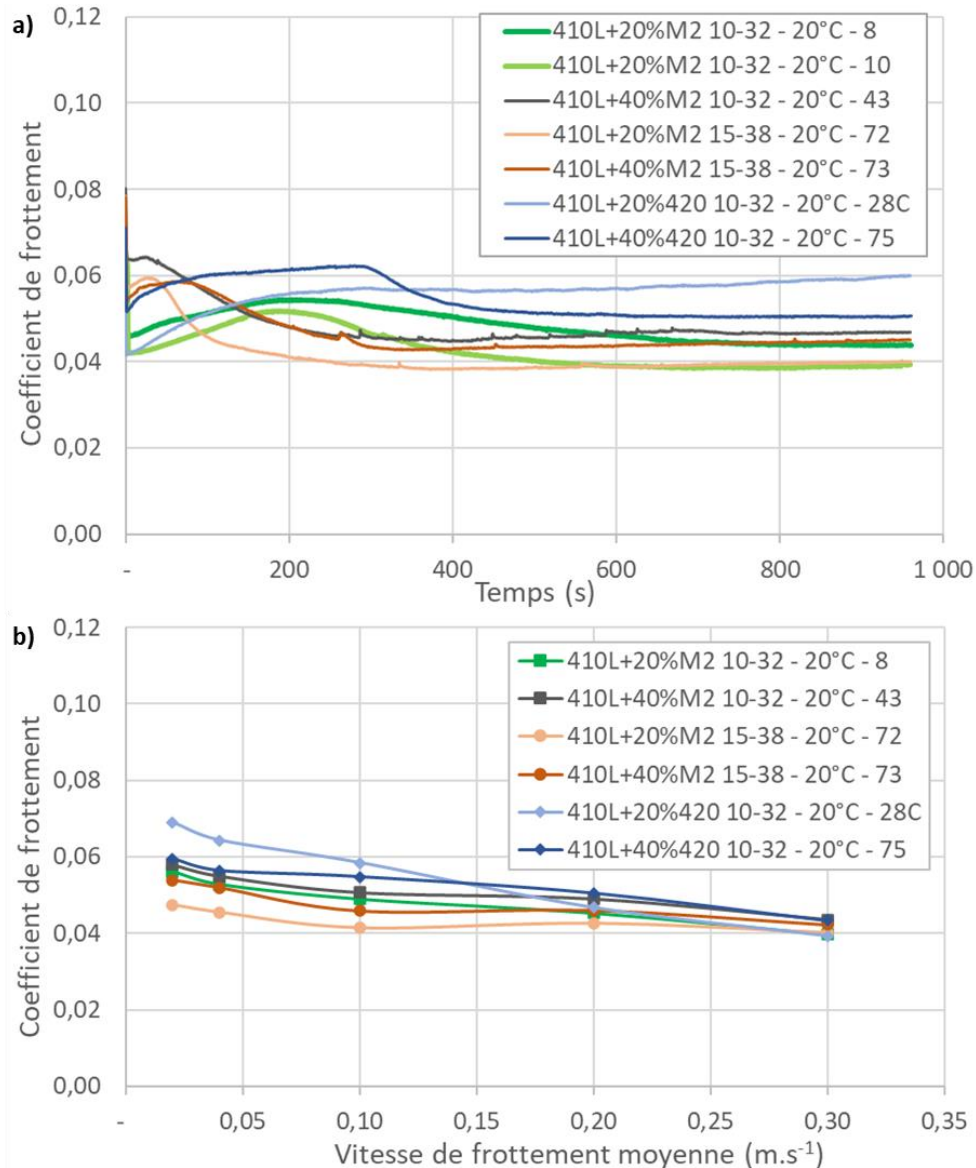


Figure 5-25 : Evolution du coefficient de frottement des différents revêtements composites dans une huile à 20 °C : a) en fonction du temps dans la première étape de l'essai, b) en fonction de la vitesse de frottement dans la deuxième étape de l'essai.

L'usure des plaques est reportée sur la Figure 5-26. Malgré son échelle de profondeur peu étendue, celle-ci ne permet pas de révéler de grandes différences entre les six matériaux composites. On observe néanmoins que l'usure est légèrement plus importante sur les revêtements possédant les renforts en acier M2 15-38 μm , et notamment le 410L+40%M2 15-38. Ces différences d'usure ne sont pas corrélables avec la dureté globale des revêtements (Figure 3-34). Les valeurs moyennes de profondeur de la trace d'usure sont rapportées dans le Tableau 5-3, avec les rayons de l'ellipse de contact sur le pion, permettant de recalculer la pression moyenne de contact et le nombre d'Hersey.

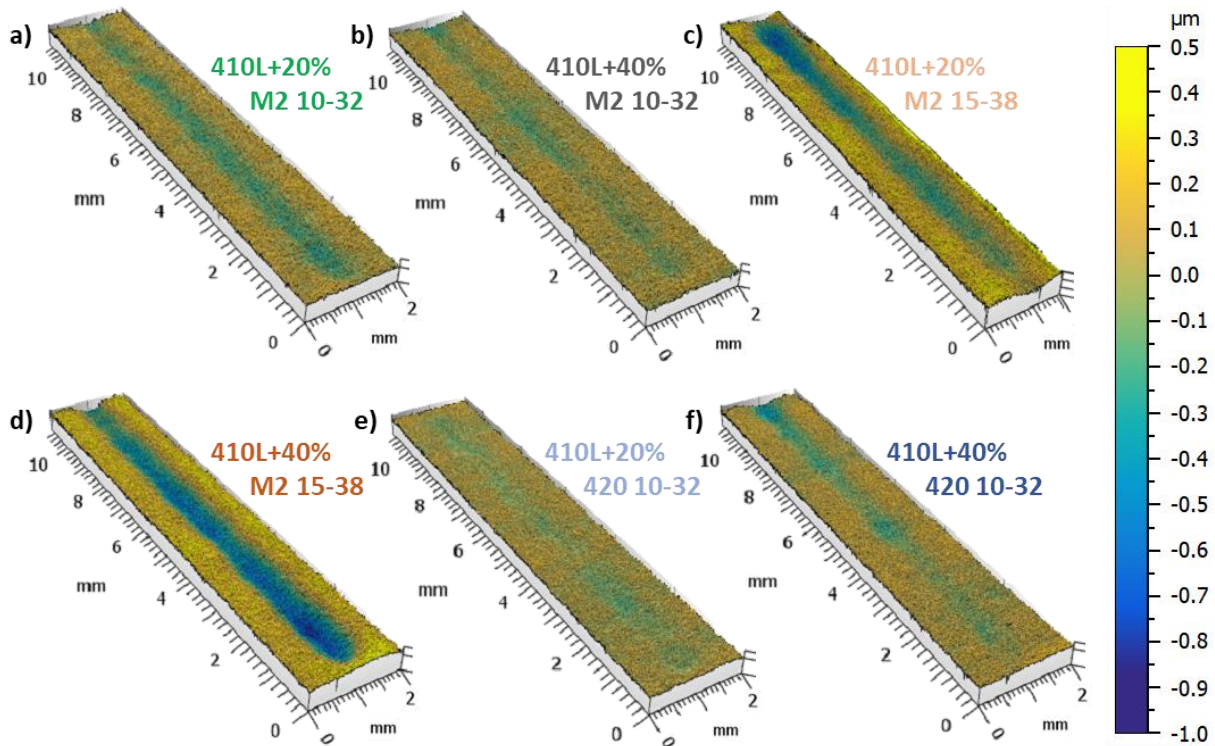


Figure 5-26 : Analyse topographique globale par WLI de la trace de frottement sur les différents revêtements composites, après l'essai tribologique à 20 °C : a) 410L+20%M2 10-32, b) 410L+40%M2 10-32, c) 410L+20%M2 15-38, d) 410L+40%M2 15-38, e) 410L+20%420 10-32, f) 410L+40%420 10-32.

L'analyse topographique réalisée à un grossissement plus fort dans la trace d'usure (Figure 5-27), permet de voir que les nouveaux types de renforts (acier M2 15-38 μm et acier 420 10-32 μm) sont eux aussi restés protubérants à l'issue de l'essai. Dans le cas du revêtement 410L+20%M2 15-38 (Figure 5-27 a)), de nombreux bourrelets sont présents sur la matrice 410L. Ce revêtement était celui présentant le plus faible taux de protubérances (5,4%), donc la pression appliquée sur chacune des protubérances a été relativement élevée. Cette pression a causé l'enfoncement élastique des renforts dans la matrice, et la charge appliquée sur la matrice 410L a pu être importante. A l'inverse, très peu de bourrelets sont observés sur la matrice dans le cas du revêtement 410L+40%420 10-32. C'est le revêtement qui possédait le taux surfacique de protubérances le plus important (21,8%). Malgré la faible proéminence initiale, la matrice 410L apparaît avoir supporté peu de charge. La Figure 5-27, ainsi que la Figure 5-12 b), montre que la hauteur des bourrelets est limitée par le relief des protubérances, car ils ont finalement des hauteurs relativement proches.

De plus, sur la Figure 5-27 a), les stries du polissage sont observables. Avant l'essai de frottement, la hauteur moyenne de la rugosité liée aux stries est d'environ 200 nm, et l'usure du revêtement après essai est évaluée à environ 500 nm. Il est donc probable que l'enfoncement observé soit causé principalement par la déformation plastique du revêtement, et non par de l'usure abrasive. Il pourrait être pertinent de réaliser des mesures de dureté en surface, pour caractériser la capacité des revêtements à résister à la déformation plastique lors de l'essai tribologique. L'utilisation d'un indenteur sphérique, de type Brinell, pourrait être pertinent car plus près des conditions de frottement de l'essai utilisé.

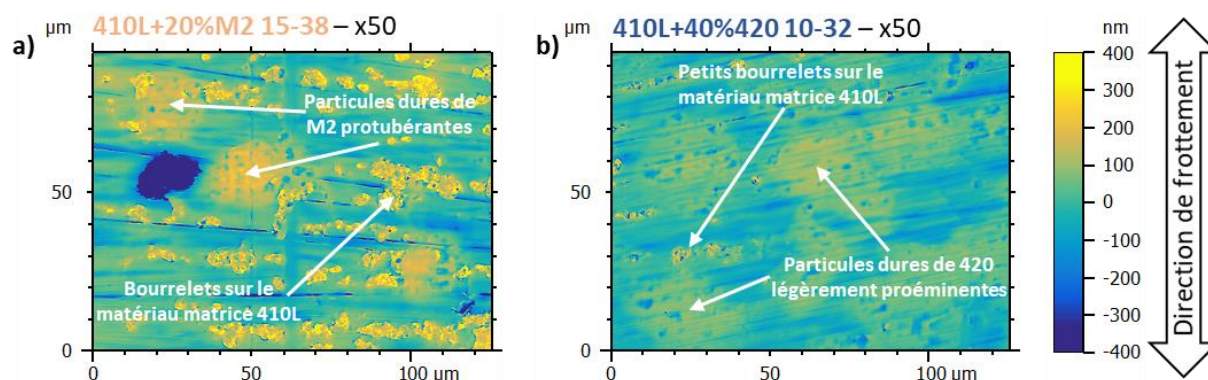


Figure 5-27 : Analyse topographique par WLI au grossissement x50 au centre de la trace d'usure de deux revêtements composites après l'essai à 20 °C : a) 410L+20%M2 15-38 et b) 410L+40%420 10-32.

Température = 20 °C	410L+20%	410L+40%	410L+20%	410L+40%	410L+20%	410L+40%
	M2 10-32	M2 10-32	M2 15-38	M2 15-38	420 10-32	420 10-32
Profondeur d'usure moyenne (µm)	0,2	0,2	0,5	0,7	0,1	0,2
Rayons de contact de l'ellipse sur le pion (mm)	0,33 0,33	0,34 0,34	0,36 0,32	0,37 0,32	0,32 0,32	0,34 0,34
Pression de contact moyenne (GPa)	0,23	0,21	0,21	0,21	0,24	0,21
Nombre d'Hersey pour une vitesse de 0,1 m.s ⁻¹	2,1E-11	2,2E-11	2,2E-11	2,3E-11	2,0E-11	2,2E-11

Tableau 5-3 : Tableau synthétisant certains résultats de l'essai à 20 °C sur les revêtements composites : profondeurs moyennes d'usure, rayons de contact de l'ellipse observés sur les pions, permettant de recalculer la pression de contact moyenne et le nombre d'Hersey pour une vitesse de frottement de 0,1 m.s⁻¹.

5.2.2.2 Coefficient de frottement et usure à 100 °C

Pendant les cent premières secondes de l'essai en Figure 5-28 a), chaque revêtement semble avoir un comportement similaire. En effet, le coefficient de frottement de tous les revêtements varie pour former un « W », déjà discuté en partie 5.2.1.2, puis tous atteignent le plateau situé à une valeur de 0,11, attribuable au frottement sur le tribofilme de ZDDP. Cette hypothèse est confirmée par le fait que la nature des protubérances n'a aucun impact sur le niveau de frottement, alors qu'elle en avait un léger à 20 °C. Sur la fin de l'essai, on observe une chute du coefficient de frottement pour trois des six revêtements. Il semblerait, donc, que pour ceux-là la chute n'a pas nécessairement besoin d'une haute vitesse de frottement pour se produire.

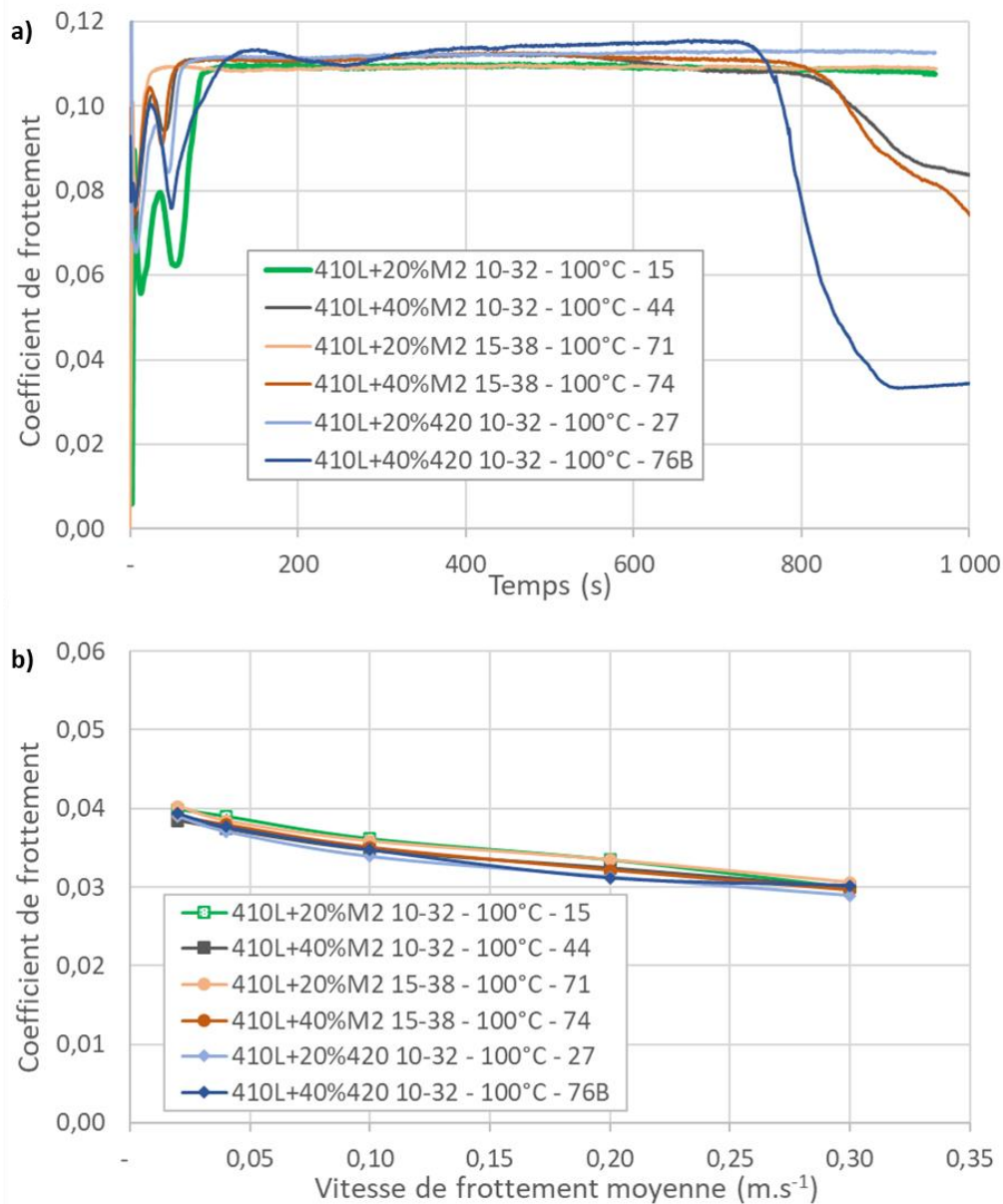


Figure 5-28 : Evolution du coefficient de frottement des différents revêtements composites dans une huile à 100 °C : a) en fonction du temps dans la première étape de l'essai, b) en fonction de la vitesse de frottement dans la deuxième étape de l'essai.

Dans la deuxième étape de l'essai, tous les revêtements finissent par présenter la chute du coefficient de frottement à 15 Hz (0,3 m.s⁻¹). Après la chute, tous les coefficients de frottement dans le régime mixte/limite sont identiques pour tous les revêtements composites. Donc, les variations de microstructure, de propriétés mécaniques et de texture de surface n'ont aucun effet sur le frottement final. Cependant, il semblerait que certaines de ces caractéristiques puissent influencer la durée du plateau et donc le moment à laquelle cette chute aura lieu. Pour mieux caractériser le temps nécessaire avant la chute du coefficient de frottement, un nouvel essai tribologique est réalisé. Puisqu'une vitesse de frottement élevée (utilisée dans la deuxième partie de l'essai) semble entraîner cette chute du frottement pour tous les revêtements, la fréquence choisie est de 10 Hz (0,2 m.s⁻¹). La charge normale reste inchangée et l'huile conserve sa température de 100 °C. Chaque essai se déroule jusqu'à la chute et la stabilisation du coefficient de frottement. Les résultats de ce nouvel essai, réalisé sur tous les revêtements composites, sont présentés en Figure 5-29.

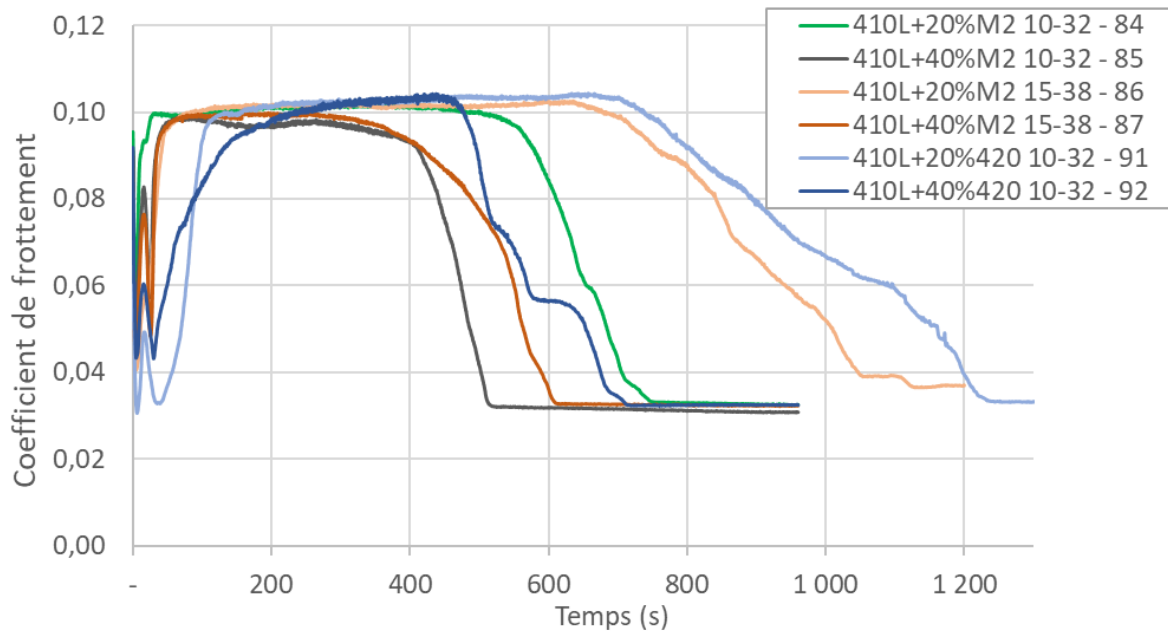


Figure 5-29 : Evolution du coefficient de frottement avec le temps lors de l'essai tribologique à 100 °C et à une fréquence de 10 Hz ($0,2 \text{ m.s}^{-1}$), permettant de quantifier la cinétique des réactions tribochimiques sur les différents revêtements composites. Chaque essai est conduit jusqu'à la chute et la stabilisation du coefficient de frottement.

A une fréquence de 10 Hz, tous les revêtements connaissent une chute du coefficient de frottement, mais à des moments différents. Ce phénomène semble se rapprocher des notions introduites par Morina et Neville [Morina & Neville, 2007], qui parlait d'un « temps d'induction » permettant la pleine réaction des additifs ZDDP et MoDTC (visible en Figure 1-57). Dans cette publication, les auteurs indiquent que le ZDDP réagit dès le début de l'essai, ce qui est cohérent avec le plateau élevé que nous observons. Les auteurs affirment aussi que le MoDTC rentre en jeu plus tard, permettant ainsi la chute du coefficient de frottement et sa stabilisation à de faibles valeurs, ce que nous constatons également. De son côté, Hriouech avait étudié des surfaces rodées et polies, et introduit le terme de « temps d'accommodation » lors du frottement dans une huile formulée contenant du ZDDP et du MoDTC [Hriouech, 2021]. Ces temps d'induction et d'accommodation renvoient donc au même phénomène, et il sera appelé dorénavant « temps avant stabilisation finale ». Hirouech avait montré que la topographie des surfaces pouvait influencer le temps d'accommodation (Figure 1-58). Dans notre étude, il est également possible que les différences entre les temps avant stabilisation finale soient dues aux textures de surface. En effet, il est possible d'observer sur la Figure 5-29 que les revêtements qui comportent 40% de renforts et, donc, un taux de protubérances sur la surface polie plus important, connaissent une chute plus précoce, comparé aux revêtements en ayant 20%. Pour une même teneur, on distingue une aussi hiérarchisation pour les trois types de particules dures. De la cinétique la plus rapide à la plus lente, la hiérarchisation est la suivante : M2 10-32 μm , M2 15-38 μm et 420 10-32 μm . Comme présenté dans la partie 4.1.1.3, l'utilisation de différents renforts modifie le taux de surface et la hauteur des protubérances. Le lien entre la cinétique de formation du tribofilm et ces deux paramètres sera établi en partie 6.1.1. Une dernière explication pour les différences de cinétique de réaction du tribofilm pourrait se trouver dans la composition de l'acier inoxydable 420, qui pourrait avoir moins d'affinité chimique que le M2 avec les additifs. Néanmoins, le rôle de la composition de l'acier sur les réactions tribochimiques n'est pas mis en avant dans la littérature [Pagkalis et al., 2021].

Au niveau des usures, on constate en Figure 5-30 qu'elles sont très faibles pour l'ensemble des revêtements composites, comme c'était le cas à 20 °C. Le tribofilm formé a donc protégé efficacement

tous ces revêtements de l'usure, même si certaines différences peuvent être constatées. Les revêtements renforcés par l'acier M2 15-38 μm ont une usure légèrement plus importante que les autres. La profondeur moyenne d'usure de chaque revêtement, rapportée dans le Tableau 5-4, n'est à nouveau pas corrélable avec la dureté globale des revêtements (Figure 3-34). L'hypothèse de la déformation plastique de la matrice lors du frottement, proposée pour les essais à 20 °C, est probablement valable aussi pour les essais à chaud.

La Figure 5-31 montre que l'effet de lissage réalisé par le tribofilme, discuté en partie 5.2.1.2, se produit, peu importe la nature, la taille et la proportion des protubérances. Celles-ci se retrouvent, dans tous les cas, légèrement en deçà du tribofilme qui les entoure. Pour chacun des revêtements composites, la hauteur des protubérances est différente après polissage. Celles-ci ne subissant pas d'enfoncement plastique pendant l'essai, l'épaisseur de tribofilme recouvrant la matrice est donc différente pour chaque revêtement. Elle est notamment plus faible sur les revêtements contenant les renforts 420.

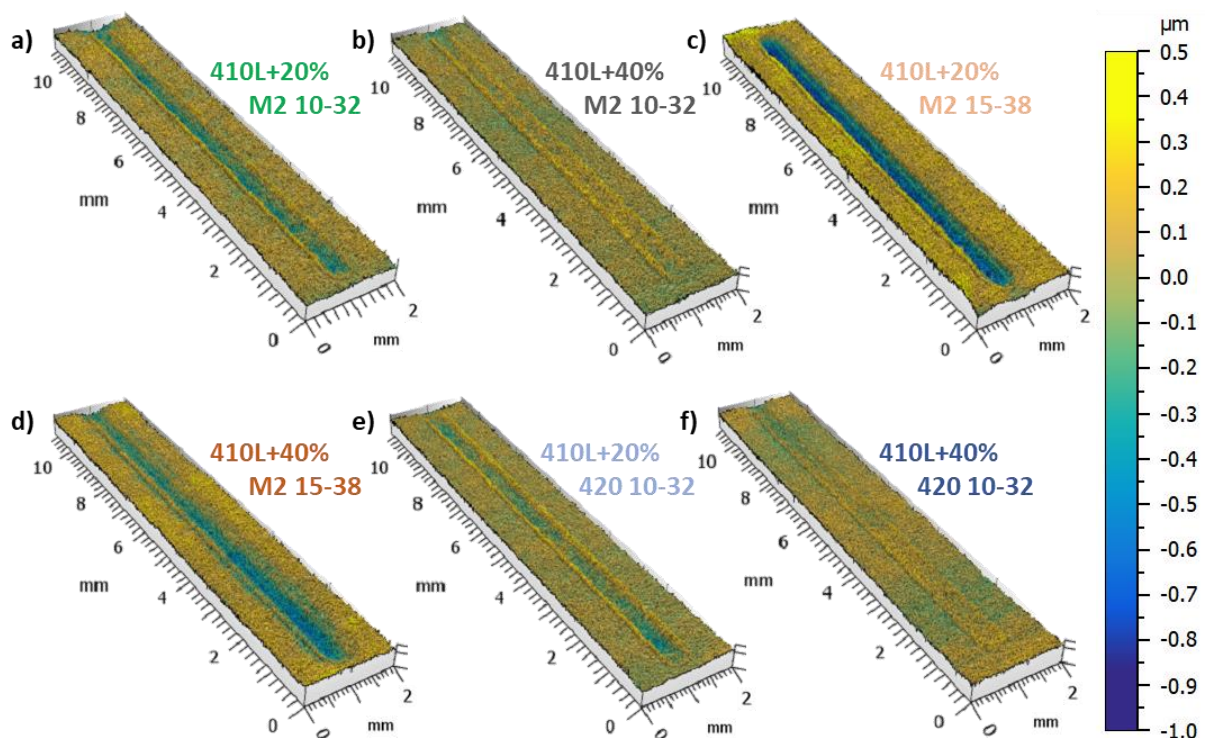


Figure 5-30 : Analyse topographique globale par WLI de la trace de frottement sur les différents revêtements composites, après l'essai tribologique à 100 °C : a) 410L+20%M2 10-32, b) 410L+40%M2 10-32, c) 410L+20%M2 15-38, d) 410L+40%M2 15-38, e) 410L+20%420 10-32, f) 410L+40%420 10-32.

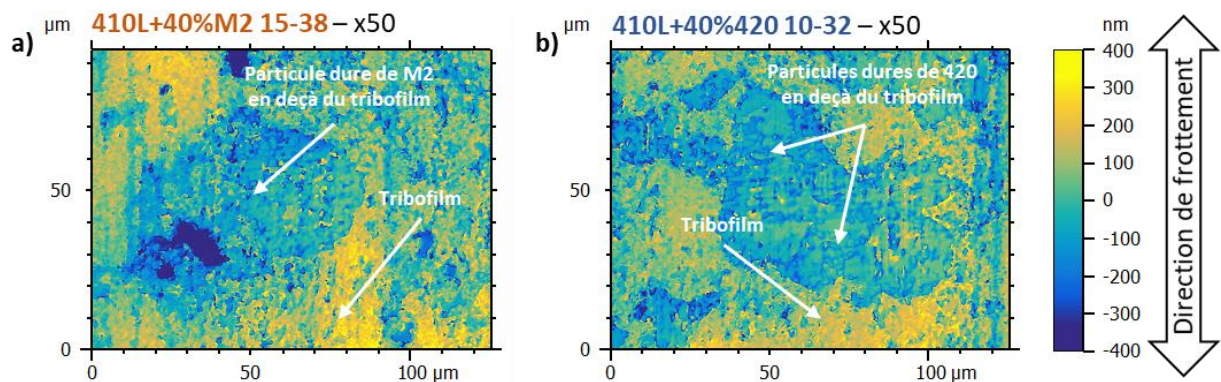


Figure 5-31 : Analyse topographique par WLI au grossissement x50 au centre de la trace d'usure de deux revêtements composites après l'essai à 100 °C : a) 410L+40%M2 15-38 et b) 410L+40%420 10-32.

Température = 100 °C	410L+20% M2 10-32	410L+40% M2 10-32	410L+20% M2 15-38	410L+40% M2 15-38	410L+20% 420 10-32	410L+40% 420 10-32
Profondeur d'usure moyenne (µm)	0,3	0,0	0,7	0,4	0,1	0,0
Rayons de contact de l'ellipse sur le pion (mm)	0,35 0,34	0,33 0,33	0,38 0,35	0,37 0,32	0,33 0,33	0,35 0,33
Pression de contact moyenne (GPa)	0,20	0,23	0,18	0,21	0,23	0,21
Nombre d'Hersey pour une vitesse de 0,1 m.s ⁻¹	2,5E-12	2,3E-12	2,8E-12	2,5E-12	2,3E-12	2,4E-12

Tableau 5-4 : Tableau synthétisant certains résultats de l'essai à 100 °C sur les revêtements composites : profondeurs moyennes d'usure, rayons de contact de l'ellipse observés sur les pions, permettant de recalculer la pression de contact moyenne et le nombre d'Hersey pour une vitesse de frottement de 0,1 m.s⁻¹.

5.2.2.3 Courbes de Stribeck

L'analyse de la zone frottante sur les pions a permis de recalculer la pression de contact moyenne et le nombre d'Hersey pour chacun des revêtements. Ces données permettent de tracer la courbe de Stribeck en régime mixte/limite pour tous les revêtements composites, en concaténant les résultats à 20 °C et à 100 °C (Figure 5-32). A nouveau, les courbes réalisées aux deux conditions de température ne se superposent pas, ce qui met en valeur l'importance du tribofilm formé à 100 °C. Pour le frottement à froid, où les réactions tribochimiques sont inhibées, une dureté accrue des particules de renfort permet une légère réduction du frottement. Néanmoins, le frottement à froid ne peut être rencontré que temporairement dans un moteur à combustion interne. Les résultats des essais à 20 °C sont donc utiles pour comprendre les mécanismes intervenant dans la formation du tribofilm, mais ils sont de moindre importance pour déterminer la composition du revêtement et sa texture optimale pour l'application envisagée.

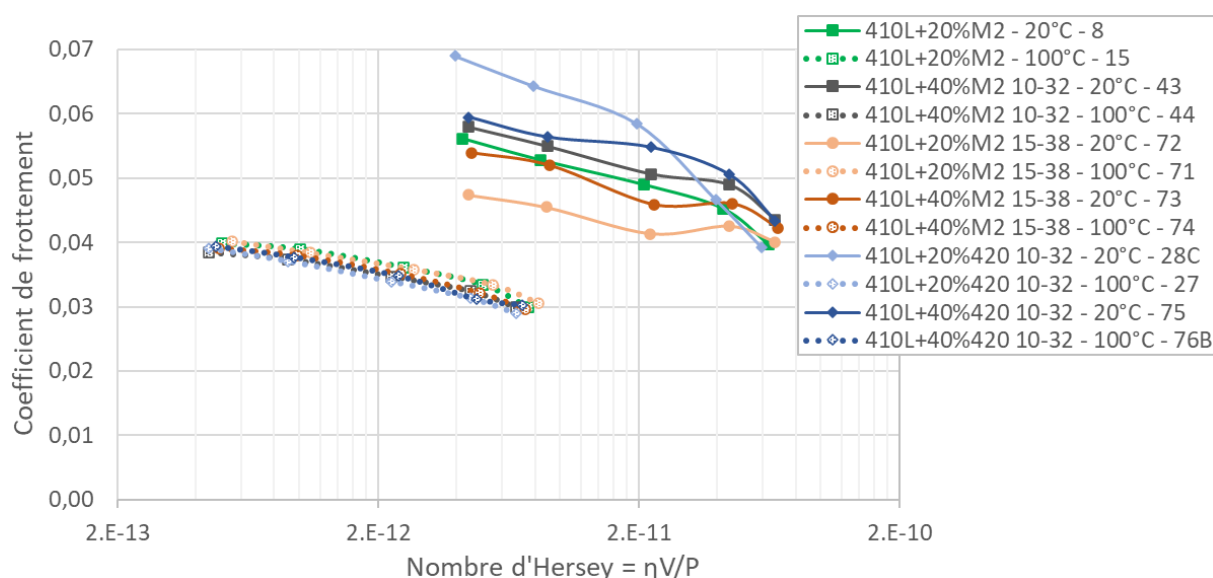


Figure 5-32 : Courbes de Stribeck en régime mixte/limite concaténant les résultats à 20 °C et à 100 °C pour les revêtements composites.

5.2.3 Synthèse et conclusions

Les points suivants peuvent être retenus en synthèse de cette partie sur le comportement tribologique à 20°C et 100 °C des revêtements *cold spray* composites acier/acier.

- L'utilisation de revêtements composites avec une matrice 410L et des renforts en acier durs permet une grande amélioration des propriétés tribologiques, par rapport à un revêtement *cold spray* en acier mono-composant ou au revêtement BSC de référence.
- A froid, les revêtements composites permettent des coefficients de frottement réduits et une usure négligeable.
- Après essai à froid, les renforts sont toujours protubérants, ce qui démontre qu'ils ne se sont pas enfoncés dans la matrice. En revanche, la matrice présente un endommagement sous forme de bourrelets : l'enfoncement élastique des renforts a permis au pion d'exercer une pression sur la matrice.
- A chaud, l'utilisation des revêtements composites permet notamment d'éviter le grippage observé sur le 410L et d'obtenir une usure négligeable. Le coefficient de frottement, après un temps de stabilisation variable en fonction des caractéristiques des renforts, chute et se stabilise à environ 0,03. Tous les revêtements composites ont le même coefficient de frottement en régime mixte/limite.
- Un tribofilm épais se forme à 100 °C sur la matrice, permettant de la protéger. Les renforts sont recouverts d'un tribofilm nettement plus fin. A la fin de l'essai, le tribofilm dépasse légèrement la hauteur des protubérances.
- En comparant les courbes de Stribeck à 20 °C et à 100 °C, le tribofilm formé à chaud permet une baisse du coefficient de frottement d'environ 33%. Le bénéfice apporté par ce tribofilm est réduit quand la température de l'huile diminue.
- Aucune usure n'est observée sur les pions ayant frotté sur les revêtements composites à 20 °C ou à 100 °C. Ceci est probablement favorisé par la formation d'un tribofilm sur le pion.

En conclusion, l'utilisation de revêtements composites acier/acier ayant une texture avec des protubérances pour le frottement dans une huile formulée permet d'atteindre un coefficient de frottement très faible ($< 0,04$) en régime mixte/limite, et une résistance à l'usure totale. La modification de la texture peut entraîner une cinétique de réaction du tribofilm plus ou moins rapide à chaud. Pour approfondir ce point, l'impact de la finition de surface d'un revêtement composite sur les propriétés tribologiques est étudié dans la partie suivante.

5.3 Le rôle de la texture de surface sur le comportement tribologique à 100 °C

Le comportement tribologique des différentes finitions de surface du revêtement 410L+20%M2 10-32, obtenues par polissage et rodage au Chapitre 4, est donc évalué dans cette partie, principalement à 100 °C, pour limiter le nombre d'essais et se focaliser sur les cas les plus proches de l'application. Seules quelques analyses spécifiques, après des essais à 20 °C, sont présentées.

5.3.1 L'effet de la finition de surface par polissage

Les différents polissages ont créé des textures de surface variées, qui se distinguent par le relief des protubérances, la profondeur des stries de polissage et la présence de porosités recouvertes ou débouchantes. L'influence de ces variations sur les propriétés tribologiques à chaud est quantifiée dans cette partie.

Dans l'étape 1 de l'essai tribologique (Figure 5-33 a)), la finition de surface joue un rôle important sur le comportement tribologique à 100 °C. En effet, le revêtement 410L+20%M2, fini par une étape de polissage OPS vibrant, montre une augmentation importante du coefficient de frottement dès le début de l'essai, puis une chute progressive. Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, ce comportement est caractéristique d'une usure adhésive, ou grippage. Ceci est confirmé par l'analyse de la trace de frottement (Figure 5-34 d)), dont la profondeur atteint 7 μm , et par l'analyse WLI à fort grossissement (Figure 5-35 c)), qui montre de fortes marques d'usures dans le sens du frottement, comme tous les revêtements ayant grippé. Cette texture n'a donc pas été évaluée dans la deuxième étape de l'essai. Pour rappel, la finition de surface par OPS avait supprimé la protubérance des renforts. Le fait d'avoir des particules dures dans le revêtement ne suffit donc pas à éviter le grippage, il faut aussi que celles-ci soient protubérantes.

Les autres textures de surface n'ont pas connu de grippage. La stabilisation initiale du revêtement poli à la solution diamantée 1 μm n'a pas formé de courbe en « W ». Le coefficient de frottement a directement augmenté pour atteindre le plateau. Cette texture polie miroir, avec une très faible mise en relief des protubérances, présente très peu de pics à écrieter, si l'on la compare aux autres échantillons, ce qui peut expliquer en partie cette phase initiale différenciée. La stabilisation de la texture polie au 1 μm +SiC2400 est en revanche similaire à celle polie seulement avec du SiC1200, bien qu'un peu plus longue. Malgré ces débuts différents, ces trois textures rejoignent le même plateau à une valeur de coefficient de frottement proche de 0,11. Dans l'étape 2 de l'essai, le coefficient de frottement à haute vitesse chute pour toutes les textures et, une nouvelle fois, converge vers la même valeur dans le régime mixte/limite (Figure 5-33 b)). Il n'a donc pas été jugé nécessaire de calculer le nombre d'Hersey et de tracer une courbe de Stribeck pour ces différentes textures.

L'usure, observée en Figure 5-34, est croissante pour, dans l'ordre, les finitions SiC1200, 1 μm +SiC2400 et 1 μm . Il est possible que le taux surfacique et la hauteur des protubérances influencent le niveau d'usure. En effet, pour ces textures, les taux sont respectivement de 7,4%, 5,8 et 4,9% et les hauteurs moyennes égales à 117, 60 et 41 nm. Plus ces deux facteurs sont faibles et plus la matrice 410L a dû supporter une charge importante, ce qui a augmenté l'usure.

L'essai permettant d'évaluer la cinétique des réactions tribochimiques, exposé en Figure 5-33 c)), montre que celle-ci est différente pour chaque texture. Celle de base (SiC1200) permet la stabilisation finale la plus rapide. Les facteurs principaux jouant sur la cinétique, identifiés dans la partie précédente comme étant le taux surfacique de protubérances et leur hauteur, sont les mêmes ici. En effet, plus ces paramètres, cités dans le paragraphe précédent, sont élevés, et plus la réaction est rapide. Il est également probable que la présence plus ou moins marquée des stries de polissage ait pu jouer un rôle pour rendre compte de l'écart important entre les cinétiques des polissages 1 μm +SiC2400 et 1 μm . Ce lien entre l'ampleur des stries et la rapidité des réactions tribochimiques est mentionné par Hriouech sur des substrats en fonte [Hriouech, 2021]. Le lien entre cinétique de formation du tribofilm et texture de surface est approfondi en partie 6.1.1.

L'analyse topographique à fort grossissement de la surface après frottement des surfaces ayant subi les polissages 1 μm et 1 μm +SiC2400 (Figure 5-35 a) et b)) révèle un lissage de la topographie, dû à la croissance du tribofilm sur la matrice. Malgré leur faible relief initial, les particules dures se retrouvent donc à nouveau légèrement en retrait par rapport au tribofilm. Le tribofilm formé est en revanche moins épais sur ces textures, comparé au cas de la finition au polissage SiC1200, de la différence de hauteur initiale des protubérances.

