

50376  
2005  
105

N° d'ordre : 3602

**Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille**

THESE  
présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Lille  
en Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

par  
Svetlana DYSHLOVENKO

**MODELISATION DES PROCÉDES DE PROJECTION PLASMA  
ET DE TRAITEMENT LASER D'HYDROXYAPATITE**

Version définitive  
Date de soutenance : 20 janvier 2005



Directeur de la Thèse : Prof. Lech PAWLOWSKI, ENSCL, Villeneuve d'Ascq

Rapporteurs: Prof. John H. HARDING, Université de Sheffield, Angleterre  
Prof. Anne LERICHE, Université de Valenciennes  
Prof. Igor SMUROV, ENISE, Saint Etienne

Examineurs: Prof. Jacky LESAGE, USTL, LML UMRCNRS 8107, Villeneuve d'Ascq  
Prof. Rose-Noëlle VANNIER, ENSCL, Villeneuve d'Ascq  
Dr. Sébastien BEAUVAIS, Terolab Services Médical, Villeneuve Le Roi

Janvier 2005  
Villeneuve d'Ascq

- 
- Je voudrais remercier Monsieur le Professeur Lech PAWLOWSKI, mon directeur de thèse, qui m'a initié aux problèmes du plasma et m'a toujours témoigné la plus grande amitié.
  - Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur Igor SMUROV, qui m'a accordé les codes numériques Plasma2000 et Fusion-2D et qui a accepté d'être un des rapporteurs de ma thèse
  - Je voudrais remercier Monsieur le Professeur John H. HARDING, qui m'a donné et expliqué le code Coating 2000 et qui a accepté d'être un de rapporteurs de ma thèse
  - Je suis reconnaissant Madame le Professeur Anne LERICHE qui a accepté d'être une des rapporteurs de ma thèse
  - Je voudrais remercier les Professeurs Rose-Noelle VANNIER et Jacky LESAGE ainsi que le Docteur Sébastien BEAUVAIS de me faire l'honneur de juger cette thèse
  - Je suis reconnaissant à Monsieur Bernard PATEYRON, qui m'a accordé les codes T&TWinner et Jet&Poudres2004.

Je voudrais remercier:

- Monsieur Rafal TOMASZEK qui a réalisé les expériences avec la projection par plasma.
- Monsieur Gilles COURTRAND pour son aide en analyse de porosité des échantillons projetés.
- Monsieur Christel PIERLOT qui m'a aidé en l'investigation granulométrique.
- Mesdames Nora DJELAL et Laurence BYRELO pour leur aide en analyse de poudre HA
- Monsieur Pascal ROUSSEL pour son aide en informatique

**Je suis reconnaissant à tous les collègues et les amis du Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide et de l'École Nationale Supérieure de Chimie pour leur hospitalité, aide et leur amitié.**

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1	
Procédé de projection plasma d'Hydroxyapatite.....	7
1.1 PROJECTION PAR PLASMA.....	7
1.1.1 Accélération des particules dans la flamme du plasma.....	8
1.1.2 Echauffement des particules dans la flamme du plasma.....	10
1.2 PROJECTION PAR PLASMA D'HYDROXYAPATITE.....	12
1.2.1 Description d'un revêtement d'hydroxyapatite.....	12
1.2.2 Décomposition d'HA lors la projection par plasma.....	13
1.2.2.1 Phases de la transformation de l'hydroxyapatite.....	16
1.2.2.2 Diagrammes de phases d'hydroxyapatite.....	17
1.2.3 Dissolution des phases.....	18
1.3 PROTHESES ORTHOPEDIQUES ET DENTAIRES.....	20
CHAPITRE 2	
Procédé de traitement laser de dépôt d'Hydroxyapatite .....	25
2.1 TRAITEMENT LASER EN 2 ETAPES.....	25
2.2 TRAITEMENT PAR LASER : LES FONDEMENTS PHYSIQUES.....	26
2.2.1 Chauffage.....	26
2.2.2 Fusion.....	28
2.2.3 Evaporation.....	29
2.3. TRAITEMENT LASER DE DEPOT HA.....	30
CHAPITRE 3	
Codes de calcul numérique utilisés pour modéliser les phénomènes de projection plasma et traitement laser	35
3.1 MODELISATION DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DU PLASMA: CODES NUMERIQUES <i>JETS_ET_POUDRES_2004</i> ET <i>T&amp;TWINNER</i>	37
3.2. MODELISATION DU TRANSFERT DE QUANTITE DE MOUVEMENT ET DE CHALEUR ENTRE PLASMA ET PARTICULES: LE CODE <i>PLASMA</i> <i>2000</i>	37
3.2.1 Problème dynamique.....	38
3.2.2 Problème d'échange de quantité de chaleur entre le gaz et la particule.....	38
3.2.3 Problème de la conductance thermique dans une particule .....	38
3.2.3.1 Conduction thermique dans la phase solide (S).....	39
3.2.3.2 Conductivité thermique dans la phase solide – liquide (S-L).....	40
3.2.3.3 Conductivité thermique dans le cas de phases solide-liquide-solide (SLS)	41
3.2.4 Problème d'évaporation.....	42
3.2.4.1 Evaporation avec la pression inversée .....	42
3.2.4.2 Evaporation dans le vide ;;;;.....	43

3.3 MODELISATION DE CROISSANCE DU DEPOT AVEC LE CODE <i>COATING 2000</i>	44
3.3.1 Modélisation de la formation de la lamelle.....	44
3.3.2 Modélisation de croissance de dépôt .....	47
3.3.3 Modélisation de la température de dépôt .....	48
3.4 MODELISATION DU TRAITEMENT LASER AVEC LE CODE <i>FUSION-2D</i>	51
3.4.1 Description de phénomènes lors du traitement par laser.....	51
3.4.2 Méthode numérique.....	53
 CHAPITRE 4	
Méthodes expérimentales.....	57
 4.1 POUDRE UTILISEE.....	57
4.2 PARAMETRES ET CONDITIONS DE PROJECTION THERMIQUE	57
4.2.1 Paramètres de projection thermique.....	57
4.2.2 Condition de projection.....	58
4.3 CONDITIONS EXPERIMENTALES DU TRAITEMENT PAR LASER DES DEPOTS D'HYDROXYAPATITE	60
4.4 METHODES D'ANALYSE D'ECHANTILLONS .....	60
4.4.1 Analyse des tailles de particules.....	60
4.4.2 Détermination qualitative et quantitative des phases présentes dans les poudres et dépôts	61
4.4.3 Traitement mathématique des résultats: étude quantitative des facteurs et la matrice factorielle complète $2^k$	62
4.4.4 Analyse infrarouge.....	64
4.4.5 Morphologie des particules.....	64
4.4.6 Analyse de la microdureté des échantillons.....	64
 CHAPITRE 5	
Resultats expérimentaux.....	67
 5.1 ANALYSES DE POUDRE INITIALE .....	67
5.1.1 Morphologie de la poudre initiale HA .....	67
5.1.2 Pases cristallines des particules de poudre.....	69
5.1.3 Analyse granulométrique de la poudre initiale HA.....	69
5.1.4 Spectre infrarouge de la poudre initiale HA.....	70
5.2 CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS PROJETES PAR PLASMA	71
5.2.1 Résultats expérimentaux de poudre projetés dans l'eau .....	71
5.2.1.1 Morphologie des échantillons projetés dans l'eau.....	71
5.2.1.2 Analyse granulométrique des échantillons projetés dans l'eau. ....	75
5.2.1.3 Identification des phases des échantillons projetés dans l'eau.....	77
5.2.1.4 Analyse infrarouge des échantillons projetés dans l'eau .....	81
5.2.2 Les résultats expérimentaux des échantillons projetés sur le substrat .....	82
5.2.2.1 Morphologie des échantillons projetés sur le substrat.....	82

5.2.2.2 Analyse de la microdureté des échantillons projetés sur le substrat...	84
5.2.2.3 Identification de phases des échantillons projetés sur le substrat.....	86
5.2.2.4 Analyse infrarouge des échantillons projetés sur le substrat .....	89
5.2.3 Détermination quantitative des phases présentes dans les poudres et dépôts. Etude quantitative des facteurs	91
5.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ECHANTILLONS TRAITÉES PAR LASER	97
5.3.1 Morphologie des échantillons traités par laser.....	97
5.3.2 Identification de phases des échantillons traitées par laser.....	99
5.4 RESUME ET CONCLUSIONS PRINCIPALES.....	102
CHAPITRE 6	
Résultats de la modélisation.....	105
6.1 MODELISATION DE L'ECHANGE DE QUANTITE DE MOUVEMENT ET DE CHALEUR ENTRE PLASMA ET PARTICULES D'HYDROXYAPATITE	106
6.1.1 Conditions expérimentales de la projection utilisées dans la modélisation.	106
6.1.2 Propriétés de la flamme du plasma .....	107
6.1.3 Propriétés de l'hydroxyapatite.....	109
6.1.4 Injection des particules dans un jet de plasma.....	112
6.1.5 Hypothèses de base sur la transformation de la structure de la particule d'HA lors de la projection plasma	114
6.1.6 Résultats de la modélisation de l'échange de quantité du mouvement et du chaleur entre le plasma et les particules d'hydroxyapatite et leur validation	117
6.2 MODELISATION DE LA CROISSANCE DE DEPOT.....	123
6.3.MODELISATION DU TRAITEMENT LASER.....	125
6.3.1 Propriétés optiques et thermophysiques de l'hydroxyapatite utilisées pour la modélisation	125
6.3.2 Résultats de la modélisation du processus de traitement par laser .....	127
6.4 RESUME ET CONCLUSIONS PRINCIPALES.....	131
CONCLUSION.....	135
ANNEXE 1	
ANNEXE 2	
ANNEXE 3	



---

**LISTE DES TABLEAUX**

## INTRODUCTION

## CHAPITRE 1

<i>Tableau 1.1 Coefficient <math>C_d</math> comme la fonction du nombre de Reynolds</i> .....	10
<i>Tableau 1.2 Comparaison des méthodes différentes de dépôt d'HA</i> .....	14
<i>Tableau 1.3 Caractéristique des phases différentes se formant lors la décomposition d'HA.</i>	17
<i>Tableau 1.4 Equilibre d'HA à haute température sous la pression partielle de vapeur d'eau de 10 mm Hg.</i>	20
<i>Tableau 1.5 Degré de la dissolution des phases de phosphate de calcium</i> .....	20

## CHAPITRE 2

## CHAPITRE 3

<i>Tableau 3.1 Paramètre <math>\xi</math> pour décrire l'écrasement de particule liquide lors de l'impact avec le substrat selon Madejski.</i>	45
<i>Tableau 3.2 Règles du modèle de déposition</i> .....	49

## CHAPITRE 4

<i>Tableau 4. 1 Tableau récapitulatif des conditions de projection</i> .....	59
<i>Tableau 4. 2 Paramètres de traitement par laser</i> .....	61
<i>Tableau 4.3 Tableau récapitulatif des conditions de traitement</i> .....	61
<i>Tableau 4.4 Domaine expérimental</i> .....	63
<i>Tableau 4.5 Matrice d'expériences factorielle <math>2^5</math></i> .....	63

## CHAPITRE 5

<i>Tableau. 5.1 Matrice d'expériences factorielle 24 (les signes (-1) et (+1) symbolisent les niveaux -1 et +1 des variables) et réponses au plan d'expérimentation et les valeurs des effets des différents facteurs sur la taille des particules</i>	76
<i>Tableau 5.2 Analyse de la porosité des dépôts</i> .....	84
<i>Tableau.5.3 Résultats de l'analyse quantitative de composition de phases</i> .....	92
<i>Tableau.5.4 Effets des variables sur les réponses</i> .....	93
<i>Tableau 5.5 Résultat de l'analyse quantitative de phase amorphe dans les poudres projetées dans l'eau avec l'injecteur intérieur</i>	96
<i>Tableau 5.6 Effets des variables sur la phase amorphe</i> .....	96
<i>Tableau 5.7 Tableau des valeurs de profondeur des couches fondues</i> .....	98
<i>Tableau 5.8 Résultats de l'analyse quantitative</i> .....	99

---

**CHAPITRE 6**

<i>Tableau 6.1 Conditions expérimentales utilisées dans la modélisation.....</i>	106
<i>Tableau 6.2 Propriétés d'HA qui ne sont pas fonction de la température.....</i>	110
<i>Tableau 6.3 Contenu de la phase cristalline et amorphe dans la poudre projetée, obtenu par la modélisation et des expériences.</i>	122
<i>Tableau 6.4 Calculs de la diminution de la température de solidification, induit par l'effet de la surfusion.</i>	122
<i>Tableau 6.5 Porosité de dépôts projetés avec la puissance d'arc de 24 kW .....</i>	124
<i>Tableau 6.6 Propriétés thermophysiques d'HA utilisées pour la modélisation .....</i>	125
<i>Tableau 6.7 Tableau récapitulatif de coefficient d'absorption .....</i>	125
<i>Tableau 6.8 Plan de la modélisation du traitement du dépôt par laser .....</i>	126

---

**LISTE DES FIGURES**
**INTRODUCTION**

<i>Fig. 1 Variables dans le système de projection par plasma .....</i>	2
<i>Fig. 2 Exemples d'implants avec les revêtements d'HA .....</i>	3
<i>Fig. 3 Techniques diagnostiques pour valider la simulation «on-line» lors la procédure de projection par plasma</i>	4
<i>Fig. 4 Techniques diagnostiques pour valider la simulation on-line lors la procédure de traitement par laser</i>	5

**CHAPITRE 1**

<i>Fig. 1.1 Section d'une torche à plasma typique .....</i>	8
<i>Fig. 1.2 2 Diagramme schématique du développement d'interaction os-prothèse .....</i>	15
<i>Fig. 1.3 Diagramme des phases de système CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à haute température. Pression partielle de vapeur d'eau: P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>= 0 mm Hg</i>	18
<i>Fig. 1.4 Diagramme des phases de système CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à haute température. Pression partielle de vapeur d'eau: P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>= 500 mm Hg</i>	18
<i>Fig. 1.5 Diagramme des phases de système CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à haute température. Pression partielle de vapeur d'eau: P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>= 10 mm Hg</i>	19
<i>Fig. 1.6 Différents types de prothèses .....</i>	22

**CHAPITRE 2**

<i>Fig. 2.1 Schéma du procédé de dépôt laser en deux étapes .....</i>	26
<i>Fig. 2.2 Modèle unidimensionnel du chauffage sans le changement des phases .....</i>	27
<i>Fig. 2.3 Modèle unidimensionnel du chauffage avec la fusion .....</i>	29
<i>Fig. 2.4 Projection d'HA par plasma et le traitement par laser .....</i>	32

**CHAPITRE 3**

<i>Fig. 3.1 Structure de la modélisation des procédures de la projection par plasma et du traitement par laser</i>	36
<i>Fig. 3.2 Différents états apparaissant lors du mouvement de la particule dans la flamme du plasma</i>	40
<i>Fig. 3.3 Phases de la formation de lamelle .....</i>	46
<i>Fig. 3.4 Règles du modèle de déposition .....</i>	50

**CHAPITRE 4**

<i>Fig. 4.1 Schéma du dispositif de projection par plasma avec les injections intérieure et extérieure</i>	58
<i>Fig. 4.2 Installation expérimentale du laser CO<sub>2</sub> .....</i>	60

## CHAPITRE 5

<i>Fig. 5.1 Micrographie électronique à balayage de poudre HA</i> .....	68
<i>Fig.5.2 Micrographie électronique à balayage de poudre HA (coupe des particules mettant en évidence les porosités)</i>	68
<i>Fig. 5. Diffraction des rayons X en transmission sur la poudre initiale d'HA</i> .....	69
<i>Fig.5.4 Analyse granulométrique de la poudre initiale HA.</i> .....	70
<i>Fig. 5.5 Spectre infrarouge de hydroxyapatite initiale HA</i> .....	71
<i>Fig. 5.6 Photographies réalisées à la loupe binoculaire de la poudre initiale et celles projetées dans l'eau</i>	72
<i>Fig.5.7 MEB des particules projetées dans l'eau : l'échantillon P11973I</i> .....	73
<i>Fig.5.8 MEB des coupes des particules projetées dans l'eau dans différentes conditions</i>	74
<i>Fig. 5.9 Schéma de la transformation de la morphologie de la particule d'HA lors de la projection par plasma dans différentes conditions</i>	75
<i>Fig. 5.10 Analyse granulométrique des échantillons projetés dans l'eau</i>	77
<i>Fig.5.11 Dénudage du liquide de la surface des particules demi-fondues.</i> .....	
<i>Fig. 5.12a Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés dans l'eau avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3 Nl/min</i>	78
<i>Fig. 5.12b Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés dans l'eau avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3,5 Nl/min</i>	79
<i>Fig. 5.12c Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés dans l'eau avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3 Nl/min</i>	80
<i>Fig. 5.12d Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés dans l'eau avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3,5 Nl/min</i>	80
<i>Fig. 5.13 Etude de la bande d'absorption à 3570 cm<sup>-1</sup> correspondante à la vibration de la liaison OH dans l'hydroxyapatite initiale et dans les échantillons projetés dans l'eau.</i>	81
<i>Fig. 5.14 Micrographie électronique à balayage des échantillons projetés sur surface sablée : a. échantillon Sub11973I ; b.Sub 249531</i>	82
<i>Fig. 5.15 Micrographies électroniques à balayage et les micrographies optiques des coupes des échantillons projetés sur le substrat dans les différentes conditions.</i>	83
<i>Fig.5.16 Diagrammes de la microdureté dans les distances différentes de la surface du substrat dans le dépôt de hydroxyapatite projetées en conditions différentes</i>	85
<i>Fig.5.17 Diagrammes de la microdureté moyens des dépôts de hydroxyapatite projetées en conditions différentes.</i>	85
<i>Fig. 5.18a Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés sur la surface avec l'injecteur intérieur et le débit du gaz porteur 3 Nl/min</i>	87
<i>Fig. 5.18b Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés sur la surface avec l'injecteur intérieur et le débit du gaz porteur 3,5 Nl/min</i>	87
<i>Fig. 5.18c Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés sur la surface avec l'injecteur extérieur et le débit du gaz porteur 3 Nl/min</i>	88

<i>Fig. 5.18d</i>	<i>Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés sur la surface avec l'injecteur extérieur et le débit du gaz porteur 3,5 NL/min</i>	88
<i>Fig. 5.19</i>	<i>Etude de la bande d'absorption à 3570 cm<sup>-1</sup> correspondante à la vibration de la liaison OH dans l'hydroxyapatite initiale et dans les échantillons projetés sur les substrat.</i>	90
<i>Fig. 5.20</i>	<i>Contours des constantes de la fraction de phase d'HA parmi tous phase cristalline.</i>	94
<i>Fig. 5.21</i>	<i>Contours des constantes de la fraction de phase décomposition parmi tous phase cristallin.</i>	95
<i>Fig. 5.22</i>	<i>Contours des constantes de la fraction de phase décomposition parmi tous phase cristallin.</i>	96
<i>Fig. 5.23</i>	<i>Micrographies optiques des surfaces des dépôts d'HA traités par laser avec une densité de puissance 6,4x10<sup>8</sup> W/m<sup>2</sup> et différentes vitesses de balayage</i>	97
<i>Fig. 5.24</i>	<i>Micrographes optiques des microstructures des surfaces fondues (échantillons Sub24973I_22 et Sub249535I_21).</i>	98
<i>Fig. 5.25</i>	<i>Micrographes optiques des microstructures des couches fondues : a. Sub11973I_12, b. Sub11973I_22, c. Sub119535I_12.</i>	99
<i>Fig. 5.26</i>	<i>Echantillons avant (diagrammes noirs) et après le traitement par laser avec les densité de puissances q=5.9x10<sup>8</sup> W/m<sup>2</sup> (diagrammes rouges) et q=6,4x10<sup>8</sup> W/m<sup>2</sup> (bleues).</i>	100
<i>Fig. 5.27</i>	<i>Echantillons avant (diagrammes noirs) et après le traitement par laser avec les densité de puissances q=5.9x10<sup>8</sup> W/m<sup>2</sup> (diagrammes rouges) et q=6,4x10<sup>8</sup> W/m<sup>2</sup> (bleues).</i>	101

## CHAPITRE 6

<i>Fig. 6.1</i>	<i>Champs de température et de vitesse du jet du plasma calculés pour le plasma généré par la torche SG-100 lors de la projection avec une puissance d'arc électrique de 24 kW et une composition du gaz plasmagène de Ar + 2,5 vol. % H<sub>2</sub> à la distance de 10 cm lors de la projection sur le substrat</i>	107
<i>Fig. 6.2</i>	<i>Champs de température et de vitesse du jet du plasma calculés pour le plasma généré par la torche SG-100 lors de la projection avec une puissance de l'arc électrique de 24 kW et une composition du gaz plasmagène de Ar + 2,5 vol. % H<sub>2</sub> à la distance de 81 cm lors de la projection dans l'eau</i>	107
<i>Fig. 6.3</i>	<i>Viscosité dynamique en fonction de la température de gaz avec les compositions suivants: Ar+2,5% vol. H<sub>2</sub> et Ar+ 5 % vol. H<sub>2</sub></i>	108
<i>Fig. 6.4</i>	<i>Conductance thermique en fonction de la température de gaz avec les compositions suivants: Ar+2,5 % vol. H<sub>2</sub> et Ar+ 5% vol. H<sub>2</sub></i>	108
<i>Fig. 6.5</i>	<i>Densité du gaz en fonction de la température de gaz de compositions suivants Ar+2,5 % vol. H<sub>2</sub> et Ar+ 5 % vol. H<sub>2</sub></i>	109
<i>Fig. 6.6</i>	<i>Chaleur spécifique en fonction de la température de gaz de compositions: Ar+2,5% vol. H<sub>2</sub> et Ar+ 5 % vol. H<sub>2</sub></i>	109
<i>Fig. 6.7</i>	<i>Densité de poudre de l'hydroxyapatite dense et poreuse .....</i>	110
<i>Fig. 6.8</i>	<i>Capacité thermique de l'hydroxyapatite .....</i>	111

<i>Fig. 6.9 Conductivité thermique de l'hydroxyapatite dense et poreuse .....</i>	111
<i>Fig. 6.10 Pression de vapeur saturée. ....</i>	112
<i>Fig. 6.11 Schéma de la conduite qui transporte la poudre du distributeur au plasma.</i>	113
<i>Fig. 6.12 Vitesse de l'injection des particules des diamètres différents en fonction du débit du gaz porteur: 3 et 3,5 NI/min</i>	114
<i>Fig. 6.13 Champs des température dans la particule de HA (HA a été synthétisée avec la pression partielle de vapeur de l'eau de 500 mm Hg) et les phases qui correspondent à ces températures</i>	116
<i>Fig. 6.14 Champs des température dans la particule de HA (HA a été synthétisée avec la pression partielle de vapeur de l'eau de 10 mm Hg) et les phases qui correspondent à ces températures</i>	116
<i>Fig. 6.15 Morphologie de la particule de HA à l'impact sur la surface du substrat : la vue d'en haut et la section</i>	117
<i>Fig. 6.16 Température moyenne des particules projetées sur le substrat</i>	118
<i>Fig. 6.17 Vitesse des particules projetées sur le substrat</i>	120
<i>Fig. 6.18 Température moyenne des particules projetées dans l'eau</i>	120
<i>Fig. 6.19 Vitesse des particules des poudres projetées dans l'eau</i>	121
<i>Fig. 6.20 Contenu des phases cristallines en fonction du diamètre des particules dans les poudres projetées</i>	121
<i>Fig. 6.21 Comparaison entre les résultats expérimentales et les résultats de la modélisation de la distribution des particules de la poudre d'HA projetée dans l'eau à puissance de 24 kW</i>	123
<i>Fig. 6.22 Modélisation de la coupe des dépôts de l'hydroxyapatite projetées sur la surface de substrat avec la puissance de 24 kW et la différente composition du gaz plasmagène et le débit du gaz porteur</i>	124
<i>Fig. 6.23a Modélisation de la relation entre la température de dépôt à la fin d'impulsion <math>\tau=7,4 \times 10^{-4}</math>s, profondeur de couche fondue pendant le traitement par laser et l'émissivité et la porosité de dépôt</i>	128
<i>Fig. 6.23b Modélisation de la relation entre la température de dépôt à la fin d'impulsion <math>\tau=7,4 \times 10^{-4}</math>s, profondeur de couche fondue pendant le traitement par laser et l'émissivité et la porosité de dépôt</i>	129
<i>Fig. 6.23 c Modélisation de la relation entre la température de dépôt à la fin d'impulsion <math>\tau=7,4 \times 10^{-4}</math>s, profondeur de couche fondue pendant le traitement par laser et l'émissivité et la porosité de dépôt.</i>	130

**ACRONYMES**

CaO	oxyde de calcium
$\alpha$ TCP	phosphate tricalcique $\alpha$
$\beta$ TCP	phosphate tricalcique $\beta$
TTCP	phosphate tétracalcique
OAP	oxyapatite
OHAP	oxyhydroxyapatite
HA	hydroxyapatite

**SYMBOLES**

$A$	surface, $m^2$
$a$	diffusion thermique, $m^2/s$
$b$	distance caractéristique
$Bi$	nombre de <i>Biot</i>
$C$	capacité calorifique, $J/kg K$
$c$	coefficient de concentration
$C_d$	coefficient
$D$	diamètre de lamelle liquide
$d$	diamètre, $m$
$dN_c$	quantité des molécules
$F_g$	force gravimétrique, $N$
$F_i$	force d'inertie, $N$
$F_d$	force aérodynamique de flux, $N$
$F_p$	force du gradient de pression, $N$
$F_T$	force de l'effet de thermophorèse, $N$
$F_c$	force de <i>Coriolis</i> , $N$
$\Delta G^\circ_s$	énergie standard de formation de Gibbs
$g$	accélération de la gravité, $m/s^2$
$h$	coefficient de transmission de chaleur, $W/m^2K$
$H$	enthalpie

---

$I_0$	intensité de la radiation incidente
$I$	intensité transmise sur le matériau
$K_{sp}$	constante de solubilité
$k$	8,3143 J/mol K – la constante de <i>Boltzmann</i>
$L$	épaisseur de couche, longueur, m
$L_v$	chaleur latente de l'évaporation, J/(m <sup>3</sup> K)
$L_f$	chaleur latente de fusion, J/(m <sup>3</sup> K)
$M$	nombre de <i>Mach</i>
$Nu$	nombre de <i>Nusselt</i>
$Pr$	nombre de <i>Prandtl</i>
$P$	pression, Pa
$p$	épaisseur de la lamelle, m
$P_s$	pression du vapeur saturée, Pa
$P_0$	101,325 kPa - pression atmosphérique
$Q$	flux d'énergie, J
$q$	débit du gaz porteur, N l/min
$r$	radius, m
$R$	radius de faisceau laser, m
$Re$	nombre de <i>Reynolds</i>
$R_0$	réflectivité
$S$	position d'interface
$T$	température, K
$t$	temps, s
$U_R$	vitesse relative entre le plasma et la particule, m/s
$U$	composante de la vitesse dans la direction axiale, m/s
$v_f$	vitesse du mouvement du front de fusion, m/s
$V$	la composante de la vitesse dans la direction radiale, m/s
$u$	vitesse locale du flux en dehors de la couche de <i>Knudsen</i> , m/s
$We$	nombre de <i>Weber</i>

**INDICES**

cg	gaz porteur
d	dépôt
ex	front de la solidification
f	fusion
g	gaz
init	initial
i	injecteur
l	liquide
p	particule
por	poreuse
ps	surface de la particule
r	radius
s	le solide
sub	substrat
t	tuyau
x,y and z	X, Y et Z directions
v	évaporation
vl	interface vapeur-liquide
0	initial ou dense

**LETTRES GRECQUE**

$\alpha$	coefficient d'absorption, 1/m
$\acute{\alpha}$	coefficients d'expansion thermique, K <sup>-1</sup>
$\delta$	soulèvement, m
$\beta$	vitesse adimensionnelle de l'évaporation
$\Delta$	épaisseur de la couche fondue, m
$\gamma$	front fondu, m
$\chi$	ratio de la capacité de la chaleur spécifique
$\varphi$ et $\psi$	constantes

---

$\varepsilon$	émissivité
$\rho$	densité, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma_B$	constante de <i>Stefan-Boltzmann</i> , $5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$
$\sigma$	coefficient de la tension de la surface,
$\xi$	front d'évaporation, m
$\lambda$	conduction de chaleur, W/(mK)
$\eta$	viscosité dynamique, kg/m <sup>3</sup>
$\mu$	mass molaire, kg
$\tau$	durée d'impulsion, s

---

## INTRODUCTION

Les méthodes de projection thermique pour fabriquer les revêtements se développent et s'améliorent depuis plus de 30 années. La production des revêtements par les processus de projection thermique offre de multiples applications: les revêtements de protection contre l'usure, la corrosion et les revêtements bioactifs. La méthode de projection par plasma ou à la flamme est capable, grâce à l'application du plasma, d'être appliquée pour les matériaux de genres différents comme les métaux, céramiques, ciments ou les matériaux organiques [1]. Le grand marché pour les applications des revêtements projetés par plasma est l'aéronautique et l'aérospatial, les industries nucléaires, mécaniques et chimiques, l'industrie gazière et pétrolière, l'industrie médicale. La projection du dépôt par plasma peut aussi être associée au traitement laser pour améliorer les propriétés des revêtements, par exemple des revêtements bioactifs [2, 3], antiusure [4] et antirouille [5].

Bien que cette technique de projection par plasma soit développée et utilisée depuis plusieurs années, elle reste encore largement empirique. Elle représente un système complexe qui contient le substrat, le matériau de revêtement et les paramètres de projection (Fig. 1.). Tous ces composants de système et ses interactions doivent être optimisés pour obtenir le revêtement souhaité. Mais, le développement et l'optimisation des processus se basent encore sur des approximations et les essais sont onéreux. La non reproductibilité du revêtement de bonne qualité projetée par plasma est toujours le problème principal qui empêche l'expansion rapide de la technologie. L'autre problème avec la technologie de traitement par laser est qu'elle relativement nouvelle et demande une étude minutieuse et, encore, l'optimisation des procédures.

C'est pourquoi, pour le développement plus effectif de technologies de la projection par plasma et du traitement par laser, il est nécessaire de créer une procédure qui permette de raccourcir le temps de l'optimisation des paramètres et mettre en évidence la corrélation entre les paramètres de procédure et les caractéristiques des revêtements. La modélisation numérique permet de les réaliser. Elle peut prédire les relations entre les caractéristiques de revêtement et les paramètres de la projection par plasma et du traitement par laser choisis. De plus, elle permet d'être associée aux contrôles *en ligne (on-line)* qui font déjà partie des procédures à haute température (pyrométrie, vitesse et température de particules en vol,...).

La modélisation numérique permet la prédiction des caractéristiques de flamme du plasma, de l'interaction entre les particules et la flamme, de la dynamique des particules, des impacts et de la formation de revêtement, et finalement, de la cinétique de chauffage de revêtements lors du traitement par laser. Lors de la projection par plasma, les particules sont injectées et se déplacent dans le jet du plasma avec des tempé-

rature et vitesse importantes [1]. Lors du traitement par laser le revêtement s'expose à l'influence d'émission laser intense. Dans ce cas, la modélisation doit tenir compte de changement des propriétés physiques des matériaux aux transformations de phases à hautes températures. Les particules fondent et s'évaporent partiellement ou complètement. Mais la vitesse de réchauffement est tellement rapide que le changement des propriétés du matériau ne suit plus les lois de la thermodynamique qui sont applicables pour les conditions avec le réchauffement progressif et lent. Et, malheureusement, il n'y a pas d'étude des propriétés des matériaux dans les conditions similaires à la projection plasma. C'est pourquoi, dans la modélisation numérique, on est forcé d'utiliser les données disponibles, correspondant aux conditions de chauffage lent. L'insuffisance des connaissances des propriétés des matériaux à haute température est une source importante d'erreurs de la modélisation. Les erreurs sont particulièrement importantes pour les matériaux qui sont instables à haute température, qui changent non seulement de propriétés physiques mais aussi de structure cristalline à haute température et se transforment en matériaux différents. Un exemple de ce matériau est l'hydroxyapatite (HA).

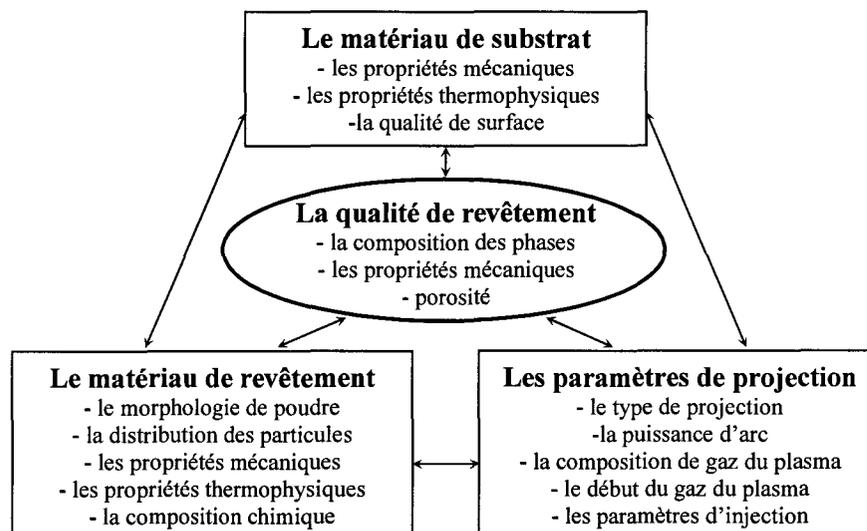


Fig. 1. Variables dans le système de projection par plasma [6].

L'hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , est une céramique bioactive qui, grâce à la composition chimique et la structure cristalline similaire à cellule de l'os, s'adapte rapidement à un tissu osseux [7, 8, 9, 10]. C'est pourquoi pendant les 30 dernières années, elle était utilisée dans le domaine médical pour perfectionner les implants chirurgicaux ou pour rétablir les fonctions de corps. Le plus souvent l'HA est utilisée pour former des revêtements sur des implants, par exemple, les prothèses de hanches de Ti-6Al-4V (Fig. 2).

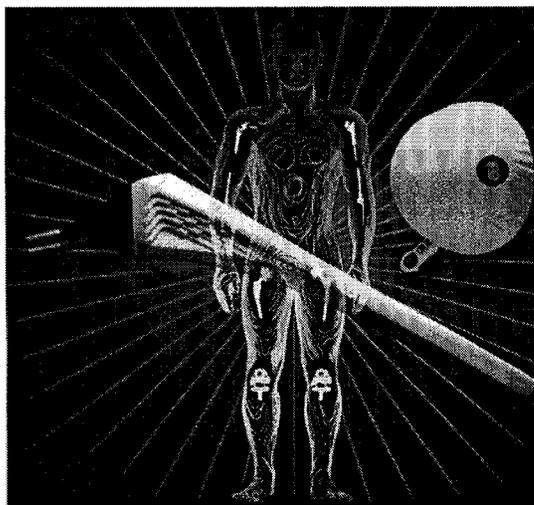


Fig. 2. Exemples d'implants avec les revêtements d'HA [11].

Lors de la projection par plasma à haute température, les particules d'HA sont chauffées et HA se décompose en formant plusieurs phases:

- l'oxyde de calcium (CaO) ;
- le phosphate tricalcique  $\alpha$  ( $\alpha$ TCP,  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) ;
- le phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ TCP,  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) ;
- le phosphate tétracalcique (TTCP, Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) ;
- le verre (phase amorphe) de phosphate de calcium.

En plus, les revêtements d'hydroxyapatite obtenus par projection plasma contiennent une proportion importante :

- d'oxyapatite (OAP, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O) ;
- d'oxyhydroxyapatite (OHAP, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2-x</sub>O<sub>x</sub>).

Ces deux phases résultent de la déshydratation à haute température de l'hydroxyapatite [12]. Lors de l'impact des particules chauffées sur la surface froide de la prothèse, la vitesse de refroidissement peut être supérieure à 10<sup>8</sup>°C/s [13]. Cela mène à la conservation des phases : cristalline (HA), cristalline métastable (OAP, OHAP, TCP, TTCP, CaO) et non-cristalline dans le revêtement d'HA.

La composition de phases cristallines, c'est-à-dire, la fraction de HA, OAP-OHAP, TTCP,  $\alpha$ -TCP... du revêtement est un des facteurs le plus important déterminant sa dissolution dans l'environnement physiologique. Selon la norme ASTM [14], le contenu de phase d'HA dans le revêtement ne doit pas être inférieur à 95%. Cette condition assure un biointégration satisfaisante des implants. Dans ce cas, le problème le plus important dans la réalisation du procédé industriel de projection par plasma

d'HA est l'optimisation des paramètres de projection dans le but de préparer de revêtements avec les propriétés qui correspondent à la norme ASTM. Ce problème peut être résolu, de deux façons :

- Le changement de batch de poudre dont la distribution de particules, la taille des particules et ses morphologies déterminent le flux de particules du distributeur jusqu'au plasma tandis que ses propriétés thermophysiques déterminent la fusion des particules dans le plasma. Par conséquent, la morphologie de revêtement, la composition de phases, la cristallinité et la porosité dépendent des caractéristiques de particules [5].
- Le changement des conditions de la projection : la composition du gaz du plasma, la puissance de l'arc de la torche, les types d'injection et le débit du gaz porteur, qui déterminent aussi la composition cristalline, la porosité, la rugosité et l'indestructibilité des revêtements d'HA [15, 16, 17, 18].

Pour permettre la production des revêtements avec des propriétés satisfaisantes, pour bien contrôler les paramètres de projection d'HA, la dynamique et le chauffage des particules lors de la projection, les procédés qui permettent de réaliser le contrôle *on-line* du procédé plasma et du procédé laser ont été développés. Ces procédés sont des techniques diagnostiques et des techniques de mesure (Fig. 3 et Fig. 4.). Ces procédés sont à associer avec la simulation numérique. Dans cette thèse, la simulation numérique des procédés de projection de dépôt d'HA par plasma et du traitement de dépôt d'HA par laser a été entreprise afin de permettre le contrôle *on-line*. D'autre part, la modélisation numérique réalisée dans cette thèse peut aider à réaliser l'optimisation des procédés de projection par plasma et traitement par laser sans l'implication des techniques diagnostiques et de techniques de mesure, sans les approximations de longue durée et les essais coûteux.

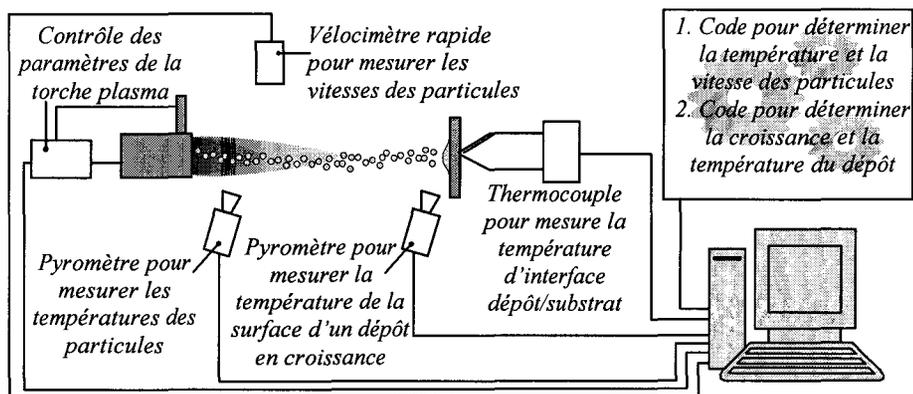


Fig. 3 Techniques diagnostiques pour valider la simulation «on-line» lors la procédure de projection par plasma

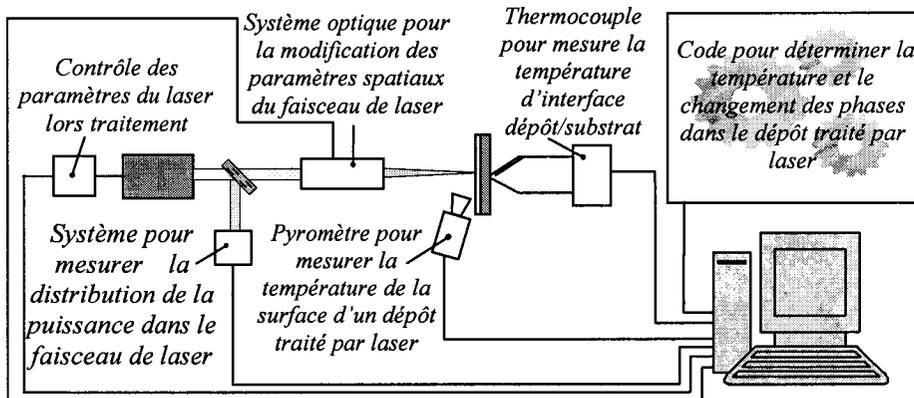


Fig.4 Techniques diagnostiques pour valider la simulation on-line lors la procédure de traitement par laser

- 1 L. PAWLOWSKI. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Wiley, Chichester, 1995.
- 2 L. PAWLOWSKI, H. RAPINEL, F. TOURENNE, M.JEANDIN. Traitement laser des dépôts plasma d'hydroxyapatite, Galvano-Organo-Traitements de Surface, mai (1997) 433-437
- 3 P. CHEANG, K.A. KHOR, L.L. TEOH, S.C.TAM. Pulsed laser treatment of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. Biomaterials 17 (1996) 1901-1904
- 4 S.TONDU, T.SCHNICK, L.PAWLOWSKI, B.WIELAGE, S.STEINHAUSER, L.BABATIER. Laser glazing of FeCr-TiC composite coatings. Surface and Coatings Technologies 123 (2003) 243-251
- 5 C.SREEDHAR, G.SANTHANAKRISHNAN, C.V. GOKULARATHNAM, R. KRISHNAMURTHY. Effect of processing parameters on the laser glazing of plasma-sprayed alumina-titania ceramic. Journal of Material Processing Technology 114 (2001) 246-251
- 6 E. LUGSCHNEIDER, M.KNEPPER, K.A. GROSS, Production of Spherical Apatite Powders – The First Step for Optimized Thermal-Sprayed Apatite Coatings. Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 1(3) September (1992) 215-222
- 7 L. SUN, C.C. BERNDT, K.A. GROSS, A. KUCUK. Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings: A Review. J. Biomed Mater Res (Appl Biomater) 58 (2001) 570-592.
- 8 J. L. LEE, L.ROUBFAR, O.R. BEIRNE. Survival of Hydroxyapatite-Coated Implants: A Meta-Analytic Review. J. Oral Maxillofac Surg 58 (2000) 1372-1379
- 9 S.V. DOROZHKIN, M. EPPLE Biological and Medical Significance of Calcium

---

Phosphates, Chem. Int Ed. 41 (2002) 3130-3146

- 10 M. OGISO Reassessment of Long-Term Use of Dense HA as Dental Implant :  
Case Report. J. Biomed Mater Res (Appl Biomater) 43 (1998) 318-320
- <sup>11</sup> site de Terolab Serbices: <http://www.terolab.com>
- 12 C.-J. LIAO, F.-H. LIN, K.-S. CHEN, J.-S. SUN Thermal decomposition and  
reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. Biomaterials 20 (1999)  
1807-1813
- 13 V.V. KUDINOV, Plasma coatings, Nauka, Moscow, 1977 (en Russe).
- 14 Norme ASTM: Standard specification for composition of hydroxyapatite for  
surgical implants. Designation: F 1185-03
- 15 R.B. HEIMANN O. GRABMANN T. ZUMBRINK, H.P. JENNISSEN  
Biomimetic processes during in vitro leaching of plasma-sprayed  
hydroxyapatite coatings for endoprosthetic applications Mat.-wiss.u.  
Werkstofftech. 32 (2001) 913-921
- 16 R. B. HEIMANN, H. KURZWEG, D. G.IVEY , M.L. WAYMAN Microstructural  
and In Vitro Chemical Investigations into Plasma-Sprayed Bioceramic  
Coatings Journal of Biomedical materials Research Vol. 43, Issue 4 (1998)  
441-450.
- 17 B.C. WANG , E. CHANG, C.Y. YANG, D.TU, C.H. TSAI Characteristics and  
osteoconductivity of thee different plasma-sprayed hydroxyapatite coatings.  
Surface and Coating Technology, 58 (1993) 107-117
- 18 R. MCPHERSON, N. GANE, T.J. BASTOW Structural characterization of  
plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, Journal of Materials Science:  
Materials in Medicine 6 (1995) 327-34

## CHAPITRE 1

# PROCEDE DE PROJECTION PLASMA D'HYDROXYAPATITE

### 1.1 PROJECTION PAR PLASMA

La projection par plasma est un processus de modifications de surfaces. Elle est capable, grâce aux températures élevées du procédé, d'utiliser les matériaux tels que les métaux, les céramiques ou les matériaux organiques pour obtenir des dépôts résistants à l'usure et aux variations de températures, inoxydables et bioactifs [1.1].

La section d'une torche à plasma typique est montrée sur la figure 1.1 [1.2]. La torche est composée d'une anode-buse circulaire en cuivre (1) et d'une cathode de tungstène thorié (2). Un courant continu entretenu par le générateur sur les contacteurs (3, 4) alimente un arc électrique. L'arc chauffe les gaz plasmagènes (5) qui augmentent de volume et coulent de la buse dans l'atmosphère en formant un jet (8) à haute vitesse et à haute température. La poudre portée par le gaz porteur est introduite dans le jet du plasma par l'injecteur (6). Dans le jet du plasma les particules de poudre sont soumises à l'accélération rapide et le chauffage intense avant le contact avec la surface de substrat (10). La microstructure et la qualité des dépôts (9) dépendent :

- du plasma (vitesse, température et propriétés de transport) ;
- de la poudre et de la vitesse de son injection ;
- de l'interaction entre plasma et particules ;
- des paramètres de projection ;
- du substrat.

Le gaz plasmagène est typiquement de l'argon, auquel est ajouté de l'hydrogène, de l'hélium ou de l'azote. Parfois on utilise des mélanges d'azote avec l'hydrogène ou des mélanges à trois gaz (par exemple Spral 22<sup>TM</sup> de la société *Air Liquide*). Le débit de gaz plasmagène est de l'ordre de  $q=40$  à  $80$  NI/min. Le jet de plasma a une température maximale de l'ordre de  $14\ 000$  K et une vitesse maximale de l'ordre de  $800$  m/s. Ce jet se caractérise par de forts gradients radiaux de température et de vitesse et par des gradients axiaux qui sont moins forts. Les ajouts de gaz moléculaires (spécialement  $H_2$ ) améliorent la conductivité thermique et la viscosité dynamique du plasma.

Ces deux paramètres déterminent la capacité du plasma à chauffer des particules et les accélérer. Chaque changement de gaz doit être accompagné par un changement de géométrie de la cathode et de l'anode. L'arc électrique est alimenté par une puissance électrique de 60 à 100 kW.

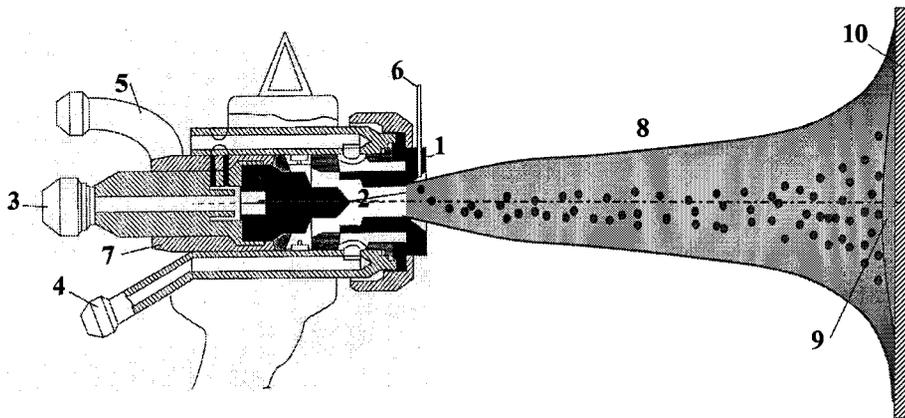


Fig. 1.1 Section d'une torche à plasma typique : 1, anode-buse ; 2, cathode ; 3, sortie de l'eau de refroidissement et connexion électrique de la cathode ; 4, entrée de l'eau refroidissant et connexion électrique de l'anode ; 5, entrée du gaz plasmagène ; 6, injecteur ; 7, isolateur électrique ; 8, jet du plasma ; 9, dépôt ; 10, substrat.

La poudre est typiquement d'une taille de 5 à 100  $\mu\text{m}$  et il est préférable d'utiliser une distribution de tailles bien centrée. La poudre de forme sphérique et de bonne coulabilité est recommandée. Les distributeurs délivrent la poudre avec un débit massique de l'ordre de  $q=50\text{-}100$  g/min et, généralement, l'injection est radiale par rapport au jet<sup>1</sup>. A la sortie du distributeur, la poudre est suspendue dans le gaz porteur (Ar, N<sub>2</sub>) dont le débit volumique est de  $q=3$  à 10Nl/min. Afin de modifier la trajectoire des particules dans le jet, on peut les injecter sous un angle différent de 90° :

- 60° pour avoir une trajectoire longue ;
- 120° pour avoir une trajectoire courte.

### 1.1.1 Accélération des particules dans la flamme du plasma

Une particule introduite au sein du plasma est soumise à la somme des forces dont la résultante provoque son accélération. Les plus importantes sont la force d'inertie et la force aérodynamique de flux, qui sont déterminées comme:

$$Fi = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho_p \frac{dUp}{dt} \quad (1.1)$$

$$Fd = \frac{\pi d_p^2}{4} Cd \frac{1}{2} \rho_g U_R^2 \quad (1.2)$$

<sup>1</sup> Les torches de type Triplex et Mettech Axial II ont une injection axiale

où  $d_p$  – le diamètre de la particule;  
 $\rho_p$  – la densité de la particule;  
 $\rho_g$  – la densité du plasma;  
 $C_d$  – le coefficient;  
 $t$  – le temps;  
 $U_R$  – la vitesse relative entre le plasma et la particule.

$$U_R = \sqrt{(U_g - U_p)^2 + (V_g - V_p)^2} \quad (1.3)$$

$U_p$  et  $U_g$  – les composantes des vitesses dans la direction axiale de la particule et du gaz plasmagène ;  
 $V_p$  et  $V_g$  – les composantes des vitesses dans la direction radiale de la particule et du gaz plasmagène.

La force gravimétrique,  $F_g$  déterminée comme:

$$F_g = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho_p g \quad (1.4)$$

où  $g$  est l'accélération de la gravité, peut être aussi importante dans le cas du flux avec la vitesse basse. Les autres forces, qui peuvent influencer sur la trajectoire de la particule, sont :

- $F_p$  – la force du gradient de pression qui peut être importante dans le cas de présence de gradient de pression dans le champ de flux.
- $F_T$  – la force de l'effet de thermophorèse qui peut être important pour les particules très fines  $d_p < 0.1 \mu\text{m}$  dans le cas de présence de gradient de température.
- $F_c$  – la force de *Coriolis*, qui est le résultat de la rotation des particules dans un axe qui est parallèle à la direction du mouvement.

Si on prend en considération que les forces  $F_p$ ,  $F_g$ ,  $F_T$  et  $F_c$  sont négligeables dans les conditions de la projection plasma, la balance de force agissants sur une seule particule en mouvement dans la flamme du plasma peut être décrite simplement, comme:

$$Fi = F_d + F_g \quad (1.5)$$

Par conséquent les équations (1.1), (1.2) et (1.4) dans équation (1.5) peuvent être écrites dans les axes symétriques de coordonnées cylindriques :

$$\frac{dU_p}{dt} = -\frac{3}{4} C_d (U_p - V_g) \cdot U_R \left( \frac{\rho_g}{\rho_p d_p} \right) \pm g \quad (1.6)$$

$$\frac{dV_p}{dt} = -\frac{3}{4} C_d (V_p - V_g) \cdot U_R \left( \frac{\rho_g}{\rho_p d_p} \right) \quad (1.7)$$

Les valeurs de coefficient  $C_d$  dépendent du régime de mouvement des particules dans le plasma (Tableau 1.1), donc du nombre de *Reynolds*  $Re$ :

$$Re = \frac{\rho_g d_p U_R}{\eta_g} \quad (1.8)$$

où  $\eta_g$  est la viscosité dynamique du gaz.

### 1.1.2 Echauffement des particules dans la flamme du plasma

Les mécanismes principaux de la transmission de chaleur entre la flamme du plasma et la particule sont les suivants :

- la conduction ;
- la convection ;
- la radiation.

Dans la plupart des cas, la transmission de chaleur par irradiation est négligeable car le plasma est transparent optiquement:

$$Q = Nu \lambda_g \left( \frac{T_g - T_{ps}}{\pi d_p} \right) + \sigma_B \varepsilon_p (T_g^4 - T_{ps}^4) \quad (1.9)$$

$\lambda_g$  – la conduction de chaleur du gaz plasmagène;

$T_{ps}$  – la température de surface de la particule;

$T_g$  – la température du gaz plasmagène ;

$\varepsilon_p$  – le facteur d'émissivité ;

$\sigma_B$  – la constante de *Stefan-Boltzmann* .

$C_d$	$Re$	Description
$C_d = \frac{24}{Re}$	$Re < 0.2$	Décrit le mouvement dans le régime de <i>Stokes</i>
$C_d = \frac{24}{Re} \left( 1 + \frac{3}{16} Re \right)$	$0.2 < Re < 2$	Décrit le mouvement dans le régime de <i>Oseen</i> .
$C_d = \frac{24}{Re} \left( 1 + 0,11 Re^{0,81} \right)$	$2 < Re < 21$	Décrit le mouvement dans le régime de <i>Beard et Pruppacher</i>
$C_d = \frac{24}{Re} \left( 1 + 0,189 Re^{0,632} \right)$	$21 < Re < 200$	

**Tableau 1.1** Coefficient  $C_d$  comme la fonction du nombre de Reynolds

$Nu$  est le nombre de *Nusselt* qui exprime la transmission de chaleur entre le plasma et la particule. Pour la particule sphérique il a la forme suivante :

$$Nu = \frac{hd_p}{\lambda_g} = 2 + 0,66 Re^{0,5} Pr^{0,33} \quad (1.10)$$

où :

$h$  – et le coefficient de transmission de chaleur ;  
 $Re$  – le nombre de *Reynolds*  
 $Pr$  – le nombre de *Prandtl*

$$Pr = \frac{\eta_g C_g}{\lambda_g} \quad (1.11)$$

$C_g$  – la capacité calorifique du gaz.

Le phénomène d'échauffement de particule dans la flamme du plasma peut être divisé en deux phénomènes distinctifs :

- l'échauffement sans le gradient de température dans tout le volume de la particule avec la bonne conduction de chaleur;
- l'échauffement avec le gradient de température dans tout le volume de la particule avec la mauvaise conduction de chaleur.

Pour les matériaux bons conducteurs de la chaleur, l'équation du bilan thermique d'une particule dans un plasma est la suivante :

$$\pi d_p^2 h (T_g - T_p) = \frac{1}{6} \pi \rho_p C_p d_p^3 \frac{dT_p}{dt} \quad (1.12)$$

$C_p$  – la capacité calorifique de la particule. La partie gauche décrit la chaleur transmise de la flamme et la partie droite décrit la chaleur absorbée par la particule. L'équation (1.12) est aussi valable pour la particule de matériau mauvais conducteur de chaleur de petit diamètre.

Pour la particule plus grande et le matériau mauvais conducteur de la chaleur, il y a un gradient de température et, lors de leur trajectoire dans le plasma, il peut arriver qu'elle se solidifie à l'intérieur, fond dans la couche intermédiaire externe et se transforme en vapeur à l'extérieur. Pour ce cas, l'équation thermique dans la phase solide est :

$$C_p(T) \rho(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda(T) \nabla T) + q \quad (1.13)$$

où  $q$  est le densité de flux thermique dans solide. Pour la particule sphérique l'équation (1.13) peut être transformée en :

$$C_p(T) \rho(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda(T) r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1.14)$$

Pour cette équation la condition initiale est  $T(r, 0) = 300$  et la condition de symétrie a la forme suivante :  $\frac{\partial T(0, t)}{\partial r} = 0$ .

Les conditions aux limites pour ce cas:

- Le matériau de la particule ne sublime pas, la particule considérée possède la température de fusion ( $T_m$ ) et la température d'évaporation ( $T_{evp}$ ) ;

- L'évaporation des matériaux de la particule est considérée seulement dans le cas quand la température de la surface est égale de  $T_{evp}$

Plusieurs états peuvent être considérés lors de l'échauffement et le refroidissement consécutif de particules dans la flamme du plasma:

- l'état solide ;
- l'état solide-liquide (avec la surface fondue et évaporée) ;
- l'état liquide (l'évaporation de la surface) ;
- l'état solide-liquide-solide (avec la surface fondue et refroidie) ;
- l'état liquide-solide (avec le refroidissement de la surface).

Chaque état demande la mise en équations et la solution de ces problèmes mathématiques. Ces états sont décrits en détail dans le Chapitre 3.

## 1.2 PROJECTION PAR PLASMA D'HYDROXYAPATITE

### 1.2.1 Description d'un revêtement d'hydroxyapatite

L'un des plus importants constituants de l'os est la phase minérale qui compose presque 60-70% d'os et peut être décrite comme le phosphate de calcium avec la structure apatite et la composition proche à l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA avec un rapport atomique Ca/P=1,67). L'apatite biologique est connue comme un matériau déficient en calcium ( $\text{Ca}_{(10-x)}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ ) avec le rapport Ca/P inférieur à 1.5. L'hydroxyapatite est biocompatible et bioactif dans le corps humain [1.3, 1.4, 1.5, 1.6]. HA est compatible avec plusieurs types des tissus et peut s'intégrer directement au tissu de l'os, aux tissus mous et musclés sans couche intermédiaire de tissu modifié. HA montre aussi l'osteoconductibilité, c'est-à-dire, l'aptitude du matériau provoque la formation d'os et son union (bonding) à la surface. C'est surtout très important pour les implants quand on demande le rétablissement rapide. En dépit des propriétés excellentes du biomatériau, les propriétés mécaniques intrinsèques d'HA – surtout, la fragilité ; la charge maximale à la rupture et la résistance à l'impact sont faibles [1.7], – limitent donc l'application pour la fabrication de prothèses résistantes et porteuses. En revanche, le concept d'application d'HA dans les prothèses métalliques est apparu, ce qui permet de combiner les bonnes solidité et flexibilité du métal avec la biocompatibilité et la bioactivité excellente d'HA.

Il existe plusieurs techniques pour la déposition d'HA sur la surface de la prothèse [1.19]:

- le dépôt par précipitation (*dip coating*) ;
- le dépôt par électrophorèse (*electrophoretic deposition*) ;
- le dépôt par immersion (*immersion coating*) ;
- le dépôt de solution (*solution deposition*) ;
- le dépôt par pulvérisation cathodique (*sputter coating*),
- le dépôt par projection plasma.

L'analyse par comparaison (Tableau 1.2) montre que la projection par plasma est le plus convenable, abordable et admise plus fréquemment dans les applications cliniques [1.3].

Le revêtement d'HA projeté par plasma peut s'intégrer directement à l'os, protéger l'environnement de la prothèse des ions générés par la prothèse métallique, assurer l'amélioration de l'ostéointégration et provoquer le développement de l'os. Ce sont les facteurs les plus importants qui assurent la fixation de prothèse de façon plus solide et plus rapide. Le revêtement montre l'adhérence très forte avec le tissu du corps dans une période de courte durée, même aux conditions de charge.

Le processus d'ostéointégration est accompagné par la dissolution des dépôts après l'implantation et peut être décrit par les étapes suivantes [1.3] :

- La dissolution partielle de dépôt d'HA, les ions de calcium et phosphate se libèrent du dépôt, qui cause l'augmentation de la concentration des ions dans la zone locale autour du dépôt ;
- La précipitation des cristaux de dépôt et l'échange des ions avec des tissus environnants;
- La formation d'une couche de calcium phosphate carbonisé avec les incorporations de matrice de collagène et le développement d'os vers la prothèse ;
- Le rétablissement d'un os : les ostéoclastes résorbent l'os sur l'exhalation active des ions d'hydrogène dans l'espace extracellulaire, la création de zone locale avec un  $pH=4,8$ , qui mène à la résorption plus rapide d'HA carbonisée dans l'os et d'HA de dépôt ;
- La couche intermédiaire d'os-dépôt provoque le développement et le rétablissement de l'os, la fixation biologique peut être obtenue sur la croissance bilatérale de la couche intermédiaire.

Le diagramme schématique de développement d'interaction os-prothèse est donné sur la figure 1.2.

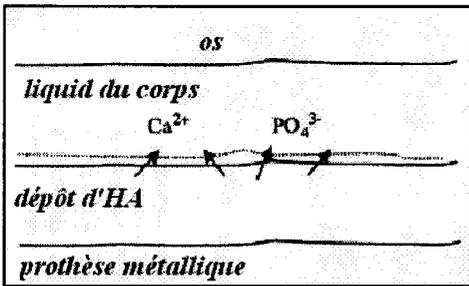
### 1.2.2 Décomposition d'HA lors la projection par plasma

La projection par plasma d'HA sur la surface de la prothèse entraîne l'introduction des particules d'HA dans le jet à haute température et haute vitesse (plus que 10 000°C). Les particules fondent partiellement ou complètement. Dans ces conditions HA peut changer de structure : il peut se déshydrater en formant l'oxyapatite (OAP,  $Ca_{10}(PO_4)_6O$ ) et l'oxyhydroxyapatite (OHAP,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}O_x$ ) et il peut se transformer en formant plusieurs oxydes: l'oxyde de calcium (CaO), le phosphate tricalcique  $\alpha$  ( $\alpha$ -TCP,  $\alpha$ - $Ca_3(PO_4)_2$ ), le phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP,  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ ), le phosphate tétracalcique (TTCP,  $Ca_4P_2O_9$ ), le verre (phase amorphe) de phosphate de calcium. Lors de l'impact des particules chaudes sur la surface froide de la prothèse, la vitesse de refroidissement peut être supérieure à  $10^8 K/s$  [1.8]. Cela mène à la formation des phases : cristalline (HA), cristalline métastable (OAP, OHAP,  $\alpha$  - TCP, TTCP, CaO) et non-cristalline (phase amorphe) dans le revêtement d'HA. La composition des phases dans le dépôt et la structure de dépôt sont changées

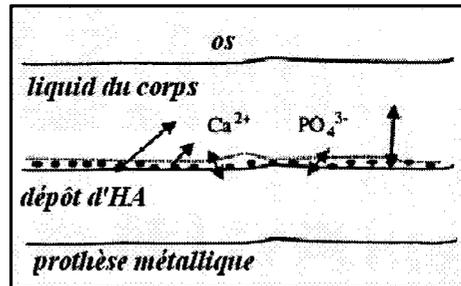
par rapport au matériau dans la poudre initiale. Les données expérimentales montrent, que la morphologie du revêtement, la composition de phases, la cristallinité et la porosité dépendent du choix des paramètres de la projection thermique [1.9, 1.10, 1.11, 1.12] mais aussi des caractéristiques de particules [1.13]. Pour obtenir d'un revêtement avec les propriétés souhaitées, il faut donc bien contrôler et bien choisir les paramètres de la projection et les propriétés des particules de matériau. Il a donc nécessaire, pour la modélisation de processus de la projection par plasma de poudre d'HA, de bien connaître les propriétés thermophysiques et structurales d'HA.

Méthode	Caractéristiques
Dépôt par précipitation /frittage	Le frittage à haute température (>1000°C) peut dégrader les propriétés mécaniques de l'implant métallique et mener à l'abaissement d'adhésion et à la contamination du dépôt d'HA.
Dépôt par électrophorèse	Les mêmes problèmes comme avec le <i>dip coating</i> /frittage qui mènent à la formation de revêtement d'épaisseur hétérogène.
Dépôt par immersion	Le processus à haute température (>1500°C) qui résulte de la formation du revêtement qui contient un mélange de matériaux autres que HA et dont l'adhérence est faible.
Dépôt par solution	Le processus à basse température permet de produire un revêtement d'HA pure, avec une bonne cristallisation haute et une bonne adhérence. L'épaisseur maximale ne dépassant pas les 20µm, ne favorise pas l'aptitude à la fixation de la prothèse.
Dépôt par pulvérisation	Le processus est trop lent et la vitesse de dépôt basse. Le rapport de Ca/P en dépôt est plus élevé que le rapport dans l'HA initiale synthétique.
Dépôt par la projection par plasma	Le processus présente une vitesse de déposition élevée. Le revêtement a un bon contrôle chimique et microstructural, il est résistant à la corrosion biologique et à la déformation. On peut obtenir le dépôt avec des épaisseurs différentes et la technique peut être utilisée pour la déposition sur des configurations complexes.