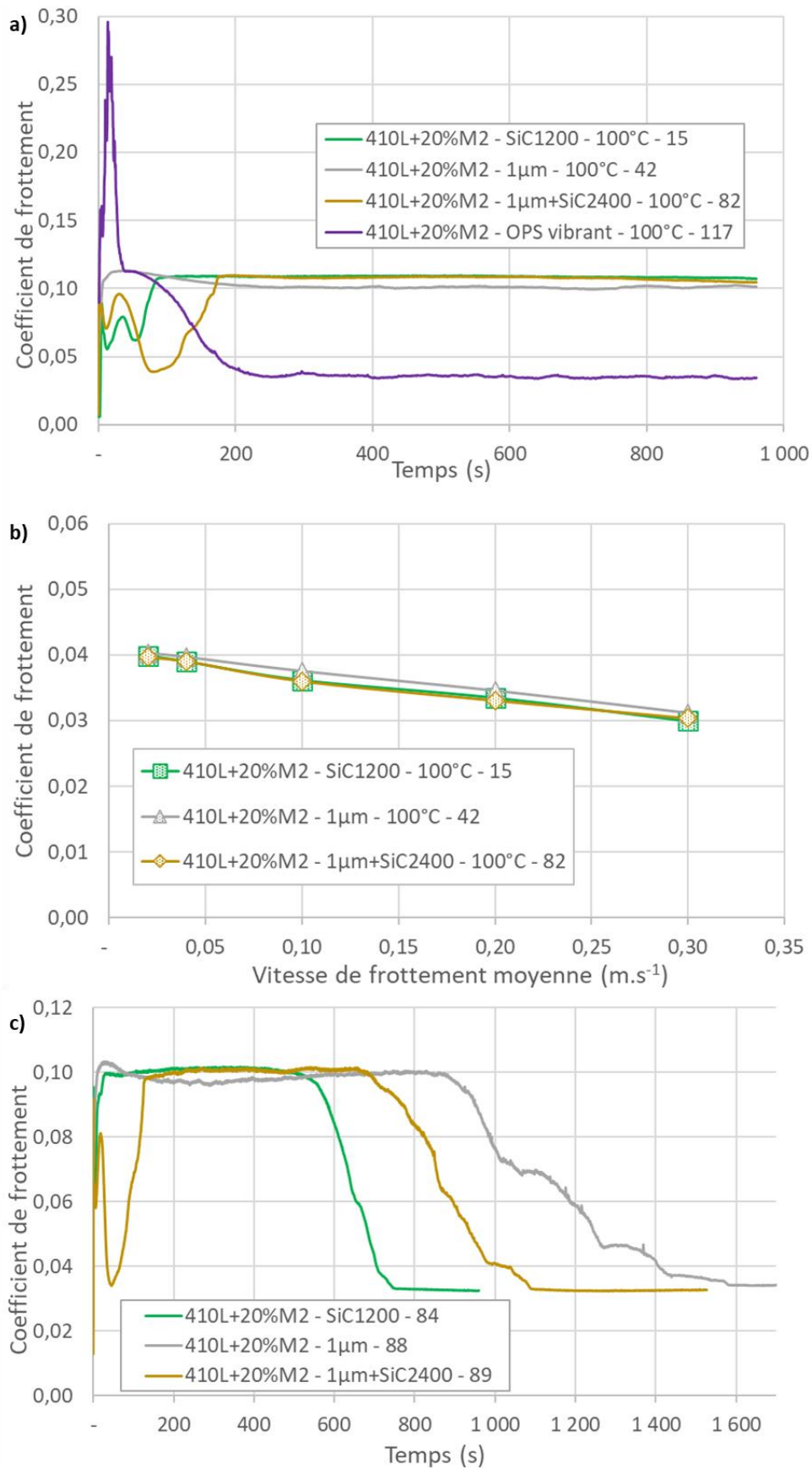


Figure 5-33 : Evolution du coefficient de frottement à 100 °C du revêtement 410L+20%M2 avec différentes textures de surface réalisées par polissage : a) en fonction du temps dans la première étape de l'essai, b) en fonction de la vitesse de frottement dans la deuxième étape de l'essai, c) en fonction du temps dans l'essai permettant d'évaluer la cinétique de formation du tribofilme.

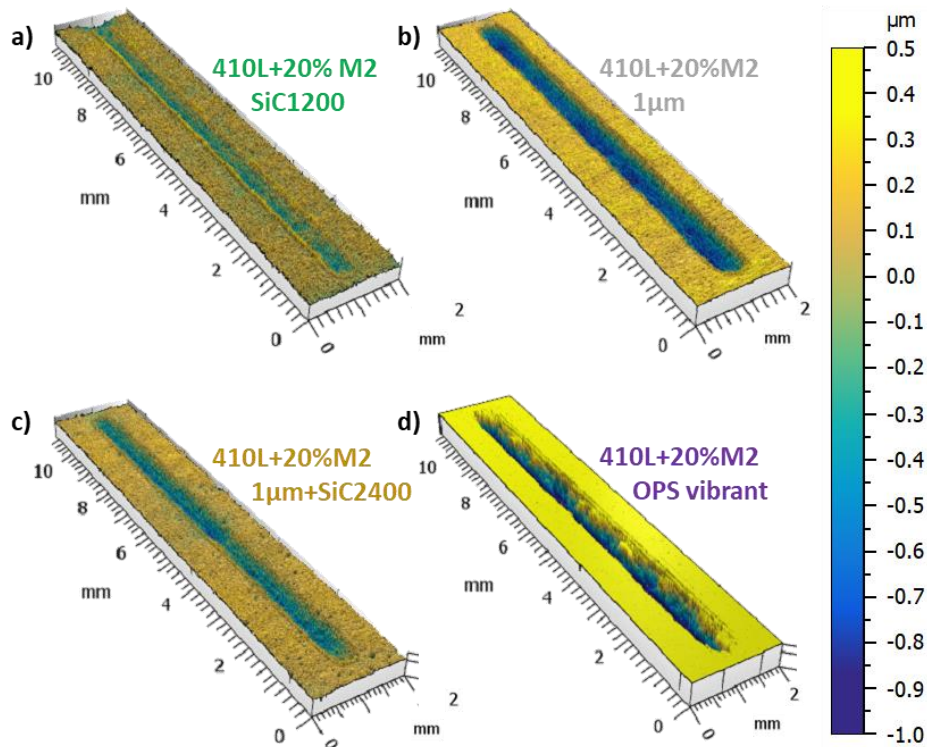


Figure 5-34 : Analyse topographique globale par WLI de la trace de frottement à 100 °C du revêtement 410L+20%M2 avec différentes textures de surface réalisées par polissage : a) SiC1200, b) 1µm, c) 1µm+SiC2400, et d) OPS vibrant.

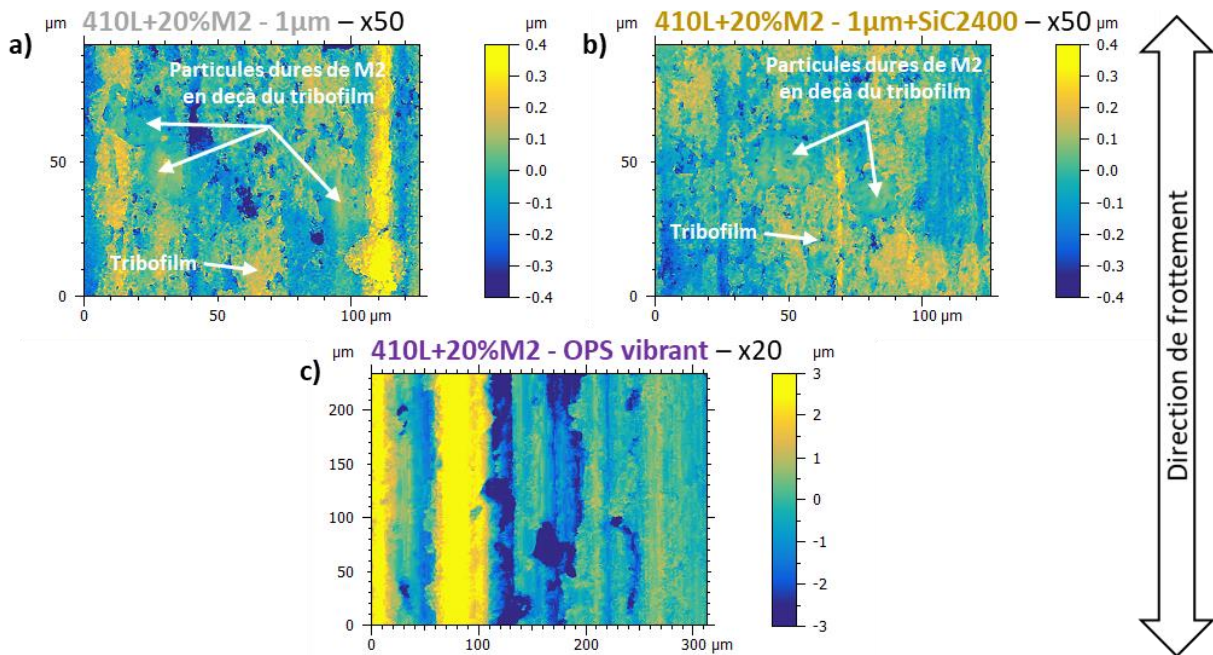


Figure 5-35 : Analyse topographique par WLI au centre de la trace d'usure à 100 °C du revêtement 410L+20%M2 avec différentes textures de surface réalisées par polissage : a) 1µm au grossissement x50, b) 1µm+SiC2400 au grossissement x50, et c) OPS vibrant au grossissement x20. A noter que l'échelle de hauteur est différente pour chaque matériau.

5.3.2 L'effet de la finition de surface par rodage

L'impact sur les propriétés tribologiques à chaud des variations de textures produites par les différents rodages présentés au Chapitre 4 est étudié dans cette partie.

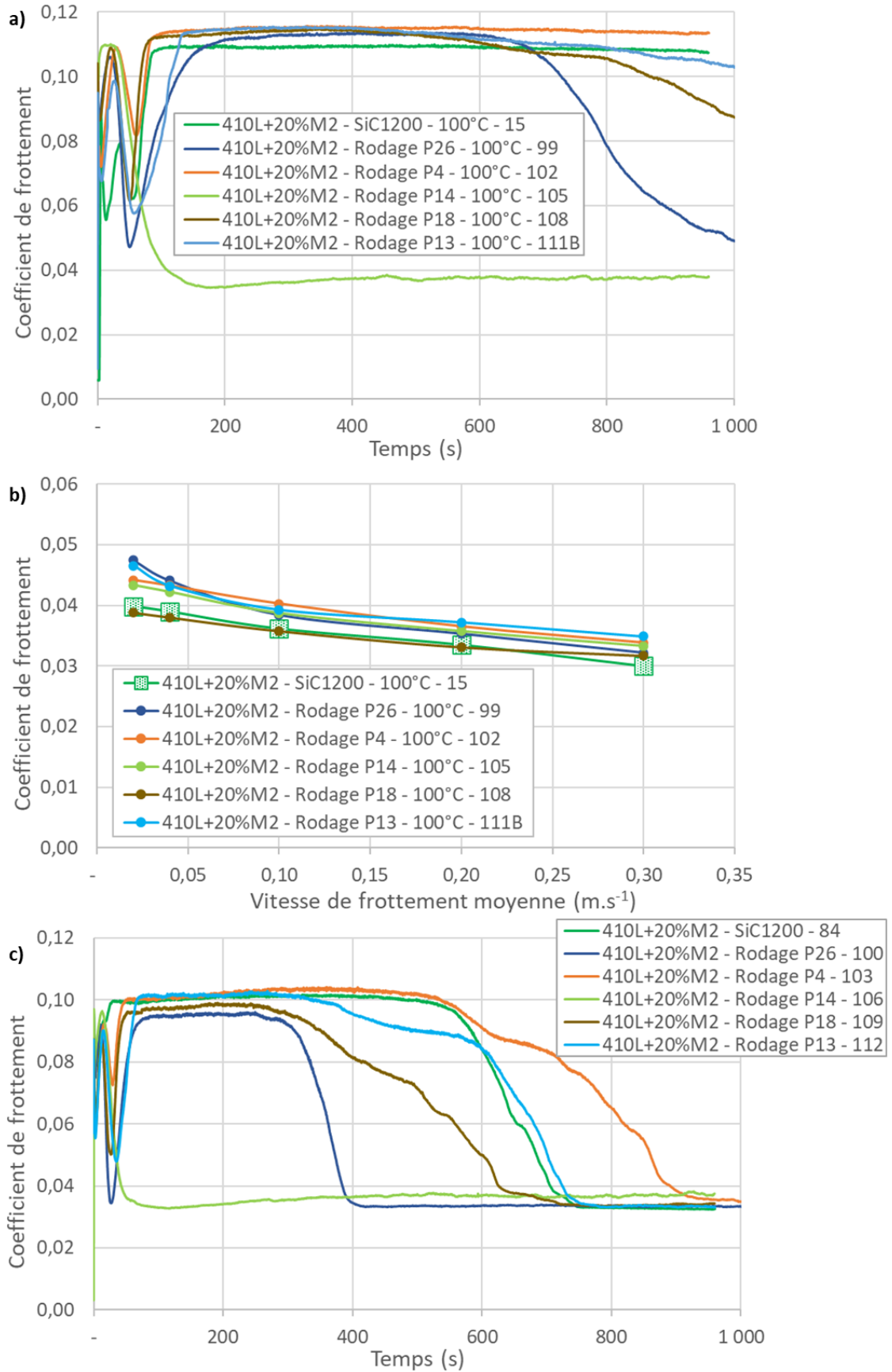
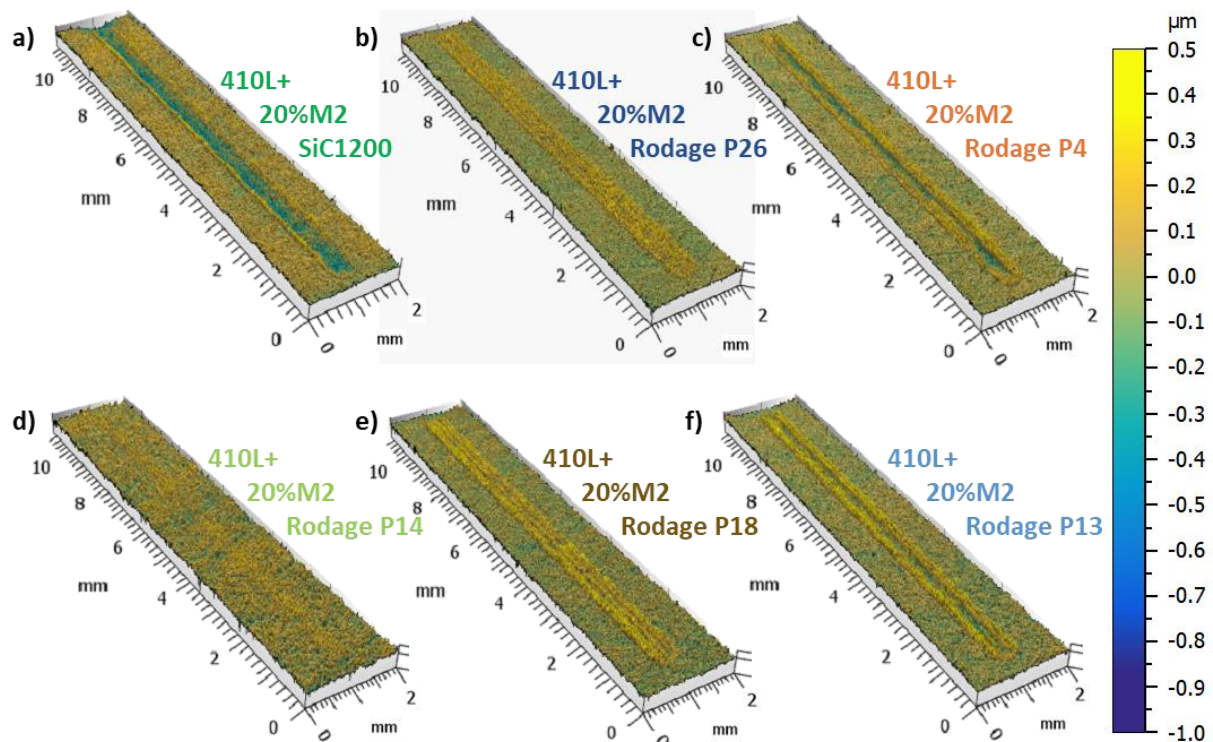


Figure 5-36 : Evolution du coefficient de frottement à 100 °C du revêtement 410L+20%M2 avec différentes textures de surface réalisées par polissage : a) en fonction du temps dans la première étape de l'essai, b) en fonction de la vitesse de frottement dans la deuxième étape de l'essai, c) en fonction du temps dans l'essai permettant d'évaluer la cinétique de formation du tribofilm.

Lors de l'étape 1 de l'essai tribologique (Figure 5-36 a)), certains revêtements connaissent une chute de leur coefficient de frottement avant la fin des 16 minutes d'essai, montrant une accélération de la cinétique de formation du tribofilm. Le revêtement composite avec le rodage P14 a, quant à lui, un comportement atypique. En effet, la chute se produit dès le début de l'essai. Pour les autres rodages, le temps de stabilisation partielle en forme de « W » est observé, puis le plateau est atteint. Comme précédemment, lors de la phase initiale de l'étape 2 à haute vitesse, le coefficient de frottement chute et se stabilise pour toutes les textures. Lors du balayage du régime mixte/limite, les coefficients de frottement obtenus pour chacune des textures sont très similaires (Figure 5-36 b)), mais comparativement à la Figure 5-28 b) et à la Figure 5-33 b) des écarts plus importants sont observés, notamment à basses vitesses. Le rodage qui semble avoir le meilleur comportement est le P18, qui présente une texture très proche de la surface polie au SiC1200. La Figure 5-36 c) montre que les cinétiques de formation du tribofilm et de stabilisation finale du frottement sont différentes pour chacune des textures. Comme déjà anticipé, le rodage P14 est le plus rapide. Les autres rodages se situent autour de la texture polie SiC1200. Les variations de taux et de hauteur des protubérances sont probablement à l'origine de ces écarts, ce qui sera approfondi en partie 6.1.1. Il est intéressant d'observer que la texture de rodage P14 se stabilise à un coefficient de frottement légèrement supérieur à ceux des autres textures. Il semble également un peu plus instable pour cette texture.

La Figure 5-37 montre que l'usure est très faible pour tous les rodages. L'analyse de la zone frottante du pion, permettant le calcul de la pression de contact et du nombre d'Hersey, ne sera pas faite, au vu de l'usure très faible et des coefficients très proches pour toutes les surfaces. Pour les rodages P26 et P18, la trace de frottement est surélevée par rapport à la surface initiale (Figure 5-37 b) et e)). Ceci est dû à la création du tribofilm. L'élévation moyenne mesurée par WLI est de 150 nm, et peut varier entre 40 et 227 nm. Pour les rodages montrant une usure très faible, mais détectable, comme le P4 et le P13, la surélévation est aperçue uniquement sur les bords extérieurs de la trace. Le rodage P14 (Figure 5-37 d)) prend encore une fois une place particulière, ne révélant ni usure, ni tribofilm.



Deux types de comportement se distinguent dans l'analyse topographique locale du tribofilm, présentée à la Figure 5-38 a) et b). D'un côté, les rodages P26, P4, P18 et P13 ont des comportements analogues à ceux observés sur les revêtements composites polis, avec des particules dures légèrement en deçà du tribofilm qui les entoure. La Figure 5-38 b) illustre ce cas pour le rodage P18. En revanche, le tribofilm du rodage P14 a une structure complètement différente : le tribofilm continu et épais a été remplacé par des petits îlots répartis sur la matrice 410L. Ceci est clairement visible sur l'analyse topographique en Figure 5-38 a) et sur l'observation MEB en Figure 5-39 a). Ce comportement n'a été observé sur aucun des autres revêtements.

Pour le rodage P14, les moyennes des hauteurs moyenne et maximale des protubérances, respectivement de 213 et 318 nm, sont les plus importantes observées pour tous les revêtements et textures étudiés. La Figure 5-38 c) montre que lors du frottement à froid sur cette texture, la matrice 410L n'a quasiment pas été endommagée. On distingue en effet de rares stries dans le sens du frottement, mais celles-ci sont peu marquées en comparaison avec celles du rodage. En revanche, la présence de bourrelets sur le rodage P18 est bien visible (Figure 5-38 d)). Les protubérances, mises en relief par le rodage P14, ont donc supporté une grande majorité de la charge appliquée par le pion, et l'enfoncement élastique associé n'a pas permis d'endommagement de la matrice 410L. De ce fait, aucune zone hautement réactive n'a donc été créée pour permettre la croissance rapide du tribofilm. Le tribofilm épais, observé sur tous les autres échantillons, n'a donc pas pu se former.

La légère instabilité observée sur la Figure 5-36 c) pour le rodage P14 et la stabilisation à une valeur un peu haute sont sûrement dues à la structure éparse de son tribofilm. La chute rapide du coefficient de frottement est plus complexe à expliquer par rapport aux connaissances acquises jusqu'à présent. L'absence de frottement sur la matrice 410L pour cette texture et, donc, la pression accrue sur les protubérances, modifie probablement les mécanismes des réactions tribochimiques. En reprenant les calculs de la partie 4.2.2 et en considérant le taux surfacique de protubérances de ce rodage qui est de 6,9% (Tableau 4-6), on constate qu'une pression moyenne et maximale de, respectivement, 3,47 et 5,20 GPa a été exercée sur les protubérances. Différents auteurs ont démontré qu'une pression élevée favorise la décomposition du MoDTC en MoS₂ [Deshpande, 2017; Khaemba et al., 2016], ce qui pourrait expliquer la chute de coefficient de frottement observée pour cette texture. Il est intéressant de noter que, malgré ces fortes pressions, les renforts ne se sont pas enfoncés plastiquement. Il est possible que ce tribofilm éparse soit un peu moins robuste dans le temps, puisque la protection de la matrice 410L par l'épais tribofilm n'est pas garantie dans ce cas.

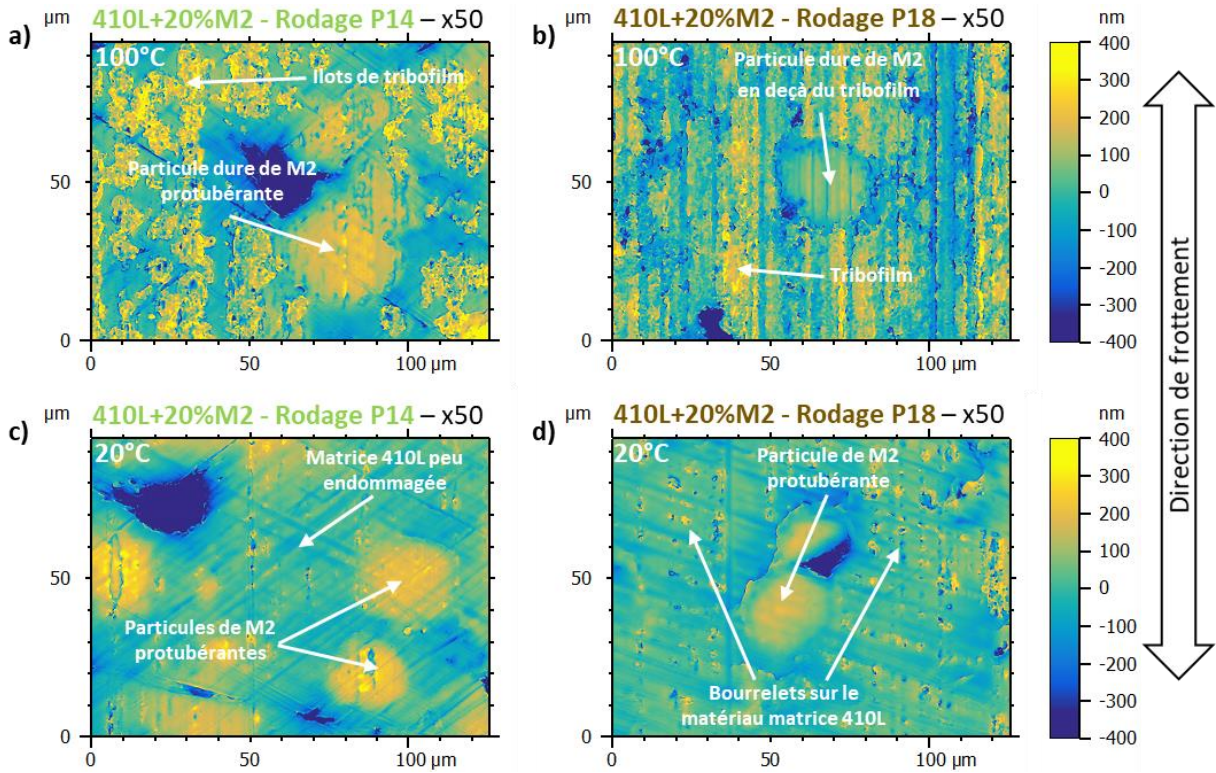


Figure 5-38 : Analyse topographique par WLI au grossissement x50 au centre de la trace d'usure du revêtement 410L+20%M2 avec différentes textures de surface réalisées par rodage et différentes températures d'essai : a) P14 à 100 °C, b) P18 à 100 °C, c) P14 à 20 °C, et d) P18 à 20 °C.

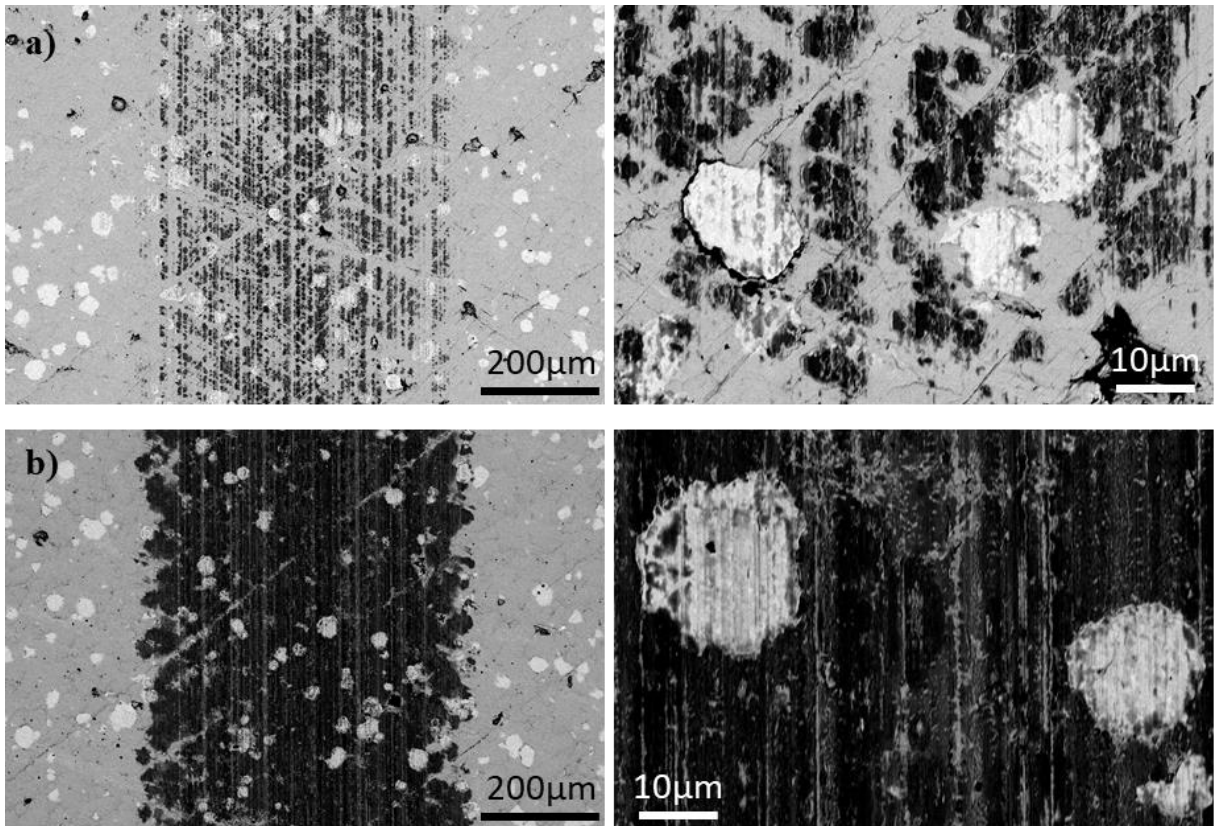


Figure 5-39 : Analyses MEB en électrons rétrodiffusés des traces d'usure après l'essai à 100 °C du revêtement 410L+20%M2, pour deux textures de surface réalisées par rodage : a) P14 et b) P18.

5.3.3 Synthèse et conclusions

Dans cette partie sur la réalisation de différentes textures par polissage et rodage sur le revêtement composite 410L+20%M2, les points suivants sont à retenir.

- La présence des protubérances est essentielle pour éviter le grippage. La seule présence des particules dures dans le revêtement n'est pas suffisante, comme montré par la finition de surface par OPS vibrant où la texture est quasiment lisse. Une mise en relief, même légère comme après le polissage à 1 μ m, est suffisante pour éviter le grippage, grâce à la formation du tribofilm sur la matrice 410L.
- Un relief trop important, comme pour le rodage P14, empêche la formation du tribofilm continu et épais sur la matrice et laisse place à quelques îlots de tribofilm répartis çà et là. Ceci est dû à l'absence d'endommagement de la matrice 410L, les protubérances supportant la majorité de la charge appliquée. Dans ce cas, le coefficient de frottement chute rapidement, mais il se stabilise à des valeurs plus élevées et il est plus instable. De plus, le tribofilm épais est la garantie de la bonne protection de la matrice 410L face à l'usure, donc ce système pourrait être un peu moins robuste dans le temps.
- Toutes les textures de surface produites, hormis celle qui a grippé, présentent une bonne résistance à l'usure. Quand la hauteur des protubérances est faible, la résistance à l'usure est légèrement réduite.
- La cinétique de formation du tribofilm épais est influencée par le taux surfacique et la hauteur des protubérances.

En plus de leur très bon comportement tribologique en régime mixte/limite, les textures de surface caractéristiques des revêtements composites offrent de belles perspectives pour réduire le frottement aussi en régime hydrodynamique, où la continuité du film d'huile empêche la formation de tribofilm. En effet, les protubérances permettent la diminution de la force de cisaillement de l'huile, comme il sera montré au Chapitre 7 par les résultats de simulations.

En conclusion de ce chapitre, le potentiel tribologique des revêtements *cold spray* composites a été mis en avant, en particulier par la comparaison avec les revêtements *cold spray* en acier mono-composant et au BSC utilisé en production. En effet, une très bonne résistance à l'usure et des coefficients de frottement très faibles, autant à 20 °C qu'à 100 °C, ont été montrés. C'est toutefois à chaud que les propriétés tribologiques des composites acier-acier deviennent les plus exceptionnelles. A cette température, la texture avec protubérances et les additifs de l'huile entrent en synergie pour former un tribofilm épais sur la matrice ductile. Celui-ci permet de garantir la protection face à l'usure et, après un temps d'incubation, de diminuer le coefficient de frottement jusqu'à des valeurs extrêmement faibles (< 0,04) dans tout le régime mixte/limite. On a aussi montré que le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation finale est influencé par la texture de surface. Celle-ci est la résultante de la composition du revêtement composite (nature, taille et proportion des renforts) et de la finition de surface employée (polissage ou rodage). Le taux surfacique et la hauteur des protubérances sont deux caractéristiques clef pour la croissance du tribofilm. Ce film tribochimique aux propriétés remarquables sera l'objet du prochain chapitre. Il s'intéressera à l'influence de la topographie et des conditions de frottement sur la cinétique de formation du tribofilm formé dans les essais à 100 °C, aux mécanismes à l'œuvre lors de sa création et à ses propriétés mécaniques et tribologiques. Il s'appuiera sur des analyses microscopiques, chimiques et tribologiques plus poussées que celles mises en œuvre dans ce chapitre.

Chapitre 6 Etude du tribofilm formé à chaud

Sommaire

Chapitre 6 Etude du tribofilm formé à chaud.....	213
6.1 La cinétique de la formation du tribofilm	214
6.1.1 L'influence de la topographie des revêtements composites.....	214
6.1.2 L'effet de la vitesse de frottement et de la charge.....	216
6.2 L'étude du tribofilm à différentes étapes de sa formation	218
6.2.1 La localisation et l'aspect du tribofilm.....	218
6.2.2 La composition et l'épaisseur du tribofilm	221
6.2.3 La résistance électrique du tribofilm.....	227
6.3 Les propriétés du tribofilm final	229
6.3.1 Les propriétés mécaniques et tribologiques locales	229
6.3.2 La durabilité du tribofilm et de ses exceptionnelles propriétés.....	231
6.4 Synthèse, conclusions et mécanisme de formation.....	235

Le Chapitre 5 a montré les propriétés remarquables du tribofilm qui se forme à chaud sur les revêtements composites, autant en termes de coefficient de frottement que de résistance à l'usure et au grippage. Ce chapitre approfondit la compréhension des facteurs qui influencent la cinétique de formation du tribofilm, et propose un modèle permettant de prédire cette cinétique. Il étudie la localisation et les propriétés morphologiques, chimiques et électriques du tribofilm pendant sa formation. Enfin, il s'intéresse aux propriétés mécaniques et tribologiques du tribofilm à son état final. Le chapitre permet de proposer *in fine* un mécanisme de formation du tribofilm sur les revêtements *cold spray* composites.

6.1 La cinétique de la formation du tribofilm

Dans cette partie, la cinétique de formation du tribofilm est étudiée. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que cette cinétique était influencée par la composition et la finition de surface des revêtements composites. Une étude approfondie est faite sur l'ensemble des revêtements pour comprendre les paramètres les plus influents et établir un modèle prédictif. Les conditions de réalisation des essais sont également étudiées pour identifier leur impact sur la cinétique de formation.

6.1.1 L'influence de la topographie des revêtements composites

Pour étudier la cinétique de formation du tribofilm, nous mettons en œuvre les essais de frottement avec l'huile à 100 °C à une fréquence de 10 Hz, présentés au chapitre précédent. En particulier, le temps de stabilisation final est considéré, correspondant à l'instant où le coefficient de frottement termine sa descente, atteignant sa valeur définitive. Avant d'aller plus loin dans l'étude de l'influence des paramètres, il apparaît important d'évaluer la reproductibilité des essais sur un même échantillon. La Figure 6-1 en présente les résultats pour le revêtement 410L+20%M2 10-32, sur lequel l'essai a été répété trois fois.

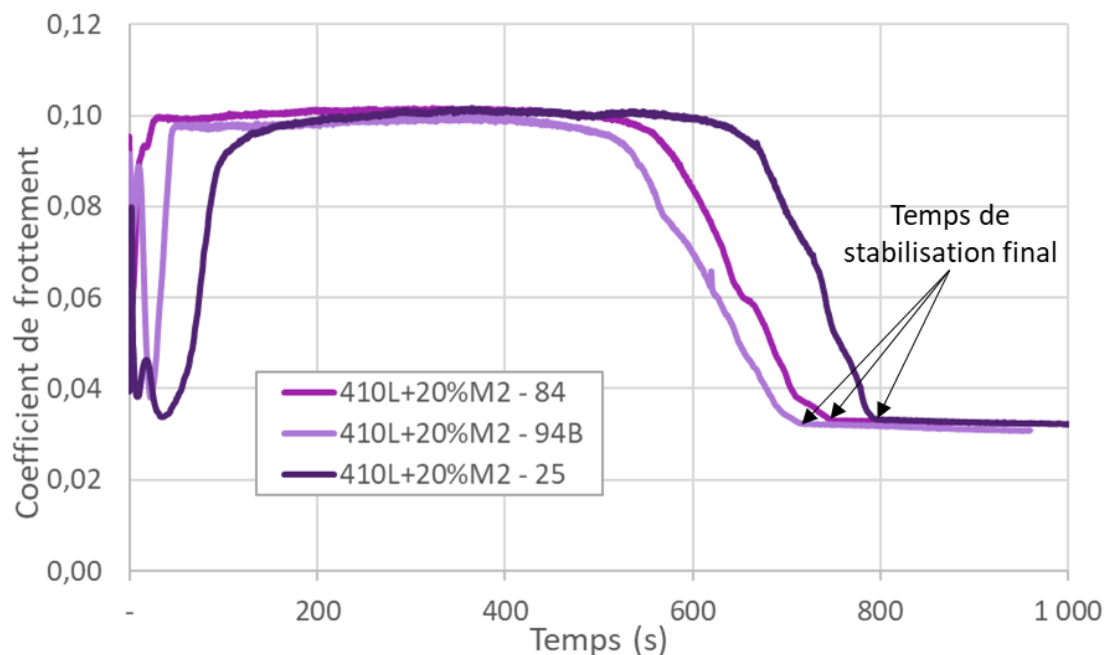


Figure 6-1 : Essai tribologique à 100 °C et à 10 Hz pour évaluer la cinétique de formation du tribofilm, répété trois fois sur le revêtement 410L+20%M2 10-32.

Les temps de stabilisation finaux des trois essais sont de 715, 746 et 798 secondes. L'essai 25 se stabilise après les deux autres. On peut noter aussi que, sur cet essai, le plateau initial est atteint plus tard. Une possible explication est que cet essai a été lancé après un temps de stabilisation à 100 °C d'une vingtaine de minutes, alors que les deux autres sont restés dans l'huile chaude environ une heure. Spikes a indiqué, dans son article « History and Mechanisms of ZDDP », qu'un *thermal film* issu du ZDDP pouvait se former sans frottement sur la surface, à partir d'une température de 100 °C [Spikes, 2004]. D'après Gosvani *et al.*, après une heure d'immersion à 100 °C, ce film atteint une épaisseur de 10 nm sur un acier [Gosvami *et al.*, 2015]. Pour l'essai 25, l'exposition plus courte de l'échantillon à l'huile chaude a probablement conduit à un *thermal film* plus fin. En conséquence, le film de ZDDP, responsable du plateau autour de 0,10, aurait mis plus longtemps à se former. La durée du plateau de cet essai est par ailleurs similaire aux deux autres. Malgré ces disparités, les essais sont assez reproductibles.

Une recherche des paramètres les plus influents sur le temps de stabilisation finale a donc été faite avec le logiciel MODDE 13. Ce logiciel, produit par la société Sartorius, permet de réaliser et d’analyser des plans d’expériences. Elle utilise les trois essais répétés sur le 410L+20%M2 10-32, les essais sur les différents revêtements composites polis au SiC1200 (Figure 5-29), les différents polissages du revêtement 410L+20%M2 10-32 hormis l’OPS vibrant (Figure 5-33 c)), et les différents rodages sur ce même dépôt (Figure 5-36 c)), soit quinze essais au total. L’influence linéaire, quadratique et les interactions entre les facteurs suivants ont été évaluées : la rugosité arithmétique Sa, le taux surfacique de protubérances, leur densité, leur diamètre moyen, et la moyenne de leur hauteur moyenne et maximale. Le résultat montre que les deux facteurs ayant le plus d’effet sur le temps de stabilisation final sont le taux de protubérances surfacique et la moyenne de leur hauteur maximale. Les autres facteurs cités précédemment, ainsi que les facteurs quadratiques et les interactions, n’améliorant pas réellement la précision et la prédiction du modèle, ont été supprimés. Ceci permet de proposer un modèle simple et intelligible. Ce modèle empirique et sa comparaison avec les résultats expérimentaux sont exposés en Figure 6-2.

$$\text{Temps de stabilisation prédit (sec)} = -32,4 * \%protub - 4,71 * Hmax(nm) + 1889$$

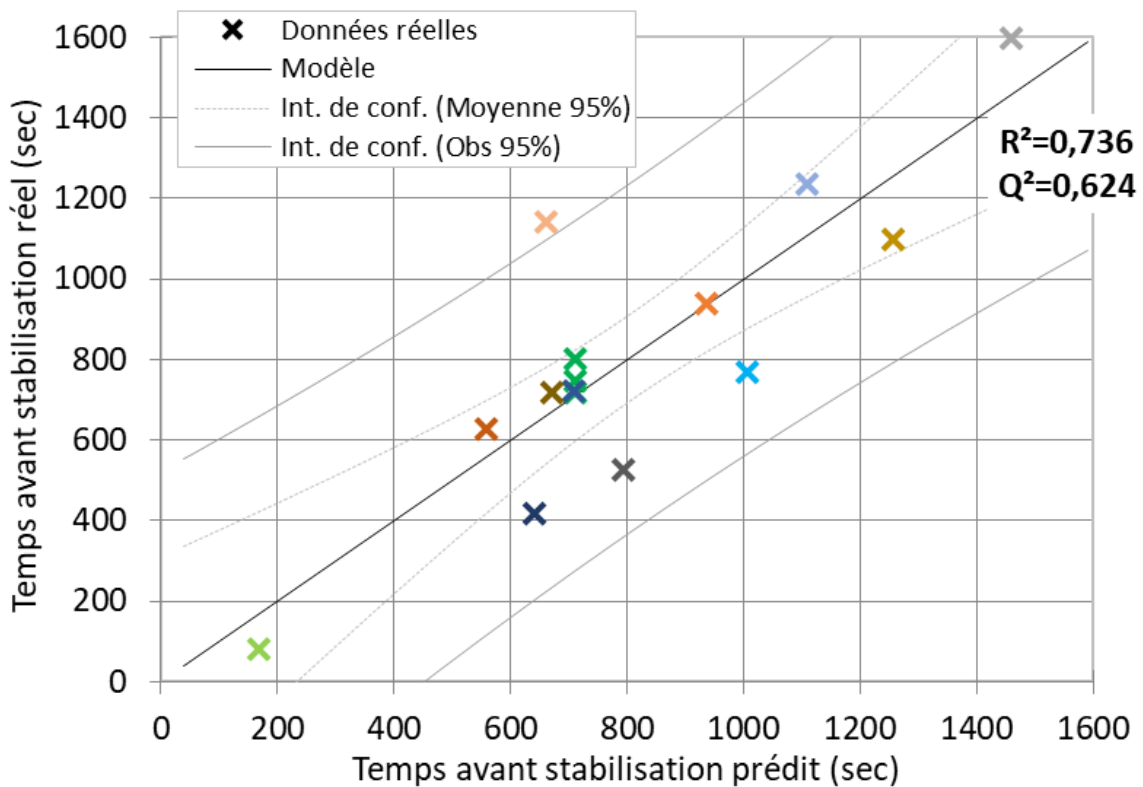


Figure 6-2 : Comparaison des résultats du modèle prédictif du temps de stabilisation du tribofilm avec les observations obtenues lors des essais à 100 °C et 10 Hz. Le code couleur des 15 échantillons est respecté par rapport au Chapitre 5. Dénominations : %protub = taux surfacique de protubérances ; Hmax = moyenne des hauteurs maximales des protubérances.

Malgré la simplicité de ce modèle linéaire, n’utilisant que deux facteurs, la précision du modèle R^2 et sa prédiction Q^2 , sont respectivement de 0,736 et 0,624. Ces deux valeurs montrent que le modèle relativement est fiable et prédictif, dans les conditions expérimentales utilisées ici (conditions tribologiques, types de matériaux et textures). Il est intéressant de noter que, même pour l’échantillon réalisé avec le Rodage P14 (en bas à gauche du graphique), qui présentait un comportement tribologique

différent avec un tribofilm épars, le temps à stabilisation est prédit correctement. Ce modèle empirique rend possible le tracé d'une cartographie du temps de stabilisation en fonction du taux de protubérances surfacique et de la moyenne de leur hauteur maximale (Figure 6-3).