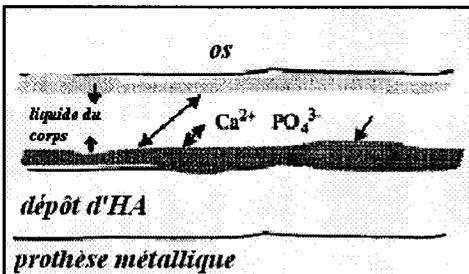
Tableau 1.2 Comparaison des différentes méthodes de dépôt d'HA



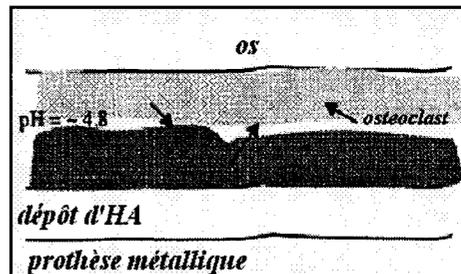
1. La dissolution partielle de dépôt d'HA induit l'augmentation de la concentration des ions  $Ca^{2+}$  et  $PO_4^{3-}$  dans une zone locale autour du dépôt.



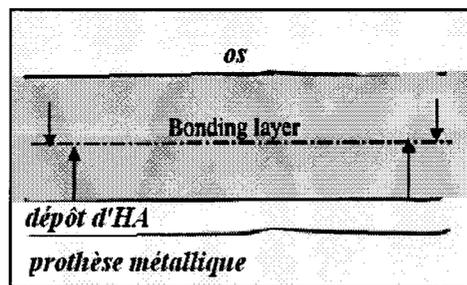
2. La précipitation des cristaux d'HA et l'échange des ions avec les tissus d'environnement



3. La formation de la couche de calcium phosphate carbonisé avec les incorporations de matrice de collagène et le développement d'os vers la prothèse.



4. Le rétablissement d'os – les osteoclasts résorbent l'os initial, apparition de zone locale avec  $pH=-4.8$ , qui mène à la résorption plus rapide d'HA carbonisé dans l'os et d'HA de dépôt.



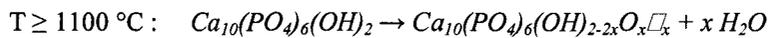
5. Le développement bilatéral et la formation de couche intermédiaire (bonding layer) entre l'os et le dépôt d'HA sur le rétablissement d'os

Fig. 1.2 Diagramme schématique du développement d'interaction os-prothèse [1.3].

### 1.2.2.1 Phases de la transformation de l'hydroxyapatite

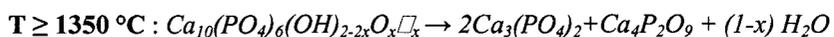
Nous pouvons distinguer les trois étapes de la transformation de l'hydroxyapatite pendant le chauffage: la déshydratation, la décomposition, la fusion.

- **La déshydratation** : l'hydroxyapatite a deux types de molécules d'eau dans sa structure — de l'eau absorbée et de l'eau structurale [1.14]. L'eau absorbée est caractérisée par la réversibilité, l'instabilité thermique à partir de 25°C jusqu'à 200°C. Dans ce cas l'hydroxyapatite présente une perte de poids sans changement des paramètres de la maille cristalline. L'eau structurale est caractérisée par l'irréversibilité. Elle disparaît à partir de 200–400°C. Ce qui cause la contraction de la maille cristalline pendant le chauffage. A cette haute température le hydroxyapatite est déshydraté, ce qui provoque la libération des ions OH<sup>-</sup> et la transformation d'HA en oxyhydroxyapatite OHAP. Il y a de multiples trous dans la structure, l'ion d'oxyde bivalent et la lacune remplacent les deux ions monovalents OH<sup>-</sup> d'HA. OHAP se présente comme:  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x$ , où  $\square_x$  représente les lacunes:



A la limite, quand  $x=1$ , l'oxyapatite ( $Ca_{10}(PO_4)_6O$ , OAP) se forme. La déshydratation d'HA dépend de la pression partielle de l'eau lors du chauffage. Lors du chauffage sous vide, HA perd ses ions OH<sup>-</sup> à basse température, environ à 850°C. Si HA chauffée dans une atmosphère humide, la structure d'HA se conserve jusqu'à 1100°C. Il est difficile d'observer la transformation d'HA à l'OHAP par analyse aux rayons X parce que les pics caractéristiques des deux composants se superposent. Cependant, la présence des OHAP et HA peut être détectée par la spectroscopie infrarouge [1.15, 1.16].

- **La décomposition** : selon le diagramme de phases du système de CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1.17, 1.18] HA (les phases déshydratées) se transforme à partir de la température de 1350°C, en phosphate tétracalcique  $Ca_4P_2O_9$  (TTCP), phosphate tricalcique  $\alpha$  ( $\alpha$ -TCP,  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), et phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP,  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Toutes ces phases ont les rapport Ca/P différents, qui sont donnés dans le Tableau 1.3.



Mais le OH- stretching mode d'HA est encore présent à 1350°C (la température de décomposition des phases déshydratées d'HA) ce qui indique que l'HA ne se déshydrate pas complètement avant la décomposition. L'OAP peut se former pendant la déshydratation et certaines phases d'OHAP peuvent rester dans le système malgré les conditions de température supérieure à celle de la décomposition [1.16]. Selon la réaction suivante, OAP se décompose en TTCP et aussi en  $\alpha$  - TCP:



Symbole	Nom	Formule	Ca/P
TTCP	Le phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	2
$\alpha$ -TCP	Le phosphate tricalcique	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
HA	L'hydroxyapatite (solide)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67

**Tableau 1.3** Caractéristique des phases différentes se formant lors la décomposition d'HA.

Parfois, dans les dépôts d'HA projetés par plasma on trouve des phases comme  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , CaO. Selon le diagramme de phases de système de CaO/ $\text{P}_2\text{O}_5$  et l'étude de décomposition thermique d'HA [1.16], il n'est pas possible que les  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , CaO et  $\text{P}_2\text{O}_5$  apparaissent dans le système. Aucune phases cristallines, sauf TTCP et TCP, sont détectées dans les températures 1400–1500°C [1.16]. La présence des phases CaO et  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  peut être observée seulement dans les conditions hors équilibre comme l'élévation ou l'abaissement soudain de la température, ce qui est typique pour les processus de projection par plasma.

- **La fusion** : selon le diagramme des phases de système de CaO/ $\text{P}_2\text{O}_5$ , les phases de décomposition d'HA (TCP et TTCP) fondent à 1570 °C. Par la suite, la phase amorphe apparaît lors de la solidification de la phase fondue.

#### 1.2.2.2 Diagrammes de phases d'hydroxyapatite

La synthèse d'HA a lieu entre 800 et 1500 °C, et les phases formées lors de la synthèse dépendent non seulement de la température, mais aussi de la pression partielle en vapeur d'eau dans l'atmosphère de calcination. La température de la stabilisation de l'HA augmente quand la pression partielle de vapeur d'eau augmente, et, en conséquence, l'intervalle des températures où les TCP et TTCP sont stables, diminue.

Riboud [1.17] a proposé les diagrammes des phases du système  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  pour les pressions partielles de vapeur d'eau entre 0 et 500 mm Hg (figure 1.3 et 1.4). Dans le cas d'une pression de 500 mm Hg, l'HA est très stable et se transforme en TCP et TTCP seulement à  $T=1550$  °C. Mais le suivi par la diffraction rayons X d'HA chauffée dans l'atmosphère ambiante montre que HA se décompose complètement des  $T=1400$  °C [1.16]. Ce qui ne correspond pas au diagramme de phase présenté en figure 1.4.

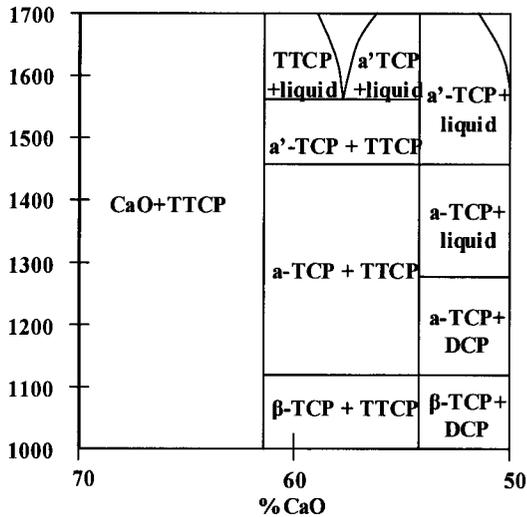


Fig.1.3 Diagramme des phases de système  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  à haute température. Pression partielle de vapeur d'eau:  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ mm Hg}$

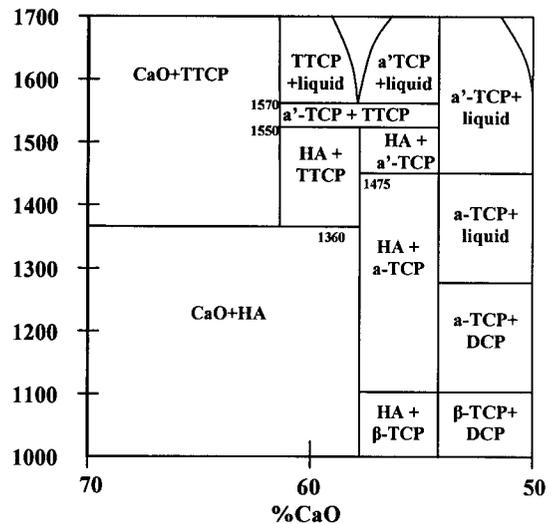
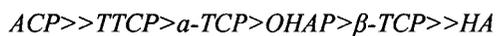


Fig.1.4 Diagramme des phases de système  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  à haute température. Pression partielle de vapeur d'eau:  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ mm Hg}$

L'étude [1.18] présente le diagramme des phases du système de  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  pour la pression partielle intermédiaire de vapeur d'eau, qui correspond à l'atmosphère ordinaire de calcination de 10 mm Hg (figure 1.5 et tableau 1.4). Dans ce diagramme, le changement polymorphique de TCP et la température de la formation du liquide correspondent aux données annoncées plus tôt dans [1.17], parce que ils ne dépendent pas de la pression partielle de vapeur d'eau. Mais, la décomposition d'HA et la température de réaction d'HA-CaO pour cette pression partielle est plus basse que pour 500 mm Hg, et plus proche des résultats expérimentaux.

### 1.2.3 Dissolution des phases

La composition cristalline, la proportion HA/OAP-OHAP/TTCP/ $\alpha$ -TCP dans des revêtements est le facteur le plus important qui détermine la dissolution du revêtement dans l'environnement physiologique. Ceci est induit par les propriétés des phases différentes. Par exemple, l'hydroxyapatite, dense et cristalline, est très stable et subit très peu de biodégradation et dissolution. Cependant, cette qualité de faible dissolution peut être altérée par la formation de différentes phases solubles « *in vivo* » telles que le phosphate tricalcique  $\alpha$ , le phosphate tricalcique  $\beta$ , le phosphate tétracalcique ou encore une phase amorphe de phosphate de calcium (ACP) [1.3, 1.5, 1.19, 1.20, 1.21]. Les degrés de la dissolution de ces matériaux sont beaucoup plus grands que celui d'HA et se présentent en ordre décroissant comme :



L'oxyde de calcium n'est pas biocompatible et se dissout beaucoup plus rapidement

que le TCP ; c'est pourquoi cette phase doit être exclue entièrement du revêtement. Le tableau 1.5 montre les phases de phosphate de calcium et ses degrés de dissolution, caractérisées par la constante de solubilité  $K_{sp}$ . Il permet de déterminer la solubilité des composantes antisolubles de matériau dans l'eau dans différentes conditions. La constante de solubilité  $K_{sp}$  peut être calculée à partir de l'énergie standard de formation de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) grâce à l'équation

$$K_{sp} = \exp\left(\frac{\Delta G^\circ}{kT}\right) \quad (1.15)$$

$k$  – constante de Boltzmann,  $T$  - température

La composition du revêtement de HA dépend du choix des paramètres de processus de dépôt et est le déterminant de la dissolution du revêtement dans l'environnement physiologique. La dissolution rapide provoque la précipitation d'HA biologique dans le revêtement et augmente le développement d'os, mais aussi elle provoque la résorption et la biodégradation rapides du revêtement. Donc, pour obtenir un revêtement avec les propriétés bioactives souhaitables, la composition du revêtement d'HA doit être contrôlée. Pour atteindre la composition souhaitable, les paramètres de la projection et la qualité de poudre d'HA doivent être contrôlés.

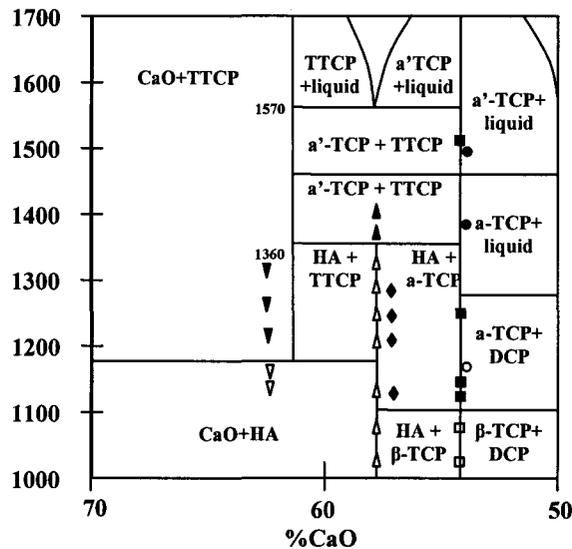


Fig. 1.5 Diagramme des phases de système  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  à haute température. Pression partielle de vapeur d'eau:  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm Hg}$  [1.18]

Composition initiale	Température (°C)	Phase
100 % HA	1000	HA
	1100	HA
	1150	HA
	1200	HA
	1250	HA
	1300	HA
	1325	HA
	1350	HA, TCP, TTCP
	1375	HA, TCP, TTCP
	1400	TCP, TTCP

*Tableau 1.4 Equilibre d'HA à haute température sous la pression partielle de vapeur d'eau de 10 mm Hg.*

Phase	Abbréviation	La constante de solubilité $K_s$ dans 25°C
L'hydroxyapatite	HA	$6.62 \times 10^{-126}$
Oxyhydroxyapatite	OHAP	$10^{-69}$
La phase amorphe de phosphate de calcium	ACP	-
Le phosphate tricalcique $\alpha$	$\alpha$ -TCP	$8.46 \times 10^{-32}$
Le phosphate tricalcique $\beta$	$\beta$ -TCP	$2.07 \times 10^{-33}$
Le phosphate tétracalcique	TTCP	-

*Tableau 1.5 Degré de la dissolution des phases de phosphate de calcium.*

### 1.3 PROTHESES ORTHOPEDIQUES ET DENTAIRES

Le revêtement d'HA est appliqué intensivement dans les prothèses dentaires et aussi dans les prothèses orthopédiques.

Dans les prothèses dentaires, on fait le revêtement sur la surface de la tige de prothèse qui est en contact directement avec l'os de la mâchoire. La gencive couvre l'implant et après 3 mois de rétablissement, l'os nouveau se forme autour de l'implant immobile. Après, la couronne d'os est posée sur le tenon, la prothèse peut ainsi être exposée à la mastication.

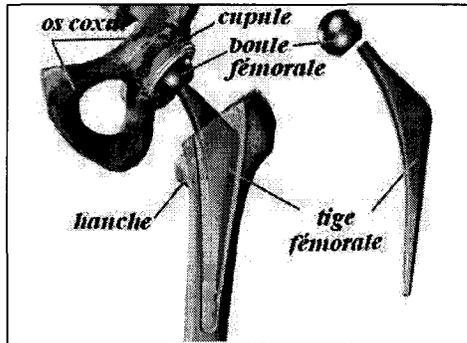
Les prothèses orthopédiques contiennent les pièces temporaires (les vis et les tiges) et les pièces permanentes (les implants fémoraux, métacarpiens, métatarsiens, phalangiens, les implants de genou, d'épaule et de pied). Les vis et les tiges, bien qu'elles ne soient pas les applications primaires, sont très importantes et elles permettent la fixation initiale rapide et ses durés d'implantation sont de 3 mois.

Le remplacement des épaules, genoux et hanches peuvent être suscités, par exemple, par l'ostéoarthrite et par quelques formes d'endommagement ou de lésion d'os. Les prothèses de type différents sont présentés dans la figure 1.6 [1.22]. La prothèse de hanche contient la cupule pour l'implantation dans le cotyle et la tige fémorale pour

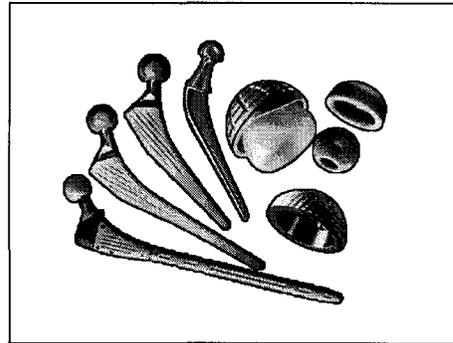
implantation dans la hanche. La cupule est utilisée pour le rétablissement de la fonction de l'articulation, la diminution de la douleur, la protection du tissu d'os et pour le maintien de la stabilité de la prothèse. Il existe plusieurs types de prothèses avec une géométrie qui assure le transfert du stress de la tige fémorale dans l'os d'environnement. On fait le dépôt d'HA sur la surface de la tige fémorale et sur la surface extérieure de cupule. Le revêtement peut couvrir la prothèse entièrement ou partiellement: dans le cas l'infection, il est plus aisé d'enlever la tige (ou la cupule) avec le revêtement partiel.

La prothèse de genou contient les composants fémoraux et tibiaux. Le dépôt d'HA est appliqué pour couvrir la surface du composant tibiale pour renforcer sa fixation. Ce qui est nécessaire parce que ce composant subit des forces de torsion et de charge de cisaillement élevés.

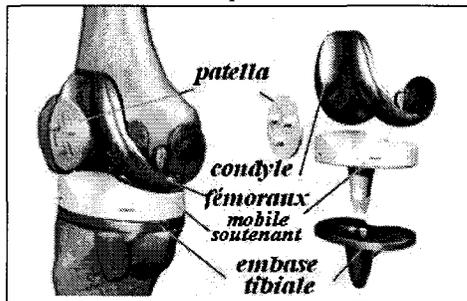
Les conditions nécessaires pour toutes prothèses orthopédiques et dentaires sont la fixation permanente à l'environnement sans la formation de tissu mou intermédiaire, la fixation doit être rapide et stable. Elle est déterminée par l'ostéointégration qui est provoquée par l'interaction entre l'HA et l'os. Ce qui a été décrit plus tôt. La charge mécanique accélère la résorption du revêtement et le rétablissement de l'os. La dissolution/résorption rapide est attrayante pour obtenir la fixation plus rapide et stable dans la période initiale d'implantation. Mais il peut aussi mener à la désintégration du revêtement qui s'accompagne de l'abolition rapide de durabilité du joint et de la fixation mécanique, par l'exfoliation et la production des particules qui peuvent provoquer des complications. Au contraire, la résorption lente permet d'assurer le remplacement du revêtement résorbé par l'os et maintenir une stabilité de longue durée. Le processus de l'union de la prothèse et de l'os est complexe et entraîne différents facteurs : pour l'implant – le matériau, la configuration, la topographie, la chimie de la surface, la charge mécanique, la technique chirurgicale et la procédure [1.19].



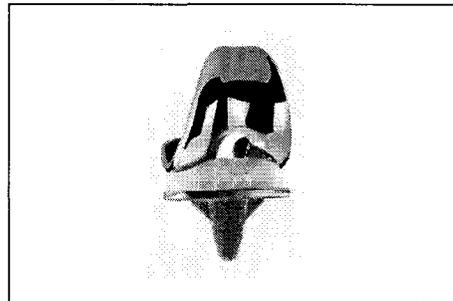
La fixation de la prothèse d'hanche.



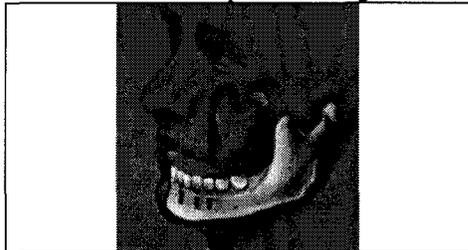
Les composants de la prothèse d'hanche



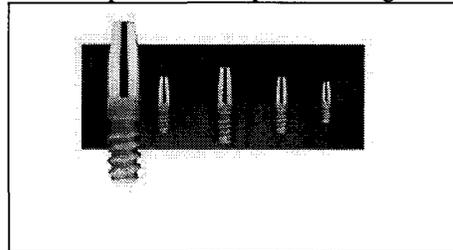
La fixation de la prothèse de genou.



Les composants de la prothèse de genou



La fixation des prothèses dentaires.



Les prothèses dentaires.

*Fig. 1.6 Différents types de prothèses [1.22]*

### Bibliography

- 1.1 L. PAWLOWSKI, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Wiley, Chichester, Angleterre, 1995.
- 1.2 L. PAWLOWSKI, Dépôts Physiques: Techniques, Microstructures et Propriétés. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, 2003
- 1.3 L.SUN, C.C.BERNDT, K.A. GROSS, A.KUCUK, Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings: A Review. J. Biomed. Mater. Res. (Appl Biomater) 58 (2001) 570-592

- 1.4 J. L. LEE, L.ROUBFAR, O.R. BEIRNE, Survival of Hydroxyapatite-Coated Implants: A Meta-Analytic Review. *J. Oral Maxillofac Surg.* 58 (2000) 1372-1379
- 1.5 S.V. DOROZHKIN, M. EPPLE, Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates, *Chem. Int Ed.*41 (2002) 3130-3146
- 1.6 M. OGISO, Reassessment of Long-Term Use of Dense HA as Dental Implant : Case Report. *J. Biomed. Mater. Res. (Appl Biomater)* 43 (1998) 318-320
- 1.7 W. SUCHANEK, M. YASHIMA, M. KAKIHANA, M. YOSHIMURA. Processing and mechanical properties of hydroxyapatite reinforced with hydroxyapatite whiskers. *Biomaterials*, 17 (1996) 1715-1723.
- 1.8 V.V. KUDINOV, Plasma Coatings, Nauka, Moscow, Russia 1977 (en Russe).
- 1.9 R.B.HEIMANN O.GRABMANN T.ZUMBRINK, H.P.JENNISSEN Biomimetic processes during in vitro leaching of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings for endoprosthetic applications *Mat.-wiss.u. Werkstofftech.* 32 (2001) 913-921
- 1.10 R. B. HEIMANN, H. KURZWEG, D. G.IVEY , M.L. WAYMAN Microstructural and In Vitro Chemical Investigations into Plasma-Sprayed Bioceramic Coatings. *Journal of Biomedical Materials Research*, 43 (4) (1998) 441-450.
- 1.11 B.C. WANG , E. CHANG, C.Y. YANG, D.TU, C.H. TSAI Characteristics and osteoconductivity of thee different plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Surface and Coating Technology*, 58 (1993) 107-117
- 1.12 R. MCPHERSON, N. GANE, T.J. BASTOW Structural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 6 (1995) 327-334
- 1.13 E. LUGSCHNEIDER, M.KNEPPER, K.A. GROSS, Production of Spherical Apatite Powders – The First Step for Optimized Thermal-Sprayed Apatite Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 1(3) (1992) 215-222
- 1.14 R.Z. LEGEROS, G. BONEL AND R. LEGROS, Types of H<sub>2</sub>O in human enamel and in precipitated apatites. *Calcif Tiss Res* 26 (1978) 111–118.
- 1.15 H. NISHIKAMA Thermal behavior of hydroxyapatite in structural and spectrophotometric characteristics. *Materials Letters* 50 (2001) 364–370.
- 1.16 C.-J. LIAO, F.-H. LIN, K.-S.CHEN, J.-S. SUN Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. *Biomaterials* 20 (1999) 1807-1813
- 1.17 P.V. RIBOUD, Composition et stabilité des phaszs a structure d'apatite dans le système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-oxyde de fer-H<sub>2</sub>O a haute température. *Ann Chim.*, 8 (1973)381-390

- 
- 1.18 C. SANTOS, A. PAZO, F. GUITIAN. Water vapour pressure influence on CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> système phase diagram. *Materials in Clinical Applications* (1995) 11-18
  - 1.19 L. SUN, C.C. BERNDT, C.P.GREY. Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Materials Science and Engineering A* 360 (2003) 70-84
  - 1.20 S.R. RADIN, P. DUCHEYNE. Plasma spraying induced changes of calcium phosphate ceramic characteristics and the effect on in vitro stability. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 3 (1992) 33-42
  - 1.21 F. FAZAN, P.M. MARQUIS. Dissolution behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 11 (2000) 787-792
  - 1.22 disponible sur [www.jointreplacement.com](http://www.jointreplacement.com)

## CHAPITRE 2

### PROCEDE DE TRAITEMENT LASER DE DEPOT D'HYDROXYAPATITE

#### 2.1 TRAITEMENT LASER EN 2 ETAPES

Le dépôt laser en deux étapes consiste à un traitement laser d'un prédépôt (figure 2.1) [2.1]. Le prédépôt peut être obtenu par l'une des techniques de dépôts physiques. Par exemple, les revêtement PVD de Ag, Au, Pd, Sn et Ta sur les substrats de nickel ont été traités par laser Nd:YAG pulsé pour obtenir des alliages intermétalliques par alloying [2.2].

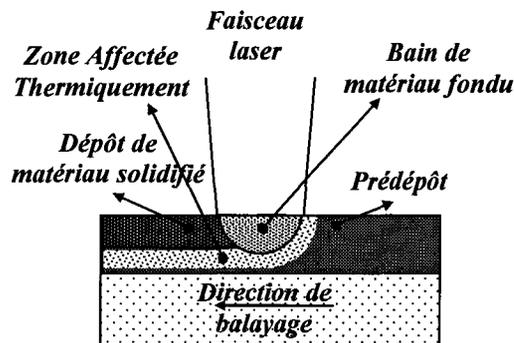


Fig. 2.1 Schéma du procédé de dépôt laser en deux étapes

Les prédépôts sont obtenus le plus souvent par projection thermique. Le traitement laser peut être réalisé en phase:

- solide ;
- liquide ;
- gazeuse.

Le traitement laser en phase solide est réalisé pour les dépôts d'HA obtenus par projection par plasma afin d'augmenter le taux d'HA cristallin. Ce taux est réduit considérablement après projection [2.3]. Un autre exemple est le traitement du composite

Al + SiC obtenu par HVOF. Ce dépôt a été soumis au traitement par choc laser qui a amélioré sa microstructure mais n'a pas amélioré sa résistance à l'usure [2.2].

Le traitement laser en phase liquide, parfois appelé fusion laser ou vitrification laser (*laser glazing*), est actuellement la technique la plus populaire. Ce traitement a été appliqué aux métaux, alliages, céramiques et composites projetés dans le but d'augmenter la résistance à l'usure, les résistances aux corrosion et friction [2.4, 2.5].

Le traitement laser en phase gazeuse concerne surtout la gravure pour la préparation des *rouleaux anilox* ou pour augmenter de l'émission d'électrons de la surface [2.6].

## 2.2 TRAITEMENT PAR LASER : LES FONDEMENTS PHYSIQUES

### 2.2.1 Chauffage

Plusieurs phénomènes se rapportant au transfert de l'énergie de laser à solide apparaissent lors le traitement de la surface par laser. On peut distinguer la réponse thermique et la réponse cinétique du solide à l'énergie laser. Ici, l'attention est focalisée sur les phénomènes thermiques. Dans ce cas, le solide absorbe la radiation de laser comme suit :

$$\varepsilon + R_o = I \quad (2.1)$$

où  $\varepsilon$  est l'émissivité et  $R_o$  est la réflectivité.

Le matériau absorbe la radiation en fonction de la longueur d'onde. Le coefficient d'absorption est défini comme :

$$\alpha = - \frac{I}{x \ln \left( \frac{I}{I_o} \right)} \quad (2.2)$$

où  $I_o$  est l'intensité de la radiation incidente et  $I$  est l'intensité transmise sur le matériau avec l'épaisseur  $x$ . La profondeur nécessaire pour l'affaiblissement de la radiation incidente est

$$l = \alpha^{-1} \quad (2.3)$$

Dans le cas de la radiation infrarouge, l'absorption implique des modes vibrants de la maille cristalline ou des vibrations intermoléculaires dans les solides organiques. Le coefficient d'absorption  $10^4$ - $10^6$   $m^{-1}$  est typique pour ces bandes. Dans le cas de la radiation visible, l'absorption peut être induite par les impuretés (les ions du métal de transition, les imperfections de réseau cristallin). L'absorption peut être induite par les transitions électroniques discrètes.

L'absorption de la radiation laser par un solide est équivalente à la formation d'une source thermique dans la surface ou dans le volume de matériau. La réponse du matériau peut être calculée sur la solution de l'équation de propagation tridimensionnelle de la chaleur. Dans la plupart des cas, le problème de conductance thermique est unidimensionnelle: c'est-à-dire que les dimensions transversales de la zone affectée

thermiquement par le traitement laser sont insignifiantes en comparaison de sa profondeur. Dans ce cas, l'équation de propagation de la chaleur peut être présentée comme :

$$\frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - \left(\frac{1}{a}\right) \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = -\frac{A(z,t)}{\lambda} \quad (2.4)$$

où  $T$  est la température en fonction de la position  $z$  (profondeur) et du temps  $t$ ,  $a$  – la diffusion thermique,  $\lambda$  – la conductivité thermique et  $A$  – le taux de la production de chaleur par l'unité du volume par l'unité du temps en fonction du temps et de la position. La condition initiale est  $T(z, 0)=0$ . Les conditions limites sont : quand  $z=\infty$ , la température  $T(\infty, t)=0$  et il y a pas l'écoulement de chaleur sur la surface  $z=0$ .

Pour le laser continu, la perte de la chaleur de la surface induite par la radiation et convection doit être incluse pour bien estimer la distribution de la température. Pour le laser à impulsion, la chaleur est limitée dans la petite aire et les pertes de la surface sont insignifiantes en comparaison de la radiation incidente dans cette aire. Mais après l'absorption de la chaleur de longue durée, la grande aire devient plus chaude ce que assure l'augmentation de la perte de chaleur.

La solution de ce problème devient plus difficile. Pour représenter la perte par la convection, le transfert de la chaleur de la surface peut être calculé par le terme linéaire inséré dans les conditions limites pour l'écoulement de chaleur dans la surface. L'analyse détaillée de tous les problèmes pratiques du traitement par laser demande l'application des calculs numériques.

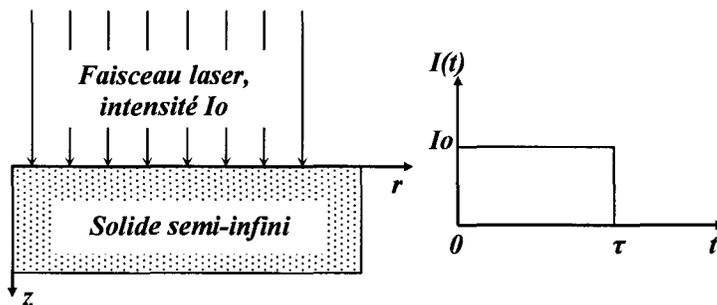


Fig. 2.2 Modèle unidimensionnel du chauffage sans le changement des phases

Selon l'approximation, la cible peut être admise comme le solide semi-infini qui interagit avec le faisceau incident du laser. L'écoulement de chaleur à  $z=0$  est la fonction du temps. La température initiale est égale à  $T_0=298$  K. Le modèle correspondant est présenté dans figure 2.1. Ici,  $I_0$  est la puissance maximale par unité de surface du faisceau incident du laser et  $\tau$  est la durée d'impulsion [2.7]. La température à  $0 < t < \tau$  est

$$T(z,t) = \frac{2\varepsilon I_o}{\lambda} (at)^{\frac{1}{2}} \operatorname{ierfc} \left[ \frac{z}{2(at)^{\frac{1}{2}}} \right] + T_o \quad (2.5)$$

Cette température dans la surface (quand  $z=0$ ) est :

$$T(0,t) = \frac{2\varepsilon I_o}{\lambda} \left( \frac{at}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} + T_o \quad (2.6)$$

Pour  $t > \tau$  :

$$T(z,t) = \frac{2I_o a^{\frac{1}{2}}}{\lambda} \left[ t^{\frac{1}{2}} \operatorname{ierfc} \frac{z}{2(at)^{\frac{1}{2}}} - (t-\tau)^{\frac{1}{2}} \operatorname{ierfc} \frac{z}{2(a(t-\tau))^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (2.7)$$

où  $\operatorname{ierfc}(x)$  est la fonction intégrée complémentaire de la probabilité de Gauss.

### 2.2.2 Fusion

La fusion provoquée par traitement laser est intéressante pour le soudage des matériaux différents ou pour leur chauffage. Dans la dernière application, il faut exclure l'évaporation. Le processus avec la fusion sans évaporation peut être réalisé dans les conditions (surtout puissance) de traitement laser très optimisé. La puissance du laser doit être assez grande pour augmenter la température de la surface au-dessus de la température de fusion. Si, la puissance est trop grande, la surface commencera à s'évaporer avant que l'interface entre le matériau fondu et le matériau solide avance en profondeur dans l'échantillon. Ainsi, on peut voir que la puissance est un paramètre clé du processus.

Pour les calculs de l'épaisseur de la couche fondue, en première estimation, on peut utiliser les équations (2.5) et (2.6). Sachant que la chaleur de fusion est absorbée dans le front mobile, cela peut influencer la linéarité du problème et de sa solution. C'est pourquoi, pour la petite valeur de la chaleur latente de la fusion, les calculs simples de la profondeur de la fusion, sont parfois erronés. En plus, pour simplifier les calculs, on admet souvent qu'il n'y a pas de différence dans les propriétés thermiques entre le matériau fondu et solide.

L'équation unidimensionnelle du flux de chaleur peut être résolue dans les deux régions, fondue et solide, avec la conservation d'énergie dans le front mobile :

$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - \lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial x} = L_f \frac{dX(t)}{dt} \quad (2.8)$$

où  $X(t)$  est la position du front au temps  $t$ ,  $L_f$  est la chaleur latente de fusion par unité de masse,  $\lambda$  est la conduction de chaleur. L'indice  $s$  indique le solide et  $f$  – la liquide ou fondu. Dans le front, la température est égale à la température de fusion  $T_f$ . Quand

la température de la surface atteinte la température de la fusion, la région fondue apparaît et avance en profondeur avec la vitesse

$$v_f = \frac{\varepsilon I_o}{L_f + \rho C T_f} \exp\left(-\frac{v_f \Delta}{a}\right) \quad (2.9)$$

ici  $\Delta$  est l'épaisseur de la couche fondue et  $v_f$  en *m/sec* la vitesse du mouvement du front de fusion,  $C$  - sa capacité calorifique et  $\rho$  - sa densité. Le modèle est présenté en figure 2.3. Il est possible de remplacer le terme exponentiel par sa valeur approchée. Pour le  $v_m \Delta/2k \ll 1$  la vitesse

$$v_f^* = \frac{\varepsilon I_o}{L_f + \rho C T_f} \quad (2.10)$$

où le  $v_f^*$  est la vitesse maximale du front de fusion. L'épaisseur de la couche fondue dans ce cas est

$$\Delta(t) = v_f^* t \quad (2.11)$$

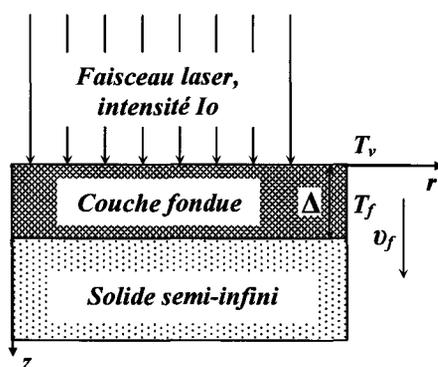


Fig. 2.3 Modèle unidimensionnel du chauffage avec la fusion

Quand le front de fusion avance dans le solide, la température du matériau fondu augmente à cause de l'absorption de la chaleur sur la surface en contact avec la lumière de laser. Si la radiation incidente est suffisante, la température peut atteindre la température d'évaporation,  $T_v$ , ou la dépasser. La vitesse d'évaporation pour  $T=T_v$  peut être présentée comme :

$$v_v = \frac{\varepsilon I_o}{L_v + \rho C T_v} \quad (2.12)$$

où  $L_v$  est la chaleur latente de l'évaporation et tous les composants ont les mêmes unités comme dans l'équation pour  $v_f$  (2.9)

### 2.2.3 Evaporation

Les facteurs dominants déterminant l'évaporation du matériau lors du traitement par laser, sont la chaleur latente de l'évaporation et la conductivité thermique du maté-

riau. Le facteur de la chaleur latente de l'évaporation est plus important dans le cas où l'énergie est livrée assez rapidement. Dans ce cas, un peu d'énergie peut être transféré de la région de déposition dans la profondeur de la matière. Dans le cas de faible flux de chaleur, la quantité du matériau évaporée dépend plus de la conductivité thermique que de la chaleur latente d'évaporation. Dans un régime à basse énergie, la conductivité thermique mène à un plus grande extraction de chaleur en profondeur et moins de matériau est évaporé. Comme la densité de flux de chaleur augmente, l'énergie est livrée à la surface trop vite pour être transférée dans la profondeur et la chaleur latente de l'évaporation devient dominante.

L'équation unidimensionnelle du flux de chaleur peut être utilisée pour le calcul de la profondeur d'évaporation. La température de la surface augmente jusqu'à la température d'évaporation au temps  $t_v$  :

$$t_v = \left(\frac{\pi}{4}\right) \left(\frac{\lambda \rho C}{F}\right) (T_v - T_o)^2 \quad (2.13)$$

Quand le matériau est exposé à la radiation laser et commence à s'évaporer après le temps de  $t_v$ , l'intensité de l'élimination de matériau atteint l'état stable qui peut être exprimé comme

$$v_{vl} = \frac{\varepsilon I_o}{L_v + \rho C(T_v - T_o)} \quad (2.14)$$

où le  $v_{vl}$  est la vitesse d'interface vapeur-liquide. La profondeur d'évaporation peut être exprimée en fonction du temps par l'équation (2.13). Cette simplification adopte l'impulsion laser homogène en temps. Lors du traitement de longue durée, la vitesse atteint la condition stable.

La profondeur d'évaporation peut être calculée par la méthode numérique par les équations montrées ci-dessus à partir de  $t_v$  jusqu'à la fin de l'impulsion. Ce qui donne la quantité de matériau évaporé en fonction de l'énergie totale de laser.

### 2.3. TRAITEMENT LASER DE DEPOT HA

Le dépôt d'HA projeté par plasma a une microstructure complexe. Il contient la phase cristalline (HA), les phases cristallines métastables (TTCP, TCP, CaO) et la phase amorphe. La formation des phases métastable et la phase amorphe font baisser les propriétés bioactives du revêtement d'HA.

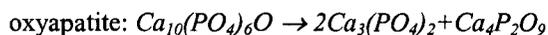
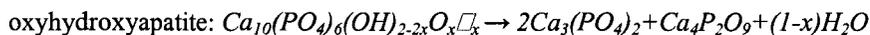
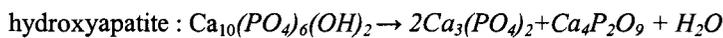
Certaines études montrent que les atomes et les ions de la phase amorphe sont prêts à retourner à l'état cristallin, dans certains conditions [2.8]. Le traitement thermique et, en particulier, le traitement par laser est une de méthodes de la recristallisation de la phase amorphe [2.9, 2.10, 2.11, 2.12]. L'application du laser a l'avantage de traiter thermiquement la couche d'HA sans que le substrat soit chauffé [2.11]. De plus, en faisant varier les paramètres de traitement, il devrait être possible d'obtenir un taux de cristallisation contrôlé [2.3, 2.13], changer la composition de phase dans le dépôt [2.13, 2.14] et la structure de dépôt [2.12].

Le laser peut réaliser deux types de post-traitement. Le premier, c'est le traitement de dépôt avec la puissance de laser suffisamment élevée pour assurer la fusion de sa surface. Dans ce cas, la couche fondue se forme sur la surface du revêtement. Elle solidifie vite et rend la surface lisse. Le traitement dans ces conditions provoque la formation de fissures, qui peuvent affaiblir les propriétés mécaniques de dépôt, et, par la suite, peuvent être néfaste pour tout le revêtement [2.11, 2.12, 2.14]. Ces fissures se forment à cause d'un grand gradient de température et de tension résiduelle thermique qui se développe dans le dépôt après le traitement laser. La profondeur des fissures augmente avec la hausse de la température. De plus, il y a modification du volume, la densification induite par la solidification de la couche fondue et par le frittage. Les pores apparaissent sur la surface traitée par laser à cause de la libération de gaz emprisonné avant la solidification de la zone fondue et ils peuvent assurer la croissance de l'os. Malheureusement, la formation de ces structures s'accompagne par la formation de fissures, qui font baisser la rigidité de dépôt.

L'épaisseur de la couche fondue, qui correspond au bain de matériau fondu, dépend de la puissance de l'impulsion laser, du diamètre de la tache laser et du recouvrement de tache.

Le deuxième type du traitement par laser est le traitement de dépôt par laser à puissance faible qui suffit à assurer la transformation des phases. Le traitement dans ces conditions, est caractérisé par la modification minimale de surface. Il assure la transformation des phases sans la formation de pores et de fissures sur la surface, ainsi que l'augmentation de la cristallinité de la couche traitée. Ces modifications ressemblent aux modifications apparues lors du traitement thermique. Mais dans ce cas, la cristallinité du revêtement augmente après le traitement aux températures de 600, 700, 800°C pendant 1 heure [2.15]. De plus, ce traitement agit sur le revêtement entier, alors que le traitement par laser peut modifier les zones sélectionnées avec le contrôle de la résolution spatiale.

Dans la recristallisation de la phase amorphe, l'augmentation de la cristallinité commencent entre 1170 et 1400 K et est accompagnée par la formation de TTCP[2.14]. Si la température de surface atteint 1400°C, la fraction d'HA et la fraction de phase amorphe diminuent. Au contraire, la fraction de phases de décompositions, TCP et TTCP, augmente. Leur augmentation est provoquée par les deux types de processus. Le premier, la décomposition d'HA (ou des ses phases déshydratées) à haute température :



La deuxième réaction qui détermine l'augmentation des phases de décompositions, est la recristallisation de phase amorphe ( $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$ ) :



On peut aussi distinguer le troisième type du traitement par laser : la gravure de la surface de dépôt d'HA qui peut être utilisée pour modifier la morphologie de la surface.

Les avantages du traitement par laser sont les suivants:

- La modification de la structure et de la composition des phases de la surface du revêtement sans l'influence du matériau sous-jacent du revêtement et du matériau de prothèse métallique ;
- Le traitement rapide et efficace;
- Le traitement modifie des zones sélectionnées contrôlées avec une bonne résolution spatiale.

Pour les revêtements d'HA projetés par plasma le processus du traitement par laser peut suivre le processus de déposition de revêtement d'HA par projection. Cela peut être réalisé si la tâche du laser répète les mouvements ou suit la torche plasma (figure 2.4). Ainsi, le revêtement projeté peut être traité entièrement par laser. Espérons que la robotisation du traitement permettra d'appliquer cette technologie en industrie.

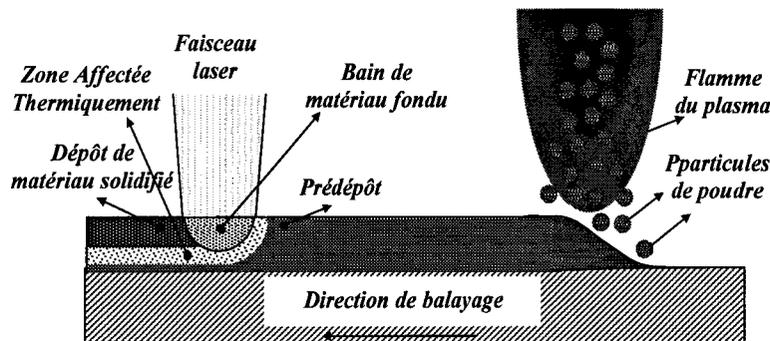


Fig. 2.4 Projection d'HA par plasma et le traitement par laser

#### Bibliography

- 2.1. L. PAWLOWSKI. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Wiley, Chichester, Angleterre, 1995.
- 2.2 L. PAWLOWSKI, Dépôts Physiques: Techniques, Microstructures et Propriétés. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse 2003
- 2.3 L.PAWLOWSKI, H. RAPINEL, F.TOURENNE, M.JEANDIN. Traitement laser de dépôts plasma d'hydroxyapatite, Galvano-Organo-Traitements de Surface, (676) (1997) 433-9.
- 2.4 S.TONDU, T.SCHNICK, L.PAWLOWSKI, B. WIELAGE, S.STEINHAUSER, L.SABATIER. Laser glazing of FeCr-TiC composite coatings. Surface and Coatings Technology 123 (2000) 247-251

- 
- 2.5 C.SREEDHAR, G.SANTHANAKRISHNAN, C.V. GOKULARATHNAM, R. KRISHNAMURTHY. Effect of processing parameters on the laser glazing of plasma-sprayed alumina-titania ceramic. *Journal of Material Processing Technology* 114 (2001) 246-51
  - 2.6 Z.ZNAMIROWSKI, L.PAWLOWSKI, T.CICHY, W.CZARCZYNSKI. Low macroscopic field electron emission from surface of plasma sprayed and laser engraved  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+13\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3+40\text{TiO}_2$  coatings. *Surface and Coatings Technology* 187 (2004) 37-46
  - 2.7 H.S. CARSLAW, J.C.JAEGER. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, Oxford, Angleterre, II edition, 1953
  - 2.8 J. WENG, Q.LIU, J.G.C. WOLKE, K DE GROOT. The role of amorphous phase in nucleating bone-like apatite on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid. *Journal of Materials Science Letters*. 16 (1997) 335-337
  - 2.9 J. CHEN, W.TONG, Y.CAO, J.FENG, X.ZHANG. Effect of atmosphere on phase transformation in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings during heat treatment. *Journal of Biomedical Materials Research*. 34 (1997) 15-20
  - 2.10 Z.ZYMAN, J.WENG, X. LIU, X.LI, X.ZHANG. Phase and structural changes in hydroxyapatite coatings under heat treatment. *Biomaterials* 24 (1993) 578-82
  - 2.11 B. FEDDES, A.M. VREDENBERG, M. WEHNER, J.C.G. WOLKE, J.A. JANSEN. Laser-induced crystallization of calcium phosphate coatings on polyethylene (PE). *Biomaterials*. Article in press disponible sur le site internet ScienceDirect.
  - 2.12 P.CHEANG, K.A.KHOR, L.L. TEOH, S.C.TAM. Pulsed laser treatment of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Biomaterials* 17 (1996) 1901-4.
  - 2.13 K.A. KHOR, A. VREELING, Z.I. DONG, P.CHEANG. Laser treatment of plasma sprayed HA coatings. *Materials Science and Engineering A266* (1999) 1-7
  - 2.14 X.RANZ, L.PAWLOWSKI, L.SABATIER, R.FABBRO, T.ASLANIAN Phases transformation in laser treated hydroxyapatite coatings [dans:] *Thermal Spray: meeting the challenges of the 21<sup>st</sup> century*, ed. C. Coddet, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1998, p. 1337-43.
  - 2.15 S.W.K.KWEH, K.A.KHOR, P.CHEANG. Plasma-sprayed hydroxyapatite coatings with flame-spheroidized feedstock: microstructure and mechanical properties. *Biomaterials* 21 (2000) 1223-1234



## CHAPITRE 3

### CODES DE CALCUL NUMERIQUE UTILISES POUR MODELISER LES PHENOMENES DE PROJECTION PLASMA ET TRAITEMENT LASER

La modélisation du procédé de la projection par plasma contient plusieurs problèmes indépendants tels que:

- la détermination des propriétés thermophysiques du gaz plasmagène ;
- l'injection des particules ;
- l'échange de quantité de mouvement et de chaleur entre le plasma et les particules dans la flamme du plasma, ;
- la formation du dépôt sur le substrat.

Les logiciels utilisés dans l'étude présentée permettent de résoudre ces problèmes. Par exemple, les logiciels *Jets\_et\_Poudres\_2004* et *T&TWinner*, développés dans l'université de Limage dans l'équipe de Professeur B.Pateyron, permettent de résoudre les problèmes se rapportant aux propriétés du gaz plasmagène: la densité, la viscosité, la capacité de chaleur et la conductance thermique du gaz plasmagène et les champs de vitesses et de températures de la flamme du plasma [3.4, 3.8]. A son tour, le logiciel numérique *Plasma 2000*, développés dans ENISE dans l'équipe de Professeur I. Smurov, permet de résoudre le problème de l'injection des particules et, en utilisant les données reçues des logiciels précédents, les problèmes d'échange de quantité de mouvement et de chaleur entre le plasma et les particules [3.1]. Les résultats de modélisation à l'aide du code *Plasma 2000* introduit dans le *Coating\_2000*, développés dans l'université de Sheffield dans l'équipe de Professeur J. Harding, [3.2], permettent de faire la modélisation de la formation du dépôt sur le substrat. Le logiciel *Fusion-2D*, développés dans ENISE dans l'équipe de Professeur I. Smurov, [3.3] permet de faire la modélisation de la procédure du traitement par laser, ce qui permet d'obtenir les valeurs de l'épaisseur de la couche fondue et de la zone affectée thermiquement. La figure 3.1 présente la structure de la modélisation des procédures de la projection par plasma et du traitement par laser.

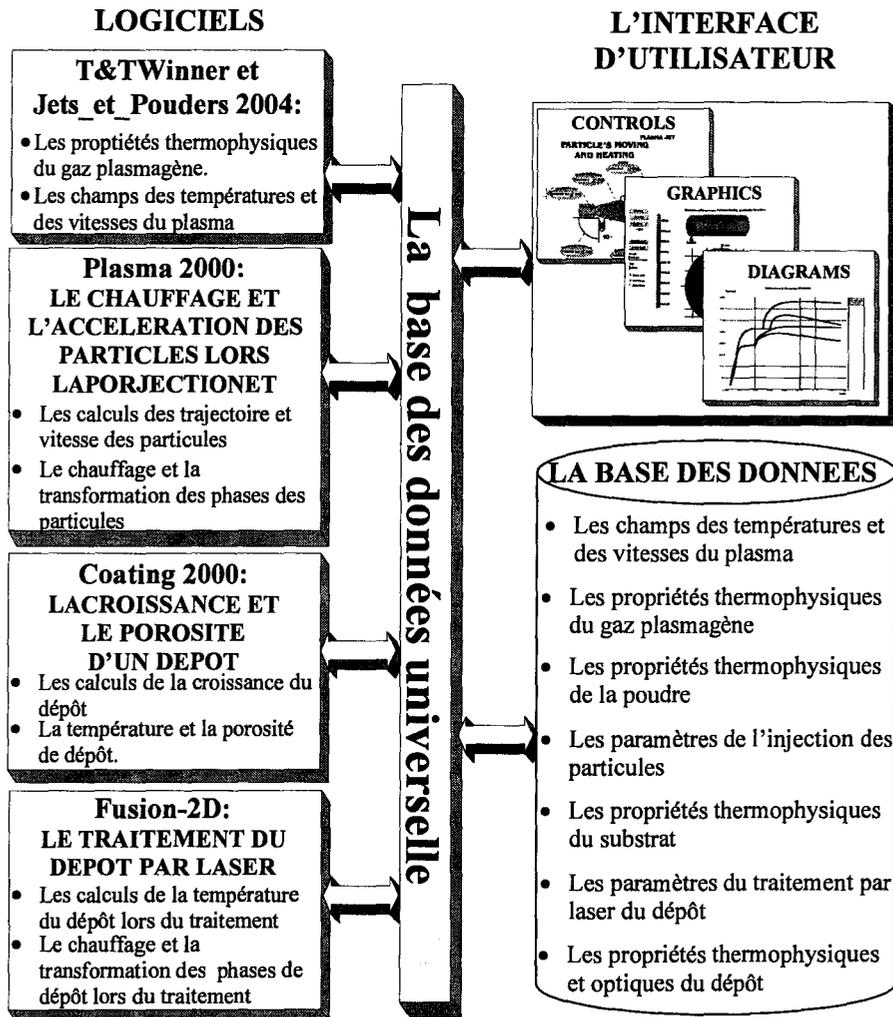


Fig. 3.1 Structure de la modélisation des procédures de la projection par plasma et du traitement par laser

### **3.1 MODELISATION DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DU PLASMA : CODES NUMERIQUES *JETS\_ET\_POUDRES\_2004* ET *T&TWINNER***

Les propriétés du plasma, comme les champs de vitesse et de température, ont été déterminés sur le logiciel numérique *Jets\_et\_Poudres 2004* [3.4] développé à la base du code *GENMIX* [3.5]. Le code *GENMIX* utilise la méthode de *Patankar-Spalding* [3.6, 3.7]. Le *GENMIX* décrit le flux parabolique dimétrique, qui est libre des recirculations. Ces recirculations sont caractérisées par les nombres de *Reynolds* (*Re*) et de *Peclet* (*Pe*) de valeurs très élevées. Les propriétés du jet du plasma peuvent être modélées par ce flux parabolique. Les données initiales pour le *GEMNIX* sont :

- le débit et la nature du gaz plasmagène;
- la nature de l'atmosphère ambiante autour de la flamme du plasma;
- l'intensité du courant ;
- la puissance de l'arc de la torche.
- L'efficacité du transfert de l'énergie électrique au gaz plasmagène.

Au début, le logiciel calcule l'enthalpie pour le taux d'efficacité du transfert de la puissance électrique et du débit massique. On obtient la température du gaz du plasma. Après, à partir de cette température, le volume spécifique du gaz et sa vitesse moyenne sont déterminés. Le profil radial uniforme de la température et de la vitesse est trouvé dans la sortie de la torche du plasma. Le mélange du plasma avec l'air et le refroidissement par le gaz d'atmosphère ambiante sont utilisés pour obtenir les profils des températures et des vitesses finales.

Les propriétés thermodynamiques et les propriétés de transport du gaz plasmagène (la viscosité, la conductivité thermique, la densité, capacité thermique selon la température à partir 300K jusqu'à 15 000K) proviennent de la base des données *T&TWinner* [3.8].

### **3.2 MODELISATION DU TRANSFERT DE QUANTITE DE MOUVEMENT ET DE CHALEUR ENTRE LE PLASMA ET PARTICULE: CODE *PLASMA 2000***

Le logiciel *Plasma 2000* résout les problèmes dynamiques et le problème du transfert de la chaleur. Il contient deux modèles: le modèle du mouvement de la particule dans la flamme du plasma et le modèle du transfert de la chaleur entre la particule et le gaz plasmagène. Ces modèles résolvent les problèmes suivants:

- Le problème dynamique (le calcul de la trajectoire et de la vitesse);
- Le problème d'échange de quantité de chaleur entre le gaz et la particule;
- Le problème de la conductance thermique dans la particule tenant compte du changement des phases: la fusion et la solidification d'une particule;
- Le problème d'évaporation.

### 3.2.1 Problème dynamique

Les hypothèses suivantes sont incluses dans le modèle présenté:

- la particule a une forme sphérique;
- il n'y a pas d'interaction ni de collision entre les particules.

Une particule introduite au sein du plasma est soumise à la somme des forces: la force de thermophorèse, la force gravimétrique, la force aérodynamique de flux... Dans le logiciel *Plasma 2000*, seules les forces gravimétrique et aérodynamique de flux sont prises en considération parce que les autres forces sont insignifiantes en comparaison des forces indiquées. Dans ce cas, l'équation de dynamique des particules peut être écrite comme par les équations (1.6) et (1.7). Dans notre exemple, le champ des vitesses est pris à partir des résultats de la modélisation exécutée par le *Jets et Poudres 2004*. Les expressions pour les calculs de  $C_D$  dépendent du nombre de *Reynold* et sont décrites dans un *Chapitre 1*. Tableau 1.1. Dans le modèle l'équation (3.1) et  $C_d$  ont été résolues sur la méthode de *Runge-Kutta* de quatrième ordre.

### 3.2.2 Problème d'échange de quantité de chaleur entre le gaz et la particule

Seule un mécanisme d'échange de quantité de chaleur entre le gaz du plasma et la surface d'une particule est admis dans le modèle: le mécanisme convectif. Il se présente comme:

$$Q = Nu \cdot \lambda_g \cdot \frac{T_g - T_{ps}}{\pi d_p}, \quad (3.1)$$

où  $Nu$  est le nombre de *Nusselt*;  $\lambda_g$  est la conductivité thermique du gaz;

$T_{ps}$  – la température de la surface de la particule;

$T_g(X, Y)$  – la température de l'atmosphère ambiante. Il y a plusieurs approximations du nombre de *Nusselt* pour les différents  $Re$ :

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{0.5} Pr^{0.33}; \quad Re < 2 \quad (3.2)$$

$$Nu = 1.05 Re^{0.5} Pr^{0.3}; \quad 2 < Re < 500 \quad (3.3)$$

où  $Pr$  est le nombre de *Prandtl*. L'équation (3.2) est l'expression bien connue de *Ranz-Marshall*. L'équation (3.3) est une approximation expérimentale pour le flux dans la condition de la turbulence.

### 3.2.3 Problème de la conductance thermique dans une particule

Il y a deux stratégies générales pour résoudre l'équation de la conduction de chaleur avec la transformation des phases dans la particule. La première, base sur la formulation enthalpique du problème du changement des phases [3.9]. La position d'interface n'apparaît pas dans le calcul. La fonction enthalpique est appliquée pour calculer le changement des phases. L'avantage le plus important de cette méthode est sa simpli-

ité. Il est possible de déterminer la position d'interface sans l'exactitude d'une cellule du calcul. Ce que correspond seulement à un premier degré d'exactitude. La deuxième méthode, réalisée dans le code *Plasma 2000*, base sur la définition explicite de l'interface positions [3.10]. Cette méthode est plus précise, mais elle demande la poursuite d'interface (*interfaces tracking*). Il y a plusieurs états de phases lors du chauffage, du refroidissement et de la solidification de la particule dans la flamme du plasma (figure 3.2): l'état Solide (stades I, IV, VII, X,), l'état Solide - Liquide (avec les interfaces du chauffage et de l'évaporation, stades II, V), l'état Liquide (l'interface d'évaporation, stade VIII), l'état Solide - Liquide - Solide (les interfaces de la fusion et du refroidissement/solidification, stades III et VI), l'état Liquide - Solide (l'interface du refroidissement/solidification, stade IX). Chaque état demande ses propres définitions et solutions mathématiques du problème.

### 3.2.3.1 Conduction thermique dans la phase solide (S)

Il est possible de désigner les 4 stades de la particule dans l'état solide: le stade I, la particule se chauffe jusqu'à la température de la fusion ; le stade IV – la particule refroidit et se solidifie après être partiellement fondue et évaporée – stades VII et X .

Pour résoudre le problème de la conduction thermique, il est plus facile d'utiliser les coordonnées sphériques. Dans ce cas le champ de température dépend seulement des coordonnées radiales et l'équation de la conductance thermique est unidimensionnel (on admet que le flux de chaleur soit uniforme). Pour la phase solide le problème mathématique peut être décrit comme:

$$T(r,0) = T_0 = 300K; \quad r \in [0; r_p] \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0; \quad r = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial \rho_p(T_s) H_p(T_s)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \lambda_s(T_s) \frac{\partial T_s}{\partial r}) \quad r \in (0; r_p) \quad (3.6)$$

$$-\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} = Q(T_s) \quad r = r_0, \quad (3.7)$$

où  $t$  est le temps;  $r$  est le radius;  $T_s(r,t)$  est la distribution de la température dans la phase solide,  $H_p(T)$  est l'enthalpie du matériau de la particule  $H_p(T) = \int C_p(T) dT$ ;  $C_p(T)$  est la capacité thermique;  $\lambda_s(T)$  est la fonction de la conductance thermique pour la phase solide; la fonction  $Q(T)$  est le flux d'énergie à travers de la surface de la particule, calculée par l'équation (3.1). La conductance thermique et la capacité thermique dépendent de la température à cause de la grande variation de la température lors de la projection par plasma.

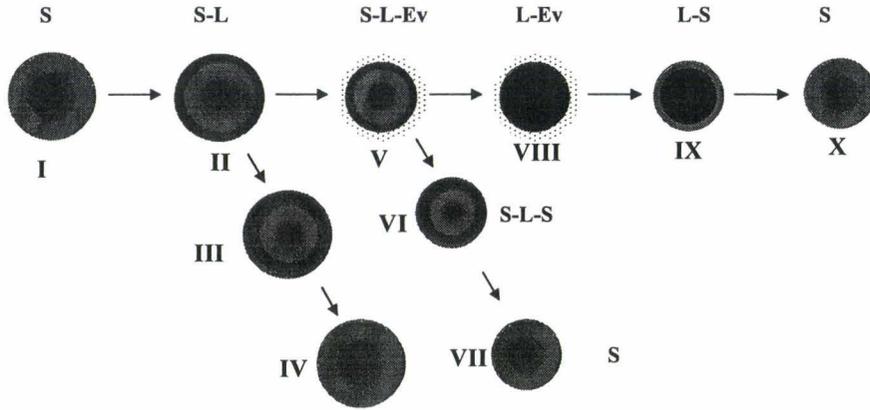


Fig .3.2 Différents états apparaissant lors du mouvement de la particule dans la flamme du plasma [3.11] .

L'expression (3.4) représente les conditions initiales. La condition (3.5) part de la symétrie de la particule. L'expression (3.6) est l'équation de la conductance thermique dans la phase solide (on admet que la particule a une forme sphérique). L'équation (3.7) est la condition limite dans la surface de la particule, qui entraîne le flux d'énergie  $Q$  sur la surface de la particule (3.1).

### 3.2.3.2 Conductivité thermique dans la phase solide – liquide (S-L)

Dans le cas de la phase S-L, le problème de *Stefan* est résolu par la distinction des deux fronts mobiles. Il y a le front fondu  $\gamma$  (qui sépare la phase liquide et la phase solide) et le front d'évaporation  $\xi$ . La description du problème dans ce cas peut être écrite comme:

$$T_S(r, t_{SLinit}) = T_{SLinit} \quad r \in [0; \gamma]; \quad T_L(r, t_{SLinit}) = T_{SLinit} \quad r \in [\gamma; \xi] \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial T_S}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial \rho_p(T_S)h(T_S)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \lambda_S(T_S) \frac{\partial T_S}{\partial r}) \quad r \in (0; \gamma) \quad (3.10)$$

$$T_S(\gamma, t) = T_L(\gamma, t) = T_f \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial \rho_p(T_L)h(T_L)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \lambda_L(T_L) \frac{\partial T_L}{\partial r}) \quad r \in (\gamma; \xi) \quad (3.12)$$

$$\rho_p L_v \frac{d\xi}{dt} = \lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial r} + Q(T_L) \quad r = \xi \quad (3.13)$$

$$\rho_p L_f \frac{d\gamma}{dt} = \lambda_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial r} \right|_{r=\gamma+0} - \lambda_L \left. \frac{\partial T_L}{\partial r} \right|_{r=\gamma-0} \quad (3.14)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = f(T_{SP}) \quad (3.15)$$

où:  $T_s(r,t)$ ,  $T_L(r,t)$  sont les températures des phases solide et liquide;  $\gamma, \xi$  sont les coordonnées des fronts de la fusion et de l'évaporation;  $\rho_p$  est la densité de la particule dans le point de fusion;  $\lambda_s, \lambda_L$  sont la conductance thermique des phases solide et liquide;  $L_v$  est la chaleur latente de l'évaporation;  $T_f$  le point de la fusion, la température de la fusion;  $T_{sp}$  est la température de la surface;  $T_{SLinit}$  le champ de la température de la particule dans le temps initial dans les calculs du schéma de la phase S-L;  $t_{SLinit}$  est le temps initial dans les calculs du schéma de la phase S-L.

L'interface d'évaporation  $\xi(t)$  et l'interface solide - liquide  $\gamma(t)$  divisent le domaine du calcul en deux parties : le calcul dans la partie de la particule avec la phase solide  $[0;\gamma]$  (entre le centre de la particule et le front de la fusion) et le calcul dans la partie de la particule avec la phase fondue  $[\gamma;\xi]$  (entre le front de la fusion et le front de l'évaporation).

Les expressions (3.10) et (3.12) sont les équations de la conductance thermique dans les phases solide et liquide, décrites dans la géométrie sphérique (on admet que la particule a une forme sphérique). La température dans l'interface solide - liquide est toujours constante et équivalente à  $T_f$  (3.11). L'équation (3.14) représente la condition limite de *Stefan* dans l'interface solide - liquide. L'équation (3.13) est la condition limite dans la surface de la particule. L'équation (3.15) représente la loi de l'évaporation selon la température de la surface de la particule. La condition (3.9) vient de la symétrie de la particule. Les expressions (3.8) représentent les conditions initiales pour les équations (3.9)-(3.15).