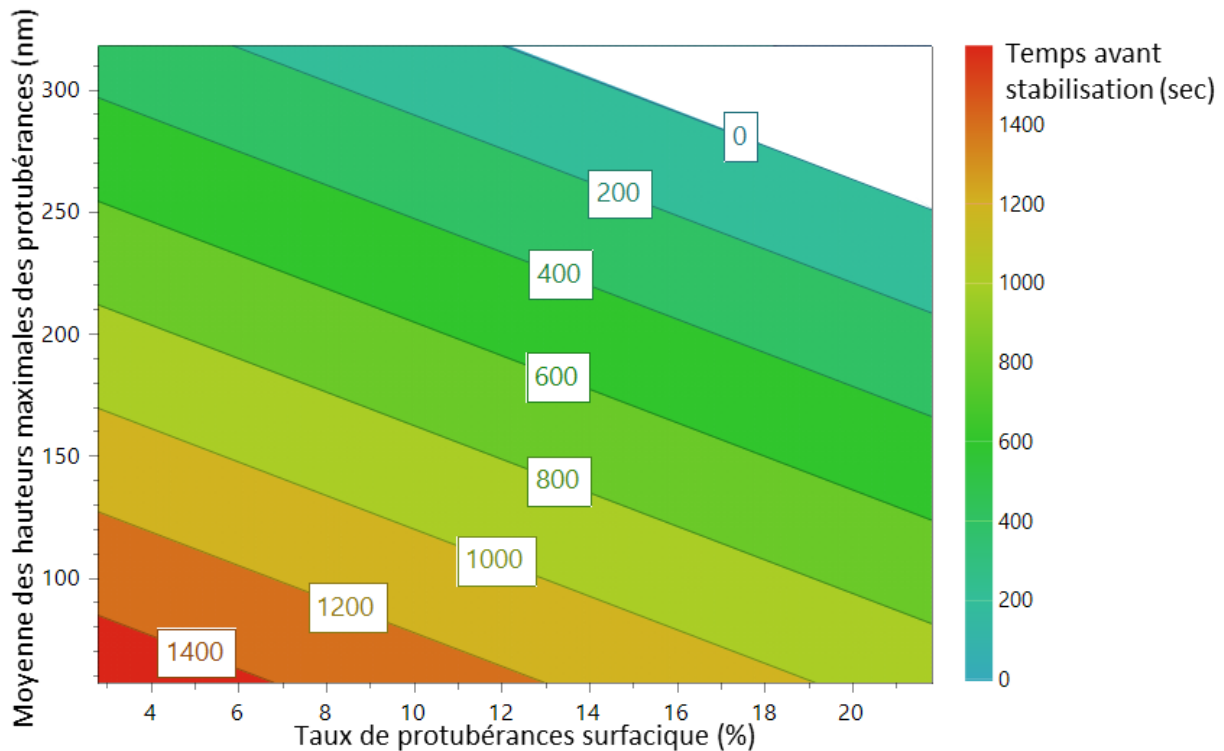


Figure 6-3 : Cartographie du temps de stabilisation en fonction du taux surfacique de protubérances et de la moyenne de leur hauteur maximale.

Sur cette figure, on observe bien la réduction du temps de stabilisation grâce à l'augmentation du pourcentage surfacique de protubérances et de leur hauteur maximale. Il serait intéressant, pour valider plus largement ce modèle, de réaliser de nouvelles projections et obtenir des revêtements plus riches en particules de renfort, ainsi que de nouveaux rodages, permettant une mise en relief plus importante.

Si, comme observé au Chapitre 5, la stabilisation finale du coefficient de frottement correspond à la croissance du tribofilm sur la matrice 410L jusqu'à dépasser légèrement la hauteur des protubérances, il est assez contre-intuitif que l'augmentation de hauteur de ces protubérances favorise une cinétique rapide, car la quantité de tribofilm à créer est alors plus importante. Néanmoins, ceci se vérifie bien expérimentalement. A titre d'illustration, le point représentatif de la finition de surface par polissage $1\mu\text{m}$, situé en haut à droite de la Figure 6-2, correspond à la présence de protubérances dont la moyenne des hauteurs maximales est de 57 nm, ce qui correspond à la valeur minimale de tous les échantillons. Pour se stabiliser, le tribofilm va croître juste au-dessus de cette valeur, et sera donc assez fin. Malgré la faible épaisseur nécessaire, c'est l'échantillon montrant le temps de stabilisation le plus long (1596 s). On propose en fin de ce chapitre une explication de ce phénomène contre-intuitif.

6.1.2 L'effet de la vitesse de frottement et de la charge

Dans un moteur à combustion interne, les vitesses et les pressions de contact varient tout au long de la course du piston. Donc, même en régime mixte/limite, les conditions de frottement évoluent en fonction de la zone du cylindre et des conditions d'utilisation du moteur. Les effets de la charge normale et de la vitesse de frottement sur la cinétique de formation du tribofilm à la surface du revêtement composite 410L+20%M2 10-32 ont donc été évalués. Le chargement de base de 77 N a été modifié à 38 et 155 N, pour une vitesse de $0,2 \text{ m.s}^{-1}$. A son tour, la vitesse a été ajustée à $0,1$ et à $0,3 \text{ m.s}^{-1}$ pour une charge de

77 N. Les résultats sont présentés sur la Figure 6-4. En raison des changements de vitesse, le coefficient de frottement μ est tracé en fonction de la distance de frottement, au lieu du temps.

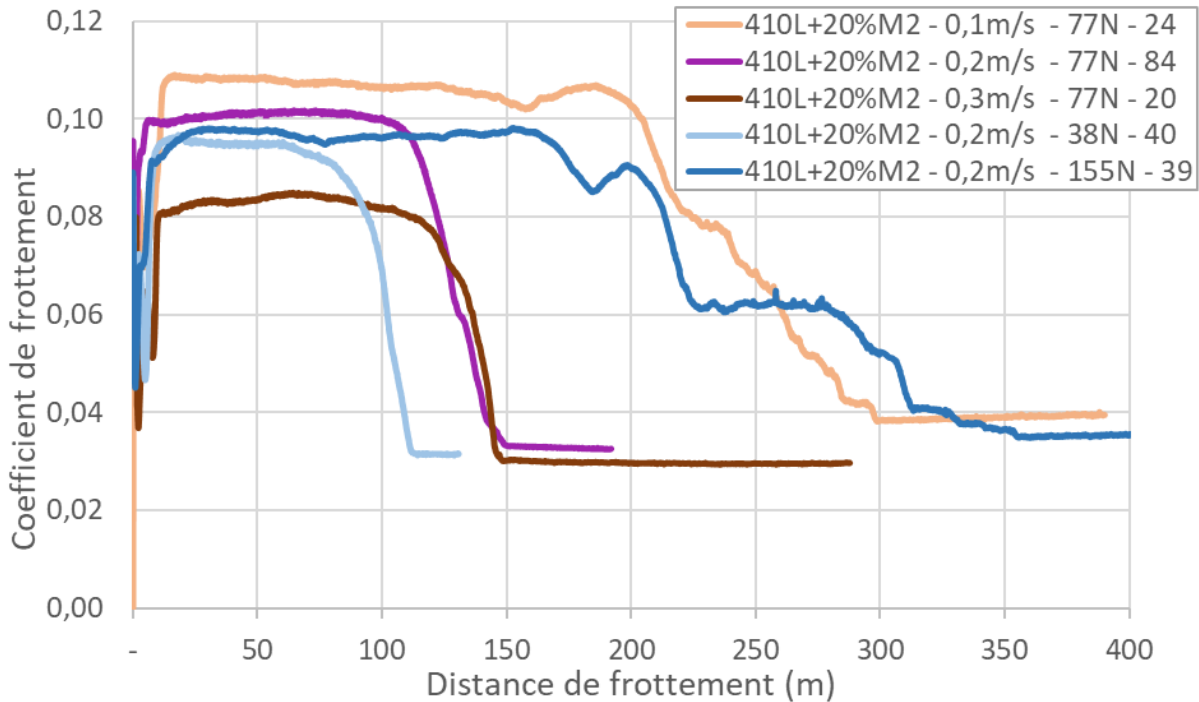


Figure 6-4 : Essais tribologiques à 100 °C pour évaluer l'influence des conditions de frottement (vitesse et charge) sur la cinétique de formation du tribofilm. Le coefficient de frottement est, cette fois, tracé en fonction de la distance de frottement.

La vitesse de frottement a un effet notable sur la cinétique de réaction du tribofilm, si l'on compare les vitesses de 0,1 et 0,2 m.s⁻¹. En effet, la distance de frottement nécessaire à la stabilisation finale est deux fois supérieure pour la vitesse la plus faible, avec 298 contre 150 m. Toutefois, les distances avant stabilisation pour les vitesses de 0,2 et 0,3 m.s⁻¹ sont presque les mêmes (150 et 147 m). La vitesse a également un effet notable sur la valeur du plateau de coefficient de frottement, avant la chute. Des vitesses les plus lentes aux plus rapides, cette valeur est en moyenne de 0,106, 0,101 et 0,083. Ceci est cohérent avec les résultats de Ueda *et al.*, qui ont fait varier la vitesse de frottement dans le régime mixte sur un film de ZDDP [Ueda et al., 2021]. A noter que, toujours des vitesses les plus lentes aux plus rapides, les rayons de contact sur le pion ont légèrement évolué, passant en moyenne de 0,37, à 0,34 et à 0,33 mm, ce qui correspond à des pressions de contact de 0,18, 0,21 et 0,23 GPa. Cette évolution de pression signifie que le film d'huile aide progressivement à supporter la charge quand la vitesse augmente.

La charge appliquée a un effet notable sur la distance de frottement avant stabilisation finale. Pour les charges de 38, 77 et 155 N, cette distance est respectivement de 112, 150 et 354 m. L'augmentation de charge a également agrandi la surface de contact, faisant évoluer la pression à des valeurs de 0,17, 0,21 et 0,23 GPa, dans l'ordre cité précédemment. Hriouech avait également étudié l'effet de la pression de contact sur le temps de stabilisation, dans le cas du frottement d'une fonte rodée dans une huile formulée avec les additifs ZDDP et MoDTC [Hriouech, 2021]. Toutefois, le temps d'accommodation était inversement proportionnel à la pression alors que, dans notre cas, il est proportionnel. Ceci témoigne une nouvelle fois du caractère singulier des surfaces avec protubérances. L'effet de la charge sera interprété à la fin de ce chapitre, grâce à l'étude des mécanismes de formation du tribofilm. A noter que pour la charge de 155 N, la surface de contact est elliptique, avec des axes de 0,50 et 0,44 mm, alors

que toutes les autres traces de contact étaient sphériques. Cette trace elliptique traduit l'usure ou l'enfoncement du revêtement, qui a été mesurée par interférométrie à $1,8 \mu\text{m}$.

La topographie de surface, et notamment le taux surfacique de protubérances et la moyenne de leur hauteur maximale, ainsi que les conditions de frottement, influent sur la cinétique de formation du tribofilm. Cependant, l'interprétation de ces influences n'est pas toujours facile, car les textures avec protubérances ont été peu étudiées dans la littérature. Pour essayer de comprendre les mécanismes de création du tribofilm, on a choisi de réaliser des essais de frottement interrompus. En effet, dans tous les essais réalisés, trois étapes peuvent être distinguées : le coefficient de frottement passe par une augmentation, suivie d'un plateau élevé, puis d'une chute jusqu'à la stabilisation finale. Des analyses approfondies sont donc menées, dans la partie suivante, sur le tribofilm à chacune de ces étapes.

6.2 L'étude des différentes étapes de la formation du tribofilm

Quatre stades, appelées T0, T1, T2 et T3, sont indiquées en Figure 6-5, qui reprend l'évolution temporelle du coefficient de frottement. T0 correspond à l'état initial, T1 au début du plateau, T2 à la fin du plateau et T3 à la stabilisation finale, après la chute du coefficient de frottement. Trois essais ont donc été effectués, chacun étant arrêté à un des stades mentionnés, pour permettre l'analyse des propriétés chimiques, morphologiques et électriques du tribofilm. Cette étude est faite uniquement sur le revêtement composite 410L+20%M2 10-32 poli au SiC1200, ici appelé 410L+20%M2.

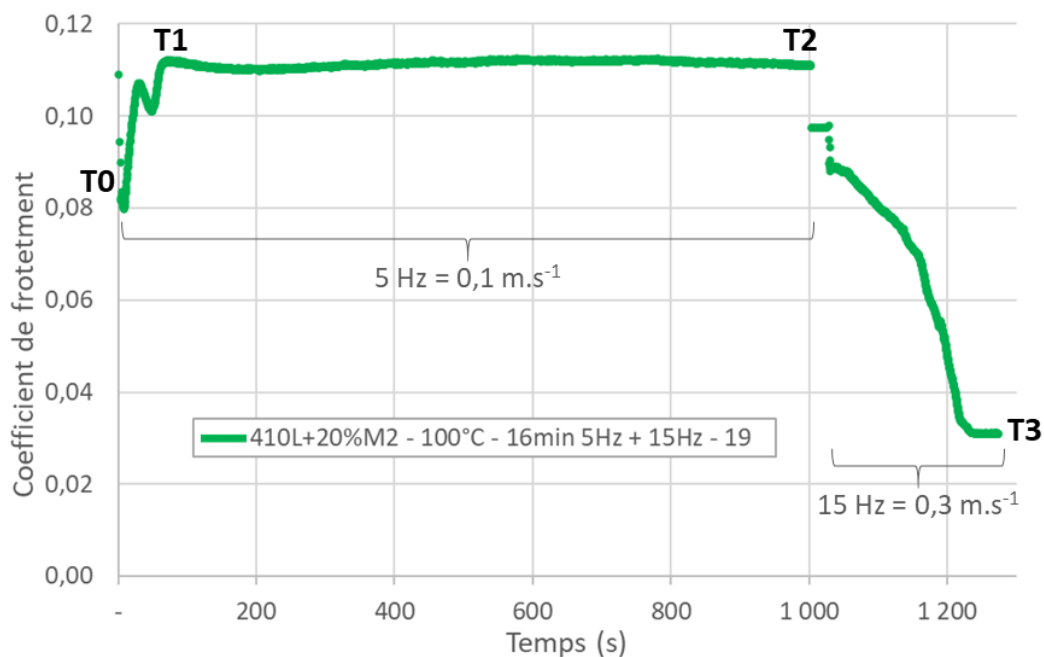


Figure 6-5 : Evolution temporelle du coefficient de frottement, montrant les différents stades caractéristiques de formation du tribofilm T0, T1, T2 et T3.

6.2.1 La localisation et l'aspect du tribofilm

La surface de l'échantillon, aux quatre stades décrits précédemment, a été observée au MEB, en électrons rétrodiffusés pour accentuer le contraste chimique (Figure 6-6). Des cartographies EDS ont également été réalisées sur les zones imagées. Seule l'analyse du zinc est reportée sur cette figure, car cet élément est caractéristique des tribofilms issus du ZDDP, et il n'est pas contenu dans les alliages 410L et M2. De plus, sa raie L α 1 (1,01 eV) n'est confondue avec aucune raie d'autres éléments, comme le montre la Figure 5-21. Des observations en microscopie optique et des analyses topographiques par WLI sont aussi faites aux mêmes stades (Figure 6-7).

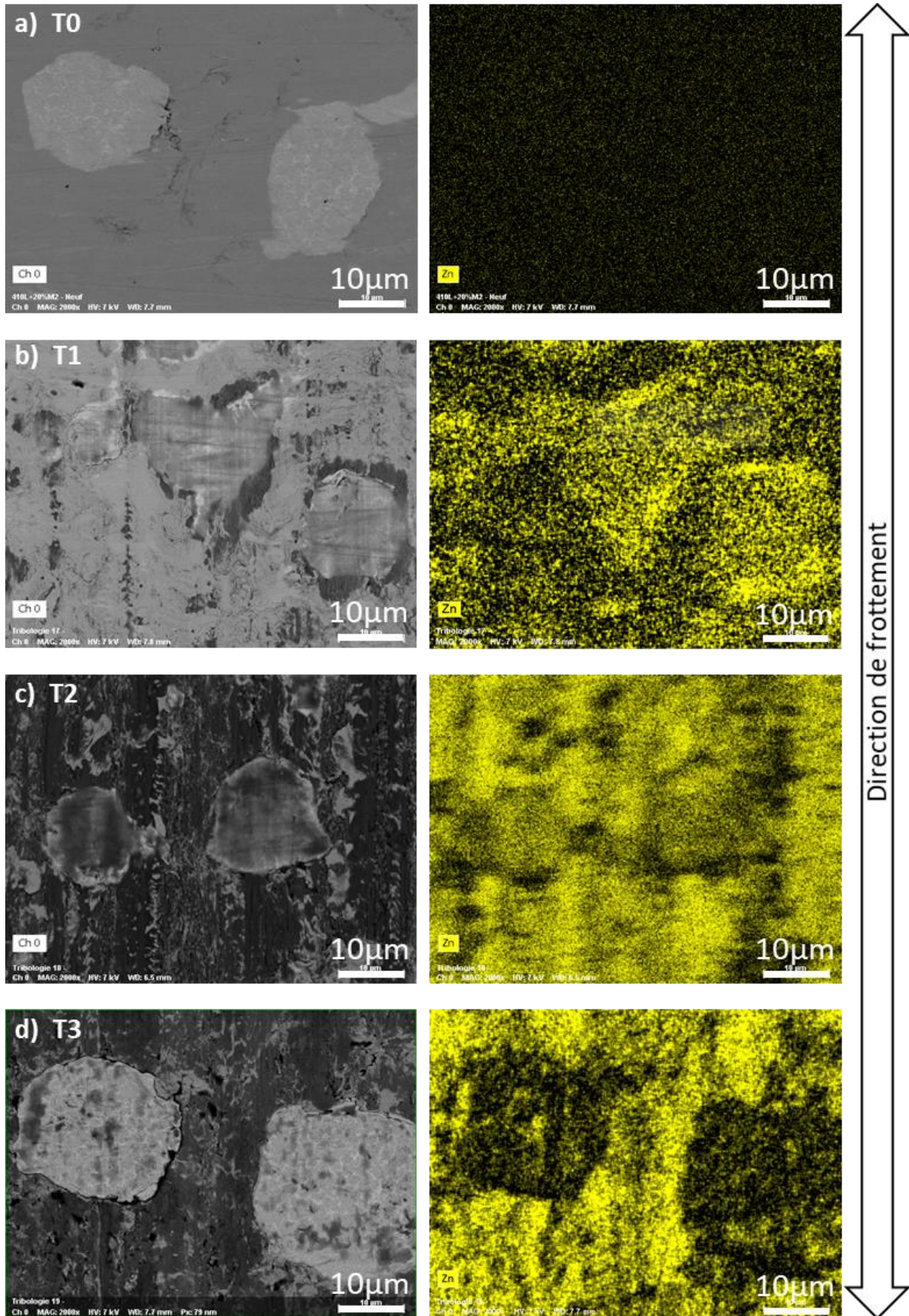


Figure 6-6 : Observations MEB x2000 en électrons rétrodiffusés de la surface du revêtement 410L+20%M2 au centre de la zone frottante (colonne de gauche), et cartographie EDS à 7kV de Zn des mêmes zones (colonne de droite), pour les différents stades : a) T0, b) T1, c) T2, et d) T3.

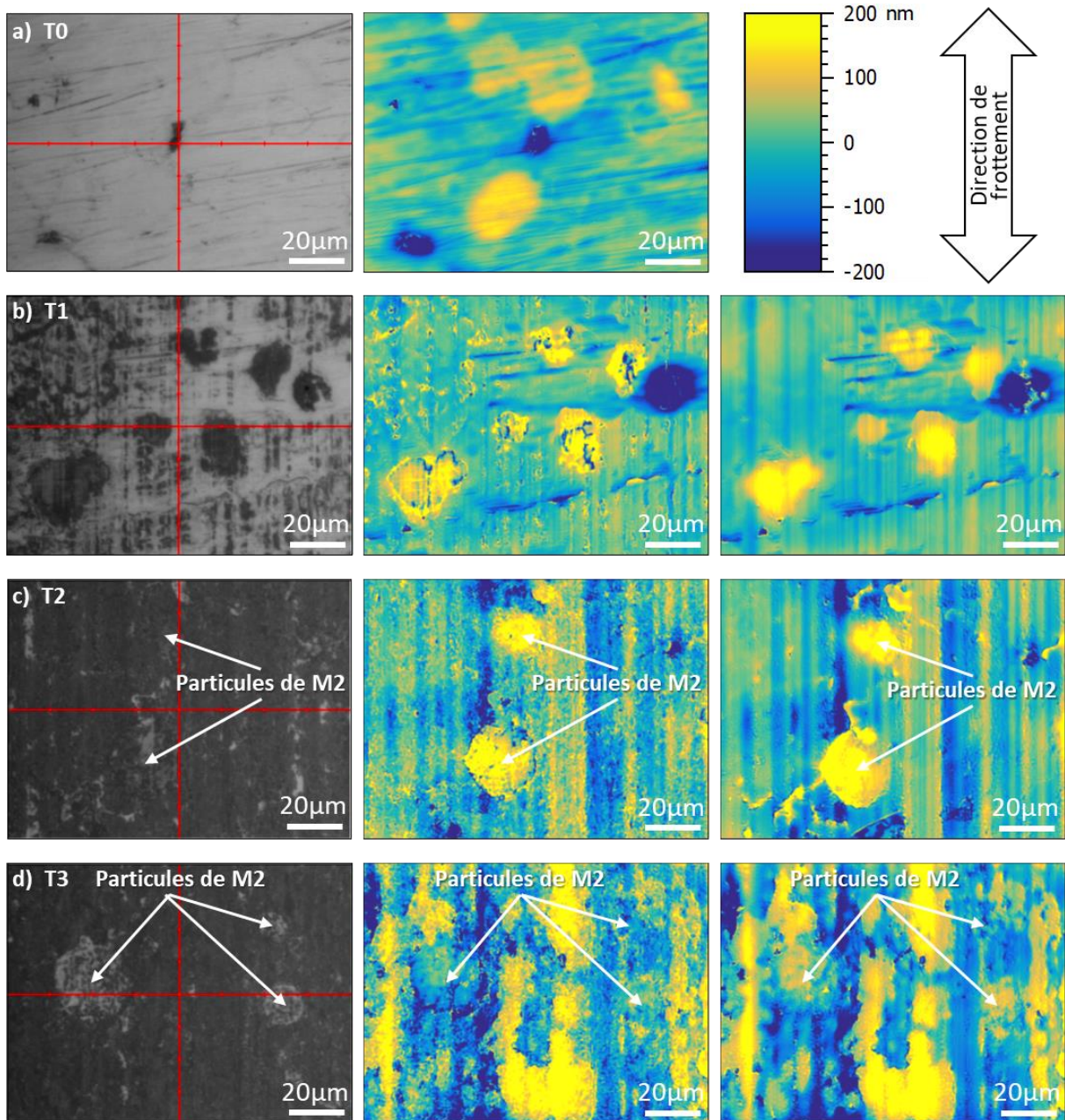


Figure 6-7 : La colonne de gauche contient des images au microscope optique x50 de la surface du revêtement 410L+20%M2 au centre de la zone frottante ; les deux autres colonnes montrent l'analyse topographique par WLI des mêmes zones : la colonne centrale correspond au tribofilm analysé après un simple nettoyage et celle de droite après la métallisation de la surface avec une couche de 25 nm d' Au-Pd. Ces analyses sont faites pour les stades : a) T0, b) T1, c) T2, et d) T3.

A l'état initial T0, en Figure 6-6 a), les particules de M2 sont bien visibles, en gris clair, et la matrice les entourant en gris foncé. Logiquement, la cartographie EDS ne montre aucune présence de zinc. Sur l'image en microscopie optique, les particules de M2 sont par contre plus difficilement repérables, mais leur topographie protubérante permet de les détecter aisément sur l'analyse WLI (Figure 6-7 a)).

Au stade T1, les images MEB (Figure 6-6 b)) et optique (Figure 6-7 b)) montre que le tribofilm a commencé à se former. Il est détecté sur les particules de M2, sur lesquelles il semble avoir une apparence lisse et continue. La formation rapide du tribofilm sur les particules protubérantes, est justifiée par Stachowiak et Batchelor par la création préférentielle sur ces aspérités de surfaces dépourvues d'oxydes, favorisant les réactions chimiques rapides (Figure 1-45). De plus, la pression

élevée sur les protubérances favorise une croissance rapide du tribofilm [Gosvami et al., 2015]. Un film discontinu et épars est aussi présent sur la matrice 410L. Les zones de formation correspondent peut-être aux endroits où le frottement a endommagé le 410L. Une accumulation est aussi observable sur les bords haut et bas des protubérances, comme si le pion transférait un peu de son tribofilm à chacun de ses allers-retours. La présence de tribofilm dans ces zones est très marquée au MEB, ce qui témoigne de son épaisseur importante. La cartographie du zinc confirme ces observations, avec une teneur importante sur les particules de M2 protubérantes et dans les zones d'accumulation. L'analyse WLI, à T1, T2 et T3, a été faite avec et sans métallisation, car des auteurs ont rapporté les possibles mesures trompeuses lors de l'observation des films issus du ZDDP en l'absence de métallisation, en raison de réflexions parasites de la lumière dans le tribofilm [Dawczyk et al., 2019; Karpinska, 2010]. La même zone a donc été caractérisée avant et après le dépôt d'une couche de 25 nm d'or-palladium, comme préconisé dans les publications. La métallisation ne modifie pas la topographie générale observée lors des analyses, comme le relief entre les protubérances et la matrice, ce qui montre l'absence de réflexions parasites même sans métallisation. Cette dernière, en raison de son épaisseur importante, a en revanche largement lissé la topographie en masquant les détails de petites tailles. L'observation des cartographies WLI avec métallisation n'est donc pas nécessaire. L'analyse WLI au stade T1 montre bien la formation du tribofilm sur les protubérances, celles-ci ont désormais un relief plus important par rapport à la matrice. De légères striations dans le sens du frottement sont également visibles, ainsi que des reliefs ponctuels correspondant à la formation de tribofilm sur des zones de 410L, probablement endommagées.

Au stade T2, à la fin du plateau, la valeur du coefficient de frottement est encore d'environ 0,11. Cependant, la surface a largement changé. Le tribofilm, montré au cliché MEB (Figure 6-6 c)), est désormais épais partout. Il a gardé son aspect lisse et continu sur les protubérances, alors que son épaisseur est variable sur la matrice 410L. Sur l'image optique (Figure 6-7 c)), les protubérances sont maintenant plus difficilement distinguables au microscope, car la surface est totalement recouverte du tribofilm, apparaissant en gris foncé. La topographie des particules dures est, en revanche, toujours visible, ces dernières ayant un relief de 150 à 200 nm par rapport à la matrice, malgré la présence du tribofilm sur toute la surface. Le tribofilm sur le 410L est strié dans le sens du frottement, ce qui entraîne des variations de hauteur. Le pion semble donc modeler ce tribofilm lors de ses va-et-vient.

Au stade T3, le coefficient de frottement a chuté à une valeur d'environ 0,03. Les raisons de cette chute sont particulièrement importantes à comprendre. Sur les observations MEB (Figure 6-6 d)) et optique (Figure 6-7 d)), le tribofilm sur les particules de M2 est désormais épars. En revanche, sur le 410L, il n'a pas changé d'aspect. La cartographie du zinc confirme la disparition partielle du tribofilm sur les particules dures. Les clichés WLI montrent que les particules de M2 ne sont plus protubérantes. En effet, le tribofilm présent sur le 410L, dont l'épaisseur est variable, a désormais une hauteur plus importante par endroits. Cette différence de hauteur est évaluée en moyenne à environ 100 nm. Ces conclusions correspondent à celles faites en partie 5.2.1.2 après les deux étapes des essais tribologiques sur ce même revêtement, et plus largement sur tous les revêtements avec protubérances. Pour expliquer l'ampleur de la chute du coefficient de frottement, il faut aller plus loin dans l'analyse du tribofilm et de sa composition.

6.2.2 La composition et l'épaisseur du tribofilm

Le tribofilm a été analysé par XPS. La profondeur de cette analyse n'est que de quelques nanomètres, et ne caractérise donc que l'extrême surface du tribofilm, contrairement à l'EDS qui détecte une profondeur plus importante. Elle permet d'obtenir une information sur les éléments présents, mais aussi sur leur environnement chimique, c'est-à-dire le type de liaisons que chaque atome a créé. En effet, des

décalages chimiques de pics sont observés en fonction de l'environnement chimique, et la nature des molécules peut donc être déduite. Cet aspect, ainsi que l'équipement XPS utilisé, sont décrits en partie 2.2.3.2. Cette technique a permis de caractériser les états T1, T2 et T3 de la plaque revêtue (Figure 6-8) et du pion (Figure 6-9). L'analyse XPS est faite avec un diamètre de spot de 200 μm , ne permettant donc pas d'analyser indépendamment les particules de M2 et la matrice 410L. Elle donne donc une information chimique globale sur l'ensemble du tribofilm.

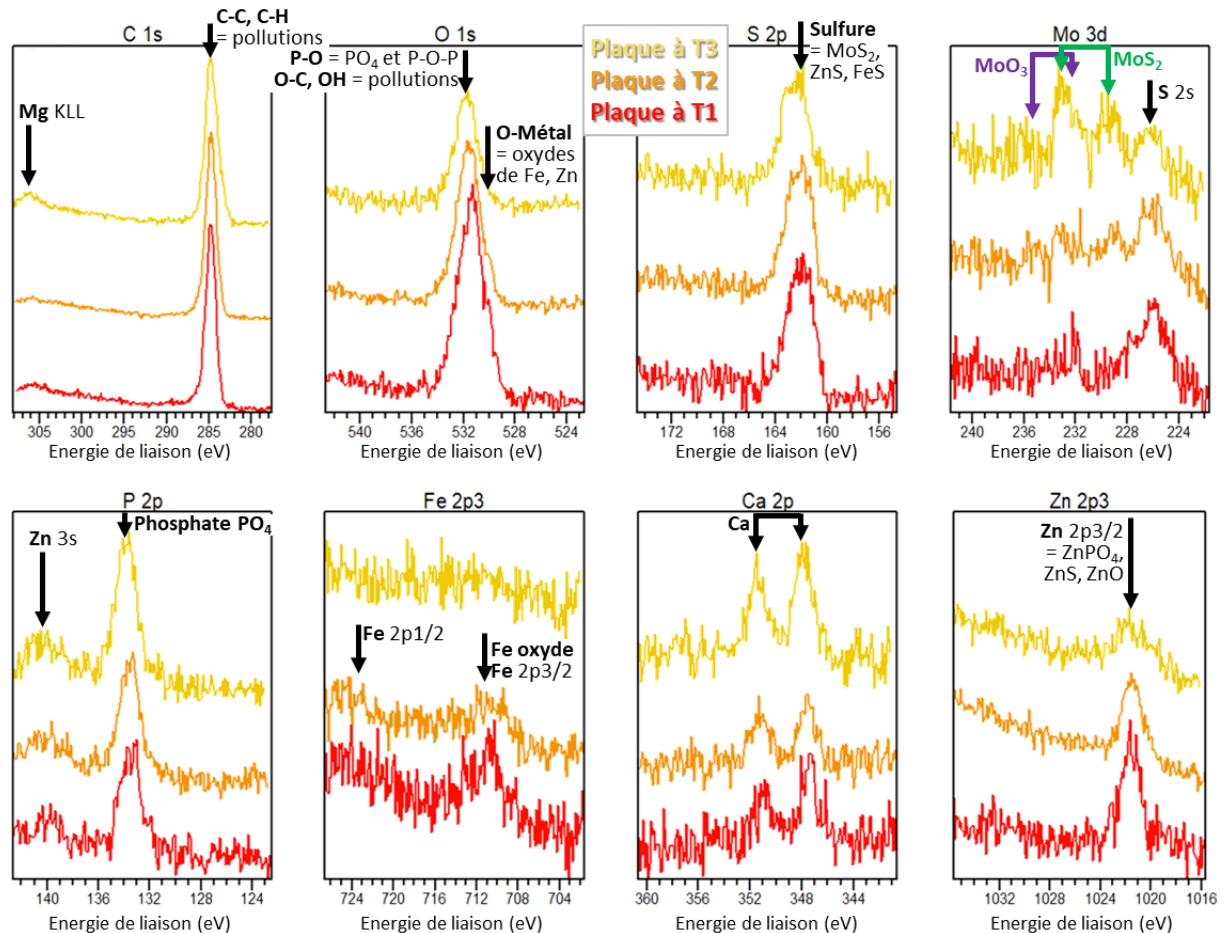


Figure 6-8 : Spectres XPS des éléments caractéristiques du tribofilm formé aux différents stades : T1, T2, et T3.

Le spectre de l'oxygène O_{1s} montre un pic intense juste avant 532 eV, correspondant aux liaisons P-O, présentes notamment dans les phosphates (PO_4), comme confirmé par le spectre du phosphore P_{2p} et son pic vers 134 eV. Ces pics sont aussi présents sur le pion. La présence de phosphate est caractéristique des tribofilms issus de ZDDP [Minfray et al., 2004]. Ces signaux semblent assez constants aux trois stades. Sur le spectre de l'oxygène, on distingue également un léger épaulement du pic, à 530 eV, qui montre la présence d'oxyde métallique. Sur le spectre du fer Fe_{2p} , on voit la présence de fer et d'oxyde de fer à T1 et T2, notamment sur le pion. Le fer n'est en revanche pas détecté à T3, ce qui est probablement liée à la montée en épaisseur du tribofilm, masquant ainsi le substrat, car l'XPS n'analyse que quelques nanomètres de profondeur. Sa présence à T2, alors que le tribofilm semble déjà épais, est plus surprenante. L'analyse MET ultérieure permettra d'interpréter ce résultat. Le tribofilm contient également du zinc, comme le montre le spectre du $Zn_{2p_{3/2}}$ à 1022 eV. Cet élément est probablement associé au phosphate pour former du $Zn_3(PO_4)_2$, mais il peut aussi correspondre au ZnS ou au ZnO. Une forte présence de sulfure, attribuée au ZnS, au FeS ou au MoS_2 , est révélée par le spectre du S_{2p} . Comme nous l'avons vu en partie en partie 1.3.4.1, le lubrifiant solide MoS_2 est particulièrement important pour le frottement. Sur le spectre du Mo_{3d} , on le voit apparaître sur la plaque revêtue au stade T3 alors qu'il

n'était pas présent à T1 et T2, grâce à la présence du doublet de pics vers 229 eV ($\text{Mo}_{3d5/2}$) et vers 232,5 eV ($\text{Mo}_{3d3/2}$). Sur le pion, sa présence est également en très forte augmentation à T3 par rapport aux stades précédents. Sur la plaque, le pic de gauche ($\text{Mo}_{3d3/2}$) apparaît plus intense que le pic de droite ($\text{Mo}_{3d5/2}$), alors que c'est normalement l'inverse. Ceci est dû à la présence de MoO_3 , dont le pic $\text{Mo}_{3d5/2}$ se situe vers 232 eV. Finalement, le tribofilme contient également du calcium et du magnésium, qui proviennent des détergents utilisés dans l'huile, le carboxylate de calcium et le sulfonate de magnésium. L'analyse XPS suggère que le tribofilme est constitué d'un réseau d'anions de phosphate PO_4^{3-} , dans lequel s'insèrent des cations métalliques (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), comme l'a proposé Martin [Martin, 1998]. Ce tribofilme contient également des sulfures (ZnS , FeS , MoS_2) et des oxydes de fer ou de zinc. A ce stade, l'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer la diminution du coefficient de frottement est l'apparition de MoS_2 à T3. Pour le confirmer, des analyses MET du tribofilme en coupe, qui permettront également d'avoir une information sur l'ensemble de l'épaisseur du dépôt et non juste en surface, ont été réalisées.

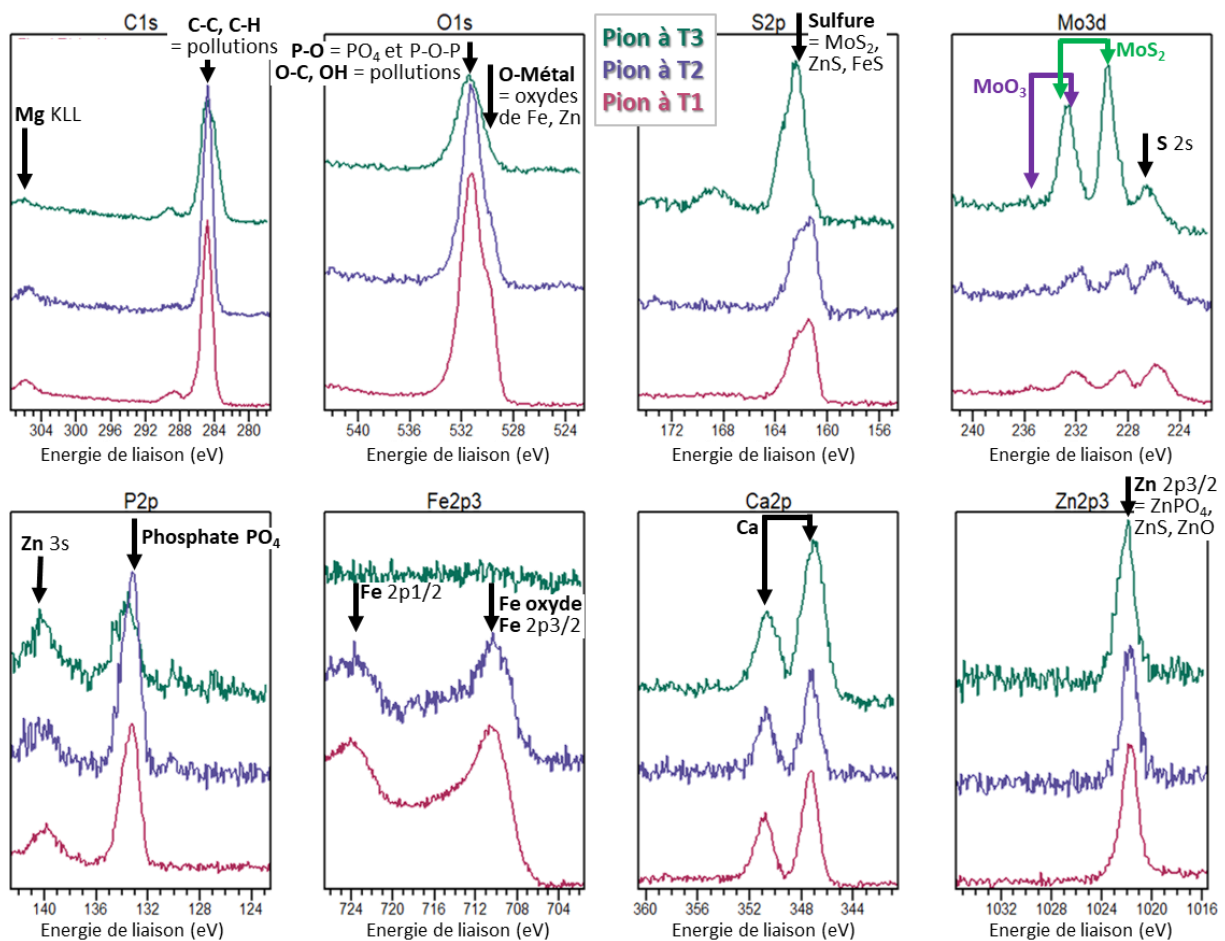


Figure 6-9 : Analyse XPS des éléments caractéristiques du tribofilme, avec un diamètre de spot de 200 μm , faite sur le tribofilme formé à la surface du pion en AISI 52100 aux différents stades : T1, T2, et T3.

Pour réaliser l'observation du tribofilme au MET (décrit en 2.2.1.4), des lames minces ont été prélevées par FIB dans le revêtement (expliqué en 2.2.1.1), en sélectionnant des zones contenant une particule de M2 et de la matrice 410L. Seules les lames aux stades T2 et T3 (Figure 6-10 et Figure 6-11) ont été réalisées, pour que l'observation se concentre sur l'évolution du système tribologique lors de la chute du coefficient de frottement.

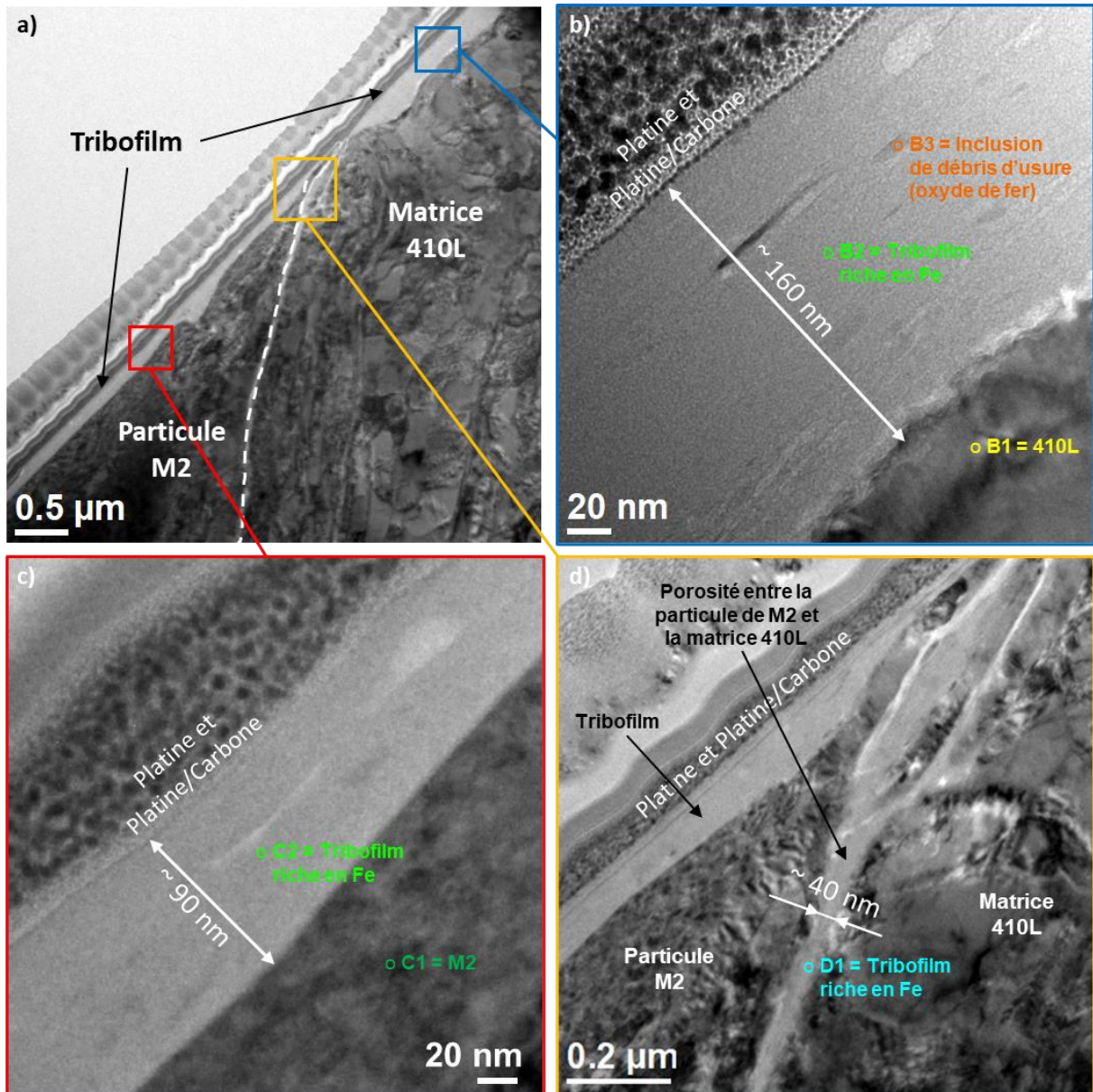


Figure 6-10 : Observations MET en coupe sur une lame prélevée au FIB au stade T2 dans une zone contenant une particule de M2 et de la matrice 410L : a) vue d'ensemble, b) zoom sur le tribofilm formé sur la matrice 410L, c) zoom sur le tribofilm formé sur la particule de M2, et d) zoom sur la jonction entre la matrice 410L et la particule de M2.

Les micrographies MET de la lame au stade T2 sont présentées en Figure 6-10. Le tribofilm sur le 410L (Figure 6-10 b)) mesure à ce stade environ 160 nm. Des analyses EDS locales (taille de sonde 2 nm) ont été réalisées sur le tribofilm, aux endroits indiqués comme B1, B2, B3, C1, C2 et D1 dans la Figure 6-10. Les résultats sont reportés dans le Tableau 6-1. En plus des éléments caractéristiques du tribofilm issu du ZDDP et du MoDTC (Zn, P, S, Ca, Mo), ce film contient une forte quantité de fer et de chrome (points B2 et C2). Il semble également contenir des inclusions (point B3), dans lesquelles les teneurs de ces deux métaux sont encore plus importantes. Le taux d'oxygène est également très élevé. Il est possible que le volume du tribofilm ait pu intégrer des débris d'usure du revêtement, oxydés ou non, ce qui est cohérent avec les analyses XPS. En l'occurrence, ces débris sont probablement du 410L, au vu des teneurs non-significatives en vanadium et tungstène. Cette intégration des débris, connue pour les tribofilms de ZDDP, permet d'éviter les phénomènes d'usure du troisième corps [Martin et al., 1999]. La formation du tribofilm riche en fer a donc neutralisé l'usure du 410L et empêché son grippage.

Un tribofilm d'environ 90 nm est également présent sur la particule de M2 ((Figure 6-10 c)) avec une composition similaire à celui formé sur le 410L. Sur la Figure 6-10 d), on observe également un tribofilm similaire, situé à la jonction entre la particule de M2 et la matrice 410L. Il est donc probable qu'une porosité inter-particulaire, d'une largeur d'environ 40 nm, ait été présente à cette interface et que l'huile ait pu y pénétrer. Les cycles de chargement/déchargement, générés par les passages successifs du pion, ont pu engendrer du frottement inter-particulaire de part et d'autre de la fissure, entraînant ainsi la formation de tribofilm, comme cela a été montré par L'Hostis *et al.* [L'Hostis et al., 2017]. La fissure étant très étroite dans notre cas, le tribofilm l'a complètement refermé.

	%C	%O	%Zn	%P	%S	%Ca	%Mg	%Mo	%Fe	%Cr	%V	%W
B1	2,5	8,9	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	76,6	11,7	0,1	0,0
B2	2,3	46,2	3,5	5,4	13,4	1,5	0,8	2,6	20,0	4,2	0,1	0,0
B3	11,0	33,6	0,7	1,7	6,9	0,4	0,2	0,6	37,7	7,1	0,0	0,0
C1	0,1	5,4	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	2,6	82,8	5,0	1,4	2,4
C2	0,6	50,2	4,7	6,8	7,5	2,4	1,3	0,9	22,4	3,1	0,0	0,0
D1	5,4	58,3	1,9	3,9	2,4	4,8	1,4	0,8	18,4	2,5	0,1	0,1

Tableau 6-1 : Quantification EDS (%atomique) des zones indiquées sur les observations MET de la Figure 6-10.

La Figure 6-11 a) montre les images tirées de l'observation de la lame MET prélevée dans le revêtement au stade T3. On distingue à nouveau une particule de M2 sur la gauche et la matrice 410L sur la droite. Le tribofilm sur la matrice 410L (Figure 6-11 b) et d)) présente une épaisseur de 330 - 350 nm, plus élevée qu'à T2. La Figure 6-11 b) montre une zone où le 410L semble avoir été endommagé. En effet, on y voit un enchevêtrement de 410L et de tribofilm, proche de l'interface, probablement dû à la création d'un bourrelet, observé notamment en Figure 5-12 b) et Figure 5-13 c). L'endommagement du 410L a conduit à la formation, sur sa périphérie, d'un tribofilm riche en fer et chrome (Tableau 6-2). Par-dessus cet enchevêtrement, un tribofilm de composition différente est présent. L'analyse EDS montre qu'il est beaucoup plus pauvre en fer, mais plus riche en zinc, molybdène et soufre. Sur la Figure 6-11 d), montrant le tribofilm sur une zone de 410L visuellement non-endommagée, les mêmes variations de composition sont observées avec d'abord une couche riche en fer d'une centaine de nanomètres et, par-dessus, une couche pauvre en fer et riche en zinc, molybdène et soufre. Les images MET dans cette dernière couche montrent le MoS₂ sous forme de feuillets (observé en « lattice imaging »). Dans la partie haute du tribofilm, qui est en contact avec le pion lors du frottement, ces feuillets sont alignés parallèlement à la surface (Figure 6-11 e)). La distance inter-feuillets est mesurée par transformée de Fourier de l'image à 6,12Å, ce qui est cohérent avec la littérature [Komaba et al., 2018]. Au cœur de ce tribofilm (Figure 6-11 f)), les feuillets de MoS₂ sont désorientés. C'est donc bien le frottement qui permet d'orienter les feuillets de MoS₂, comme l'ont montré Donnet *et al.* [Donnet et al., 1996]. Parfois, les couches contenant les feuillets de MoS₂ peuvent être recouvertes d'un autre tribofilm très riche en carbone et dépourvu de MoS₂. Ce dernier est également présent sur la particule de M2. En effet, il apparaît avoir remplacé le tribofilm riche en fer détecté au stade T2, car la présence de fer et de chrome est désormais très faible. De plus, il ne mesure plus que 30 nm d'épaisseur. La raison de cette modification du tribofilm sur le M2 n'a pas pu être interprétée.

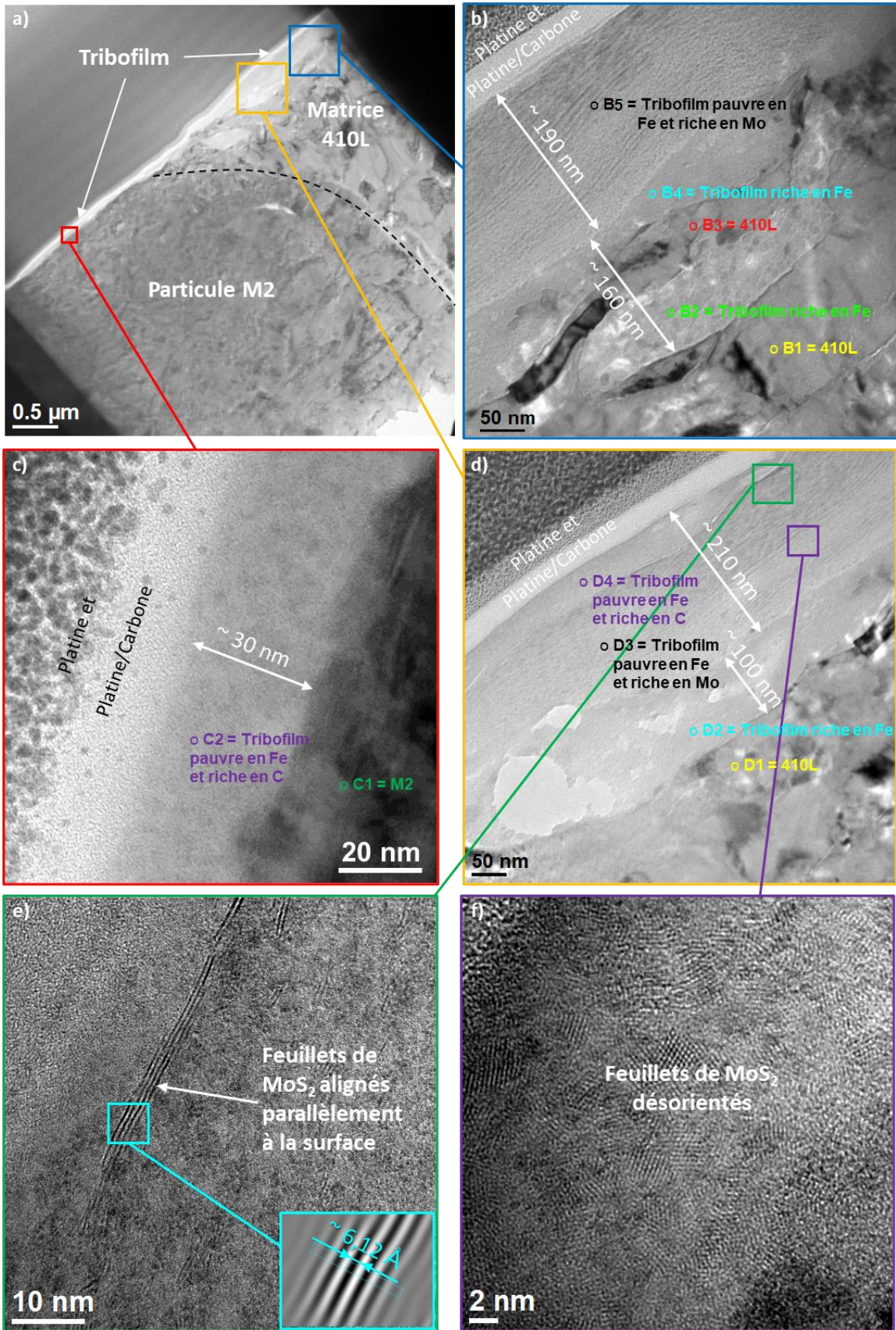


Figure 6-11 : Observations MET en coupe sur une lame prélevée au FIB au stade final T3 dans une zone contenant une particule de M2 et de la matrice 410L : a) vue d'ensemble, b) zoom sur le tribofilm formé sur la matrice 410L dans une zone où elle a été endommagée, c) zoom sur le tribofilm formé sur la particule de M2, d) zoom sur une autre zone où le tribofilm s'est formé sur la matrice 410L, e) zoom sur la zone supérieure du tribofilm formé sur le 410L, et f) zoom sur la zone à cœur du tribofilm formé sur le 410L.

	%C	%O	%Zn	%P	%S	%Ca	%Mg	%Mo	%Fe	%Cr	%V	%W
B1	0,8	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	85,0	11,1	0,1	0,0
B2	2,1	17,9	9,9	3,0	5,7	3,4	1,4	0,7	52,3	3,5	0,2	0,0
B3	0,0	5,6	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	84,0	9,9	0,1	0,0
B4	0,0	15,2	2,8	1,9	0,9	1,3	0,4	0,1	67,1	10,2	0,1	0,0
B5	1,9	24,6	23,9	5,8	9,0	9,8	3,8	8,3	11,5	1,4	0,2	0,0
D1	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	83,2	10,4	0,1	0,0
D2	0,4	32,2	8,2	5,1	2,2	5,5	2,6	0,6	36,0	7,2	0,1	0,0
D3	1,9	29,1	16,2	6,9	7,4	15,2	6,6	4,3	10,5	1,4	0,2	0,2
D4	34,7	23,5	8,8	4,3	2,7	12,5	5,6	2,0	5,2	0,7	0,0	0,0
C1	2,6	3,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	3,0	80,9	6,1	1,3	2,6
C2	15,5	27,9	6,5	6,5	3,9	17,1	11,0	6,6	4,3	0,4	0,1	0,1

Tableau 6-2 : Quantification EDS (%atomique) des zones indiquées sur les observations MET de la Figure 6-11.

La réduction du coefficient de frottement, entre les stades T2 et T3, semble donc avoir pour cause :

- la formation d'un nouveau tribofilm (pauvre en fer, riche en zinc, molybdène et soufre), par-dessus le tribofilm (riche en fer) qui avait permis de neutraliser l'usure du 410L. Ce nouveau tribofilm contient des feuillets de lubrifiants solides MoS₂ ;
- l'alignement des feuillets de MoS₂ en surface, grâce au frottement. Une fois alignés, les feuillets, étant liés par de faibles forces de Van der Waals, glissent les uns sur les autres lors du passage du pion, ce qui permet de réduire considérablement le frottement [Donnet et al., 1996] ;
- le remplacement de l'épais tribofilm riche en fer, formé à T2 sur les particules de M2, par un tribofilm plus fin, riche en carbone ;
- la disparition de la topographie avec protubérances, en raison de la croissance du tribofilm sur le 410L.

Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes à l'origine de la chute du coefficient de frottement, il sera nécessaire de réaliser une lame MET sur le pion à T2 et T3, car l'analyse XPS montre une forte augmentation du MoS₂ dans le tribofilm du pion entre ces deux stades. Il sera aussi pertinent de réaliser d'autres lames, sur le pion et la plaque revêtue, au tout début et pendant la chute du coefficient de frottement. Elles permettront sûrement de mieux comprendre l'élément déclencheur de la chute, ainsi que les phénomènes à l'œuvre pendant cette phase. L'étude de plusieurs lames à chacun des stades, permettra également d'analyser une zone plus représentative statistiquement.

6.2.3 La résistance électrique du tribofilm

La résistance électrique du contact a été évaluée tout au long d'essais tribologiques dédiés, réalisés à différentes vitesses de frottement (0,1 et 0,3 m.s⁻¹). Cet essai va nous permettre de suivre en temps réel la formation des différentes couches de tribofilm observées au MET, dans l'hypothèse où la variation de leur composition chimique va générer des différences de conductibilité électrique. Ces essais n'ont pas pu être réalisés sur le tribomètre décrit en 2.4.1 et utilisé pour l'ensemble des autres essais de la thèse, car il ne possédait pas les systèmes de mesures adaptés. Ils ont donc été réalisés au CETIM Senlis, sur un banc tribologique similaire et avec des conditions de frottement identiques. Le fonctionnement de la mesure de résistance électrique du contact est expliqué en partie 2.4.7.

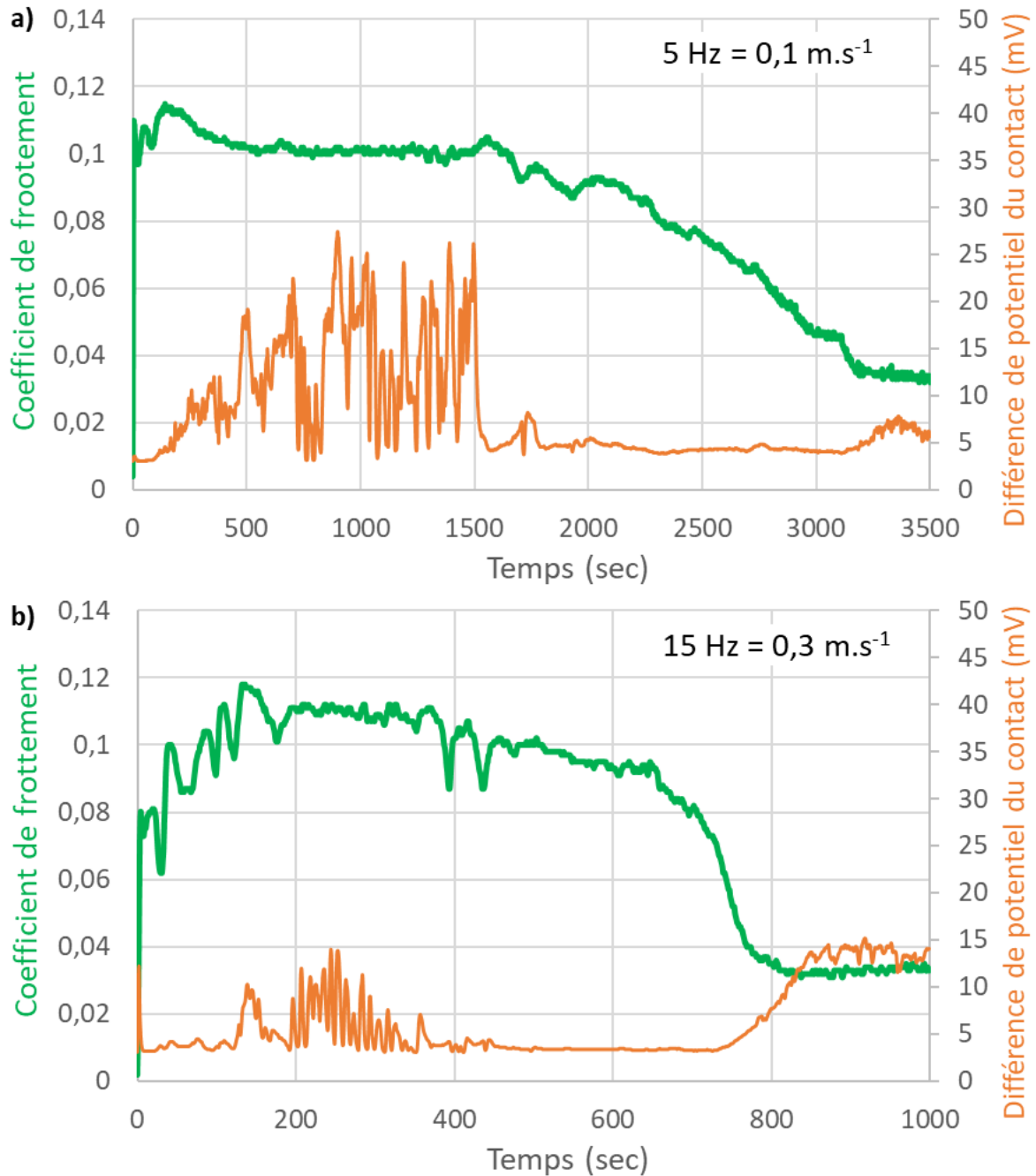


Figure 6-12 : Evolution temporelle du coefficient de frottement et de la différence de potentiel électrique du contact plaque-pion durant deux essais tribologiques à $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, à différentes vitesses : a) $0,1$ et b) $0,3 \text{ m.s}^{-1}$.

Les courbes de frottement obtenues sur ce nouveau banc, à $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ (Figure 6-12 a)) et $0,3 \text{ m.s}^{-1}$ (Figure 6-12 b)), sont respectivement comparables aux courbes 24 et 20 de la Figure 6-4. Même si le coefficient de frottement est plus bruité sur ce nouveau système, les étapes caractéristiques de la formation du tribofilm ont pu être retrouvées. La différence de potentiel entre la plaque et le pion est caractérisée par d'amples fluctuations pendant le plateau du coefficient de frottement. Celles-ci sont plus importantes à $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ qu'à $0,3 \text{ m.s}^{-1}$. Ces fluctuations sont dues à la modification continue de la surface du 410L à ce moment de l'essai, faisant évoluer la nature et la surface du contact, et donc la résistance de contact. Vers la fin du plateau, la résistance se stabilise, car le pion frotte désormais sur un tribofilm relativement stable et conducteur. Cette stabilisation correspond probablement au moment où l'usure du 410L a été neutralisée. La valeur de la différence de potentiel montre que le tribofilm riche en fer est conducteur. Durant la chute du coefficient de frottement, la résistance du contact n'évolue pas. Finalement, lorsque

le coefficient de frottement aborde sa stabilisation finale, on observe une augmentation de la résistance du contact. Elle devient respectivement environ deux et quatre fois plus importante pour les vitesses de 0,1 et 0,3 m.s⁻¹. Nous pensons que cette augmentation est due à la formation du tribofilm riche en carbone, détectée précédemment par observation MET. Une autre hypothèse, moins probable, pour expliquer l'augmentation de résistance finale, est que le lissage de la texture engendré par la croissance du tribofilm sur le 410L ait permis la création d'un film d'huile plus épais, et que le contact est désormais situé dans le début du régime hydrodynamique. Les différences de potentiel mesurées étant des moyennes de chaque course, il n'est pas possible de connaître l'évolution de résistance entre les points morts et la mi-course, ce qui aurait permis de confirmer ou non cette hypothèse.

Pour aller plus loin, de nouvelles mesures de résistance électrique pourront affiner la compréhension des phénomènes et leur répétabilité. Il sera par exemple pertinent de faire un essai à une vitesse intermédiaire de 0,2 m.s⁻¹. Il sera aussi intéressant de faire varier la vitesse de frottement, une fois que la stabilisation finale est atteinte et que la résistance a augmenté, car cela permettra sûrement de savoir si cette augmentation est due au tribofilm riche en carbone, ou à la modification de la lubrification vers le régime hydrodynamique. En effet, si cette dernière hypothèse est la bonne, nous devrions observer une variation de la résistance avec la vitesse de frottement, car ce paramètre influe sur l'épaisseur de film d'huile, mais pas sur la conductibilité du tribofilm.

6.3 Les propriétés du tribofilm après stabilisation finale

Cette dernière partie de chapitre présente d'abord des mesures de nano-indentation sur le tribofilm. Par la suite, nous nous intéressons à la durabilité du tribofilm, par des essais tribologiques en conditions plus sévères et pour des temps plus longs.

6.3.1 Les propriétés mécaniques du tribofilm

Comme en partie 4.2.1, des cartographies de dureté et de topographie ont été réalisées sur une même surface grâce à un nano-indenteur. La zone analysée contient quatre particules de M2 (Figure 6-13), bien visibles sur la cartographie de dureté mais beaucoup moins au niveau topographique. La dureté moyenne des particules de M2 est de 8,3 GPa, ce qui est bien inférieur aux 12,3 GPa mesurés avant essai. Ceci s'explique par la présence du tribofilm riche en carbone, d'environ 30 nm d'épaisseur. Sur les particules de M2, la charge de 500 µN a créé des empreintes d'une profondeur d'environ 75 nm, ce qui est supérieur à l'épaisseur du tribofilm. La valeur de nano-dureté mesurée est donc une combinaison de celles de la particule et du tribofilm. En revanche, sur la matrice 410L, le tribofilm a une épaisseur supérieure à 300 nm, les indentations ayant une profondeur d'environ 140 nm, le substrat a probablement peu influencé la valeur mesurée. La dureté moyenne de 4,9 GPa, cohérente avec les mesures faites par Bec *et al.* sur un tribofilm formé par les additifs ZDDP et MoDTC [Bec et al., 2004], est bien celle du tribofilm. Le tribofilm étant en réalité formé par des couches de composition différentes, la dureté mesurée est probablement une moyenne des différents films.

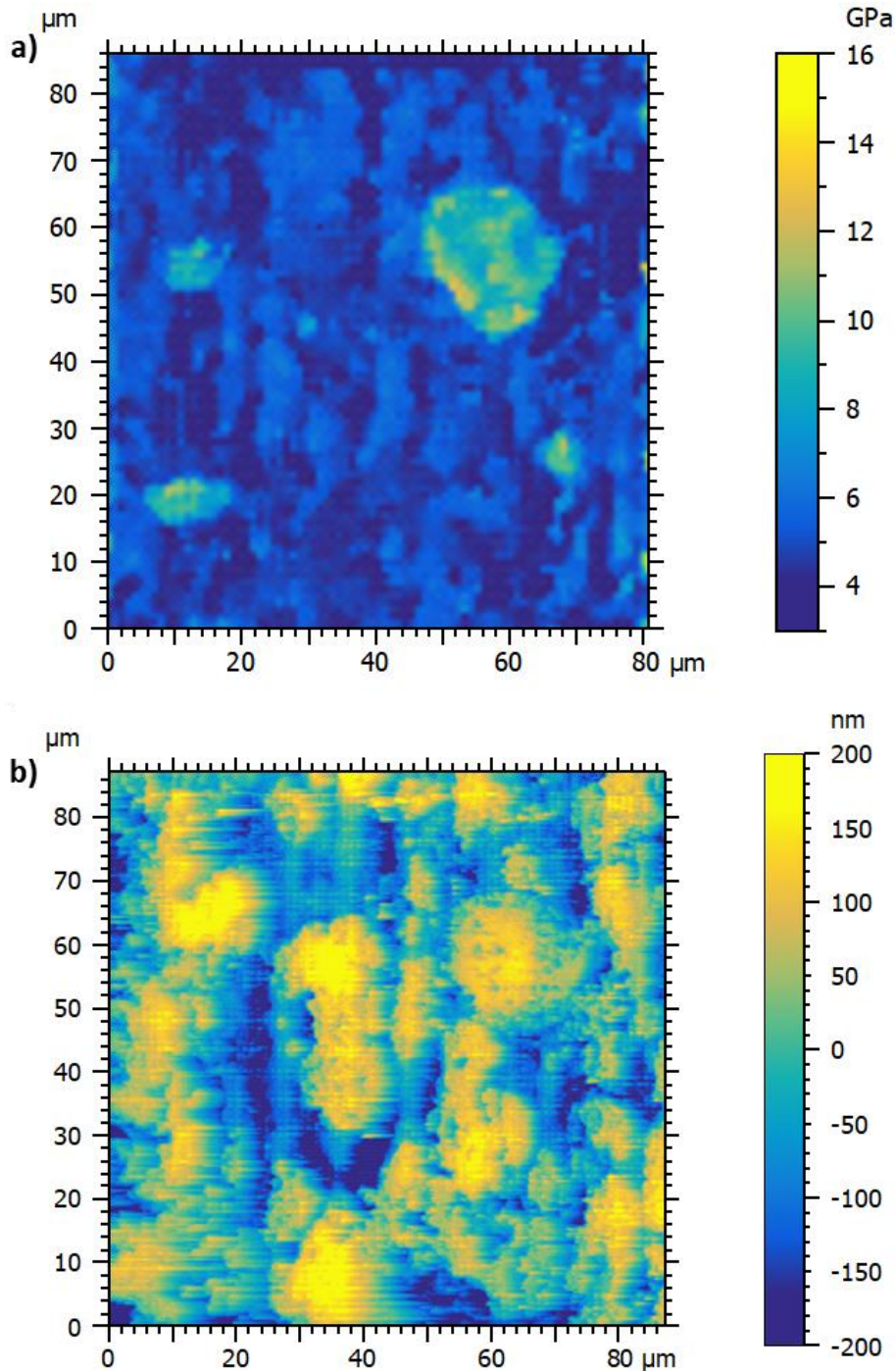


Figure 6-13 : a) Cartographie de nano-dureté du tribofilm formé après stabilisation finale sur le revêtement composite 410L+20M2 poli au SiC1200, avec des indentations tous les 1 μm dans les directions X et Y, et une charge d'indentation de 500 μN . b) Cartographie topographique réalisée en utilisant le nano-indenteur comme un AFM sur la même zone.

Les vues 3D (Figure 6-14 c) et d)), faites à partir des cartographies colocalisées, permettent bien de confirmer que la topographie n'a plus de lien avec la dureté. En effet, les particules de M2 se retrouvent légèrement en deçà de certaines zones du tribofilm formé sur le 410L. Ceci est bien confirmé par les profils de topographie et de dureté réalisés sur une même ligne, contenant deux particules de M2. Sur ce profil, on observe entre les deux particules un pic topographique du tribofilm environ 100 nm plus haut que les particules de M2. Son relief est probablement aléatoirement formé par les passages successifs du pion.

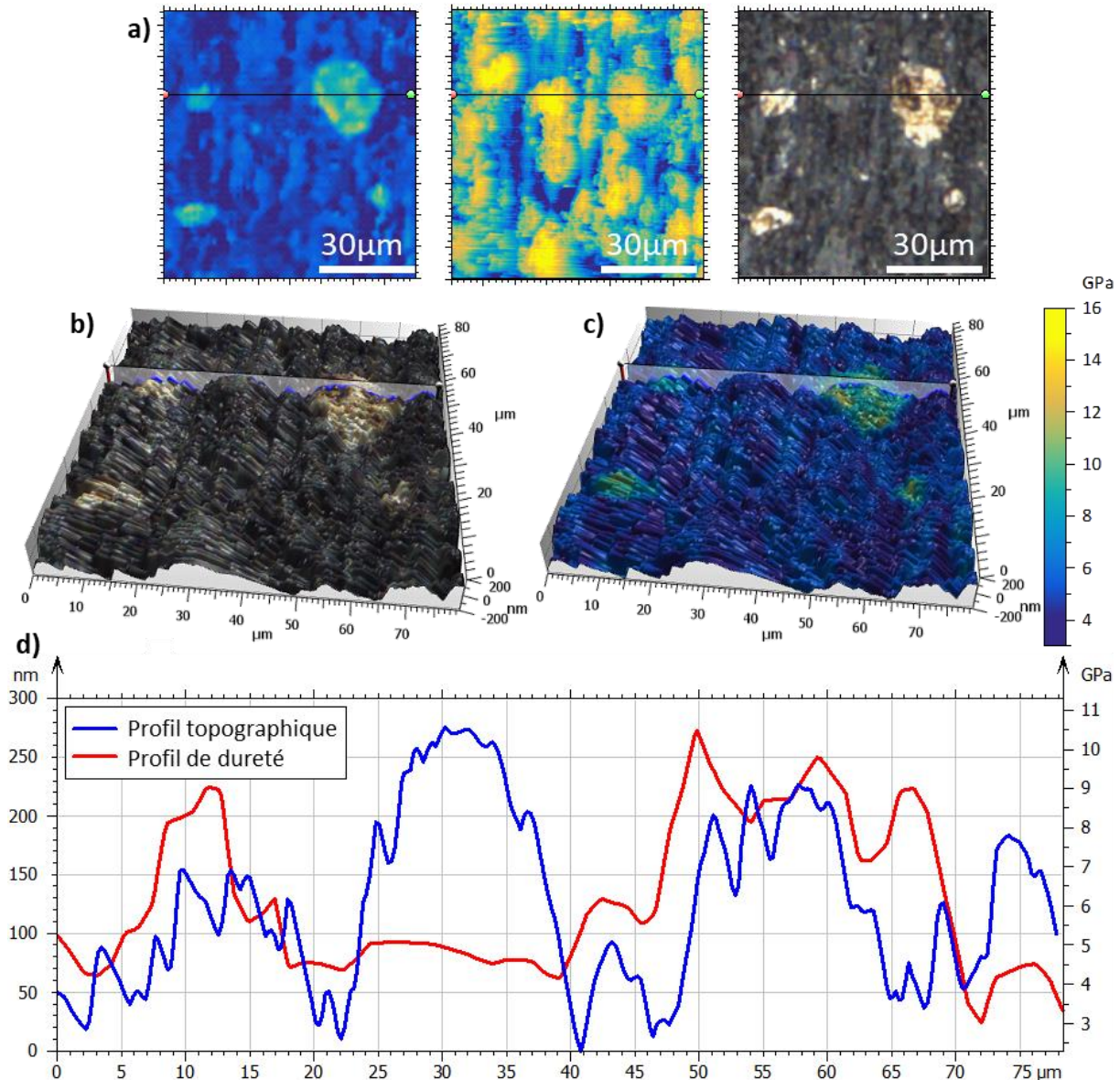


Figure 6-14 : a) Colocalisation de la cartographie de dureté, de la cartographie topographique et de l'image optique, avec l'identification de la zone de mesure de profil. Vues 3D de la topographie de la surface analysée, avec l'identification de la zone de mesure de profil, et en couleur : b) l'image obtenue en microscopie optique, et c) l'échelle de dureté. d) Profil topographique et de dureté sur une même zone contenant deux particules de M2.

6.3.2 La durabilité du tribofilm et de ses exceptionnelles propriétés tribologiques

Tous les essais présentés jusqu'ici ont été interrompus peu après la chute de coefficient de frottement. Il convient donc de vérifier la stabilité de ce dernier sur un temps long, ainsi que la résistance à l'usure qu'il procure, et donc que ce qui est appelé « stabilisation finale » l'est bel et bien. Pour ce faire, un essai tribologique à 100 °C et 0,1 m.s⁻¹ a été effectué pendant 900 minutes. Les résultats sont présentés Figure 6-15 a) et comparés à l'essai de référence de 16 minutes (Figure 5-16 a)) et à l'essai 24 de la Figure 6-4 de 65 minutes. Comme pour ce dernier, la chute de coefficient de frottement a eu lieu au bout de 50 minutes environ. Ensuite, le coefficient de frottement est resté stable à une valeur d'environ 0,04 jusqu'à la fin de l'essai. Ceci permet donc de confirmer qu'il s'agit bien d'une stabilisation finale et que le tribofilm n'évolue plus ensuite. L'essai s'effectuant sous des conditions de frottement beaucoup plus sévères, les sollicitations pendant ces 900 minutes sont probablement supérieures à celles cumulées durant la durée de vie d'un moteur.

La Figure 6-15 b) montre qu'il n'y a aucune différence entre les usures créées après 16 minutes et après 900 minutes. Celles-ci, en réalité dues à la déformation plastique du revêtement, sont estimées à environ $0,2 \mu\text{m}$. Le tribofilm apporte donc au revêtement une protection durable contre l'usure. Dans des conditions de frottement stabilisées, on peut donc s'attendre à une usure nulle du système segment-piston-cylindre tout au long de la durée de vie du moteur à combustion interne. En effet, le tribofilm va protéger les portions du cylindre exposées au frottement en régime mixte/limite, proche des points morts haut et bas, alors que dans la partie centrale du cylindre le régime hydrodynamique impose un film d'huile continu, qui empêche toute usure.

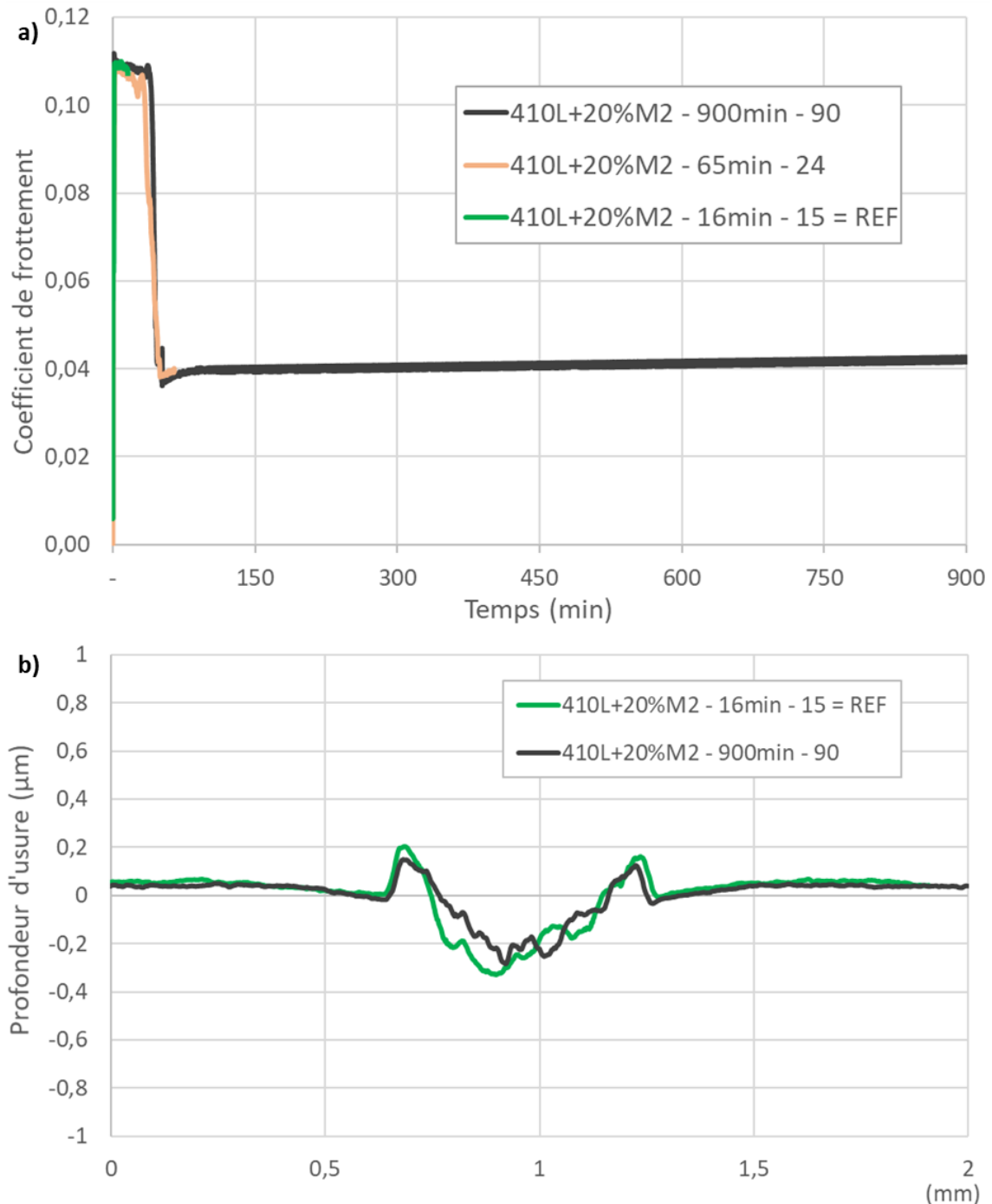


Figure 6-15 : Essais tribologiques à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et 5 Hz ($0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) sur le revêtement 410L+20%M2 avec différentes durées d'essai : 16 minutes (essai de référence présenté en Figure 5-16 a)), 65 minutes (essai présenté en Figure 6-4), et 900 minutes. a) Coefficient de frottement en fonction du temps, b) Profils d'usure moyens suite aux essais.

Différents aléas peuvent survenir durant l'utilisation du moteur. Le plus fréquent se produit lors du démarrage du moteur après un arrêt prolongé. En effet, dans cette phase de quelques minutes, l'huile du moteur est à température ambiante et va progressivement chauffer grâce à l'énergie dissipée par la combustion. Pour étudier cet aléa, l'essai présenté en partie 5.2.1.3 où un frottement à 20 °C est effectué sur le tribofilm préalablement formé à 100 °C, est réutilisé. Les résultats sont présentés en Figure 6-16 et comparés à ceux obtenus sur une surface neuve, avec deux répétitions par essai. Aucun phénomène de *running-in* n'est observé en début d'essai, car la surface est déjà stabilisée. Le coefficient de frottement est plus faible que sur la surface neuve, même s'il a tendance à augmenter légèrement tout au long de l'essai. Les deux essais réalisés sur le tribofilm final sont très reproductibles. Cependant, malgré cette efficacité légèrement réduite, la phase de démarrage du moteur n'est absolument pas problématique pour le tribofilm formé à chaud.

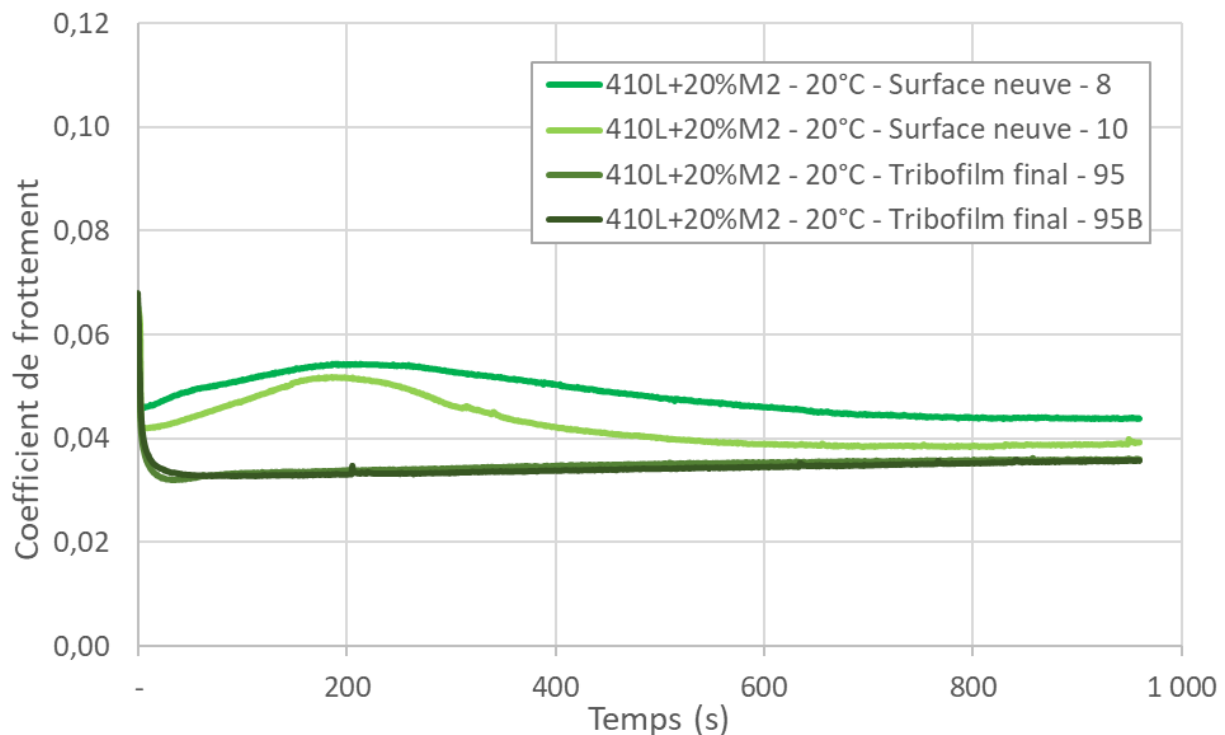


Figure 6-16 : Essais tribologiques dans l'huile à 20 °C, à 5 Hz ($0,1 \text{ m.s}^{-1}$) pendant 16 minutes sur le revêtement 410L+20%M2 avec un tribofilm préalablement formé à chaud, et sans.