### 3.2.3.3 Conductivité thermique dans le cas de phases solide-liquide-solide (SLS)

Le problème de Stefan est résolu pour le cas de la phase S-L-S par la distinction des deux fronts mobiles: le front de la fusion  $\gamma$  (l'interface solide-liquide) et le front de la solidification  $\gamma_{ex}$  (l'interface liquide-solide). Le front extérieur  $\xi$  reste fixe. La représentation du problème dans ce cas peut être décrite comme:

$$\begin{aligned} T_S(r, t_{SLinit}) &= T_{SLinit} \quad r \in [0; \gamma]; & T_L(r, t_{SLinit}) &= T_{SLinit} \quad r \in [\gamma; \gamma_{ex}]; \\ T_{S\_ex}(r, t_{SLinit}) &= T_{SLinit} \quad r \in [\gamma_{ex}; \xi] \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial \rho_p(T_s) h(T_s)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \lambda_s(T_s) \frac{\partial T_s}{\partial r}) \quad r \in (0; \gamma) \quad (3.18)$$

$$T_S(\gamma, t) = T_L(\gamma, t) = T_m \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \rho_p(T_L) h(T_L)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \lambda_L(T_L) \frac{\partial T_L}{\partial r}) \quad r \in (\gamma; \gamma_{-ex}) \quad (3.20)$$

$$T_S(\gamma_{-ex}, t) = T_L(\gamma_{-ex}, t) = T_m \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial \rho_p(T_{S_{-ex}}) h(T_{S_{-ex}})}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \lambda_S(T_{S_{-ex}}) \frac{\partial T_{S_{-ex}}}{\partial r}) \quad r \in (\gamma_{-ex}; \xi) \quad (3.22)$$

$$\lambda_S \frac{\partial T_{S_{-ex}}}{\partial r} = Q(T_S) \quad r = \xi \quad (3.23)$$

$$\rho_p L_f \frac{d\gamma}{dt} = \lambda_S \frac{\partial T_S}{\partial r} \Big|_{r=\gamma-0} - \lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial r} \Big|_{r=\gamma+0} \quad (3.24)$$

$$\rho_p L_f \frac{d\gamma_{-ex}}{dt} = \lambda_S \frac{\partial T_{S_{-ex}}}{\partial r} \Big|_{r=\gamma_{-ex}+0} - \lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial r} \Big|_{r=\gamma_{-ex}-0} \quad (3.25)$$

où  $T_{SL\text{Sinit}}$  le champ de la température de la particule dans le temps initial dans le calcul du schéma de la phase S-L-S;  $t_{SL\text{Sstart}}$  est le temps initial dans le calcul du schéma de la phase S-L-S.

### 3.2.4 Problème d'évaporation

#### 3.2.4.1 Evaporation avec la pression inversée

L'évaporation de la particule influe sur le chauffage de la particule. En outre, la diminution du diamètre de la particule à cause de l'évaporation provoque les changements de la trajectoire et de l'accélération de la particule. Dans le code *Plasma 2000*, on utilise le modèle de l'évaporation de la surface avec la pression en sens inverse. Le modèle se base sur la conservation de la masse, du moment et de l'énergie en travers de la couche mince de *Knudsen*. Dans ce cas le changement de la condition pour la couche de *Knudsen* peut être décrit comme:

$$\begin{cases} \frac{P}{P_s} = \sqrt{\frac{T}{T_S}} \left[ (\beta^2 + 0,5) e^{\beta^2} \operatorname{erfc}(\beta r - \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}) \right] + \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{\pi} \beta e^{\beta^2} \operatorname{erfc}(\beta r) \right) \\ \frac{T}{T_S} = \left[ \sqrt{1 + \pi \left( \frac{\chi - 1}{\chi + 1} \cdot \frac{\beta}{2} \right)^2} - \sqrt{\pi} \frac{\chi - 1}{\chi + 1} \cdot \frac{\beta}{2} \right]^2 \end{cases} \quad (3.26)$$

où  $\chi$  est la ratio de la capacité de la chaleur spécifique ( $\chi = 5/3$  pour le gaz monatomique);  $P$  est la pression du gaz;  $P_s$  est la pression du vapeur saturée (elle peut être

mesurée ou calculée sur l'équation de *Clausius-Clapeyron* ( 3.27);  $\beta$  la vitesse adimensionnelle de l'évaporation  $M = u/\sqrt{\chi RT} = \beta\sqrt{2/\chi}$ ;  $M$  est le nombre de *Mach*;  $u$  est la vitesse locale du flux en dehors de la couche de *Knudsen*. L'équation (3.26) est applicable seulement si le flux en dehors de la couche de *Knudsen* est subsonique. Le nombre de *Mach* ne peut pas être supérieur à 1.

$$P_s = P_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_v}{kT_v} - \frac{Q_v}{kT_{sp}}\right) \quad (3.27)$$

Pour la particule sphérique, la diminution du radius à cause de l'évaporation peut être écrit comme:

$$\begin{cases} \frac{dr_p}{dt} = \sqrt{\frac{2R}{T_s}} \frac{\beta P_s \mu}{\rho_p k}, & M \leq 1; \\ \frac{dr_p}{dt} = \sqrt{\frac{R\chi}{T_s}} \frac{P_s \mu}{\rho_p k}, & M = 1 \end{cases} \quad (3.28)$$

où  $T$  et  $\beta$  sont pris de (3.26);  $\rho_p$  est la densité du matériau de la particule;  $\mu$  est la masse moléculaire de la particule,  $k$  – la constante de *Boltzmann*.

### 3.2.4.2 Evaporation dans le vide

Le modèle de l'évaporation réalisé dans le *Plasma 2000* est le modèle d'évaporation dans le vide (loi de *Hertz-Knudsen*). Dans ce cas la vitesse du mouvement du front de l'évaporation est

$$\frac{dr_p}{dt} = \frac{V_*}{T_{ps}^{0.5}} \exp\left(-\frac{T_*}{T_{ps}}\right) \quad (3.29)$$

$$V_* = \frac{P_v}{2\rho(2\pi k/\mu)^{0.5}} \exp\left(\frac{T_*}{T_v(k/\mu)}\right) \quad (3.30)$$

$$T_* = \frac{L_v}{k\mu} \quad (3.31)$$

où  $T_v$  est la température de l'évaporation;  $L_v$  est la chaleur latente de l'évaporation;  $T_{ps}$  est la température de la surface de la particule.

### 3.3 MODELISATION DE CROISSANCE DU DEPOT AVEC LE CODE COATING 2000

#### 3.3.1 Modélisation de la formation de la lamelle

Le revêtement est construit de particules individuelles qui s'écrasent sur le substrat. Les particules arrivant sur le substrat sont fondues entièrement ou partiellement. Les particules solides sautent de la surface ou restent accrochés faiblement au substrat. Les particules fondues se déforment en lamelles. La formation des lamelles de types différents dépend de la vitesse de particule en impact et du contact de chaleur entre la surface du substrat et la lamelle [3.12,]. La particule fondue ayant une faible vitesse en s'écrasant sur le substrat et forme la lamelle en forme de disque (crêpe). Dans le cas de haute vitesse de la particule fondue, le liquide peut gicler et former la lamelle en forme de fleur. La cause de ce phénomène est une tension insuffisante de la surface pour conserver entièrement la lamelle [3.11].

Pour résoudre le problème de l'impact de la particule liquide avec la surface froide dans la modélisation, le logiciel *Coating 2000* utilise le modèle de la formation de lamelle selon *Madejski*. Dans ce modèle de la formation de lamelle, *Madejski* a fait plusieurs simplifications [3.12, 3.13] :

- l'énergie cinétique de la particule se transforme en dissipation visqueuse et change la forme de la lamelle selon la tension de la surface;
- la particule forme un disque cylindrique fin;
- le flux de chaleur est partout normal à la surface;
- la distribution simple des vitesses satisfait à l'équation de continuité.

La surface couverte par la particule fondue avec le diamètre  $d_p$  peut être calculée par le ratio

$$\zeta = \frac{2}{d_p} \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \frac{D}{d_p} \quad (3.32)$$

$A$  est la surface couverte par une lamelle liquide avec le diamètre  $D$ .

La valeur  $\zeta$  est la fonction du nombre de *Reynolds* et du nombre de *Weber*, déterminées comme:

$$Re = \frac{\rho_l d_p v_p^2}{\eta_l} \quad (3.33)$$

$$We = \frac{\rho_l d_p v_p^2}{\sigma} \quad (3.34)$$

où  $v$  est la vitesse de la particule avant l'impact,  $\eta_l$  et  $\rho_l$  sont le viscosité et la densité du matériau liquide et  $\sigma$  est le coefficient de la tension de la surface.

Le paramètre  $\zeta$  pour les différents  $Re$  et  $We$  dans l'étude de Madejski est montré dans le Tableau 3.1. :

$Re$	$We$	$\zeta$
Optional	$\infty$	$1,2941 (Re+0.9517)^{0,2}$
>100	$\infty$	$1,2941 Re^{0,2}$
>100	>100	$\frac{3\zeta^2}{We} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\zeta}{1,2941} \right)^5 = 1$
$\infty$	>100	$(We/3)^{0,5}$

**Tableau 3.1** Paramètre  $\zeta$  pour décrire l'écrasement de particule liquide lors de l'impact avec le substrat selon Madejski

L'épaisseur de la lamelle  $p$  peut être trouvée, si on admet que le volume de la lamelle est égal au volume de la particule, selon l'équation:

$$p = \frac{2d_p}{3\zeta^2} \quad (3.35)$$

Quand la particule s'étale en disque fin, elle se solidifie rapidement. Le refroidissement du disque se contrôle par le nombre de *Biot*,  $Bi = p/(h_{\pi} \lambda)$  où  $h_{\pi}$  est la résistance thermique en travers de l'interface,  $p$  est l'épaisseur du disque et  $\lambda$  est la conductance thermique. On peut résoudre le problème de la solidification du disque comme le problème de *Stefan* :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad 0 < x < X(t) \quad (3.36)$$

$$T(0, x) - \psi \frac{\partial}{\partial x} T(0, x) = 1; \quad T(X(t), x) = 0 \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} T(X(t), x) = -\varphi \frac{dX}{dt}; \quad X(0) = 0 \quad (3.38)$$

où  $x$ ,  $X$ ,  $t$  et  $T$  sont la distance adimensionnel, la position du front, le temps et la température. Les deux premiers paramètres sont adimensionnels par la division par la distance caractéristique  $b$  ( $x = x^*/b$ ,  $X = X^*/b$ ). Les définitions des deux derniers sont  $t = \lambda^*/\rho C^2$  ( $\lambda$  est la conductivité thermique,  $\rho$  - est la densité,  $C$  est la capacité thermique du solide) et  $T = (T_f - T_s)/(T_f - T_0)$  ( $T_f$  le point de la fusion,  $T_s$  est la température du solide,  $T_0$  est la température du substrat). Les constantes  $\varphi$  et  $\psi$  sont  $L_f/C(T_f - T_0)$  ( $L_f$  est la chaleur latente de la fusion) et  $\lambda h_{\pi}/p$ , l'inverse du nombre de *Biot* discuté au-dessus. L'approximation utilisée dans plusieurs cas admis que le front bouge beaucoup moins rapide que la diffusion de la chaleur. Dans ce cas, l'approximation pseudo stationnaire, (3.36) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0; \quad 0 < x < X(t) \quad (3.39)$$

et on obtient :

$$T = \frac{X(t) - x}{X(t) + \psi} \quad (3.40)$$

$$t = \frac{\varphi}{2} X(X + 2\psi) \quad (3.41)$$

L'analyse de la dynamique et le processus thermique au moment de l'impact (figure 3.3a et figure 3.3b), l'aplatissement et la solidification des particules (figure 3.3c), montre que la possibilité d'interférence thermique entre les particules est improbable. Ainsi les calculs supposent que le temps de la solidification est inférieur au temps entre les arrivées des particules à ses endroits. Ce que justifie l'hypothèse de l'indépendance de la formation de chaque lamelle.

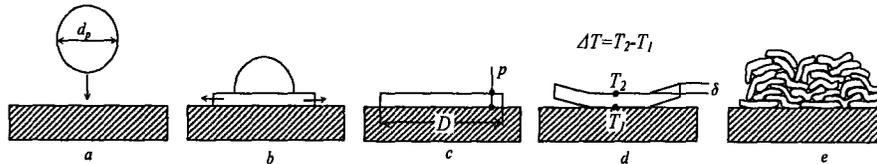


Fig .3.3 Phases de la formation de lamelle: a-b. la déformation de particule au moment de l'impact avec le surface; c. l'aplatissement de la particule en longueur de la surface et la formation de la lamelle, solidification de la lamelle ; d. déformation de la lamelle ; e. la formation de la dépôt

Quand la particule arrive, elle s'étale en lamelle à la surface du substrat. Mais, lors de son refroidissement elle se rétracte et se déforme. Pour pouvoir tenir compte de cet effet dans le logiciel, deux hypothèses ont été faites :

- La déformation peut être causé par la chute de la température à travers la lamelle quand le front de la solidification atteint le haut de celle ci. On admet ainsi, que juste avant que le front de la solidification puisse atteindre le haut de la lamelle, la lamelle n'est plus sous effet de contraintes et quand la lamelle est entièrement solidifiée, les différentes contractions peuvent commencer (figure 3.3d).
- Lorsque la particule suivante arrive, elle couvre les lamelles précédentes qui sont déformées. Ainsi les pores et les fissures apparaissent pendant la déformation de la lamelle et se couvrent des lamelles des particules suivantes (figure 3.3e).

On peut calculer la déformation de la lamelle comme suit. Si,  $\alpha$  et  $\Delta T$  sont les coefficients d'expansion thermique et la température au travers de la lamelle, le dessus se rétracte  $\alpha \Delta T$  plus que le dessous. Pour la lamelle du diamètre  $D$  et d'épaisseur  $p$ , le rayon de déformation peut être donné comme  $p/(\alpha \Delta T)$ . La valeur du soulèvement  $\delta$  est donnée comme (figure 3.3d)

$$\delta = D^2 \alpha \Delta T / 4p \quad (3.42)$$

qui ne dépasse pas de quelques micromètres. Cette équation admet que la lamelle conserve la forme cylindrique, et la déformation est une seule réponse en refroidissement. La remarque la plus importante est que la corrélation entre les propriétés de la lamelle et la température du substrat peut déterminer le  $\Delta T$  par les équations

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0; \quad 0 < x < X(t) \quad (3.39)$$

$$T = \frac{X(t) - x}{X(t) + \psi} \quad (3.40)$$

### 3.3.2 Modélisation de la croissance de dépôt

L'ensemble des lamelles forme un dépôt. Le code admet plusieurs règles simples pour faire la modélisation de la croissance de dépôt [3.13, 3.14] (figure 3.4 et tableau 3.2):

1. Le logiciel admet que la lamelle suit la forme de la surface de la région d'impact de la particule originale et la lamelle se diffuse dans toutes les directions du point d'impact (cas A).
2. Si le logiciel détecte une porosité dans le point d'impact de la particule fondue et dans la zone de la formation de la lamelle, la lamelle remplit ce pore (cas B).
3. Si la lamelle peut remplir les cavités sans le flux inverse, elle le fait (cas C,D et E). Cet effet est connu comme *interlocking*.
4. Quand la lamelle est été déposée sur le substrat ou le dépôt, la partie qui appartient à la surface du contact peut se relever (cas F). Le soulèvement total est calculé en fonction de la distance du point d'impact (l'équation 3.43). Si la surface contient le pic, ça peut crever la lamelle (cas G). Dans ce cas le soulèvement est calculé en respectant la présence du pic.
5. Les particules non fondues forment les hémisphères dans la surface du dépôt (cas H). On admet que ces hémisphères sont sur la ligne moyenne de la surface, même, si les cavités sont très larges (plus large que le diamètre de la particule), elles seront remplies (cas I). On admet que les particules non fondues n'adhèrent pas à la surface du substrat (cas J) ou aux autres particules non fondues (cas K).
6. La particule fondue partiellement se divise au deux particules (cas L) : la particule fondue suit les règles (1)-(4) et la particule non fondue suit la règle no. 5.

La première et deuxième règle expriment les hypothèses que l'énergie cinétique de la

particule est suffisante pour réaliser l'adhérence de la lamelle à l'impact avec la surface du substrat ou du dépôt.

La troisième règle représente les mécanismes de la diffusion et « interlocking ». Elle admet que la céramique liquide diffuse le long de la surface et remplit tous les cavités qui se trouvent dans la zone de la diffusion. Le flux revers est interdit. Ce qui admet que la céramique diffuse et se solidifie après. Cette règle admet que la céramique est assez fluide pour remplir les cavités.

La quatrième règle représente le torsadage de la lamelle dans la surface lisse et dans la surface rugueuse. Dans le dernier cas, on admet que la hauteur du pic est beaucoup plus haute que le torsadage de la lamelle et on admet que la lamelle soit transpercée par le pic. A partir du pic jusqu'au bord de la lamelle, le torsadage est normal. Entre le pic et le point d'impact, il y a aussi l'effet du torsadage qui permet de soulever la lamelle de la surface.

La cinquième règle exprime les faits observés par les expériences : les particules non fondues forment les hémisphères, qui ne peuvent pas diffuser le long de la surface du substrat ou du dépôt. La porosité peut apparaître dans ce cas sur l'inaptitude de ces particules à remplir les cavités de la surface.

### 3.3.3 Modélisation de la température de dépôt

Le flux de la chaleur sur la surface du dépôt est la somme de quatre composantes

$$Q = Q_{\text{conv}} + Q_{\text{rad}} + Q_{\text{lat}} + Q_{\text{cool}} \quad (3.45)$$

ou  $Q_{\text{conv}}$  est le flux convectif de la chaleur (qui contient aussi la radiation du dépôt),  $Q_{\text{rad}}$  est la radiation du plasma,  $Q_{\text{lat}}$  est l'influence de la chaleur latente de la particule et  $Q_{\text{cool}}$  est l'influence du refroidissement, si cela se présente. Dans la surface du dépôt

$$Q = \lambda_d \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_d} \quad (3.46)$$

où  $\lambda_d$  est la conductivité thermique du dépôt. Dans l'interface entre le dépôt et le substrat, les flux des chaleurs doivent être égaux :

$$\lambda_d \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x} = \lambda_{\text{sub}} \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x+} \quad (3.47)$$

où  $\lambda_{\text{sub}}$  est la conductivité thermique du substrat. Si on admet que le substrat est refroidit, le deuxième terme apparaît :

$$C_{\text{dep}} \rho_{\text{dep}} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\text{dep}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{4hT}{d_{\text{sub}}} \quad (3.48)$$

où  $h$  est le coefficient du transfert de chaleur et  $d_{\text{sub}}$  est le diamètre du substrat (on admet que le substrat est cylindrique). Le dernier terme dans l'équation (3.48) est le

terme du refroidissement. On admet que le substrat est la barre verticale qui se refroidit d'un côté. Les valeurs pour le coefficient du transfert de chaleur dans les équations (3.46-3.48) sont prises de [3.15].

Cas	Règle
A	La lamelle diffuse dans toutes les directions du point d'impact selon l'équation 3.33
B	La lamelle suit la forme de la surface de la région d'impact de la particule et remplit les pores
C	Si la lamelle diffusée atteint le front de la surface, elle remplit tous les espaces accessibles et se diffuse après sur une autre surface.
D	La lamelle peut couvrir la rugosité créée par les autres lamelles.
E	Si la lamelle diffusée, atteint le front de la surface, elle remplit tous les espaces accessibles et tombe jusqu'à la surface sous-jacente.
F	Quand la lamelle est été déposée sur le substrat ou le dépôt, la partie qui appartient à la surface du contact peut se relever.
G	Si la surface contient le pic, cela peut crever la lamelle. Dans ce cas le relevage est calculé en respectant la présence du pic
H	Les particules non fondues forment les hémisphères dans la surface du dépôt
I	On admet que ces hémisphères sont sur la ligne moyenne de la surface, même, si les cavités sont très larges (plus large que le diamètre de la particule) elles seront remplies.
J,K	On admet que les particules non fondues n'adhèrent pas à la surface du substrat ou aux autres particules non fondues.
L	La particule fondue partiellement se divise au deux particules: la particule fondue suit les règles A-G et la particule non fondue suit les règles I-J.

*Tableau 3.2 Règles du modèle de déposition*

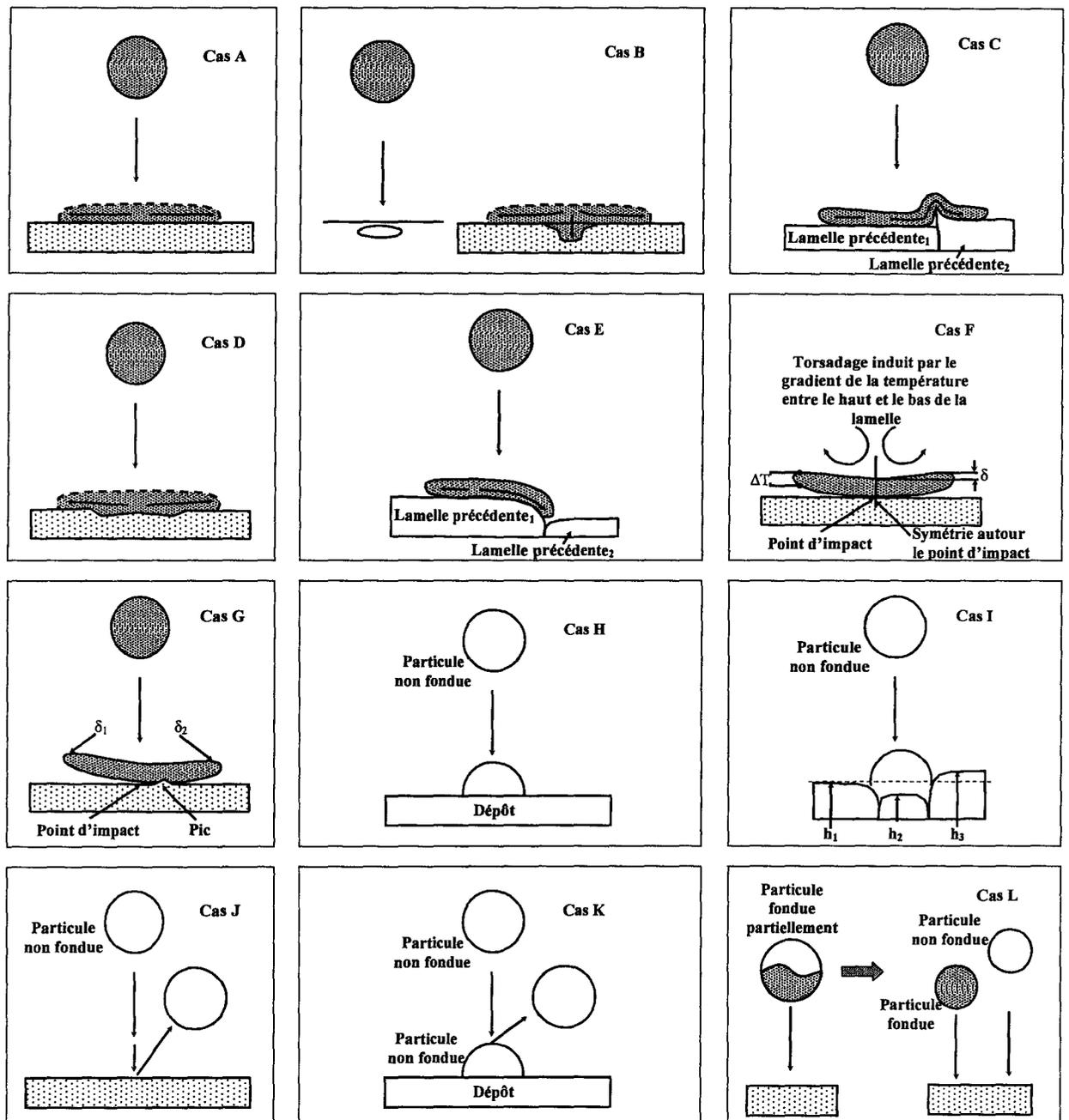


Fig. 3.4 Règles du modèle de déposition. Toutes les images de la particule et du substrat sont les représentées en section

### 3.4 MODELISATION DU TRAITEMENT LASER AVEC LE CODE *FUSION-2D*

La logiciel numérique *Fusion-2D* a été décrit et appliqué avec succès pour les calculs des champs de température et des fronts de fusion dans les échantillons de graphite irradiés par CO<sub>2</sub> laser [3.16,3.17]. Dans cette étude le code a été adaptée pour les calculs des champs des températures et des fronts de fusion dans les échantillons d'HA.

#### 3.4.1 Description de phénomènes lors du traitement par laser

La modélisation concerne la transmission d'énergie du laser au disque solide d'épaisseur et de diamètre finis. Le modèle mathématique décrit:

- l'échauffement ;
- la fusion ;
- l'évaporation ;
- le refroidissement ;
- la solidification des échantillons sous l'irradiation du laser.

Il y a deux étapes de processus modelées pendant la durée d'impulsion laser. L'étape première correspond à la fraction effective d'impulsion, l'énergie du laser est absorbée par le matériau de surface d'échantillon. L'énergie optique se transforme en énergie thermique qui chauffe, fond et vaporise le matériau de surface. La perte de la radiation thermique de la surface de l'échantillon, les phénomènes de fusion et d'évaporation ont été analysés. Au contraire, le modèle ne tient pas compte du transfert de chaleur par la convection dans le matériau fondu. En outre, la déformation de surface fondue par l'évaporation est aussi négligeable car il est supposé que la surface de fusion est plate. C'est-à-dire, que la quantité de la masse évaporée a été supposée être insignifiante et la pression de vapeur ne déforme pas la surface de fusion. Au deuxième stade, qui se termine avec la fin de l'impulsion de laser, l'énergie du laser est absorbée par la vapeur sorti de la surface d'échantillon. Ce stade commence à moment déterminé par l'utilisateur du code.

Le modèle mathématique peut être décrit par l'équation suivante [3.18] :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.49)$$

pour  $t > 0$ ,  $0 < r < r_{\infty}$ ,  $0 < z < x$ .

L'équation (1) a été résolue selon la température d'équation (3.51) :

$$H(t, r, z) = \int_{T_0}^T \rho C(T') dT' + \rho L_f F(T) \quad (3.50)$$

$T(t=0, r, z) = T_0 = \text{constant}$ .

$F(T)$  est la fraction de fluide en fonction de la température. Il prend la forme de fonction binaire de *Heaviside* [3.18]. Le champ thermique dépend de la puissance absorbée sur l'équation suivante :

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = I_0(t, r) - I_1[T(t, r, z=0)] \quad (3.51)$$

ou les conditions limites :

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L} = I_1[T(t, r, z=L)], \quad \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.52)$$

$I_0$  - la puissance par unité de surface absorbée dans la surface d'échantillon :

$$I_0(t, r) = \begin{cases} I(t)e^{-cr^2}, & \text{pour } 0 \leq r \leq R; \\ 0, & \text{pour } r > R \end{cases} \quad (3.53)$$

$$I(t) = \begin{cases} I_0 = \text{const}, & \text{pour } 0 \leq t \leq \tau \\ 0, & \text{pour } t > \tau. \end{cases}$$

ou  $c$  est le coefficient de concentration. Si, la distribution radiale d'énergie de laser est constante,  $c=0$ . En autre cas, la distribution radiale d'énergie de laser est la fonction Gaussienne.

La perte d'énergie est déterminée par l'irradiation et l'évaporation de surface. La puissance par unité de surface,  $I_1$ , selon ce phénomène, peut être décrite comme:

$$I_1(T) = \begin{cases} \rho L_v \frac{v^*}{\sqrt{T}} e^{-T^*/T} + \varepsilon \sigma_B T^4, & \text{pour } T > T_f; \\ \varepsilon \sigma_B T^4, & \text{pour } T \leq T_f. \end{cases} \quad (3.54)$$

où

$$v^* = \frac{P_v}{2\rho(2\pi k/m)^{1/2}} \exp\left[\frac{L_v}{T_v(k/m)}\right], \quad (3.55)$$

$$T^* = \frac{L_v}{(k/m)}$$

Les deux termes  $v^*$  et  $T^*$  correspondent à la loi de *Hertz-Knudsen* d'évaporation. Dans notre cas, la perte d'énergie sur évaporation commence à partir de la température de fusion. Le terme exponentiel inclut la valeur d'évaporation maximale à la température d'évaporation, où la perte d'énergie est maximale.

La transformation du solide ou du liquide en l'état gazeux peut être décrite comme le phénomène macroscopique ou comme le phénomène atomistique. Le phénomène macroscopique base sur la thermodynamique d'évaporation. Selon la théorie cinétique

du gaz, l'interaction entre la collision des molécules du gaz et sa pression partielle,  $P$ , peut être décrite comme :

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = \alpha_v \sqrt{2\pi mkT} (P^* - P) \quad (3.56)$$

La quantité des molécules ( $dN_e$ ) évaporées de la surface  $A_e$  dans le temps  $dt$  est proportionnelle au rapport de l'intensité réelle d'évaporation ( $\alpha_v$ ) dans le vide et la valeur théorique, (la valeur  $\alpha_v$  dépend de la propreté de la surface d'évaporation et peut varier de la valeur faible dans la surface sale jusqu'à 1 pour la surface propre), et à la différence entre la pression d'équilibre à la température  $T(P^*)$  et la pression hydrostatique ( $P$ ). L'évaporation maximale correspond au  $p=0$  et  $\alpha_v=1$ .

### 3.4.2 Méthode numérique

La méthode numérique utilisée dans le logiciel *Fusion-2D* pour discrétisation du temps dans l'équation (3.49) se base sur le schéma inverse à deux états d'*Euler*. Pour la discrétisation spatiale on utilise la méthode de différence finie contrôlée spatialement (*control-volume finite difference*) [3.18].

Dans ce modèle unidimensionnel de l'échauffement par laser, on admet que l'énergie est absorbée dans la surface de la cible et la fuite de chaleur induite par la convection. La fusion et la solidification sont décrites par les conditions classiques aux limites de *Stefan*. Le modèle est décrit par les équations suivantes :

$$I_0(t) - \alpha_v [T_L(x,t) - T_v] - \sigma_B [\epsilon_L T_L^4(x,t) - \epsilon_v T_v^4] = -\lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial x} + \rho_L L_v \frac{dS_v}{dt} \quad (3.57)$$

$$\frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} = \frac{1}{a_L} \frac{\partial T_L}{\partial t} \quad (3.58)$$

Pour  $S_v(t) \leq x \leq S_f(t)$   $t_f \leq t \leq \infty$  ou  $S_v$  et  $S_f$  - position des interfaces d'évaporation et de fusion

$$\frac{dS_v}{dt} = \frac{v^*}{\sqrt{T_L(S_v(t), t)}} \exp \left[ -\frac{T^*}{T_L(S_v(t), t)} \right] \quad (3.59)$$

$$\text{Pour } x = S_v(t) : \lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial x} = \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - \rho_s L_f \frac{dS_f}{dt} \quad (3.60)$$

$$\text{Pour } T_L = T_s = T_f, x = S_f(t), S_f(t_f) = 0 \quad (3.61)$$

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = \frac{1}{a_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad \text{pour } S_f(t) \leq x \leq L \quad (3.62)$$

$$-\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} = \alpha_v [T_s(x,t) - T_v] + \sigma_B [\epsilon_s T_s^4(x,t) - \epsilon_v T_v^4] \quad (3.63)$$

$$\text{pour } x=L, T(x, t=0)=T_o \quad V^* = \frac{mP_v}{4\pi a \rho_L} \exp\left[\frac{mL_v}{kT_v}\right], \quad T^* = \frac{mL_v}{a} \quad (3.64)$$

$$\lambda_s = a_s \rho_s C \quad (3.65)$$

### Bibliography

- 3.1 S. KUNDAS, V.GEREVICH, I.SMUROV, M.IGNATIEV. Mathematical models and program facilities for the integrated simulation of spraying. Processing of Material 2001, Proceedings of the European Conference of thermal plasma Processes, 6th, Strasburg, France, May 30 June, 2000
- 3.2 I.ST.DOLTSINIS, J.HARDING, M.MARCHSE. Modelling the production and performance analysis of plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings. Archives of Computational Methods in Engineering. Vol.5, 2, 59-166 (1998)
- 3.3 L.PAWLOWSKI, I.SMUROV, Modeling of high power laser interaction with APS deposited FeCr-TiC. Surface and Coating Technology, 151-152 (2002) 308-315
- 3.4. *Jets\_et\_Poudres\_2004* est disponible sur site: <http://jets.poudres.free.fr>
- 3.5. *GENMIX* est disponible sur site:  
<http://www.cham.co.uk/website/new/genmix/genmix.htm>
- 3.6. S.V. PATANKAR, D.B. SPALDING. Heat and Mass Transfer in Boundary Layers, 2<sup>nd</sup> edition, Morgan-Grampian, London, 1970
- 3.7. D.B.SPALDING, GENMIX. A General Computer Program for Two-dimensional Parabolic Phenomena, Pergamon Press, Oxford, 1977
- 3.8 *T&TWinner* est disponible sur site: <http://ttwinner.free.fr>
- 3.9 D.A. KNOLL, D.B. KOTHE, B. LALLY: A new nonlinear solution method for phase-change problems/ Numerical Heat Transfer, Part B, 35 (1999) 439-459
- 3.10 A.A.UGLOV, I.YU.SMUROV, A.M.LASHIN, A.G.GUSKOV Modelling of thermo-physical processes of impulse laser influence on metals Moscow: Nauka, 1991 (in Russian).
- 3.11. L. PAWLOWSKI. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, WILEY, Chichester, 1995
- 3.12. J.MADEJSKI, Solidification of droplets on a cold surface, Int.J.Heat Mass Transfer N19 pp 1009-1013 1976
- 3.13. S. CIROLINI, J.H. HARDING, G. JACUCCI. Computer simulation of plasma-sprayed coatings 1. Coating deposition model. Surface and Coating Technology, 48 (1991) 137-145
- 3.14. J.H. HARDING, P.A. MULHERAN, S.CIROLINI, M. MARCHESE AND G.JACUCCI. Modeling the deposition process of thermal barrier coatings.

---

Journal of Thermal Spray Technology. Vol. 4 (1) March 1995

- 3.15. L. PAWLOWSKI, M. VARDELLE AND P.FAUCHAIS, Thin Solid Films, 94 (1982) 307
- 3.16. L. PAWLOWSKI, I. SMUROV, Modeling of high power laser interaction with APS deposited FeCr-TiC. Surface and Coating Technology, 151-152 (2002) 308-315
- 3.17. M. SKRZYPCZAK, P.BERTRAND, J. ZDANOWSKI, L. PAWLOWSKI. Modeling of temperature fields in the graphite target at pulsed laser deposition of CNx films, Surface and Coating Technology, 138 (2001) 39-47
- 3.18. I. SMUROV, A. LASHIN, M. POLI, Peculiarities of pulse laser melting: Influence of surface evaporation, in: D. Farson, W. Steen, I. Miyamoto (Eds.), Proceedings ICALEO'92, Laser Institute of America, 75 (1992) 121-129.



## CHAPITRE 4

### METHODES EXPERIMENTALES

#### 4.1 POUUDRE UTILISEE

L'hydroxyapatite utilisée a été produit par la société *Tomita* (lot numéro HA-11244). Elle a été élaborée par le procédé de projection séchage (projection par buse et séchage par air chaud), puis calcinée à 800°C pendant 4 heures. La poudre d'hydroxyapatite est constituée de petites particules sphériques. Elle ne contient pas de phases étrangères et est essentiellement cristalline.

#### 4.2 PARAMETRES ET CONDITIONS DE PROJECTION THERMIQUE

##### 4.2.1 Paramètres de projection thermique

La poudre d'hydroxyapatite a été projetée avec une torche à plasma SG-100 de la société *Praxair*. Elle contient une anode type 02083-730 et une cathode type 01083A-720. La formation du jet est obtenue par une décharge électrique dans un mélange gazeux d'argon et d'hydrogène (gaz primaire et secondaire). L'hydroxyapatite est acheminée au sein du jet par un injecteur de poudre. On a utilisé deux type d'injecteurs: l'injecteur intérieur ou l'injecteur extérieur (Fig. 4.1). Le gaz porteur est l'argon. Les débits de gaz porteur sont 3 et 3,5 NI/min. Le débit de poudre est de 17 grammes par minute. La tension et l'intensité de l'arc électrique ont été ajustées aux puissances souhaitées (11 kW et 24kW). Pour chaque puissance, deux mélanges gazeux ont été utilisés pour former le jet (argon + 2,5 % vol. d'hydrogène) et (argon +5 % vol. d'hydrogène). Le débit de gaz plasmagène est constant et égal à 50 NI/min. La poudre a été projetée à deux distances différentes (10 cm et 81 cm).

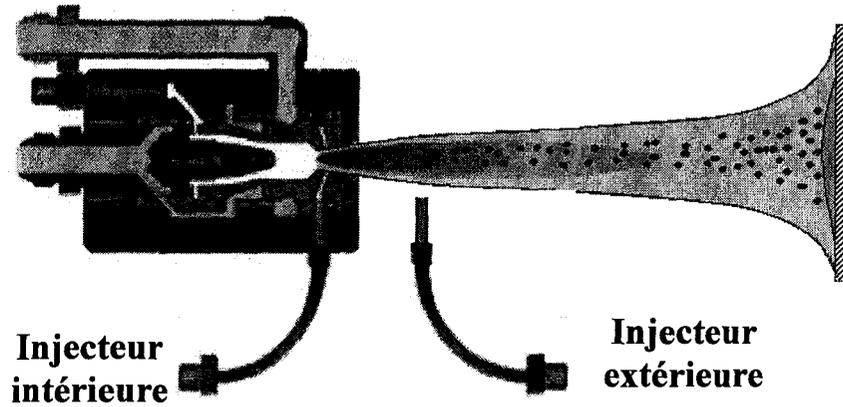


Fig. 4.1 Schéma du dispositif de projection par plasma avec les injections intérieure et extérieure. Pour l'injection interne, l'injecteur est dedans de la torche, à 12mm de la sortie ; pour l'injection externe, l'injecteur est placé dehors de la torche à 5mm de la sortie. Différents angles d'injection sont utilisés ( $70^\circ$  et  $90^\circ$  par rapport l'axe de la torche pour les injections interne et externe).

#### 4.2.2 Conditions de projection

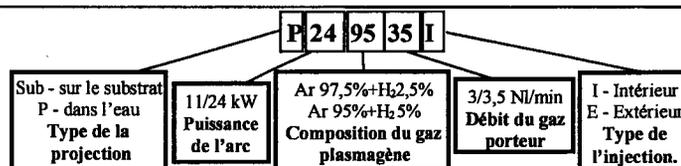
Des particules sphériques d'hydroxyapatite ont été obtenues en projetant la poudre dans un réservoir rempli d'eau distillée. La torche à plasma a été inclinée d'un angle de  $90$  degrés par rapport au plan horizontal. La surface de l'eau et le bout du jet sont maintenus à une distance de 50 centimètres.

Des dépôts ont été réalisés sur des substrats métalliques en aluminium faisant  $15 \times 15 \times 3$  mm. La distance entre la surface du substrat et la torche est de 10 cm. Plaques ont été sablées par projection de corindon (taille des particules  $125-250 \mu\text{m}$ ) dans un flux d'air comprimé afin d'augmenter la rugosité du substrat et donc l'adhérence du dépôt.

Les conditions expérimentales de projection sont récapitulées dans le tableau 4.1.

N°	Composition du gaz du plasma (fraction volumique de H <sub>2</sub> )	Puissance de l'arc	Type de projection	Débit de gaz porteur	Type d'injecteur	Code d'expérience
1	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	11 kW	dans l'eau	3 NI/min	Intérieur	P11973I
2	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	11 kW	dans l'eau	3 NI/min	Intérieur	P11953I
3	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	24 kW	dans l'eau	3 NI/min	Intérieur	P24973I
4	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	24 kW	dans l'eau	3 NI/min	Intérieur	P24953I
5	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	11 kW	sur la substrat	3 NI/min	Intérieur	Sub11973I
6	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	11 kW	sur la substrat	3 NI/min	Intérieur	Sub11953I
7	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	24 kW	sur la substrat	3 NI/min	Intérieur	Sub24973I
8	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	24 kW	sur la substrat	3 NI/min	Intérieur	Sub24953I
9	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	11 kW	dans l'eau	3,5 NI/min	Intérieur	P119735I
10	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	11 kW	dans l'eau	3,5 NI/min	Intérieur	P119535I
11	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	24 kW	dans l'eau	3,5 NI/min	Intérieur	P249735I
12	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	24 kW	dans l'eau	3,5 NI/min	Intérieur	P249535I
13	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	11 kW	sur la substrat	3,5 NI/min	Intérieur	Sub119735I
14	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	11 kW	sur la substrat	3,5 NI/min	Intérieur	Sub119535I
15	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	24 kW	sur la substrat	3,5 NI/min	Intérieur	Sub249735I
16	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	24 kW	Sur la substrat	3,5 NI/min	Intérieur	Sub249535I
17	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	11 kW	dans l'eau	3 NI/min	Extérieur	P11973E
18	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	11 kW	dans l'eau	3 NI/min	Extérieur	P11953E
19	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	24 kW	dans l'eau	3 NI/min	Extérieur	P24973E
20	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	24 kW	dans l'eau	3 NI/min	Extérieur	P24953E
21	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	11 kW	sur la substrat	3 NI/min	Extérieur	Sub11973E
22	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	11 kW	sur la substrat	3 NI/min	Extérieur	Sub11953E
23	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	24 kW	sur la substrat	3 NI/min	Extérieur	Sub24973E
24	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	24 kW	sur la substrat	3 NI/min	Extérieur	Sub24953E
25	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	11 kW	dans l'eau	3,5 NI/min	Extérieur	P119735E
26	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	11 kW	dans l'eau	3,5 NI/min	Extérieur	P119535E
27	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	24 kW	dans l'eau	3,5 NI/min	Extérieur	P249735E
28	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	24 kW	dans l'eau	3,5 NI/min	Extérieur	P249535E
29	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	11 kW	sur la substrat	3,5 NI/min	Extérieur	Sub119735E
30	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	11 kW	sur la substrat	3,5 NI/min	Extérieur	Sub119535E
31	Ar 97,5% +H <sub>2</sub> 2,5 %	24 kW	sur la substrat	3,5 NI/min	Extérieur	Sub249735E
32	Ar 95% +H <sub>2</sub> 5 %	24 kW	sur la substrat	3,5 NI/min	Extérieur	Sub249535E

**Tableau 4. 1** Tableau récapitulatif des conditions de projection .



### 4.3 CONDITIONS EXPERIMENTALES DU TRAITEMENT PAR LASER DES DEPOTS D'HYDROXYAPATITE

Le traitement laser est effectué à l'aide d'un laser CO<sub>2</sub>. Le laser CO<sub>2</sub> a un faisceau monomode TEM<sub>00</sub>, de longueur d'onde égale à  $\lambda=10,6 \mu\text{m}$ , la durée d'impulsion est de  $7,4 \times 10^{-4}$  s et la fréquence d'impulsions de 47 impulsions/min. Cette installation permet d'effectuer le traitement avec des puissances d'impulsion de 41,6 et 45,3 W. La figure 4.1 présente l'installation expérimentale. La lentille ZnSe focalise le faisceau émis par un laser sur la surface des dépôts. La taille du faisceau laser est de  $300 \mu\text{m}$  (Fig. 4.2.) ce qui correspond aux puissances par unité de surface de  $5,9$  et  $6,4 \times 10^8 \text{W/m}^2$ . Le système de balayage permet de déplacer le faisceau laser sur la surface entière de dépôt en n X-Y avec des vitesses différentes. Ce qui assure un traitement de la surface avec le différent recouvrement de taches. Les paramètres de traitement sont donnés dans le tableau 4.2.

Pour le traitement des échantillons on a choisi deux densités de puissance différentes. Pour chaque puissance, deux vitesses ont été utilisées pour traiter les surfaces des échantillons. Au total, 32 traitements ont été réalisés. Le tableau 4.3 présente le récapitulatif des conditions de traitement.

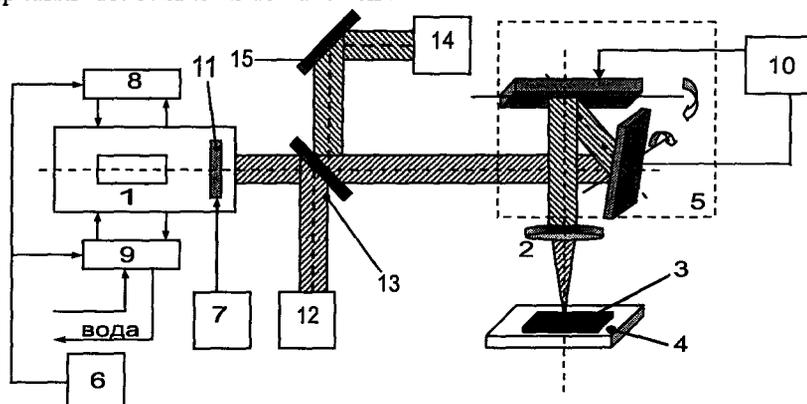


Fig.4.2 Installation expérimentale du laser CO<sub>2</sub> (1,8,9 – laser (1 – irradiateur, 8 – source d'alimentation, 9 – système de refroidissement); 2 – lentille ZnSe; 3 – échantillon; 4 – porte-objet; 5 – système de balayage; 6 – système de contrôle; 7 – bloc d'alimentation du commutateur mécanique à l'intérieur de la cavité; 10 – ordinateur-pilote; 11 – commutateur mécanique à l'intérieur de la cavité; 12 – indicateur de la puissance moyen du laser; 13 – séparatrice; 14 – laser pour le contrôle de l'alignement; 15 – miroir.

## 4.4 METHODES D'ANALYSE D'ECHANTILLONS

### 4.4.1 Analyse des tailles de particules

Le granulomètre laser de type Master Sizer X de la société Malvern a été utilisé pour déterminer la distribution granulométrique de l'hydroxyapatite initiale et des poudres

projetées dans l'eau. Le liquide vecteur est l'eau et aucun agent dispersant n'a été introduit dans la solution contenant la poudre. L'appareil mesure les tailles des particules en utilisant le principe de la diffraction de *Fraunhofer* [4.1]. Les rayons lumineux sont formés par une source laser He-Ne et la lumière diffractée par les particules est analysée par une série de 30 capteurs photosensibles placés dans l'appareil.

Paramètres	Valeurs
Durée d'impulsion	$7,4 \times 10^{-4}$ s
Fréquence d'impulsion	47 impulsions/s
Dimension de la tache laser	300 $\mu$ m
Vitesse de balayage	6,4 – 9,6 mm/s
Puissance moyenne	1,5 – 1,6 W
Puissance d'impulsion	41,6 – 45,3 W
Puissance par unité de surface	$5,9 - 6,4 \times 10^8$ W/m <sup>2</sup>
Recouvrement des tâches	32-50%

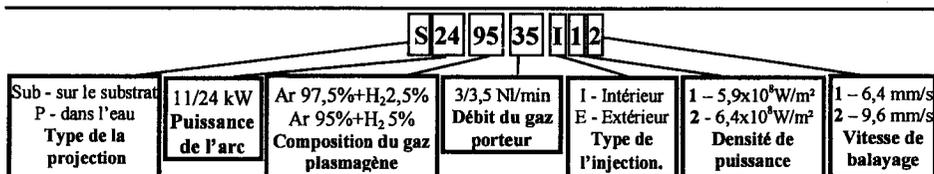
Tableau 4. 2 Paramètres de traitement par laser

Echantillon	Puissance par unité de surface $5,9 \times 10^8$ W/m <sup>2</sup>		Puissance par unité de surface $6,4 \times 10^8$ W/m <sup>2</sup>	
	Vitesse de balayage		Vitesse de balayage	
	6,4 mm/s	9,6 mm/s	6,4 mm/s	9,6 mm/s
Sub11973I	Sub11973I 11	Sub11973I 12	Sub11973I 21	Sub11973I 22
Sub11953I	Sub11953I 11	Sub11953I 12	Sub11953I 21	Sub11953I 22
Sub24973I	Sub24973I 11	Sub24973I 12	Sub24973I 21	Sub24973I 22
Sub24953I	Sub24953I 11	Sub24953I 12	Sub24953I 21	Sub24953I 22
Sub119735I	Sub119735I 11	Sub119735I 12	Sub119735I 21	Sub119735I 22
Sub119535I	Sub119535I 11	Sub119535I 12	Sub119535I 21	Sub119535I 22
Sub249735I	Sub249735I 11	Sub249735I 12	Sub249735I 21	Sub249735I 22
Sub249535I	Sub249535I 11	Sub249535I 12	Sub249535I 21	Sub249535I 22

Tableau 4.3 Tableau récapitulatif des conditions de traitement

#### 4.4.2 Détermination qualitative et quantitative des phases présentes dans les poudres et dépôts

Un diffractomètre de rayons X de type Guinier 670 HUBER a permis d'effectuer des analyses en transmission sur les échantillons. L'appareil fonctionne en géométrie *Guinier de Wolf*. Un monochromateur avant constitué de deux lames permet de sélectionner la raie  $K_{\alpha 1}$  de l'anticathode de cuivre. L'échantillon est déposé sur un film du mylar et le porte échantillon oscille de façon à améliorer la statistique de répartition de grains. Le détecteur est un «image plate» qui permet de faire la mesure sur tout le domaine angulaire (0 à 100 degrés).



L'enregistrement des diagrammes a été effectué conformément aux recommandations de la norme AFNOR S 94-066 : l'analyse a été réalisée avec une résolution et une reproductibilité d'au 0,005 degré  $2\theta$  et quoi permet faire l'enregistrement des position et des intensités des rais de diffraction.

Dans le cas des dépôts projetés par plasma et dépôts traités par laser, une séparation préalable du substrat a été effectuée par grattage (préparation d'échantillon en dépôt selon AFNOR S 94-066).

L'identification de phase a été réalisée selon la norme AFNOR S 94-067 à l'aide du logiciel informatique EVA (Bruker, Socabium) qui permet de superposer les diffractogrammes expérimentaux à ceux de la base de données PDF. Les phases cristallisées ont été identifiées grâce à leur fiche PDF:

- par JCPDS 09-348 - le phosphate tricalcique  $\alpha$ ;
- par JCPDS 25-1137 - le phosphate tétracalcique;
- par JCPDS 09-169 - le phosphate tétracalcique  $\beta$ ;
- par JCPDS 04-0777 - l'oxyde de calcium;
- par JCPDS 09-432 - l'hydroxyapatite.

La quantification des phases présentes dans les poudres et les dépôts a été effectuée par affinement du profil en utilisant la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel *PowderCell*.

Pour l'affinement par la méthode de Reitveld, les structures des phases cristallines sont introduites. La base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) regroupe les structures des nombreux composés. Nous avons utilisé les modèles structuraux suivant :

- pour le phosphate tétracalcique [4.2]
- pour l'oxyde de calcium [4.3]
- pour le phosphate tricalcique  $\alpha$  [4.4]
- pour le phosphate tricalcique  $\beta$  [4.5]
- pour l'apatite [4.6]

Pour quantifier la phase amorphe présente dans les poudres projetées dans l'eau, les mélanges 90% échantillons 10% Si bien cristallisé ont été utilisés.

Une fonction de type pseudo-*Voigt* a été utilisée par le calcul le profil des pics du diffractogramme. Une fonction polynomiale d'ordre 8 a été utilisée pour modéliser le bruit de fond. En plus des 8 paramètres de bruit de fond, le facteur d'échelle, le décalage de zéro, et les paramètres des mailles cristallines ont été affinés.

#### **4.4.3 Traitement mathématique des résultats: étude quantitative des facteurs et matrice factorielle complète $2^k$**

Pour définir l'influence de différent facteur en composition de phases dans la poudre projetée dans l'eau et sur le substrat nous utilisons la méthode des plans d'expérience. Cette méthode associe la construction d'une matrice d'expériences, qui permet de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs et leurs interactions.

Une matrice factorielle complète, notée  $2^k$ , est obtenue en formant toutes les combi-

naisons des deux niveaux (-1 et +1) de chacun des k facteurs.

Cinq facteurs ont été retenus pour cette étude, dont les niveaux extrêmes et moyens qui définissent le domaine expérimental, sont reportés dans le tableau 4.4.

Variables	Facteurs	Niveaux	
		-1	+1
X1	Composition du gaz plasma (contenu en H <sub>2</sub> )	2,5 %	5%
X2	Puissance de la torche	11 kW	24 KW
X3	Type de projection	sur le substrat	dans l'eau
X4	Débit du gaz porteur	3 NI/min	3,5 NI/min
X5	Type d'injection	Intérieure	Extérieure

**Tableau 4.4** *Domaine expérimental*

La matrice d'expérience factorielle complète utilisée ici, notée 2<sup>5</sup>, est formée des 32 combinaisons décrites dans le tableau 4.5.

Expé- rience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Y
1	-	-	-	-	-	Y <sub>1</sub>
2	+	-	-	-	-	Y <sub>2</sub>
3	-	+	-	-	-	Y <sub>3</sub>
4	+	+	-	-	-	Y <sub>4</sub>
5	-	-	+	-	-	Y <sub>5</sub>
6	+	-	+	-	-	Y <sub>6</sub>
7	-	+	+	-	-	Y <sub>7</sub>
8	+	+	+	-	-	Y <sub>8</sub>
9	-	-	-	+	-	Y <sub>9</sub>
10	+	-	-	+	-	Y <sub>10</sub>
11	-	+	-	+	-	Y <sub>11</sub>
12	+	+	-	+	-	Y <sub>12</sub>
13	-	-	+	+	-	Y <sub>13</sub>
14	+	-	+	+	-	Y <sub>14</sub>
15	-	+	+	+	-	Y <sub>15</sub>
16	+	+	+	+	-	Y <sub>16</sub>
17	-	-	-	-	+	Y <sub>17</sub>
18	+	-	-	-	+	Y <sub>18</sub>
19	-	+	-	-	+	Y <sub>19</sub>
20	+	+	-	-	+	Y <sub>20</sub>
21	-	-	+	-	+	Y <sub>21</sub>
22	+	-	+	-	+	Y <sub>22</sub>
23	-	+	+	-	+	Y <sub>23</sub>
24	+	+	+	-	+	Y <sub>24</sub>
25	-	-	-	+	+	Y <sub>25</sub>
26	+	-	-	+	+	Y <sub>26</sub>
27	-	+	-	+	+	Y <sub>27</sub>
28	+	+	-	+	+	Y <sub>28</sub>
29	-	-	+	+	+	Y <sub>29</sub>
30	+	-	+	+	+	Y <sub>30</sub>
31	-	+	+	+	+	Y <sub>31</sub>
32	+	+	+	+	+	Y <sub>32</sub>

**Tableau 4.5** *Matrice d'expériences factorielle 2<sup>5</sup>*  
(les signes (-1) et (+1) symbolisent les niveaux -1 et +1 des variables)

Le plan d'expérimentation est obtenu en remplaçant dans la matrice d'expérience les niveaux extrêmes des variables codées (-1 et +1) par les valeurs réelles des facteurs associés (tableau 4.1.).

Les différents effets peuvent être calculés en utilisant la méthode de régression linéaire dite «des moindres carrés», en postulant le modèle mathématique suivant :

$$y_u = b_0 + \sum b_i X_{ui} + \sum b_{ij} X_{ui} X_{uj} + \sum b_{ijk} X_{ui} X_{uj} X_{uk} + \sum b_{ijkl} X_{ui} X_{uj} X_{uk} X_{ul} + \varepsilon_u \quad (4.1)$$

où u désigne la u<sup>ième</sup> expérience.

Le coefficient b<sub>0</sub> représente la valeur moyenne de la réponse Y aux 32 expériences. Le coefficient b<sub>i</sub> représente l'effet principal de variable X<sub>i</sub>. Les coefficients b<sub>ij</sub>,

$b_{ijk}$ ,  $b_{ijkf}$  représentent l'effet d'interaction entre les variables  $X_iX_j$ ,  $X_iX_jX_k$ ,  $X_iX_jX_kX_f$ . Les coefficients  $b_i$ ,  $b_{ij}$ ,  $b_{ijk}$ ,  $b_{ijkf}$  peuvent être obtenus en calculant la demi différence entre la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau +1 et la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau -1 [4.7].

#### 4.4.4 Analyse infrarouge

Un analyseur infrarouge *Impact 400s* de la société *Nicolet* a été utilisé pour caractériser le pic correspondant à la vibration de la liaison OH sur les échantillons de poudre HA initiale, les échantillons de poudre projeté dans l'eau, les échantillons projetés sur les substrats et les dépôts projetés sur les substrats et traités par laser. Pour l'analyse infrarouge les échantillons des dépôts ont été détachés de substrat. Le spectromètre infrarouge réalise des séries de 32 passages sur le domaine spectral suivant  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (résolution  $4 \text{ cm}^{-1}$ ). Les échantillons ont été préalablement mis sous forme de pastilles en compressant un mélange contenant 80% de bromure de potassium (KBr) et 20% de poudre étudiée. Le mélange a été placé dans un moule métallique puis soumis à une pression de 10 tonnes afin de former de très fines pastilles qui peuvent être introduites directement dans l'appareil.

#### 4.4.5 Morphologie des particules

Les particules sphériques de poudre projeté dans l'eau ont été visualisées à l'aide d'une loupe binoculaire de type *Nikon SMZ-2T* équipée d'une caméra *Sony* permettant de prendre des photographies au grandissement souhaité. Les particules et les coupes de particules ont été visualisées par microscope électronique à balayage. Dans ce cas, parce que la poudre est constituée d'une céramique isolante, les échantillons ont été rendus conducteurs par dépôt d'une couche atomique d'or par la pulvérisation cathodique.

Les surfaces et les coupes des dépôts projetés sur substrat ont été également analysées par microscope électronique à balayage. Comme pour les poudres, un dépôt d'or a été réalisé sur les dépôts. Les surfaces et les coupes des dépôts projetés sur substrat et traités par laser ont été également visualisées à l'aide d'une loupe binoculaire.

#### 4.4.6 Analyse de la microdureté des échantillons

L'appareil de microdureté LECO avec l'indenteur *Knoop* a été utilisé pour mesurer la microdureté des échantillons projetés sur les substrats. La microdureté a été mesurée sur les coupes de dépôts projetés sur substrat à différentes distances de substrat. La charge est de 50 grammes. Le temps d'application de la charge est de 15 secondes. La mesure de la diagonale se fait à l'aide de deux réglottes mobiles. La valeur se lit au dixième de micron près.

#### Bibliography

- 
- 4.1 G.ESIN, G.ERDOGAN. Determination of particle size distribution by light scattering techniques. *Materials Science and Engineering*, 53 (1985) 137-141
- 4.2 B. DICKENS, W.E. BROWN, G.J. KRUGER, J.M. STEWART,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , tetracalcium diphosphate monooxide. Crystal structure and relationships to  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  and  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ . *Acta Crystallogr., Sec.B*, Vol. 29, page 2046 (1973)  
<http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/index.php?action=Details&id%5B%5D=6652>
- 4.3 W. PRIMAK, H. KAUFMAN, R.J. WARD, X-Ray Diffraction Studies of Systems Involved in the Preparation of Alkaline Earth Sulfide and Selenide Phosphors *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2043 (1948)  
<http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/index.php?action=Details&id%5B%5D=13247>
- 4.4 M. Mathew, L.W. Schroeder, B. Dickens, W.E. Brown, The crystal structure of alpha- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  *Acta Crystallogr., Sec. B*, vol. 33, page 1325 (1977)  
<http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/index.php?action=Details&id%5B%5D=6652>
- 4.5 M. YASHIMA, A. SAKAI, T. KAMIYAMA, A. HOSHIKAWA. Crystal structure analysis of  $\beta$ -tricalcium phosphate  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* 175 (2003) 272-277.  
<http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/index.php?action=Details&id%5B%5D=82123>
- 4.6 K. TOMITA, M. KAWANO, K. SHIRAKI, H. OTSUKA Sulfatian apatite from the Katanoyama formation in Nishina-omote City, Kagoshima prefecture *J. Min. Petr. Econ. Geol.* (1996) 91, 11-20  
<http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/index.php?action=Details&id%5B%5D=43567>
- 4.7 R. PERRIN, J.P. SCHAFF. *Chimie industrielle*, Dunod, Paris 1999, 259-310



## CHAPITRE 5

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### 5.1 ANALYSE DE LA POUDRE INITIALE

##### 5.1.1 Morphologie de la poudre initiale HA

Les figures 5.1a et b présentent la morphologie de la poudre initiale telle qu'elle est livrée par la société *Tomita*. Les particules sont sphériques et il apparaît deux populations distinctes. Des grandes particules d'une taille moyenne de 100  $\mu\text{m}$  et des plus petites d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Petites et grandes particules ont été formées au cours du procédé d'élaboration par projection séchage (l'atomisation de la poudre est réalisée par une buse).

Les particules de la poudre ont une forme sphérique avec des petites déformations et dépressions sur les surfaces, ce sont les conséquences de la méthode de production de la poudre [5.1]. Ces déformations sont formées lors de l'étape de séchage. Sous l'action de la chaleur, les grains de poudre se contractent engendrant ainsi des contraintes surfaciques et volumiques. Les images (Fig. 5.1c et 5.1d) de ces surfaces confirment que les particules forment des agglomérats apparus lors de l'atomisation. La macrostructure des particules après projection séchage n'est pas modifiée lors de l'étape de calcination.

Les coupes de grain d'hydroxyapatite initiale sont présentées sur la figure 5.2. Il apparaît clairement la présence de pores, ces derniers pouvant se situer aussi bien à l'intérieur des grains qu'à la surface. Le taux de porosité à l'intérieur des grains diffère d'une particule à l'autre. Certaines particules ne possèdent cependant que très peu de pores. Cette densité assez importante de la poudre est expliquée par les conditions moins sévères du traitement thermique en projection séchage avec atomisation par buses comparées à celles de l'atomisation rotative.

L'analyse des images réalisées par le Centre Commun de Mesures Imagerie Cellulaire (Université Lille 1) a permis de définir la porosité des particules d'HA. La porosité moyenne des particules, établie par analyse des images, était égale à  $P=12\%$ .

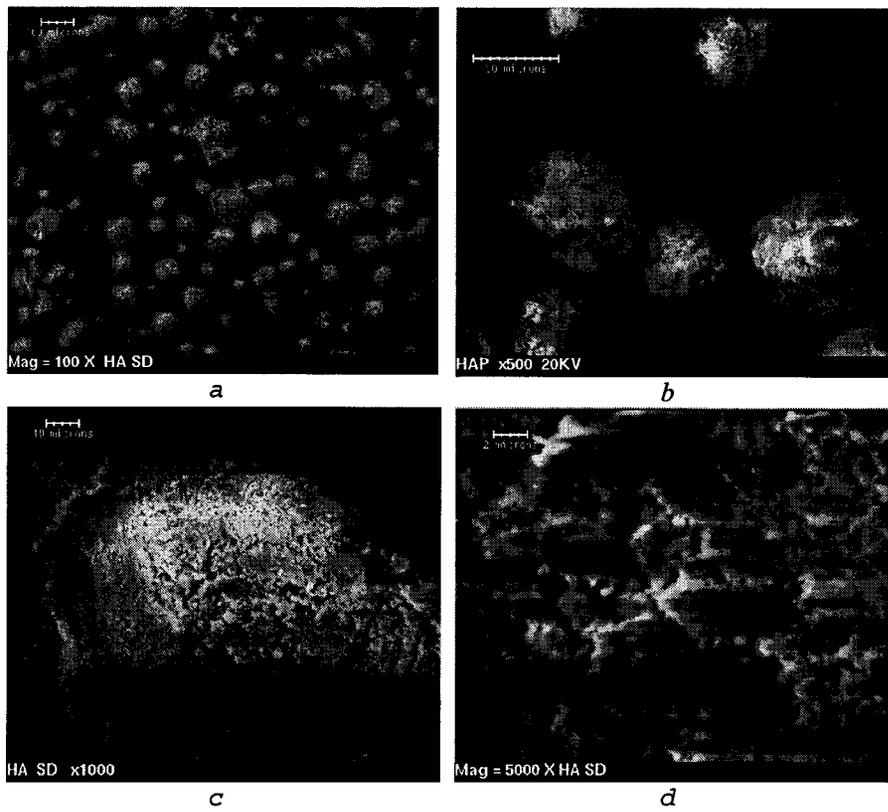


Fig.5.1 Micrographie électronique à balayage de poudre HA

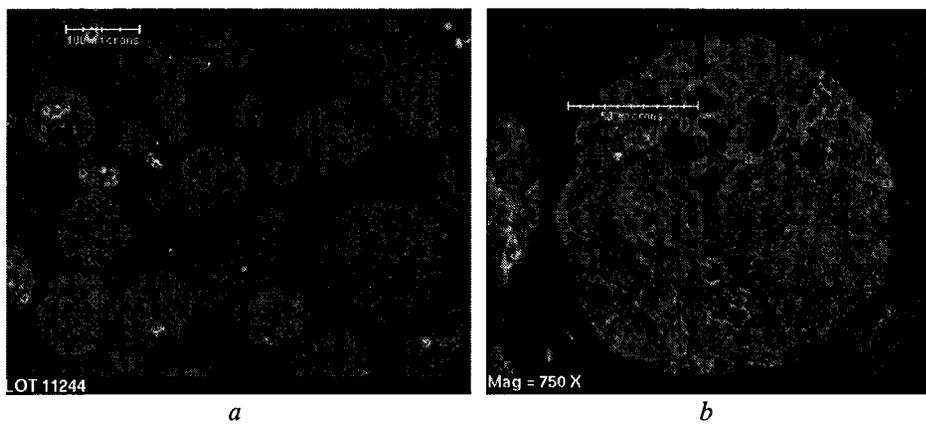


Fig. 5.2 Micrographie électronique à balayage de poudre HA (coupe des particules mettant en évidence les porosités)

### 5.1.2 Les phases cristallines des particules de poudre

Le diffractogramme de la poudre d'hydroxyapatite est présenté dans la figure 5.3. L'analyse du diffractogramme révèle que la poudre initiale HA est constituée uniquement d'hydroxyapatite

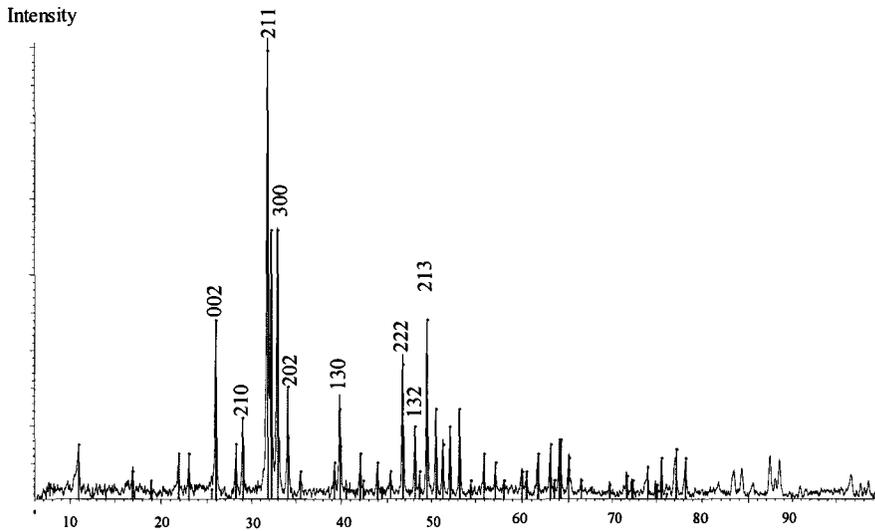


Fig. 5.3 Diffraction des rayons X en transmission sur la poudre initiale d'HA

### 5.1.3 Analyse granulométrique de la poudre initiale HA

L'analyse granulométrique de la poudre initiale de hydroxyapatite est présentée sur la figure 5.4. Les tailles des particules sont toutes inférieures à 300  $\mu\text{m}$ . Des particules d'un diamètre moyen compris entre 100 et 170  $\mu\text{m}$  constituent la majeure partie de la poudre en volume. Il apparaît néanmoins une légère déformation de la courbe dans la zone des petits diamètres.