Un autre aléa possible, généralement plus lourd de conséquences, est la mauvaise lubrification du contact, ou son absence totale. Ceci peut se produire si le niveau d'huile n'est pas respecté, ou si l'huile et le filtre à huile n'ont pas été renouvelés depuis longtemps, ce qui peut par exemple entraîner le bouchage d'une ou plusieurs pissettes d'huile servant à la lubrification des cylindres. Lorsque ce genre de problème survient, il est fréquent qu'une pièce du moteur gripe, entraînant généralement la dégradation en cascade de nombreuses autres pièces.

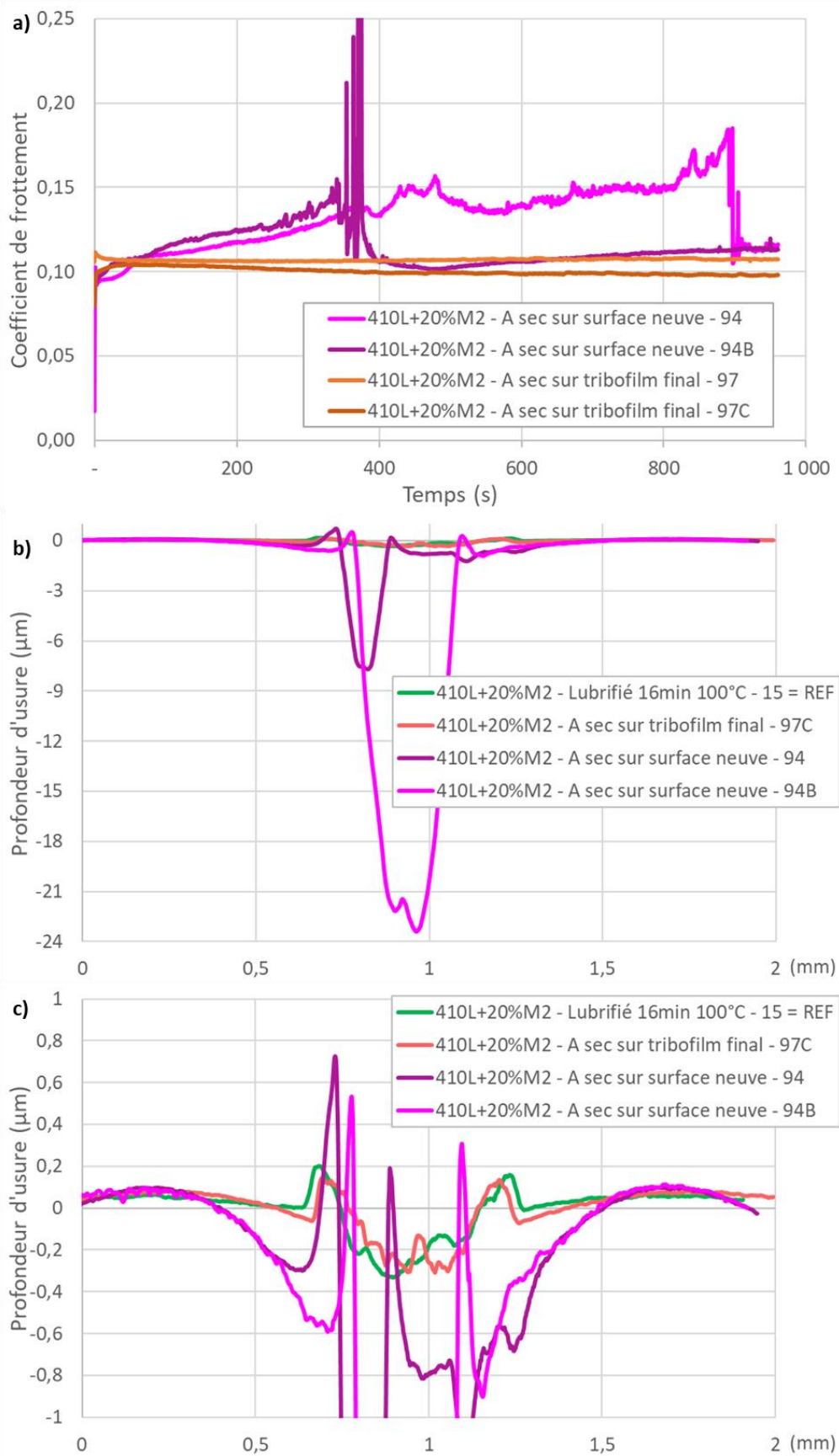


Figure 6-17 : Essais tribologiques à sec, à 20 °C, 5 Hz (0,1 m.s⁻¹) et pendant 16 minutes sur le revêtement 410L+20%M2 avec et sans tribofilm. a) Coefficient de frottement en fonction du temps, b) profils d'usure moyens.

Pour évaluer le comportement tribologique dans ce cas de figure, des essais de frottement à sec ont été effectués à 20 °C. Comme précédemment, ces essais sont réalisés sur une surface neuve et sur une surface déjà pourvue d'un tribofilm formé à 100 °C. L'échantillon dans ce cas a été refroidi et nettoyé à l'éther de pétrole pour éliminer toute présence d'huile. La première étape de l'essai tribologique de référence est effectuée pendant 16 minutes et les résultats, répétés deux fois sur chaque type de surface, sont présentés en Figure 6-17 a). Le frottement à sec sur la surface neuve génère un frottement instable, avec ponctuellement des hausses et des baisses du coefficient de frottement, qui laissent penser que de l'adhésion a lieu. Les deux essais effectués ne sont pas vraiment répétables. De leur côté, les essais sur la surface déjà pourvue du tribofilm final montrent des résultats aux antipodes. Le coefficient de frottement est très stable tout au long de l'essai, à une valeur d'environ 0,10. Les deux essais sont très répétables. En termes d'endommagement (Figure 6-17 b)), le frottement à sec sur la surface neuve a généré de fortes usures, dont la profondeur est, respectivement, de 8 et 23 μm pour chaque essai. Cette usure est due à de l'adhésion entre le pion et le revêtement, en raison de l'absence de lubrification et d'additif anti-usure et extrême pression, comme le ZDDP. Si l'on réduit l'échelle de profondeur d'usure (Figure 6-17 c)), on observe que le frottement à sec sur le tribofilm n'a pas généré d'usure additionnelle. En effet, la déformation plastique, observée après la formation du tribofilm à chaud dans la phase préalable, n'a pas évolué après les 16 minutes de frottement à sec supplémentaires. On peut donc conclure qu'un approvisionnement réduit d'huile, ou même son absence, n'entraînera pas de grippage, ni d'usure, dans les zones du cylindre où le tribofilm s'est formé. Cependant, on peut s'attendre à une surconsommation de carburant, en raison du coefficient de frottement plus élevé. De plus, il est possible qu'en absence d'huile l'usure et le grippage aient lieu dans la zone centrale du cylindre, dépourvue de tribofilm en raison du régime hydrodynamique habituel.

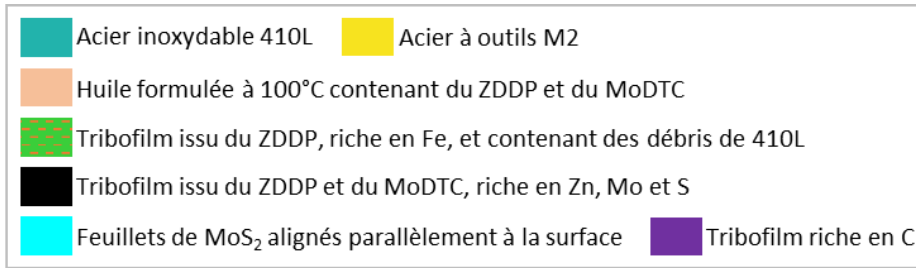
6.4 Synthèse, conclusions et mécanisme de formation

Ce chapitre a étudié plus en détails le tribofilm se formant à chaud sur les revêtements composites. Il a permis de mieux comprendre les facteurs influant sur sa cinétique de création et de proposer un modèle empirique permettant de la prédire. Puis, l'évolution du tribofilm sur le revêtement 410L+20%M2 aux différents stades caractéristiques de sa formation a été étudiée, permettant de présenter le mécanisme de formation en Figure 6-18. Finalement, les propriétés remarquables du tribofilm final et sa durabilité ont été abordées. En synthèse, les points suivants sont à retenir.

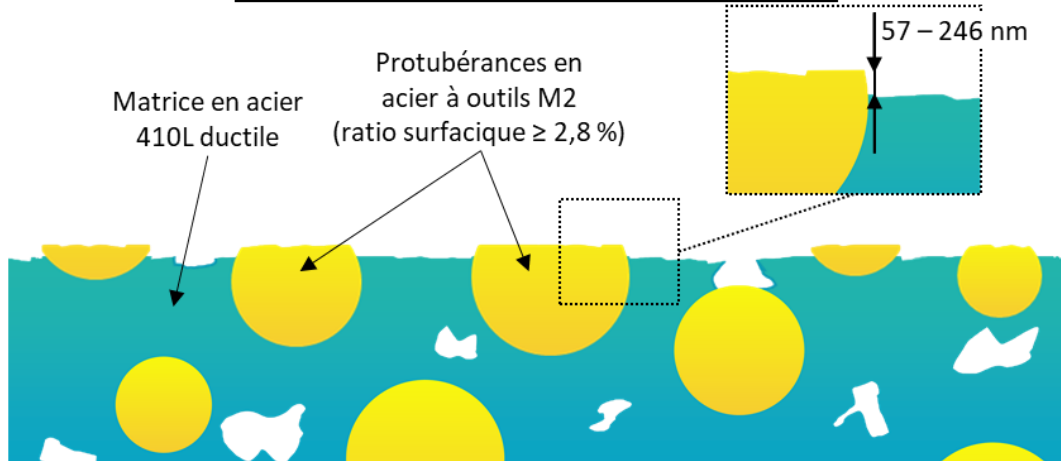
- La cinétique de formation du tribofilm est grandement influencée par la topographie de surface des revêtements composites. Les facteurs les plus importants sont le taux surfacique de protubérances et la moyenne de leur hauteur maximale. Un modèle linéaire empirique, relativement précis et prédictif, a pu être proposé pour décrire le temps nécessaire avant la stabilisation finale dans des conditions expérimentales bien précises. De plus, la vitesse de frottement augmente la cinétique de formation, alors que la charge appliquée la ralentit.
- Pour permettre la formation du tribofilm épais, la topographie à T0 doit présenter les caractéristiques suivantes : Les protubérances doivent avoir une moyenne de hauteur maximale comprise entre 57 et 246 nm et leur taux surfacique doit être supérieur à 2,8%. Il est possible que des conditions en dehors de ces bornes puissent permettre la création du tribofilm, mais elles n'ont pas été validées dans cette thèse.
- Sur cette topographie, l'évolution de la formation du tribofilm aux stades T1, T2 et T3 (Figure 6-5), est résumée en Figure 6-18 et détaillée dans les points suivants.
 - o Stade T1 : un tribofilm riche en fer et contenant des débris d'usure se forme rapidement sur les protubérances. Il est lisse et a une épaisseur d'environ 90 nm. Le frottement s'effectue donc désormais principalement sur ce tribofilm. Le coefficient de frottement

est d'environ 0,11. Le pion frotte également sur la matrice 410L, grâce à l'enfoncement élastique des particules de M2, et entraîne sa dégradation sous forme de bourrelets. Ces zones endommagées sont des sites de réactions privilégiés pour l'additif ZDDP [Stachowiak & Batchelor, 2014]. Des îlots de tribofilm se forment ainsi sur la matrice, ce qui permet de neutraliser son usure. Les passages répétés du contre-échantillon déplacent le tribofilm formé sur le revêtement ou le transfèrent directement depuis le pion, créant une accumulation dans certaines zones, comme les porosités et contre le relief des protubérances.

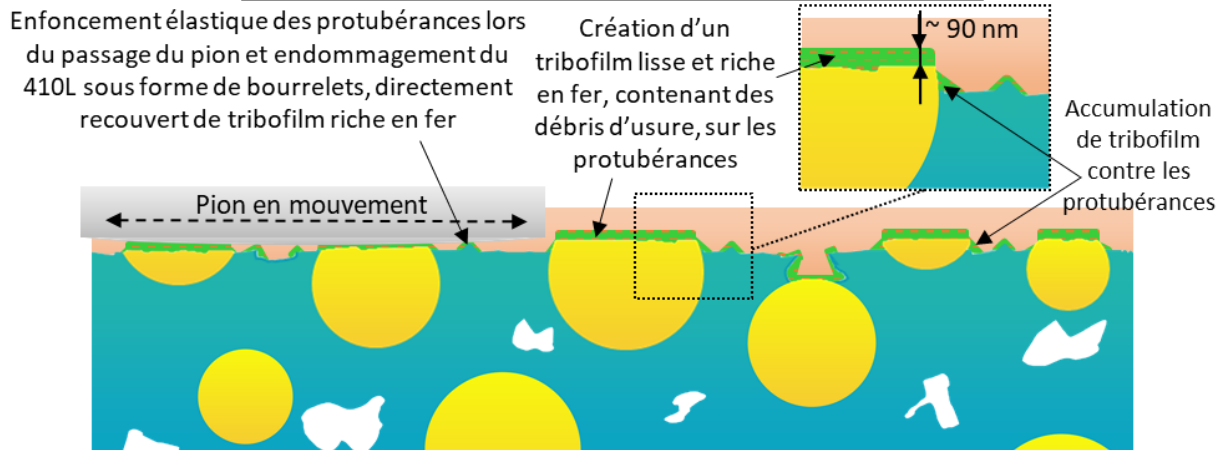
- Stade T2 : le coefficient de frottement est toujours sur le plateau à une valeur d'environ 0,11, ce qui signifie que le pion frotte toujours sur un tribofilm issu du ZDDP. Ce film est composé d'un réseau d'anions de phosphate PO_4^{3-} riche en cations métalliques, et notamment du Fe^{3+} en forte quantité. Il a capturé les débris d'usure, ce qui a permis d'éviter l'usure du troisième corps [Martin et al., 1999]. Le tribofilm sur les particules dures n'a pas évolué, alors que celui formé sur la matrice 410L a connu une forte croissance, grâce au frottement du pion et à l'enfoncement élastique des protubérances. La croissance rapide de ce tribofilm épais sur le 410L est permise par un équilibre complexe. Les protubérances doivent être suffisamment en relief et nombreuses pour supporter la charge et éviter que le frottement ne détruise le tribofilm, plus qu'il ne le construise. La compétition entre ces deux phénomènes est décrite dans la littérature [Aktary et al., 2002]. Ce mécanisme explique bien pourquoi l'augmentation du taux et de la hauteur maximale des protubérances favorisent la cinétique du tribofilm, comme proposé par le modèle en Figure 6-2. C'est aussi pour cette raison que l'augmentation de la charge normale ralentit la cinétique de formation du tribofilm, en raison d'une destruction de tribofilm trop importante. Toutefois des protubérances trop proéminentes empêchent le frottement du pion sur le 410L et, en conséquence, la formation du tribofilm épais, comme c'est le cas du rodage P14. Ensuite, le MoDTC se met en action, de nouvelles réactions tribochimiques se produisent et le coefficient de frottement chute [Morina & Neville, 2007].
- Stade T3 : le coefficient de frottement se stabilise définitivement entre 0,03 à 0,04, en fonction des conditions de frottement. A ce stade, le tribofilm sur les protubérances s'est aminci à environ 30 nm et a changé de nature, étant maintenant riche en carbone. Sur la matrice 410L, une nouvelle couche s'est formée sur le tribofilm riche en fer. Elle est riche en Zn, Mo et S et contient des feuillets de MoS_2 , alignés parallèlement à la surface dans la zone en contact avec le pion. La présence de ces feuillets et leur alignement est très probablement responsable de la réduction du coefficient de frottement observée. Un autre tribofilm riche en carbone est parfois présent par-dessus ces feuillets alignés. L'altitude du tribofilm final est, par endroits, plus élevée d'environ 100 nm que les protubérances. La charge appliquée par le pion se répartit donc entre les particules dures et le tribofilm épais formé sur la matrice 410L, car ce dernier a une faible dureté de 4,9 GPa, et subit donc de fortes déformations lors du passage du pion.
- Une fois le stade T3 atteint, le coefficient de frottement ne change plus, même lors d'un frottement prolongé. Aucune usure additionnelle ne se produit non plus, même lors du frottement dans une huile froide, ou en absence de lubrification. Les propriétés exceptionnelles du tribofilm sont donc durablement garanties, malgré les possibles aléas.



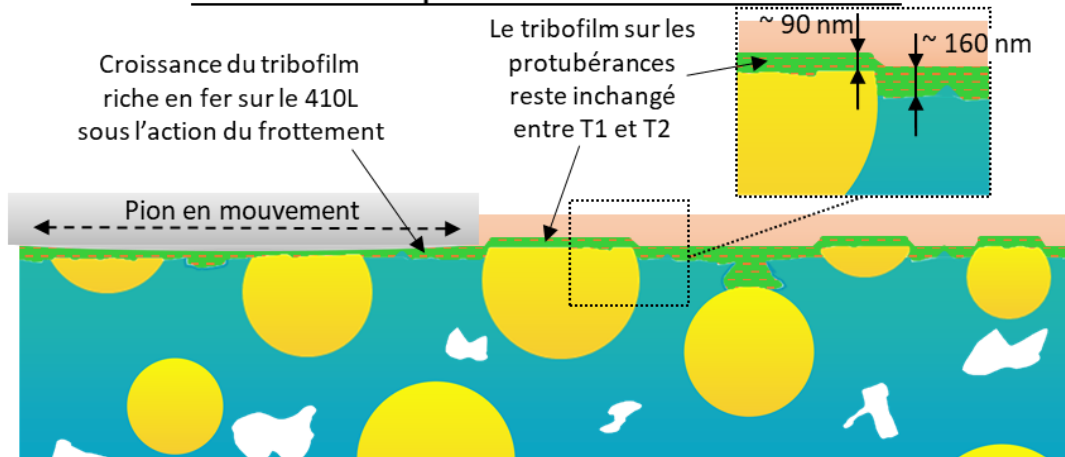
Stade T0 = Etat initial après finition de surface



Stade T1 = Début du plateau de coefficient de frottement



Stade T2 = Fin du plateau de coefficient de frottement



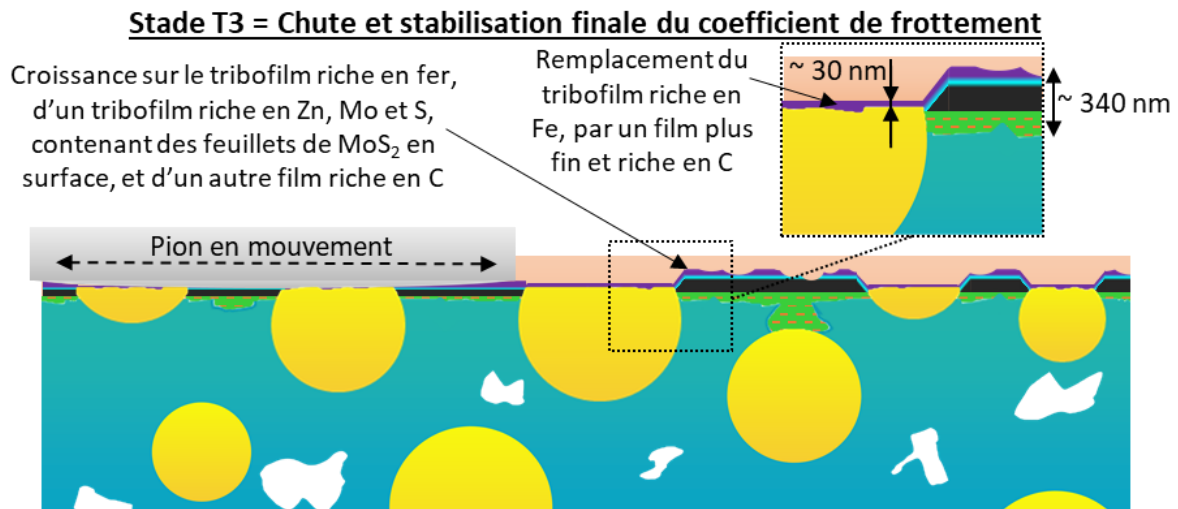


Figure 6-18 : Représentation schématique du mécanisme de formation du tribofilms sur le revêtement 410L+20%M2 aux différents stades clef de sa création T0, T1, T2 et T3 (Figure 6-5).

Les analyses réalisées, et les mécanismes qui ont pu en être dégagés, montrent tout le potentiel de la synergie entre une texture avec protubérances et les tribofilms issus des additifs ZDDP et MoDTC lors du frottement en régime mixte/limite. Le procédé *cold spray* permet de créer facilement des revêtements permettant d'obtenir les textures recherchées. Ce procédé nécessite l'utilisation d'une matrice ductile, qui avait été anticipée comme le point faible du dépôt. Ce n'est finalement pas le cas, puisqu'elle est protégée par l'épais tribofilms. La synergie entre texture et tribofilms rend possible la création d'un système où le frottement est extrêmement faible, et où l'usure est quasiment impossible. L'objectif industriel de cette thèse est donc atteint !

Le prochain chapitre s'intéresse à l'application industrielle de cette solution, autant d'un point de vue de son industrialisation à grande échelle, que du gain sur l'émission de CO₂ qu'elle peut permettre aux véhicules automobiles. Des perspectives de thèse, largement étayées par des résultats, sont aussi présentées dans ce prochain chapitre. Elles concernent l'intérêt des textures avec protubérances pour la réduction du frottement en régime hydrodynamique, ainsi que l'étude de nouveaux revêtements composites.

Chapitre 7 Perspectives étayées et application industrielle

Sommaire

Chapitre 7 Perspectives étayées et application industrielle.....	239
7.1 Les perspectives étayées	240
7.1.1 L'étude du comportement tribologique en régime hydrodynamique des surfaces avec protubérances	240
7.1.2 L'ajout de molybdène dans le revêtement composite 410L+20%M2.....	242
7.1.3 Les revêtements composites avec renforts céramiques.....	249
7.2 L'application industrielle	255
7.2.1 L'industrialisation du procédé à grande échelle.....	255
7.2.2 L'estimation du bénéfice sur les émissions de CO ₂	259

Cette thèse n'est qu'une étape dans le développement du revêtement, et de la finition de surface, permettant de réduire au maximum le frottement des pistons dans les cylindres, et les émissions de CO₂ associées. Différentes voies d'exploration scientifiques, comme l'étude du frottement hydrodynamique et la réalisation de nouveaux revêtements composites, ont ainsi commencé à être explorées. Les résultats obtenus à ce jour seront donc présentés dans ce chapitre.

Ce chapitre a aussi pour objectif de présenter les intérêts et les enjeux de l'application industrielle du procédé *cold spray* chez Renault. L'industrialisation à grande échelle pour produire des blocs-moteur y est donc abordée, pour en évaluer l'impact économique (investissement machines et coût à la pièce) et l'impact sur les lignes de production actuelles. Enfin, le gain permis par les revêtements *cold spray* composites sera traduit en bénéfice sur les émissions de CO₂.

7.1 Les perspectives étayées

Deux voies d'études complémentaires ont été étayées dans ce dernier chapitre. La première est l'étude du comportement tribologique en régime hydrodynamique des surfaces avec protubérances. Ce régime, atteint lorsque le piston a une vitesse suffisante, représente en effet la majeure partie des pertes par frottement, comme expliqué en partie 1.1.3.3. La deuxième voie concerne l'utilisation de nouveaux revêtements, contenant du molybdène pur utilisé comme modificateur de frottement, ou utilisant des renforts céramiques à la place des particules dures en acier. Le comportement tribologique de ces nouveaux revêtements est exposé dans cette partie.

7.1.1 L'étude du comportement tribologique en régime hydrodynamique des surfaces avec protubérances

Les topographies de surface avec protubérances ont démontré leur intérêt en régime mixte/limite, grâce à leur synergie avec les additifs des huiles. Cependant, il apparaît intéressant d'aborder succinctement leur comportement tribologique en régime hydrodynamique. Les meilleures textures permettant de réduire le frottement hydrodynamique sont les « macro-dimples », qui sont d'autant plus efficaces que la fraction surfacique de trous est grande (voir partie 1.3.2.). La raison est expliquée par Zimmer *et al.* et synthétisée en Figure 1-39 c) [Zimmer et al., 2021]. Les auteurs expliquent que, lors du passage du contre-échantillon sur un trou, le film d'huile devient plus épais, entraînant une réduction de la force de cisaillement de l'huile d'après l'équation de Newton (Figure 1-30). Donc, plus la fraction surfacique de trous est grande, plus il y a de zones où le film d'huile est épais, et plus le frottement hydrodynamique est faible. Les auteurs ont mesuré une diminution du coefficient de frottement de 35% en régime hydrodynamique, avec une fraction surfacique de trous de 60% comparée à une surface plane. Ils ont en revanche noté une augmentation de 51% du coefficient de frottement en régime mixte/limite.

Dans le cas d'une texture avec protubérances, on peut considérer que toutes les parties non-protubérantes sont des trous. Comme le montre la Figure 7-1, la force de cisaillement de l'huile est donc forte sur les protubérances, mais faible en dehors. Pour le revêtement 410L+20%M2 poli au SiC1200, un taux de protubérances de 7,5% a été mesuré en partie 4.1.1.2. Il y a donc 92,5% de trous, selon notre acception précédente du terme, sur cette texture. Des bénéfices encore plus grands que ceux obtenus par Zimmer *et al.* peuvent donc être attendus. De plus, le risque d'augmentation du coefficient de frottement en régime mixte/limite identifié dans la littérature a été levé dans cette thèse grâce à la création du tribofilm.

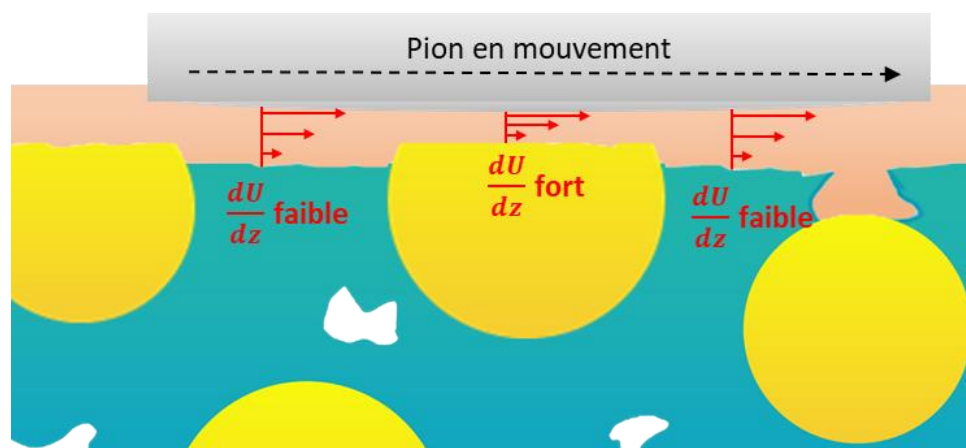
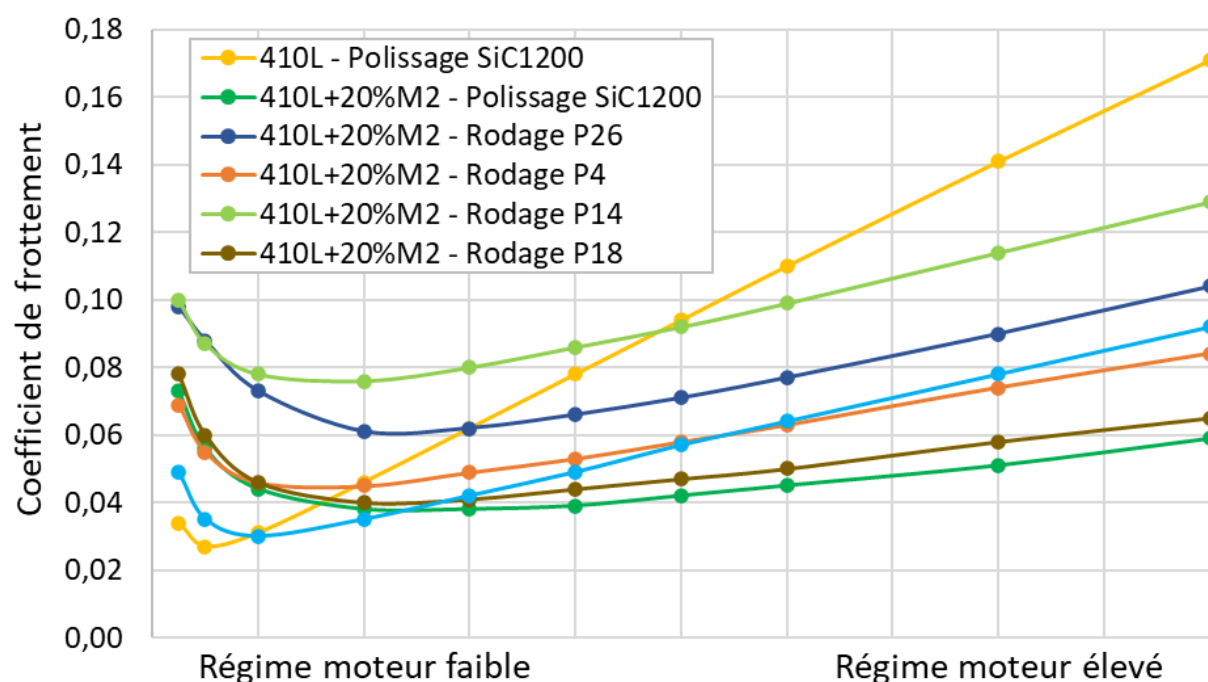


Figure 7-1 : Schéma explicatif du gain en régime hydrodynamique apporté par une texture avec protubérances, grâce à la réduction de la force de cisaillement de l'huile en dehors des protubérances.

Pour quantifier le bénéfice des textures avec protubérances en régime hydrodynamique, des simulations numériques ont été réalisées par Eduardo Tomanik de l'Université de Sao Paulo. La simulation est faite en deux temps. Tout d'abord, un modèle déterministe, développé à l'Université de Sao Paulo et nommé SURFLUB, est appliqué aux cartographies WLI au grossissement x5,5, présentées dans le Chapitre 4. La cartographie est découpée en plusieurs parties, sur lesquelles le frottement d'un contre-échantillon est simulé pour différentes épaisseurs de films d'huile. Les résultats de ces simulations permettent de connaître, à chaque endroit, la pression hydrodynamique et la pression générée par les aspérités. Il est important de noter que, lors d'une simulation avec un film d'huile d'épaisseur faible, donc en régime mixte/limite, la réaction des additifs de l'huile formant un tribofilm n'est pas prise en compte. La différence de dureté des matériaux du composite n'est pas non plus considérée. Ensuite, ces résultats sont utilisés dans le logiciel VLT (Virtual Tribo Lab), également développé à l'Université de Sao Paulo, pour simuler le fonctionnement du moteur à différents régimes et calculer l'évolution du coefficient de frottement global. La non-prise en compte de la formation de tribofilm affecte principalement les résultats à bas régime moteur, où le régime mixte/limite est prépondérant. Tomanik *et al.* [Tomanik et al., 2021] ont notamment utilisé ces deux simulations pour comparer le comportement tribologique d'une fonte avec rodage plateau, et celui d'un revêtement LDS avec rodage miroir. Les méthodes y sont explicitées. La même méthodologie a été appliquée pour évaluer le comportement en régime hydrodynamique des revêtements 410L et 410L+20%M2 avec la finition au polissage SiC1200, et avec les différents rodages pour le composite. Les résultats sont présentés en Figure 7-2. Ici, la valeur du régime moteur n'est volontairement pas présentée, car elle dépend de plusieurs paramètres moteur qui n'ont pas été pris en compte. Cependant, la gauche du graphique représente les bas régimes moteur, où le frottement mixte/limite est majoritaire ; la droite du graphique représente les hauts régimes moteur, où le frottement est principalement hydrodynamique.



la force nécessaire à son cisaillement est donc élevée. En comparaison, le 410L+20%M2 poli au SiC1200 présente un frottement plus élevé à bas régime, puisque la simulation ne prend pas en compte la formation du tribofilm en régime mixte/limite. Lors de l'augmentation du régime, le coefficient de frottement ne s'accroît que légèrement.

Les différents rodages, dont les caractéristiques topographiques sont rapportées dans le Tableau 4-6, montrent des comportements différents. A bas régime, les rodages P26 et P14, dont les moyennes des hauteurs maximales de protubérances sont les plus fortes, montrent des frottements relativement élevés, les valeurs de la simulation étant fortement surestimées dans ce régime. Tous les rodages montrent une diminution importante du coefficient de frottement lors de l'augmentation du régime. Quand on compare les différents rodages, plus les protubérances sont hautes et nombreuses, plus le coefficient reste élevé, d'où la faible réduction de frottement observée sur le rodage P14. Puis, lorsque le régime s'accroît encore, le coefficient de frottement augmente progressivement de manière linéaire. La pente de cette augmentation est relativement similaire pour tous les revêtements avec protubérances et elle est bien inférieure à celle du revêtement 410L. De légères variations sont néanmoins notables. Les pentes les plus faibles sont observées pour le polissage SiC1200 et le rodage P18, et les plus fortes pour les rodages P13 et P14. Il sera intéressant d'aller plus loin dans la compréhension de l'effet de la texture de surface sur la force de cisaillement de l'huile. Cet approfondissement pourra se faire en regardant le détail des simulations déterministes intermédiaires. En effet, bien que ceci n'ait pas pu se faire dans le cadre de la présente thèse en raison de contraintes de temps, l'étude des pressions des aspérités et hydrodynamiques pour ces textures permettra de toutes évidences une meilleure compréhension des résultats. L'étude de nouvelles surfaces, y compris créées numériquement, permettra de définir la texture protubérante idéale pour réduire au maximum le frottement en régime hydrodynamique.

7.1.2 L'ajout de molybdène dans le revêtement composite 410L+20%M2

Le procédé *cold spray* permet la création de revêtements composites plus complexes ajoutant, en plus des renforts durs, d'autres composantes au mélange de poudres projeté. Le revêtement 410L+20%M2, largement étudié dans les chapitres précédents, est ainsi enrichi avec des poudres de molybdène pur de différentes morphologies, pour former un composite tri-composant. L'objectif de l'ajout de molybdène est d'étudier comment il peut modifier le comportement tribologique du contact, notamment via la réaction avec les différents additifs de l'huile. La première poudre est ultra-sphérique, du fournisseur Tekna, la deuxième poudre est irrégulière, fournie par Höganäs, ainsi que la troisième poudre qui, elle, est agglomérée. Ces poudres sont présentées dans les micrographies MEB en Figure 7-3. La dureté de la poudre de molybdène sphérique a été mesurée à 275 Hv_{0,01}. Celle des poudres irrégulière et agglomérée n'a pas été évaluée. Le molybdène ayant une dureté similaire à celle du 410L, il n'a pas vocation à jouer le rôle de renfort, mais seulement de modificateur de frottement. La poudre de Mo est introduite dans le mélange à hauteur de 20%volumique et celle de M2 est conservée au même niveau, réduisant ainsi la quantité de 410L. Les mélanges, pour les poudres sphérique, irrégulière et agglomérée, sont respectivement nommés : 410L+20%M2+20%Mo-sph, 410L+20%M2+20%Mo-irr, et 410L+20%M2+20%Mo-agg.

Les trois poudres sont approvisionnées sous différentes granulométries, qui sont présentées en Figure 7-4 et dans le Tableau 7-1, granulométries qui sont comparées à celles des poudres 410L 10-32 µm et M2 10-32 µm. La poudre de molybdène sphérique a un D50 d'environ 10 µm supérieur à celui des poudres d'acier. La poudre agglomérée également, mais celle-ci est composée d'une agglomération de petites particules, qui pourront se fragmenter lors de l'impact. La poudre irrégulière a une taille médiane plus faible que les poudres d'acier, mais elle comporte également 4,8% de particules fines, inférieures à 5 µm en diamètre, ce qui pourrait nuire à la bonne coulabilité du mélange.

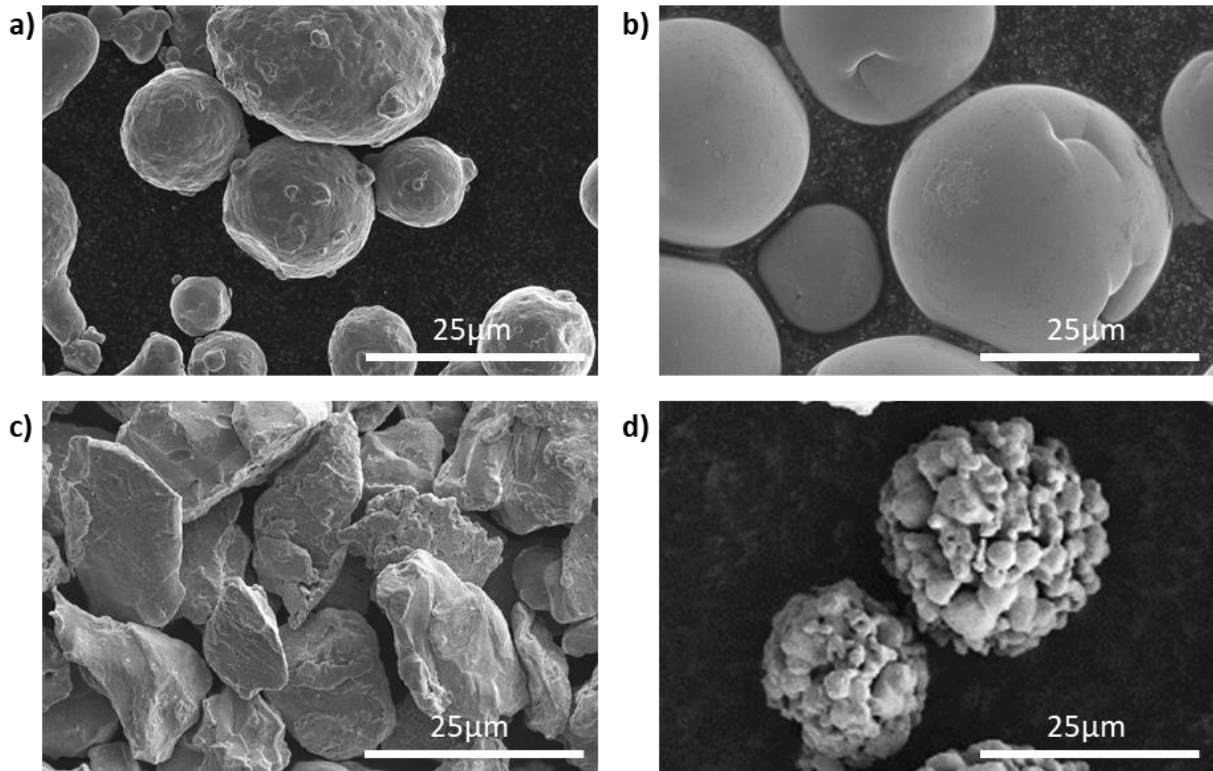


Figure 7-3 : Observations MEB en électrons secondaires au grossissement x2000 des trois poudres de molybdène, comparées à la poudre de 410L : a) 410L, b) Mo sphérique, c) Mo irrégulier, et d) Mo aggloméré.

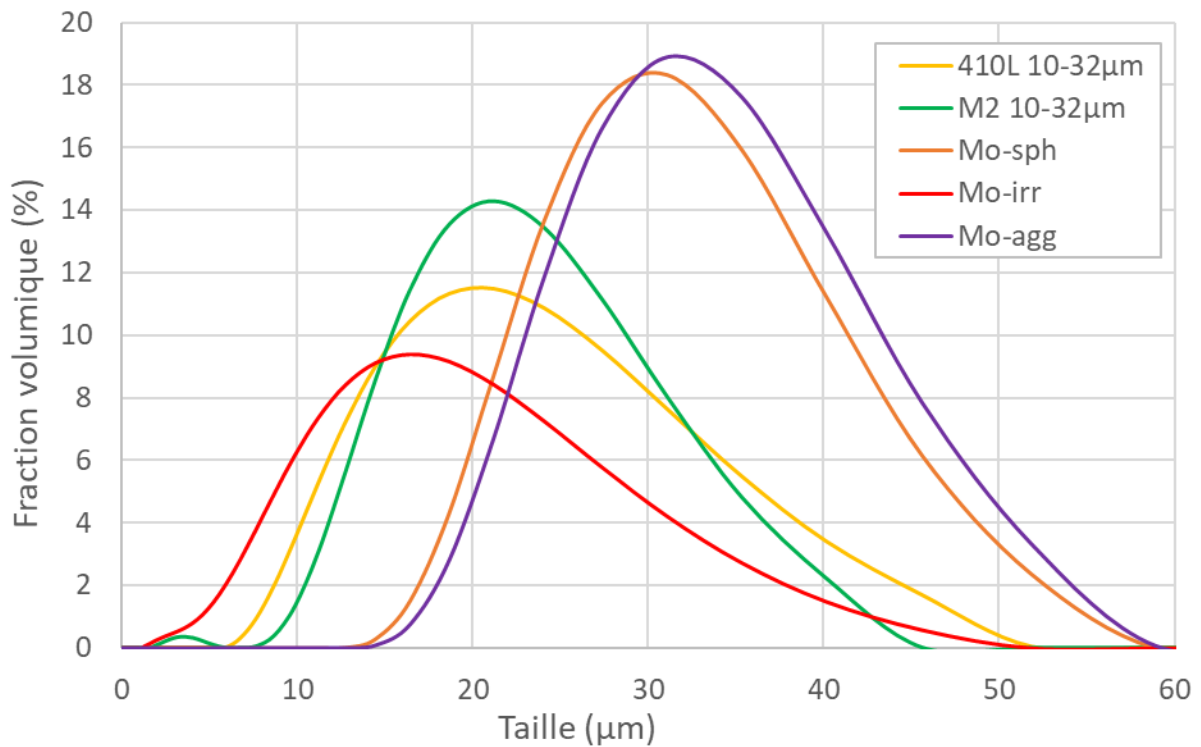


Figure 7-4 : Distributions des tailles des particules pour les trois poudres de molybdène, comparées aux poudres de 410L 10-32 µm et de M2 10-32 µm.