Les petites particules précédemment observées par microscope électronique à balayage apparaissent clairement sur l'analyse granulométrique de la figure 5.4 zone encadrée. Ces petites particules, formées lors du procédé de projection séchage, ne représentent qu'un très faible volume de la poudre mais sont très nombreuses.

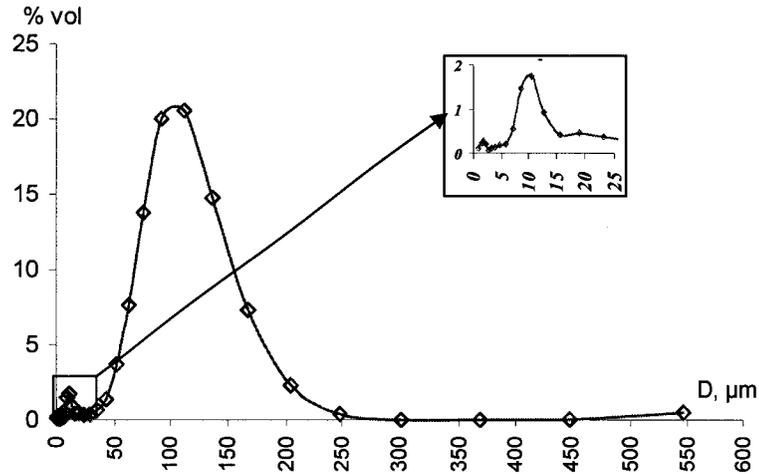


Fig.5.4 Analyse granulométrique de la poudre initiale HA. La zone encadrée présente l'analyse granulométrique dans la zone des petits diamètres

#### 5.1.4 Spectre infrarouge de la poudre initiale HA

La figure 5.5 présente le spectre infrarouge de la hydroxyapatite initiale HA. Typiquement, dans l'hydroxyapatite deux bandes d'absorption caractéristiques de OH<sup>-</sup> peuvent être détectées [5.2]:

- une bande à  $3572\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'eau de structure ;
- une bande à  $630\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'eau absorbée.

Dans la poudre HA-11244 livrée par la société *Tomita*, uniquement la bande de l'eau de structure a été détectée. Outre les bandes de l'eau, les phosphates (bandes  $\nu_3$  et  $\nu_4$ , Fig. 5.5) et les carbonates (bandes  $\nu_3$ , Fig. 5.5) ont été détectés. Les larges pics entre le  $1190$  et  $976\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux phosphates. La réponse de phosphate (bande  $\nu_4$ ) se trouve dans l'intervalle  $660$ - $520\text{ cm}^{-1}$ . Les pics entre  $1650$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux carbonates et révèlent la présence de carbonates à la surface.

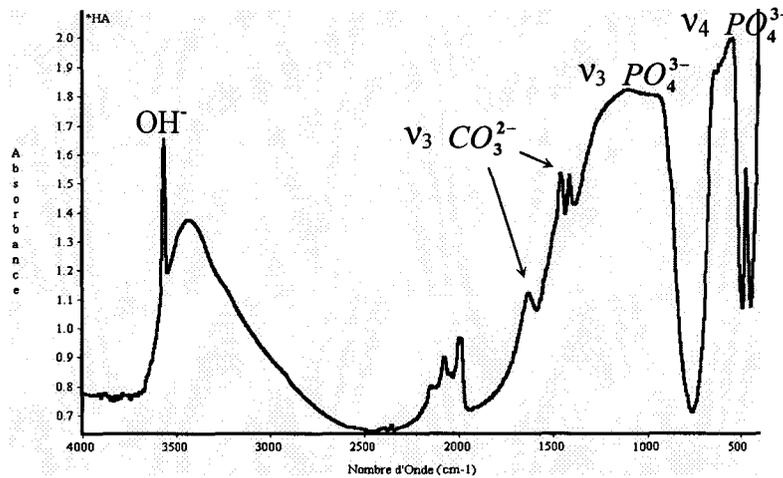


Fig. 5.5 Spectre infrarouge de hydroxyapatite initiale

## 5.2 CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS PROJETES PAR PLASMA

### 5.2.1 Résultats expérimentaux de poudre projetés dans l'eau

#### 5.2.1.1 Morphologie des échantillons projetés dans l'eau

La figure 5.6 présente la morphologie des poudres projetées dans l'eau. Dans toutes les expériences réalisées, les particules ont conservé leur forme sphérique. On peut cependant noter que certains grains sont formés de particules plus petites. Les turbulences du jet du plasma de la torche augmentent la probabilité de chocs entre particules [5.3] Celles-ci coalescent à haute température conduisant à la formation de particules anguleuses. Les photographies montrent également la disparition des petites particules initiales qui se sont:

- soit totalement vaporisées ;
- soit unies et ont formé les particules anguleuses dans le jet du plasma.

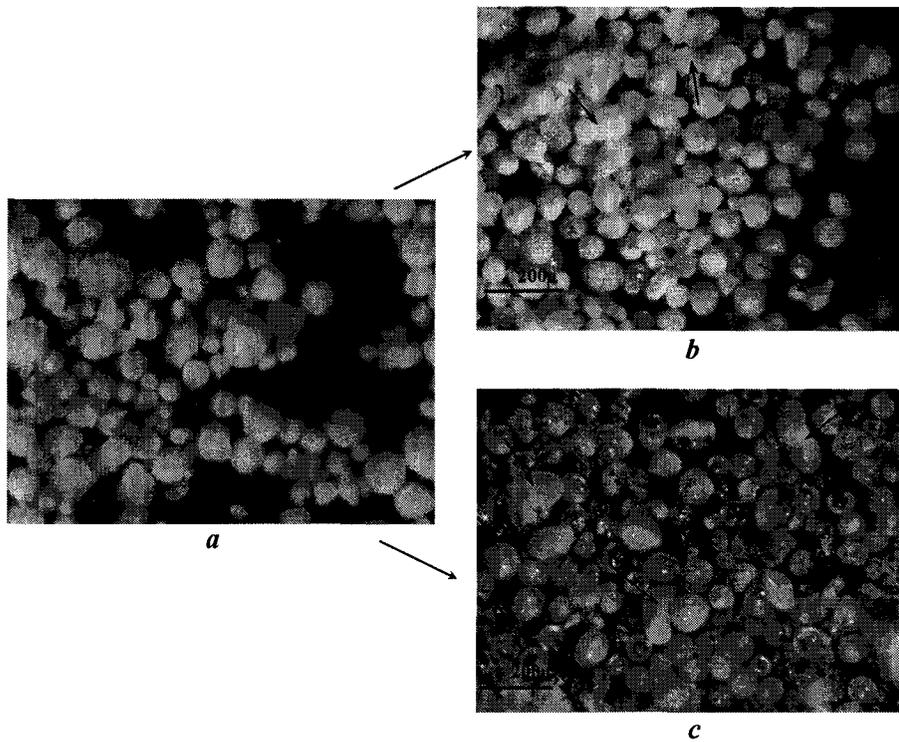


Fig. 5.6 Photographies réalisées à la loupe binoculaire de la poudre initiale et celles projetées dans l'eau : poudre initiale (a) l'échantillon P11973I (b) ; l'échantillon P24953I (c)

Il apparaît, d'autre part, la formation de quantités plus ou moins importantes de bill transparentes et vitrifiées qui correspondent probablement à de phase amorphe. La phase amorphe est formée au sein du jet. Les figures 5.6 (b) et (c) montrent que l'augmentation de la puissance de l'arc électrique augmente le taux de phase amorphe.

Les morphologies des surfaces et des coupes des particules projetées dans l'eau ont été étudiées par le Microscope Electronique à Balayage (MEB). L'analyse des images faites par MEB montre que les surfaces des particules projetées dans l'eau contiennent beaucoup de pores ouverts (Fig. 5.7). Cela peut être induit par la libération du gaz emprisonné dans les pores à l'intérieur des particules lors de la fusion partielle ou complète des particules dans le plasma.

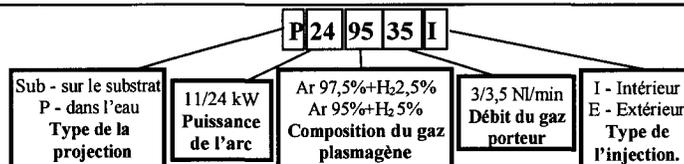


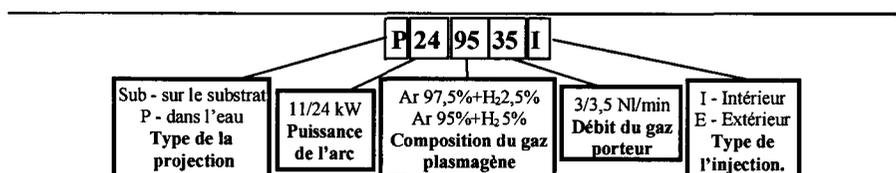


Fig.5.7 MEB des particules projetées dans l'eau : l'échantillon P11973I.

Lors de la projection par plasma, les particules changent également de structure en surface.

L'analyse par microscopie électronique à balayage des coupes des particules de la poudre initiale montre que les particules contiennent les pores (Fig. 5.8). Lors de la projection, la structure interne des particules change en fonction des conditions de projection. Lors de la projection à basse puissance, les grandes particules conservent leur structure poreuse et leur partie intérieure a la même structure que celles de particules de poudre initiale. Seulement la fine couche de la surface des particules a été fondue et a changé leur structure. La couche fondue a été densifiée et la surface contient des pores ouverts. Toutes les petites particules ont été complètement fondues. La microscopie électronique à balayage montre la présence de particules couplées ce qui confirme le phénomène de coalescence entre les particules lors de la projection par plasma (Fig. 5.8a).

Les particules projetées à plus grande puissance d'arc contiennent uniquement des grands pores dans le centre des particules (fig. 5.8b). Dans cette condition les particules de poudre d'HA ont été complètement fondues. Elles ont une structure plus dense que celle de la poudre initiale et que celle des poudres projetée dans l'eau à faible puissance. Les larges pores se forment par la réunion des pores préexistants dans le matériau fondu. Selon la dynamique des bulles de gaz dans le liquide, les petites bulles de gaz coalescent pour former la grande bulle dans la particule complètement fondue [5.4]. Dans certain cas on peut observer la formation des grands pores ouverts sur la surface des particules, ce qui peut être causé par le déplacement d'un grand pore intérieur vers la surface de particule.



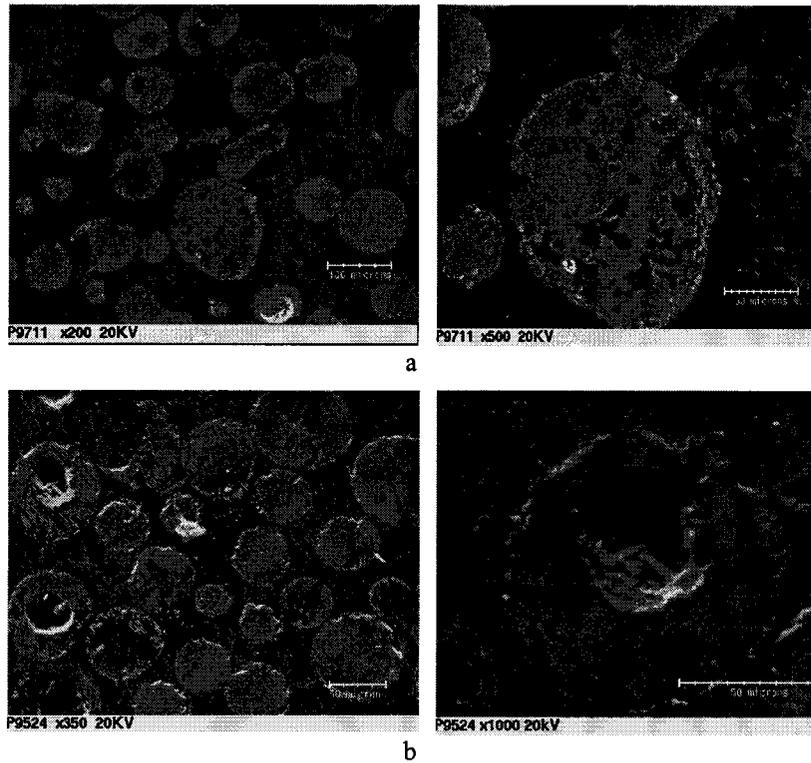
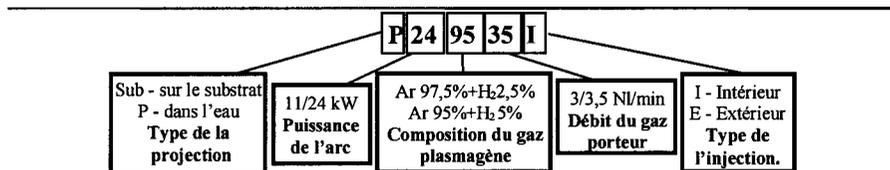


Fig.5.8 MEB des coupes des particules projetées dans l'eau dans différentes conditions : la zone marqué dans l'échantillon P11973I montre la présence des particules couplées dans la poudre projetée (a); la zone marquée dans l'échantillon P24953I montre la présence des particules avec les grands pores ouverts dans la poudre projetée (b).

La figure 5.9 représente le schéma de la transformation de la morphologie des particules d'HA lors de la projection par plasma. Les particules de poudre initiale contiennent les pores intérieurs et extérieurs (Fig. 5.9a). Lors de la projection à faible puissance, il y a fusion partielle des particules (Fig. 5.9b). Dans ce cas, il y a un mouvement des bulles de gaz dans la couche liquide vers la surface et il y a formation des nouveaux pores ouverts. La partie centrale des grandes particules conserve sa structure poreuse qui ressemble à la structure de la poudre initiale. Lors de la projection à haute puissance (Fig. 5.9c) les particules sont complètement fondues et contiennent uniquement les grands pores formés par la coalescence des pores préexistants dans les particules de poudre initiale.



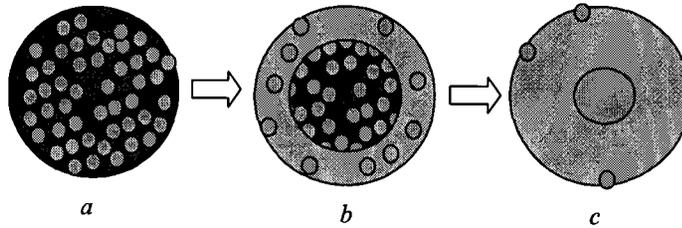


Fig. 5.9 Schéma de la transformation de la morphologie de la particule d'HA lors de la projection par plasma dans différentes conditions

5.2.1.2 Analyse granulométrique des échantillons projetés dans l'eau.

La figure 5.10 représente la distribution des particules d'hydroxyapatite après projection dans l'eau. La distribution granulométrique des poudres projetées dans l'eau est étudiée selon le plan des expériences précédemment définies. La matrice des effets et des valeurs des diamètres modes (abscisse du maximum de la courbe) est donnée tableau 5.1. Pour la matrice nous avons pris quatre facteurs qui influencent la distribution des particules (voire le chapitre 4) :

- X<sub>1</sub> - Composition du gaz du plasma (contenu de H<sub>2</sub>) ;
- X<sub>2</sub> - Puissance de la torche ;
- X<sub>4</sub> - Débit du gaz porteur ;
- X<sub>5</sub> - Type d'injection.

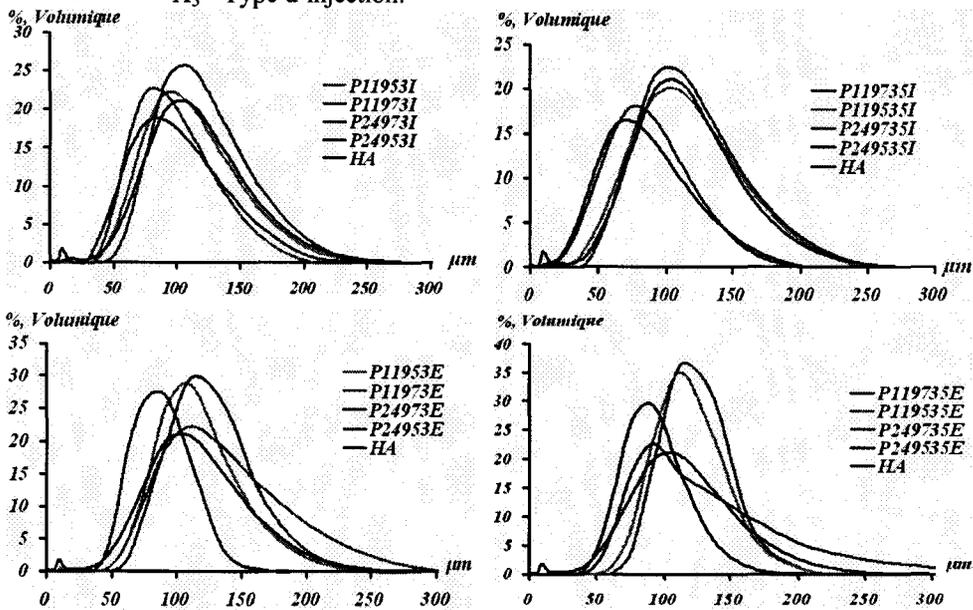
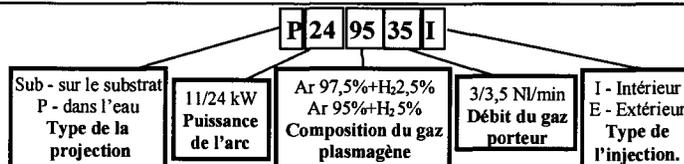


Fig. 5.10 Analyse granulométrique des échantillons projetés dans l'eau.



Les valeurs des effets sont résumées dans le tableau 5.1

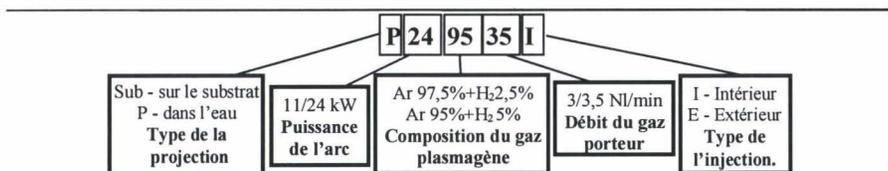
Le paramètre  $b_0$  correspond à la moyenne de différentes réponses obtenues par les expériences. Le paramètre  $b_2$  caractérise l'effet de la puissance de l'arc électrique sur les tailles des particules. Sa valeur est plus grande, ce que signifie que la puissance a une plus grande influence sur la distribution des particules dans la poudre projetée. La valeur négative du paramètre signifie, qu'en faisant varier le facteur  $X_2$  du niveau -1 (qui correspond de 11 kW) au niveau +1 (qui correspond de 24 kW), c'est-à-dire en augmentant la puissance de l'arc électrique on diminue considérablement la taille des particules de poudre projetées.

Le deuxième facteur qui a une grande influence sur la distribution des particules dans la poudre projetée, est la composition du gaz plasmagène. Elle est caractérisée par la valeur  $b_1 = -3,8$ . En augmentant le contenu de gaz  $H_2$  dans le gaz plasmagène on diminue considérablement la taille des particules de poudre projetées.

Les facteurs  $X_4$  et  $X_5$ , qui caractérisent le débit de gaz porteur de et le type d'injection, ont les coefficients  $b_4$  et  $b_5$ , ils ont peu d'influence sur la valeur du diamètre mode. On peut remarquer que le coefficient  $b_5$  est positif. C'est-à-dire qu'en changeant le type d'injection, de l'intérieur vers l'extérieur, on augmente la taille des particules de poudre projetées.

Expé- rience	Facteurs				Abréviation d'échantillon	Réponses, mode ( $\mu\text{m}$ )	Effets	
	$X_1$	$X_2$	$X_4$	$X_5$				
1	-	-	-	-	P11973I	112,5	$b_0$	101,6
2	+	-	-	-	P11953I	92,4	$b_1$	-3,8
3	-	+	-	-	P24973I	112,5	$b_2$	-8,4
4	+	+	-	-	P24953I	92,4	$b_4$	-3,3
5	-	-	+	-	P119735I	112,5	$b_5$	3,3
6	+	-	+	-	P119535I	112,5	$b_{12}$	-1,3
7	-	+	+	-	P249735I	75,8	$b_{14}$	3,8
8	+	+	+	-	P249535I	75,8	$b_{15}$	1,3
9	-	-	-	+	P11973E	112,5	$b_{24}$	-5,9
10	+	-	-	+	P11953E	112,5	$b_{25}$	0,8
11	-	+	-	+	P24973E	112,5	$b_{45}$	0,8
12	+	+	-	+	P24953E	92,4	$b_{124}$	1,3
13	-	-	+	+	P119735E	112,5	$b_{125}$	-3,8
14	+	-	+	+	P119535E	112,5	$B_{145}$	-1,3
15	-	+	+	+	P249735E	92,4	$b_{245}$	3,3
16	+	+	+	+	P249535E	92,4	$b_{1245}$	1,3

**Tableau. 5.1** Matrice d'expériences factorielle  $2^4$  (les signes (-) et (+) symbolisent les niveaux -1 et +1 des variables) et réponses au plan d'expérimentation et les valeurs des effets des différents facteurs sur la taille des particules



Les diamètres des particules obtenues par projection plasma de particules hydroxyapatite poudre initiale dans l'eau sont beaucoup plus influencés par la puissance de l'arc électrique que par la composition du gaz plasmagène (dans les domaine testé) ou par le débit de gaz porteur de et par le type d'injection. La projection avec une grande puissance cause la formation préférentielle des petites particules dans la poudre et le déplacement de la courbe de la distribution relativement à gauche de la courbe de la distribution de la poudre initiale. Au contraire, la projection à basse puissance cause le déplacement de la courbe de la distribution relativement à droite de la courbe de la poudre initiale. Ce qui caractérise l'augmentation de la taille des particules. Ces phénomènes sont expliqués par:

- La fusion et l'évaporation intenses des particules lors de la projection avec la plus grande puissance de l'arc, c'est-à-dire, dans le jet du plasma de plus grande température ;
- La formation des grands agglomérats des particules semi-fondues est causée par la collision entre les particules induites par la turbulence du gaz plasmagène, lors de la projection à basse puissance (Fig. 5.6 et 5.8).

Certains auteurs [5.5] expliquent la diminution de la taille des particules lors de la projection par le phénomène de dénudage des particules semi-fondues par l'influence de la haute vitesse du gaz plasmagène du jet. Le liquide se sépare de la particule semi-fondue en formant deux particules plus petites (Fig. 5.11).

Cela peut aussi être expliqué par la division de la particule partiellement ou entièrement fondue lors de l'impact avec la surface de l'eau.

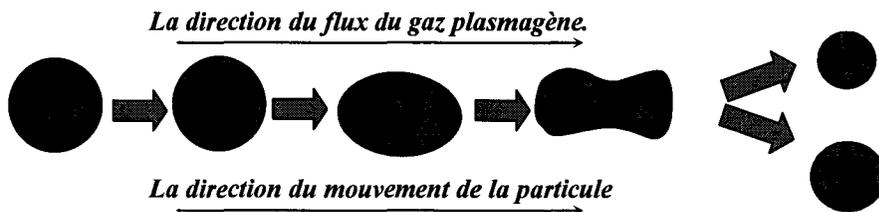


Fig.5.11 Dénudage du liquide de la surface des particules demi-fondues.

### 5.2.1.3 Identification des phases des échantillons projetés dans l'eau

Les diffractogrammes des échantillons projetés dans l'eau sont présentés sur la figure 5.12. Le traitement informatique à l'aide du logiciel EVA a permis d'identifier les phases en présence. Les phases susceptibles de se former à partir de l'hydroxyapatite initiale sont les phosphates tricalcique  $\alpha$  et tétracalcique, la chaux et le phosphate de calcium amorphe. Ces différents composés, à l'exception de l'amorphe, sont répertoriés dans la base de données PDF.

Dans tous les diffractogrammes des échantillons projetés avec l'injecteur intérieur on peut suivre la formation de phosphate tétracalcique et de phosphate tricalcique  $\alpha$ . Les diffractogrammes des échantillons projetés avec la puissance plus haute présentent les pics des phases de décompositions plus intenses, ce qui confirme la décomposition plus importante dans ces conditions de projection (Fig. 5.12 a et b).

---

Dans les diffractogrammes des échantillons projetés avec l'injecteur extérieur et à basse puissance, la phase de phosphate tétracalcique est absente (Fig. 5.12 c et d). Dans le cas de la projection avec l'injecteur extérieur les pics des phases de décomposition se développent plus faiblement que dans le cas de la projection avec l'injecteur intérieur. Ce qui indique une décomposition plus importante de l'hydroxyapatite de la poudre initiale injectée par injecteur intérieur dans la zone la plus chaude du plasma.

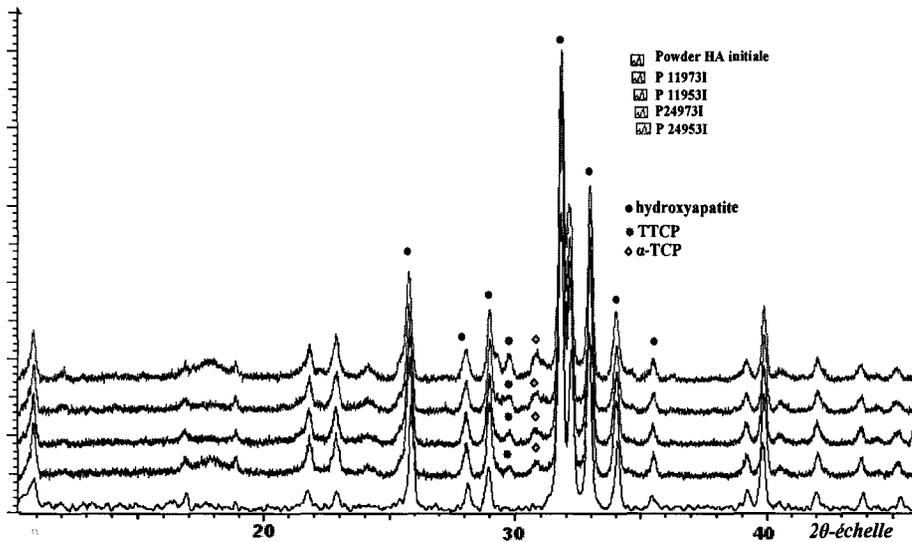


Fig. 5.12a Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés dans l'eau avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3 NL/min

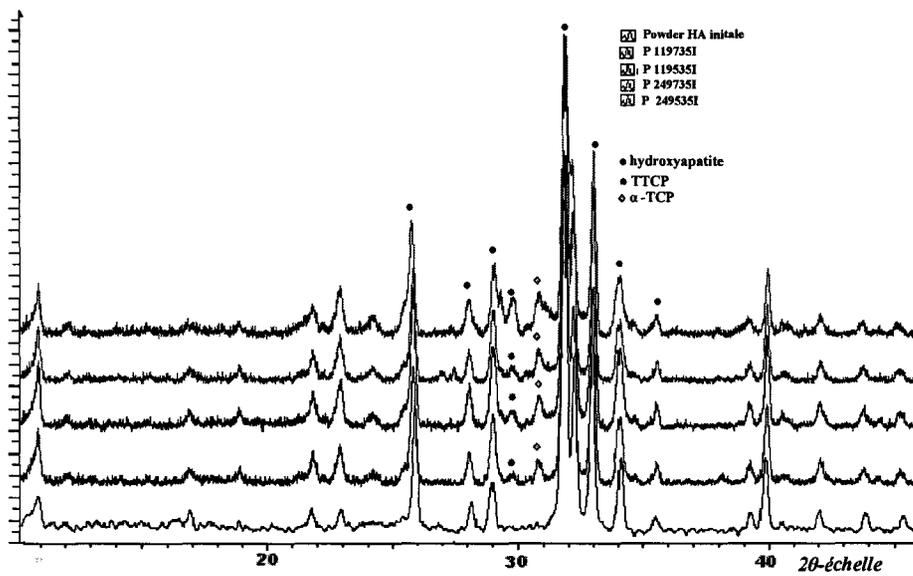
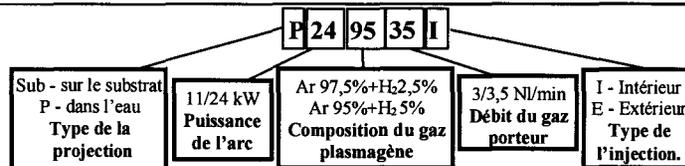


Fig. 5.12b Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés dans l'eau avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3,5 NL/min



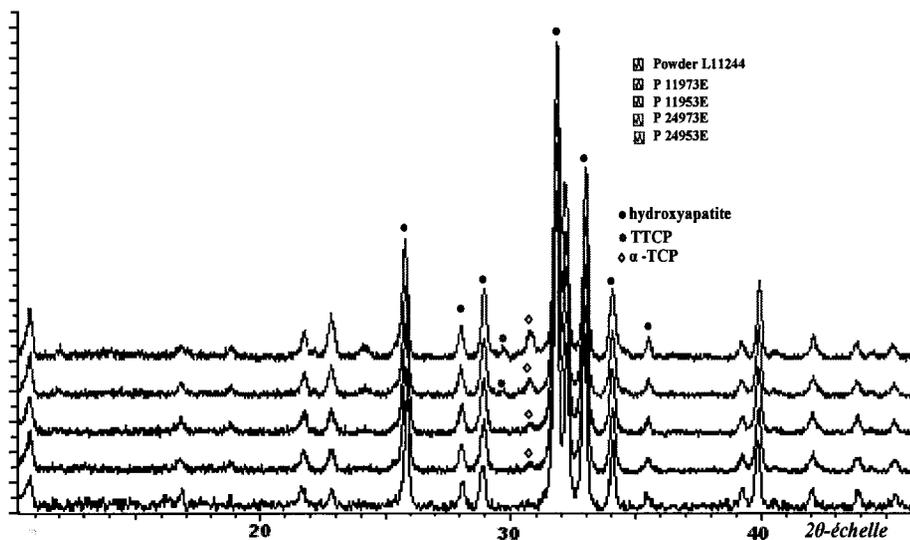


Fig. 5.12c Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés dans l'eau avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3 NL/min

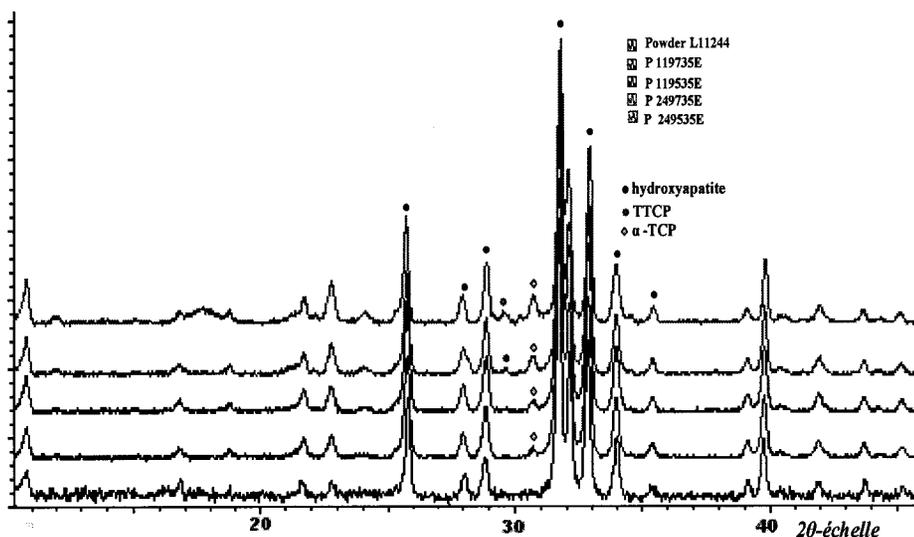
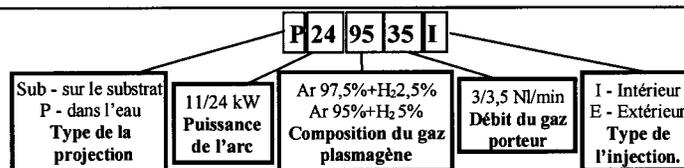


Fig. 5.12d Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés dans l'eau avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3,5 NL/min



5.2.1.4 Analyse infrarouge des échantillons projetés dans l'eau

La figure 5.13 représente les spectres infrarouges de l'hydroxyapatite initiale HA ainsi que des échantillons projetés dans l'eau. Il est important de noter que les lignes de bases ont été ramenées à zéro afin de pouvoir comparer les bandes d'absorption. Il apparaît clairement que les poudres ayant subi la projection thermique sont fortement deshydroxylées puisque l'on constate une nette diminution du pic correspondant à la vibration de la liaison OH des molécules d'hydroxyapatite. Ce qui induit la déshydratation de l'hydroxyapatite et la formation d'oxyhydroxyapatite et d'oxyapatite (vois chapitre 2) :

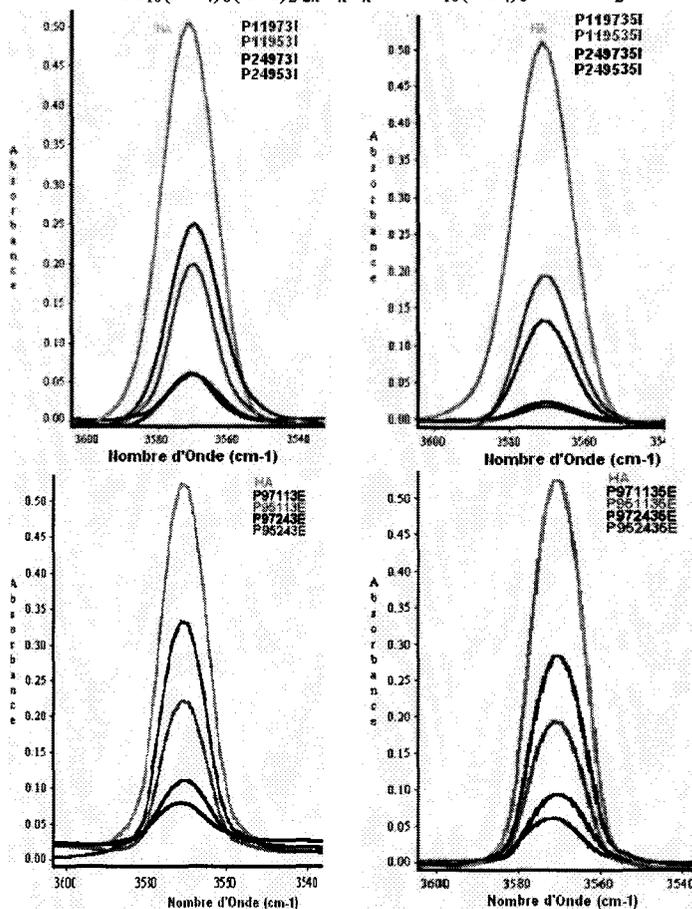
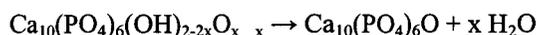
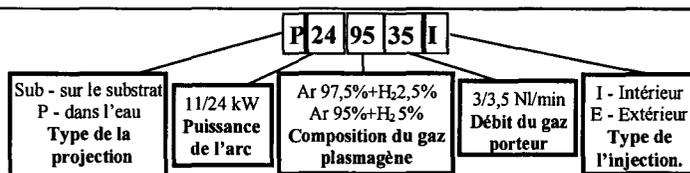


Fig. 5.13 Etude de la bande d'absorption à 3570 cm<sup>-1</sup> correspondante à la vibration de la liaison OH dans l'hydroxyapatite initiale et dans les échantillons projetés dans l'eau



La présence du groupement OH<sup>-</sup> est fortement perturbée par les conditions de projection thermique. L'intensité des pics diminue avec l'augmentation de la puissance de l'arc électrique. Ceci est induit par le chauffage et la déshydratation des particules plus intenses dans ces conditions de projection. Le jet à plus haute température favorise le départ des groupements hydroxyles.

Les particules de poudre projetées dans l'eau avec le débit de gaz porteur le plus grands, ont des pics moins intenses. Dans ces conditions d'injection, les particules ont une vitesse initiale assez importante pour assurer le mouvement des particules sur la zone la plus chaude du jet du plasma.

Les particules projetées par l'injecteur extérieur sont moins déshydratées. Cela peut être expliqué par l'échauffement moins intense et la présence relativement brève des particules dans le jet du plasma lors de la projection dans ces conditions.

**5.2.2 Les résultats expérimentaux des échantillons projetés sur substrat**

**5.2.2.1 Morphologie des échantillons projetés sur substrat**

La figure 5.14 présente la morphologie des dépôts réalisés sur les surfaces sablées. L'adhérence du revêtement est favorisée par l'opération de sablage qui augmente la rugosité de la surface, créant ainsi de nombreux points d'accrochage de dépôt. La morphologie des échantillons projetés avec des puissances différentes n'est pas semblable. La surface des dépôts projetés à la puissance de 11kW contient des particules partiellement fondues. Ces particules s'écrasent et s'émettent au contact de la surface. Certaines zones, ont la même structure que les surfaces des particules projetées dans l'eau (Fig. 5.7). La surface du revêtement projeté à la puissance de 24kW est plus homogène. Il n'y a pas de particules émettées, seulement des lamelles complètement fondues. On note d'autre part la présence de fissures sur les dépôts qui peuvent être expliquées par le brusque refroidissement des particules à leur arrivée sur la cible à température ambiante. Les contraintes thermiques générées sur la céramique favorisent le départ des fissures [5.6]

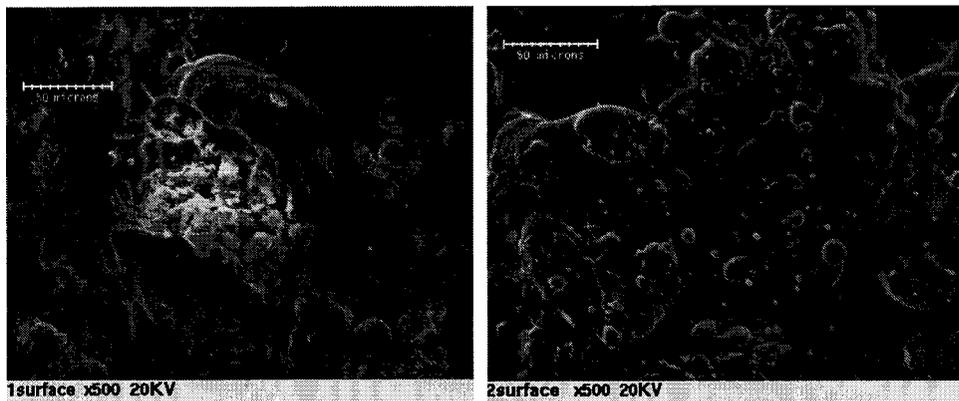
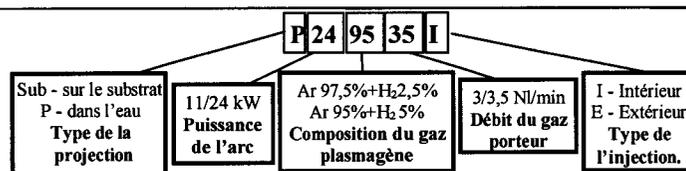


Fig. 5.14 Micrographie électronique à balayage des échantillons projetés sur surface sablée : échantillon Sub119731 (a) ; Sub249531 (b)



La figure 5.15 représente les micrographies électroniques à balayage et les micrographies optiques des coupes des échantillons projetés sur le substrat dans les différentes conditions. On note la présence d'une multitude de particules non fondues dans les dépôts projetés avec la puissance de 11kW par l'injecteur intérieur (Sub11973I) et avec la puissance de 24 kW par l'injecteur extérieur (Sub249735E). Ces conditions de projection assure la conservation de la phase d'hydroxyapatite initiale dans le cœur des particules et leur adhésion sur la surface du substrat. Bien que la projection à la puissance de 24 kW par l'injecteur intérieur (Sub24953I) assure une bonne adhésion de dépôt, il ne contient pas beaucoup de particules avec la structure initiale. Le dépôt est plus amorphe et moins poreux. Le tableau 5.2 présente le résultat d'analyse de porosité des dépôts projetés avec l'injecteur intérieur. Le dépôt obtenu par une projection de faible puissance (Sub119735E) est fin et n'a pas une bonne adhésion avec la surface du substrat: les particules partiellement fondues rebondissent sur la surface et seulement quelques une y restent.

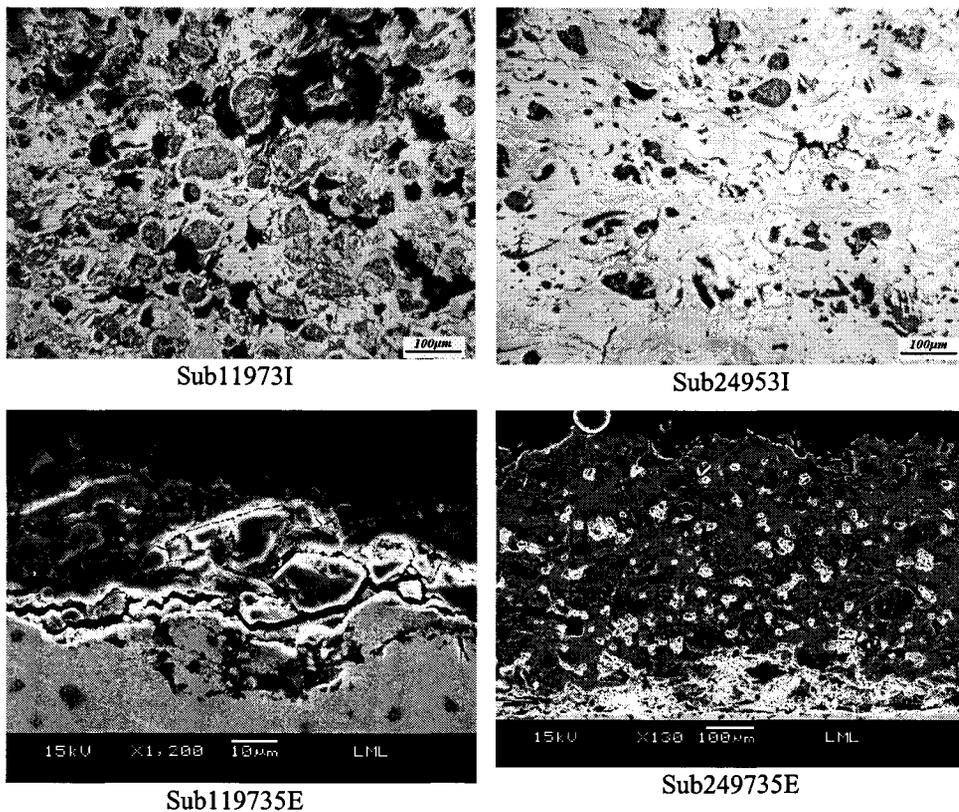
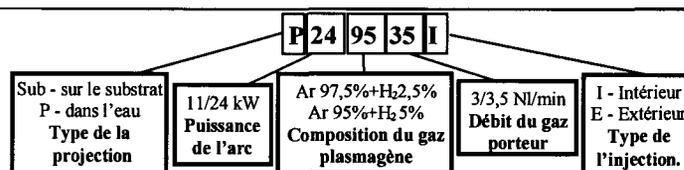


Figure 5.15 Micrographies électroniques à balayage et les micrographies optiques des coupes des échantillons projetés sur le substrat dans les différentes conditions.



Echantillon	Porosité, %
Sub11973I	18,1
Sub11953I	8,4
Sub119735I	15,0
Sub119535I	17,2
Sub24973I	11,4
Sub241953I	8,6
Sub249735I	6,4
Sub249535I	5,1

Tableau 5.2 Analyse de la porosité des dépôts

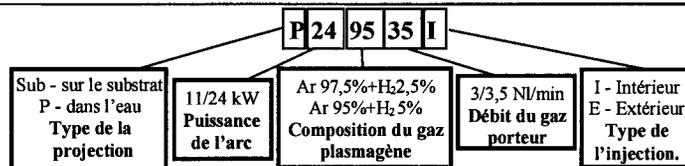
**5.2.2.2 Analyse de la microdureté des échantillons projetés sur le substrat**

L'analyse de la microdureté dans les différentes épaisseurs de la surface du substrat dans le dépôt d'hydroxyapatite projetés est présentée dans la figure 5.16. Les dépôts ont des structures hétérogènes et ils présentent :

- des pores ;
- des particules non fondues ;
- des phases différentes ;
- des structures des dépôts endommagées par les fissures.

Tous ces composants, dont la formation dépend de la condition de projection, induisent l'inhomogénéité de la microdureté dans les différentes zones du dépôt. La puissance de l'arc de la torche, la composition du gaz plasmagène, la distance de la projection, tous ces paramètres de la projection déterminent la propriété de la structure du dépôt et influencent la microdureté du dépôt [5.6, 5.7].

L'analyse de l'influence des paramètres sur la microdureté du dépôt se présente dans la figure 5.17. La projection à haute puissance cause la fusion plus intense des particules et le dépôt qui se forme dans ces conditions est plus homogène et a une microdureté plus importante [5.6]. La présence de la porosité qui accompagne la projection à basse puissance, baisse les propriétés mécaniques du dépôt. D'autre part, la projection avec l'injecteur intérieur, qui entraîne l'injection des particules dans la zone la plus chaude du jet du plasma et la fusion de particules plus intense, cause la formation d'un dépôt plus dur.



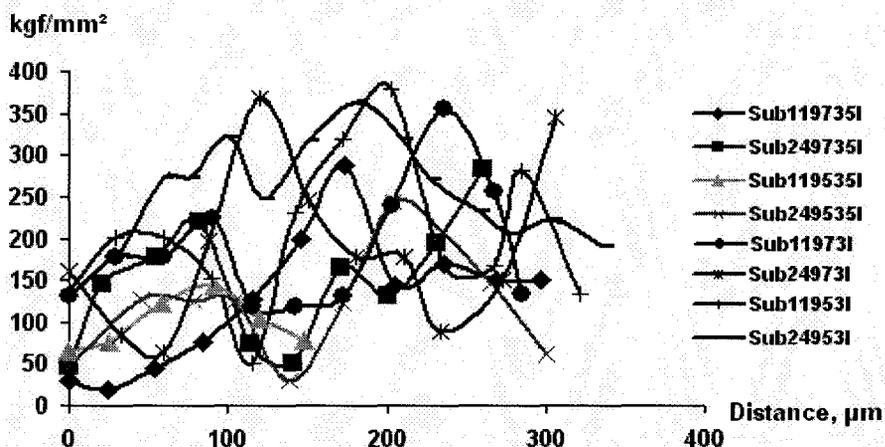


Fig.5.16 Diagrammes de la microdureté dans les distances différentes de la surface du substrat dans le dépôt de hydroxyapatite projetées en conditions différentes.

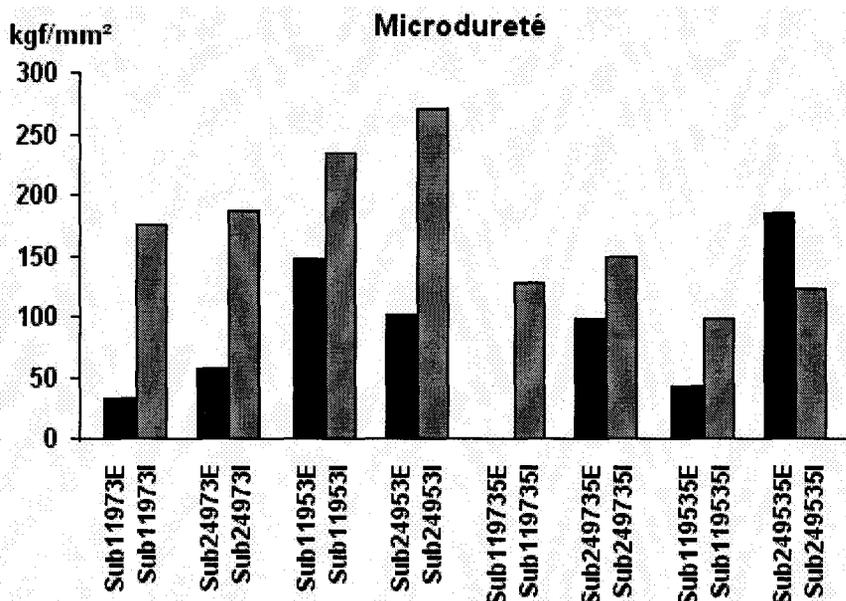
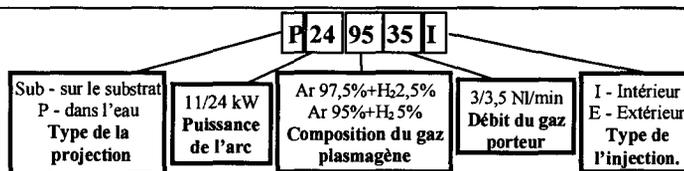


Fig.5.17 Diagrammes de la microdureté moyenne des dépôts de hydroxyapatite projetées en conditions différentes.

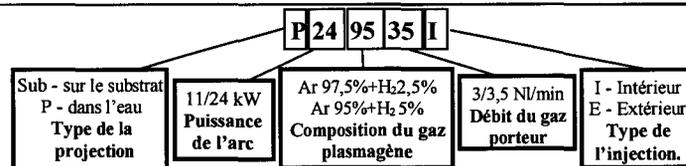


**5.2.2.3 Identification de phases des échantillons projetés sur le substrat**

Les diffractogrammes des échantillons projetés sur des substrats sont présentés figure 5.18. Le traitement informatique à l'aide du logiciel EVA a permis d'identifier les phases en présence. Les phases susceptibles de se former à partir de l'hydroxyapatite initiale sont le phosphate tétracalcique, le phosphate tricalcique  $\alpha$ , la chaux et le phosphate de calcium amorphe. Ces différents composés, sauf l'amorphe, sont répertoriés dans la base de données PDF.

De la même façon que les échantillons projetés dans l'eau, dans tous les diffractogrammes des échantillons projetés avec l'injecteur intérieur on peut suivre la formation de phosphate tétracalcique et de phosphate tricalcique  $\alpha$ . Un échantillon Sub24953I contient CaO. Les diffractogrammes des échantillons projetés à haute puissance présentent les pics des phases de décomposition plus intenses, ce qui confirme la décomposition plus importante dans ces conditions de projection (Fig. 5.18 a et b).

Dans les diffractogrammes des échantillons projetés avec l'injecteur extérieur et à basse puissance, la phase de phosphate tétracalcique est absente (Fig. 5.18 c et d). Dans le cas de la projection avec l'injecteur extérieur les pics des phases de décomposition se développent plus faiblement que dans le cas de la projection avec l'injecteur intérieur. Ce qui indique la décomposition plus intense d'hydroxyapatite de la poudre initiale injectée par injecteur intérieur dans le plus chaude zone du plasma.



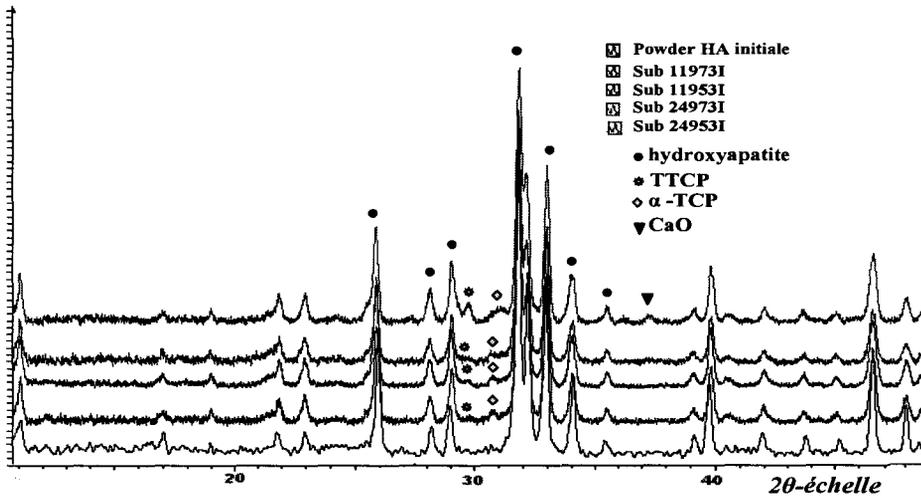


Fig. 5.18a. Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés sur la surface du substrat avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3 NL/min

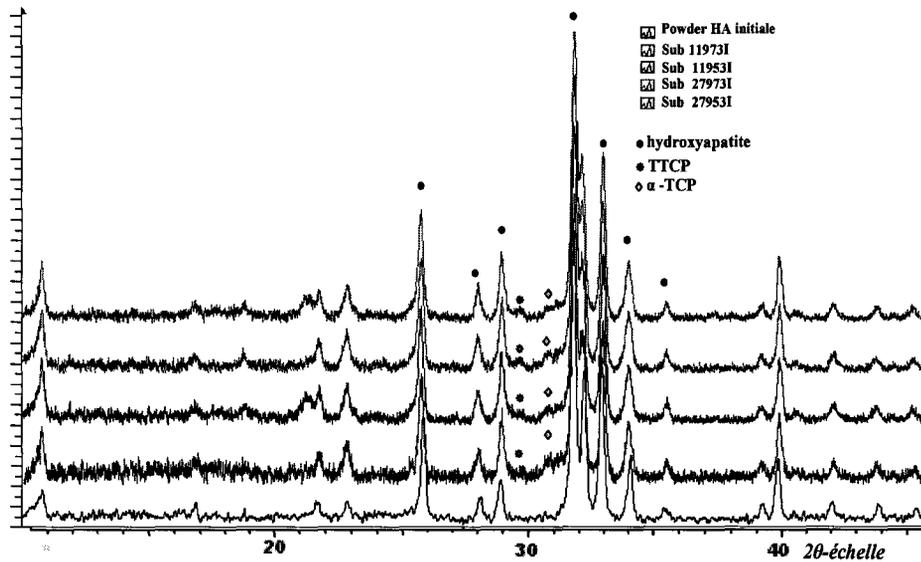
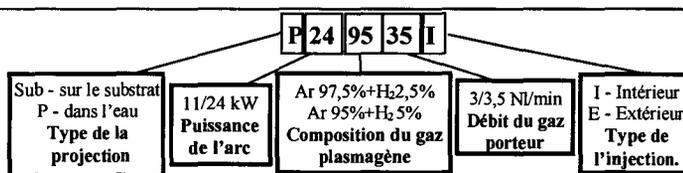


Fig. 5.18b. Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés sur la surface du substrat avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3,5 NL/min



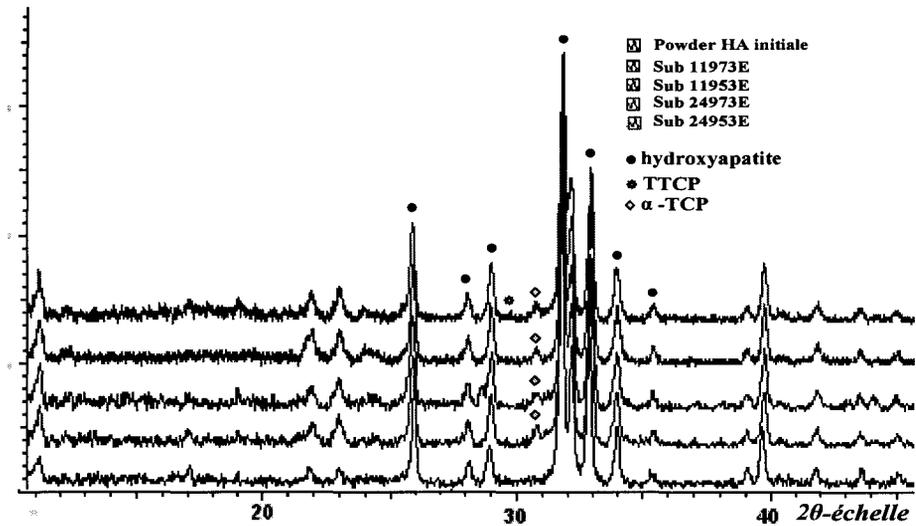
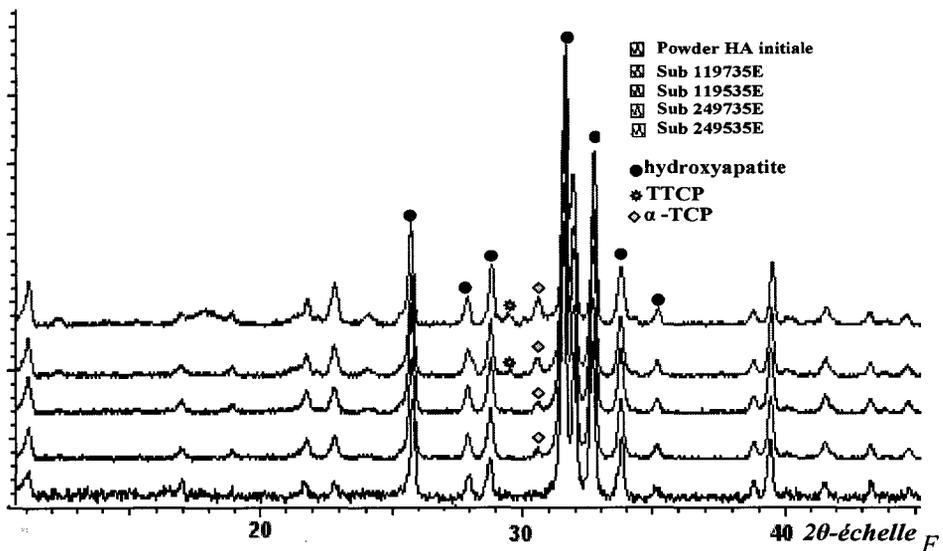
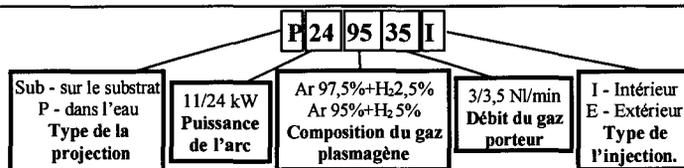


Fig. 5.18c. Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés sur la surface du substrat avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3 NL/min.



ig. 5.18d Diffraction des rayons X en transmission sur les échantillons projetés sur la surface du substrat avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3,5 NL/min

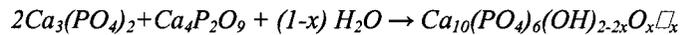
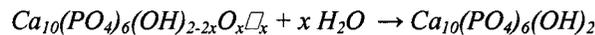


#### 5.2.2.4 Analyse infrarouge des échantillons projetés sur le substrat

La figure 5.19 présente les spectres infrarouges de l'hydroxyapatite initiale HA ainsi que ceux des échantillons projetés sur le substrat. Comme dans le cas d'analyse infrarouge des échantillons projetés dans l'eau, les lignes de bases ont été ramenées à zéro afin de pouvoir comparer les bandes d'absorption. La bande OH<sup>-</sup> est fortement perturbée par les conditions de projection thermique. Dans le cas de la projection avec l'injecteur intérieur, l'intensité du pic diminue et il y a pas plus de différence entre les différentes poudres projetées. Ce qui peut être expliqué par le chauffage et la déshydratation intense des particules plus petites et par le rebondissement des plus grandes particules qui conservent la phase d'hydroxyapatite initiale à l'intérieur. Mais les résultats d'analyse des échantillons projetés par l'injecteur extérieur sont bien différents. Les particules injectées par l'injecteur extérieur, se déplacent dans la zone du jet du plasma moins chaud et moins rapide. Les particules n'ont pas une vitesse assez grande pour assurer leur rebondissement sur la surface du substrat ou du dépôt. Dans ce cas, plus de particules contenant la phase d'hydroxyapatite adhèrent à la surface et le dépôt contient plus de particules contenant la phase de hydroxyapatite initiale. Les photos (Fig.5.15) confirment ce phénomène.

Les pics correspondant à la vibration de la liaison OH<sup>-</sup> des molécules d'hydroxyapatite, des poudres projetées dans l'eau sont plus importants que les pics des dépôts. Cela est induit par deux causes:

- Le rebondissement des plus grandes particules qui conservent la phase d'hydroxyapatite à l'intérieur, sur la surface du substrat ou du dépôt ;
- Les réactions qui sont opposée à la réaction de déshydratation, entre de l'eau et des phases présentées dans les particules projetées :



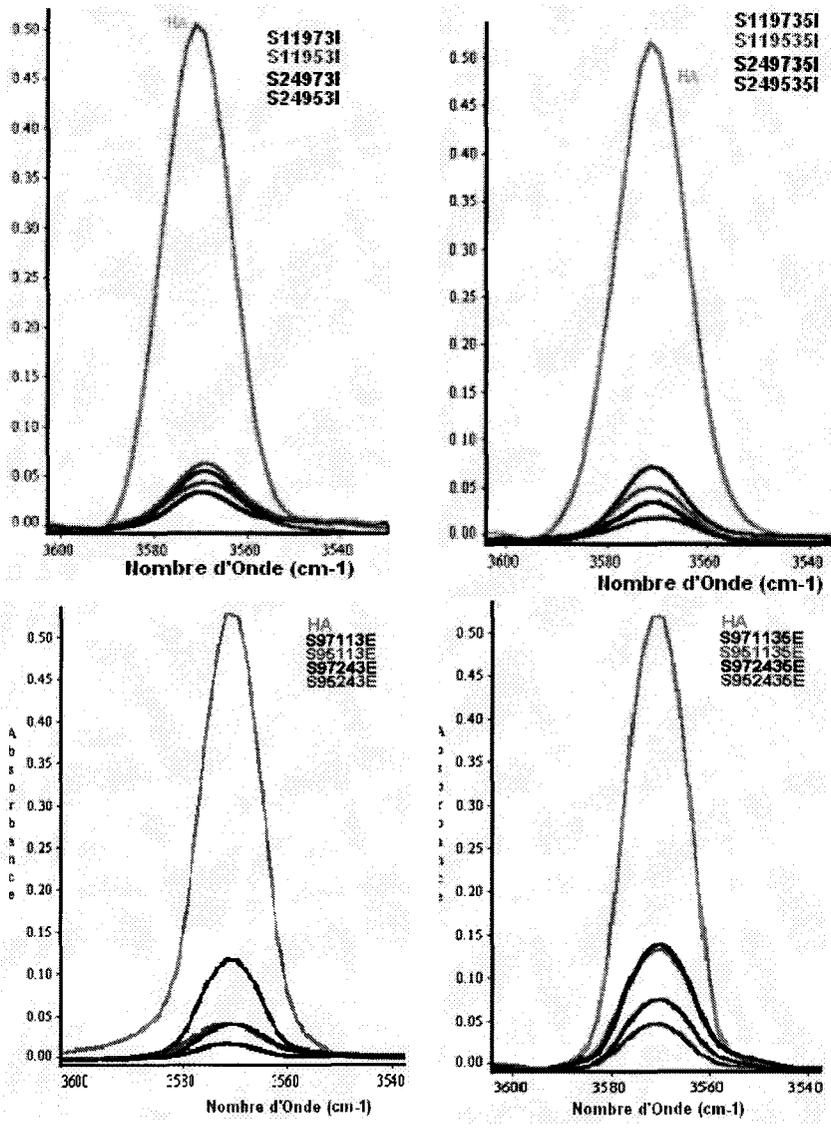
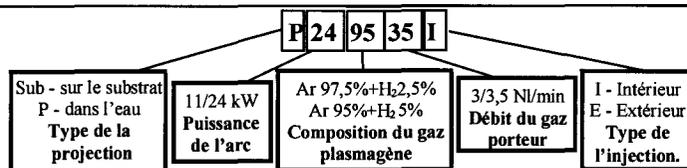


Fig. 5.19 Etude de la bande d'absorption à  $3570\text{ cm}^{-1}$  correspondante à la vibration de la liaison OH dans l'hydroxyapatite initiale et dans les échantillons projetés sur les substrat.