	D10 (premier décile)	D50 (médiane)	D90 (neuvième décile)	Taux de particules fines (<5 µm)
410L 10-32µm	12,1 µm	21,2 µm	35,8 µm	0,0 %
M2 10-32µm	13,7 µm	22,0 µm	33,7 µm	1,9 %
Mo-sph	22,4 µm	32,0 µm	44,9 µm	0,0 %
Mo-irr	7,2 µm	16,2 µm	30,4 µm	4,8 %
Mo-agg	23,9 µm	33,5 µm	46,6 µm	0,0 %

Tableau 7-1 : Caractéristiques des distributions granulométriques des différentes poudres de molybdène, comparées au 410L 10-32 µm et au M2 10-32 µm : le premier décile D10, la médiane D50, le neuvième décile D90 et le taux de particules fines (< 5 µm).

Les rendements de projection des différents mélanges contenant les poudres de molybdène sont exposés en Figure 7-5. Comparés au revêtement sans molybdène, tous les mélanges tri-composants ont des rendements inférieurs. Ceci est probablement dû à la réduction de la quantité de 410L dans le mélange et à la moins bonne capacité à se déposer du molybdène en regard de l'acier inox. Les taux de chaque composant dans le revêtement et les rendements partiels n'ont pas été mesurés, ce qui empêche d'aller plus loin dans les interprétations. Cependant, il est possible de noter que le mélange avec le molybdène sphérique a un rendement légèrement inférieur aux autres. Ceci est très probablement dû à la forte granulométrie de la poudre, comme cela avait été observé en Figure 3-30 pour la poudre de M2 15-38 µm.

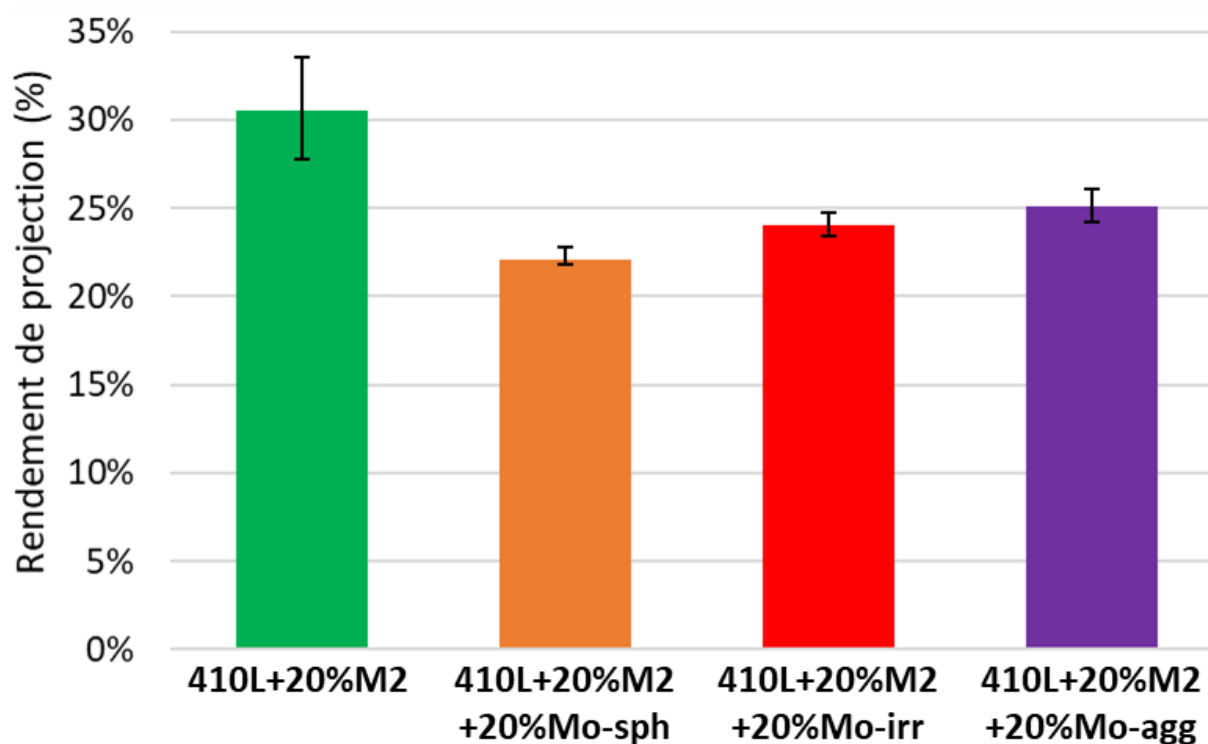


Figure 7-5 : Rendements de projection des mélanges 410L+20%M2+20%Mo pour les trois morphologies de poudre, comparé au revêtement sans molybdène.

Les revêtements ainsi produits ont été polis au papier SiC1200. Les topographies résultantes sont exposées en Figure 7-6 et sont comparées au revêtement sans molybdène.

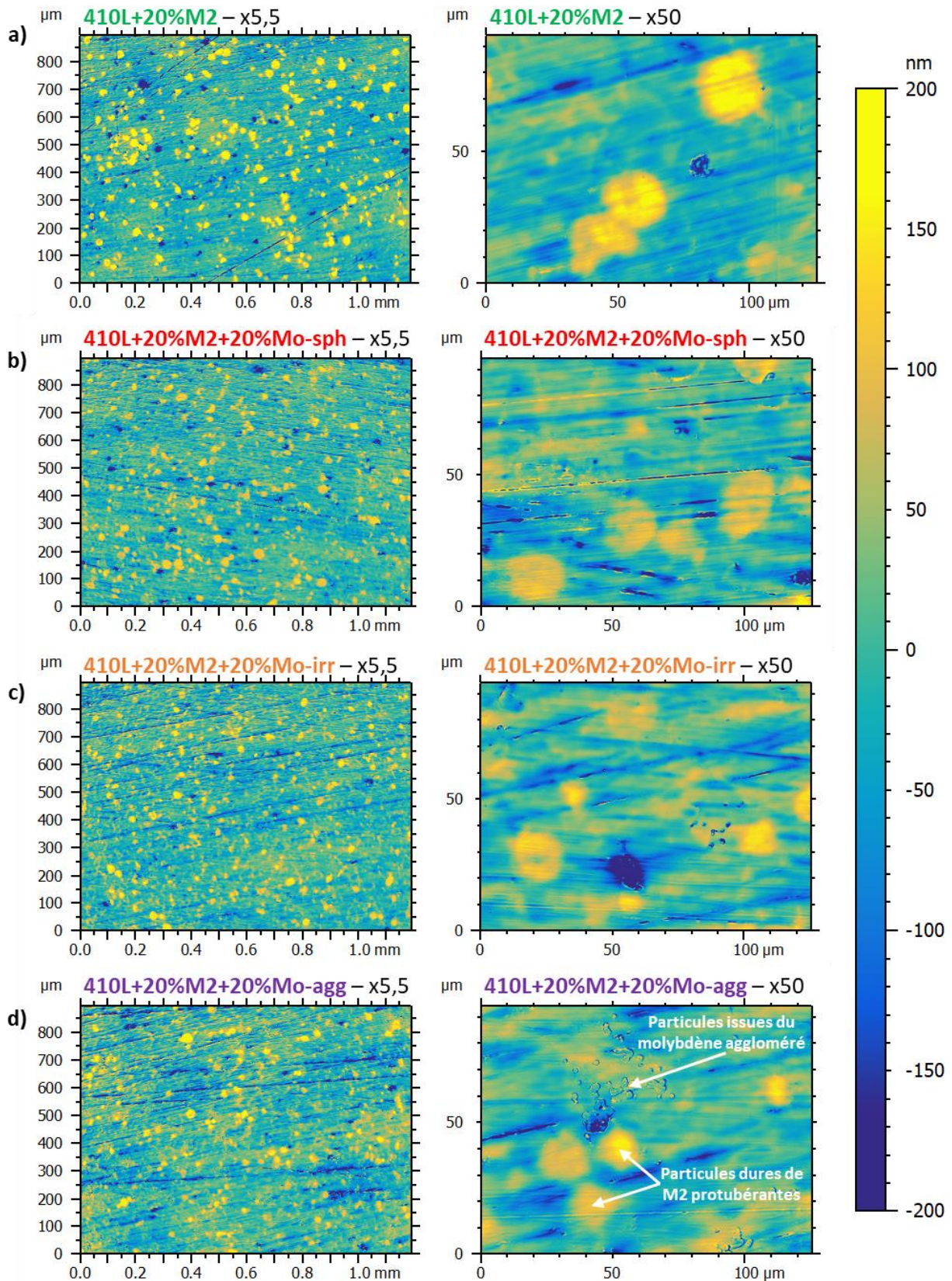


Figure 7-6 : Analyses topographiques faites par WLI avec, à gauche, le grossissement x5,5 et, à droite, le grossissement x50 des revêtements avec et sans les différentes poudres de molybdène : a) 410L+20%M2, b) 410L+20%M2+20%Mo-sph, c) 410L+20%M2+20%Mo-irr, d) 410L+20%M2+20%Mo-agg.

Les mélanges avec molybdène contiennent une proportion plus faible de protubérances et celles-ci sont moins proéminentes, en comparaison avec le revêtement sans molybdène. Pour les revêtements 410L+20%M2+20%Mo-sph, 410L+20%M2+20%Mo-irr, et 410L+20%M2+20%Mo-agg, les taux de protubérances sont respectivement de 5,2%, 5,1%, et 4,9%, et leur hauteur par rapport au plan moyen est de 98, 101 et 106 nm. Comparativement, le 410L+20%M2 présente un taux de 7,4% et une hauteur de 117 nm (Tableau 4-2). L'ajout de molybdène, quelle que soit sa morphologie, dégrade donc le rendement relatif du M2 et, en conséquence, le taux de protubérances. Le molybdène est difficilement visible sur les clichés WLI. Il peut néanmoins être observé en Figure 7-6 d) au grossissement x50, où la poudre agglomérée semble s'être fragmentée lors de l'impact. Cette fragmentation pourra être observée plus nettement au MEB en électrons rétrodiffusés. Sur ce cliché, le molybdène n'apparaît pas protubérant. Au vu des taux de protubérances de l'ensemble des textures, on peut également conclure que le molybdène n'est protubérant sous aucune de ses formes. Ceci est probablement attribuable à sa dureté proche du 410L qui ne permet pas de créer de différence de hauteur lors du polissage. La raison pour laquelle l'ajout de molybdène réduit la proéminence des renforts M2 n'est pas interprétable dans l'état actuel des connaissances et nécessiterait plus d'analyse, ainsi que la réalisation de revêtements avec des teneurs en molybdène intermédiaires.

L'effet du molybdène dans les essais tribologiques à 100 °C est présenté en Figure 7-7. Les résultats des essais à 20 °C ne sont pas présentés ici, mais le comportement des mélanges contenant du molybdène est similaire à celui du revêtement 410L+20%M2. A 100 °C, lors de la première étape de l'essai (Figure 7-7 a)), une chute très rapide du coefficient de frottement se produit, pour atteindre une valeur comprise entre 0,03 et 0,04. Le coefficient de frottement ne passe donc pas par un plateau élevé, comme dans le cas du revêtement sans molybdène. A part cette différence, tous les revêtements ont des comportements identiques en régime mixte/limite après stabilisation.

L'analyse topographique des revêtements après l'essai tribologique à 100 °C est présentée en Figure 7-8. Les mélanges contenant le molybdène irrégulier et aggloméré conduisent à une trace de frottement dont la profondeur est d'environ 400 nm. Les stries de polissage étant encore visibles dans la trace, on peut conclure qu'il s'agit d'une déformation plastique du revêtement, et non d'une usure abrasive. Les observations microstructurales des revêtements n'ayant pas été réalisées, il est difficile d'expliquer cette déformation plastique, alors que le revêtement contenant le molybdène sphérique ne s'est pas déformé. Ensuite, le tribofilm est d'une nature très différente de celui du 410L+20%M2. Quelle que soit la morphologie du molybdène, le tribofilm est uniquement formé de quelques îlots et les particules de M2 sont restées protubérantes. L'aspect discontinu du tribofilm et l'évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai ne sont pas sans rappeler les résultats obtenus avec le rodage P14, en Figure 1-38 a). Une attention particulière est donnée en Figure 7-9 au revêtement 410L+20%M2+20%Mo-sph. Cette figure présente le cliché topographique au grossissement x50 déjà présenté, ainsi que l'image optique de la même zone. On y voit distinctement une particule de molybdène ultra-sphérique, recouverte d'un épais tribofilm sombre. La proéminence de la particule recouverte est largement supérieure à celle des particules de M2, qui semblent dépourvues de tribofilm. Le molybdène est donc une zone de réaction préférentielle pour les additifs de l'huile, malgré sa non-proéminence initiale. Au vu des coefficients de frottement observés, il est probable que ce tribofilm contienne du MoS₂. La présence de molybdène métallique dans le contact permet donc la création rapide de ce matériau en feuillets grâce aux réactions tribochimiques. Des îlots de tribofilm sont également présents sur la matrice 410L. Ce comportement est très probablement généralisable aux autres morphologies de molybdène.

Comme nous l'avons conclu pour le 410L+20%M2 avec rodage P14, il est possible que le tribofilm épars soit un peu moins robuste dans le temps, puisque la protection de la matrice 410L n'est pas assurée par l'épais tribofilm dans ce cas.

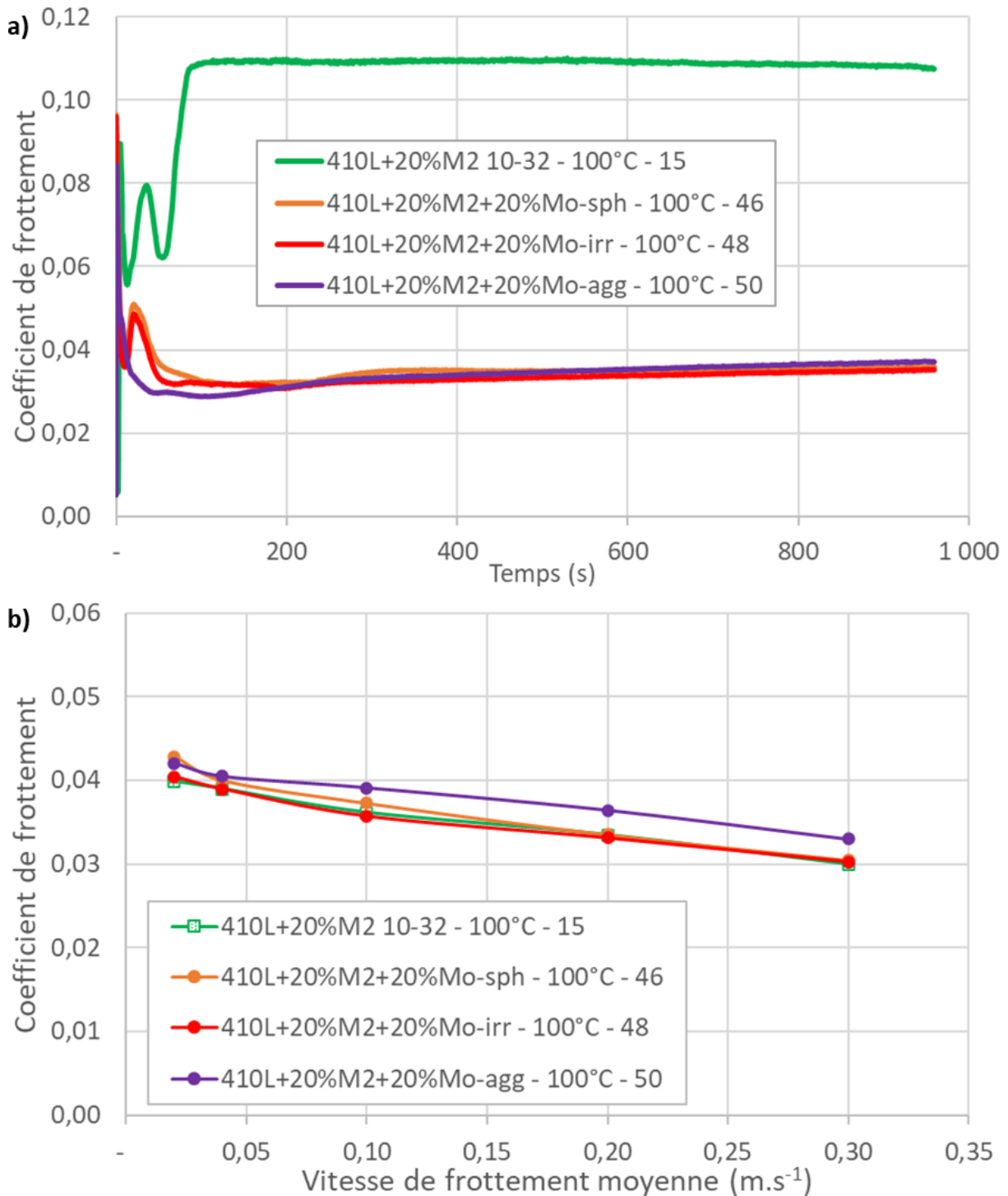


Figure 7-7 : Evolution du coefficient de frottement des différents revêtements avec et sans molybdène, dans une huile à 100 °C : a) en fonction du temps dans la première étape de l'essai, b) en fonction de la vitesse de frottement dans la deuxième étape de l'essai.

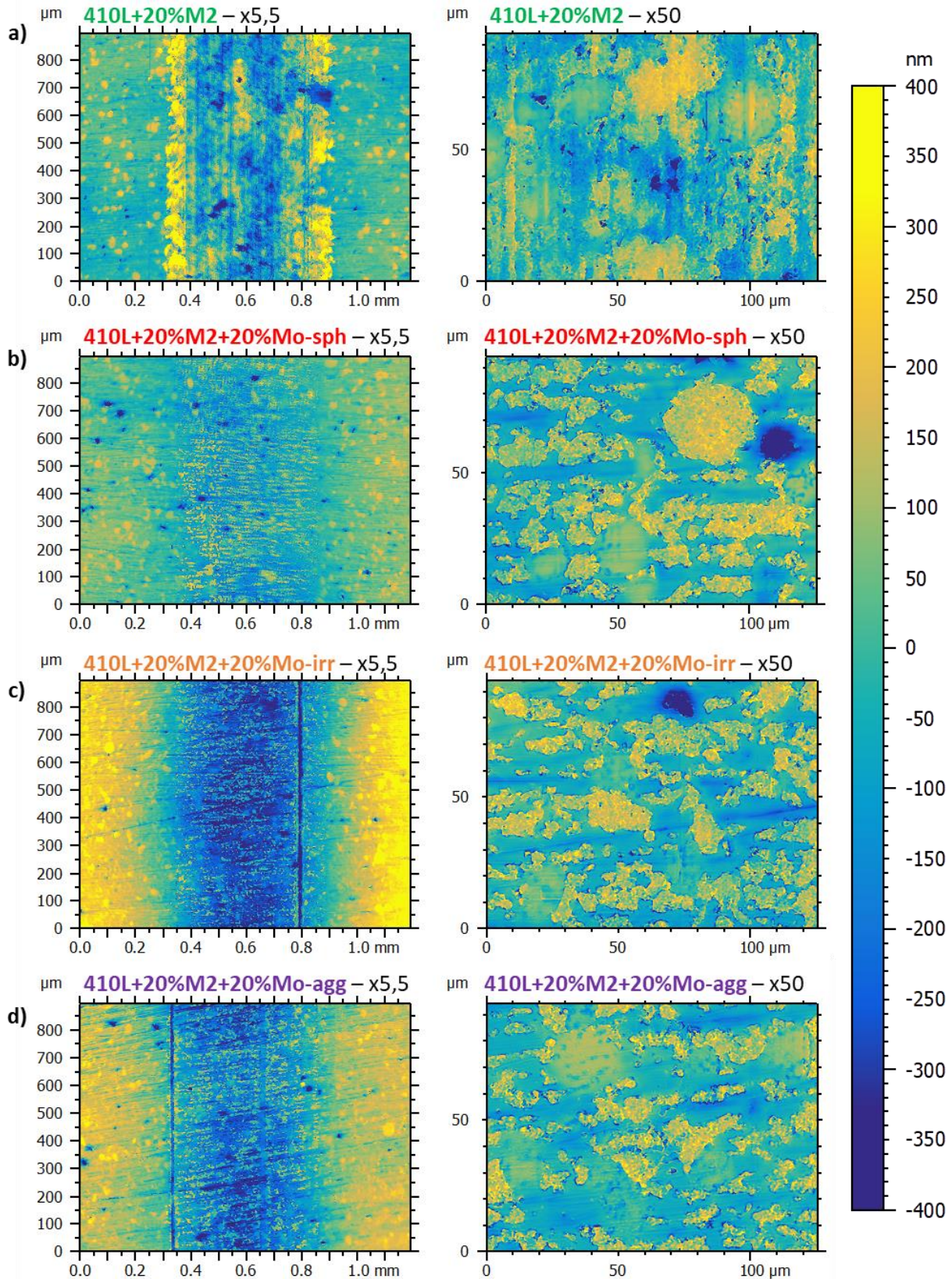


Figure 7-8 : Analyse topographique par WLI au centre de la trace d'usure, aux grossissements $x5,5$ et $x50$, des différents revêtements avec et sans molybdène, après l'essai à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$:

- a) 410L+20%M2, b) 410L+20%M2+20%Mo-sph, c) 410L+20%M2+20%Mo-irr, d) 410L+20%M2+20%Mo-agg.

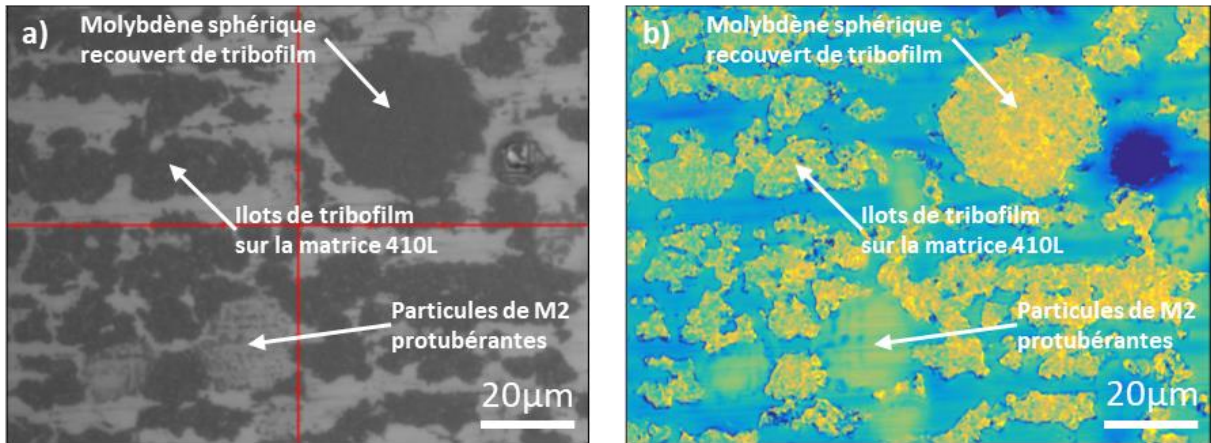


Figure 7-9 : Observations du revêtement 410L+20%M2+20%Mo-sph faites par WLI au grossissement x50, au centre de la zone frottante après l'essai à 100 °C: a) image optique et b) analyse topographique.

7.1.3 Les revêtements composites avec renforts céramiques

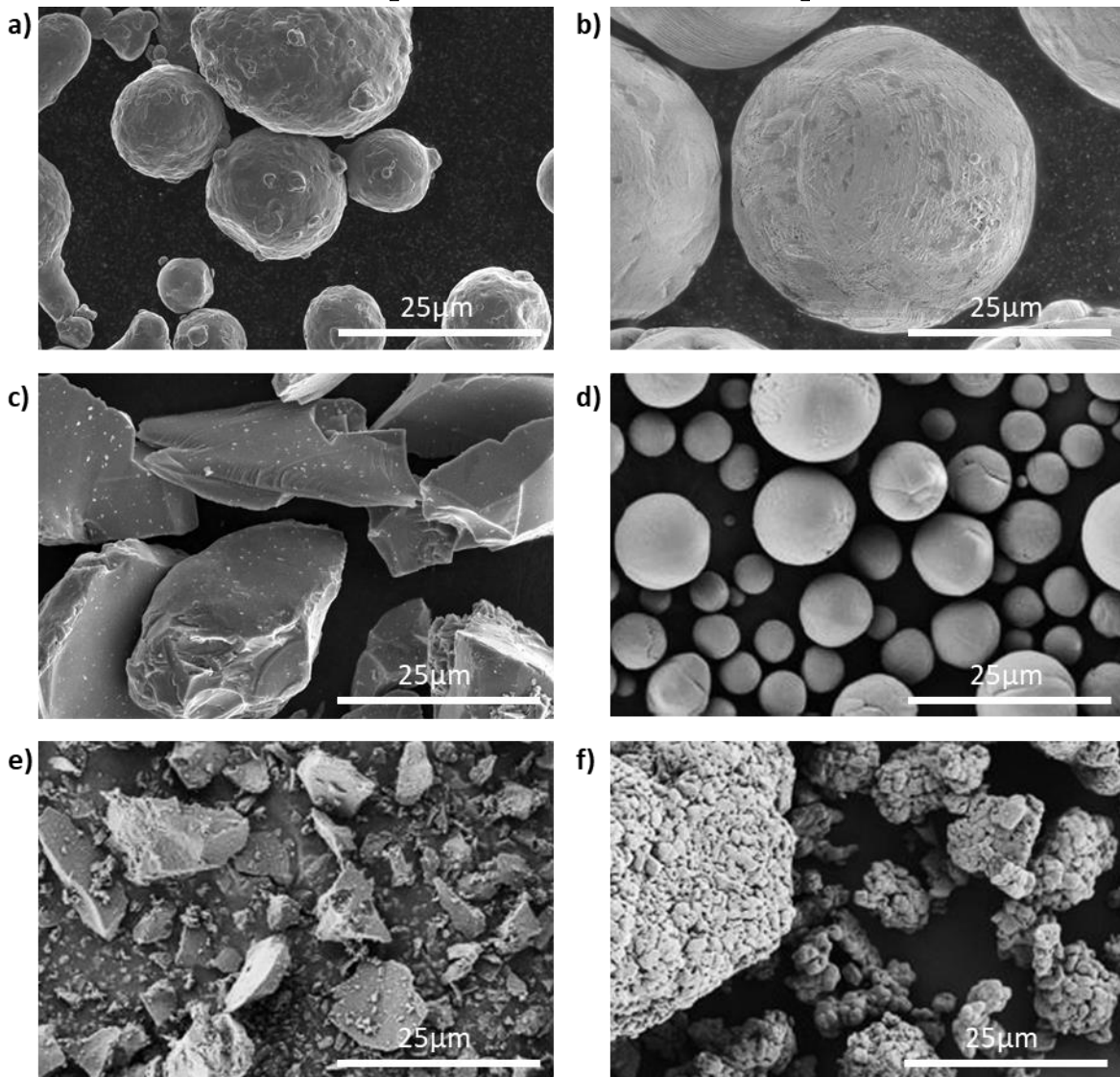


Figure 7-10 : Observations MEB en électrons secondaires au grossissement x2000 des poudres céramiques, comparé à la poudre de 410L : a) 410L, b) WC, c) TiO₂, d) Al₂O₃ sphérique, e) Al₂O₃ irrégulier, et f) Al₂O₃ aggloméré.

Les renforts céramiques n'ont pas été la piste principale de cette thèse, pour les raisons évoquées en partie 1.2.5.2, au premier rang desquelles figure la fracture des particules lors de leur projection et leur possible fragilité lors du frottement. Néanmoins, ces renforts ont été utilisés pour étudier le comportement tribologique qui en découle. La poudre 410L a donc été mélangée avec les poudres céramiques suivantes avec une teneur de 20% volumique :

- une poudre ultra-sphérique de WC du fournisseur Tekna, constituant le revêtement 410L+20%WC ;
- une poudre irrégulière de TiO_2 du fournisseur Saint Gobain, constituant le revêtement 410L+20% TiO_2 ;
- une poudre sphérique d' Al_2O_3 du fournisseur Saint Gobain, constituant le revêtement 410L+20% Al_2O_3 -sph ;
- une poudre irrégulière d' Al_2O_3 du fournisseur Saint Gobain, constituant le revêtement 410L+20% Al_2O_3 -irr ;
- une poudre agglomérée d' Al_2O_3 du fournisseur Durmax, constituant le revêtement 410L+20% Al_2O_3 -agg.

La Figure 7-10 montre des images au MEB des poudres. En plus de leur morphologie différente, elles ont des distributions en tailles variées, comme le montre la Figure 7-11 et le Tableau 7-2. La poudre de WC a une taille médiane élevée, mais sa distribution est assez resserrée. La poudre de TiO_2 contient beaucoup de particules grossières et quelques particules fines, car sa distribution est très étendue. La poudre d' Al_2O_3 sphérique a une distribution similaire à la poudre 410L 2-25 μm étudiée en partie 3.1.1.2, bien qu'un peu plus étendue vers les grandes tailles. La poudre d' Al_2O_3 irrégulière a une taille moyenne similaire à celle du 410L 10-32 μm , mais contient 21,8% de particules fines, ce qui rend son écoulement difficile. La poudre d' Al_2O_3 agglomérée a une distribution bimodale, avec des gros et des petits agglomérats, comme cela est observable sur la Figure 7-10 f).

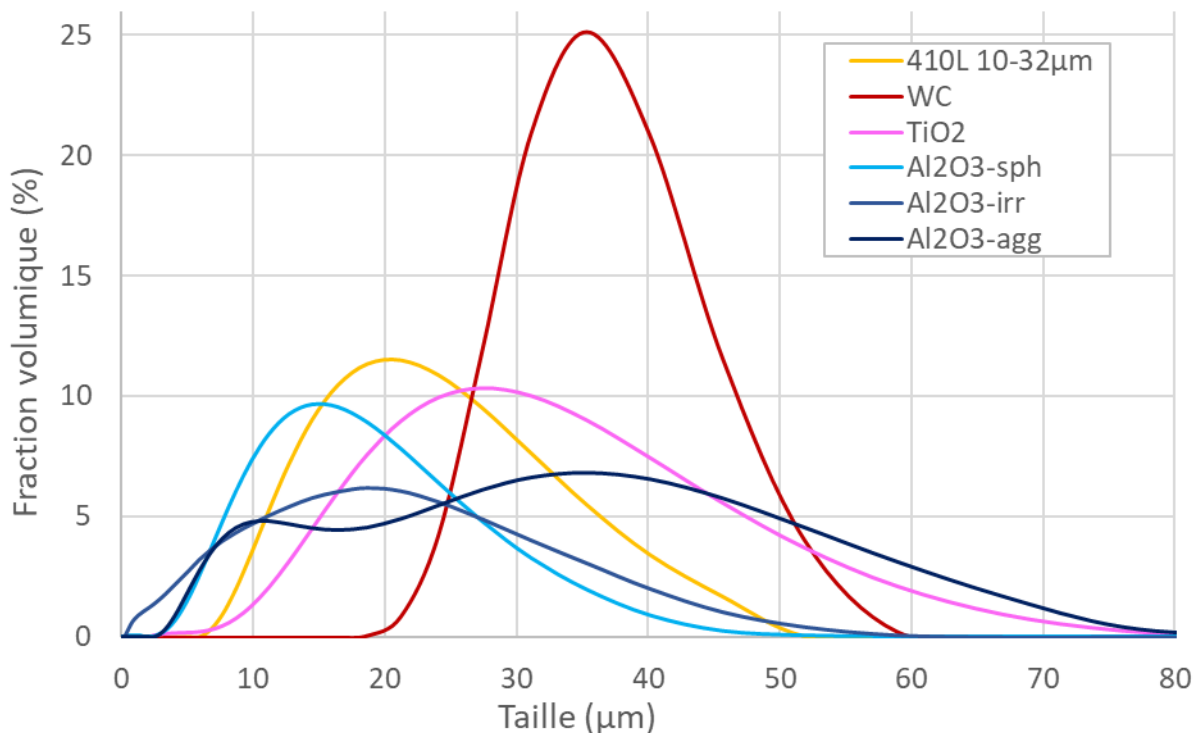


Figure 7-11 : Distributions des tailles des particules pour les trois poudres céramiques, comparées à la poudre 410L 10-32 μm .

	D10 (premier décile)	D50 (médiane)	D90 (neuvième décile)	Taux de particules fines (<5 µm)
410L 10-32 µm	12,1 µm	21,2 µm	35,8 µm	0,0 %
WC	28,8 µm	37,5 µm	48,7 µm	0,0 %
TiO ₂	14,8 µm	28,7 µm	54,6 µm	0,8 %
Al ₂ O ₃ -sph	7,4 µm	15,1 µm	28,2 µm	2,8 %
Al ₂ O ₃ -irr	2,3 µm	13,3 µm	39,1 µm	21,8 %
Al ₂ O ₃ -agg	7,3 µm	22,5 µm	51,8 µm	3,1 %

Tableau 7-2 : Caractéristiques des distributions granulométriques des différentes poudres céramiques, comparées au 410L 10-32µm : le premier décile D10, la médiane D50, le neuvième décile D90 et le taux de particules fines.

La Figure 7-12 montre les rendements de projection des revêtements avec renforts céramiques. Les dépôts 410L+20%WC et 410L+20%TiO₂ ont des rendements similaires et légèrement inférieurs au revêtement 410L+20%M2. Les revêtements renforcés avec l'alumine montrent des comportements différents en fonction de la morphologie utilisée. Les meilleurs rendements sont obtenus avec la poudre d'Al₂O₃ sphérique, puis d'Al₂O₃ irrégulière, et finalement d'Al₂O₃ agglomérée. La différence obtenue entre l'alumine sphérique et irrégulière est également observée par Léger pour une poudre matrice d'aluminium sphérique [Léger, 2018].

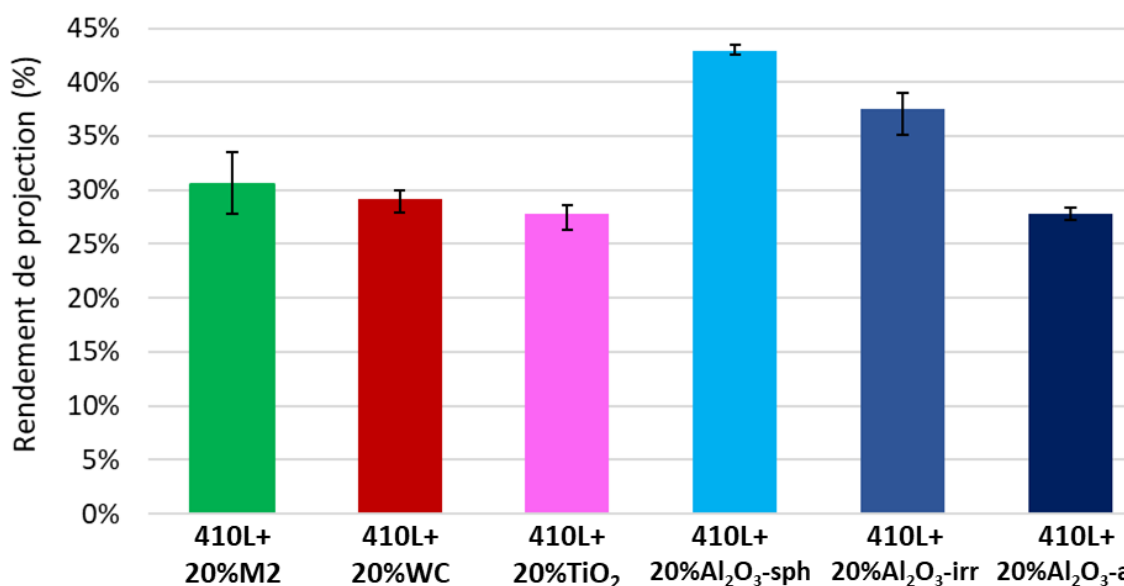


Figure 7-12 : Rendement de projection des mélanges contenant 20%vol de renforts céramiques des différents types, dans une matrice 410L.

L'analyse topographique de ces revêtements, après polissage au papier SiC1200, est présentée en Figure 7-13. Seul le revêtement 410L+20%WC comporte des protubérances, avec une fraction surfacique de 3,3% et une hauteur moyenne et maximale respectivement de 350 et 725 nm. La très forte prééminence peut être expliquée par la dureté importante du renfort, mesurée à 2860 Hv_{0,1}. Pour tous les autres revêtements, un taux de protubérances inférieur à 0,3% est mesuré. Au grossissement x50, on observe quelques particules d'Al₂O₃ sphériques protubérantes (Figure 7-13 c)). Ces mêmes particules se sont fracturées pendant la projection, comme cela avait été vu par Qiu *et al.* [Qiu *et al.*, 2018]. Ceci ne semble pas être le cas pour les autres particules, qui peuvent être vaguement distinguées sur les clichés WLI. Une analyse MEB sera nécessaire pour confirmer ces conclusions.

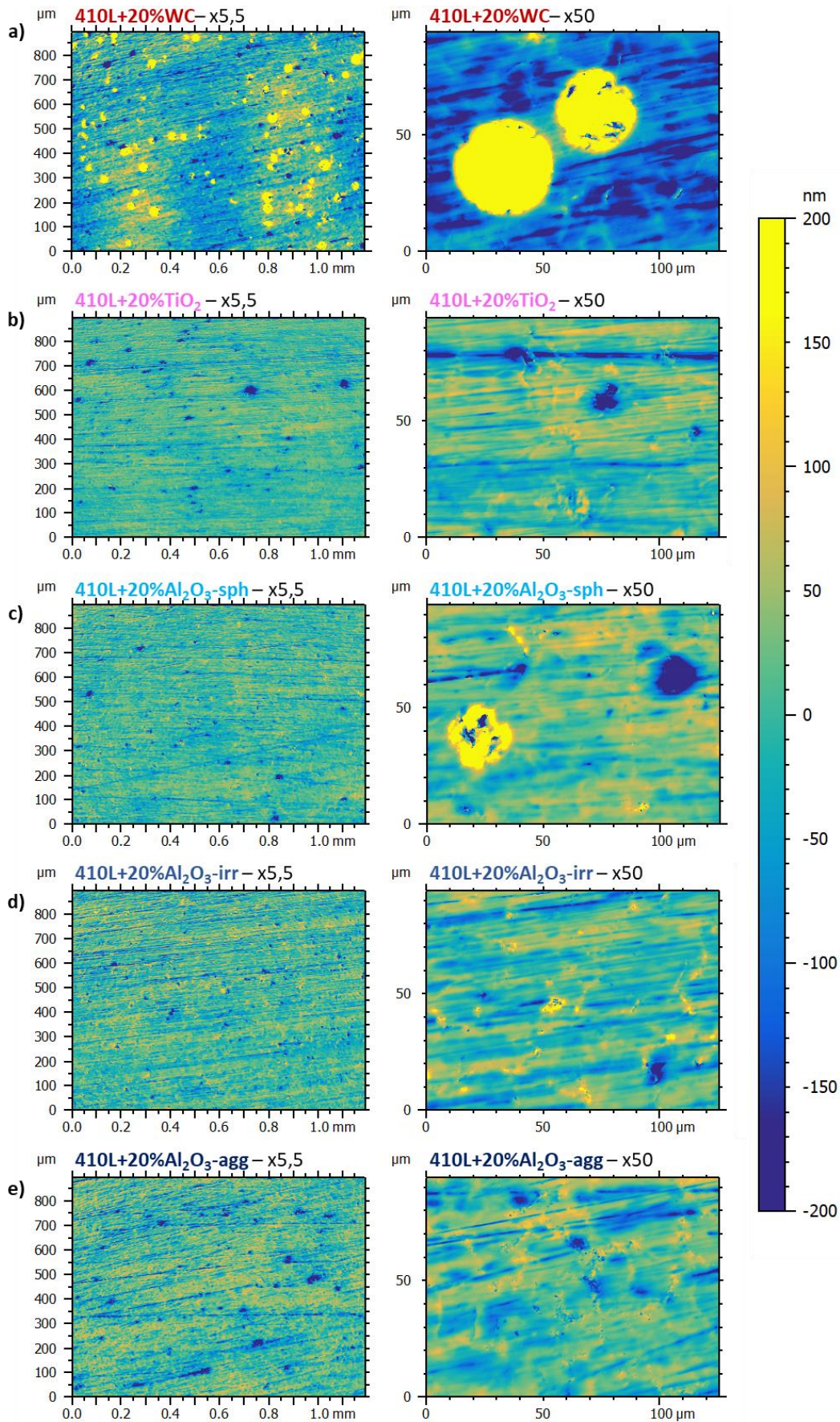


Figure 7-13 : Analyses topographiques faites par WLI avec, à gauche, le grossissement x5,5 et, à droite, le grossissement x50 des revêtements avec renforts céramiques : a) 410L+20%WC, b) 410L+20%TiO₂, c) 410L+20%Al₂O₃-sph, d) 410L+20%Al₂O₃-irr, et e) 410L+20%Al₂O₃-agg.

Le comportement tribologique des revêtements avec renfort céramique, évalué par l'essai de frottement à 100 °C utilisé pour les autres matériaux, est exposé en Figure 7-14. Tous les revêtements ayant été renforcés avec des oxydes présentent un comportement similaire. Dans la première étape de l'essai (Figure 7-14 a)), la chute rapide du coefficient de frottement est suivie par sa stabilisation à une valeur comprise entre 0,03 et 0,04. Lors du balayage du régime mixte/limite (Figure 7-14 b)), tous les coefficients de frottement sont confondus avec celui du 410L+20%M2. Ce comportement est analogue à celui-ci observé, dans la partie précédente, sur les dépôts contenant du molybdène. Le revêtement 410L+20%WC a un comportement différent des autres. En effet, son coefficient de frottement est très instable durant l'étape 1 et, dans l'étape 2, est largement supérieur aux autres. L'analyse topographique de ces revêtements après l'essai tribologique est présentée en Figure 7-15.