### 5.2.3 Détermination quantitative des phases présentes dans les poudres et dépôts.

#### Etude quantitative des facteurs

Les résultats quantitatifs des calculs des phases sont répertoriés dans un tableau 5.3. Ce tableau a été construit selon la matrice factorielle d'expériences  $2^5$  montré dans le chapitre 4 (tableau 4.5). Les données de ce tableau ont été converties en une équation linéaire dégressive basée sur la méthode des moindres carrés) des données [5.8]. Cette équation se présente ainsi :

$$Y_{iu} = b_0 + \sum b_i X_{ui} + \sum b_{ij} X_{ui} X_{uj} + \sum b_{ijk} X_{ui} X_{uj} X_{uk} + \sum b_{ijkl} X_{ui} X_{uj} X_{uk} X_{ul} + \varepsilon_u \quad (4.1)$$

où  $u$  est le numéro de l'expérience,  $X_i$  est le facteur de Tableau 4.4. et  $Y$  est une des réponses suivantes :

$Y_1$  est la fraction de phase d'HA parmi toutes les phases cristallines ;

$Y_2$  est la fraction de phase de TTCP parmi toutes les phases cristallines ;

$Y_3$  est la fraction de phase de  $\alpha$ -TCP parmi toutes les phases cristallines ;

$Y_4$  est la fraction de phase de CaO parmi toutes les phases cristallines ;

$Y_5$  est la fraction de toutes les phases de décomposition (TTCP+  $\alpha$ -TCP+CaO) parmi toutes les phases cristallines;

Le coefficient  $b_0$  représente la valeur moyenne de la réponse  $Y$  aux 32 expériences.  $b_i$  représente l'effet de  $X_i$  variable. Les autres coefficients,  $b_{ij}$ ,  $b_{ijk}$ ,  $b_{ijkl}$  représentent les effets de l'interaction des variables  $X_i$ ,  $X_j$ ,  $X_i$ ,  $X_j$ ,  $X_k$ ,  $X_i$ ,  $X_j$ ,  $X_k$ ,  $X_l$  correspondants. Les valeurs des coefficients sont répertoriées dans le Tableau 5.4. Les contours des constants de la fraction de phase d'HA parmi toutes les phases cristallines sont montrés dans la figure 5.20 et les contours des constants de la fraction de phase de décomposition parmi toutes les phases cristallines sont montrés dans la Figure 5.21.

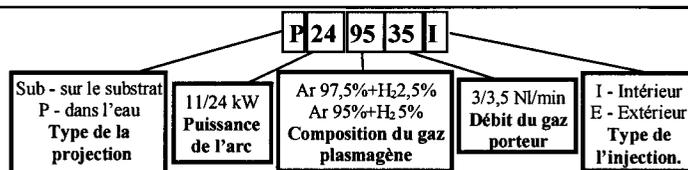
Le coefficient  $b_2$  est la plus grande valeur pour les réponses  $Y_1$  et  $Y_4$  ce que indique, que le facteur de la puissance a une influence plus forte sur la composition des phases dans les dépôts ou dans les poudres projetées dans l'eau. La valeur négative du coefficient pour la réponse  $Y_1$  indique que l'augmentation de la puissance d'arc électrique provoque la diminution du contenu de la phase cristalline d'HA. Une plus grande puissance provoque une formation du jet du plasma avec une température plus importante, ce qui provoque le chauffage plus intense des particules injectées dans le jet et une décomposition des phases des particules plus intense. Dans ce cas il y a augmentation des phases de décomposition avec l'augmentation de la puissance et le coefficient  $b_2$  est positif.

Le deuxième effet est le type d'injection des particules. Il est caractérisé par le coefficient  $b_3$  qui est positif pour la réponse  $Y_1$  et négatif pour la réponse  $Y_4$ . C'est-à-dire, le changement du type de l'injection, l'injection intérieure en l'injection extérieure, provoque l'augmentation du contenu d'HA dans les dépôts et les poudres projetées dans l'eau. Les particules injectées par l'injecteur extérieur se déplacent dans la zone moins chaude du plasma. Elles sont chauffées moins intensément et, en conséquence, la décomposition d'HA des particules est aussi moins intense. Dans ce cas il y a diminution des phases de décomposition et le coefficient  $b_3$  est négatif.

Le troisième effet est la composition du gaz plasmagène qui détermine la modification de la conductance calorifique et la viscosité du gaz plasmagène, le transfert de la chaleur et du moment entre le plasma et les particules. La valeur négative du coefficient pour la réponse  $Y_1$  (contenu d'HA) montre, que l'augmentation du contenu de  $H_2$  dans le gaz plasmagène provoque la diminution du contenu d'HA dans les dépôt et les poudres projetées.

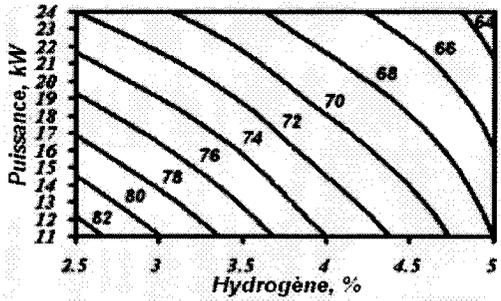
N°	Expérience	Fraction des phases (%)			
		HA	TTCP	$\alpha$ -TCP	CaO
1	P11973I	83	5	12	0
2	P11953I	68	18	14	0
3	P24973I	72	13	15	0
4	P24953I	63	19	18	0
5	Sub11973I	73	8	19	0
6	Sub11953I	71	16	13	0
7	Sub24973I	69	20	11	0
8	Sub24953I	65	20	15	0
9	P119735I	89	0	11	0
10	P119535I	69	16	15	0
11	P249735I	67	14	19	0
12	P249535I	54	29	17	0
13	Sub119735I	74	17	9	0
14	Sub119535I	73	17	10	0
15	Sub249735I	63	26	11	0
16	Sub249535I	64	26	8	2
17	P11973E	94	0	6	0
18	P11953E	95	0	5	0
19	P24973E	81	8	11	0
20	P24953E	75	12	13	0
21	Sub11973E	88	0	12	0
22	Sub11953E	83	0	17	0
23	Sub24973E	76	8	16	0
24	Sub24953E	76	9	15	0
25	P119735E	96	0	4	0
26	P119535E	96	0	4	0
27	P249735E	74	17	9	0
28	P249535E	68	15	17	0
29	Sub119735E	89	0	11	0
30	Sub119535E	85	0	15	0
31	Sub249735E	78	6	16	0
32	Sub249535E	71	17	12	0

Tableau 5.3 Résultats de l'analyse quantitative de composition de phases.

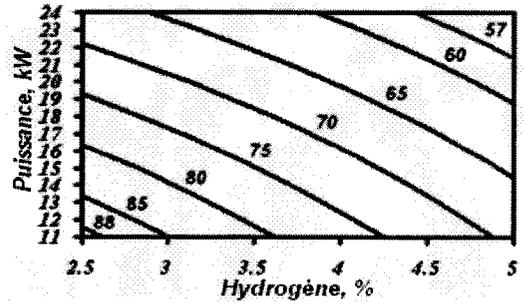


Effet des variables	Réponse Y <sub>1</sub>	Réponse Y <sub>2</sub>	Réponse Y <sub>3</sub>	Réponse Y <sub>4</sub>	Réponse Y <sub>5</sub>
	HA	TTCP	α TCP	CaO	Phases de décomposition
b <sub>0</sub>	76,3125	11,125	12,5	0,0625	23,6875
<b>Effets principaux</b>					
b <sub>1</sub> /composition du gaz plasma-gène	-2,8125	2,25	0,5	0,0625	2,8125
b <sub>2</sub> /la puissance de l'arc	-6,5625	5,0625	1,4375	0,0625	6,5625
b <sub>3</sub> /type de la projection	-1,4375	0,75	0,625	0,0625	1,4375
b <sub>4</sub> /le débit du gaz porteur	-0,6875	1,375	-0,75	0,0625	0,6875
b <sub>5</sub> /type de l'injection	6,5	-5,375	-1,0625	-0,0625	-6,5
<b>Effets des interactions</b>					
b <sub>12</sub>	0,0625	-0,0625	-0,0625	0,0625	-0,0625
b <sub>13</sub>	1,4375	-1	-0,5	0,0625	-1,4375
b <sub>14</sub>	-0,3125	0,25	0	0,0625	0,3125
b <sub>15</sub>	1,125	-1,375	0,3125	-0,0625	-1,125
b <sub>23</sub>	1,9375	-0,4375	-1,5625	0,0625	-1,9375
b <sub>24</sub>	-1,6875	1,1875	0,4375	0,0625	1,6875
b <sub>25</sub>	-1,375	0,6875	0,75	-0,0625	1,375
b <sub>34</sub>	0,4375	0,375	-0,875	0,0625	-0,4375
b <sub>35</sub>	-0,625	-1,5	2,1875	-0,0625	0,625
b <sub>45</sub>	0	-0,25	0,3125	-0,0625	0
b <sub>123</sub>	0,0625	0,3125	-0,4375	0,0625	-0,0625
b <sub>124</sub>	-0,0625	0,5625	-0,5625	0,0625	0,0625
b <sub>125</sub>	-0,75	0,9375	-0,125	-0,0625	0,75
b <sub>134</sub>	0,3125	-0,125	-0,25	0,0625	-0,3125
b <sub>135</sub>	-1,75	1,625	0,1875	-0,0625	1,75
b <sub>145</sub>	-0,125	0	0,1875	-0,0625	0,125
b <sub>234</sub>	0,6875	-0,6875	-0,0625	0,0625	-0,6875
b <sub>235</sub>	0,5	-0,3125	-0,125	-0,0625	-0,5
b <sub>245</sub>	0,25	-0,0625	-0,125	-0,0625	-0,25
b <sub>345</sub>	0,25	-0,75	0,5625	-0,0625	-0,25
b <sub>1234</sub>	-0,1875	0,5625	-0,4375	0,0625	0,1875
b <sub>1235</sub>	0,875	0,3125	-1,125	-0,0625	-0,875
b <sub>2345</sub>	0	0,3125	-0,25	-0,0625	0
b <sub>3451</sub>	-0,625	1,125	-0,4375	-0,0625	0,625
b <sub>4512</sub>	-0,375	-0,3125	0,75	-0,0625	0,375
b <sub>12345</sub>	-0,375	0,4375	0	-0,0625	0,375

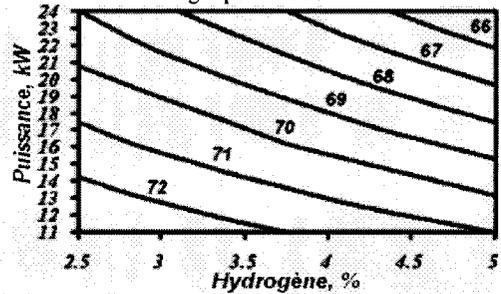
Tableau.5.4 Effets des variables sur les réponses



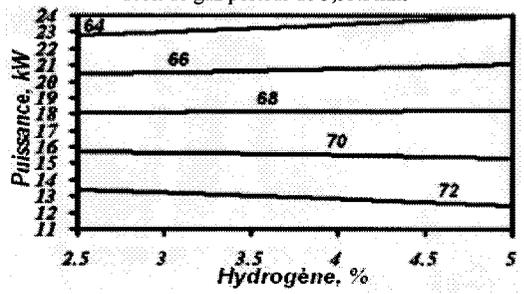
Poudre projetée dans l'eau avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3NI/min



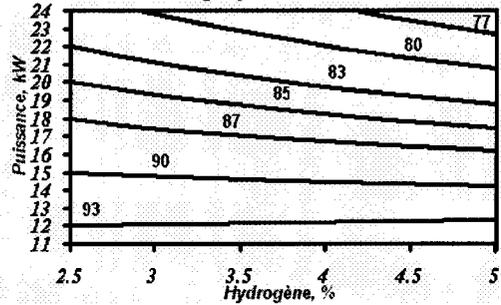
Poudre projetée dans l'eau avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3,5NI/min



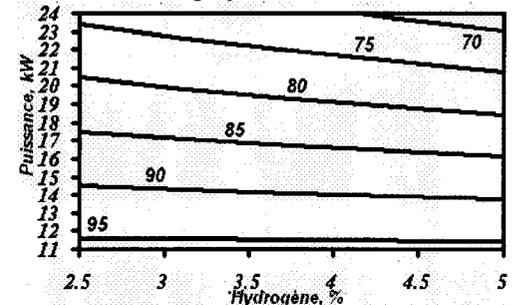
Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3NI/min



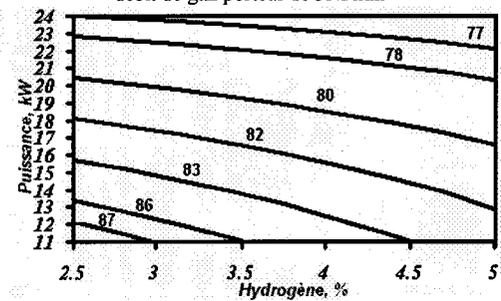
Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3,5NI/min



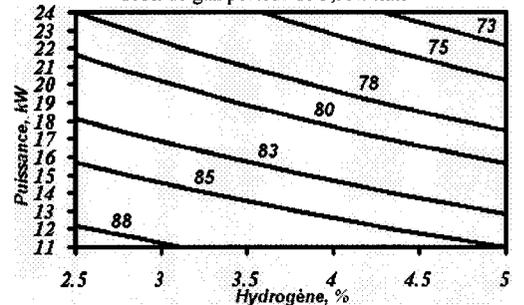
Poudre projetée dans l'eau avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3NI/min



Poudre projetée dans l'eau avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3,5NI/min

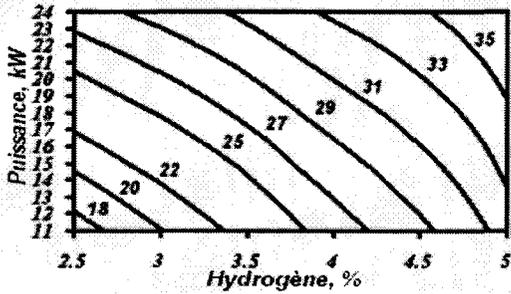


Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3NI/min

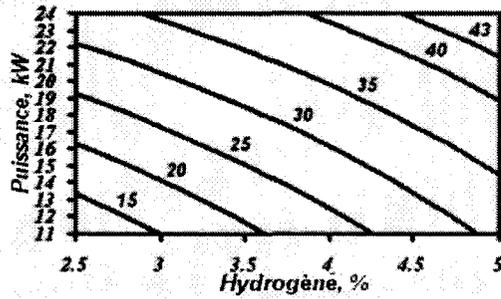


Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3,5NI/min

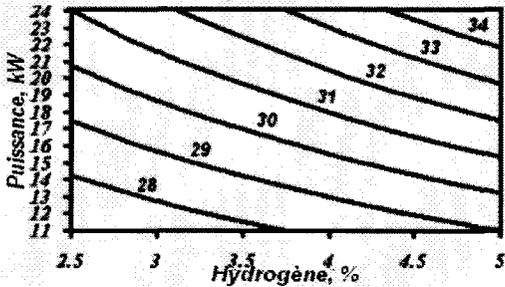
Fig. 5.20 Contours des constantes de la fraction de phase d'HA parmi toutes phases cristallines.



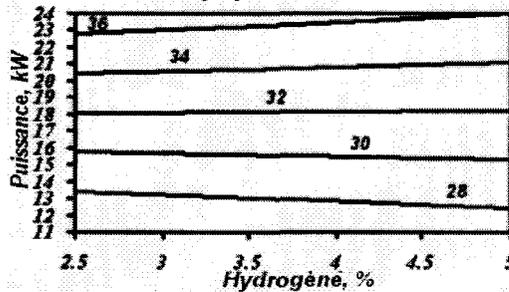
Poudre projetée dans l'eau avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3NL/min



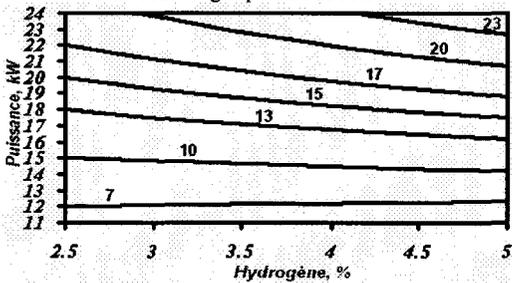
Poudre projetée dans l'eau avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3,5NL/min



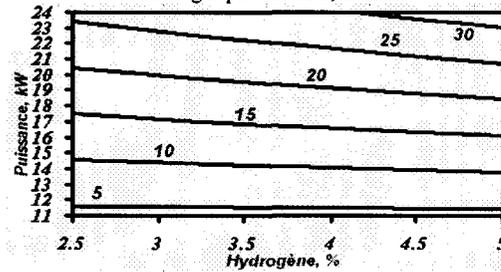
Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3NL/min



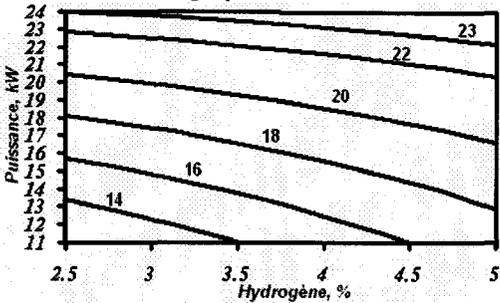
Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3,5NL/min



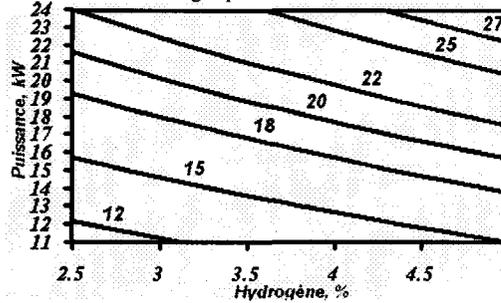
Poudre projetée dans l'eau avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3NL/min



Poudre projetée dans l'eau avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3,5NL/min



Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3NL/min



Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur extérieur et un débit de gaz porteur de 3,5NL/min

Fig. 5.21 Contours des constantes de la fraction de phase décomposition parmi toutes phases cristallines

Les effets du type d'injection et du débit de gaz porteur sont caractérisés par les coefficients négatifs pour la réponse  $Y_1$ . Le changement du type de la projection, (projection dans l'eau en projection sur le substrat) et l'augmentation du débit du gaz porteur provoque la diminution d'HA dans les dépôts et dans les poudres projetées.

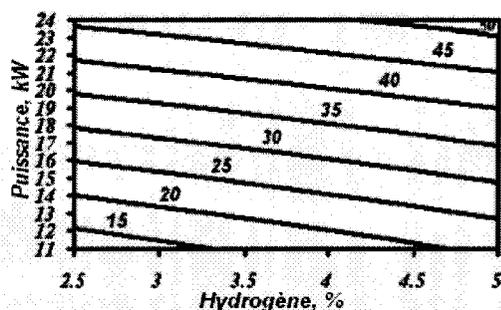
Pour les poudres qui ont été projetées dans l'eau avec l'injecteur intérieur, l'analyse quantitative de phase amorphe a été faite. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.5. Les effets des variables sur la phase amorphe représentent dans le Tableau 5.6. Les contours des constant de la phase amorphe sont montrés sur la figure 5.22. Comme dans le cas précédent, la puissance de l'arc électrique est l'effet le plus important. Sa valeur positive montre que l'augmentation de la puissance provoque l'augmentation du contenu de la phase amorphe dans les poudres projetées. Le facteur de débit du gaz porteur avec la valeur de  $b_4$  négative montre, que l'augmentation du débit provoque la diminution du contenu de la phase amorphe. La valeur positive de  $b_1$  montre que l'augmentation du contenu de  $H_2$  dans le gaz plasmagène est favorable à la formation de phase amorphe.

Echantillon	Phase amorphe (%)
P11973	12
P11953	21
P24973	46
P24953	52
P119735	0
P119535	20
P249735	31
P249535	26

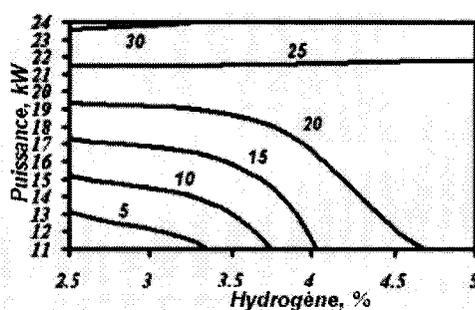
Effets des variables	Réponse $Y_5$ Phase amorphe
$b_0$	26
<b>Effets principaux</b>	
$b_1$	3,75
$b_2$	12,75
$b_4$	-6,75
<b>Effets des interactions</b>	
$b_{12}$	-3,5
$b_{14}$	0
$b_{24}$	-3,5
$b_{124}$	-2,75

Tableau 5.5 Résultat de l'analyse quantitative de phase amorphe dans les poudres projetées dans l'eau avec l'injecteur intérieur

Tableau 5.6 Effets des variables sur la phase amorphe.

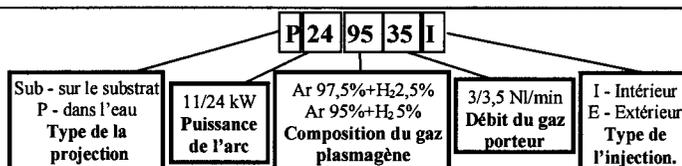


Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3NI/min



Poudre projetée sur le substrat avec l'injecteur intérieur et un débit de gaz porteur de 3,5NI/min

Fig. 5.22 Contours des constants de la fraction de phase de décomposition parmi toutes phases cristallines.



### 5.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ECHANTILLONS TRAITES PAR LASER

#### 5.3.1 Morphologie des échantillons traités par laser

La surface et la profondeur de la couche fondue lors du traitement par laser, dépendent de l'énergie de l'impulsion, de la dimension de la tache et de la vitesse de balayage de faisceau laser et du recouvrement des taches.

Le traitement avec des vitesses de balayage différentes assure les différents recouvrements des taches (Fig. 5.23). Les micrographies optiques amplifiées montrent la formation de crevasses et de pores sur les surfaces traitées. On peut observer les mêmes structures sur les surfaces de tous les échantillons. Les pores sur les surfaces traitées se forment à cause de la libération des gaz pendant la fusion et la resolidification complète. La formation de crevasses est induite par le grand gradient de température et par la tension résiduelle thermique qui se développe sur la surface traitée après l'impulsion laser.

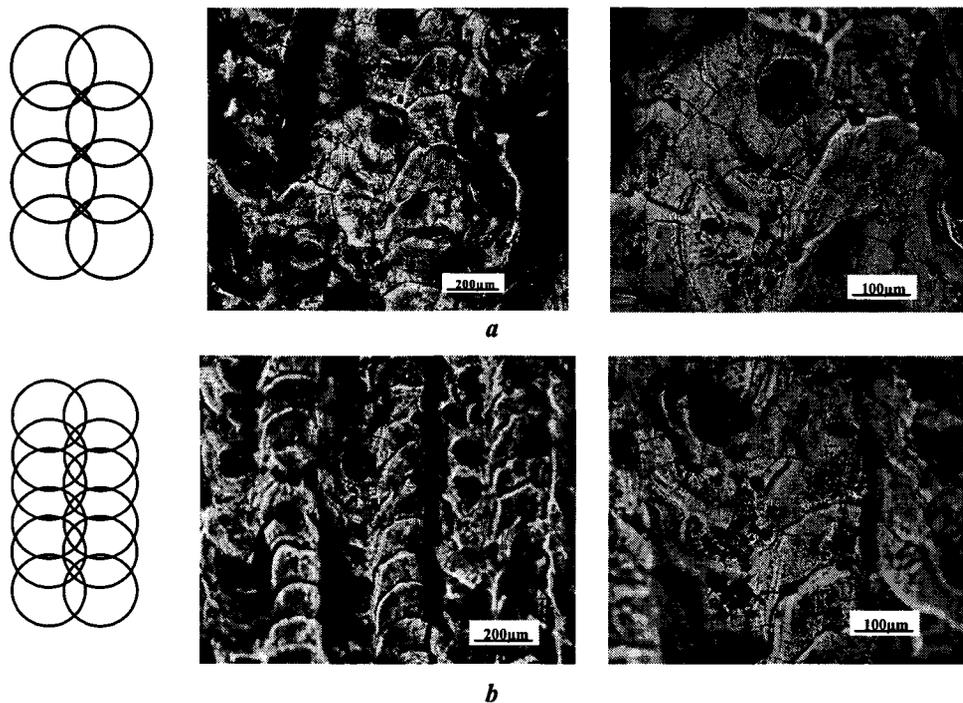
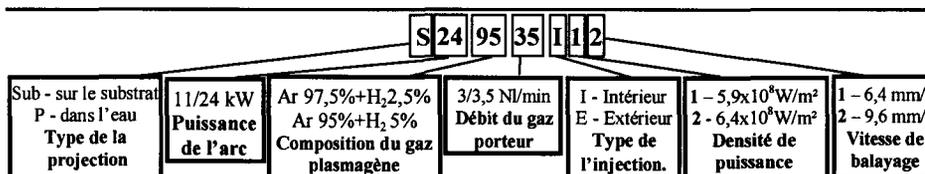


Fig. 5.23 Micrographies optiques des surfaces des dépôts d'HA traités par laser avec une densité de puissance  $6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$  et différentes vitesses de balayage : avec une vitesse 6,4 m/s qui correspond au recouvrement des taches à 36% (échantillon Sub11953I\_21) (a) ; avec une vitesse 9,6 m/s qui correspond au recouvrement des taches à 50% (échantillon Sub11953I\_22) (b).



L'analyse de la surface traitée a montré le développement de cristaux (Fig. 5.24). L'apparition de cristaux peut être due à la recristallisation de phase amorphe en phases de décomposition lors de la solidification du matériau fondu après le traitement laser.

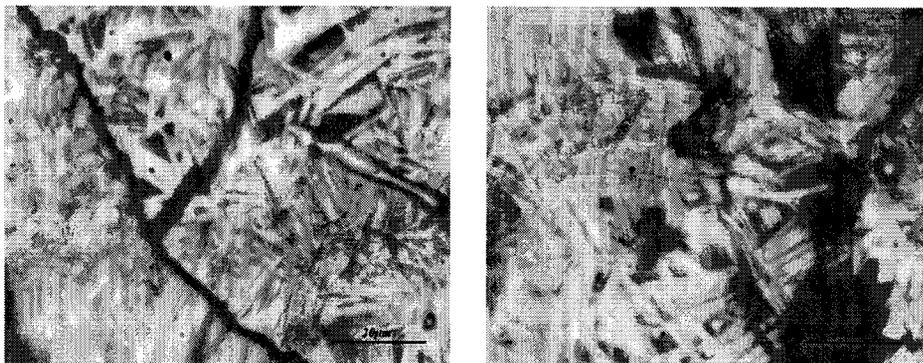
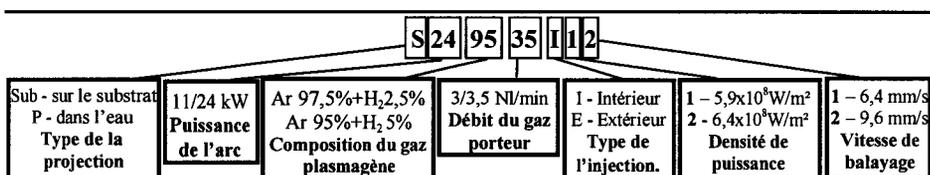


Fig. 5.24 Micrographies optiques des microstructures des surfaces fondues (échantillons Sub24973I\_22 et Sub249535I\_21).

Le traitement laser des dépôts projetés par APS crée la couche fondue qui se solidifie rapidement. La profondeur de la couche fondue dépend de la puissance de l'impulsion laser et de la dimension de la tache du faisceau laser sur la surface traitée. Ces caractéristiques définissent la puissance par unité de surface. Dans le tableau 5.7 sont présentés les résultats de l'examen de la profondeur des couches fondues observées sur les micrographies des coupes des dépôts traités. Les exemples des micrographies de coupes des dépôts traités se présentent dans la figure 5.25. On peut observer, comme sur la figure 5.24, la formation de cristaux dans la couche fondue. C'est-à-dire, la recristallisation qui se développe aussi bien sur la surface de dépôt traité, que dans la profondeur.

Echantillons	Puissance par unité de surface	
	5,9x10 <sup>8</sup> W/m <sup>2</sup>	6,4x10 <sup>8</sup> W/m <sup>2</sup>
Sub11973I	22,5 µm	35,8 µm
Sub11953I	28,3 µm	34,8 µm
Sub24973I	24,6 µm	32,6 µm
Sub24953I	22,9 µm	32,0 µm
Sub119735I	29,0 µm	38,6 µm
Sub119535I	29,7 µm	30,5 µm
Sub249735I	25,7 µm	36,8 µm
Sub249535I	30,5 µm	32,9 µm

Tableau 5.7 Tableau des valeurs de profondeur des couches fondues.



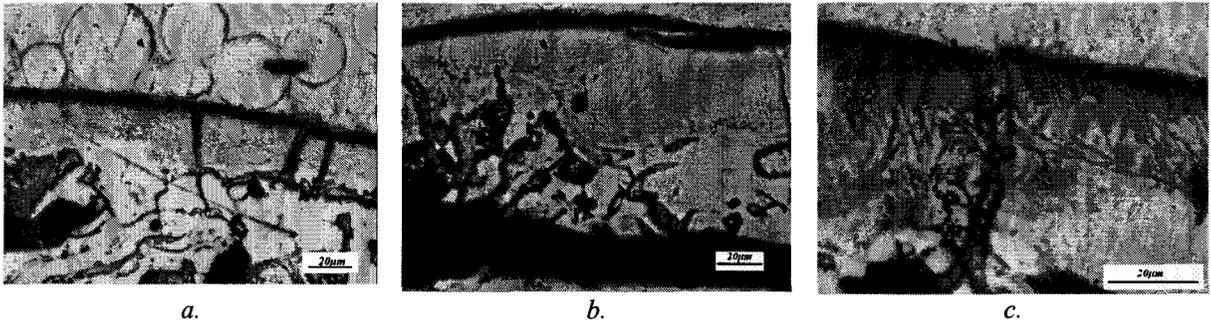


Fig.5.25 Micrographies optiques des microstructures des couches fondues : Sub11973I\_12 (a), Sub11973I\_22 (b), c.Sub119535I\_12(c).

### 5.3.2 Identification de phases des échantillons traitées par laser

Les résultats d’analyse par rayons X qualitative et quantitative montrent que les surfaces des dépôts d’HA qui ont été traitées par laser contiennent plus de phases de décomposition, comme  $\alpha$ -TCP et TTCP. Cela peut être induit par la recristallisation de la phase amorphe en phases de décomposition pendant la solidification après le traitement laser et par la décomposition d’HA en  $\alpha$ -TCP et TTCP à haute température. Dans les figures 5.26 et 5.27 sont montrés les diagrammes de diffraction X de 24 échantillons :

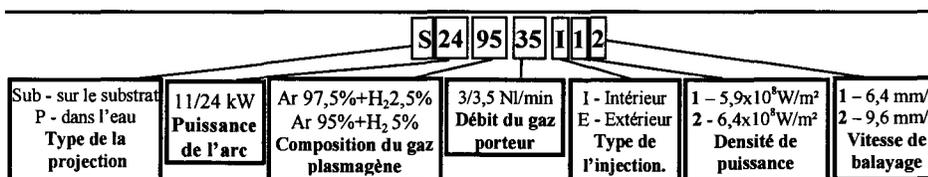
- projetés sur le substrat en condition différentes ;
- traitées par laser avec les différentes densités de puissances.

On peut voir que les échantillons traités par laser avec une puissance élevée contiennent plus de phases de décomposition (c’est-à-dire la profondeur de la couche fondue). Le tableau 5.6 présente les résultats de l’analyse quantitative.

Echantillon	Phase composition des revêtement avant le traitement, %			Phase composition des revêtement après traitement par laser avec les différentes puissance par unité de la surface, %					
				P=5,9x10 <sup>4</sup> W/m <sup>2</sup>			P=6,4x10 <sup>4</sup> W/m <sup>2</sup>		
	HA	$\alpha$ TCP	TTCP	HA	$\alpha$ TCP	TTCP	HA	$\alpha$ TCP	TTCP
Sub97113I	73	19	8	60	13	27	56	16	28
Sub95113I	71	13	18	63	19	18	58	9	33
Sub97243I	69	11	20	59	17	24	43	20	37
Sub95243I	65	15	20	56	14	30	43	21	36
Sub971135I	74	9	17	53	19	28	47	22	31
Sub951135I	73	10	17	56	16	28	52	24	24
Sub972435I	63	11	26	60	13	27	59	17	24
Sub952435I*	64	8	26	40	14	44	37	16	45

\* Tous les échantillons de Sub952435I traités dans les conditions différentes et non traité contiennent 2% de CaO.

Tableau 5.8 Résultats de l’analyse quantitative



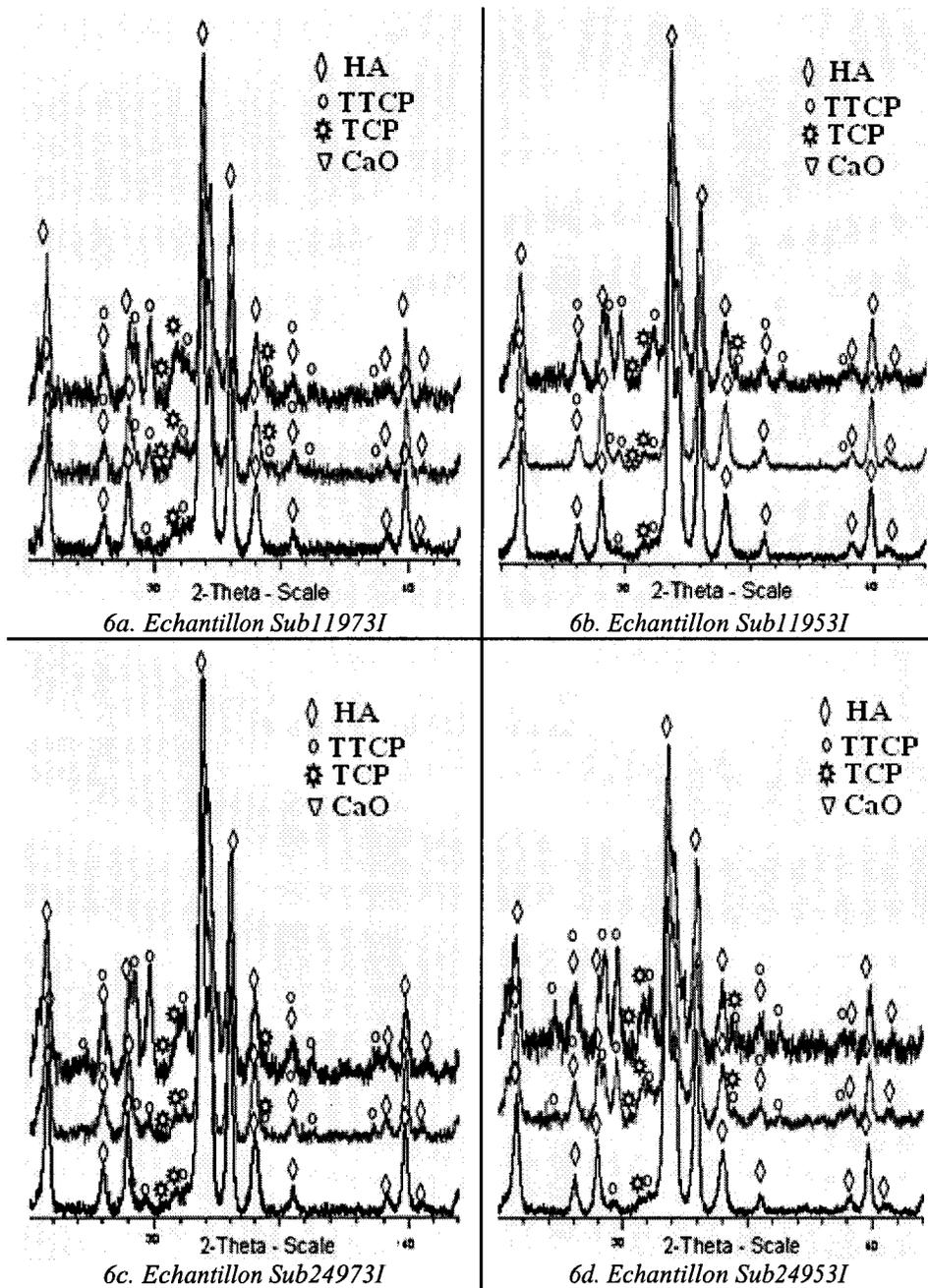
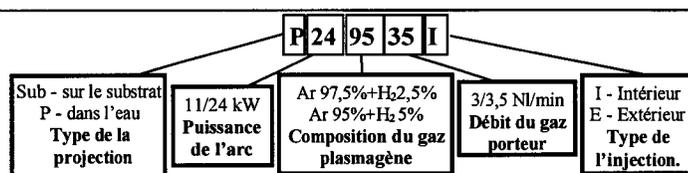


Fig. 5.26 Echantillons avant (diagrammes noirs) et après le traitement par laser avec les densité de puissances  $q=5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$  (diagrammes rouges) et  $q=6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$  (bleues).



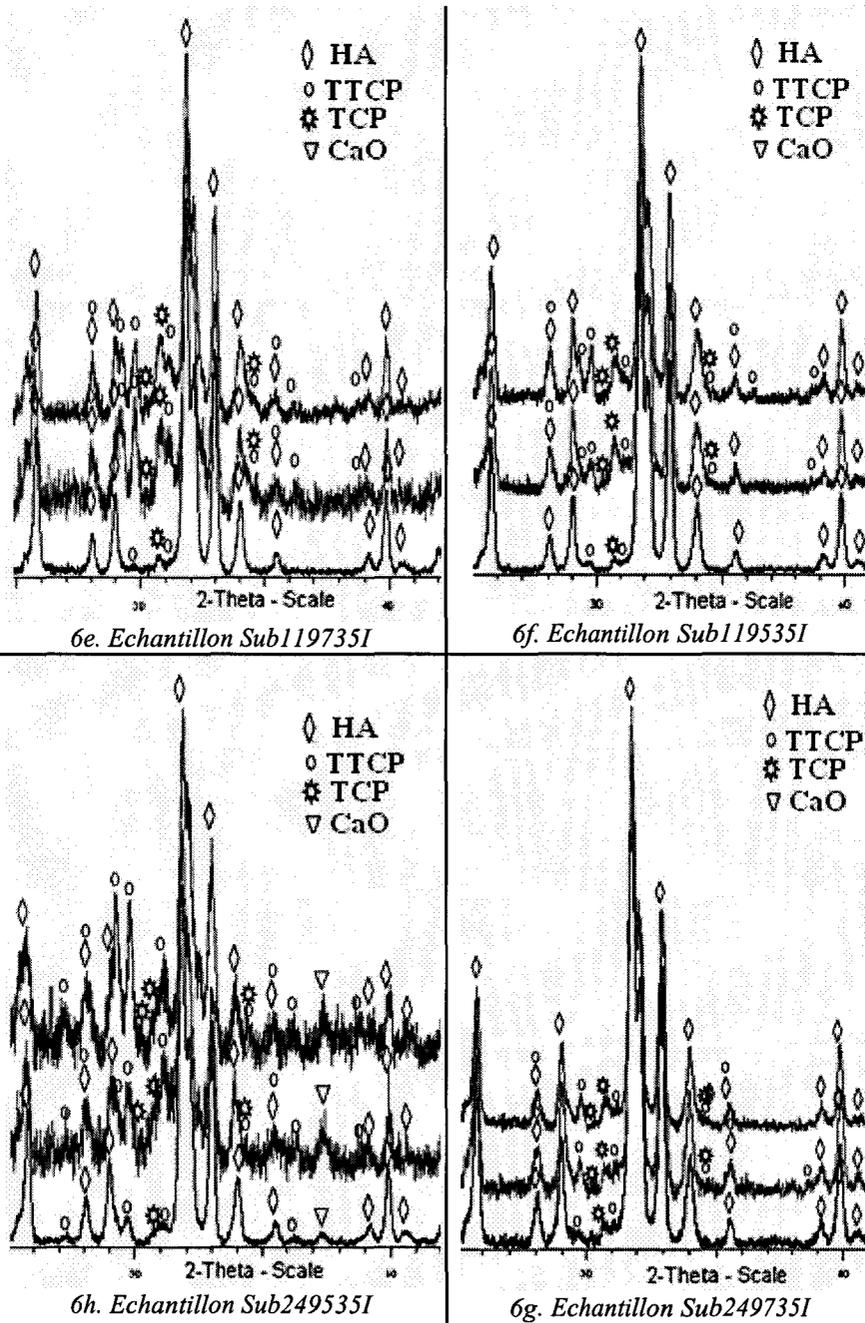
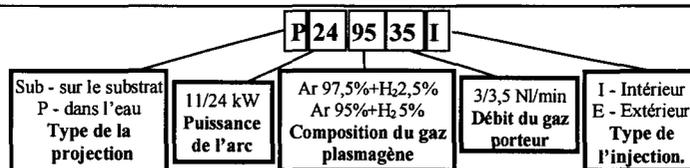


Fig. 5.27 Echantillons avant (diagrammes noirs) et après le traitement par laser avec densité de puissances  $q=5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$  (diagrammes rouges) et  $q=6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$  (bleues).



#### 5.4 RESUME ET CONCLUSIONS PRINCIPALES

Dans ce chapitre nous avons étudié la sensibilité des propriétés le plus importantes d'hydroxyapatite projeté sur le substrat et dans l'eau, comme :

- la composition des phases ;
- le contenu d'eau structurelle ;

en fonction de paramètres de la projection plasma. On a déterminé, que la puissance de l'arc électrique a une influence la plus forte sur la composition des phases dans les dépôts ou dans les poudres projetées dans l'eau. Une puissance plus grande résulte en jet du plasma avec une température plus élevée, ce qui provoque le chauffage des particules injectées plus intense et une décomposition des phases des particules plus soutenue.

L'augmentation de la puissance d'arc électrique provoque également l'évaporation et dénudage de particules. Par conséquent, la taille de particules diminue. La projection avec la puissance plus faible résulte en une augmentation de la taille des particules de poudre projetée. Cet effet est causé par la coalescence et l'interaction entre les particules.

Les analyses de la morphologie et de la microdureté des dépôts projetés montre que l'augmentation de la puissance cause la formation de revêtement plus homogène, moins poreux et plus dur.

Le deuxième effet le plus important est le type d'injection des particules. Son changement de l'injection intérieure à extérieure, provoque l'augmentation du contenu d'HA dans les dépôts et les poudres projetées dans l'eau. Les particules injectées à l'extérieur se déplacent dans la zone moins chaude du jet. Elles sont chauffées moins intensément et, en conséquence, la décomposition d'HA des particules moins intense.

Le troisième effet le plus important est la composition du gaz plasmagène qui détermine :

- la conductivité thermique et la viscosité du gaz plasmagène ;
- le transfert de la chaleur et du moment entre le plasma et les particules.

L'augmentation du contenu de H<sub>2</sub> dans le gaz plasmagène provoque également la diminution de l'eau structurelle dans les dépôts et les poudres projetées.

Le traitement laser en 2 étapes des dépôts projetés provoque le changement structurel et la recristallisation de la surface fondue. Les surfaces des dépôts traités sont plus lisses et contiennent les crevasses et les pores. La profondeur de couche fondue dépend de la densité de la puissance de laser d'une telle façon que le traitement avec puissance élevée induit la formation de couche plus épaisse. Le traitement avec la puissance élevé induit aussi la recristallisation de la phase amorphe et la décomposition d'HA dans les dépôts.

---

**Bibliography**

---

- 5.1 E.LUGSCHEIDER, M. KNEPPER, K.A. GROSS. Production of spherical apatite powder – the first step for optimized thermal-sprayed apatite coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 1(3) September (1992) (212-222)
- 5.2 C.J.LIAO, F.H.LIN, K.S.CHEN, J.S.SUN. Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. *Biomaterials* 20 (1999) 1807-1813
- 5.3 P.H. DUNDAS, Agglomeration in large scale plasma spheroidization processes. In: C Bonet, ed., *International Round Table on Study and Applications of Transport Phenomena in Thermal Plasmas*, CNRS, Odeillo, France, 1975, paper I.2.
- 5.4 H. LI, K.A. KHOR, P.CHEANG. Thermal sprayed hydroxyapatite splats: nanostructures, pore formation mechanisms and TEM characterization *Biomaterials*, 25 (2004) 3463-3471.
- 5.5 R. MCPHERSON, N. GANE, T.J. BASTOW. Structural characterization of plasma-sprayed hydroxylapatite coatings *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 6 (1995) 327-334.
- 5.6 L.SUN, C.C. BERNT, C.P.GREY. Phase, structural and microstructural investigation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Materials Science and Engineering A* 360 (2003) 70-84
- 5.7 S.W.K.KWEH, K.A.KHOR, P.CHEANG. Plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings with flame-spheroidized feedstock : microstructure and mechanical properties. *Biomaterials* 21 (2000) 1223-1234.
- 5.8 R.PERRIN, J.P.SCHAFF. *Chimie Industrielle*, Dunod, Paris 1999, 259-310



## CHAPITRE 6

### RESULTATS DE MODELISATION

La simulation numérique de l'interaction entre les particules d'hydroxyapatite et le jet du plasma Ar-H<sub>2</sub> et de la formation du revêtement à la surface du substrat a été réalisée dans cette étude. Les particules HA ont été injectées dans un jet du plasma. Le modèle balistique du code *Plasma\_2000* a été utilisé pour décrire le phénomène de l'échange de la quantité de mouvement et de la chaleur entre plasma et particules d'hydroxyapatite. La simulation a été exécutée en utilisant des champs de température et de vitesse du jet du plasma déterminés par le code numérique *Jets\_et\_Poudre\_2004*. Les simulations des projections expérimentales en modifiant la puissance de l'arc électrique, le débit du gaz porteur, la composition du gaz plasma-gène et la distance de la projection, ont été également modélisées. Une courte distance de projection a été utilisée pour la simulation de la projection d'HA sur le substrat tandis qu'une distance longue choisie pour la simulation de la projection d'HA dans l'eau. Les résultats obtenus dans la simulation de la projection à courte distance de projection ont été appliqués pour la modélisation de la croissance de dépôt. La simulation numérique a été validée de deux façons :

- la fraction de la phase amorphe dans le matériau projeté a été calculée et comparée avec les résultats expérimentaux des analyses quantitatives par diffraction X.
- la porosité des dépôts modélisés par la simulation numérique a été comparée avec la porosité des dépôts projetés. La distribution des particules dans la poudre projetée dans l'eau a été comparée avec les résultats numériques.

La simulation numérique de l'influence de la radiation du laser sur le dépôt d'hydroxyapatite a été exécutée. La profondeur de la couche fondue obtenue par la simulation numérique a été comparée avec les résultats expérimentaux.

## 6.1 MODELISATION DE L'ÉCHANGE DE QUANTITE DE MOUVEMENT ET DE CHALEUR ENTRE PLASMA ET PARTICULES D'HYDROXYAPATITE

### 6.1.1 Conditions expérimentales de la projection utilisées dans la modélisation

Les conditions expérimentales et les paramètres de l'injecteur pris pour la modélisation, sont représentés dans le tableau 6.1. Tous les paramètres pris pour la modélisation, correspondent aux paramètres des projections expérimentales avec l'injection intérieure, qui sont décrits dans le chapitre 4 (voire Tableau 4.1). Cependant, la condition de la projection à la puissance de 11 kW est hors des conditions admises dans la modélisation de la croissance de dépôt car le modèle ne peut pas encore décrire l'écrasement de particules solides. C'est pourquoi, la simulation numérique a été réalisée uniquement pour les projections à une puissance de 24 kW.

Les substrats d'aluminium de taille 15x15x3 mm ont été utilisés pour la projection des dépôts. Avant la déposition les surfaces des substrats ont été sablées par projection de corindon, taille +125-250 $\mu$ m, dans un flux d'air comprimé afin d'augmenter la rugosité du substrat et donc l'adhérence du dépôt.

Les paramètres de la poudre d'HA : la distribution des diamètres des particules, les propriétés thermophysiques et structurales, qui sont admise dans la modélisation, correspondent aux paramètres de la poudre d'HA utilisé dans la projection expérimentale. La distribution, la structure et la porosité de la poudre sont décrites dans le *Chapitre 5*.

Paramètres	Valeur
<i>La géométrie de la torche, de l'injecteur et du tuyau</i>	
Torche diamètre, mm	8
Position de l'injecteur	A l'intérieur de la torche, 12 mm de la sortie
L'angle de l'injection	70°
Diamètre de l'injecteur, $D_i$ mm	2
Longueur de l'injecteur, $L_i$ mm	11
Diamètre du tuyau, $D_p$ mm	3
Longueur du tuyau, $L_p$ m	4,38
<i>Projection</i>	
Distance de la projection, cm	10 cm pour la projection sur substrat/ 81 cm pour projection dans l'eau
Puissance électrique, kW	24
Débit du gaz plasmagène, NI/min	50
Composition du gaz plasmagène Ar +H <sub>2</sub> , vol%	95 +5 et 97,5 + 2,5
Débit du gaz porteur (Ar), NI/min	3 et 3,5
Débit de la poudre, g/min	17

**Tableau 6.1** Conditions expérimentales utilisées dans la modélisation

### 6.1.2 Propriétés du jet du plasma

Les profils des champs de température et de vitesse dans le jet du plasma ont été calculés par le logiciel numérique *Jets\_et\_Poudres\_2004* pour le plasma généré par la torche SG-100 lors la projection avec la puissance de l'arc électrique de 24 kW et la composition du gaz plasmagène de Ar + 2,5 vol. % H<sub>2</sub>. Les profils calculés pour les différentes distances de la projection sont représentés dans les figures 6.1 et 6.2.

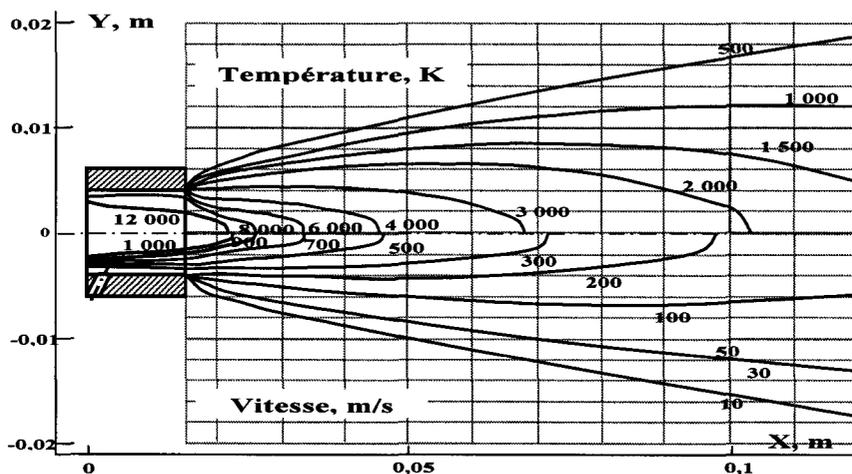


Fig. 6.1 Champs de température et de vitesse du jet du plasma calculés pour le plasma généré par la torche SG-100 lors de la projection avec une puissance d'arc électrique de 24 kW et une composition du gaz plasmagène de Ar + 2,5 vol. % H<sub>2</sub> à la distance de 10 cm lors de la projection sur le substrat

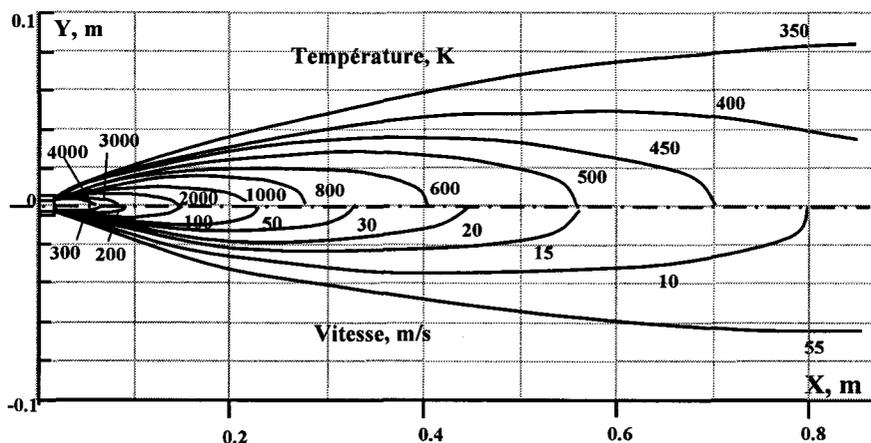


Fig. 6.2 Champs de température et de vitesse du jet du plasma calculés pour le plasma généré par la torche SG-100 lors de la projection avec une puissance de l'arc électrique de 24 kW et une composition du gaz plasmagène de Ar + 2,5 vol. % H<sub>2</sub> à la distance de 81 cm lors de la projection dans l'eau

Ces profils ressemblent aux profils du jet du plasma générée avec la composition du gaz plasmagène de Ar + 5 vol. % H<sub>2</sub>. La viscosité dynamique, la conductivité thermique, la densité et la capacité thermique selon les différentes températures des gazs utilisés, ont été obtenues sur le logiciel *T&TWinner* et sont représentées dans les figures de 6.3 à 6.6. Les diagrammes montrent que les propriétés de transport des différentes compositions des gaz utilisés se ressemblent.

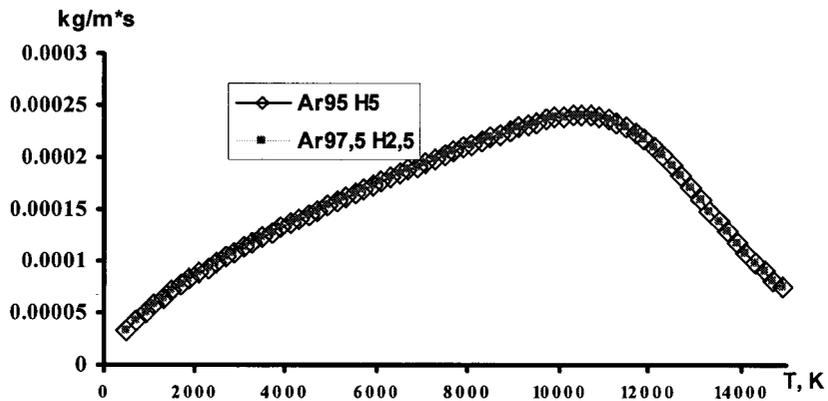


Fig. 6.3 Viscosité dynamique en fonction de la température de gaz avec les composition suivantes: Ar+2,5% vol. H<sub>2</sub> et Ar+ 5 % vol. H<sub>2</sub>

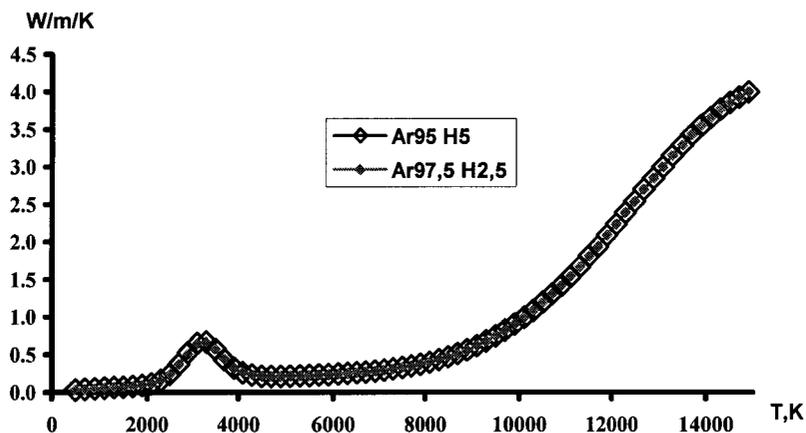


Fig. 6.4 Conductance thermique en fonction de la température de gaz avec les composition suivantes: Ar+2,5 % vol. H<sub>2</sub> et Ar+ 5% vol. H<sub>2</sub>

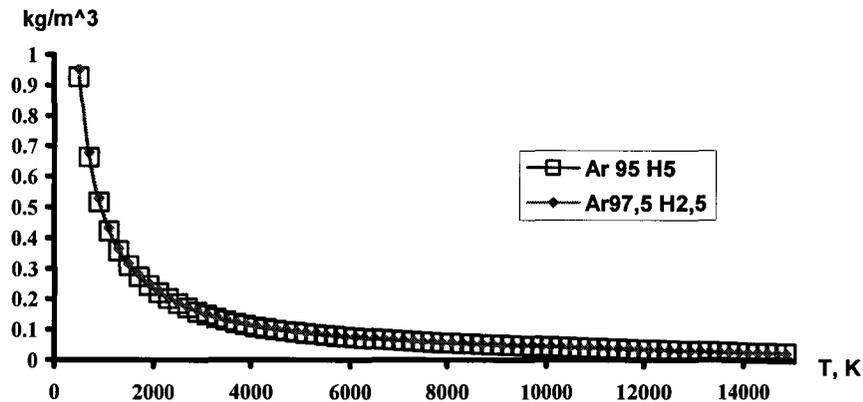


Fig .6.5 Densité du gaz en fonction de la température de gaz de compositions suivants Ar+2,5 % vol. H<sub>2</sub> et Ar+ 5 % vol. H<sub>2</sub>

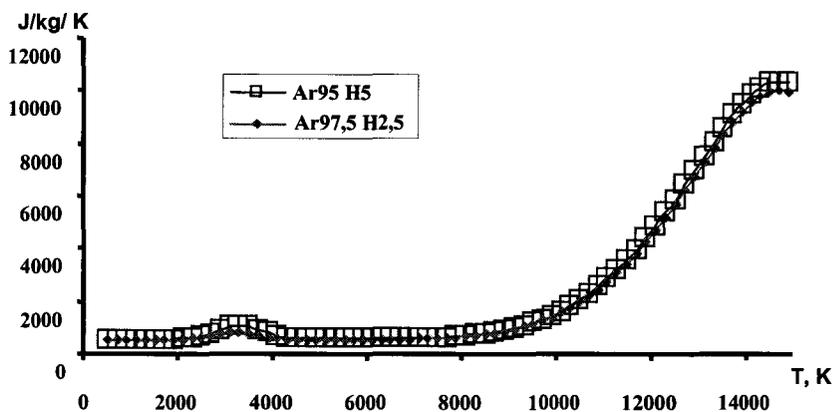


Fig .6.6 Chaleur spécifique en fonction de la température de gaz de compositions: Ar+2,5% vol. H<sub>2</sub> et Ar+ 5 % vol. H<sub>2</sub>

### 6.1.3 Propriétés de hydroxyapatite

Lors de la projection par plasma les particules d'HA sont chauffées à très hautes températures. C'est pourquoi il faut connaître les propriétés thermophysiques du matériau utilisé. Dans le code *Plasma\_2000* on utilise deux types de données pour la modélisation de l'échange de la quantité du mouvement et de la chaleur entre le plasma et la particule de HA :

- les données qui caractérisent les propriétés de l'hydroxyapatite qui dépendent du changement de température (dans le code elles sont représentés comme diagramme et s'appellent *2D Fonction*);
- les données qui caractérisent les propriétés de l'hydroxyapatite qui ne dépendent pas du changement de température (elles s'appellent les *Constants*).

Les constantes sont représentées dans le Tableau 6.2. Les données qui caractérisent les propriétés d’HA en fonction de la température (2D Fonction) contiennent la densité, la capacité thermique, la conductivité et la pression de la vapeur saturée.

Propriétés	Valeur	Unité	Source
Chaleur de la fusion	15,5	kJ/mole	[6.1][6.2]
Température de la fusion	1843	K	[6.3]
Température d’évaporation	3500	K	[6.4]
Chaleur d’évaporation	458,239	KJ/mole	[6.5]
Masse moléculaire	$1,667707 \times 10^{-24}$	kg	

**Table 6.2** Propriétés d’HA qui ne sont pas fonction de la température

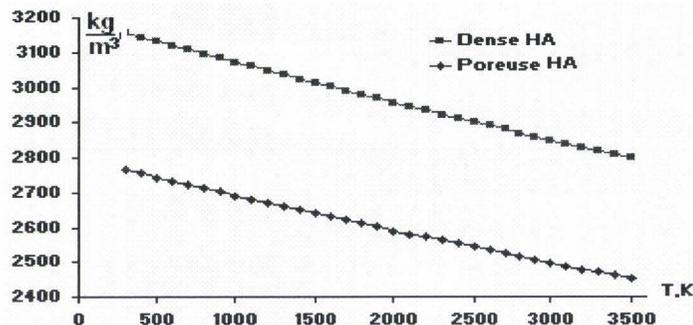
La densité d’hydroxyapatite en fonction de la température est donnée par l’équation (6.1) :

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + 3\alpha(T - T_0)} \tag{6.1}$$

où :  $\rho_0 = 3,156 \text{ g/cm}^3$  est la densité de hydroxyapatite dense [6.6], [6.7], [6.8] ;  
 $\alpha = 13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  est l’expansion thermique (la moyenne de [6.9],[6.10],[6.11]) ;  
 $T$  est la température de la particule ;  
 $T_0 = 300 \text{ K}$  est la température initiale de la particule.

La figure 6.7 représente la densité de l’hydroxyapatite dense et de l’hydroxyapatite poreuse. La densité de l’hydroxyapatite poreuse a été calculée selon l’équation (6.2) pour la porosité  $P=0,12$  obtenue de l’analyse de poudre HA-11244 :

$$\rho_{por} = \rho_0(1 - P) \tag{6.2}$$



**Fig.6.7** Densité de poudre de l’hydroxyapatite dense et poreuse.

La capacité thermique de hydroxyapatite qui est représentée dans la figure 6.8, dépend de la température et des données qui ont été trouvées dans les articles [6.6] et [6.12]

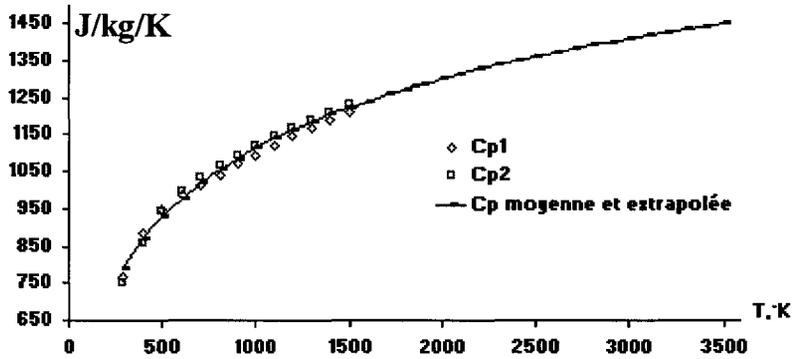


Fig.6.8 Capacité thermique de hydroxyapatite,  $c_{p1}$  (selon [6.6]) et  $c_{p2}$  (selon [6.12]),  $c_p$  est la capacité thermique moyenne, extrapolée selon l'équation  $c_p=269,55 \times \ln(T)-748,22$  avec le coefficient de régression  $R^2=0.99$

La conductivité thermique pour le matériau dense,  $\lambda$ , a été calculée selon l'équation (6.3)

$$\lambda = \rho_p a_p C_p \tag{6.3}$$

où  $\rho_p$  et  $C_p$  sont la densité et la capacité thermique qui ont été déterminées auparavant, et  $a_p$  est la diffusivité thermique prise de [6.8] et corrigée pour le matériau dense. Ensuite, la conductivité thermique du matériau poreux,  $\lambda_p$ , a été calculée selon l'équation de Maxwell (6.4)

$$\lambda_p = \lambda \frac{1-P}{1+0,5P} \tag{6.4}$$

Les courbes des conductivités calorifiques pour l'hydroxyapatite dense et poreuse ( $P=0,12$ ) sont représentée sur la figure 6.9

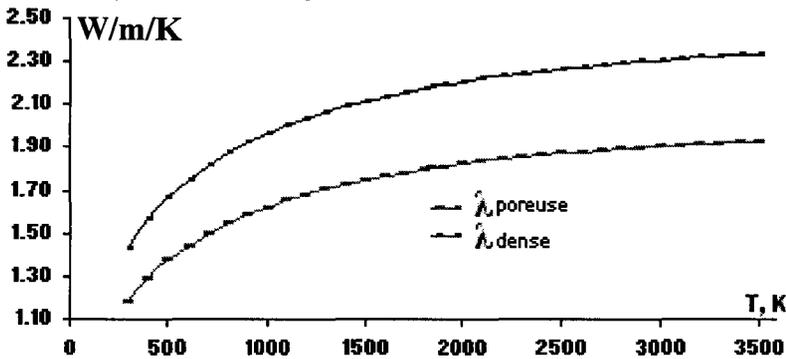


Fig.6.9 Conductivité thermique de l'hydroxyapatite dense et poreuse

La pression de vapeur saturée a été calculée selon l'équation de Clausius-Clapeyron (6.5) et montrée sur la figure 6.10.

$$P_s = P_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_v}{kT_v} - \frac{Q_v}{kT_{ps}}\right) \quad (6.5)$$

où  $T_v$  est la température de l'évaporation à la pression normale ;  
 $T_{ps}$  est la température de la surface de la particule ;  
 $Q_v$  est la chaleur de l'évaporation  
 $P_0=101,325$  kPa est la pression atmosphérique ;  
 $k = 8,3143$  J/mole/ K est la constante de Boltzmann

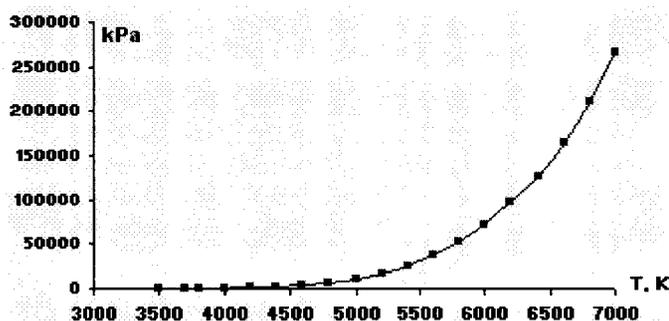


Fig.6.10 Pression de vapeur saturée.

#### 6.1.4 Injection des particules dans un jet de plasma.

Pour la modélisation des propriétés des particules dans le jet du plasma il est nécessaire d'étudier les conditions initiales de l'injection des ces particules. Pendant l'injection, les particules sont caractérisées par la distribution des diamètres et par la distribution des vitesses initiales. La distribution des diamètres dépend de la méthode de fabrication. La distribution des vitesses initiales dépend de la configuration du pipe-line [6.13] qui porte la poudre du distributeur au plasma, et du débit du gaz porteur (Fig. 6.11).

La conduite inclut l'injecteur (le diamètre  $D_i$ , longueur  $L_i$ ) qui est connecté à la torche et de tuyau (le diamètre  $D_t$ , longueur  $L_t$ ) qui est connecté au distributeur de la poudre. La vitesse du gaz porteur (avec le débit  $q_{cg}$ ) dans le tuyau est donnée par:

$$U_{t\_cg} = \frac{4 \cdot q_{cg}}{\pi \cdot D_t^2} \quad (6.6)$$

Le temps du déplacement de la particule dans le tuyau et  $t_t$

$$t_t = \sqrt{\frac{2 \cdot L_t}{k \cdot U_{t\_cg}}} \quad (6.7)$$

où  $L_t$  est la longueur du tuyau de la conduite, elle connecte l'injecteur avec le distributeur de la poudre. Le coefficient  $k$  est égal à

$$k = \frac{18\eta_{cg}}{\rho_p \cdot d_p^2} \quad (6.8)$$

où  $\eta_{cg}$  est la viscosité du gaz porteur ;

$\rho_p$  est la densité de matériau de la particule ;  
 $d_p$  est le diamètre de la particule

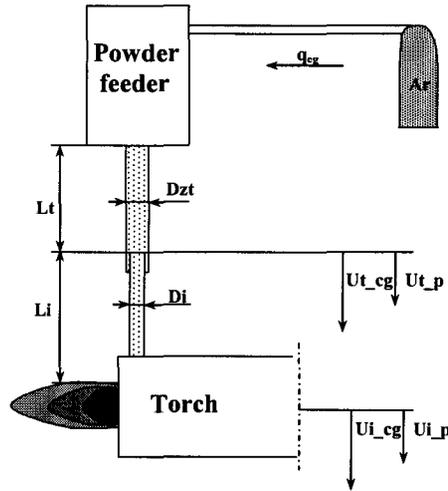


Fig.6.11 Schéma de la conduite qui transporte la poudre du distributeur au plasma.

A l'extrémité du tuyau la vitesse de la particule est

$$U_{t\_p} = U_{t\_cg} (1 - e^{-kt_1}) \quad (6.9)$$

La connaissance de cette vitesse permet de calculer le temps de déplacement de la particule dans un injecteur de diamètre  $D_i$  :

$$t_2 = \frac{\sqrt{U_{t\_p}^2 + 2 \cdot (U_{i\_cg} - U_{t\_p}) L_i k} - U_{t\_p}}{k(U_{i\_cg} - U_{t\_p})} \quad (6.10)$$

$t_2$  est le temps du séjour de la particule dans l'injecteur ;  
 $U_{i\_cg}$  est la vitesse du gaz porteur dans l'injecteur ;  
 $L_i$  est la longueur de l'injecteur

$$U_{i\_cg} = \frac{4 \cdot q_{cg}}{\pi \cdot D_i^2} \quad (6.11)$$

$k$  est le même coefficient que dans l'équation (6.8).

La vitesse de la particule à l'extrémité de l'injecteur, qui correspond à la vitesse initiale de la particule dans le jet du plasma, est déterminée comme  $U_{i\_p}$

$$U_{i\_p} = U_{i\_cg} - (U_{i\_cg} - U_{t\_p}) \cdot e^{-kt_2} \quad (6.12)$$

Les équations (6.6)-(6.12) permettent de déterminer la vitesse de l'injection des particules de diamètres différents du débit du gaz porteur (Fig. 6.12).

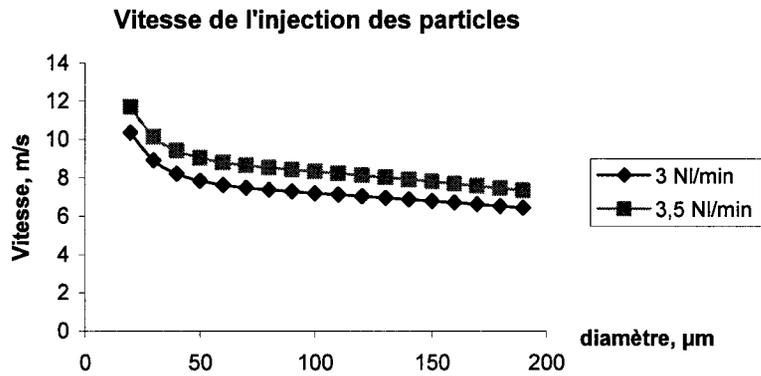


Fig. 6.12 Vitesse de l'injection des particules des diamètres différents en fonction du débit du gaz porteur: 3 et 3,5 NI/min

### 6.1.5 Hypothèses de base sur la transformation de la structure de la particule d'HA lors de la projection plasma

La projection par plasma d'HA sur la surface d'un substrat de la prothèse entraîne l'introduction des particules d'HA dans le jet du plasma à haute température et à vitesse élevée. Les particules fondent partiellement ou complètement. Les diagrammes des phases représentées dans le chapitre 1, montrent que dans ces conditions l'HA peut modifier sa structure, il peut se déshydrater en formant :

- l'oxyapatite (OAP,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ) et l'oxyhydroxyapatite (OHAP,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ ) ;
- plusieurs oxydes: l'oxyde de calcium (CaO), le phosphate tricalcique  $\alpha$  ( $\alpha$ -TCP,  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), le phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP,  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), le phosphate tétracalcique (TTCP,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ) ;
- le verre (phase amorphe) de phosphate de calcium.

Lors de l'impact des particules chaudes sur la surface froide de la prothèse, la vitesse de refroidissement peut être supérieure à  $10^8\text{K/s}$  [6.14]. Cela mène à la formation des phases : cristalline (HA), cristalline métastable (OAP, OHAP, TCP, TTCP, CaO) et non-cristalline (phase amorphe) dans le revêtement d'HA.

Pour les besoins de la modélisation de la transformation des phases dans la particule lors de la projection par plasma, il était nécessaire d'admettre quelques hypothèses. L'hydroxyapatite a la conductivité thermique très faible. Ceci cause la formation du gradient de la température à l'intérieur de la particule lors de l'échauffement. Donc les différentes distances du centre de la particule, différentes phases correspondent suivant la températures. Selon les différentes températures dans la particule nous pouvons distinguer les trois différentes phases qui apparaissent due à la transformation d'hydroxyapatite pendant le chauffage: la phase de la déshydratation, la phase de la décomposition et la phase de fusion. Selon l'étude [6.16] la stabilité et la décomposition de l'hydroxyapatite dépendent de la pression partielle de la vapeur d'eau. C'est

pourquoi, pour le diagramme des phases de système de  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  avec la pression partielle de la vapeur d'eau de 10 mm Hg et de 500 mm Hg, il a été décidé de suivre hypothèses suivantes :

- Dans le cas de la haute pression partielle de vapeur d'eau de 500 mm Hg, l'hydroxyapatite est plus stable. Si pendant le chauffage, la température du centre de la particule ne dépasse pas la température de 1100 °C, il reste encore la phase de hydroxyapatite cristalline dans cette région de la particule. Dans la couche qui présente une température entre 1100°C et 1550 °C, la particule contient la phase de déshydratation avec l'oxyhydroxyapatite et l'oxyapatite. Dans la couche qui présente une température entre 1550°C et 1570°C, la particule contient la phase de décomposition avec le phosphate tétracalcique et le phosphate tricalcique. Bien que l'hydroxyapatite se décompose complètement à ces températures, la particule reste encore solide. Quand la température de la surface atteint la température de la fusion et le front de la fusion commence avancer dans la particule, il apparaît la couche avec la phase fondue. Lorsque la température de la surface est de 3227°C l'évaporation commence (Fig. 6.13). Cette hypothèse était retenue initialement (Annexe I) mais elle a été abandonnée par la suite et l'hypothèse suivante a été retenue.
- Dans le cas de la pression partielle de vapeur d'eau de 10 mm Hg, l'hydroxyapatite se décompose plus tôt, à partir de la température de 1360°C. Dans ces conditions, la couche de phase de décomposition est plus épaisse. Mais, l'épaisseur de la couche fondue ne se distingue pas, parce que la température de fusion ne dépend pas de la pression partielle de la vapeur d'eau (Fig. 6.14)
- Lors de l'impact sur la surface du substrat, la particule se transforme en lamelle. La vitesse de refroidissement et de la solidification sont tellement rapides que les phases sont « figées ». , nous admettons que la composition des phases dans la lamelle est la même que dans la particule avant l'impact sur la surface. (Fig. 6.15) La validité de cette hypothèse a été vérifiée par les résultats obtenus par [6.15]

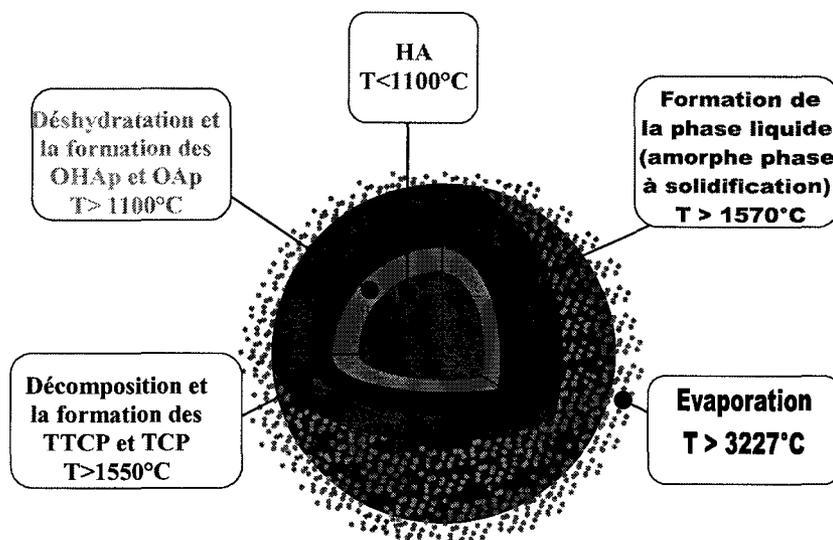


Fig. 6.13 Champs des température dans la particule de HA (HA a été synthétisée avec la pression partielle de vapeur de l'eau de 500 mm Hg) et les phases qui correspondent à ces températures

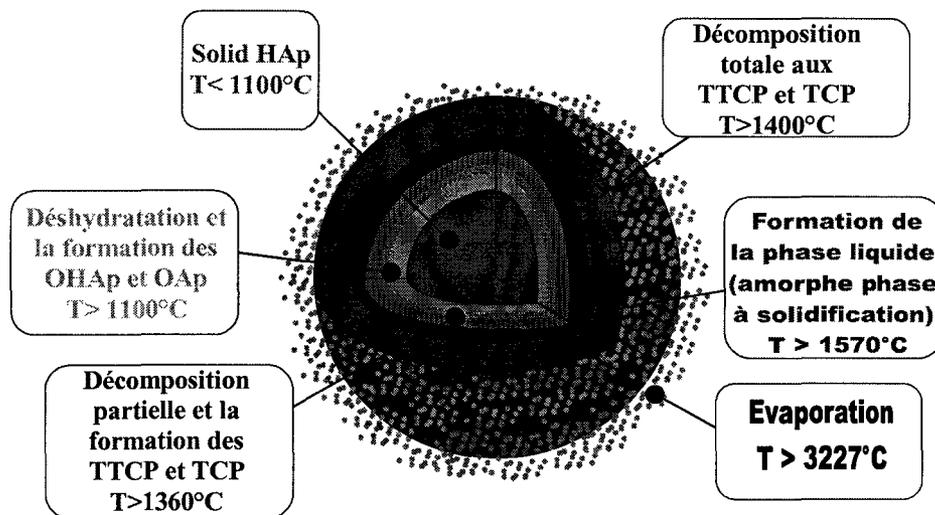


Fig. 6.14 Champs des température dans la particule de HA (HA a été synthétisée avec la pression partielle de vapeur de l'eau de 10 mm Hg) et les phases qui correspondent à ces températures



*Fig. 6.15 Morphologie de la particule de HA à l'impact sur la surface du substrat : la vue d'en haut et la section*

#### **6.1.6 Résultats de la modélisation de l'échange de quantité du mouvement et du chaleur entre le plasma et les particules de l'hydroxyapatite et leur validation**

Les calculs ont été exécutés pour la distance de projection courte (10 cm) et pour la distance longue (81 cm):

- Pour la distance courte, la poudre d'hydroxyapatite a été projetée sur un substrat. La modélisation permet d'obtenir la température et la vitesse des particules d'hydroxyapatite. La simulation a été validée par comparaison de la porosité obtenue par la modélisation et expérimentalement.
- Dans le cas de la distance longue, la poudre d'hydroxyapatite a été projetée dans l'eau. La modélisation permet de calculer la température à l'intérieur de la particule pour un diamètre déterminé, au contact avec l'eau. Les températures qui correspondent aux phases cristallines, sont représentées dans la figure 6.14. Selon l'hypothèse, nous admettons qu'au contact de l'eau, il y a refroidissement et solidification rapides. Toutes les phases cristallines, présentés dans les particules aux différentes températures, sont figées au refroidissement et solidification rapides et la phase liquide se transforme en phase amorphe.
- Lors de la projection à distance longue, les poudres projetées dans l'eau ont été séchées et ses distributions ont été déterminées. La modélisation permet de déterminer la réduction des tailles des particules induites par l'évaporation et de les comparer avec les résultats expérimentaux.

La température moyenne calculée dans les particules d'hydroxyapatite à l'impact sur la surface du substrat déplacé à la distance de 10 cm de la torche est présentée sur les figures 6.15 et 6.16. Ces données ont été utilisées pour la modélisation de la croissance du dépôt.

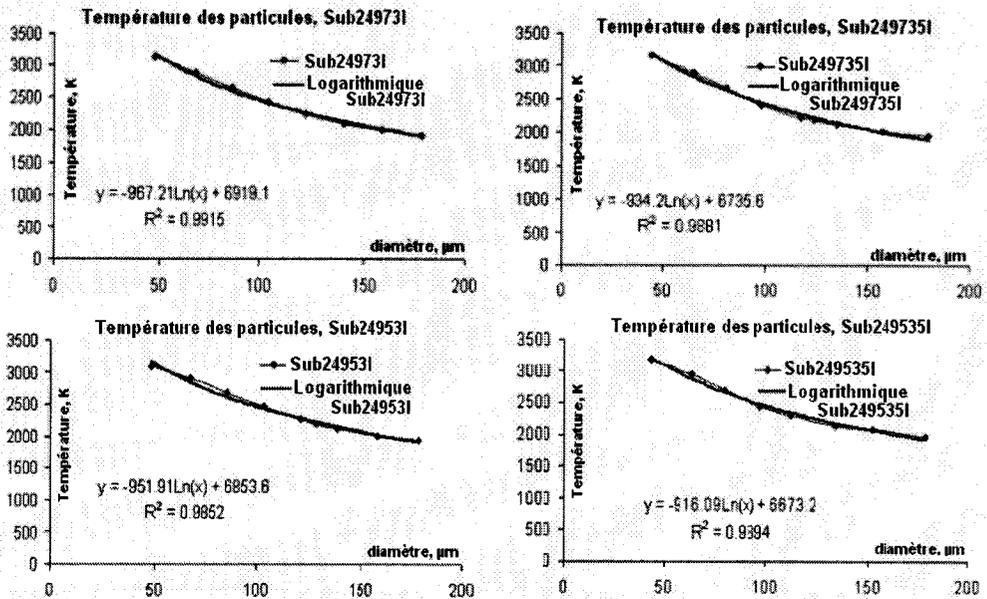
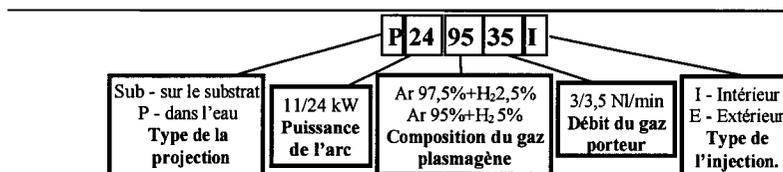


Fig. 6.16 Température moyenne des particules projetées sur le substrat

La température moyenne des particules d’HA à l’impact avec la surface de l’eau est présentée sur la figure 6.18. La fig. 6.19 présente la vitesse de particule au moment de l’impact avec l’eau. La température moyenne dans les grandes particules ( $d_p > 100\mu\text{m}$ ) ne dépasse pas de 1700K à l’impact avec l’eau. Les petites particules ont les températures les plus faibles. La température à la surface des ces particules s’approche à la température du gaz plasmagène à cette distance. La distribution de la vitesse des particules de HA a le caractère analogue à la distribution de la température. La distribution de la température dans un volume d’une particule permet de prédire le contenu des phases cristallines. Les résultats des calculs des phases cristallines en fonction du diamètre des particules, se représentent sur la figure 6.20. La comparaison des résultats des calculs du contenu des phases cristallines dans la poudre projetée et les résultats obtenus expérimentalement est présentée dans le tableau 6.3. L’élément le plus important dans cette comparaison est le fait, que les expériences montrent la présence de la phase amorphe dans la poudre projetées dans l’eau. Cependant, selon les résultats de la modélisation la phase amorphe est absente. On peut expliquer cette divergence entre les résultats de la modélisation et les résultats des expériences par l’effet d’*undercooling* ou la *surfusion*.



L'hypothèse utilisée dans la modélisation, admet que la transformation des phases cristalline correspond à la température indiquée dans le diagramme des phases du système de CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec une pression partielle de vapeur d'eau de 10 mm Hg [6.16] (Fig. 6.14). Mais l'échauffement et le refroidissement des particules dans le jet du plasma sont trop rapides à cause de la température et de la vitesse du gaz plasmagène élevées. Dans ce cas la divergence avec le diagramme des phases est possible. Cette divergence est plutôt importante pour l'étape du refroidissement et de solidification de la particule. Les photos des coupes des particules projetées à haute puissance (Chapitre 5), confirment le phénomène d'agglomération des pores dans la particule fondue et la formation d'un grand pore dans le centre de cette particule. Selon [6.17], la solidification hétérogène est accompagnée par la formation des pores plus petits. La solidification ici, lors la projection de la poudre de l'hydroxyapatite aux conditions à haute puissance, est homogène. Dans ce cas, l'effet de la *surfusion* provoque la diminution relative de la température de la solidification  $\Delta T/T_s$  entre 0,15 et 0,25 [6.18, 6.19]. La différence entre la température effective de la transformation de la phase liquide super refroidi (*supercooled*) en phase solide, et la température de solidification du diagramme des phases (1843 K), peut être égale  $\Delta T=276$  et 460 K. La conséquence de la diminution de la température de solidification dans la modélisation, est l'augmentation du contenu de phase amorphe. Dans notre cas, la diminution relative de la température de solidification à été trouvé entre  $\Delta T/T_s=0,12$  et 0,14 Dans le tableau 6.4 l'effet de la diminution de la température de la solidification  $\Delta T$  provoqué par la *surfusion* est indiqué. Les données de la diminution relative de la température de solidification, obtenues pour les différents paramètres de projection sont ressemblables, ce que justifie que l'hypothèse sur l'effet de la surfusion et leur influence sur la contenu de phase amorphe est valable. En plus, la température de réaction en état solide: TCP +TTCP→HA peut aussi être différente de la température donnée dans le diagramme des phases. En réalité, le diagramme de phases dans le système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aux températures dépassant la température de fusion n'existe pas. Dans la plupart des cas, la transformation et recristallisation de l'hydroxyapatite sont étudiées aux températures qui ne dépassent pas la température de la fusion [6.3 , 6.16, 6.20, 6.21].

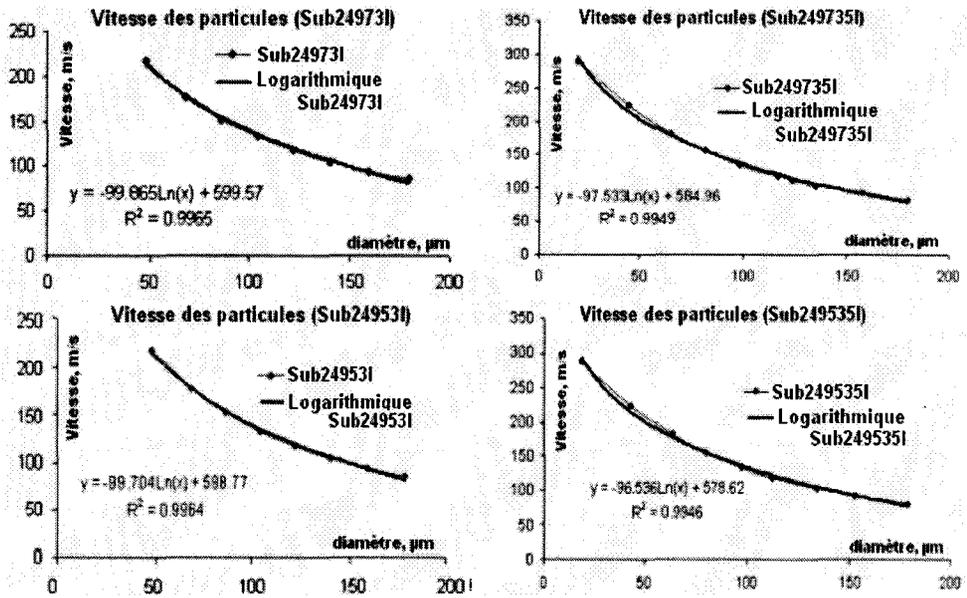


Fig. 6.17 Vitesse des particules projetées sur le substrat

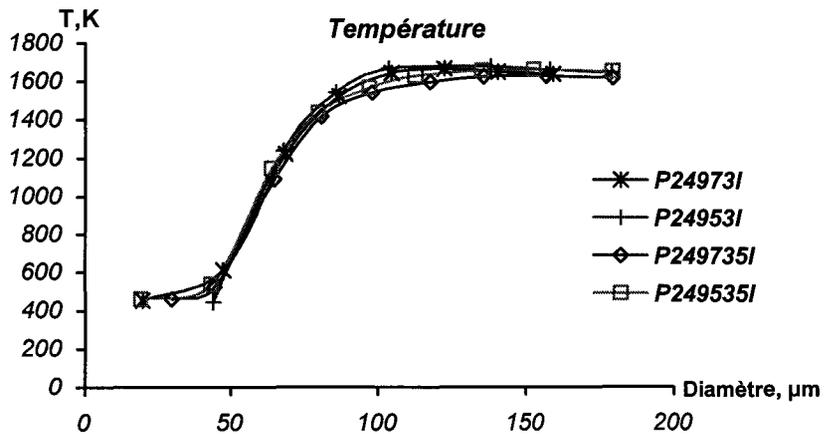
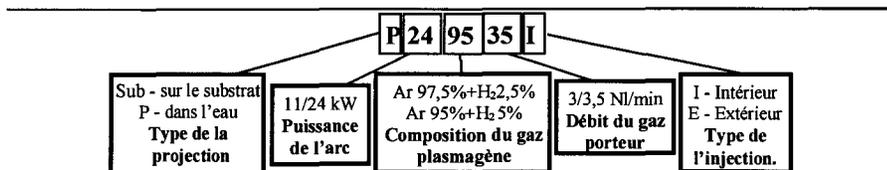


Fig. 6.18 Température moyenne des particules projetées dans l'eau



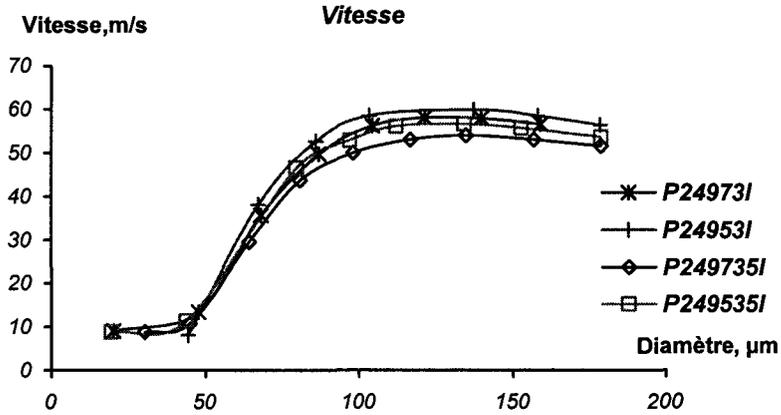


Fig. 6.19 Vitesse des particules des poudres projetées dans l'eau

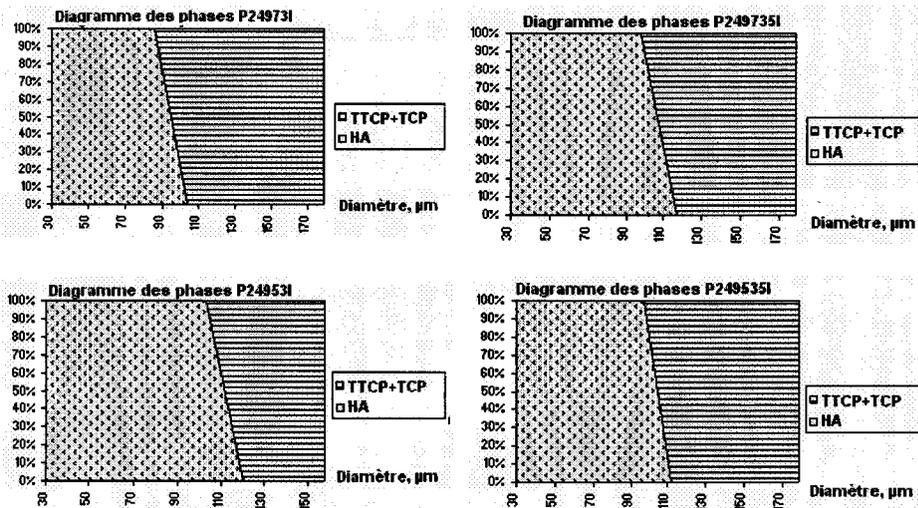
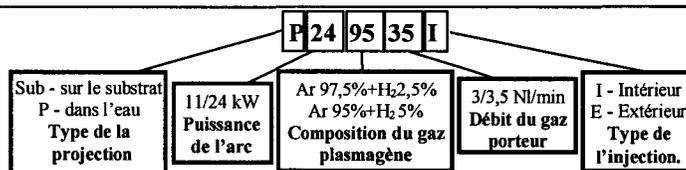


Fig. 6.20 Contenu des phases cristallines en fonction du diamètre des particules dans les poudres projetées



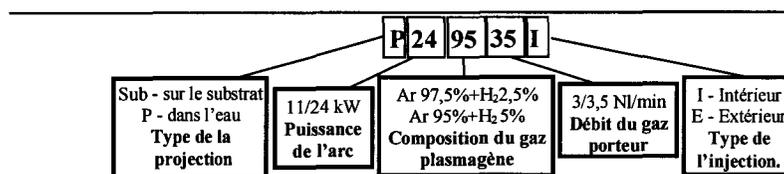
Référence de poudre	Les résultats de la modélisation			Les résultats expérimentaux				
	HA, %	$\alpha$ -TCP +TTCP, %	ACP, %	HA, %	$\alpha$ -TCP, %	TTCP, %	Phase cristalline totale, %	ACP, %
P24973I	49,75	50,25	0	72	15	13	54	46
P249735I	63,19	36,81	0	67	19	14	69	31
P24953I	67,58	32,42	0	63	18	19	48	52
P249435I	61,56	38,44	0	54	17	29	74	26

**Tableau 6.3** Contenu de la phase cristalline et amorphe dans la poudre projetée, obtenu par la modélisation et des expériences

Référence de poudre	$\Delta T, K$
P24973I	232,34
P249735I	246,83
P24953I	212,47
P249535I	220,77

**Tableau 6.4** Calculs de la diminution de la température de solidification, induit par l'effet de la surfusion

Les résultats des calculs de la distribution des diamètres de particules sont représentés sur la figure 6.21. Les résultats montrent que les diagrammes sont déplacés vers la direction des particules plus petites. C'est une influence de l'évaporation partielle des particules dans le jet du plasma à haute puissance. La comparaison entre les résultats de la modélisation et des expériences (Fig. 6.21), montre une bonne convergence pour les distributions de poudres projetées avec le débit du gaz porteur de 3 NI/min. Les données expérimentales de la distribution de la poudre projetées dans l'eau avec le débit du gaz porteur de 3,5 NI/min montre une plus grand décalage. Dans cette condition d'injection, les particules se déplacent dans la zone du jet du plasma avec les vitesse et température du gaz plasmagène élevées. La diminution des tailles des particules dans ce cas, est provoquée par la coalescence entre les particules et par le dénucléage de la phase liquide de surface des particules (*Chapitre 5*). Ces effets ne peuvent par être prédites par la modélisation.



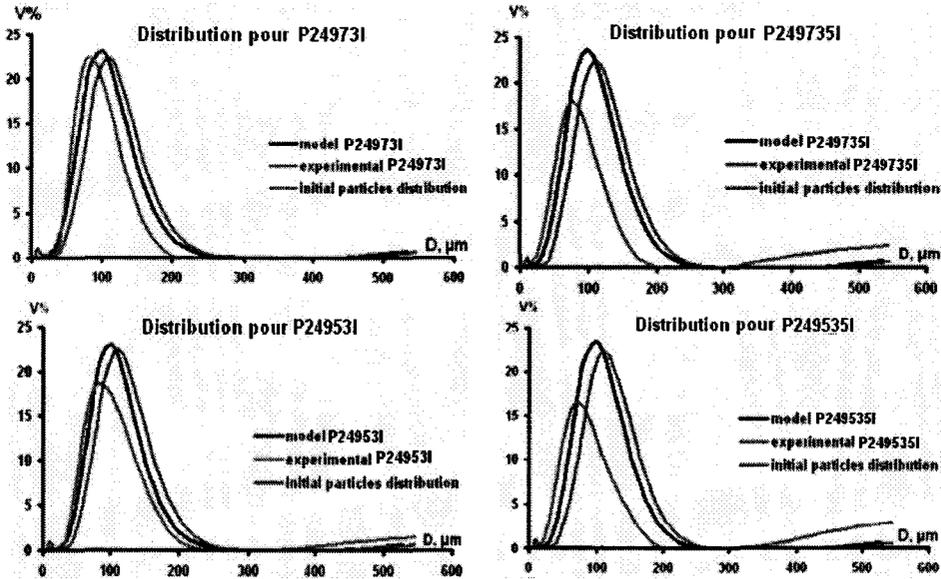
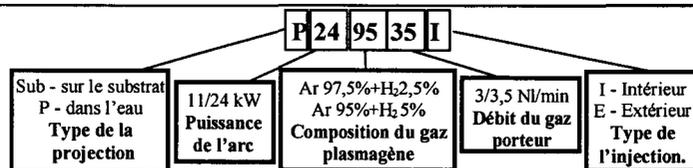


Fig. 6.21 Comparaison entre les résultats expérimentales et les résultats de la modélisation de la distribution des particules de la poudre d'HA projetée dans l'eau à puissance de 24 kW

## 6.2 MODELISATION DE LA CROISSANCE DE DEPOT

Les résultats de la modélisation de la vitesse, de la distribution des diamètres des particules et de la température moyenne calculée dans les particules d'hydroxyapatite à l'impact sur la surface du substrat placé à une distance de 10 cm de la torche ont été utilisés pour la modélisation de la croissance du dépôt. Les résultats de la modélisation de la croissance du dépôt sont représentés dans la figure 6.22. La comparaison de la porosité des dépôts modulés et des dépôts projetés est présentée dans le tableau 6.5.



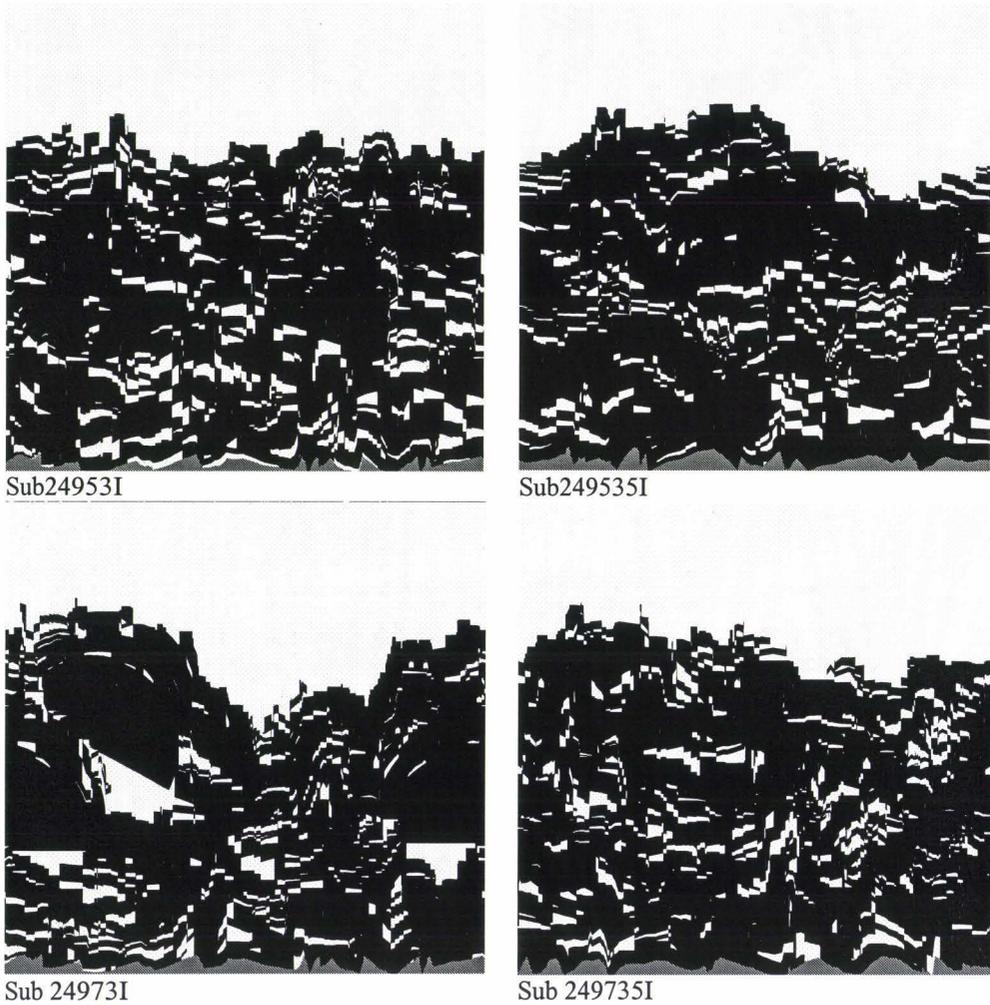
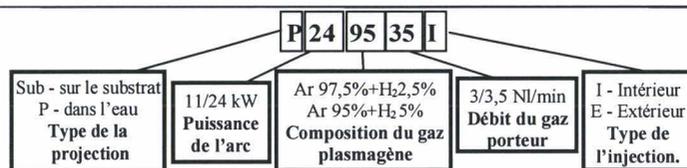


Fig. 6.22 Modélisation de la coupe des dépôts de l'hydroxyapatite projetées sur la surface de substrat avec la puissance de 24 kW et la différente composition du gaz plasmagène et le débit du gaz porteur

La description des dépôts	Porosité expérimentale, %	Porosité calculée, %
Sub 24973I	12,9	12,9
Sub 249735I	7,7	13,3
Sub 24953I	6,7	13
Sub 249535I	8	12,53

Tableau 6.5 Porosité de dépôts projetés avec la puissance d'arc de 24 kW



### 6.3. MODELISATION DU TRAITEMENT LASER

#### 6.3.1 Propriétés optiques et thermophysiques d'hydroxyapatite utilisées pour la modélisation

La comparaison entre les propriétés thermophysiques du dépôt d'hydroxyapatite [6.22] et HA pure [6.23,6.1,6.6] montre qu'il n'y a pas une grande différence. C'est pourquoi pour la modélisation avec le logiciel *Fusion2D* du traitement laser on a utilisé les données des propriétés thermophysiques d'HA pure (Tableau.6.6).

Propriétés	Valeur				Unité	Source
	Dense	Poreuse				
		5%	10%	15%		
Température de fusion	1843	-	-	-	K	[6.3]
Température d'évaporation	3500	-	-	-	K	[6.23]
Chaleur de fusion	4,87x10 <sup>7</sup>	4,63 x10 <sup>7</sup>	4,16 x10 <sup>7</sup>	3,54 x10 <sup>7</sup>	J/m <sup>3</sup>	[6.1] [6.2]
Chaleur d'évaporation	1,44x10 <sup>9</sup>	1,37 x10 <sup>9</sup>	1,23 x10 <sup>9</sup>	1,05 x10 <sup>9</sup>	J/m <sup>3</sup>	[6. 3]
Densité	2,95 x10 <sup>27</sup>	2,8 x10 <sup>27</sup>	2,52 x10 <sup>27</sup>	2,14 x10 <sup>27</sup>	m <sup>3</sup>	[6. 3]
<b>Capacité thermique</b>						
moyen pour solide	3,34 x10 <sup>6</sup>	3,17 x10 <sup>6</sup>	2,85 x10 <sup>6</sup>	2,42 x10 <sup>6</sup>	J/m <sup>3</sup> /K	[6. 3]
moyen pour liquide	4,25 x10 <sup>6</sup>	4,04 x10 <sup>6</sup>	3,64 x10 <sup>6</sup>	3,09 x10 <sup>6</sup>	J/m <sup>3</sup> /K	
<b>Conductivité thermique</b>						
moyen pour solide	1,867	1,866	1,865	1,863	W/m/K	[6. 3]
moyen pour liquide	2,259	2,257	2,256	2,254	W/m/K	

**Tableau 6.6** Propriétés thermophysiques d'HA utilisées pour la modélisation

Par contre les données sur les propriétés optiques, par exemple l'émissivité d'HA et dépôt d'HA peut varier de 10<sup>4</sup> 1/m ÷ 10<sup>5</sup> 1/m. Dans la tableau 6.7 sont présentées les données des différentes sources.

Matériau	Valeur x 10 <sup>4</sup> m <sup>-1</sup>	Source
Dépôt d'HA	1,00 ±0,25	[6.24]
Dépôt d'HA	2,01±0,16	[6.22]
Email (85% d'HA, 12% d'eau, 3% protéine et lipides)	8,02	[6.25, 6.26]
Hydroxyapatite	8,25	[6.27]
Dépôt d'HA	10	[6.28]

**Tableau 6.7** Tableau récapitulatif de coefficient d'absorption

### 6.3.2 Résultats de la modélisation du processus de traitement par laser

L'émissivité et le coefficient d'absorption sont les deux paramètres optiques du matériau le plus importants, qui déterminent l'efficacité du traitement par laser. Ils déterminent la capacité du matériau à absorber l'énergie du laser et la profondeur de pénétration de la radiation dans le matériau (Chapitre 2). Pour la modélisation de la procédure de traitement par laser il est donc nécessaire de bien connaître ces propriétés du matériau.

Les propriétés optiques d'HA et de dépôt d'HA ne sont pas bien étudiées, elles varient selon les sources bibliographiques (Tableau 6.7). Pour obtenir les résultats de l'épaisseur de la couche fondue les plus proches aux données expérimentales, nous avons fait la modélisation avec les différentes valeurs de l'émissivité et du coefficient d'absorption. Pour la modélisation nous avons pris les porosités de différents dépôt, parce que les dépôts obtenus par la projection plasma aux condition qui ont été décrite dans le Chapitre 2, ont des porosités qui varient entre 5% et 18% (Tableau 5.2 du Chapitre 5). Les dépôts ont été traités par laser avec les deux densités de puissance :  $5,9$  et  $6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$ . Le tableau 6.6 présente le plan de la modélisation.

N°	Densité de puissance	Coefficient de l'absorption	Porosité	Emissivité	Résultats
1	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	5%	50%	Fig. 6.23 a
2	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	5%	75%	
3	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	5%	100%	
4	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	10%	50%	
5	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	10%	75%	
6	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	10%	100%	
7	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	15%	50%	
8	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	15%	75%	
9	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	15%	100%	
10	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	5%	50%	
11	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	5%	75%	
12	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	5%	100%	
13	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	10%	50%	
14	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	10%	75%	
15	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	10%	100%	
16	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	15%	50%	
17	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	15%	75%	
18	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$2,1 \times 10^4 \text{ 1/m}$	15%	100%	
19-28	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$5 \times 10^4 \text{ 1/m}$	-	-	Fig.6.23 b
29-38	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$5 \times 10^4 \text{ 1/m}$	-	-	
39-48	$5,9 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$8 \times 10^4 \text{ 1/m}$	-	-	Fig.6.23 c
49-58	$6,4 \times 10^8 \text{ W/m}^2$	$8 \times 10^4 \text{ 1/m}$	-	-	

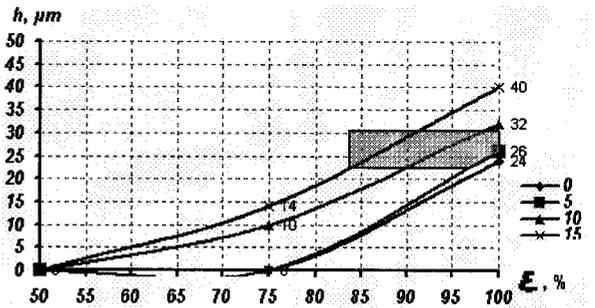
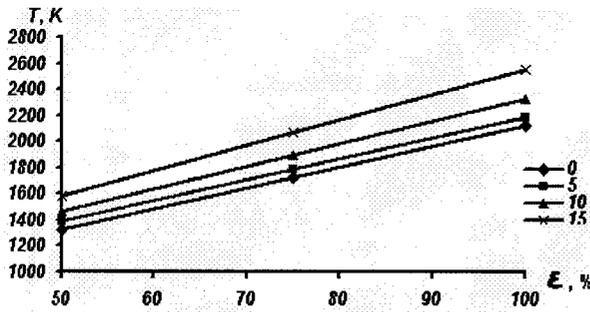
Tableau 6.8 Plan de la modélisation du traitement du dépôt par laser

Initialement, nous avons fait la modélisation avec le coefficient d'absorption  $a=8 \times 10^4$  1/m et avec les différentes émissivités et porosités de dépôt. Les résultats sont présentés dans la figure 6.23 c. On peut voir que le traitement par laser provoque le chauffage, la fusion et l'évaporation du dépôt. La température des dépôts dépasse la température d'évaporation. A la fin du traitement modelé, il reste uniquement la fine couche fondue pour la modélisation avec une émissivité  $\Delta T/T_s$   $\varepsilon=50\%$  et  $75\%$ . Dans le cas de l'émissivité de  $\varepsilon=100\%$ , presque tous le couche fondue ont été évapore. Mais selon l'analyse de la morphologie du dépôt traitée par laser, aucune trace d'évaporation de la surface du dépôt n'a été détectée. Les épaisseurs des couches fondues donnés par la modélisation ne correspondent pas aux résultats obtenus expérimentalement. Ces deux raisons, l'absence de traces d'évaporation dans l'expérience et la divergence entre les épaisseurs modelées et mesurées, nous ont fait rejeter l'hypothèse q'un le coefficient d'absorption égal à  $a=8 \times 10^4$  1/m.

La modélisation avec le coefficient d'absorption de  $a=5 \times 10^4$  1/m, malgré la présence de l'évaporation, a donné les résultats comparables avec les résultats de l'expérience à condition du traitement avec une densité de puissance de  $5,9 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup>. L'épaisseur de couche fondue est entre le 22 et 30  $\mu\text{m}$  (ce qui correspond aux résultats expérimentaux du traitement avec la densité de puissance de  $5,9 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup>) a été obtenue pour le dépôt avec une émissivité entre  $\varepsilon = 70\%$  et  $85\%$  et une porosité  $P=5-15\%$ . Mais pour les mêmes propriétés du matériau la modélisation avec une densité de puissance de  $6,4 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup> montre l'évaporation intense et les épaisseurs de couche fondue simulées ne correspondent pas aux résultats expérimentaux. Ceci ne nous permet pas d'accepter ce coefficient d'absorption.

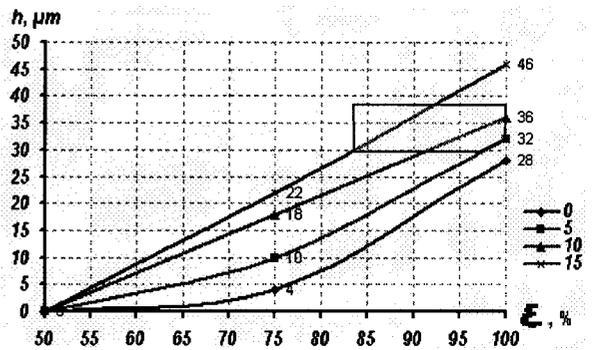
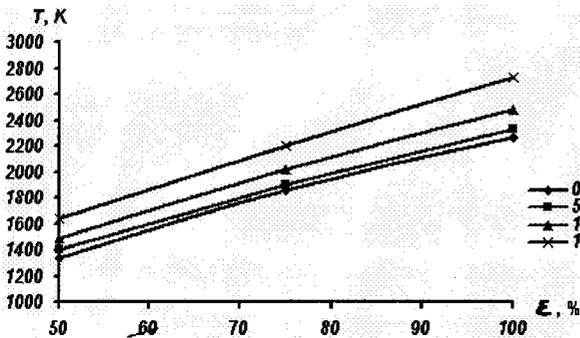
La modélisation avec le coefficient d'absorption de  $a=2,1 \times 10^4$  1/m a donné des résultats comparables à l'expérience avec les densités de puissance de  $5,9 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup> et de  $6,4 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup>. Il n'y a pas d'évaporation. Dans la modélisation avec la densité de puissance de  $6,4 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup> l'épaisseur de la couche fondue est calculée entre 30 et 39  $\mu\text{m}$  pour le dépôt avec l'émissivité entre 83% et 100% et la porosité entre 5% et 15%. Pour la modélisation avec la densité de puissance de  $5,9 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup>, une épaisseur de la couche fondue entre 22 et 30  $\mu\text{m}$  a été trouvée pour les mêmes paramètres du dépôt. L'absence d'évaporation du dépôt et la convergence avec les résultats expérimentaux nous permettent d'accepter les résultats de la modélisation du traitement laser du dépôt avec une porosité entre 5 et 15%, une l'émissivité de 85-100% et un coefficient d'absorption de  $2,1 \times 10^4$  1/m.

Les zones de convergence des résultats des expériences et des modélisations sont encadrées sur les figures 6.23 a.



La modélisation de la relation entre la température de dépôt à la fin d'impulsion  $\tau=7,4 \times 10^{-4} s$  et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=5,9 \times 10^8 W/m^2$ , le coefficient d'absorption  $\alpha=2,1 \times 10^4 1/m$ .

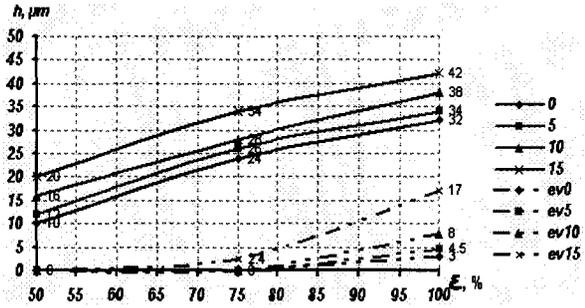
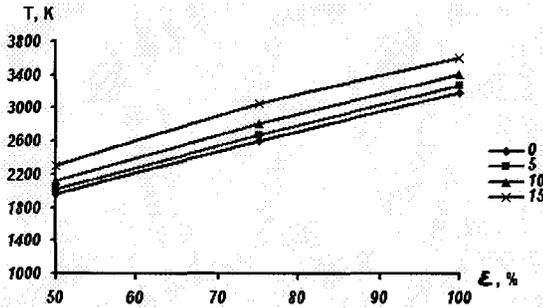
La modélisation de la relation entre la profondeur de couche fondue pendant le traitement par laser et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=5,9 \times 10^8 W/m^2$ , le coefficient d'absorption  $\alpha=2,1 \times 10^4 1/m$ .



La modélisation de la relation entre la température de dépôt à la fin d'impulsion  $\tau=7,4 \times 10^{-4} s$  et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=6,4 \times 10^8 W/m^2$ , le coefficient d'absorption  $\alpha=2,1 \times 10^4 1/m$ .

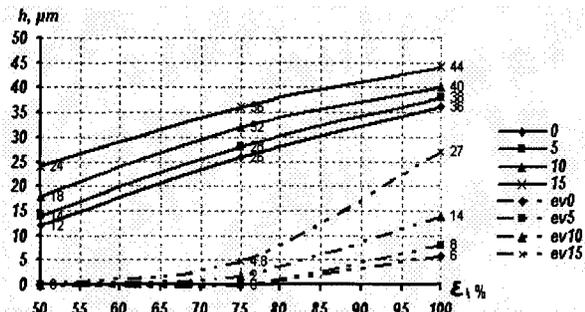
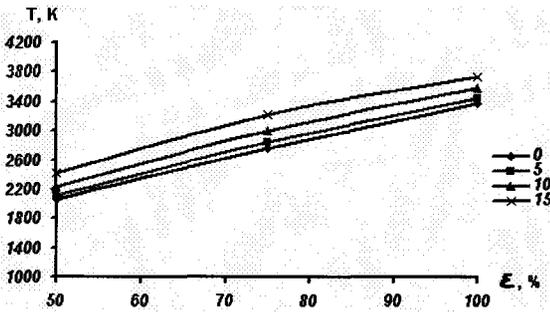
La modélisation de la relation entre la profondeur de couche fondue pendant le traitement par laser et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=6,4 \times 10^8 W/m^2$ , le coefficient d'absorption  $\alpha=2,1 \times 10^4 1/m$ .

Fig. 6.23a



La modélisation de la relation entre la température de dépôt à la fin d'impulsion  $\tau=7,4 \times 10^{-4}$  s et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=5,9 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup>, le coefficient d'absorption  $\alpha=5 \times 10^4$  1/m.

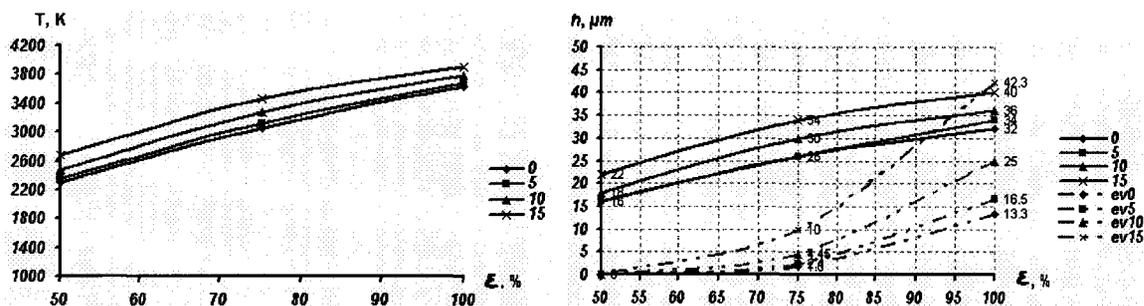
La modélisation de la relation entre la profondeur de couche fondue pendant le traitement par laser et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=5,9 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup>, le coefficient d'absorption  $\alpha=5 \times 10^4$  1/m.



La modélisation de la relation entre la température de dépôt à la fin d'impulsion  $\tau=7,4 \times 10^{-4}$  s et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=6,4 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup>, le coefficient d'absorption  $\alpha=5 \times 10^4$  1/m.

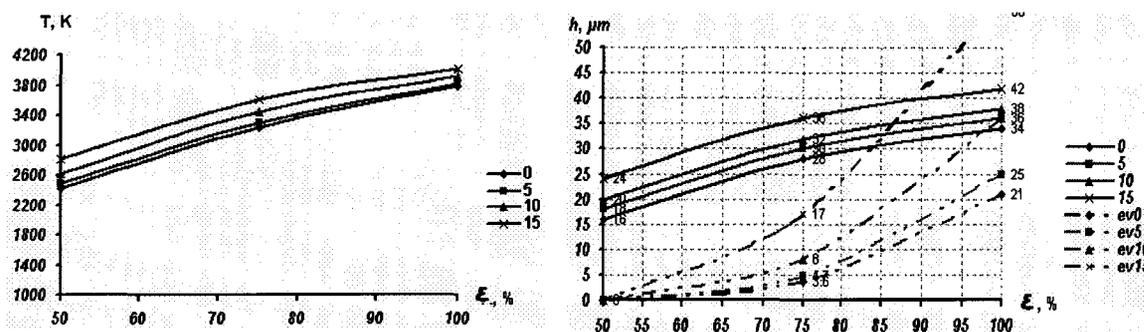
La modélisation de la relation entre la profondeur de couche fondue pendant le traitement par laser et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=6,4 \times 10^8$  W/m<sup>2</sup>, émissivité  $\epsilon=5 \times 10^4$  1/m.

Fig. 6.23b.



La modélisation de la relation entre la température de dépôt à la fin d'impulsion  $\tau=7,4 \times 10^{-4} s$  et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=5,9 \times 10^8 W/m^2$ , le coefficient d'absorption  $\alpha=8 \times 10^4 1/m$

La modélisation de la relation entre la profondeur de couche fondue pendant le traitement par laser et l'émissivité et le porosité de dépôt: densité de puissance  $P=5,9 \times 10^8 W/m^2$ , le coefficient d'absorption  $\alpha=8 \times 10^4 1/m$ .



La modélisation de la relation entre la température de dépôt à la fin d'impulsion  $\tau=7,4 \times 10^{-4} s$  et l'émissivité et la porosité de dépôt: densité de puissance  $P=6,4 \times 10^8 W/m^2$ , le coefficient d'absorption  $\alpha=8 \times 10^4 1/m$ .

La modélisation de la relation entre la profondeur de couche fondue pendant le traitement par laser et l'émissivité et le porosité de dépôt: densité de puissance  $P=6,4 \times 10^8 W/m^2$ , émissivité  $\epsilon=8 \times 10^4 1/m$ .

Fig. 6.23c.

## 6.4 RESUME ET CONCLUSIONS PRINCIPALES

La comparaison de résultats des modélisations avec ceux des expériences montre une importante divergence dans la composition des phases cristallines. Cette divergence peut être un effet de la surfusion qui provoque l'abaissement de la température de la solidification dans les conditions de la projection plasma. Dans notre cas, la diminution relative de la température de solidification a été estimée d'être comprise entre  $\Delta T/T_s=0,12$  et  $0,14$ . Les valeurs de cette diminution, obtenues pour les différents paramètres de projection se ressemblent. Ceci justifie l'hypothèse de l'effet de la surfusion sur la contenu de phases cristallines.

La comparaison des résultats de la modélisation de la porosité des dépôts projetés avec une puissance élevée montre une convergence raisonnable avec les résultats des expériences. Cependant, le code ne permet pas faire de la modélisation des dépôts projetés avec une faible puissance. Afin d'en tenir compte, il faudrait y considérer les effets de l'écrasement des particules chauffées et fondues faiblement sur la substrat ou de dépôt, c'est-à-dire de la fragilité de matériaux sous un choc mécanique.

Lors de la modélisation du traitement de dépôt par laser nous avons bien déterminé la zone de la convergence des résultats de la modélisation avec les résultats obtenus expérimentalement pour le coefficient d'absorption  $\alpha=2,1 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$  et  $\epsilon=83-100\%$ . Pour obtenir les résultats plus précis de la modélisation on aurait besoin d'une bonne connaissance des propriétés optiques de HA, surtout en forme d'un dépôt. Il faudrait bien étudier comment les différentes propriétés du dépôt, c'est-à-dire :

- la rugosité de la surface du dépôt;
- la proportion des phases d'HA;
- la décomposition et la formation d'une phase amorphe;
- la porosité;

influencent le coefficient d'absorption et l'émissivité du dépôt.

---

**Bibliography**

---

- 6.1 S.J.YANKEE, B.J.PLETKA Effect of plasma spray processing variations on particle melting and splat spreading of hydroxyapatite and alumina *Journal of Thermal Spray Technology* 2 (3)(1993) 271-81
- 6.2 Y.C. TSUI, C. DOYLE, T.W. CLYNE. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates. Part 1 : Mechanical properties and residual stress levels, *Biomaterials* 19 (1998) 2015-29
- 6.3 P.V. RIBOUD, Composition et stabilité des phases a structure d'apatite dans le système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-oxyde de fer-H<sub>2</sub>O a haute température *Ann. Chim.* 8 (1973) 381-390
- 6.4 O. GUILLOT-NOEL, R. GOMEZ-SAN ROMAN, J. PERRIÈRE. Growth of apatite films by laser ablation : Reduction of the droplet areal density, *J. Appl. Phys.* 80 (3) (1996) 1803-8
- 6.5 G.V. SAMSONOV, *Physico-Chemical Properties of Oxides*, Metallurgija, Moskva, 1978 (en Russe)
- 6.6 S.BEST, W.BONFIELD. Processing behaviour of hydroxyapatite powders with contrasting morphology *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 5 (1994) 516-521
- 6.7 R. HALOUANI, D. BERNACHE-ASSOLANT, E. CHAMPION, A.ABABOU. Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 5 (1994) 563-68
- 6.8 T. KIJIMA, T. MASAYUKI. Preparation and thermal properties of dense polycrystalline oxyhydroxyapatite, *Journal of the American Ceramic Society*, 62 (9-10) (1979) 445-60
- 6.9 V. SERGO, O. SBAIZERO AND D.R. CLARKE Mechanical and chemical consequences of the residual stresses in plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Biomaterials* 18 (1997) 477-82
- 6.10 X.B. ZHENG AND C.X. DING. Characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> composite coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 9(4) (2000) 520-25
- 6.11 S MARUNO, K. HAYASHI, Y. SUMI, Y.F. WANG AND H. IWATA « CRC Handbook of bioactive ceramics» Vol. II edited by T.Yamamuro, L.L. Hench and J.Wilson (CRC Press, Boca Raton, 1991) p. 187-193

- 
- 6.12 E.P. EGAN JR., Z.T. WAKEFIELD, L. KELLY. High-Temperature heat content of Hydroxyapatite, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1951) 5581-2
- 6.13 L. PAWLOWSKI, *Surf. J.* 11 (3) (1980) 8-16
- 6.14 V.V. KUDINOV, *Plasma Coatings*, Nauka, Moscow, Russia 1977 (en Russe).
- 6.15 H.LI, B.S.NG, K.A.KHOR, P.CHEANG, T.W.CLYNE, Raman spectroscopy determination of phases within thermal sprayed hydroxyapatite splats and subsequent in vitro dissolution examination. article in press dans *Acta Materialia*, disponible sur le site internet ScienceDirect
- 6.16 C. SANTOS, A. PAZO, F. GUITIAN, Water vapour pressure influence on CaO-P2O5 system phase diagram. *Materials in Clinical Applications* (1995) 11-18
- 6.17 W.KURZ, D.J.FISHER, *Fundamental of solidification*, 4th edition, Trans Tech Publ., Zurich, Switzerland, 1998
- 6.18 W.KINGERY, H.K.BOWEN, D.R.UHLMANN. *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, 1976
- 6.19 K.A.GROSS, C.C.BERNDT. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production. *J. Biomed Mater Res*, 39 (1998) 580-7.
- 6.20 H.NISIKAWA. Thermal behaviour of hydroxyapatite in structural and spectrophotometric characteristics., *Materials Letters* 50 (2001) 364-70
- 6.21 C.-J. LIAO, F.-H. LIN, K.-S.CHEN, J.-S. SUN Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. *Biomaterials* 20 (1999) 1807-1813
- 6.22 A.C. BENTO, D.P. ALMOND, S.R. BROWN, I.G. TURNER. Thermal and optical characterization of the calcium phosphate biomaterial hydroxyapatite, *J. Appl.Phys.*, 79 (9) (1996) -6848-6851
- 6.23 S. DYSHLOVENKO, B. PATEYRON, L. PAWLOWSKI AND D. MURANO, Numerical simulation of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet. *Surf. Coat. Technol.* 179 (2004) 110-117.
- 6.24 A.C. BENTO, D.P. ALMOND, The accuracy of thermal wave interferometry for the evaluation of Thermophysical properties of plasma-sprayed coatings. *Meas. Sci. Technol.* 6 (1995) 1022-27
- 6.25 D. FRIED, M. ZUERLEIN, J.D.B. FEATHERSTONE, W. SEKA, C. DUHN, S.M. MCCORMACK. IR laser ablation of dental enamel: mechanistic dependence on the primary absorber. *Applied Surface Science* 127-129 (1998) 832-56.

---

6.26 M. ZUERLEIN, D.FRIED, W. SEKA, J.D.B. FEATHERSTONE, Modeling thermal emission in dental enamel induced by 9-11  $\mu\text{m}$  laser light, Applied Surface Science 127-129 (1998) 863-68

6.27 A.VILA VERDE, M.M.D. RAMOS, R.M.RIBEIRO, M.STONEHAM, Mesoscopic modelling of enamel interaction with mid-infrared sub-ablative laser pulses. Thin Solid Films 453-454 (2004) 89-93

6.28 M.COUROUBLE, E.LAMBLIN, L.PAWLOWSKI, Modeling of High Power Laser Interaction With The APS Deposited Hydroxyapatite Coatings. 10<sup>th</sup> CIMTEC 2002, july 14-18 (2002) Florence, Italy

## CONCLUSION

Dans cette thèse nous avons réalisé la simulation numérique des procédés de projection de dépôt d'HA par plasma et de traitement de dépôt d'HA par laser. La modélisation est une première étape pour atteindre une possibilité de contrôle de ce procédé en temps réel (*on-line*). D'autre part, la modélisation numérique réalisée dans cette thèse peut aider à réaliser l'optimisation des procédés de projection par plasma et traitement par laser au niveau industriel. Elle peut être appliquée dans l'industrie de la production des revêtements avec des propriétés désirées, c'est-à-dire, la contenu de phases cristallines et leur type ainsi que celui de phase amorphe ou encore de porosité contrôlée du dépôt. Dans le procédé de traitement par laser, ces propriétés incluent aussi la composition des phases dans la couche fondue par laser et l'épaisseur des dépôts.

La thèse se focalise sur la modélisation de la température et de la vitesse des particules dans le procédé de la projection assurée par la simulation de la croissance de dépôt et du traitement du dépôt par laser. Les résultats de la modélisation sont validés par les propriétés des dépôts obtenus expérimentalement, telles que la porosité, contenu de phase amorphe et de phase cristallines.

La comparaison des résultats de la modélisation avec les caractéristiques expérimentales des poudres projetés dans l'eau montre une divergence importante entre la composition des phases obtenues par le modèle et expérimentalement. Nous croyons que la cause de cette divergence est l'effet de la *surfusion*. La présence de cet effet a pu être identifiée dans l'étude des structures des particules projetées dans l'eau. L'*undercooling* provoque l'abaissement de la température relative de la solidification entre  $\Delta T/T_f = 0.12$  et  $0.14$  par rapport à la température de la solidification du diagramme des phases de système CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à haute température. En plus, la température de la recristallisation dans l'état solide selon la réaction suivante



peut également être différente de la température donnée par le diagramme des phases. L'étude présente prouve la nécessité de définir le diagramme de la transformation des phases dans le système de CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pendant le chauffage et la solidification (T-T-T diagramme - Temps-Température-Transformation). D'autant plus que le procédé se caractérise par le temps très bref entre l'injection de particule à température ambiante et les points de sa trajectoire où sa fusion ou son évaporation sont atteintes (moins d'une milliseconde). En plus, l'évaporation sélective peut engendrer la modification de la composition chimique du matériau. Tout ça rend difficile et parfois impossible l'utilisation des diagrammes de phases qui sont faits dans les conditions d'équilibre thermique.

---

La comparaison des résultats de la modélisation de la porosité de dépôt projetés à haute puissance de 24 kW montre une bonne convergence avec les résultats obtenus expérimentalement. Cependant le code ne peut pas faire la modélisation des dépôts projetés avec une puissance faible de 11 kW. Pour la modélisation dans cette condition, il faudrait ajouté l'effet de l'écrasement des particules chauffées et fondues faiblement, sur la surface du substrat ou du dépôt.