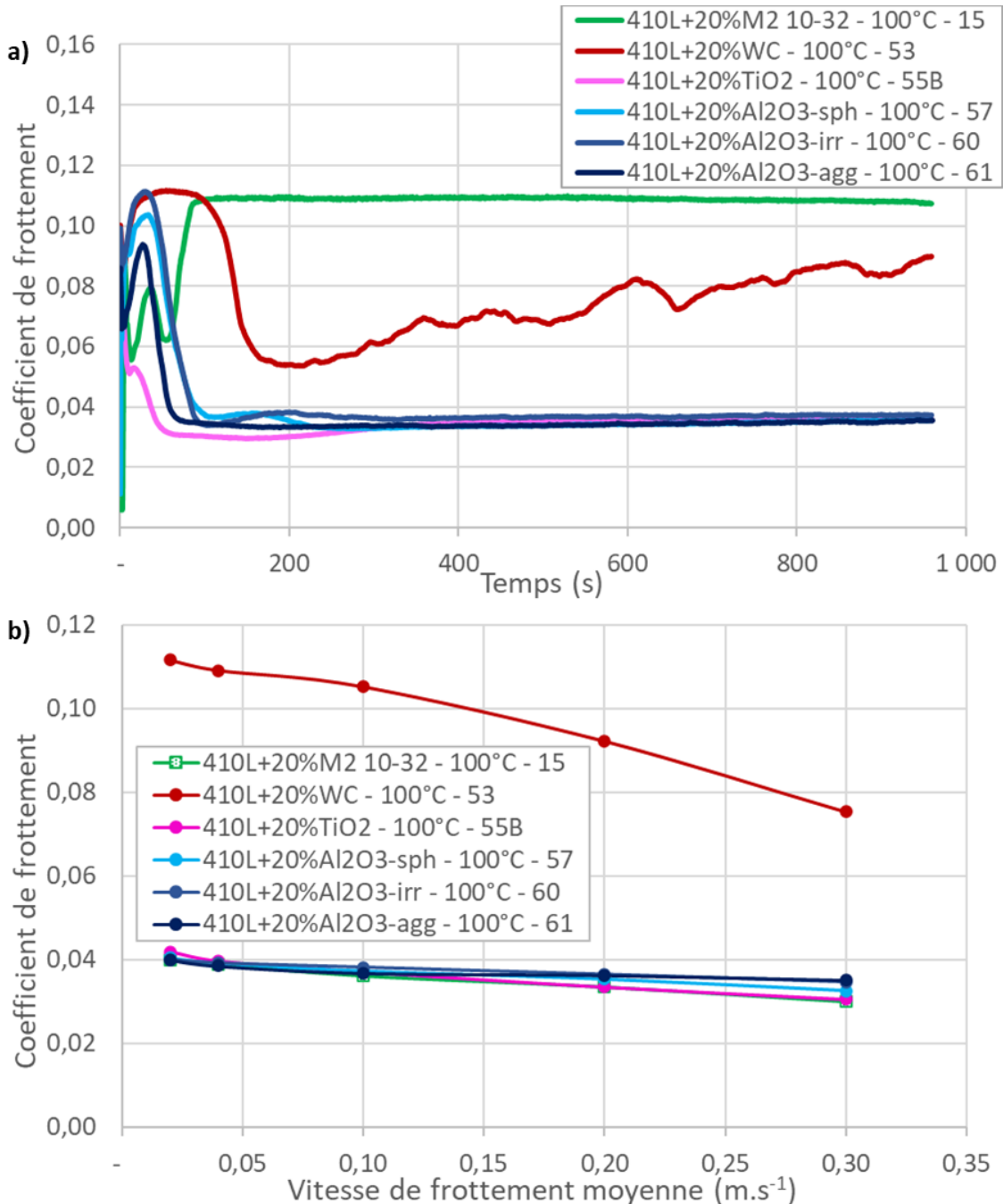


Figure 7-14 : Evolution du coefficient de frottement des différents revêtements avec renforts céramiques, comparé au revêtement 410L+20%M2, dans une huile à 100 °C : a) en fonction du temps dans la première étape de l'essai, b) en fonction de la vitesse de frottement dans la deuxième étape de l'essai.

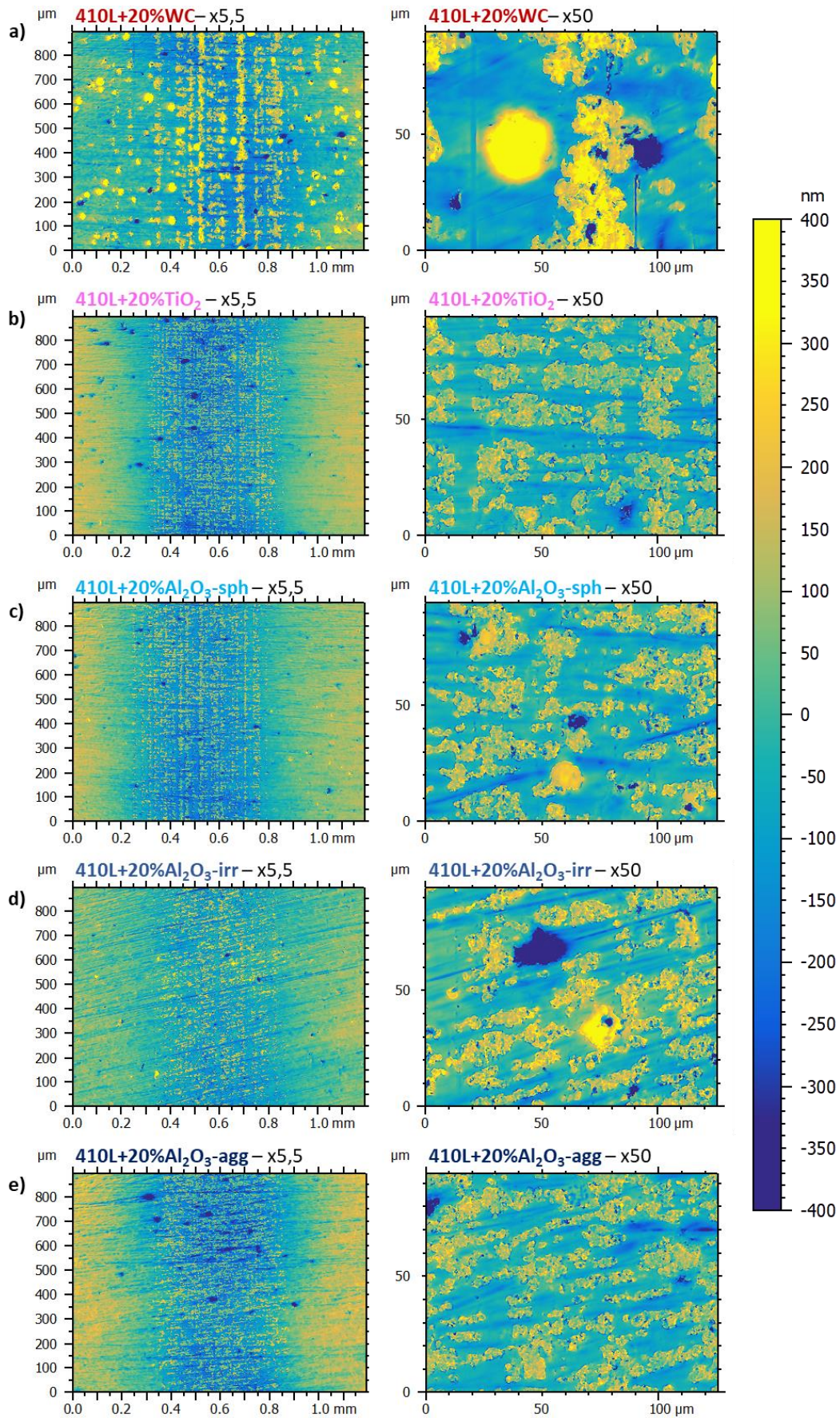


Figure 7-15 : Analyse topographique par WLI au centre de la trace d'usure, aux grossissements $\times 5,5$ et $\times 50$, des revêtements avec renforts céramiques, après l'essai à 100 °C : a) 410L+20%WC, b) 410L+20%TiO₂, c) 410L+20%Al₂O₃-sph, d) 410L+20%Al₂O₃-irr, et e) 410L+20%Al₂O₃-agg.

Un léger enfoncement est constaté sur l'ensemble des revêtements. Sur le revêtement 410L+20%WC, les renforts sont toujours protubérants. Sur la matrice, des îlots de tribofilm sont observés, mais ils n'ont pas permis de réduire et de stabiliser le frottement. La forte proéminence des renforts WC, associée à leur faible fraction surfacique et leur dureté très importante, est probablement responsable du coefficient de frottement instable. L'analyse du pion n'a pas été effectuée et elle pourrait confirmer si l'usure a eu lieu. Les revêtements à base de TiO_2 et d' Al_2O_3 , quelle que soit la morphologie, montrent des surfaces très similaires. Un tribofilm épars est observé, comme pour les revêtements avec addition de molybdène. Deshpande *et al.* ont montré que la décomposition du MoDTC sur un revêtement TiO_2 mono-composant était largement favorisé par rapport à un acier AISI 52100, grâce au comportement tribo-catalytique du TiO_2 [Deshpande et al., 2018b]. Ce matériau, par rapport à l'acier, permet de créer du MoS_2 pour des concentrations de MoDTC, des températures d'huile et des pressions de contact plus faibles. La longueur des feuilletés créés est également plus importante sur le TiO_2 [Deshpande, 2017]. Les particules de TiO_2 ont donc probablement été des sites privilégiés de réactions tribochimiques, et au vu du coefficient de frottement, des feuilletés de MoS_2 s'y sont formés rapidement. Les phénomènes tribochimiques, décrits pour le TiO_2 , sont probablement identiques pour les différents types d' Al_2O_3 , car les coefficients de frottement observés sont les mêmes. Garcin avait aussi observé des coefficients de frottement faibles dans un composite bronze-alumine, même si la présence de MoS_2 n'avait pas été démontrée [Garcin, 2022].

Une nouvelle fois, malgré la chute de coefficient de frottement rapide, il est possible que les composites avec renforts céramiques soient moins robustes dans le temps, puisque la matrice 410L n'est recouverte que d'un tribofilm épars.

7.2 L'application industrielle

Cette thèse a bien montré tout le potentiel tribologique des revêtements *cold spray* composites, lorsqu'ils sont associés à une finition de surface optimisée. Cette innovation a fait l'objet de trois brevets. L'un est déjà publié sous le numéro FR3089523. Les deux autres ont été soumis à l'INPI en janvier et février 2022 et seront publiés prochainement.

Pour aller plus loin et convertir cette innovation scientifique en réelle application industrielle, il convient d'analyser la faisabilité d'industrialisation à grande échelle du procédé. Les conséquences de l'intégration du *cold spray* dans les lignes de production actuelles doivent être étudiées sous l'angle des investissements nécessaires, de la performance des lignes de fabrication, de la qualité et du coût des blocs-moteur. Ces données sont à comparer avec le gain de consommation apporté par cette innovation sur le moteur. Le gain tribologique, mesuré dans cette thèse en régime mixte/limite, et brièvement évalué en régime hydrodynamique, sera donc converti en réduction des émissions de CO_2 du moteur. La présente partie traite de ces différents points.

7.2.1 L'industrialisation du procédé à grande échelle

Le procédé *cold spray* présente des avantages techniques s'il est comparé aux autres procédés de projection thermique, comme le BSC, discuté en partie 1.2.2. Ces avantages ont un impact sur l'industrialisation des blocs-moteur. En effet, la comparaison des gammes de fabrication pour les deux technologies, en Figure 7-16, montre que la réalisation du revêtement *cold spray* nécessite moins d'opérations. Cette gamme prend uniquement en compte la réalisation des cylindres et n'inclut donc pas les opérations indépendantes du revêtement (fraisages, taraudages, perçages des différentes faces, réalisation de la ligne vilebrequin, bouchage des circuits d'huile et d'eau, et contrôles associés). Les bénéfiques opération par opération sont donc les suivants.

- Le procédé BSC nécessite une préparation de surface (visible en Figure 1-10 a)), faite par usinage, permettant l'adhérence du revêtement. De son côté, le procédé *cold spray* ne nécessite pas de préparation de l'aluminium pour garantir son adhésion. Cependant, pour ce procédé, la nécessité de réaliser un alésage de finition, potentiellement sans liquide de coupe, permettant d'atteindre une forme de cylindre et un état de surface maîtrisés, doit être confirmée.
- Avant la projection du revêtement BSC, le bloc-moteur est préchauffé dans un four à défilement continu pour assurer une bonne adhésion. Cette opération n'est pas nécessaire pour le *cold spray*, même s'il a été observé qu'elle pouvait faire gagner quelques points de rendement de projection.
- La projection par *cold spray* est plus précise que par BSC, ce qui permet d'éviter l'utilisation des masques dans la partie haute du cylindre. Dans la partie basse, les masques ne peuvent pas être appliqués en raison de l'accessibilité. Pour le BSC, des « oversprays » sont donc présents dans la chambre de bielle après projection. Ils sont éliminés ultérieurement par une opération de nettoyage haute-pression. Cette étape n'est pas nécessaire pour le *cold spray*.
- Lors de la projection du BSC, il y a un fort échauffement du bloc-moteur, entraînant de la dilatation thermique. La pièce doit donc revenir à température ambiante avant que l'on puisse réaliser les futures opérations d'usinage, comme le perçage des logements de douilles de centrage culasse. Lors de la projection *cold spray*, l'élévation de température du bloc-moteur pendant la projection est moindre. Cependant, l'azote, propulsant les particules à une température d'environ 250 °C, occasionne un échauffement de la pièce, proportionnel au temps de réalisation du revêtement. L'utilisation d'une opération de refroidissement est donc à confirmer.
- Avant de réaliser l'étape finale de rodage, les cylindres doivent être usinés (voir Figure 1-10 a)) pour garantir la localisation des cylindres par rapport à la future position de la culasse. Cette opération permet également de garantir une forme de cylindre et un état de surface maîtrisés, avant l'opération de rodage, pour que celle-ci soit bien répétable. Dans le cas du *cold spray*, si la déformation liée à l'application du revêtement est faible, le défaut de positionnement et de forme seront probablement acceptables. De plus, la rugosité du revêtement *cold spray* brut est plus faible et plus reproductible que celle du BSC, la rendant acceptable pour l'opération de rodage. La nécessité de cet usinage est donc également à confirmer.

La réduction du nombre d'opérations, permise par l'utilisation du *cold spray*, permet de considérablement diminuer les investissements pour l'implantation d'une nouvelle ligne de production de blocs-moteur. Cependant, les lignes de production de blocs-moteur revêtus par BSC sont déjà installées dans les différentes usines Renault-Nissan dans le monde. Le virage actuel de l'industrie automobile et la crise d'approvisionnement en composants électroniques font que les volumes de production de blocs-moteur sont en baisse. Il est donc peu probable que de nouvelles lignes de production de blocs-moteur soient installées dans les prochaines années. Le procédé *cold spray* devra donc s'intégrer dans les lignes de production existantes. La simplification de la gamme de fabrication ne permettra donc pas de réduire les investissements financiers. Il permettra néanmoins de supprimer le coût à la pièce de chacune des opérations supprimées, d'améliorer la performance des lignes, de réduire l'amortissement des machines en les désinvestissant, et de pouvoir potentiellement les réutiliser pour produire d'autres pièces.

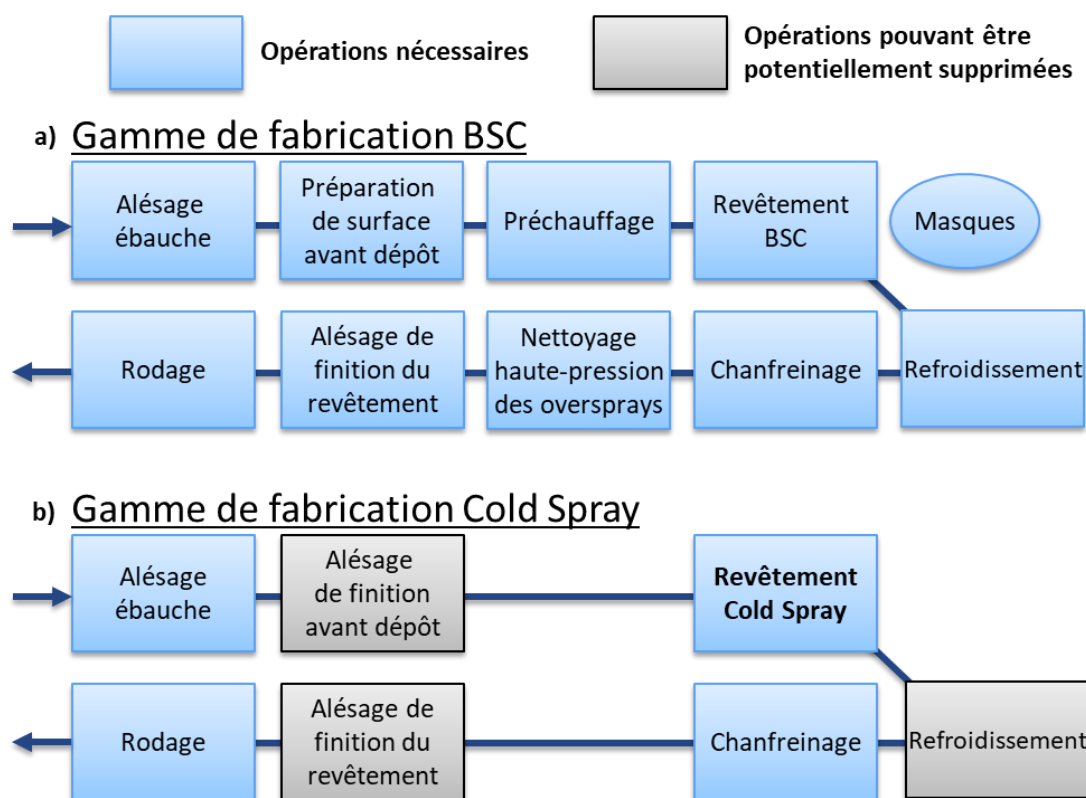


Figure 7-16 : Gammes de fabrication des cylindres de blocs-moteur pour les procédés BSC et cold spray.

Les indicateurs économiques, comme l'investissement des machines et le surcoût par bloc-moteur, ont été calculés en fonction de plusieurs facteurs clef du procédé *cold spray* (Tableau 7-3). Ces calculs sont effectués dans une hypothèse de production annuelle de 300 000 blocs-moteur de 1,8L de cylindrée. Des données du revêtement BSC doivent rester confidentielles, et pour pouvoir tout de même comparer ce procédé avec le *cold spray*, certains chiffres sont donnés en pourcentage par rapport au BSC. Deux scénarios ont été envisagés pour le *cold spray*, l'un avec des données actuelles déjà obtenues expérimentalement et l'autre comportant des optimisations probablement atteignables. Le contenu du tableau est commenté dans les points suivants.

- L'épaisseur du revêtement joue sur la quantité de matière à projeter et, donc, sur le coût pièce et le temps de projection. Une épaisseur de 300 μm de revêtement a déjà été obtenue sur des blocs-moteur, et la réduire à 250 μm paraît clairement atteignable en raison de l'absence de préparation de surface et de la faible déformation des cylindres pendant la projection.
- Le rendement influence également sur la quantité de poudre à projeter. Il peut être amélioré par rapport aux résultats de cette thèse, en fixant la pression en amont de la buse à 6 MPa, et en utilisant la nouvelle torche d'alésage récemment développée par Impact Innovations, qui n'a pas été utilisée ici. Dans ces conditions, des rendements supérieurs à 50% ont été obtenus dans des essais annexes. Ils pourraient encore être améliorés en utilisant une poudre de granulométrie plus fine, comme l'a montré la Figure 3-17 a).
- Le débit de poudre a un impact direct sur le temps de projection. Il doit donc être le plus élevé possible, la valeur maximale avec deux poudriers étant de 12,4 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Cependant, l'augmentation du débit de poudre pourrait dégrader le rendement, comme cela a été démontré [Aubanel et al., 2019]. Une étude dédiée devra être menée pour fixer le débit maximal atteignable sans compromettre la qualité du revêtement.
- Le débit de poudre, l'épaisseur de dépôt et le rendement conditionnent le temps de projection, qui détermine lui-même le temps de cycle par pièce et le nombre de machines nécessaire pour

réaliser les 300 000 blocs-moteur par an. Ces points dépendent aussi de la performance de la machine de projection, c'est-à-dire de son temps de fonctionnement par rapport au temps d'arrêt nécessaire (maintenance, nettoyage, etc.). La performance du procédé *cold spray* pourrait être fortement améliorée par rapport au BSC. Cette amélioration est évaluée à +10 points. En effet, le principal facteur impactant le BSC est le nettoyage de la torche, qui doit être réalisé environ toutes les 36 pièces revêtues, en raison de l'accumulation d'*oversprays* sur celle-ci. La torche *cold spray* n'a pas ce problème de pollution par les *oversprays*, puisqu'une particule qui rebondit sur le cylindre n'a plus assez d'énergie cinétique pour se déposer sur la torche. L'autre facteur est le changement des bobines de fils approvisionnant la torche BSC, qui doit être effectué environ toutes les 72 pièces revêtues. Le changement de poudrier dans le procédé *cold spray* peut être fait en temps masqué.

- Le coût de la poudre est, en revanche, beaucoup plus important que celui des fils. Le mélange 410L+20%M2 a un coût au kilo environ 3,5 fois plus élevé que les fils du BSC. Ce coût pourrait néanmoins être abaissé par des négociations par les services « achat », au vu des volumes en jeu (environ 150 tonnes de poudre par an). Ce facteur est d'ordre un sur le coût à la pièce, puisque le coût de l'azote et de l'électricité sont négligeables en rapport.
- La raison principale de la moindre qualité du revêtement BSC est la présence de porosités trop grosses sur la surface rodée. En effet, tous les cylindres sont contrôlés optiquement après rodage pour garantir une qualité optimale du revêtement et ces porosités volumineuses sont détectées à ce moment-là. Elles sont principalement dues à la projection de bouts de fils non-fondus, qui sont ensuite éliminés lors de l'usinage ou du rodage, laissant apparaître ces pores de grandes dimensions. Ceci se produit essentiellement en bas du cylindre, lors de l'allumage de l'arc. Le procédé *cold spray* résout donc naturellement ce problème, grâce à l'utilisation de poudres.
- Le coût d'un bloc-moteur revêtu par *cold spray* est supérieur à celui d'un bloc-moteur revêtu par BSC. Il est actuellement doublé si l'on prend en compte les amortissements des machines à investir. Cependant, avec les différentes optimisations proposées, le coût d'un bloc-moteur pourrait devenir compétitif avec celui du BSC.

Scénario pour une production de 300k blocs-moteur 1,8L par an		BSC	Cold Spray	
		Données actuelles	Scénario actuel	Scénario optimisé
Facteurs clef revêtement	Epaisseur du revêtement projeté	330 µm	300 µm	250 µm
	Rendement de projection	75%	56%	70%
	Débit de matière projetée	Confidentiel	8,0 kg/h	12,4 kg/h
	Temps de projection par cylindre		64,6 sec	27,7 sec
	Coût de la matériau d'apport		+262% /BSC	+154% /BSC
	Performance de la machine		=	+10 points /BSC
Indicateurs Process	Temps de projection par pièce	Confidentiel	4,49 min	1,93 min
	Capacité de production d'une machine		70870 unités/an	184400 unités/an
	Nombre de machines nécessaires		5	2
	Investissement des machines et modifications	Déjà installé	12 615 000 €	4 320 000 €
	Rebut non-qualité	Confidentiel	=	-2 points /BSC
	Coût à la pièce hors amortissement		+59% /BSC	-25% /BSC
	Coût à la pièce avec amortissement		+103% /BSC	-10% /BSC

Tableau 7-3 : Etude économique de l'utilisation du procédé *cold spray*, en remplacement du procédé BSC, pour produire 300 000 blocs-moteur par an de 1,8L de cylindrée.

L'étude économique réalisée ne tient pas compte du bénéfice tribologique apportée par le *cold spray*. En effet, même s'il est difficile de quantifier économiquement le coût d'une réduction des émissions de CO₂, celui-ci peut être estimé. Ceci peut se faire par l'évaluation du surcoût acceptable par le consommateur, lors de l'achat du véhicule, pour ce gain de consommation. L'estimation peut aussi découler des normes régulant les émissions de CO₂ et des amendes associées. Le coût du gramme de CO₂, généralement utilisé lors des avant-projets Renault, ne peut pas être donné ici pour des raisons de confidentialité. La prochaine partie va donc s'intéresser à l'estimation du gain sur les émissions de CO₂ permis par l'utilisation du revêtement *cold spray* composite 410L+20%M2, utilisant la finition de surface du rodage P18.

7.2.2 L'estimation du bénéfice sur les émissions de CO₂

L'estimation de réduction des émissions de CO₂ passe par le calcul du gain énergétique permis par la réduction du frottement. Ce calcul énergétique est réalisé par Geoffrey Pagnoux, responsable technique « *frottement moteur* » chez Renault, sur un logiciel développé en interne. Pour ce faire, il est nécessaire de définir une nouvelle loi de frottement, exprimant le coefficient de frottement en fonction du nombre d'Hersey, pour le revêtement 410L+20%M2 avec le rodage P18. Celle-ci est présentée en Figure 7-17, en comparaison avec la référence BSC avec rodage miroir. Elle montre un coefficient de frottement plus faible sur l'ensemble de la courbe de Stribeck, grâce aux gains en régimes mixte/limite et hydrodynamique exposés dans cette thèse. Les unités de ce graphique ne sont volontairement pas présentées pour préserver la confidentialité des données sensibles.

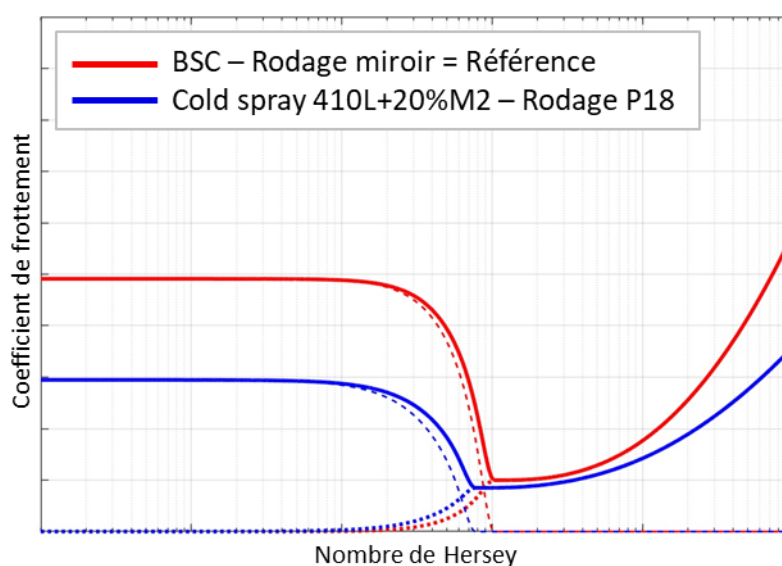


Figure 7-17 : Loi de frottement du revêtement 410L+20%M2 avec le rodage P18, comparé au revêtement BSC et son rodage miroir.

Ensuite, le logiciel calcule la différence du couple moyen de frottement (ΔCMF) entre les deux solutions, pour différents points de fonctionnement du moteur 1,3L TCe, actuellement commercialisé. La Figure 7-18 montre cette différence en fonction du régime moteur, de la température de l'huile et de la pression moyenne effective dans les cylindres. Les gains les plus importants sont observés à hauts régimes moteur, pour des températures d'huile faibles, ce qui démontre l'importance de la réduction du frottement en régime hydrodynamique. Des bénéfices importants sont également perçus pour des pressions moyennes effectives élevées, ce qui signifie que la réduction du frottement en régime mixte/limite est également primordiale quand le moteur est fortement sollicité.

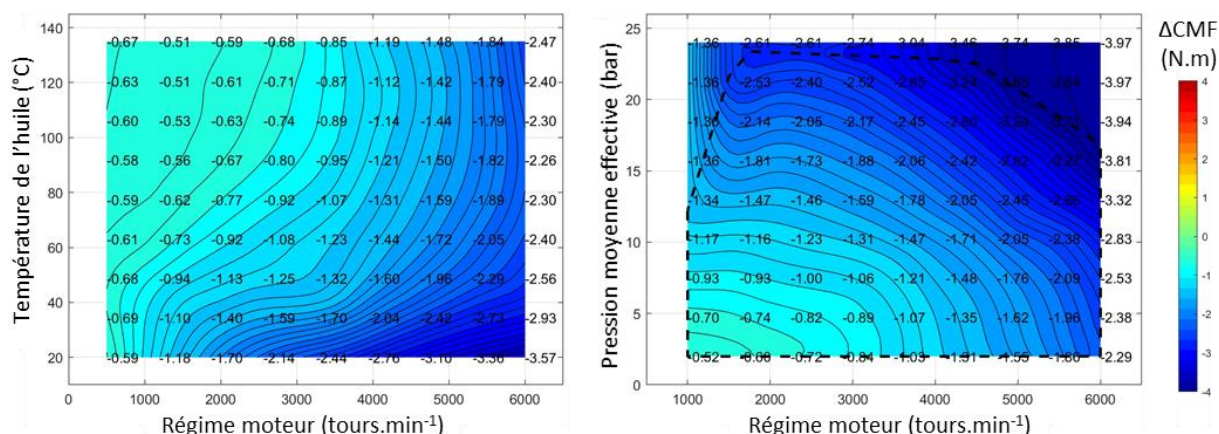


Figure 7-18 : Cartographies présentant la différence de couple moyen de frottement entre le revêtement 410L+20%M2 avec rodage P18 et le BSC avec rodage miroir, pour différents points de fonctionnement moteur. Ce calcul a été fait sur le moteur 1,3L Tce, actuellement commercialisé. Les données en dehors des pointillés sur la cartographie de droite sont extrapolées et doivent donc être prises avec plus de précautions. Ce calcul a été réalisé par Geoffrey Pagnoux de Renault.

Les gains énergétiques estimés peuvent ensuite être appliqués au cycle d'essai WLTP (« Worldwide Harmonised Light vehicles Test Procedure »). Ce cycle, permettant l'homologation des véhicules neufs dans l'Union Européenne, indique notamment les émissions de CO₂ du véhicule lors de son utilisation. Il est ainsi possible de calculer le gain énergétique global, dans une utilisation du moteur jugée représentative de son fonctionnement réel. Ce gain peut ensuite être converti en pourcentage de réduction des émissions de CO₂, grâce à un retour d'expérience acquis en interne Renault. Ces données sont exposées dans le Tableau 7-4.

	Energie du frottement de l'attelage mobile (cycle WLTP)	Gain émissions de CO ₂ par rapport au BSC (estimation)
BSC – Rodage miroir (Référence) Tous régimes de lubrification	567,4 kJ	référence
410L+20%M2 – Rodage P18 Tous régimes de lubrification	368,6 kJ (-35,0 %)	-1,38 %
410L+20%M2 – Rodage P18 Contribution régime mixte/limite	513,6 kJ (-9,5 %)	-0,38 %
410L+20%M2 – Rodage P18 Contribution régime hydrodynamique	427,1 kJ (-24,7 %)	-1,00 %

Tableau 7-4 : Energie dissipée par le frottement de l'attelage mobile (vilebrequin, bielles, pistons) et gain sur les émissions de CO₂ estimé.

Sur un cycle WLTP, le revêtement *cold spray* avec le rodage P18 permet une réduction de l'énergie perdue par frottement de l'attelage mobile (vilebrequin, bielles et pistons) de 35%, par rapport au revêtement BSC avec rodage miroir, actuellement utilisé en production. En conséquence, la baisse des émissions de CO₂ est estimée à 1,38%. Les contributions du régime mixte/limite et du régime hydrodynamique sont également détaillées. La première, largement développée dans cette thèse, permet une réduction de -0,38% des émissions de CO₂, soit 28% de la réduction totale. Le reste est assuré par la partie hydrodynamique. Ce résultat peut s'expliquer par la performance déjà élevée du BSC en régime

mixte/limite, notamment comparé à d'anciennes technologies comme la fonte avec rodage plateau. De plus, bien que le cycle WLTP permette d'évaluer cette innovation dans un cadre connu de tous, il faut noter qu'il ne pousse pas le moteur dans des conditions d'utilisation à pression moyenne effective élevée et peut donc être assez éloigné de l'utilisation réelle de certains utilisateurs. Les résultats montrent l'intérêt d'approfondir les simulations et expérimentations en régime hydrodynamique, pour optimiser d'avantage le revêtement et sa finition de surface et pour atteindre un gain encore supérieur.

Dans l'état actuel des choses, le revêtement 410L+20%M2 avec le rodage P18, si l'on se reporte aux parties 1.1.1 et 1.1.2, permettrait de réduire de 1,5g CO₂/km les émissions d'un véhicule essence neuf vendu en 2020. S'il était possible de modifier d'un claquement de doigt l'intégralité des blocs-moteur actuellement en circulation dans l'Union Européenne, une réduction des émissions de CO₂ annuelle de 6,6 MtCO₂ pourrait avoir lieu. Si un deuxième claquement de doigt pouvait l'étendre aux automobiles du monde entier, cette baisse serait de 50 MtCO₂ par an ! Cette réduction représente 0,14% des émissions totales mondiales. Pour mettre ces chiffres en perspective, un Français émettant en moyenne 11,2 tonnes d'équivalent CO₂ chaque année [Commissariat général au développement durable, 2020], cette innovation appliquée dans le monde entier représente l'équivalent des émissions d'environ 4,5 millions de Français. De plus, cette estimation se base sur une comparaison avec la technologie BSC, alors que peu de moteurs dans le monde sont pourvus d'une technologie aussi avancée. Elle pourrait donc être largement sous-estimée.

Conclusion

Avant de conclure sur ces travaux de thèse, il est important de faire un bref rappel du contexte et des enjeux. Il est une absolue nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre que nous rejetons dans l'atmosphère. Les transports sont un levier important, puisqu'ils en représentent un quart. L'automobile est un contributeur majeur, ses émissions s'élevant à 15,3% et 10,2% des émissions totales, dans l'Union Européenne et dans le monde. Il apparaît que 5,2% de la consommation de carburant d'un véhicule automobile est perdue dans les frottements des pistons sur les cylindres. Ce frottement représente donc 0,53% des émissions totales mondiales, soit 190 MtCO₂ chaque année. Cette thèse a donc cherché à comprendre et réduire ce frottement, en développant des revêtements innovants grâce au procédé *cold spray* et en optimisant leur topographie. Elle s'appuie sur le retour d'expérience des matériaux et des finitions de surface utilisés par le passé dans les cylindres moteur, sur les revêtements *cold spray* à fonction tribologique utilisés pour d'autres applications, sur l'étude des topographies utilisées en régime lubrifié, sur le fonctionnement des additifs principaux des huiles (ZDDP et MoDTC) et leur interaction avec les matériaux et textures de surface.

Le procédé *cold spray* est utilisé pour réaliser les revêtements. Ils sont systématiquement comparés à ceux produits par BSC, le procédé actuellement utilisé chez Renault pour revêtir les blocs-moteur. Le *cold spray* a permis de produire deux types de dépôts : mono-composant et composite. Les premiers sont en acier inox, notamment en 316L, le 410L et le 430L. Une fois déposés, ils présentent des propriétés similaires au BSC, en termes de dureté et de porosités. Leur finition de surface, par polissage au papier SiC1200, produit des textures relativement lisses et globalement similaires pour tous ces dépôts. En revanche, leurs propriétés tribologiques sont bien différentes. Alors que le BSC ne présente qu'une usure abrasive modérée après les essais de frottement à 20 °C et à 100 °C, les revêtements 316L et 430L ont grippé pour les deux températures, entraînant une forte usure. Le 410L a le comportement tribologique le plus prometteur. En effet, malgré son grippage à 100 °C, il montre une usure et un coefficient de frottement inférieurs à ceux du BSC à 20 °C. Trois granulométries sont projetées pour cet alliage, permettant d'identifier la 10-32 µm comme étant la plus pertinente.

Les revêtements composites utilisent le 410L 10-32 µm en tant que matrice et sont pourvus de renforts en acier dur (M2 ou 420). Les poudres dures sont mélangées au 410L avec des proportions de 20 et 40% volumique et deux granulométries sont étudiées pour la poudre M2 (10-32 et 15-38 µm). Ces différentes déclinaisons génèrent des revêtements composites aux taux de renforts et aux duretés variables. Lors du polissage au papier SiC1200, ces revêtements créent des surfaces où les particules dures sont protubérantes. Les différentes déclinaisons de revêtements se traduisent par des surfaces avec des protubérances plus ou moins nombreuses et élevées. Le comportement tribologique à 20 °C de l'ensemble de ces revêtements est similaire à celui du 410L mono-composant. Après essai, les renforts sont restés protubérants et la matrice 410L montre des légers endommagements, sous forme de bourrelets. Les renforts ne s'enfoncent pas plastiquement, mais élastiquement, lors de l'application de la charge, permettant ainsi au pion de frotter sur la matrice. C'est à 100 °C que les revêtements composites expriment leur plein potentiel, puisqu'en plus de ne pas gripper, ils montrent un coefficient de frottement trois fois inférieur au BSC et une usure négligeable. Ceci est dû à la réaction des additifs de l'huile, formant un tribofilm épais sur la matrice 410L, tout autour des particules protubérantes. La texture est ainsi lissée et les particules dures sont désormais à une altitude plus basse que le tribofilm. Sur tous les composites, la formation de ce tribofilm et le coefficient de frottement associé, passent par plusieurs étapes. Le coefficient est d'abord variable, puis se stabilise temporairement sur un plateau à une valeur d'environ 0,11. Une chute est ensuite observée et le coefficient se stabilise finalement vers 0,03. Ce temps avant stabilisation finale est différent pour chaque composite.

L'effet de la finition de surface est étudié sur le revêtement le plus utilisé de cette thèse, le 410L+20%M2 10-32 μm . Différents polissages créent des topographies variables. Les résultats montrent que la présence des particules dures ne suffit pas à éviter le grippage, il faut aussi qu'elles soient protubérantes. Le même revêtement a aussi été fini par différents rodages, chacun produisant une topographie particulière. Sur l'ensemble des finitions de surface, par polissage ou rodage (sauf pour le P14), un tribofilm épais se forme sur la matrice 410L, rendant les particules dures légèrement en retrait. Celui-ci se stabilise après un temps différent pour chaque texture, directement lié au taux de protubérances et à la moyenne de leur hauteur maximale. Les autres caractéristiques des revêtements et des surfaces, n'ont finalement que peu d'impact sur le comportement tribologique à chaud. Le tribofilm épais se forme grâce à l'endommagement de la matrice 410L par le pion, rendu possible par l'enfoncement élastique des protubérances. Cet endommagement crée des sites de réactions privilégiés pour les additifs de l'huile. Dans le cas du rodage P14, la hauteur trop importante des protubérances n'a pas permis au pion d'endommager la matrice 410L. Seuls quelques îlots de tribofilm sont ainsi formés. Malgré un coefficient de frottement similaire, l'absence du tribofilm épais protégeant la matrice 410L laisse présager un système moins robuste dans le temps.

Le tribofilm et sa synergie avec les topographies comportant des protubérances sont donc les éléments clef permettant d'obtenir un coefficient de frottement extrêmement faible et l'absence d'usure. Ces caractéristiques tribologiques sont conservées même pour de longues durées d'essais. La protection du revêtement par le tribofilm face à l'usure est même garantie lors d'un frottement à sec. Un mécanisme de formation du tribofilm sur une surface avec protubérances est proposé. En synthèse, lors du frottement à 100 °C, les additifs issus du ZDDP vont rapidement former un tribofilm sur les protubérances, puis sur la matrice 410L. Ce tribofilm, riche en fer, permet de stabiliser l'usure du 410L et occasionne le plateau du coefficient de frottement élevé. Après la chute du coefficient, sur les protubérances le tribofilm initialement formé devient plus fin et change de composition. Sur la matrice 410L, une deuxième couche de tribofilm va se former par-dessus la première, cette fois riche en zinc, soufre et molybdène. Grâce à la décomposition de l'additif MoDTC, elle contient des feuillettes de MoS_2 qui vont s'aligner parallèlement à la surface. La présence de ce lubrifiant solide est la raison la plus probable permettant d'expliquer la réduction du frottement jusqu'aux coefficients très faibles observés ($< 0,04$).

Le piston traverse différents régimes de lubrification lors de chaque va-et-vient et le tribofilm ne va se former qu'en haut et en bas de cylindre, où le frottement se fait en régime mixte/limite. Au centre du cylindre, la vitesse importante du piston sépare les surfaces par un film d'huile continu : c'est le régime hydrodynamique. Dans ce régime, aucun tribofilm ne se forme, en raison de l'absence de contact entre les métaux. Néanmoins, la topographie avec protubérances initialement créée est avantageuse aussi dans ces conditions, car elle va permettre de réduire la force de cisaillement de l'huile. En fonction de la zone dans le cylindre, la surface avec protubérances va donc s'auto-adapter pour être la plus efficace dans chacun des régimes de lubrification, en créant un tribofilm ou non. Ce principe est résumé dans la Figure Finale.