Lors de la modélisation du traitement de dépôt par laser nous avons bien déterminé la zone de la convergence des résultats de la modélisation avec les résultats obtenus expérimentalement. Pour obtenir les résultats plus précis, la modélisation demanderait une bonne connaissance des propriétés optique de HA, surtout forme de dépôt. Il faudrait bien étudier l'influence des différentes propriétés du dépôt:

- la rugosité de la surface du dépôt;
- la proportion des phases d'HA;
- la décomposition et la formation d'une phase amorphe;
- la porosité

sur le coefficient d'absorption et l'émissivité du dépôt.

Il faudrait également étudier la dépendance des propriétés optiques du dépôt de la longueur d'onde de la radiation laser. L'information disponible actuellement n'est pas suffisante pour obtenir les résultats précis.

**ANNEXE 1**

S. Dyshlovenko, B. Pateyron, L. Pawlowski and D. Murano

*Numerical simulation of hydroxyapatite powder  
behaviour in plasma jet.*

Surface and Coating Technology  
179 (2004) 110-117.





# Numerical simulation of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet

S. Dyshlovenko<sup>a</sup>, B. Pateyron<sup>b</sup>, L. Pawlowski<sup>a,\*</sup>, D. Murano<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide, UMR CNRS 8012, ENSCL, USTL, BP 108, Villeneuve d'Ascq F-59652, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface, Université de Limoges, 123, av. A. Thomas, Limoges 87060, France

<sup>c</sup>Terolab Services SNMC, BP 3, Villeneuve-le-Roi F-94290, France

Received 26 March 2003; accepted in revised form 23 May 2003

## Abstract

The paper deals with numerical simulation of hydroxyapatite (HA) coating deposition by plasma spraying. The velocity and temperature fields of Ar+N<sub>2</sub> plasma generated by a commercial plasma torch of given power at atmospheric pressure are calculated in three-dimensional with the use of GENMIX numerical code. The HA powder particles granulometry and internal morphology were characterized with the use of laser sizer and scanning electron microscope, respectively. The image analysis enabled to determine the internal porosity of powder particles manufactured by the spray-drying method. The physical and thermophysical data of HA as a function of temperature were collected from literature sources. The HA particles injection velocity into the plasma jet was calculated analytically. The trajectories and temperatures fields inside these particles were calculated numerically using Plasma 2000 code. These fields determined at experimental spray distance, were used to predict the crystal phases composition of the sprayed coating.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Plasma spraying of hydroxyapatite; Numerical modeling; Coatings phase composition; Porous powder particles processing

## 1. Introduction

The availability of sophisticated numerical codes makes it possible to simulate complicated coating manufacturing processes, including high temperature plasma techniques. An example of such a process is plasma spraying of HA powder on hip prosthesis. As the coatings enter in a contact with a human body, the control of their quality has to be particularly severe. One of the coating properties that must be controlled and, on the other hand, is difficult to determine experimentally, is crystal phase composition. X-ray diffraction can easily determine the crystalline HA and its decomposition phases, such as Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (TP) or α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (α-TCP) [1]. Amorphous calcium phosphate is known to be present in deposits but is difficult to quantify. The method that may be use for this quantification is Raman microscopy [2,3]. However, the numerical simulation can help in determination of phase content. The calculations allow the determination of temperature fields

inside powder particles during their flight in the plasma jet. At their impact with a substrate (or previously deposited coating) rapid solidification and cooling take place. Cooling rates of 10<sup>6</sup> K/s and more were observed experimentally [4]. Such solidification freezes liquid that transforms into an amorphous solid. High temperature phases are similarly frozen instead of being transformed to equilibrium ones. The phase diagram predicts a phase transformation of HA at approximately 1823 K to α-TCP + TP and a melting at the temperature of T<sub>m</sub> = 1843 K.<sup>1</sup> Consequently, one may assume that the total volume of any powder particle before impact would transform after solidification and cooling into the volumes of:

- α-TCP and TP, in those parts of a particle where the temperature is in the range between 1823 and 1843 K;<sup>2</sup>

<sup>1</sup> This is the liquidus temperature of a mixture of α-TCP and TP with the chemical composition of HA and it is assumed to be a melting point of HA.

<sup>2</sup> Solid state decomposition of HA starts already at approximately 1400 K.

\*Corresponding author. Tel./fax: +33-3-20-33-61-65.

E-mail address: [lech.pawlowski@ensc-lille.fr](mailto:lech.pawlowski@ensc-lille.fr) (L. Pawlowski).

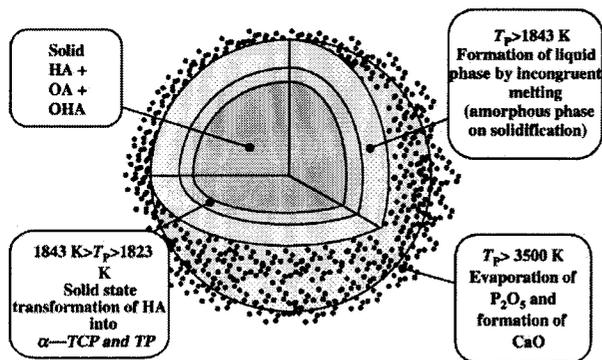


Fig. 1. Temperatures fields inside powder particle before impact and their transformations into crystal phases after rapid solidification and cooling. Oxyhydroxyapatite (OHA) and oxyapatite (OA) are the products of the solid-state decomposition of HA (dehydration).

- amorphous calcium phosphate, in those parts of a particle where the temperature exceeds  $T_m$ .

Fig. 1 shows a sketch visualising these transformations. The present study focuses on modelling of temperature fields inside the particles at the spraying distance where above transformations take place.

## 2. Experimental spray conditions

The torch used to spray was a F4 model manufactured by Sulzer Metco (Wohlen, Switzerland). The processing parameters, optimised by Terolab Services (Villeneuve Le Roi, France), are shown in Table 1. These parameters were simulated numerically. The HA powder was manufactured by Tomita (Japan) using spray-drying method. The sizes of the particles were determined experimentally as described elsewhere [1]. The distributions of diameters and volume of the particles is shown in Fig.

Table 1

Selected plasma spray and powder injection parameters<sup>a</sup>

Plasma spraying	
Plasma gas composition, vol.%	Ar + 37.5 N <sub>2</sub>
Anode-nozzle diameter, mm	6
Spray distance, mm	80
Powder injection	
Carrier gas composition	Ar
Carrier gas flow rate, NI/min	3.25
Injection angle, °	90
Injection distance from nozzle, mm	5
Length of hose from powder feeder to injector, m	5
Internal diameter of hose, mm	3
Length of injector, mm	3.5
Injector internal diameter, mm	1.8

<sup>a</sup> Other parameters were known at modeling but remain proprietary of Terolab Services and are not disclosed.

2. This figure also shows the results of calculation of the injection velocities of particles with different diameters. These velocities were found for the dimensions of the powder feeder hose presented in Table 1, following a model described elsewhere [5]. The internal morphology of powder is shown in Fig. 3. Image analysis, carried out for particles in this figure, yielded an estimated porosity of  $P = 12\%$ .

## 3. Simulation of temperature and velocity of plasma jet

The plasma gas properties such as velocity and temperature were determined with the software Jets and Poudres [6] developed on the basis of GENMIX computer code [7]. The latter was improved in such a way that the properties of gases are closely related to the local temperature and local composition. Thermodynam-

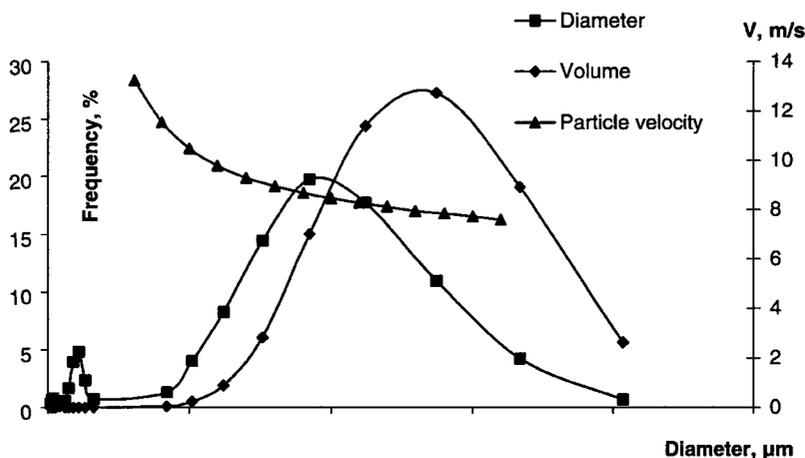


Fig. 2. Distributions of HA powder particles sizes (diameters and volumes) as well as their injections velocities in function of the powder diameter.

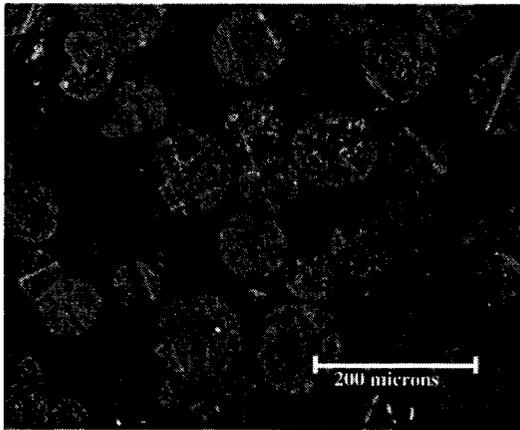


Fig. 3. SEM (secondary electrons) of cross section of HA powder particles.

ic and transport properties of the gases are obtained from the T&TWinner database [8]. The GENMIX code uses Patankar–Spalding method [9,10]. The GENMIX code handles two-dimensional parabolic flows, free of recirculations that are characterized by high Reynolds (Re) and Peclet (Pe) numbers. The plasma jet can be simulated by such a parabolic flow. The inputs to GENMIX data are:

- Flow rate and nature of plasma gas.
- Nature of gas atmosphere surrounding the jet.
- Electric current intensity.
- Electric power.
- Efficiency of electrical energy transfers plasma gas.

The code calculates initially the specific enthalpy from the ratio of efficient power to the mass flow rate, from which the plasma gas temperature is obtained. From this temperature the specific volume of the gas and its mean velocity are determined. A uniform radial profile of temperature and velocity (corrected by the kinetic energy) is assumed at the exit of the nozzle. The

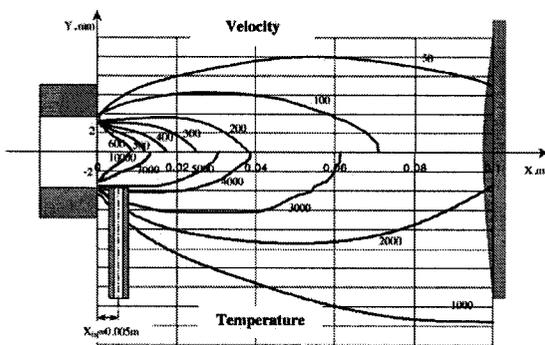


Fig. 4. Calculated profiles of temperatures and velocities of plasma jet used for spraying of HA powder.

Table 2  
Thermophysical constants of HA

Constant	Value	Ref.
Heat of melting, kJ/mol	15.5	[11,12]
Melting point <sup>a</sup> , K	1843	[13]
Heat of evaporation <sup>b</sup> , kJ/mol	458.24	[14]
Boiling point <sup>c</sup> , K	3500	[15]
Molecular mass, kg	$1.668 \times 10^{-24}$	[15]
Density, kg/m <sup>3</sup>	3156	[16–18]
Thermal expansion coefficient <sup>d</sup> , 1/K	$13.3 \times 10^{-6}$	[19–21]

<sup>a</sup> Strictly speaking, HA does not have a melting ‘point’ but decomposes on reaching 1843 K (incongruent melting).

<sup>b</sup> The value was calculated as a weighted sum of evaporation heats of CaO, H<sub>2</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

<sup>c</sup> Again, this is not a boiling ‘point’ of HA since HA does not exist anymore in this temperature. In fact this is an evaporation loss of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from the liquid phase consisting initially of α-TCP and TP following the reactions: Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> → Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaO and Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> → 3CaO + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ↑.

<sup>d</sup> Mean value from three references.

mixing and cooling by atmospheric gas will be used to find the final profiles of temperature and velocity. These profiles, calculated for the present experimental conditions, are shown in Fig. 4

#### 4. Thermophysical data of HA

Some thermophysical constants of HA are collected in Table 2. The density of the HA particles, ρ<sub>p</sub> depends on temperature, *T* and on porosity, *P*, according to:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + 3\alpha(T - T_0)} \tag{1}$$

$$\rho_p = \rho(1 - P) \tag{2}$$

where ρ<sub>0</sub> is the theoretical density of dense material at

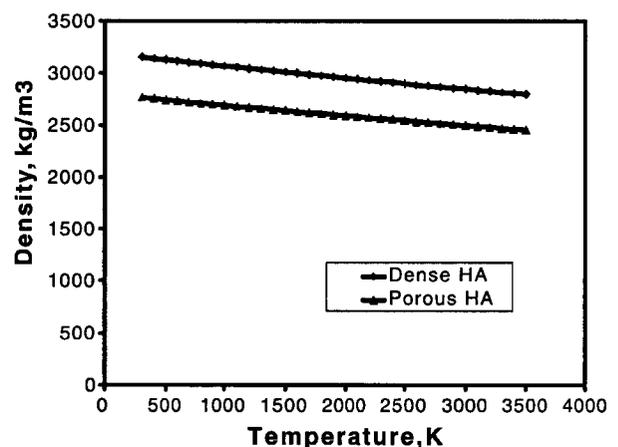


Fig. 5. Specific mass of dense and porous HA vs. temperature.

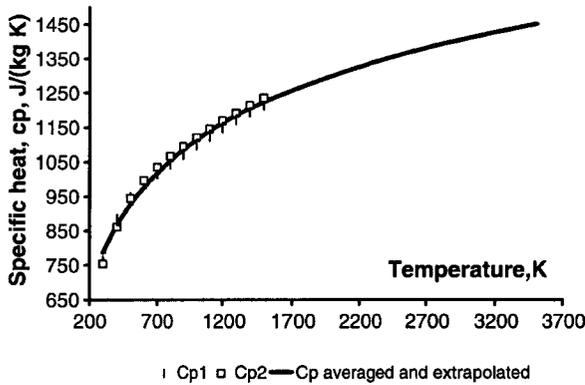


Fig. 6. Specific heat of HA vs. temperature,  $c_{p1}$  (after [22]) and  $c_{p2}$  (after [23]), averaged and extrapolated following a regression equation  $c_p = 269.55 \ln(T) - 748.22$  with a regression coefficient  $R^2 = 0.99$ .

$T_0 = 300$  K and  $\alpha$  is the thermal expansion coefficient. The density of porous particles is shown in Fig. 5. Specific heat,  $c_p$ , depends only on temperature and the pertinent data were found in the literature [22,23] are presented in Fig. 6. The thermal conductivity of dense material,  $\lambda$ , was calculated from a well-known formula:

$$\lambda = \rho_p a_p c_p \quad (3)$$

where  $c_p$  and  $\rho_p$  data are defined as above. The data of the thermal diffusivity,  $a$ , were taken from Kijima and Tsutsumi [18] and corrected for theoretical density. Then, the thermal conductivity of a material with a porosity of  $P = 12\%$  (see Fig. 3) was calculated. Thermal conductivity in solid and in liquid phase was supposed to depend on porosity in a way described by the Maxwell equation:

$$\lambda_p = \frac{\lambda(1-P)}{1+0.5P} \quad (4)$$

where  $\lambda$  is the parameter related to the fully dense material. The conductivity is calculated up to melting point and the values above that temperature are extrapolated. The final curve of the thermal conductivity as a function of temperature is shown in Fig. 7.

### 5. Heat and momentum transfer from plasma to particle

The model incorporated in Plasma 2000 code allows the calculation of the trajectories and temperatures of the particles during flight in the plasma under the assumption that they are non-interacting spheres (ballistic model). The drag force and force of gravity was considered for the movement of particles [24]. The drag coefficients depend on Reynolds number (Re) number as follows:

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad Re < 0.2$$

$$C_D = \frac{24}{Re}(1 + 0.187) \quad 0.2 < Re < 2$$

$$C_D = \frac{24}{Re}(1 + 0.11Re^{0.81}) \quad 2 < Re < 21$$

$$C_D = \frac{24}{Re}(1 + 0.189Re^{0.62}) \quad 21 < Re < 500 \quad (5)$$

The particle temperatures were calculated under the assumption of convective heat transfer from plasma to particles described by the Nusselt number (Nu). This number depends on the Reynolds number (Re) and the Prandtl number (Pr) in the following way:

$$Nu = 2 + 0.6Re^{0.5}Pr^{0.33} \quad Re < 2$$

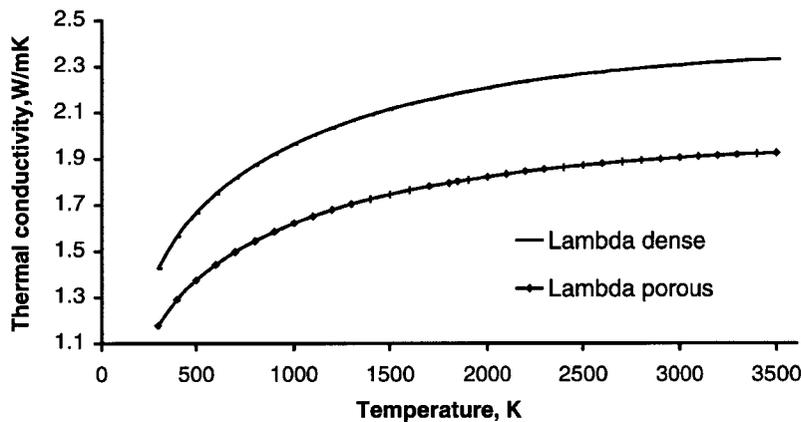


Fig. 7. Thermal conductivity of dense and porous HA vs. temperature.

$$\text{Nu} = 1.05\text{Re}^{0.5}\text{Pr}^{0.33} \quad 2 < \text{Re} < 500 \quad (6)$$

The radiation from (or to) the plasma to the particles was neglected. The temperature inside the particles was calculated using the heat conduction equation with the coefficients depending on temperature. The equation is associated with boundary conditions corresponding to the following situations that may occur during flight [24]:

- Solid particle.
- Solid core of particle with liquid outer part.
- Solid core of particle, liquid intermediate shell, vapour outside.
- Solid core of particle, liquid intermediate shell, solid outside.
- Liquid core of particle, solid outer part.

Each boundary is described by an appropriate equation. The initial condition is that the temperature of the particle is  $T_p(r,0) = 300$  K and the symmetry condition, in centre of the particle it has the following form:

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial r} = 0 \quad (7)$$

## 6. Numerical code description

The trajectories of powder particles are calculated by the Plasma 2000 code by integration of ordinary differential equation using Runge–Kutta method. The particle trajectory was divided into elementary parts in which no variation of particle temperatures takes place. For each of these parts the equation of heat conduction was solved numerically (assuming constant gas and particles properties) using appropriate boundary conditions by a finite difference in method [25]. Initial calculations were made with different time steps and number of nodes inside the particle. Stable results were obtained for a time step shorter than  $\Delta t = 10^{-8}$  s and for a number of nodes equal to at least  $n = 150$  for each phase (solid, liquid). The results of particles trajectory calculation with the code Plasma 2000 were compared with those of the Jets and Poudres code [6] under the same plasma jet and powder particles data conditions. The latter uses different values for  $C_D$  and the results of trajectory calculations diverged initially (Fig. 8). After introduction into the code Jets and Poudres of the drag coefficients given by the Eq. (5), the trajectories calculated using the two codes become comparable.

## 7. Results of calculation

Simulations of the plasma spraying process of HA powder were carried out under the experimental conditions shown in Table 1. The powder particles diameters

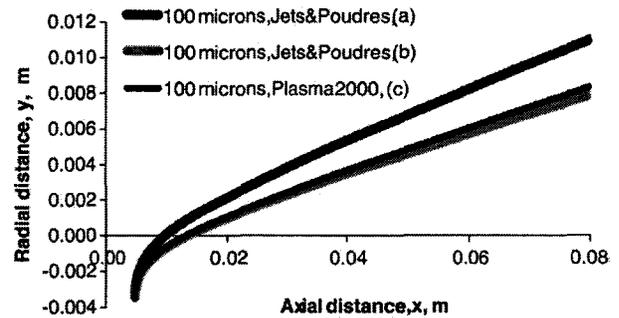


Fig. 8. Trajectory of a 100  $\mu\text{m}$  diameter HA particle calculated: (a) with the code Jets and Poudres with initial values of  $C_D$ ; (b) with this code and the values of  $C_D$  given by Eq. (5); and (c) with the code Plasma 2000

are in the range from 30 to 160  $\mu\text{m}$ . The results of particles dynamics show that the maximal velocity of approximately 150 m/s is reached by a particle with a diameter of  $d_p = 30$   $\mu\text{m}$  (Fig. 9). The surface temperature of a particle of this size is close to the boiling point at spray distances greater than  $x = 30$  mm (Fig. 10). The calculation were stopped when the particles reached the experimental spray distance of  $x = 80$  mm. Then, the volumes inside the particles having temperatures in the ranges:  $T_p < 1823$  K,  $1823 < T_p < 1843$  K and  $T_p > 1843$  K were calculated. These volumes are attributed, following to the HA phase diagram, to crystalline HA,  $\alpha$ -TCP+TP and liquid calcium phosphate of a chemical composition of HA. It was supposed that the phase content of solid material under rapid solidification condition remains unchanged and that liquid calcium phosphate transforms into amorphous phase as shown in Fig. 1. The results of the calculation are shown in Fig. 11. This figure shows the phase composition of HA powder particles of different diameters processed under simulated experimental conditions. Finally, knowing the initial size distribution of powder, the volume fraction of the phases in the total powder volume being deposited on the substrate was calculated. This, in turn, allows to predict the crystal phases composition in the coating. The results of these calculations show that, under the present experimental conditions, the fraction of crystalline HA is approximately 85 vol.% and the fraction of amorphous phase is approximately 13 vol.%. The content of HA decomposition phases ( $\alpha$ -TCP+TP) is slightly lower than 2% (Table 3).

## 8. Discussion

Porous HA powders, manufactured by the spray-drying method, are frequently used in industrial practice. The powder particles, during their flight in the plasma jet, sinter only weakly in solid state but sinter rapidly in the liquid state [25]. The particles' dynamics and

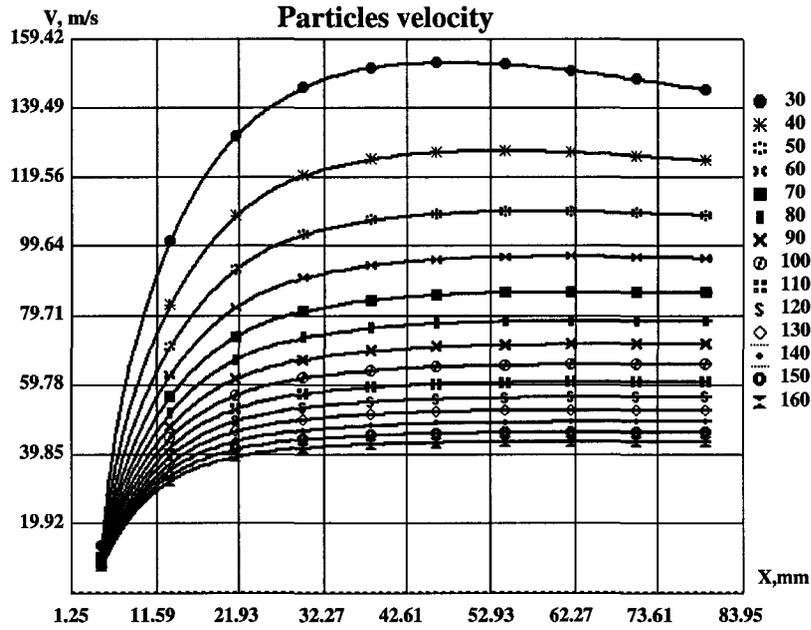


Fig. 9. Simulated velocities of HA powder particles.

their trajectories are hardly affected by the porous nature of the powders. Inversely, heating of porous material is less intensive. The theoretical description of heating includes a modification of the thermal conductivity as shown in the Eq. (4). The numerical simulations serve to predict the temperature fields inside the porous particles. These fields, found in powder particles at the distance equal to the experimental spray distance, make

it possible to calculate the volume of each phase (solid HA phase, solid decomposition phase, liquid phase, vapour phase) inside every particle. Knowing the powder size distribution, it is consequently possible to predict the crystal phases composition in the sprayed coating. The predicted phase composition can be verified by X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA) studies of sprayed deposits. In fact, the

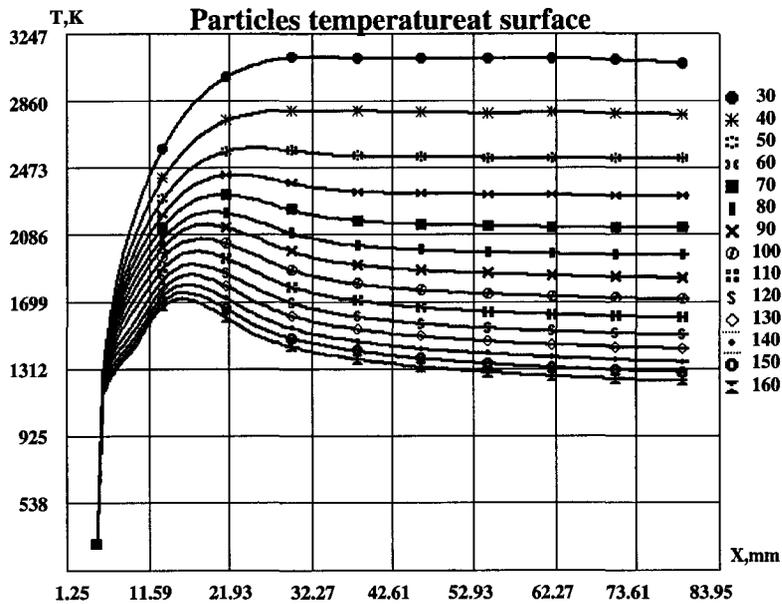


Fig. 10. Simulated surface temperatures of HA powder particles.

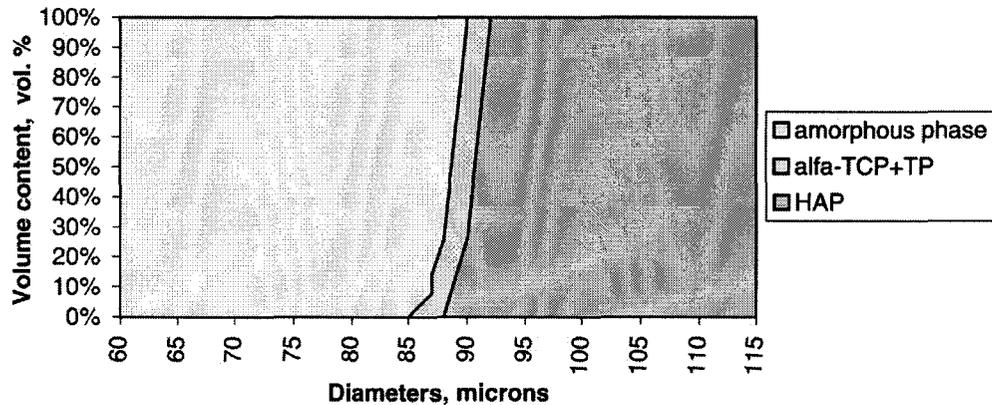


Fig. 11. Volume content of crystal phases in processed powder at spraying distance vs. HA powder particles diameters.

DTA results published elsewhere [1,26], indicate the presence of a small quantity of the HA decomposition phases  $\alpha$ -TCP and TP. These phases are hardly visible by X-ray diffraction, which means that their content is lower than 5 vol.%. The XRD allows to discover crystalline HA in sprayed coatings, but do not allow to quantify the amorphous phase content. This may become possible using Raman microscopy. The recent results obtained in our laboratory show, in fact, a strong influence of amorphous phase content on a width of the peak at  $960\text{ cm}^{-1}$  in the sprayed coating Raman spectrum [27]. Further studies will hopefully make it possible to quantify the amorphous calcium phosphate fraction in these deposits. However, it is foreseen to validate obtained results of particle velocities and temperatures with the available sensors such as DPV-2000 or similar.

## 9. Conclusions

A numerical simulation of the industrial process of HA powder spraying was carried out. The numerical code Jets and Poudres allows the simulation of two-dimensional axisymmetric fields of velocities and temperatures of the plasma jet generated by a torch of given geometry, gas flow rates and depending on the electrical power. These are prerequisite conditions to simulate the dynamics and trajectories as well as the temperatures of HA powder particles of known thermophysical properties. The simulation was carried out with a Plasma 2000 numerical code. The validation of obtained results shows a fair agreement between experimentally determined

content of  $\alpha$ -TCP and TP phases and numerical predictions. Furthermore, experimental studies should be carried out to determine quantitatively the amorphous phase content. However, experimental verification of HA powders velocities and surface temperatures can be carried out with optical sensors such as DPV-2000. Finally, the numerical simulation of sprayed coating growth would refine the prediction of phase content and would hence allow the prediction of coating porosity.

## Acknowledgments

The study of Miss S. Dyshlovenko was financed by Egide within the frame of French-Russian universities exchange. Prof. I. Smurov from ENISE in St. Etienne and M.N. Maubec from the French Embassy in Moscow helped in obtaining financial support. Mr V. Hurevich of University of Aachen helped to overcome the initial problems with Plasma 2000 numerical code. Finally, the assistance of Mr G. Courtrand of University Lille1 to determine the porosity of HA powder is kindly acknowledged.

## References

- [1] V. Deram, C. Minichiello, R.-N. Vannier, A. Le Maguer, L. Pawlowski, D. Murano, Surf. Coat. Technol. 166 (2003) 153–159.
- [2] K.A. Gross, M.R. Phillips, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 9 (1998) 797–801.
- [3] R. Cusco, F. Guitian, S. De Aza, L. Artus, J. Europ. Ceram. Soc. 18 (1998) 1301–1305.
- [4] C. Moreau, P. Cielo, M. Lamontagne, S. Dallaire, J.C. Krapez, M. Vardelle, Surf. Coat. Technol. 46 (1991) 173–187.
- [5] L. Pawlowski, Surf. J. 11 (3) (1980) 8–16.
- [6] J.S.H. Wang. Jets and Poudres can be downloaded from <http://jets.poudres.free.fr>.
- [7] J. Zhao, X. Ai, Y.H. Zhang. GENMIX can be downloaded from CHAM's web-site by clicking: <http://www.cham.co.uk/website/new/genmix/genmix.htm>.

Table 3  
Crystal phases fractions in sprayed coating in vol.%

HA	85.4
$\alpha$ -TCP + TP	1.7
Amorphous calcium phosphate	12.9

- [8] W.H. Chen, Z.H.Y. Qin, L. Wang. T&TWINner can be downloaded from <http://ttwinner.free.fr>.
- [9] S.V. Patankar, D.B. Spalding, Heat and Mass Transfer in Boundary Layers, 2nd ed, Morgan-Grampian, London, 1970.
- [10] D.B. Spalding, GENMIX: a General Computer Program for Two-dimensional Parabolic Phenomena, Pergamon Press, Oxford, 1977.
- [11] S.J. Yankee, B.J. Pletka, J. Therm. Spray Technol. 2 (3) (1993) 271–281.
- [12] Y.C. Tsui, C. Doyle, T.W. Clyne, Biomaterials 19 (1998) 2015–2029.
- [13] P.V. Riboud, Ann. Chim. 8 (1973) 381–390.
- [14] G.V. Samsonov, Physico-Chemical Properties of Oxides, Metallurgija, Moskva, 1978, (in Russian).
- [15] O. Guillot-Noel, R.G.-S. Roman, J. Perrière, J. Appl. Phys. 80 (3) (1996) 1803–1808.
- [16] S. Best, W. Bonfield, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 5 (1994) 516–521.
- [17] R. Halouani, D. Bernache-Assolant, E. Champion, A. Ababou, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 5 (1994) 563–568.
- [18] T. Kijima, M. Tsutsumi, J. Am. Ceram. Soc. 62 (9–10) (1979) 445–460.
- [19] V. Sergo, O. Sbaizero, D.R. Clarke, Biomaterials 18 (1997) 477–482.
- [20] X.B. Zheng, C.X. Ding, J. Therm. Spray Technol. 9 (4) (2000) 520–525.
- [21] S. Maruno, K. Hayashi, Y. Sumi, Y.F. Wan, H. Iwata, in: T. Yamamuro, L.L. Hench, J. Wilson (Eds.), CRC Handbook of Bioactive Ceramics, 2, CRC Press, Boca Raton, USA, 1991, pp. 187–193.
- [22] G.A. Sharpataya, A.D. Fedoseev, V.V. Bogacheva, V.P. Orlovski, Zh. Inorg. Chimii 40 (4) (1995) 612–615.
- [23] E.P. Egan Jr, Z.T. Wakefield, L. Kelly, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1951) 5581–5582.
- [24] L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Wiley, Chichester, England, 1995.
- [25] V. Hurevich, I. Smurov, L. Pawlowski, Surf. Coat. Technol. 151–152 (2002) 370–376.
- [26] S. Binutti, H. Bulté, C. Contremoulin, A. Le Maguer, L. Pawlowski, C. Boyaval, et al., Galvano-Organo-Traitements de Surface 712 (2001) 400–403.
- [27] A. Didot, V. Gueu, R.-N. Vannier, J. Laureyns, L. Pawlowski, unpublished data, March 2003.



Corrigendum

Corrigendum to “Numerical simulation of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet”  
[Surf. Coat. Technol. 179 (2004) 110–117]

S. Dyshlovenko<sup>a</sup>, B. Pateyron<sup>b</sup>, L. Pawlowski<sup>a,\*</sup>, D. Murano<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide, UMR CNRS 8012, ENSCL, USTL, BP 108, Villeneuve d'Ascq F-59652, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface, Université de Limoges, 123, av. A. Thomas, Limoges 87060, France

<sup>c</sup>Terolab Services SNMC, BP 3, Villeneuve-le-Roi F-94290, France

Fig. 2 of the above paper should show the values' of particle diameter. The corrected values are shown in Fig. 1 of the present Corrigendum.

The modelling part of the published study used the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CaO phase diagrams proposed for water partial pressure 500 mm Hg [1]. In these conditions, HA is very stable and transforms to TCP and TP at  $T=1823$  K. The more recent XRD analyses show, however, that HA decomposes completely at about  $T=1633$  K and that OH<sup>-</sup> ions start to be lost above 1273 K [2]. The appropriate phase diagram must consider these phenomena such as does the one made for 10 mm Hg of water [3]. According to the diagram, one of the hypotheses related to the phase content in a sprayed HA particle upon impact on a substrate will be changed as follows:

- $\alpha$ -TCP and TP, in the part of the particle where the temperature is between 1633 and 1843 K.

The sketch visualising this hypothesis is shown in Fig. 2. Consequently, the calculation of the volume crystal phases present in sprayed coating shown in Fig. 11 and Table 3 of our paper must be corrected. The results after correction are shown in Fig. 3 and Table 1, respectively.

Finally, Refs. [6–8] of our paper were deformed at editing. Their correct form follows:

[6] Jets and Poudres can be downloaded from <http://jets.poudres.free.fr>.

[7] GENMIX can be downloaded from CHAM's website by clicking: <http://www.cham.co.uk/website/new/genmix/genmix.htm>.

[8] T&TWINner can be downloaded from <http://ttwinner.free.fr>.

The authors and publisher apologize for the imperfections.

References

- [1] P.V. Riboud, Composition et stabilité des phases a structure d'apatite dans le système CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–oxyde de fer–H<sub>2</sub>O à haute température, *Ann. Chim.* 8 (1973) 381–390.
- [2] C.-J. Liao, F.-H. Lin, K.-S. Chen, J.-S. Sun, Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere, *Biomaterials* 20 (1999) 1807–1813.
- [3] C. Santos, A. Pazo, F. Guitian, Water vapour pressure influence on CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system phase diagram, in: P. Vincenzini (Ed.), *Materials in Clinical Applications*, Techna, Faenza, Italy, 1995, pp. 11–18.

Table 1  
Crystal phase fractions in sprayed coating in vol.%

HA	71.5
$\alpha$ -TCP+TP	15.6
Amorphous calcium phosphate	12.9

DOI of original article 10.1016/S0257-8972(03)00799-0.

\* Corresponding author. Tel./fax: +33 3 20 33 61 65.

E-mail address: [tech.pawlowski@ensc-lille.fr](mailto:tech.pawlowski@ensc-lille.fr) (L. Pawlowski).

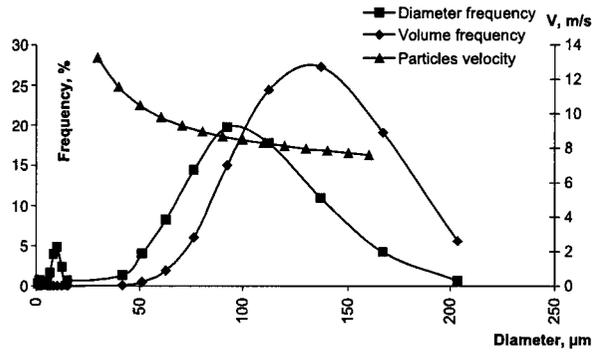


Fig. 1. Distribution of HA powder particle sizes (diameters and volumes) as well as their injection velocities in function of the powder diameter.

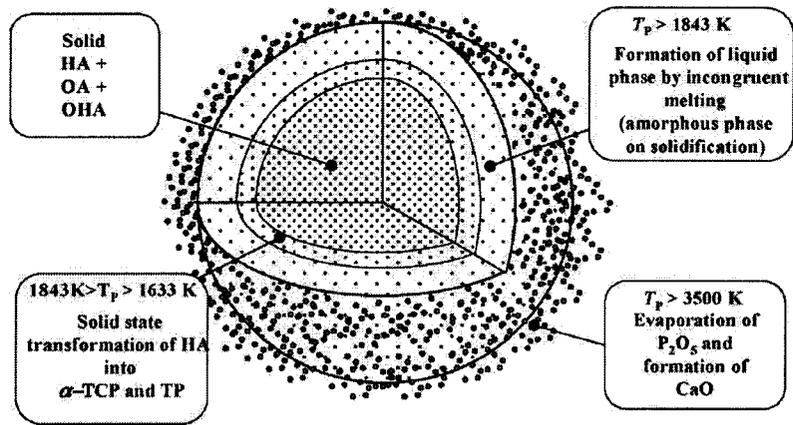


Fig. 2. Temperature fields of HA powder particle at impact and assumed phase transformations.

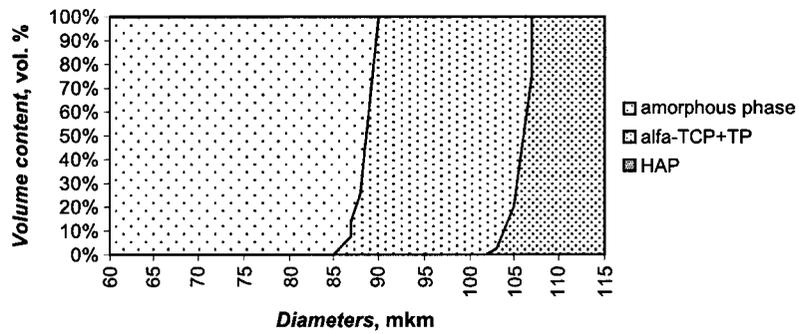


Fig. 3. Volume content of crystal phases in processed powder at spraying distance versus HA powder particle diameters.

## ANNEXE 2

S. Dyshlovenko, L. Pawlowski, P. Roussel, D. Murano, A. Le Maguer

*Relationship between plasma spray operational parameters and  
microstructure of hydroxyapatite coatings and powder  
particles sprayed into water*

*Accepté par*  
Surface and Coating Technology





ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Surface &amp; Coatings Technology xx (2004) xxx–xxx

**SURFACE  
& COATINGS  
TECHNOLOGY**
[www.elsevier.com/locate/surfcoat](http://www.elsevier.com/locate/surfcoat)

## Relationship between plasma spray operational parameters and microstructure of hydroxyapatite coatings and powder particles sprayed into water

S. Dyshlovenko<sup>a</sup>, L. Pawlowski<sup>a,\*</sup>, P. Roussel<sup>a</sup>, D. Murano<sup>b,\*</sup>, A. Le Maguer<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 108, Villeneuve d'Ascq F-59652, France

<sup>b</sup>Terolab Services SNMC, BP 3, Villeneuve-le-Roi F-94290, France

Received 9 September 2004; accepted in revised form 22 November 2004

### Abstract

A full factorial design of 2<sup>4</sup> experiments was used to determine the effects of four principal plasma spray parameters (i.e., plasma forming gas composition, electric power, spraying distance, and carrier gas flow rate on the microstructure of hydroxyapatite (HA) coatings and powders). The granulometry of powders was tested after spraying into water and compared to the initial one. The crystal phase content of powders and coatings was determined using quantitative X-ray diffraction (XRD) analysis. The morphologies of coatings surfaces, cross-sections, and particles sprayed into water were characterized using scanning electron microscopy (SEM). The mapping of elements inside plasma-treated powders was carried out using electron microprobe analysis (EMPA). Infrared spectroscopy (FTIR) allowed determination of the dehydration of HA under different spray conditions.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

**Keywords:** Plasma spraying; Hydroxyapatite coating; Statistical design of experiments; Ceramics structure; XRD; FTIR

### 1. Introduction

In the plasma spraying process many interdependent variables influence the properties of coatings and their performance in practical service [1]. As far as the performance of HA coatings deposited onto prosthesis shafts is concerned, the following properties appear to play a major role:

- Crystal phase composition that renders the coatings more or less biocompatible (e.g., [2]);
- Porosity that may influence the kinetics of osteointegration [3].

These microstructural features depend, in turn, on the parameters of plasma spray processing. The ways of testing the dependencies diverge. In many cases, researchers select one parameter and test its influence onto HA coating properties. An example of such an approach is the study by McPherson et al. [4] in which the coatings' phase composition was tested at different electric power inputs. In a more careful approach, one should take into account a few, most significant, process parameters. This way was chosen in a study by Heimann et al. [5] in which a statistical plan of experiments was considered including five process parameters such as electric power, plasma forming gas composition and flow rate, carrier gas flow rate, and spraying distance. These authors tested, resulting from the spray experiments, phase composition, adhesion, and porosity of their deposits. The present study adopts a similar approach but with some improvements. Firstly, the resulting coatings' properties were presented in graphical form using a response surface methodology that simplifies

\* Corresponding author. Tel.: +33 320 33 65 65; fax: +33 32 33 61 65.

E-mail address: [lech.pawlowski@ensc-lille.fr](mailto:lech.pawlowski@ensc-lille.fr) (L. Pawlowski).

\* Sadly, Mr. Donato Murano passed away before this paper was published.

53 optimization of the spray process [6]. Moreover, one spray  
54 parameter (spray distance) was correlated with the mode of  
55 spraying. Consequently, coatings were sprayed onto a  
56 substrate using a short distance and powders were sprayed  
57 into water using a long one. The spraying of powder into  
58 water can be used to modify HA properties, such as internal  
59 porosity or flowability [7].

## 60 2. Experimental

### 61 2.1. Plasma spraying

62 Plasma spraying was carried out using a Praxair  
63 installation including a SG100 torch with anode type P/N  
64 2083-730 equipped with internal powder injector, cathode  
65 type 01083A, manual console type 3710, and powder  
66 feeder type 1264. The spraying was carried out onto  
67 aluminium or stainless steel plates with dimensions  
68  $15 \times 15 \times 3$  mm. Although titanium alloy  $Ti_6Al_4V$  is used  
69 typically for prostheses the coating properties tested in  
70 present paper (phase composition and water content) should  
71 not be affected by the application of different substrates.  
72 The substrates were blasted prior to processing using  
73 alumina grit with size in the range 125–250  $\mu\text{m}$ . In some  
74 experiments, hydroxyapatite powder was sprayed into  
75 distilled water. Later, the powder was collected and dried.  
76 Argon was used as carrier gas. Argon and hydrogen were  
77 used to form plasma and their total flow rate was constant  
78 and equal to 50 slpm. The powder was pure HA prepared  
79 by spray drying and commercialized by *Tomita*. XRD  
80 analysis of the powder enabled to detect only the HA phase.  
81 The powder has a mean diameter of  $d_{50\%} = 120$   $\mu\text{m}$ , internal  
82 porosity of about 12%, and other characteristics that are

shown elsewhere [2,8]. The powder feed rate, controlled by  
the rotation of a stirrer, was kept constant. The factorial  
design of experiments, following the *Yates* order, is shown  
in Table 1 [9,10].

### 2.2. Powder and coating characterizations

#### 2.2.1. Microscopy

The morphology of powders and coatings was observed  
using a SEM equipment of JEOL, type JSM-5300. The  
cross-sections were prepared metallographically using  
Struers equipment after embedding the samples in epoxy  
resin. The sections were coated with thin gold films prior to  
SEM observations. Coating porosity was estimated with an  
image analyser described elsewhere [2]. Some powders  
were also observed using an optical microscope. The  
microprobe testing was made using a Cameback–  
Microbeam device, *Cameca* type ISI-2S2, working with a  
wavelength dispersive spectrometer (WDS). The mass  
concentrations of elements were calculated as described  
elsewhere [2].

#### 2.2.2. XRD

Diagrams were collected with a Guinier Huber 670  
imaging camera plate (Ge monochromator,  $\text{Cu K}\alpha_1$  radi-  
ation of  $\lambda = 0.154056$  nm). The stepwise  $2\theta$  angle increase  
was set to  $0.005^\circ$  and step time to 1 s. This resulted in a scan  
rate of about  $0.3^\circ \text{ min}^{-1}$ . The samples were prepared  
following the recommendations of French norms [11,12].  
Following the norms, the coatings were detached from the  
substrate and crushed prior to the diffraction experiments.  
Also, the powders obtained by spraying into water were  
slightly crushed before being mixed with silicon powder.  
Crystal phases were initially identified using the following

t1.1 Table 1

t1.2 Experimental conditions according to a  $2^4$  factorial design following the *Yates* order [9,10]

t1.3	Sample number	Variable $X_1$	Variable $X_2$	Variable $X_3$	Variable $X_4$
t1.4		Content of $\text{H}_2$ in the composition of plasma forming gas [vol.%]	Electric arc power [kW]	Distance of spraying [cm]	Mode of spraying: on substrate (S) and into water (W) Carrier gas flow rate [slpm]
t1.5	1	97.5Ar+2.5H <sub>2</sub>	11	10	S
t1.6	2	95Ar+5H <sub>2</sub>	11	10	S
t1.7	3	97.5Ar+2.5H <sub>2</sub>	24	10	S
t1.8	4	95Ar+5H <sub>2</sub>	24	10	S
t1.9	5	97.5Ar+2.5H <sub>2</sub>	11	81	W
t1.10	6	95Ar+5H <sub>2</sub>	11	81	W
t1.11	7	97.5Ar+2.5H <sub>2</sub>	24	81	W
t1.12	8	95Ar+5H <sub>2</sub>	24	81	W
t1.13	9	97.5Ar+2.5H <sub>2</sub>	11	10	S
t1.14	10	95Ar+5H <sub>2</sub>	11	10	S
t1.15	11	97.5Ar+2.5H <sub>2</sub>	24	10	S
t1.16	12	95Ar+5H <sub>2</sub>	24	10	S
t1.17	13	97.5Ar+2.5H <sub>2</sub>	11	81	W
t1.18	14	95Ar+5H <sub>2</sub>	11	81	W
t1.19	15	97.5Ar+2.5H <sub>2</sub>	24	81	W
t1.20	16	95Ar+5H <sub>2</sub>	24	81	W

Table 2  
Crystal data used in quantitative phase analyses

Crystal phase	Crystal system	Space group	Unit cell parameters [nm]
$\alpha$ -TCP	Monoclinic	P2 <sub>1</sub> /c	$a=1.2887$ , $b=2.728$ , $c=1.5218$ , $\beta=126.2^\circ$
TTCP	Monoclinic	P21	$a=0.7023$ , $b=1.1986$ , $c=0.9473$ , $\beta=90.9^\circ$
CaO	Cubic	Fm-3m	$a=b=c=0.4799$
HA	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> /m	$a=0.94$ , $c=0.693$

136 cards from a data base of the International Centre for  
137 Diffraction Data:

- 138  
139 ○  $\alpha$ -tricalcium phosphate ( $\alpha$ -TCP), JCPDS no. 70-0364;  
140 ○ tetracalcium phosphate (TTCP), JCPDS no. 70-1379;  
141 ○ calcium oxide (CaO), JCPDS no. 75-0264;  
142 ○ hydroxyapatite (HA), JCPDS no. 73-1731.

143  
144 Phase identification was realized by EVA code by  
145 superposing experimental X-ray diagrams with those of  
146 the data base. The raw data from XRD scans were refined

with PowderCell software. The shapes of the peaks were  
modelled using a pseudo-Voigt function. For each diagram,  
eight background parameters, scale factor, zero point  
correction, and cell parameters were refined. Semiquantitative  
analysis of crystal phases was performed by a  
comparison of refined experimental diagrams with those  
generated numerically [13], using the software POWD-  
12++ for the ideal crystals whose cell parameters are shown  
in Table 2. The amorphous phase content was estimated  
using the X-ray diagrams obtained using a mixture of tested  
material with well crystallized Si powder (10 wt.%) as a  
standard. The content of crystalline phase was then  
calculated by taking into account the silicon calibrated  
fraction. The difference to 100% was assumed to be  
amorphous calcium phosphate. Since the quality of diagrams  
obtained from sprayed coatings was not high (lines  
broadening and lines shift), only the powders sprayed into  
water could be examined by this method.

FTIR spectra were obtained using a Nicolet device, type  
Impact 400S, working in transmission mode. The spectrometer  
realizes 32 scans through the wavelength range of

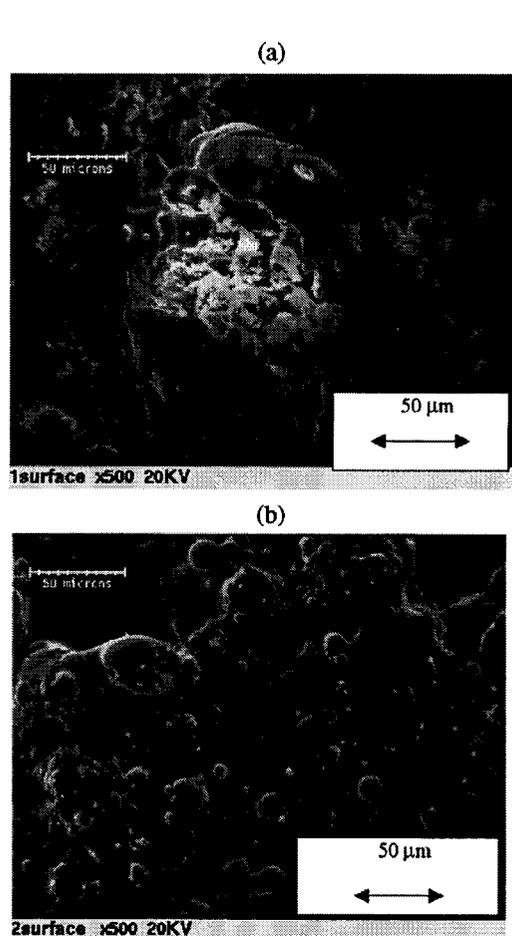


Fig. 1. SEM images (secondary electrons) of the surfaces of coating sprayed with different process runs: sample 5 (a) and sample 8 (b).

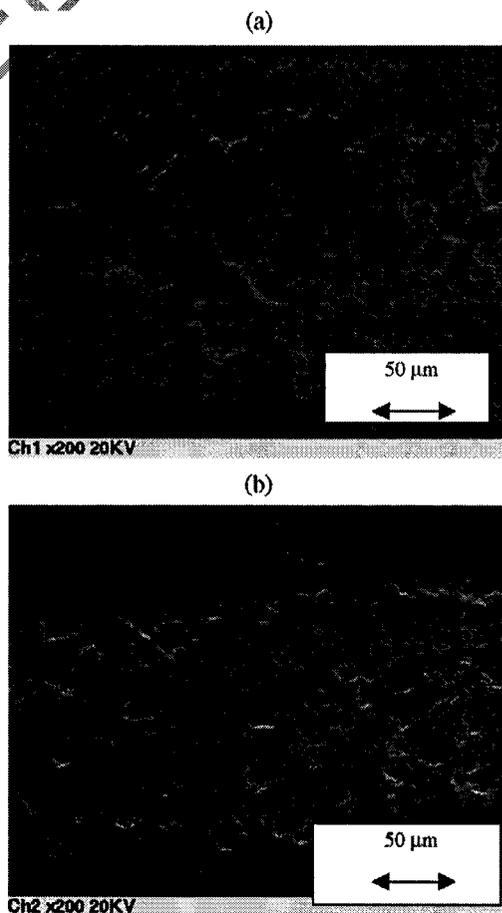


Fig. 2. SEM images (secondary electrons) of the cross-sections of coatings sprayed with different arc power: sample 13, porosity of about 22% (a), and sample 15, porosity of about 15% (b).

168 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  (resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ ). The samples  
 169 containing a mixture 80% of KBr with 20% of tested  
 170 powder were compacted under a force of 100 kN.

### 171 2.2.3. Granulometry

172 Evolutions of particles sizes of powder sprayed into  
 173 water were tested with a laser sizer of Malvern type  
 174 (Mastersizer X).

## 175 3. Results

### 176 3.1. Morphology of powders, splats, and coatings

177 The morphology of HA coatings sprayed with different  
 178 electric power inputs is shown in Fig. 1. On the surface of  
 179 coating sprayed with 11 kW, there are some particles that  
 180 were solid prior to contact with substrate and disintegrated  
 181 on impact. Their porosity is relatively high (Fig. 2a). On the  
 182 contrary, a coating sprayed with higher power is homoge-  
 183 nous, with many small particles generated after the impact  
 184 of liquid droplets (Fig. 1b) is less porous (Fig. 2b). These

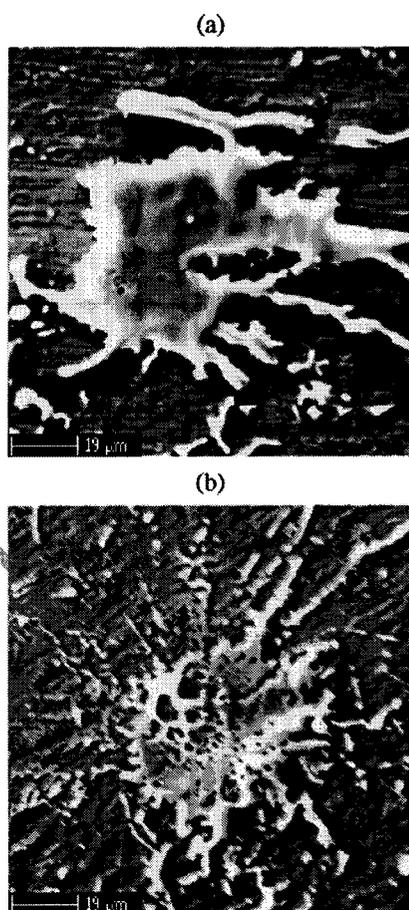


Fig. 3. SEM images (secondary electrons) of splats sprayed with different arc power: sample 5 (a) and sample 7 (b).

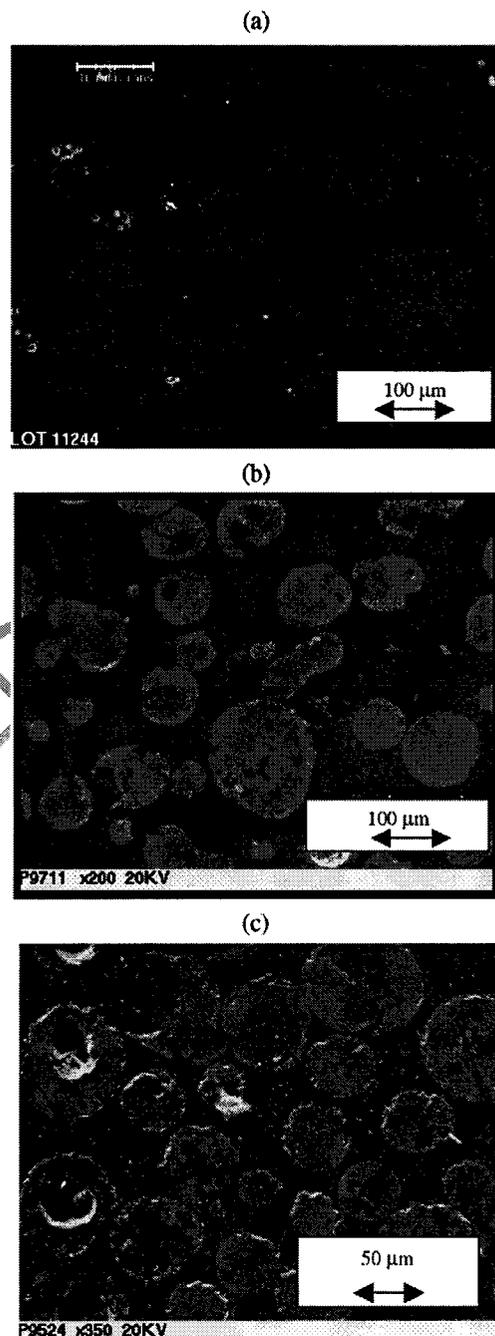


Fig. 4. SEM images (secondary electrons) of the cross-sections of initial powder particles (a) and particles of powders sprayed into water using different process parameters: sample 1 (b) and sample 4 (c). Arrows show the “twinned” particles.

observations are confirmed by the form of splat which is close to a “pancake” at low power spray conditions and a “flower” at high power ones (Fig. 3). “Pancake” splat is known to be formed at a relatively low impact velocity of liquid particles and the “flower” splats indicate high velocity at impact [1]. The initial powder particles are the agglomerates of small precursors with high internal porosity (Fig. 185  
186  
187  
188  
189  
190  
191

192 4a). The pores move from the outer shell of particles into  
 193 their centres after spraying into water and coalesce to  
 194 become one large void while using high electric power (Fig.  
 195 4b and c). Some particles have a “twinned” form (arrows in  
 196 Fig. 4b) that could have resulted from an agglomeration by  
 197 collisions inside the plasma jet, or from a separation of big  
 198 liquid particles in two parts. The latter was also considered  
 199 by McPherson et al. [4].

### 200 3.2. Phase composition

201 The results of quantitative phase calculations are collected  
 202 in Table 3. An important point was to obtain reproducible X-  
 203 ray analyses results. Hence, all procedures enabling to  
 204 determine the distribution of crystal phases in plasma-  
 205 sprayed powders were repeated: first with as-sprayed  
 206 powders and then after crushing and mixing with silicon. A  
 207 typical example (samples 16 and 16a in Table 3) shows a  
 208 reasonable similarity of results obtained by the two different  
 209 X-ray analyses performed on the same powder batch. The  
 210 data of Table 3 were converted into linear regression  
 211 equations, based on least squares fit to the data, with the  
 212 following polynomial form [9]:

$$Y_u = b_0 + \sum b_i X_{ui} + \sum b_{ij} X_{ui} X_{uj} + \sum b_{ijk} X_{ui} X_{uj} X_{uk} + \sum b_{ijkl} X_{ui} X_{uj} X_{uk} X_{ul} \quad (1)$$

213 in which  $u$  is a running number,  $X_i$  is one of four variables  
 214 shown in Table 1, and  $Y$  is one of the three following responses:  
 215

- 216 •  $Y_1$ : fraction of HA phase;
- 217 •  $Y_2$ : fraction of all decomposition phases (TTCP+ $\alpha$ -  
 218 TCP+CaO);
- 219 •  $Y_3$ : fraction of amorphous phase.

Table 4  
Coefficients of regression equation for different responses

Coefficients of regression equation	Response $Y_1$	Response $Y_2$	Response $Y_3$	
	HA	Decomposition phases	Amorphous phase	
$b_0$	69.81	30.19	26.0	t4.1 t4.2 t4.3 t4.4 t4.5 t4.6 t4.7 t4.8
<i>Principal effects</i>				
$b_1$ (Composition of plasma forming gas)	-3.94	3.94	3.75	t4.9
$b_2$ (Electric arc power)	-5.19	5.19	12.75	t4.10
$b_3$ (Distance of spraying)	0.81	-0.81	-	t4.11
$b_4$ (Carrier gas flow rate)	-0.69	0.69	-6.75	t4.12 t4.13
<i>Interactions effects</i>				
$b_{12}$	0.81	-0.81	-3.5	t4.14
$b_{13}$	-3.19	3.19	-	t4.15
$b_{14}$	-0.19	0.19	0	t4.16
$b_{23}$	1.44	1.44	-	t4.17
$b_{24}$	-1.94	1.94	-3.5	t4.18
$b_{34}$	-0.19	0.19	-	t4.19
$b_{123}$	0.81	-0.81	-	t4.20
$b_{124}$	-0.19	0.19	-2.75	t4.21
$b_{134}$	-0.94	0.94	-	t4.22
$b_{234}$	-0.63	0.69	-	t4.23
$b_{1234}$	-0.19	0.19	-	t4.24

The coefficient  $b_0$  is the mean value of responses of all experiments;  $b_i$  represents the coefficient of the variable  $X_i$ ; and  $b_{ij}$ ,  $b_{ijk}$ , and  $b_{ijkl}$  represent the coefficients resulting from the interactions of variables  $X_i X_j$ ,  $X_i X_j X_k$ , and  $X_i X_j X_k X_l$ , respectively. All calculated coefficients are collected in Table 4. The values of coefficients were consequently submitted to a test of significance. This test based was on an assumption that the coefficient  $b_{1234}$  is not

Table 3  
Results of quantitative phase analysis

Sample number	Sample preparation	Fraction of phases [wt.%]					
		Distribution of crystalline phases [total crystalline 100 wt.%]				Crystalline phases [wt.%]	Amorphous phase [wt.%]
		HAP	TTCP	$\alpha$ -TCP	CaO		
1	Coating detached and crushed	73	8	19	0	-	-
2		71	16	13	0	-	-
3		69	20	11	0	-	-
4		65	20	15	0	-	-
5	Powder crushed and mixed with silicon	83	5	12	0	88	12
6		68	18	14	0	79	21
7		72	13	15	0	54	46
8		63	19	18	0	48	52
9	Coating detached and crushed	74	17	9	0	-	-
10		73	17	10	0	-	-
11		63	26	11	0	-	-
12		64	26	8	2	-	-
13	Powder crushed and mixed with silicon	89	0	11	0	100	0
14		69	16	15	0	80	20
15		67	14	19	0	69	31
16		54	29	17	0	74	26
16a	Sample without powder crushing	61	23	16	0	-	-

230 significant. This coefficient was then used to find the ratios  
231 [10]:

$$\frac{b_1}{b_{1234}}, \frac{b_2}{b_{1234}}, \dots, \frac{b_{123}}{b_{1234}}, \frac{b_{234}}{b_{1234}} \quad (2)$$

232 The ratios were subsequently compared to the value  
235 generated by the Student's statistical test, assuming that the  
236 degree of freedom is equal to 1 and the level of probability  
237 is equal to 95% ( $t_{1, 95\%}=6.314$ ). All the coefficients  
238 resulting in the ratios being smaller than  $t_{1, 95\%}$  were then  
239 assumed to be nonsignificant and noncontributing in the  
240 regression equation. The resulting polynomials, for  
241 responses  $Y_1$  and  $Y_2$ , are given by Eqs. (3) and (4). Eq.  
242 (5) shows a polynomial regression equation obtained  
243 without any significance analysis. This results from the  
244  $b_{123}$  coefficient that has a comparable value to others and  
245 cannot be assumed to be nonsignificant:

$$Y_1 = 69.81 - 3.94X_1 - 5.19X_2 - 3.19X_1X_3 - 1.44X_2X_3 - 1.94X_2X_4 \quad (3)$$

$$Y_2 = 30.19 + 3.94X_1 + 5.19X_2 + 3.19X_1X_3 + 1.44X_2X_3 + 1.94X_2X_4 \quad (4)$$

$$Y_3 = 26.0 + 3.75X_1 + 12.75X_2 - 6.75X_3 - 3.5X_1X_2 - 3.5X_2X_4 - 2.75X_1X_2X_3 \quad (5)$$

246  
247  
248 It should be noticed that the change of signs in all  
251 (excepting  $b_0$ ) coefficients of Eq. (4) with regard to Eq. (3)

252 results from the fact that the content of amorphous phase in  
253 regression equations regarding phase composition in coat-  
254 ings was not considered. Consequently all variables  
255 influencing positive HA phase content influence negatively  
256 the content of its decomposition phases. These equations  
257 can be represented by a response surface showing the  
258 combination of variables resulting in a given response. The  
259 contours are calculated using regression equations (Eqs. (3)  
260 and (4)) inside the coded levels (+1) and (-1) of each  
261 variable. The equations enabled to calculate the value for  
262 another variable, taking a response function as a constant.  
263 The isopleths of constant HA fraction among all crystalline  
264 phases are shown in Fig. 5 and those of constant fraction of  
265 all decomposition phases among all crystalline phases are  
266 shown in Fig. 6. Finally, the isopleths of constant fraction  
267 of amorphous phase in all weight powders sprayed into  
268 water, resulting in regression equation (Eq. (5)), are shown  
269 in Fig. 7.