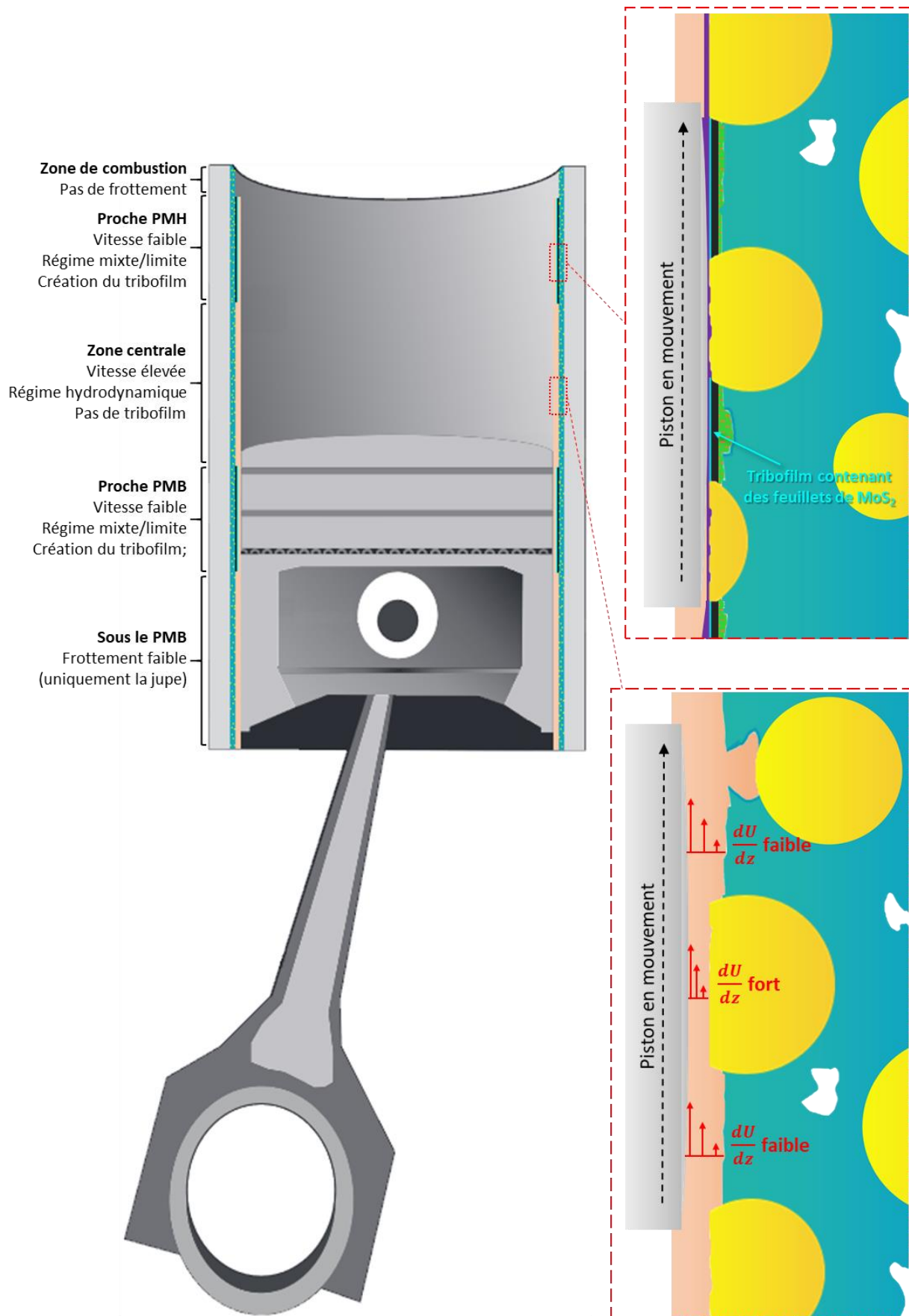


Figure Finale : Auto-adaptation de la surface du revêtement cold spray composite avec ses protubérances dans chaque zone du cylindre. Le tribofilm se crée ou pas, en fonction du régime de lubrification.

L'étude de l'application industrielle à grande échelle de cette innovation montre que le procédé cold spray présente des avantages indéniables. Cependant, des optimisations doivent encore être effectuées pour atteindre un coût par bloc-moteur compétitif avec le BSC. Des investissements importants sont aussi à prévoir pour adapter les lignes de production actuelles. En termes de performances du moteur à combustion interne, des calculs ont permis d'estimer que l'énergie perdue par le frottement de l'attelage mobile pourrait être réduite de 35% avec le revêtement cold spray avec le rodage P18, par rapport au BSC avec rodage miroir. Cette réduction permet d'estimer un gain de -1,38% sur les émissions de CO₂. Plus des deux tiers de ce gain sont obtenus grâce à la réduction de frottement en régime hydrodynamique. L'étude de ce régime, avec l'optimisation de la topographie pour réduire ce frottement, est donc la piste à privilégier pour de futurs travaux. En l'état actuel, si l'on pouvait modifier d'un claquement de doigt l'intégralité des blocs-moteur actuellement en circulation dans le monde, une réduction des émissions de 50 MtCO₂ par an pourrait avoir lieu, soit 0,14% des émissions totales mondiales.

Références

- Abbott, E.J. and Firestone, F.A. *Specifying Surface Quality: A Method Based on Accurate Measurement and Comparison*, Mech Eng, Vol. 55, pp. 568–572, 1933. .
- ADEME. *Évolution du taux moyen d'émissions de CO₂ en France*, ADEME, 2021. , available at: <https://carlabelling.ademe.fr/chiffrescles/r/evolutionTauxCo2> (accessed 8 June 2022).
- Aktary, M., McDermott, M.T. and McAlpine, G.A. *Morphology and Nanomechanical Properties of ZDDP Antiwear Films as a Function of Tribological Contact Time*, p. 8, 2002. .
- Alexandre, A. and Tomaselli, L. *Analyse des transferts énergétiques dans les moteurs automobiles*, Machines hydrauliques, aérodynamiques et thermiques, 2004. , doi:10.51257/a-v1-bm2900.
- Alidokht, S.A., Munagala, V.N.V. and Chromik, R.R. *Role of Third Bodies in Friction and Wear of Cold-Sprayed Ti and Ti–TiC Composite Coatings*, Tribology Letters, Vol. 65, Iss. 3, p. 114, 2017. .
- ASTM B527-06. *Standard Test Method for Determination of Tap Density of Metallic Powders and Compounds*, 2006. .
- ASTM G133-05. *Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*, 2016. .
- Aubanel, L., Lefeuvre, L., Delloro, F., Jeandin, M. and Sura, E. *Cold Spray Coatings for Automotive Cylinder Block Application*, p. 8, 2019. .
- Avan, E.Y., Spencer, A., Dwyer-Joyce, R.S., Almqvist, A. and Larsson, R. *Experimental and numerical investigations of oil film formation and friction in a piston ring–liner contact*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, Vol. 227, Iss. 2, pp. 126–140, 2013. .
- Ayel, J. *Lubrifiants - Additifs à action chimique*, Frottement, usure et lubrification, 2001. , doi:10.51257/a-v1-bm5343.
- Bai, L., Meng, Y., Zhang, V. and Khan, Z.A. *Effect of Surface Topography on ZDDP Tribofilm Formation During Running-in Stage Subject to Boundary Lubrication*, Tribology Letters, Vol. 70, Iss. 1, p. 10, 2022. .
- Barbezat, G. *Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry*, Surface and Coatings Technology, Vol. 200, Iss. 5–6, pp. 1990–1993, 2005. .
- de Barros' Bouchet, M.I., Martin, J.M., Le-Mogne, T. and Vacher, B. *Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives*, Tribology International, Vol. 38, Iss. 3, pp. 257–264, 2005. .
- Bec, S., Tonck, A., Georges, J.M., Coy, R.C., Bell, J.C. and Roper, G.W. *Relationship between mechanical properties and structures of zinc dithiophosphate anti-wear films*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 455, Iss. 1992, pp. 4181–4203, 1999. .
- Bec, S., Tonck, A., Georges, J.M. and Roper, G.W. *Synergistic Effects of MoDTC and ZDTP on Frictional Behaviour of Tribofilms at the Nanometer Scale*, Tribology Letters, Vol. 17, Iss. 4, pp. 797–809, 2004. .
- Bhushan, B. and Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings, and surface treatments*, McGraw-Hill, New York, NY (United States), 1991. , available at: <https://www.osti.gov/biblio/441774> (accessed 28 September 2022).
- Biberger, J. *Tribologisch induzierte Oberflächenveränderungen im Reib-Verschleiß-Kontakt Kolbenring gegen Zylinderlaufbahn*, Technische Universität Berlin, 2017. .
- Bordes, J.-M. and Darut, G. *État de l'art sur l'utilisation de revêtements projetés thermiquement*, Traitements & Matériaux, p. 10, 2014. .

- Bouthier, L.-V. and Hachem, E. *Analysis and comparisons of various models in cold spray simulations : towards high fidelity simulations*, 2020. , available at: <http://arxiv.org/abs/2008.07835> (accessed 17 June 2022).
- Brassart, L.-H. *Évolutions microstructurales de dépôts épais d'acier inoxydable austénitique 316L obtenus par projection dynamique par gaz froid ("cold spray") sous l'effet d'un traitement thermique; conséquences sur les propriétés d'usage* (These de doctorat), Université Paris sciences et lettres, 2022, April 13. , available at: <https://www.theses.fr/2022UPSLM008> (accessed 3 August 2022).
- Brewer, L.N., Schiel, J.F., Menon, E.S.K. and Woo, D.J. *The connections between powder variability and coating microstructures for cold spray deposition of austenitic stainless steel*, Surface and Coatings Technology, Vol. 334, pp. 50–60, 2018. .
- Brika, S.E., Letenneur, M., Dion, C.A. and Brailovski, V. *Influence of particle morphology and size distribution on the powder flowability and laser powder bed fusion manufacturability of Ti-6Al-4V alloy*, Additive Manufacturing, Vol. 31, p. 100929, 2020. .
- Brodmann, F.J. *Cold spray process parameters: powders*, The Cold Spray Materials Deposition Process, Elsevier, pp. 105–116, 2007. .
- Bunel, M. *Influence du traitement thermique des poudres sur le dépôt par projection dynamique par gaz froid (« cold spray ») d'alliage d'aluminium 2024 pour la fabrication additive.*, Mines ParisTech, 2020. .
- Burkinshaw, M., Neville, A., Morina, A. and Sutton, M. *Lubrication of aluminium–silicon surfaces with ZDDP and detergents*, Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces, Vol. 6, Iss. 2, pp. 53–58, 2012. .
- Burkinshaw, M., Neville, A., Morina, A. and Sutton, M. *ZDDP and its interactions with an organic antiwear additive on both aluminium–silicon and model silicon surfaces*, Tribology International, Vol. 69, pp. 102–109, 2014. .
- Cha, S.C. and Erdemir, A. (Eds.). *Coating Technology for Vehicle Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2015. , doi:10.1007/978-3-319-14771-0.
- Champagne, V.K., Helfritch, D.J., Trexler, M.D. and Gabriel, B.M. *The effect of cold spray impact velocity on deposit hardness*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, Vol. 18, Iss. 6, p. 065011, 2010. .
- Chen, C., Xie, Y., Yan, X., Huang, R., Kuang, M., Ma, W., Zhao, R., et al. *Cold sprayed WC reinforced maraging steel 300 composites: Microstructure characterization and mechanical properties*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 785, pp. 499–511, 2019. .
- Chen, J., Ma, B., Liu, G., Song, H., Wu, J., Cui, L. and Zheng, Z. *Wear and Corrosion Properties of 316L-SiC Composite Coating Deposited by Cold Spray on Magnesium Alloy*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 26, Iss. 6, pp. 1381–1392, 2017. .
- Chen, M. and Alpas, A.T. *Ultra-mild wear of a hypereutectic Al–18.5wt.% Si alloy*, Wear, Vol. 265, Iss. 1–2, pp. 186–195, 2008. .
- Chen, Y.M. and Tessier, J.J. *Résultats d'études sur le comportement en frottement des aciers inoxydables*, Presented at the A3TS (proceeding), Paris, 2008. .
- Chromik, R.R., Alidokht, S.A., Shockley, J.M. and Zhang, Y. *Tribological Coatings Prepared by Cold Spray*, in Cavaliere, P. (Ed.), Cold-Spray Coatings: Recent Trends and Future perspectives, Springer International Publishing, Cham, pp. 321–348, 2018. .
- Chu, X., Che, H., Teng, C., Vo, P. and Yue, S. *Understanding Particle–Particle Interactions from Deposition Efficiencies in Cold Spray of Mixed Fe/316L Powders with Different Particle Size Combinations*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 29, Iss. 3, pp. 413–422, 2020. .

- Clos, C. *Technologie des moteurs alternatifs à combustion interne*, Machines hydrauliques, aérodynamiques et thermiques, 1996. , doi:10.51257/a-v1-b2800.
- Coddet, P., Verdy, C., Coddet, C., Debray, F. and Lecouturier, F. *Mechanical properties of thick 304L stainless steel deposits processed by He cold spray*, Surface and Coatings Technology, Vol. 277, pp. 74–80, 2015. .
- Commissariat général au développement durable. *Chiffres clés du climat : France, Europe et Monde*, p. 80, 2019. .
- Commissariat général au développement durable. *L’empreinte carbone des Français reste stable*, 2020. .
- Dawczyk, J., Morgan, N., Russo, J. and Spikes, H. *Film Thickness and Friction of ZDDP Tribofilms*, Tribology Letters, Vol. 67, Iss. 2, p. 34, 2019. .
- Deshpande et al., P. *Tribological behaviour of TiO₂ Atmospheric Plasma Spray (APS) coating under mixed and boundary lubrication conditions in presence of oil containing MoDTC*, Tribology International, Vol. 118, pp. 273–286, 2018a. .
- Deshpande et al., P. *Tribocatalytic behaviour of a TiO₂ atmospheric plasma spray (APS) coating in the presence of the friction modifier MoDTC: a parametric study*, RSC Advances, Vol. 8, Iss. 27, pp. 15056–15068, 2018b. .
- Deshpande, P. *Interaction of MoDTC additive on TiO₂ APS coating under mixed/boundary lubrication conditions: A tribocatalytic process*, LTDS, Ecole Centrale de Lyon, 2017. , available at: <https://www.theses.fr/2017LYSEC059.pdf> (accessed 24 May 2022).
- Devillers, J.-B. *Contribution à la maîtrise de l’application du procédé de projection thermique arc-fil rotatif en environnement confiné*, UTBM, 2016. .
- Dienwiebel, M., Pöhlmann, K. and Scherge, M. *Origins of the wear resistance of AlSi cylinder bore surfaces studied by surface analytical tools*, Tribology International, Vol. 40, Iss. 10–12, pp. 1597–1602, 2007. .
- Donahue, R. and Fabiyi, P.A. *Manufacturing Feasibility of All-Aluminum Automotive Engines Via Application of High Silicon Aluminum Alloy*, Presented at the SAE 2000 World Congress, 2000. , doi:10.4271/2000-01-0061.
- Donnet, C., Martin, J.M., Le Mogne, Th. and Belin, M. *Super-low friction of MoS₂ coatings in various environments*, Tribology International, Vol. 29, Iss. 2, pp. 123–128, 1996. .
- Douchy, G. *Procédé de projection à froid interne et caractérisation des revêtements résultants : application au moteur d’automobile* (thesis), Besançon, 2008, January 1. , available at: <http://www.theses.fr/2008BESA2009> (accessed 12 March 2019).
- Dudareva, N.Yu. and Musin, N.Kh. *Feasibility Study on the MAO- and SH-coated Cylinder Liners Application in ICE*, Procedia Engineering, Vol. 206, pp. 692–697, 2017. .
- Equey, S., Roos, S., Mueller, U., Hauert, R., Spencer, N.D. and Crockett, R. *Reactions of zinc-free anti-wear additives in DLC/DLC and steel/steel contacts*, Tribology International, Vol. 41, Iss. 11, pp. 1090–1096, 2008. .
- Espejo, C., Wang, C., Thiébaud, B., Charrin, C., Neville, A. and Morina, A. *The role of MoDTC tribochemistry in engine tribology performance. A Raman microscopy investigation*, Tribology International, Vol. 150, p. 106366, 2020. .
- European Aluminum Association. *Aluminium Automotive Manual*, 2011. .
- Fernandez, R. and Jodoin, B. *Cold Spray Aluminum–Alumina Cermet Coatings: Effect of Alumina Morphology*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 28, Iss. 4, pp. 737–755, 2019. .
- Gachot, C., Rosenkranz, A., Hsu, S.M. and Costa, H.L. *A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement*, Wear, Vol. 372–373, pp. 21–41, 2017. .

- Gaertner, F., Krebs, S. and Klassen, T. *Advantages of Mn-Bronze for Cold Spray Applications*, ITSC, 2019. .
- Garcin, G. *Elaboration de revêtements composites par cold spray et étude de leurs propriétés tribologiques*, Mines ParisTech, 2022. .
- Gilmore, D.L., Dykhuizen, R.C., Neiser, R.A., Roemer, T.J. and Smith, M.F. *Particle Velocity and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 8, Iss. 4, pp. 576–582, 1999. .
- Global Carbon Atlas. *CO2 Emissions*, 2022. , available at: <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions> (accessed 7 April 2022).
- Gosvami, N.N., Bares, J.A., Mangolini, F., Konicek, A.R., Yablon, D.G. and Carpick, R.W. *Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts*, Science, Vol. 348, Iss. 6230, pp. 102–106, 2015. .
- Greenwood, J.A. *Analysis of elliptical Hertzian contacts*, Tribology International, Vol. 30, Iss. 3, pp. 235–237, 1997. .
- Grün, F., Summer, F., Pondicherry, K.S., Gódor, I., Offenbecher, M. and Lainé, E. *Tribological functionality of aluminium sliding materials with hard phases under lubricated conditions*, Wear, Vol. 298–299, pp. 127–134, 2013. .
- Guay, P. *Principes de base de la lubrification*, Frottement, usure et lubrification, 2015. , doi:10.51257/a-v1-tri1500.
- Happek, B. *Tribologische und elektrochemische Untersuchungen an lichtbogendrahtgespritzten Beschichtungen aus nichtrostendem Stahl für die Zylinderlaufbahnen von PKW-Dieselmotoren*, 2015. .
- He, L. and Hassani, M. *A Review of the Mechanical and Tribological Behavior of Cold Spray Metal Matrix Composites*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 29, Iss. 7, pp. 1565–1608, 2020. .
- Holmberg, K., Andersson, P. and Erdemir, A. *Global energy consumption due to friction in passenger cars*, Tribology International, Vol. 47, pp. 221–234, 2012. .
- Hriouech, A. *Études de surfaces texturées pour chemise moteur: Physico-chimie des tribofilms et lois de frottement associées*, LTDS, Ecole Centrale de Lyon, 2021. .
- Huang, P.-C., Hou, K.-H., Hong, J.-J., Lin, M.-H. and Wang, G.-L. *Study of fabrication and wear properties of Ni–SiC composite coatings on A356 aluminum alloy*, p. 9, 2021. .
- IEA. *Transport sector CO2 emissions by mode in the Sustainable Development Scenario, 2000-2030*, 2022. , available at: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/transport-sector-co2-emissions-by-mode-in-the-sustainable-development-scenario-2000-2030> (accessed 12 September 2022).
- ISO 16610-21. *Spécification géométrique des produits (GPS) — Filtrage — Partie 21: Filtres de profil linéaires: Filtres gaussiens*, 2011. , available at: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:16610:-21:ed-1:v1:fr> (accessed 25 August 2022).
- ISO13565-2. *Spécification géométrique des produits (GPS) — État de surface: Méthode du profil; surfaces ayant des propriétés fonctionnelles différentes suivant les niveaux*, 1996. , available at: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:13565:-2:ed-1:v1:fr> (accessed 28 June 2022).
- Ito, K., Martin, J.-M., Minfray, C. and Kato, K. *Low-friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide*, Tribology International, Vol. 39, Iss. 12, pp. 1538–1544, 2006. .
- Ito, K., Martin, J.M., Minfray, C. and Kato, K. *Formation Mechanism of a Low Friction ZDDP Tribofilm on Iron Oxide*, Tribology Transactions, Vol. 50, Iss. 2, pp. 211–216, 2007. .
- Jeandin, M. and Ducos, M. *Projection dynamique par gaz froid (ou cold spray)*, p. 36, 2020. .

- Jelita Rydel, J., Pagkalis, K., Kadiric, A. and Rivera-Díaz-del-Castillo, P.E.J. *The correlation between ZDDP tribofilm morphology and the microstructure of steel*, Tribology International, Vol. 113, pp. 13–25, 2017. .
- Jiménez, A.E., Morina, A., Neville, A. and Bermúdez, M.D. *Surface interactions and tribochemistry in boundary lubrication of hypereutectic aluminium—silicon alloys*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, Vol. 223, Iss. 3, pp. 593–601, 2009. .
- Jodoin, B., Ajdelsztajn, L., Sansoucy, E., Zúñiga, A., Richer, P. and Lavernia, E.J. *Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings*, Surface and Coatings Technology, Vol. 201, Iss. 6, pp. 3422–3429, 2006. .
- John, L.Jr. *Replacing the Cast Iron Liners for Aluminum Engine Cylinder Blocks: A Comparative Assessment of Potential Candidates*, p. 66, 2011. .
- Karpinska, A. *Running-in and the Evolution of Metallic Surfaces Subjected to Sliding and Rolling Contact*, p. 267, 2010. .
- Khaemba, D.N., Neville, A. and Morina, A. *New insights on the decomposition mechanism of Molybdenum DialkylDiThioCarbamate (MoDTC): a Raman spectroscopic study*, RSC Advances, Vol. 6, Iss. 45, pp. 38637–38646, 2016. .
- Kolbenschmidt Pierburg Group. *ALUSIL cylinder blocks for the new AUDI V6 and V8 SI engines* (n.d.). .
- Komaba, M., Kondo, S., Suzuki, A., Kurihara, K. and Mori, S. *The Effect of Temperature on Lubrication Property with MoDTC-Containing Lubricant: —Temperature Dependence of Friction Coefficient and Tribofilm Structure—*, Tribology Online, Vol. 13, Iss. 5, pp. 275–281, 2018. .
- König, J., Lahres, M. and Methner, O. *Quality Designed Twin Wire Arc Spraying of Aluminum Bores*, Journal of Thermal Spray Technology, 2014. , doi:10.1007/s11666-014-0170-6.
- Kreter, S. *Modellbildung und Simulation von Honprozessen für thermisch beschichtete Zylinderlaufbahnen*, 2018. , available at: https://www.opendata.uni-halle.de/bitstream/1981185920/13480/1/Dissertation_Sascha_Kreter.pdf (accessed 26 April 2022).
- Lee, S., Yu, J.H., Park, S.-H., Shim, D.-S. and Choi, Y.S. *Effect of carbon content in steel powder feedstock on impact toughness and microstructure of additively manufactured cast iron by directed energy deposition*, Journal of Materials Research and Technology, Vol. 15, pp. 189–198, 2021. .
- Lee, S.C. and Chen, H. *Experimental Validation of Critical Temperature-Pressure Theory of Scuffing*, Tribology Transactions, Vol. 38, Iss. 3, pp. 738–742, 1995. .
- Lefeuvre, L. *Rapport de stage - Elaboration de nouveaux revêtements cold spray pour une application sur les blocs moteurs*, 2018. .
- Léger, E. *Rôle de la microstructure sur les mécanismes de corrosion marine d'un dépôt à base d'aluminium élaboré par projection dynamique par gaz froid ("cold spray")*, Mines ParisTech, 2018. .
- Lemaitre, J. and Chaboche, J.-L. *Mécanique des matériaux solides*, Dunod, 3e édition., 2020. , available at: (accessed 25 August 2022).
- L'Hostis, B., Minfray, C., Frégonèse, M., Verdu, C., Ter-Ovanessian, B., Vacher, B., Le Mogne, T., et al. *Influence of lubricant formulation on rolling contact fatigue of gears – interaction of lubricant additives with fatigue cracks*, Wear, Vol. 382–383, pp. 113–122, 2017. .

- Li, W., Assadi, H., Gaertner, F. and Yin, S. *A Review of Advanced Composite and Nanostructured Coatings by Solid-State Cold Spraying Process*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 44, Iss. 2, pp. 109–156, 2019. .
- Li, W.-Y., Liao, H., Douchy, G. and Coddet, C. *Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder*, Materials & Design, Vol. 28, Iss. 7, pp. 2129–2137, 2007. .
- Loganathan, A., Rengifo, S., Hernandez, A.F., Emirov, Y., Zhang, C., Boesl, B., Karthikeyan, J., et al. *Effect of 2D WS₂ Addition on Cold-Sprayed Aluminum Coating*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 26, Iss. 7, pp. 1585–1597, 2017. .
- Maestracci, R. *Influence de la microstructure sur les mécanismes d'endommagement thermomécanique de revêtements à base d'acier inoxydable AISI 316L réalisés par projection dynamique par gaz froid*, Mines ParisTech, 2016. .
- Maestracci, R., Sova, A., Jeandin, M., Malhaire, J.-M., Movchan, I., Bertrand, Ph. and Smurov, I. *Deposition of composite coatings by cold spray using stainless steel 316L, copper and Tribaloy T-700 powder mixtures*, Surface and Coatings Technology, Vol. 287, pp. 1–8, 2016. .
- Magarò, P., Marino, A.L., Maletta, C., Tului, M. and Schino, A.D. *Tribological properties of wear-resistant coatings obtained by cold gas dynamic spray*, Procedia Structural Integrity, IGF Workshop “Fracture and Structural Integrity”, Vol. 9, pp. 287–294, 2018. .
- Mahato, A., Perry, T.A., Jayaram, V. and Biswas, S.K. *Pressure and thermally induced stages of wear in dry sliding of a steel ball against an aluminium–silicon alloy flat*, p. 11, 2010. .
- Martin, J.M. *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach*, p. 8, 1998. .
- Martin, J.-M., Grossiord, C., Varlot, K., Vacher, B. and Igarashi, J. *Synergistic effects in binary systems of lubricant additives: a chemical hardness approach*, p. 9, 1999. .
- Meara, T. *New Honing Options For Hypereutectic Aluminum Cylinder Bores*, 2008. .
- Meeß, J., Anasenzl, M., Ossenbrink, R., Michailov, V., Singh, R. and Kondas, J. *Cold Gas Spray Inner Diameter Coatings and Their Properties*, Journal of Thermal Spray Technology, 2022. , doi:10.1007/s11666-022-01365-5.
- Mezghani, S., Demirci, I., Yousfi, M. and El Mansori, M. *Mutual influence of crosshatch angle and superficial roughness of honed surfaces on friction in ring-pack tribo-system*, Tribology International, Vol. 66, pp. 54–59, 2013. .
- Minfray, C., Martin, J.M., Esnouf, C., Le Mogne, T., Kersting, R. and Hagenhoff, B. *A multi-technique approach of tribofilm characterisation*, Thin Solid Films, Vol. 447–448, pp. 272–277, 2004. .
- Mistry, H.R. and Bhatt, D.V. *Study of tribological parameters on SI Engine-A case study*, Vol. 1, Iss. 3, p. 7, 2011. .
- Morina, A. and Neville, A. *Tribofilms: aspects of formation, stability and removal*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 40, Iss. 18, pp. 5476–5487, 2007. .
- Morina, A., Neville, A., Priest, M. and Green, J.H. *ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance – tribofilm characteristics and its evolution*, Tribology Letters, Vol. 24, Iss. 3, pp. 243–256, 2006a. .
- Morina, A., Neville, A., Priest, M. and Green, J.H. *ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication—The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio*, Tribology International, Vol. 39, Iss. 12, pp. 1545–1557, 2006b. .
- Munagala, V.N.V., Torgerson, T.B., Scharf, T.W. and Chromik, R.R. *High temperature friction and wear behavior of cold-sprayed Ti6Al4V and Ti6Al4V-TiC composite coatings*, Wear, Vol. 426–427, pp. 357–369, 2019. .

- Murray, K., Kearns, M. and Coleman, A. *Design and Production of Powders Tailored to Cold Spraying*, 2009. , available at: (accessed 12 September 2019).
- Neville, A., Morina, A., Haque, T. and Voong, M. *Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies*, Tribology International, Vol. 40, Iss. 10–12, pp. 1680–1695, 2007. .
- Nicholls, M.A., Norton, P.R., Bancroft, G.M., Kasrai, M., Stasio, G.De. and Wiese, L.M. *Spatially resolved nanoscale chemical and mechanical characterization of ZDDP antiwear films on aluminum silicon alloys under cylinder/bore wear conditions*, Tribology Letters, Vol. 18, Iss. 3, pp. 261–278, 2005. .
- Olofinjana, B., Lorenzo-Martin, C., Ajayi, O.O. and Ajayi, E.O. *Effect of laser surface texturing (LST) on tribochemical films dynamics and friction and wear performance*, Wear, Vol. 332–333, pp. 1225–1230, 2015. .
- Özdeniz, E.A. *Entwicklung korrosions- und verschleißbeständiger thermisch gespritzter Zylinderlaufbahnen für Verbrennungsmotoren*, Technischen Universität Chemnitz, 2016. .
- Pagkalis, K., Spikes, H., Jelita Rydel, J., Ingram, M. and Kadiric, A. *The Influence of Steel Composition on the Formation and Effectiveness of Anti-wear Films in Tribological Contacts*, Tribology Letters, Vol. 69, Iss. 2, p. 75, 2021. .
- Pagnoux, G. *Mise en évidence et simulation de l'endommagement des revêtements de carbone amorphe pour application moteur à combustion interne* (These de doctorat), Paris Est, 2015, September 23. , available at: <https://www.theses.fr/2015PESC1175> (accessed 30 May 2022).
- Pattison, J., Celotto, S., Khan, A. and O'Neill, W. *Standoff distance and bow shock phenomena in the Cold Spray process*, Surface and Coatings Technology, Vol. 202, Iss. 8, pp. 1443–1454, 2008. .
- Pawlus, P., Reizer, R. and Wieczorowski, M. *Analysis of surface texture of plateau-honed cylinder liner – A review*, Precision Engineering, Vol. 72, pp. 807–822, 2021. .
- Putignano, C., Parente, G., Profito, F.J., Gaudiuso, C., Ancona, A. and Carbone, G. *Laser Microtextured Surfaces for Friction Reduction: Does the Pattern Matter?*, Materials, Vol. 13, Iss. 21, p. 4915, 2020. .
- Qiu, X., Tariq, N. ul H., Wang, J., Tang, J., Gyansah, L., Zhao, Z. and Xiong, T. *Microstructure, microhardness and tribological behavior of Al₂O₃ reinforced A380 aluminum alloy composite coatings prepared by cold spray technique*, Surface and Coatings Technology, Vol. 350, pp. 391–400, 2018. .
- Richter, P. *Advancements in Cold Spray – Equipment, Materials, and Selected Applications*, Presented at the Proc 11th Kolloquim for HVOF Spraying, Erding, Germany, p. p 153-156, 2018. .
- Robbe-Valloire, F. and Progrid, R. *Régime de lubrification mixte*, Frottement, usure et lubrification, 2016. , doi:10.51257/a-v2-tri1520.
- Sabri, L. *Développement et mise en œuvre d'une méthodologie d'analyse multi-échelle du procédé de rodage en production de série*, ENSAM, 2010. .
- Sansoucy, E., Marcoux, P., Ajdelsztajn, L. and Jodoin, B. *Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold gas dynamic spraying process*, Surface and Coatings Technology, Vol. 202, Iss. 16, pp. 3988–3996, 2008. .
- Schilder, B., Garling, A., Reimer, F., Hamann, M., Joos, R., Hüger, J., Pöhlmann, M., et al. *CFD Enhanced Thermal Spray Process for Coating of Cylinder Bores of Car Engines*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 29, Iss. 4, pp. 546–559, 2020. .

- Schmidt, T., Assadi, H., Gärtner, F., Richter, H., Stoltenhoff, T., Kreye, H. and Klassen, T. *From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 18, Iss. 5–6, p. 794, 2009. .
- Schütz, M., Doll, G., Waltner, A. and Kemmler, R. *The New Mercedes-Benz 3.0-l V6 DI Gasoline Engine with Twin Turbo*, 2013. .
- Shockley, J.M., Descartes, S., Vo, P., Irissou, E. and Chromik, R.R. *The influence of Al₂O₃ particle morphology on the coating formation and dry sliding wear behavior of cold sprayed Al–Al₂O₃ composites*, Surface and Coatings Technology, Vol. 270, pp. 324–333, 2015. .
- Simon, M. *Topografiebasierte Reibungssimulation von Kolbenringen in Verbrennungsmotoren*, Universität Ulm, 2021. .
- Slattery, B.E., Perry, T. and Edrisy, A. *Microstructural evolution of a eutectic Al–Si engine subjected to severe running conditions*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 512, Iss. 1–2, pp. 76–81, 2009. .
- Sova, A., Smurov, I., Doubenskaia, M. and Petrovskiy, P. *Deposition of aluminum powder by cold spray micronozzle*, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 95, Iss. 9–12, pp. 3745–3752, 2018. .
- Spikes, H. *The History and Mechanisms of ZDDP*, Tribology Letters, Vol. 17, Iss. 3, pp. 469–489, 2004. .
- Stachowiak, G.W. and Batchelor, A.W. *Boundary and Extreme Pressure Lubrication*, Engineering Tribology, Elsevier, pp. 371–428, 2014. .
- The Shift Project. *Climat > 9 propositions pour que l’Europe change d’ère*, 2017. , available at: <https://decarbonizeurope.org/wp-content/uploads/2016/11/2-V2L-version-longue.pdf> (accessed 7 April 2022).
- Tiamiyu, A.A., Sun, Y., Nelson, K.A. and Schuh, C.A. *Site-specific study of jetting, bonding, and local deformation during high-velocity metallic microparticle impact*, Acta Materialia, Vol. 202, pp. 159–169, 2021. .
- Tomanik, E., El Mansori, M., Souza, R. and Profito, F. *Effect of waviness and roughness on cylinder liner friction*, Tribology International, Vol. 120, pp. 547–555, 2018. .
- Tomanik, E., Profito, F.J., Tormos, B., Jim, A.J. and Zhmud, B. *Powertrain Friction Reduction by Synergistic Optimization of the Cylinder Bore Surface and Lubricant Part 1: Basic Modelling*, SAE International, p. 14, 2021. .
- Tomanik, E., Profito, F.J. and Zachariadis, D.C. *Modelling the hydrodynamic support of cylinder bore and piston rings with laser textured surfaces*, Tribology International, Vol. 59, pp. 90–96, 2013. .
- Torgerson, T.B., Harris, M.D., Alidokht, S.A., Scharf, T.W., Aouadi, S.M., Chromik, R.R., Zabinski, J.S., et al. *Room and elevated temperature sliding wear behavior of cold sprayed Ni–WC composite coatings*, Surface and Coatings Technology, Vol. 350, pp. 136–145, 2018. .
- Ueda, M., Kadiric, A. and Spikes, H. *Influence of Steel Surface Composition on ZDDP Tribofilm Growth Using Ion Implantation*, Tribology Letters, Vol. 69, Iss. 2, p. 62, 2021. .
- Vaitkunaite, G., Espejo, C., Thiebaut, B., Neville, A. and Morina, A. *Low friction tribofilm formation and distribution on an engine cylinder tested with MoDTC-containing low viscosity engine lubricants*, Tribology International, Vol. 171, p. 107551, 2022. .
- VanSteenkiste, T.H., Elmoursi, A., Gorkiewicz, D. and Gillispie, B. *Fracture study of aluminum composite coatings produced by the kinetic spray method*, Surface and Coatings Technology, Vol. 194, Iss. 1, pp. 103–110, 2005. .
- Vengudusamy, B., Green, J.H., Lamb, G.D. and Spikes, H.A. *Behaviour of MoDTC in DLC/DLC and DLC/steel contacts*, Tribology International, Vol. 54, pp. 68–76, 2012. .

- Villa, M., Dosta, S. and Guilemany, J.M. *Optimization of 316L stainless steel coatings on light alloys using Cold Gas Spray*, Surface and Coatings Technology, Vol. 235, pp. 220–225, 2013. .
- Villafuerte, J. (Ed.). *Modern cold spray: materials, process, and applications*, Springer Verlag, Cham, 2015. .
- Vlădescu, S.-C., Medina, S., Olver, A.V., Pegg, I.G. and Reddyhoff, T. *Lubricant film thickness and friction force measurements in a laser surface textured reciprocating line contact simulating the piston ring–liner pairing*, Tribology International, Vol. 98, pp. 317–329, 2016. .
- Volvo. *Carbon footprint report Battery electric XC40 Recharge and the XC40 ICE*, 2020. .
- Walker, J.C., Kamps, T.J., Lam, J.W., Mitchell-Smith, J. and Clare, A.T. *Tribological behaviour of an electrochemical jet machined textured Al-Si automotive cylinder liner material*, Wear, Vol. 376–377, pp. 1611–1621, 2017. .
- Walker, J.C., Kamps, T.J. and Wood, R.J.K. *The influence of start–stop transient velocity on the friction and wear behaviour of a hyper-eutectic Al-Si automotive alloy*, Wear, Vol. 306, Iss. 1–2, pp. 209–218, 2013. .
- Woydt, M., Gradt, T., Hosenfeldt, T., Luther, R., Rienäcker, A., Wetzels, F.-J. and Wincierz, C. *Tribologie, frottement et émissions de CO₂ - Une étude de la Société allemande de tribologie*, p. 23, 2020. .
- Xia, X., Morina, A., Neville, A., Priest, M., Roshan, R., Warrens, C.P. and Payne, M.J. *Tribological performance of an Al–Si alloy lubricated in the boundary regime with zinc dialkyldithiophosphate and molybdenum dithiocarbamate additives*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, Vol. 222, Iss. 3, pp. 305–314, 2008. .
- Yamaha Motor Co. Ltd. *DiASil Cylinder*, 2022. , available at: <https://global.yamahamotor.com/news/2002/0731/innovation.html> (accessed 15 March 2019).
- Yousfi, M. *Etude tribo-fonctionnelle des textures bas frottement des cylindres de moteurs générées par le procédé de rodage*, ENSAM, 2014. .
- Yousfi, M., Mezghani, S., Demirci, I. and El Mansori, M. *Smoothness and plateauness contributions to the running-in friction and wear of stratified helical slide and plateau honed cylinder liners*, Wear, Vol. 332–333, pp. 1238–1247, 2015. .
- Yousfi, M., Mezghani, S., Demirci, I. and El Mansori, M. *Tribological performances of elliptic and circular texture patterns produced by innovative honing process*, Tribology International, 42nd Leeds-Lyon Symposium on Tribology- Surfaces and Interfaces: Mysteries at Different Scales, Vol. 100, pp. 255–262, 2016. .
- Yu, M., Suo, X.K., Li, W.Y., Wang, Y.Y. and Liao, H.L. *Microstructure, mechanical property and wear performance of cold sprayed Al₅₀Si₅₀/SiCp composite coatings: Effect of reinforcement content*, Applied Surface Science, Vol. 289, pp. 188–196, 2014. .
- Zhang, Y., Epshteyn, Y. and Chromik, R.R. *Dry sliding wear behaviour of cold-sprayed Cu-MoS₂ and Cu-MoS₂-WC composite coatings: The influence of WC*, Tribology International, Vol. 123, pp. 296–306, 2018. .
- Zhang, Y., Michael Shockley, J., Vo, P. and Chromik, R.R. *Tribological Behavior of a Cold-Sprayed Cu–MoS₂ Composite Coating During Dry Sliding Wear*, Tribology Letters, Vol. 62, Iss. 1, p. 9, 2016. .
- Zheng, D., Cai, Z., Shen, M., Li, Z. and Zhu, M. *Investigation of the tribology behaviour of the graphene nanosheets as oil additives on textured alloy cast iron surface*, Applied Surface Science, Vol. 387, pp. 66–75, 2016. .
- Zhmud, B., Tomanik, E., Jiménez, A.J., Profito, F. and Tormos, B. *Powertrain Friction Reduction by Synergistic Optimization of Cylinder Bore Surface and Lubricant - Part 2: Engine Tribology*

Simulations and Tests, Presented at the SAE Powertrains, Fuels & Lubricants Digital Summit, pp. 2021-01-1217, 2021. .

Zimmer, M., Vlădescu, S.-C., Mattsson, L., Fowell, M. and Reddyhoff, T. *Shear-area variation: A mechanism that reduces hydrodynamic friction in macro-textured piston ring liner contacts*, Tribology International, Vol. 161, p. 107067, 2021. .

RÉSUMÉ

Les émissions de CO₂, liées au frottement des pistons dans les cylindres des moteurs à combustion interne automobiles, représentent 0,53% des émissions mondiales. Dans cette thèse, des revêtements composites acier/acier sont mis en œuvre par *cold spray*. Leur finition de surface, par polissage ou rodage, permet de révéler une surface avec des protubérances. Lors d'essais tribologiques lubrifiés à chaud, cette topographie entre en synergie avec les additifs ZDDP et MoDTC de l'huile pour former un tribofilm épais tout autour des protubérances. Ce tribofilm garantit une protection totale du revêtement face à l'usure, même dans des conditions de frottement extrêmes. Grâce aux feuillets de MoS₂ qu'il contient, il permet d'atteindre un coefficient de frottement extrêmement faible (<0,04). Ce bénéfice en régime mixte/limite, associé à celui simulé en régime hydrodynamique, dû à la réduction de la force de cisaillement de l'huile générée par les protubérances, permet d'envisager une baisse de 0,14% des émissions mondiales, soit 50 MtCO₂ par an.

MOTS CLÉS

Tribologie, *Cold spray*, Revêtement composite, Finition de surface, Topographie, Lubrification, Tribofilm, Cylindre de bloc-moteur, Moteur à combustion interne, Emissions de CO₂

ABSTRACT

CO₂ emissions related to piston friction inside cylinders of automotive internal combustion engines represent about 0.53% of global emissions. In this PhD thesis, steel/steel composite coatings are produced by cold spray. Their surface finishing, by polishing or honing, reveals a surface with protuberances. During hot lubricated tribological tests, this topography interacts with the ZDDP and MoDTC oil additives to form a thick tribofilm all around the protuberances. This tribofilm ensures a full protection of the coating against wear, even under harsh friction conditions. Thanks to the MoS₂ layers it contains, an extremely low friction coefficient (<0.04) is achieved. The benefit in the boundary/mixed lubrication regime, combined with the one simulated in the hydrodynamic regime, due to oil shear reduction created by the protuberances, allows to estimate a 0.14% reduction of global emissions, i.e. 50 MtCO₂ per year.

KEYWORDS

Tribology, Cold spray, Composite coating, Surface finishing, Topography, Lubrication, Tribofilm, Cylinder block, Internal combustion engine, CO₂ emissions