3.3. Water in crystal lattice

270  
271 HA contains water in absorbed and lattice (structural)  
272 form. The latter is lost gradually at increasing temperature,  
273 forming oxy-hydroxyapatite (OHAP) with the formula  
274  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_xv_x$  ( $v$  stands for a vacancy) and  
275 above 1100°C, oxy-apatite (OAP) with the formula  
276  $Ca_{10}(PO_4)_6O$  [14]. As the crystal structure of HA is largely  
277 preserved in OHAP and OAP [4], the loss of lattice water  
278 cannot be observed with XRD but only with FTIR  
279 spectroscopy. The spectrum of the starting powder is shown

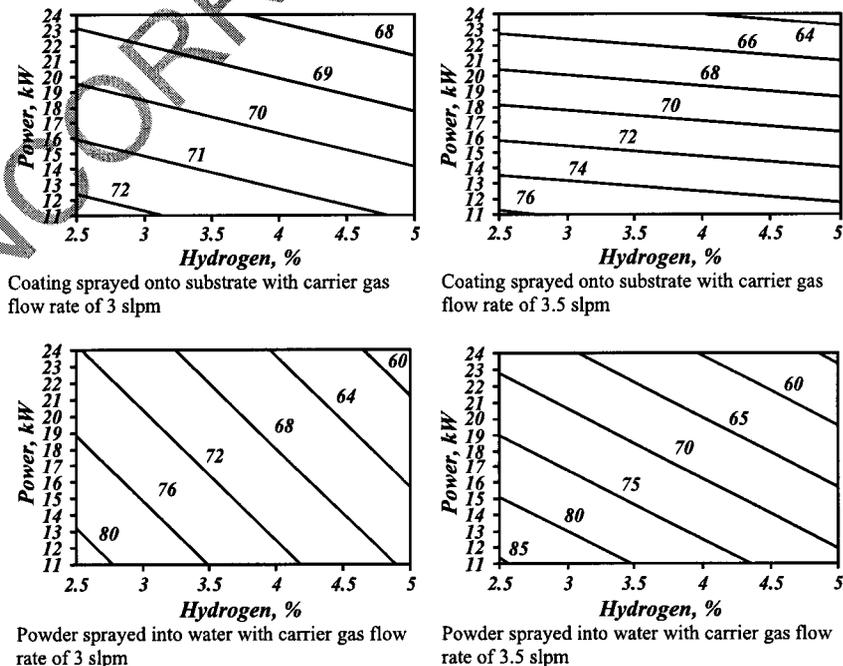


Fig. 5. Isopleths of constant HA fraction with regard to all crystalline phases in powders sprayed into water (upper curves) and coatings (lower curves) as a function of volume fraction of hydrogen in plasma forming gas, electric power, and carrier gas flow rate.

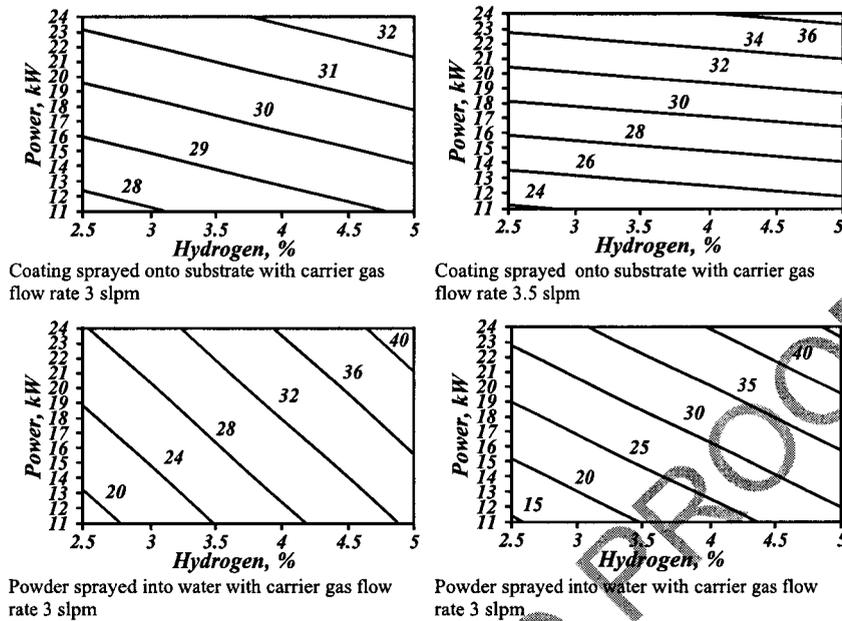
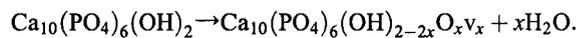


Fig. 6. Isopleths of constant fraction of decomposition phases ( $\alpha$ -TCP+TTCP+CaO) with regard to all crystalline phases in powders sprayed into water (upper curves) and coatings sprayed onto substrates (lower curves) as a function of volume fraction of hydrogen in plasma forming gas, electric power, and carrier gas flow rate.

280 in Fig. 8. The  $\text{OH}^-$  ion stretching vibration peak at  $3570$   
 281  $\text{cm}^{-1}$  was selected to study the dehydration. The other  
 282 peaks are identified with the help of the literature [15,16].  
 283 Fig. 9 shows the peaks for powders sprayed into water and

coatings sprayed onto a substrate using a carrier gas flow  
 rate of  $3.5$  slpm, after a baseline correction. Similar peaks  
 for the carrier gas flow rate of  $3$  slpm are slightly higher,  
 indicating a less intense dehydration. This may result from  
 a better penetration of HA powder particles in the hot zone  
 of the plasma jet at a higher carrier gas flow rate. The  
 dehydration of HA follows the reaction:



(6)

Finally, the powders sprayed into water have more  
 intense  $\text{OH}^-$  stretching peaks. This can be explained by  
 the reversal of the dehydration reaction in the presence of  
 water.

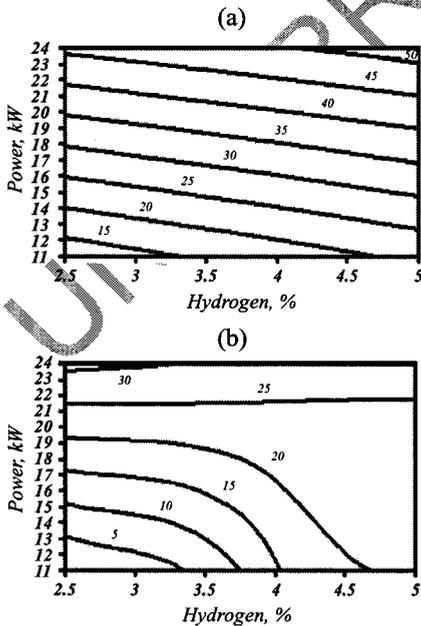


Fig. 7. Isopleths of constant fraction of amorphous phase in weight of powders sprayed into water as a function of volume fraction of hydrogen and electric power for carrier gas flow rate equal  $3$  slpm (a) and  $3.5$  slpm (b).

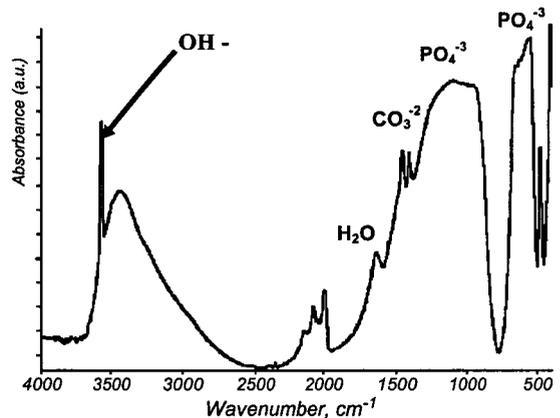


Fig. 8. FTIR spectrum of the starting HA powder.

284  
 285  
 286  
 287  
 288  
 289  
 290

291  
 294  
 295  
 296

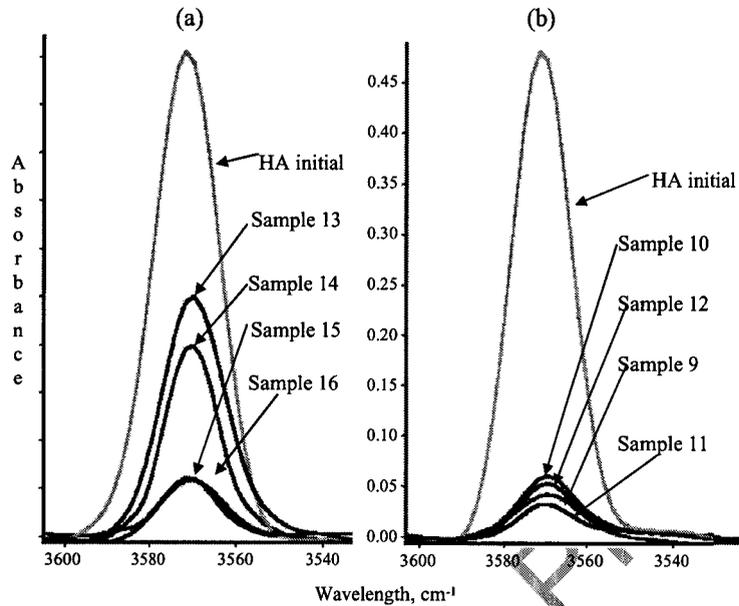


Fig. 9. FTIR spectra of powders sprayed into water (a) and coatings sprayed onto substrate (b) using a carrier gas flow rate of 3.5 slpm.

### 297 3.4. Modification of particle size

298 The particles of powder sprayed into water modify their  
299 size, as shown in Fig. 10. Their distribution depends on  
300 power used to spray and on carrier gas feed rate. It can be  
301 observed that the powders sprayed using 24 kW contain

more small particles that can result from the following effects:

- Evaporation from particle surface is more intensive at high power level, which is produced in a plasma jet, and able to melt numerous HA particles;
- Large liquid particles cannot be held by surface tension forces and disintegrate in flight into smaller ones.

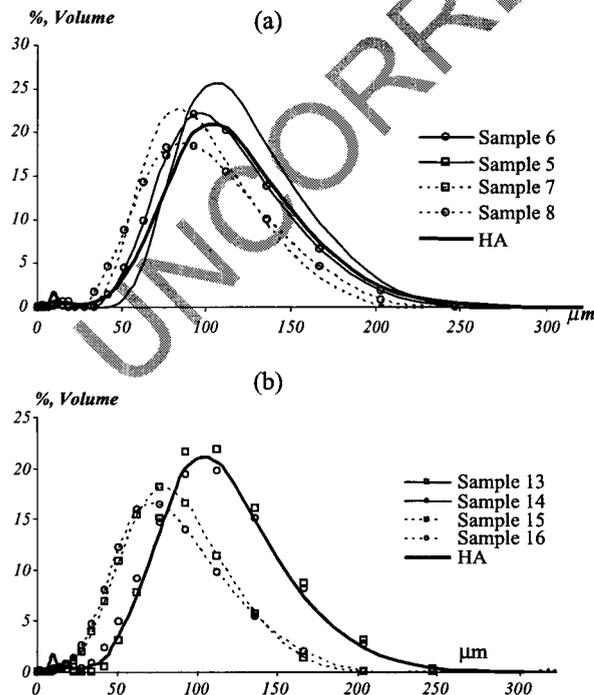


Fig. 10. Size distributions of powders sprayed into water using a carrier gas flow rate of 3 slpm (a) and 3.5 slpm (b).

It is reasonable to assume that molten particles solidify, forming an amorphous phase, which is optically transparent CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass. In fact, a batch of powder sprayed into water at high power contains many more transparent particles compared to that sprayed at low power level (Fig. 11). This is a confirmation that more HA particle is molten at high power level. On the other hand, a direct comparison of particles sizes sprayed with carrier gas flow rates of 3 and 3.5 slpm, shown in Fig. 12, indicates that size distribution is shifted towards lower values differently. The difference can be interpreted as a result of a better penetration into the hot zone of the plasma when carrier gas flow rate of 3.5 slpm is used. This, in turn, results in increased evaporation or disintegration of molten particles as discussed above.

## 4. Discussion

Although the processes of plasma spraying of coatings and plasma treatment of powders are very similar, their final products are totally different. Coatings are used in the production of prostheses and have to fulfill a very precise specification related to their osteointegration. The treatment

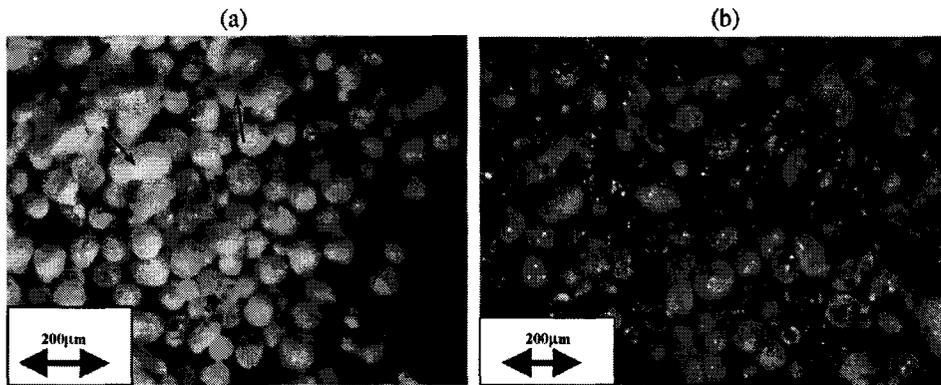


Fig. 11. Optical micrographs of powders sprayed into water at low power level, sample 5 (a), and high power level, sample 8 (b).

332 of powders is made to improve some of their properties,  
 333 such as flowability, density, internal or external morphology,  
 334 etc. This is why coatings and powders are discussed  
 335 separately. The obtained results are used as experimental  
 336 validation for the model of plasma particle interaction and  
 337 coating growth presented elsewhere [17].

#### 338 4.1. Coatings

339 The plasma spraying of HA coatings is now a well  
 340 established process in industrial practice and most spraying

shops have found the optimum processing parameters for 341  
 satisfactory deposits. In some situations, it is important to 342  
 know how large the sensitivity of coating properties is with 343  
 regard to the operational processing parameter. A typical 344  
 example is the change of a powder batch or a quality of 345  
 plasma forming gases. Adjustment of parameters may prove 346  
 to be necessary and it is important to know which 347  
 parameters should be adjusted to reestablish the desired 348  
 coating property. The most important coating property is the 349  
 phase composition that, in industrial coatings, should be 350  
 mainly crystalline HA with a small and controlled quantity 351  
 of crystalline decomposition phases and of CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass. 352  
 The electric power appears to have the greatest principal 353  
 effect on the phase composition. The regression equation 354  
 coefficient  $b_2$  is equal to  $-5.19$  for the response  $Y_1$  (see Eq. 355  
 (3)). In other words, an increase of electric power decreases 356  
 the content of crystalline HA in a most efficient way. The 357  
 analysis of particle morphologies produced on impact, 358  
 shown in Fig. 3, allows concluding that a high level of 359  
 power produces well deformed splats. The coating built up 360  
 from such splat has low porosity (Fig. 2b). The second 361  
 largest principal effect ( $b_1 = -3.94$  for the response  $Y_1$ ) is 362  
 composition of the plasma forming gas which influences, by 363  
 modification of thermal conductivity and viscosity, the heat 364  
 and momentum transfer from the plasma to particle [1]. 365  
 Finally, the interaction effects of electric power with spray 366  
 distance (coefficient  $b_{13} = 3.19$  for response  $Y_1$ ) and with 367  
 carrier gas flow rate (coefficient  $b_{24} = -1.94$  for  $Y_1$ ) are the 368  
 most important for the response crystalline HA content. The 369  
 spray variables influence the response  $Y_2$  (content of 370  
 decomposition phase) in an exactly inverse way compared 371  
 to the response  $Y_1$ . An interesting point relative to the carrier 372  
 gas flow rate can be observed in the upper parts of Figs. 5 373  
 and 6, namely, the influence of plasma forming gas 374  
 composition on content of crystalline HA and content of 375  
 decomposition phase is negligible for a carrier flow rate of 376  
 3.5 slpm. At this value, it is possible to vary the responses 377  
 $Y_1$  and  $Y_2$  using only one process variable, namely electric 378  
 power. This optimal carrier gas flow rate enables, thanks to 379  
 the appropriate injection velocities of particles, their 380  
 penetration into the hot zone of the plasma jet [8]. In 381

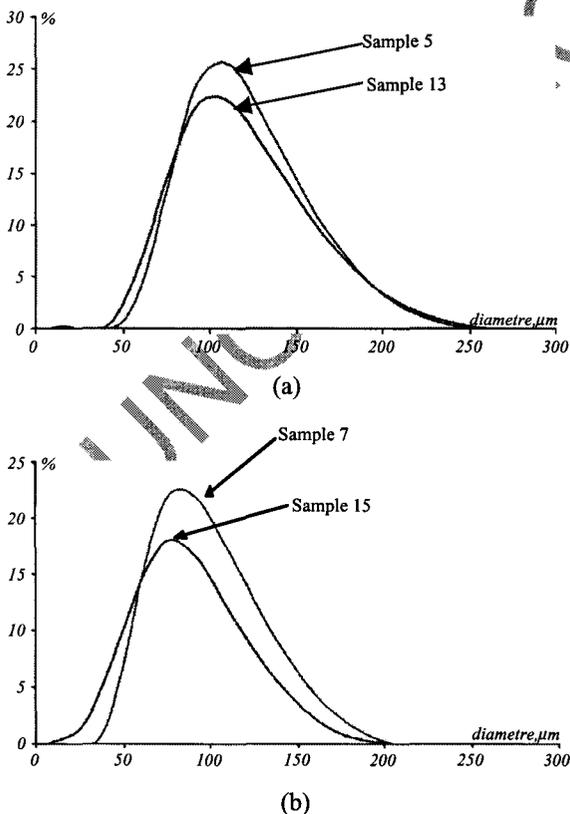


Fig. 12. Size distributions of powders sprayed into water using low carrier gas flow rates at low (a) and high power level (b).

382 practice, such an optimum flow rate renders the phase  
383 composition of coatings independent of the variation of  
384 plasma forming gas quality and human errors in gas delivery  
385 setting. The second property of coating that was tested in the  
386 present study was the structural (lattice) water content. This  
387 coating parameter was again influenced mainly by the  
388 electric power. Higher electric power results in a coating  
389 with less structural water. The influence of carrier gas flow  
390 rate on this property was not evidenced by FTIR tests. Also,  
391 surprisingly, the variation in plasma forming gas composition  
392 and, in particular, in (acting as a reducing agent)  
393 hydrogen content does not seem to influence the content of  
394 structural water. On the other hand, the content of structural  
395 water is not as important property as phase composition in  
396 determining the biointegration of coatings [18].

#### 397 4.2. Powders

398 Plasma treatment of powders is carried out mainly to  
399 spheroidize and densify particles. As the HA powder used in  
400 present study was prepared by the spray-drying method, its  
401 particles were initially spherical but very porous (see Fig.  
402 4a). At their flight in the plasma jet, the pores inside the  
403 liquid particles start to agglomerate and, finally, a big pore  
404 may be found in its centre (Fig. 4b and c). The theoretical  
405 analysis of pore agglomeration is shown elsewhere [19].  
406 Such a way of obtaining hollow particles can be useful to  
407 produce powders resulting in coatings of controlled properties,  
408 such as thermal conductivity or elastic modulus. An  
409 important issue is a selective evaporation from liquid  
410 surfaces. This phenomenon, observed frequently at spraying  
411 of multioxides (e.g., partial evaporation of CuO during  
412 spraying of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [1]), could have resulted in a  $\text{P}_2\text{O}_5$   
413 depletion at the particle surface. EMPA observations do not  
414 reveal any modification. Linear regression analysis using  
415 the data of phase analysis of powders related to responses  $Y_1$   
416 (crystalline HA phase) and  $Y_2$  (crystalline phases of  
417 decomposition) is similar to that discussed for the coatings  
418 (see Tables 1 and 4). The data for powders enable to find  
419 regression equation for the response  $Y_3$  (amorphous phase).  
420 The largest principal effect on this response has again the  
421 electric power (coefficient  $b_2=12.75$ ), carrier, gas flow rate  
422 ( $b_4=-6.75$ ), and plasma forming gas composition  
423 ( $b_1=3.75$ ). The strongest interaction effect is the combined  
424 action of power and gas composition ( $b_{12}=-3.5$ ). This  
425 interaction has an effect similar to that of the composition of  
426 plasma forming gas. This can be interpreted by the average  
427 particle temperature that was calculated to be greater than  
428 the HA melting point for all the experiments of spraying  
429 into water using 24 kW and using any composition of  
430 plasma gas independent on the carrier gas flow rate [17].  
431 Molten material in contact with water transforms into  
432 amorphous  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  glass. Consequently, the effects of  
433 interactions including the carrier gas flow rate influence less  
434 the response  $Y_3$ . In fact,  $b_{14}=0$ . On the other hand, the  
435 contours of the constant amorphous phase fraction show that

the carrier gas flow rate of 3.5 slpm seems to be slightly  
more advantageous. At this value, the response  $Y_3$  is less  
dependent on the variation of plasma gas composition (Fig.  
7b) and depends mainly on electric power. The dehydration  
of powders depends, in a similar way to coatings, on  
electric power (Fig. 9a). However, there is a clear dependence  
of this parameter on the chemical composition of gas.  
In fact, as shown in the comparison of FTIR spectra for  
samples 13 and 14 presented in Fig. 9a, the plasma forming  
gas, including more hydrogen, dehydrates at the same power  
level more intensively. It is also clear that the powder  
sprayed into water is more hydrated than the coatings. This  
must have happened by the reabsorption of water by the  
powder. The observation and characterization of the external  
morphology of the powder particles visualize three important  
effects of plasma treatment:

- Formation of transparent particles at high power level (Fig. 11);
- Formation of “twinned” particles at any power level (Figs. 4 and 11);
- Shifting of size distribution in the direction of small sizes, which is more pronounced for high power level and high flow rate of carrier gas (Figs. 10 and 12).

The presence of transparent particles can be explained by the formation of amorphous  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  glass as confirmed by XRD data (Table 3). The number of transparent particles, as the quantity of amorphous phase, increases with increasing electric power. Formation of “twinned” particles may have originated by:

- Partial disintegrations of big liquid particles which cannot be kept together by surface energy forces [4];
- Agglomerations of small particles entering in contact inside the turbulent plasma jet [20].

Finally, the shifting in particles sizes can be explained by evaporation of material at spraying and, on the other hand, by a total disintegration of large liquid particles. The internal morphology of particles with a central hole formed at plasma treatment can be explained by a coalescence of initial porosity inside liquid particle [19].

## 5. Conclusions

The present study enabled to establish, with the help of the statistical plan of experiments, the sensitivity of the most important properties of HA coatings sprayed onto substrates and powders sprayed into water (i.e., phase composition and structural water content) on the variation of processing parameters. Among the parameters, the electric power influences in a most decisive way the crystalline phase composition of coatings, the content of  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  glass plasma in plasma-treated powders, and the content of

489 structural water in coatings and powders. The distribution of  
 490 plasma treated powder sizes is shifted in the direction of  
 491 smaller sizes in a more pronounced way at high power level.  
 492 The fraction of hydrogen in plasma forming gas has the  
 493 second, most important effect on the content of crystal  
 494 phases in coatings and powders, but it is slightly less  
 495 influencing the content of glass in powder. More hydrogen  
 496 in plasma forming gas results in powders with less structural  
 497 water. Finally, carrier gas flow rate plays the least important  
 498 role in phase composition of coatings, but is the second  
 499 most important parameter in the treatment of HA powders.  
 500 However, there is an optimum value of carrier gas flow rate  
 501 (equal in the present study to 3.5 slpm) that renders coating  
 502 properties less dependent on plasma gas composition which  
 503 is more practical in the practice of coating production.  
 504 Further studies should be designed to test the influence of  
 505 the type of powder injection (external or internal) on HA  
 506 coatings and powders properties. A numerical simulation of  
 507 HA particle behaviour in plasma jet is currently being  
 508 carried out to confirm present experimental findings.

#### 509 Acknowledgements

510 The efforts of Professors Jean-Claude Boivin and Francis  
 511 Abraham in finding the funds necessary to buy a plasma  
 512 spray installation are thankfully acknowledged. Mr. Claude  
 513 Thomas helped in implantation of this installation in  
 514 ENSCL. Professor Igor Smurov helped in a decisive way  
 515 in financing the stay of Miss Svetlana Dyshlovenko in  
 516 ENSCL. Mr. Rafal Tomaszek carried out the plasma spray  
 517 experiments. X-ray investigations were carried by Mrs.  
 518 Laurence Burylo and Mrs. Nora Djelal-Buremma, and  
 519 Professor Rose-Noelle Vannier helped in analyses of the  
 520 diagrams. M. Gilles Courtrand made image analyses of  
 521 sprayed samples. Dr. Christel Pierlot helped in investiga-  
 522 tions of granulometry.  
 564

#### References

- [1] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Wiley, Chichester, 1995, p. 33, 109. 525  
 [2] V. Deram, C. Minichiello, R.N. Vannier, A. Le Maguer, L. Pawlowski, D. Murano, *Surf. Coat. Technol.* 166 (2002) 153. 526  
 [3] H. Li, K.A. Khor, P. Cheang, *Biomaterials* 25 (2004) 3463. 527  
 [4] R. McPherson, N. Gane, T.J. Bastow, *J. Mater. Sci., Mater. Med.* 6 (1995) 327. 528  
 [5] R.B. Heimann, O. Graßmann, T. Zumbink, H.P. Jennissen, *Materi- 529  
 alwiss. Werkstofftech.* 32 (2001) 913. 530  
 [6] T. Troczynski, M. Plamondon, *J. Therm. Spray Technol.* 1 (1992) 293. 531  
 [7] R.W. Sun, Y.P. Lu, M.S. Li, S.T. Li, R.F. Zhu, *Surf. Coat. Technol.*, in 532  
 press, available on-line at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). 533  
 [8] S. Dyshlovenko, B. Pateyron, L. Pawlowski, D. Murano, *Surf. Coat. 534  
 Technol.* 179 (2004) 110. 535  
 [9] R. Perrin, J.P. Scharff, *Chimie Industrielle*, Dunod, Paris, 1999, p. 259. 536  
 [10] P. Lyonnet, *La Qualité: Outils et Méthodes*, Technique and Docu- 537  
 mentation, Paris, 1997, p. 197. 538  
 [11] French norm, *Détermination qualitative et quantitative des phases 539  
 étrangères présentes dans les poudres, dépôts et céramiques à base de 540  
 phosphate de calcium no. NF S 94-067*, AFNOR, Paris, 1993. 541  
 [12] French norm, *Détermination quantitative du rapport Ca/P de 542  
 phosphates de calcium no. NF S 94-066*, AFNOR, Paris, 1998. 543  
 [13] W. Kraus, *Powder Cell for Windows v2.3*, Federal Institute for 544  
 Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 1999. 545  
 [14] H. Nishikawa, *Mater. Lett.* 50 (2001) 364. 546  
 [15] I. Rehman, W. Bonfield, *J. Mater. Sci., Mater. Med.* 8 (1997) 1. 547  
 [16] S.W.K. Kweh, K.A. Khor, P. Cheang, *Biomaterials* 23 (2002) 775. 548  
 [17] S. Dyshlovenko, L. Pawlowski, B. Pateyron, I. Smurov, J.H. Harding, 549  
*Modelling of plasma particle interactions and coating growth for 550  
 plasma spraying of hydroxyapatite*, *Surf. Coat. Technol.* (2004) 551  
 (submitted for publication). 552  
 [18] B.C. Wang, E. Chang, C.Y. Yang, D. Tu, C.H. Tsai, *Surf. Coat. 553  
 Technol.* 58 (1993) 107. 554  
 [19] V. Hurevich, I. Smurov, L. Pawlowski, *Surf. Coat. Technol.* 151–152 555  
 (2000) 370. 556  
 [20] P.H. Dundas, *Agglomeration in large scale plasma spheroidization 557  
 processes*, in: C. Bonet (Ed.), *International Round Table on Study and 558  
 Applications of Transport Phenomena in Thermal Plasmas*, CNRS, 559  
 Odeillo, France, 1975, paper I.2. 560  
 561  
 562  
 563

523  
524



### **ANNEXE 3**

S. Dyshlovenko, L. Pawlowski, B. Pateyron, I. Smurov, J.-H. Harding

*Modelling of plasma particles interaction and coating growth at  
plasma spraying of hydroxyapatite*

*Soumise à*  
Surface and Coating Technology





ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Surface &amp; Coatings Technology xx (2005) xxx – xxx

**SURFACE  
& COATINGS  
TECHNOLOGY**
[www.elsevier.com/locate/surfcoat](http://www.elsevier.com/locate/surfcoat)

## Modelling of plasma particle interactions and coating growth for plasma spraying of hydroxyapatite

S. Dyshlovenko<sup>a</sup>, L. Pawlowski<sup>a,\*</sup>, B. Pateyron<sup>b</sup>, I. Smurov<sup>c</sup>, J.H. Harding<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Department of Thermal Spraying at Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 90108, Villeneuve d'Ascq, F-59652, France

<sup>b</sup>University of Limoges, 123, av. A. Thomas, Limoges F-87060, France

<sup>c</sup>Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint Etienne, 58, rue J. Parot, Saint Etienne F-42023, France

<sup>d</sup>Department of Engineering Materials, University of Sheffield, Sheffield S10 2TN, United Kingdom

Received 6 September 2004; accepted in revised form 4 April 2005

### Abstract

Numerical simulations of the interaction between hydroxyapatite (HA) particles and an Ar–H<sub>2</sub> plasma were carried out. The particles were injected into the anode nozzle of a plasma torch. A ballistic model was used to describe the phenomena of exchange of momentum and heat transfer, including heating, melting, and evaporation of particle material. The simulations were performed using temperature and velocity fields of the plasma jet obtained from the public GENMIX code. Numerical simulations of different experimental conditions, including variations of carrier gas flow rate and spraying distance, were carried out. Short distances were used for particles sprayed onto the substrate; long distances for particles injected into water. The data obtained in the simulations at short spraying distances were used subsequently to model HA coating growth. The numerical simulations were validated in two ways. Firstly, the fraction of amorphous phase in the sprayed material was predicted and compared with experimental data from semi-quantitative X-ray analysis. To make the comparison, the crystal phase composition of a particle in flight was assumed to be frozen on impact with the substrate or on contact with water, and that the liquid material transforms into a CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass. Secondly, the porosity of coatings generated by the numerical simulations was compared to that obtained for the real deposits. Finally, the experimental size distribution of the powder is compared to the calculated one.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Plasma spraying; Hydroxyapatite coating; Numerical modelling; Process control

### 1. Introduction

Process control of plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings on titanium prostheses is of vital importance in improving the quality of implants and their successful osteointegration. In the modern coating industry, this control is exercised on two different levels:

- Plasma spray operational parameters are kept within specified values;
- Monitoring of intrinsic process phenomena, including heat and momentum transfer in the plasma jet, together with coating growth, is performed.

The observation of these processes is carried out using experimental tools such as CCD cameras to visualize the trajectory and velocity of droplets, or laser Doppler anemometers to determine their size [1]. Pyrometers and infrared cameras make it possible to follow the temperature of the coating growing on the substrate [2]. Parallel developments have taken place in the numerical simulation of heat and momentum transfer between plasma and particles. The simulations used can be roughly divided into two main types:

- Ballistic models in which each particle is described individually without affecting the plasma jet [3,4];
- Statistical models in which a change of particles may affect the plasma jet [5].

\* Corresponding author. Tel.: +33 320 33 65 65; fax: +33 32 33 61 65.  
E-mail address: [lech.pawlowski@ensc-lille.fr](mailto:lech.pawlowski@ensc-lille.fr) (L. Pawlowski).

56 The numerical models deliver the temperature and  
57 velocity of particles on impact with a substrate (or  
58 previously deposited coating). The data, in turn, are useful  
59 to simulate coating growth. This simulation follows the  
60 model developed in previous work [6,7] and makes it  
61 possible to predict the temperature and porosity of sprayed  
62 coatings. The experimental observations and numerical  
63 simulations could become part of the same process control  
64 system and some day will be integrated in one unit in which  
65 a real coating process will be associated with a virtual one  
66 running on a computer. Convergence between the growth of  
67 a real coating and that of a virtual one could be checked  
68 online, experimentally by the verification of data related to  
69 particle flow (temperature, velocity, size) and coating  
70 growth (temperature). This integrated approach would  
71 enable us to control fundamental coating features (i.e.,  
72 porosity), which determine mechanical, thermal, and elec-  
73 trical properties of the sprayed material.

74 As part of this programme, the present study simulates  
75 the phenomena of heat and momentum transfer between HA  
76 particles and the plasma jet using a ballistic model. The  
77 simulated process was also carried out experimentally. The  
78 data for coating and powders sprayed into water are given  
79 elsewhere [8]. The model is validated by comparing  
80 experimental semi-quantitative X-ray data of the phase  
81 content of sprayed products and the calculated phase  
82 composition. The calculation assumes that on impact with  
83 the substrate (or water), the liquid part of a particle becomes  
84 amorphous calcium phosphate (ACP) and the crystalline  
85 part undergoes no further transformation. The temperatures  
86 of the phase transitions considered in the present paper are  
87 given in Fig. 1. The calculated temperatures and velocities  
88 of the particles were used to predict the spreading and  
89 solidification of individual splats on the substrate, using the  
90 functional form suggested originally by Madejski [9], and  
91 amended by results both from experiments [10,11] and  
92 numerical simulations [12]. Subsequently, these splats stack  
93 in a disordered fashion, producing the porous coating. The

Table 1  
Geometry of plasma torch and spray parameters<sup>a</sup>

Parameter	Value
<i>Geometry of nozzle, injector, and hose</i>	
Nozzle ID (mm)	8
Injector position	Inside the nozzle, 9.5 mm from its outlet
Injector angle (°)	70 (towards the torch axis)
Injector ID, $D_i$ (mm)	2
Injector length, $L_i$ (mm)	11
Hose ID, $D_h$ (mm)	3
Hose length, $L_h$ (m)	4.38
<i>Processing</i>	
Spray distance (cm)/spraying experiment	10 cm spraying onto substrate/81 cm spraying into distilled water
Electric power (kW)	24
Total flow rate of plasma forming gases (slpm)	50
Composition of plasma forming gases (Ar+H <sub>2</sub> , vol.%)	95+5 and 97.5+2.5
Carrier gas flow rate (Ar) (slpm)	3 and 3.5
Powder feed rate (g/min)	17

<sup>a</sup> An example of abbreviation of sprayed sample: P2497\_3 means powder sprayed into water with a spraying distance of 81 cm, sprayed using 24 kW with 97 vol.% of Ar of plasma forming gas and 3 slpm of carrier gas. The sample sprayed with the same parameters from a distance of 10 cm onto substrate is abbreviated as Sub2497\_3.

rules governing growth in the simulation are presented elsewhere [7,13]. This part of the model can be validated by comparing the simulated porosity with porosities measured by image analysis of experimental coatings.

## 2. Experimental spray conditions

Plasma spraying experiments were performed using the SG100 torch of Praxair, equipped with an anode of type P/N 2083-730 with an internal diameter of 8 mm, a cathode of type 01083A, and an internal powder injector. The torch is

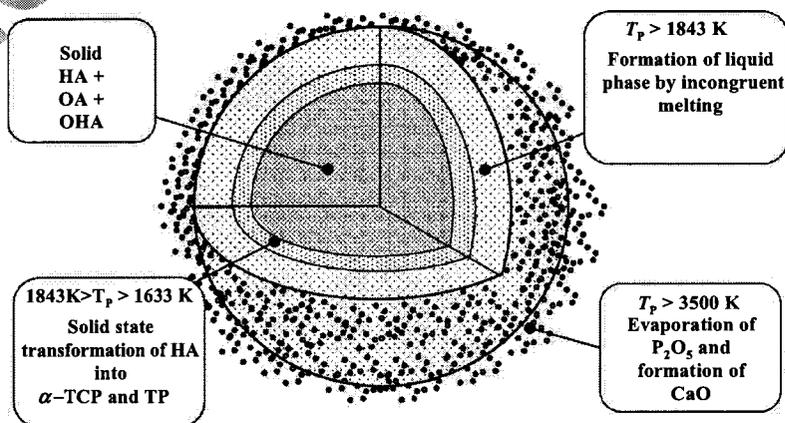


Fig. 1. Temperature field inside an HA powder particle on impact with the substrate (water) and possible crystal phase transformation on particle heating. The crystal phases considered are:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA), which loses water gradually at high temperature to become  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\text{V}_x$  (V stands for vacancy) (OHA), which becomes  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  (OA) above 1100°C,  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\alpha$ -TCP), and  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  (TP).

103 controlled using a manual console of type 3710 and a  
 104 powder feeder type 1264. The plasma spray parameters are  
 105 collected in Table 1. The electric power used to spray  
 106 coatings was 24 kW. Some coatings were also sprayed at 11  
 107 kW as described in a previous experimental paper [8].  
 108 However, these conditions are outside the range of condi-  
 109 tions assumed by the simulations of coating growth.  
 110 Therefore, the numerical simulations were performed only  
 111 for the case where the sprayed particles melted (i.e., 24 kW).  
 112 Stainless steel and aluminium substrates with dimensions  
 113  $15 \times 15 \times 3$  mm were used to spray coatings. The substrates  
 114 were sandblasted before processing with an alumina grit of  
 115 size ranging from 125 to 250  $\mu\text{m}$ . The plasma processed  
 116 powder was collected in distilled water and dried before use.  
 117 The powder used for spraying was agglomerated hydroxy-  
 118 apatite (Tomita) with a mean diameter  $d_{50\%} = 120 \mu\text{m}$  and  
 119 internal porosity of about 12% [14].

120 **3. Properties of the plasma jet and HA particles**

121 The profiles of temperature and velocity of plasma jet  
 122 were found using the software Jets and Poudres, which  
 123 was developed with the use of GENMIX computer code  
 124 [15–18]. The software was similar to that described  
 125 previously [4]. Some improvements were introduced to  
 126 deal with present calculations, such as, for example,  
 127

- Closed thermodynamic and transport properties with the use of T and TWinner data base [16]

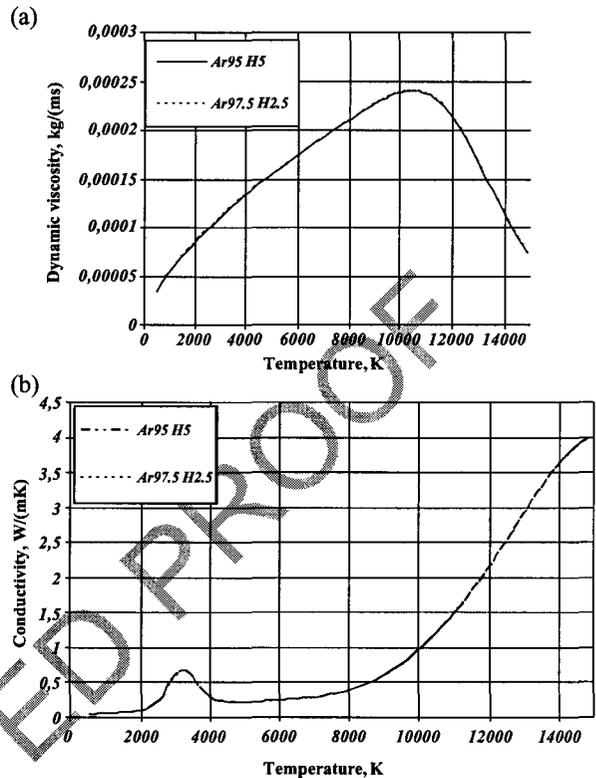


Fig. 3. Dynamic viscosity (a) and thermal conductivity (b) vs. temperature for plasma gases used for spraying: Ar+2.5 vol.% H<sub>2</sub> and Ar+5 vol.% H<sub>2</sub>.

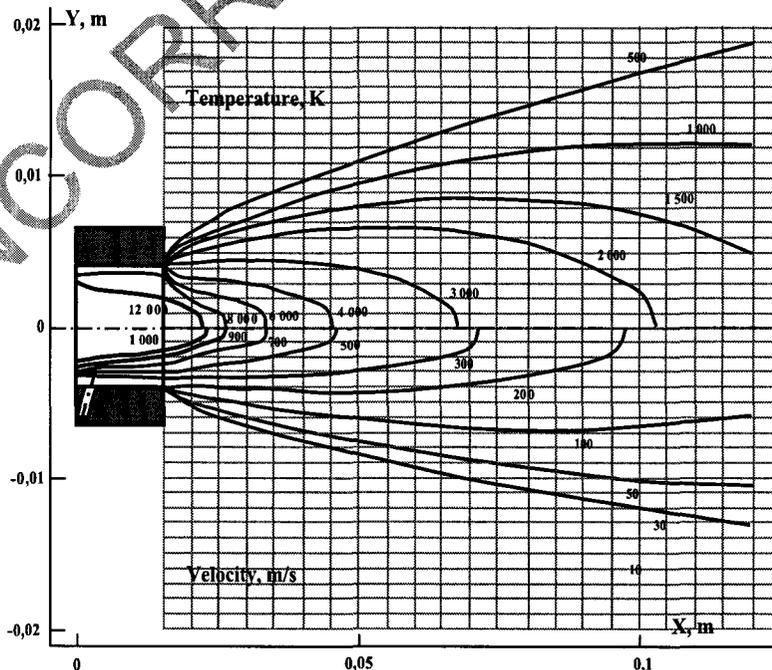


Fig. 2. Calculated profiles of temperatures and velocities of a plasma jet generated by SG-100 torch supplied with 24 kW of electric power and plasma forming gases Ar+2.5 vol.% H<sub>2</sub> with a total flow rate of 50 slpm.

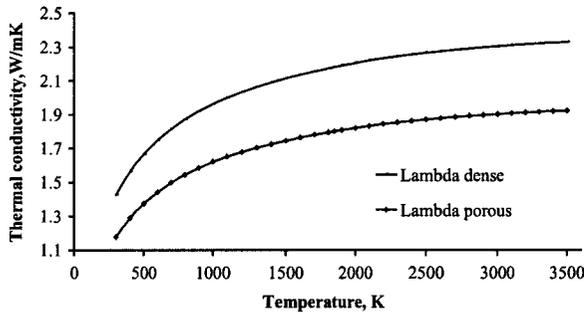


Fig. 4. Thermal conductivity of dense and porous HA vs. temperature [4].

- 130 • Mixing length turbulence adapted to high temperature
- 131 gradient of the plasma stream [15]
- 132 • Profiles inside anode nozzle possible to be calculated
- 133 • Jet length extended up to 90 cm.
- 134

135 The profiles of temperature and velocity of plasma jet  
 136 generated by SG-100 torch supplied with 24 kW of electric  
 137 power and with a plasma forming gas of Ar+2.5 vol.% H<sub>2</sub>  
 138 with a total flow rate of 50 slpm are shown in Fig. 2. The  
 139 profiles for the jet formed with plasma forming gas of Ar+5  
 140 vol.% H<sub>2</sub> are very similar. The viscosity and thermal  
 141 conductivity of used plasma forming gases, shown for  
 142 example in Fig. 3, indicate that the transport properties of  
 143 used compositions are very similar.

144 Thermophysical data of HA have been collected and  
 145 shown elsewhere [4]. Specific mass and thermal conduc-  
 146 tivity of ceramics in solid and liquid phases were corrected  
 147 for porosity of powder (see, e.g., Fig. 4).

148 **4. Calculations of momentum, heat, and mass transfer**  
 149 **from plasma to particles**

150 **4.1. Injection of particles into plasma**

151 The particles injected into a plasma jet have a distribution  
 152 of diameters which results in a distribution of their initial  
 153 velocities on contact with the plasma [19]. These velocities  
 154 depend on the geometry of a pipeline carrying powder from  
 155 the powder feeder to the plasma and on the carrier gas flow  
 156 rate (Fig. 5). The pipeline includes two elements: an injector  
 157 (diameter  $D_i$ , length  $L_i$ ) attached to the plasma torch and a  
 158 hose (diameter  $D_h$ , length  $L_h$ ) hat connects the first injector  
 159 pipe to the powder feeder. The velocity of the carrier gas  
 160 (with flow rate  $q_{cg}$ ) in the hose is:

$$U_{h\_cg} = \frac{4 \cdot q_{cg}}{\pi \cdot D_h^2} \quad (1)$$

163 The particle residence time in the hose is:

$$t_1 = \sqrt{\frac{2 \cdot L_h}{k \cdot U_{h\_cg}}} \quad (2)$$

where the coefficient  $k$  is given by:

$$k = \frac{18 \eta_{cg}}{\rho_p \cdot d_p^2} \quad (3)$$

where  $\eta_{cg}$  is the dynamic viscosity of the carrier gas,  $\rho_p$  is the density of the particle material, and  $d_p$  is the diameter of the particle. At the end of the hose, the velocity of the particles is:

$$U_{h\_p} = U_{h\_cg} (1 - e^{-kt_1}) \quad (4)$$

Given this velocity, the residence time of the particle in the injector  $t_2$  is:

$$t_2 = \frac{\sqrt{U_{h\_p}^2 + 2 \cdot (U_{i\_cg} - U_{h\_p}) L_i k} - U_{h\_p}}{k (U_{i\_cg} - U_{h\_p})} \quad (5)$$

where  $U_{i\_cg}$  is the carrier gas velocity in the injector given by:

$$U_{i\_cg} = \frac{4 \cdot q_{cg}}{\pi \cdot D_i^2} \quad (6)$$

Finally, at the end of the second pipe, the velocity of the particles (which is also the initial velocity of the particles in the plasma jet) is:

$$U_{i\_p} = U_{i\_cg} - (U_{i\_cg} - U_{h\_p}) \cdot e^{-kt_2} \quad (7)$$

Eqs. (1)–(7) enable us to find the initial velocity of HA particles as a function of their diameters for the two values of carrier gas flow rate used (Fig. 6). The accuracy of present analytical model was tested by a comparison with the results given by a more sophisticated, numerical one

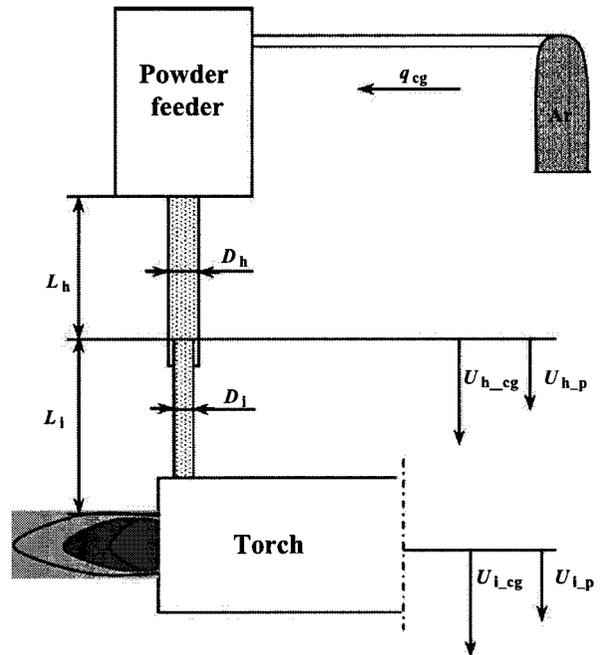


Fig. 5. Pipeline that transports powder from feeder to torch.

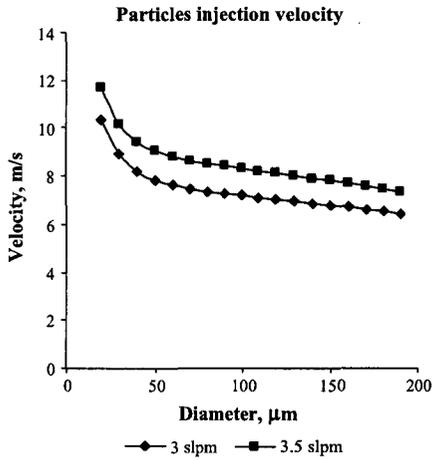


Fig. 6. Injection velocity of the HA particles with different diameters and for the carrier gas flow rates of 3 and 3.5 slpm.

and  $Y$  directions;  $\rho_p$  is the particle density;  $d_p$  is the particle diameter; and  $C_D$  is the drag coefficient. The gravity acceleration  $g$  is along the  $Y$ -axis. The velocity  $V_g(X,Y)$  for an unloaded plasma jet is shown in Fig. 2. The  $C_D$  coefficients depend on the Reynolds number ( $Re$ ) for particle motion in a plasma jet, as follows:

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad Re < 0.2$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0.187) \quad 0.2 < Re < 2$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0.11Re^{0.81}) \quad 2 < Re < 21 \quad (9)$$

The dynamic Eq. (8) is solved numerically by a fourth order Runge–Kutta method.

#### 4.3. Heat transfer inside the particle

Only convective heat transfer from the plasma to the particle was considered in the model. The density of thermal power transferred to the particle by convection can be expressed as:

$$Q_c = Nu \lambda_g \frac{T_g - T_{ps}}{\pi d_p} \quad (13)$$

where  $Nu$  is the Nusselt number,  $\lambda_g$  is the thermal conductivity of the plasma gas,  $T_{ps}$  is the particle surface temperature, and  $T_g(X,Y)$  is the plasma gas temperature. The phase transformations with temperature are shown Fig. 1. The Nusselt number depends on the Reynolds number in the following way:

$$Nu = 2 + 0.6Re^{0.5}Pr^{0.33}; \quad Re \leq 2 \quad (14)$$

$$Nu = 1.05Re^{0.5}Pr^{0.3}; \quad 2 < Re < 500 \quad (15)$$

where  $Pr$  is the Prandtl number. Eq. (11) is the well-known Ranz–Marshall expression. Eq. (12) is an experimental approximation for turbulent flow conditions. In the present model, it was assumed that radiation losses from a particle are comparable to the radiation from plasma. Consequently, the radiation effect was neglected. However, in a particular case of big particles at high temperatures, the radiation may play a role in heat balance [23,24] and the present model is being improved to take this effect into account.

#### 4.4. The heat conduction problem

HA is a poor heat conductor (Fig. 4) and therefore the temperature profile within the particle must be considered. The basic equations describing heat conduction have the form [22]:

$$C_p(T)\rho(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda(T)\nabla T) + q \quad (13)$$

presented by Vardelle et al. [20]. The latter was developed by taking into account a profile of gas velocity inside injector. The calculation was carried out to find out the velocity of  $d_p=20 \mu\text{m}$  zirconia particle ( $\rho_p=5700 \text{ kg/m}^3$ ) on the end of a straight injector having a length of  $L_i=35 \text{ mm}$  and an internal diameter of  $D_i=1.75 \text{ mm}$ . The hose had a length of  $L_h=1.5 \text{ m}$  and internal diameter was not given by the authors and supposed to be  $D_h=3 \text{ mm}$  in present calculations. Taking Ar as carrier gas, having a dynamic viscosity of  $\eta_{cg}=22.9 \mu\text{Pa s}$  [21] and a flow rate equal to  $q_{cg}=4 \text{ slpm}$ , the calculated injection velocity was found to be equal to  $U_{i,p}=14.7 \text{ m/s}$ . This value can be compared to  $U_{i,p}=17.3 \text{ m/s}$  found by Vardelle et al. The discrepancy was about 15% and could result, in part at least, by arbitrary taken hose diameter.

#### 4.2. Momentum transfer

The following hypotheses are used in our model:

- The particles are spherical.
- There are no interactions or impacts among the particles.

The forces that might act on a particle immersed in the plasma jet include [22]: thermophoresis, buoyancy, drag forces, and gravity. Only gravity and drag forces are considered here. The dynamic equations for the particle are therefore:

$$\frac{dV_{px}}{dt} = \frac{3}{4} \cdot C_D \cdot \frac{\rho_g (V_{gx} - V_{px}) \cdot |V_{gx} - V_{px}|}{\rho_p d_p}$$

$$\frac{dV_{py}}{dt} = \frac{3}{4} \cdot C_D \cdot \frac{\rho_g (V_{gy} - V_{py}) \cdot |V_{gy} - V_{py}|}{\rho_p d_p} \pm g \quad (8)$$

where  $V_{py}$  and  $V_{px}$  are the particle velocities in the  $X$  and  $Y$  directions;  $V_{gx}$  and  $V_{gy}$  are the plasma gas velocities in the  $X$

260 in which  $q$  is the density of heat sources in the solid. For  
262 spherical particles, Eq. (13) becomes:

$$C_p(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda(T)r^2\frac{\partial T}{\partial r}\right) \quad (14)$$

263 where the initial condition is  $T(r,0)=300$  K and symmetry  
265 imposes the condition:

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial r} = 0 \quad (15)$$

266 The other assumptions made in the calculation are:

269

- 270 • The material of the particle does not sublime, but has a
- 271 melting point ( $T_m$ ) and a boiling point ( $T_b$ ).
- 272 • Evaporation of the particle material is confined to the
- 273 particle surface.

274

275 The particles are introduced to the plasma in the solid  
276 state and may transform within the plasma (see Fig. 7) into  
277 the following phases:

278

- 279 • Solid (stages I, IV, VII, and X)
- 280 • Solid–liquid (with melting and evaporation interfaces;
- 281 stages II and V)
- 282 • Liquid (evaporation interface; stage VIII)
- 283 • Solid–liquid–solid (melting and resolidification inter-
- 284 faces; stages III and VI)
- 285 • Liquid–solid (resolidification interface; stage IX).

286

287 Each stage corresponds to a different boundary condition  
288 as shown in detail elsewhere [20].

#### 289 4.5. The evaporation problem

290 Particle evaporation influences particle heating. More-  
291 over, the decrease of particle diameter due to evaporation  
292 influences particle acceleration, hence changing the trajec-  
293 tory. A model of rapid surface vaporisation with back-  
294 pressure was implemented [25]. This model is based on  
295 conservation of mass, momentum, and energy across a thin

Knudsen layer. Knight [26] has shown that, in this case, the  
jump condition for the Knudsen layer is:

$$\begin{cases} \frac{P}{P_s} = \sqrt{\frac{T}{T_s}} \left[ (\beta^2 + 0.5) e^{\beta^2} \operatorname{erfc}(\beta) - \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right] + \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{\pi} \beta e^{\beta^2} \operatorname{erfc}(\beta) \right) \\ \frac{T}{T_s} = \left[ \sqrt{1 + \pi \left( \frac{\chi - 1}{\chi + 1} \frac{\beta}{2} \right)^2} - \sqrt{\pi} \frac{\chi - 1}{\chi + 1} \frac{\beta}{2} \right]^2 \end{cases} \quad (16)$$

where  $\chi$  is the ratio of specific heats ( $\chi=5/3$  for  
monatomic gases),  $P$  is the gas pressure,  $P_s$  is the  
saturated vapour pressure (measured or calculated by the  
Clausius–Clapeyron equation [27]), and  $\beta$  is the dimen-  
sionless velocity of vaporization  $M = u/\sqrt{\chi RT} = \beta\sqrt{2/\chi}$   
(where  $M$  is the Mach number and  $u$  is the local flow  
velocity outside the Knudsen layer). Eq. (16) is valid only  
if the flow outside the Knudsen layer is subsonic (i.e.,  
 $M \leq 1$ ) For a spherical particle, the radius decreases  
because of evaporation, hence:

$$\begin{cases} \frac{dr_p}{dt} = \sqrt{\frac{2R}{T_s}} \frac{\beta P_s \mu}{\rho_p k}, & M < 1; \\ \frac{dr_p}{dt} = \sqrt{\frac{R\chi}{T_s}} \frac{P_s \mu}{\rho_p k}, & M = 1 \end{cases} \quad (17)$$

where  $T$  and  $\beta$  are obtained by solving Eq. (16),  $\rho_p$  is the  
density of particle material,  $\mu$  is the molecular mass of the  
particle, and  $k$  is Boltzmann's constant.

#### 4.6. Numerical methods

The set of equations derived above form the basis of the  
*Plasma 2000* code [25], written in Microsoft Visual C++  
6.0. Calculations were made with different time steps and  
number of spatial nodes inside the particle. For timesteps  
greater than  $\Delta t = 10^{-8}$  s, the numerical solution diverges.  
Stable solutions are found with time steps of this size or  
smaller. When the number of nodes inside particle is set to  
 $n=150$  or greater, stable solutions are found.

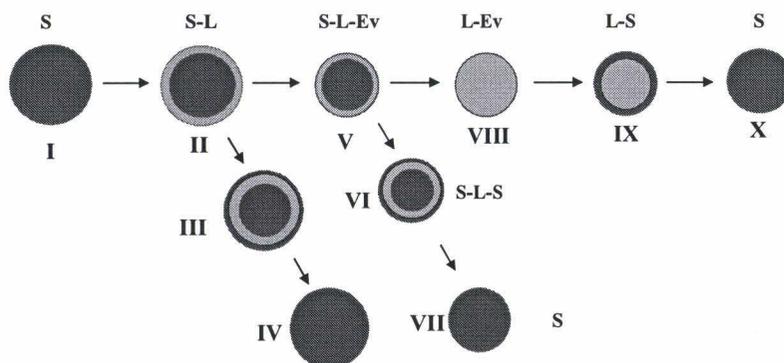


Fig. 7. Possible phase transformations of HA particles in flight in a plasma jet [15].

322 **5. The simulation of coating growth**

323 The microstructure of hydroxyapatite coatings depends  
 324 on the way in which they are manufactured. Since the  
 325 coating properties depend on their microstructure, this  
 326 must be simulated in order to predict coating properties.  
 327 Since the process of coating production involves the  
 328 chaotic growth of splats formed by the splashing of liquid  
 329 (or semi-liquid) particles onto the substrate, no two coating  
 330 microstructures will be identical. It is therefore necessary  
 331 to have a simulation that is fast enough that it may be run  
 332 many times, to obtain valid statistical averages of the  
 333 properties for a given set of process conditions. A crucial  
 334 observation for modelling is that the timescale for a  
 335 particle to splash and cool (about 10 μs) is about a tenth of  
 336 the mean time between the arrivals of particles at a given  
 337 point. This justifies the approximation of treating the  
 338 splashing process of each particle in isolation, and building  
 339 up the coating through a series of isolated splashing  
 340 events.

341 **5.1. The formation of the splat**

342 Studies of splashing have been made experimentally  
 343 [10,11] and theoretically [12] as a function of droplet speed  
 344 and temperature. These show that the splat diameter  $D_s$  is  
 345 related to the particle diameter  $d$ , velocity  $V$ , the material  
 346 properties of density ( $\rho$ ) and viscosity ( $\mu$ ), and (indirectly)  
 347 the temperature through a function of the form

$$\xi = \frac{D_s}{d} = A \left( \frac{\rho V d}{\mu} \right)^z \quad (18)$$

348 where the parameters  $A$  and  $z$  vary somewhat between  
 349 materials (and indeed between authors). It must be stressed  
 350 up that Eq. (18) describes maximum spread and, in a case of  
 351 (discussed later) splat that recoils, the spread factor will be  
 352 smaller. Values of  $A=0.925$  and  $z=0.2$  were used, which are  
 353 typical for ceramics. Data on the particle behaviour in the  
 354 plasma jet from a previous work [4] were used. This enables  
 355 us to obtain the particle velocities and temperatures  
 356 (required in Eq. (18)) as a function of the parameters of

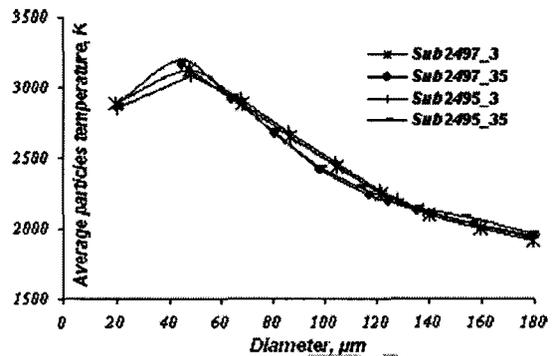


Fig. 8. Average temperature of HA particles at the moment of impact with a substrate placed at 10 cm from a plasma torch working with different spray parameters vs. particle diameters.

the plasma torch. The simulation requires information on the  
 distribution of particle sizes. Recent measurements [4]  
 suggest that a log-normal distribution is appropriate.

5.2. Growing the coating

The kinetic energy of the particles is great enough to  
 ensure that the particles adhere to the substrate in the impact  
 region of the particle. The splats interlock together in a  
 complex fashion to form the coating. They first flow across  
 the substrate and then solidify, contract, and distort on  
 cooling, producing pores and cracks. These effects are  
 modelled by application of a set of rules, summarised in  
 Table 2 and discussed in detail in Ref. [7]. Since the  
 program must calculate the contraction of the splats on  
 cooling, it requires a calculation of the temperature profile  
 through the coating during the growth process. The heat flux  
 at the surface of the coating during spraying is the sum of  
 four terms: the convective heat flux, the radiation from the  
 plasma, the solidification and cooling down of arriving  
 particles, and a cooling air jet (frequently used in plasma  
 spraying equipment). The temperature profile is then  
 calculated using a standard finite difference method as  
 discussed in Ref. [28].

The splats form the coating by linking together in a  
 complex fashion. The numerical simulation uses a few

2.1 Table 2  
 2.2 Rules applied in numerical simulation using finite elements of HA coating growth [7]

Case	Rule
A	Splat is formed on a surface following Eq. (18); the shape of the underlying surface is kept.
B	Porosity detected under splat below the uppermost layer under the impact region is hammered down to the uppermost layer below it. The pore is destroyed and the splat follows the surface.
C	If the splat encounters a dead end, it fills the space available and then flows over the outer surface above (interlocking mechanism).
D	A splat can cover roughness created by other splats.
E	If a splat comes to a vertical drop, it falls straight down until the surface is found again.
F	Splat cools, contracts, and curls unless it is pinned in position by interlocking.
G	If the underlying region contains a large peak, the splat can be pinned by the peak and curling is calculated with respect to the peak.
H	Unmelted particles form hemispheres on the coating.
I	Unmelted hemisphere lies on the coating. It is assumed that the impact of the particle partially flattens the underlying material.
J	Unmelted particles are assumed not to adhere to the substrate surface or to another one. If they hit either of these, they bounce off.
K	A partially melted particle is divided in two parts: the molten part follows rules A–G and the unmelted part follows rules I–J.

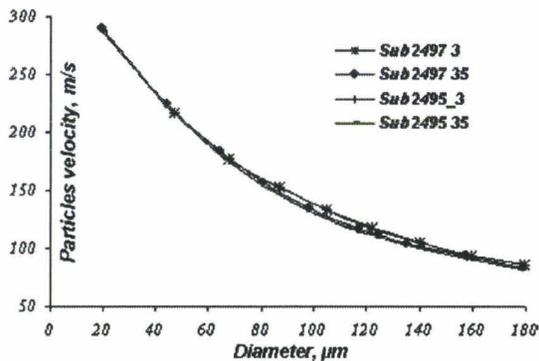


Fig. 9. Velocity of HA particles at the moment of impact with a substrate placed at 10 cm from a plasma torch working with different spray parameters vs. particle diameters.

382 simple rules collected in Table 2. Their graphical  
 383 representation is shown elsewhere [7,13]. The rules  
 384 attempt to express the point that the particle kinetic energy  
 385 is high enough to ensure adherence to the underlying layer  
 386 in the impact region. They represent also the splashing and  
 387 interlocking mechanism. Liquid ceramic flows along the  
 388 surface, filling in holes wherever it can be the direction of  
 389 motion. Reverse flow is not permitted. The ceramic first  
 390 spreads and then cools. The simulation assumes that the  
 391 ceramic is sufficiently fluid to fill all small holes. The rules  
 392 describe also the curling up of the splat. For computational  
 393 convenience, this is calculated from the edge of the impact  
 394 region, although presumably the real curling will start at  
 395 the edge of the splat. The roughness of the underlying  
 396 layer can pin the splat, inhibiting curling. Finally, the rules  
 397 express the experimentally observed fact that unmelted  
 398 particles form hemispheres, together with the assumption  
 399 that, if they cannot splash, they cannot respond to the  
 400 details of the underlying surface. Porosity can therefore  
 401 occur through the inability of such a particle to fill cavities  
 402 underneath it.

403 The requirement of a fast simulation means that one can  
 404 consider only the quasi 2-D case. By this, it is meant that a  
 405 true section of the coating is simulated (allowing effects  
 406 from all particles falling within a splat diameter of the 2-D  
 407 plane of the simulation). This strategy links the coating

408 microstructure to the process that produced it. Since a true  
 409 section of the coating was calculated, standard methods can  
 410 be used to convert the 2-D distributions obtained from the  
 411 coating into the 3-D distributions that are required [7].  
 412 Extended effective medium theories, of the type pioneered  
 413 by Clyne and Withers [29], were used to obtain averaged  
 414 properties of the coating using the statistics of the porosity  
 415 distribution obtained from the simulation. A second route  
 416 directly simulates the microstructure's evolution under load  
 417 using finite element methods, hence obtaining a distribution  
 418 of possible behaviours, such as propensity to fracture [7].  
 419 Overall, it is clear that appropriate scales are set by droplet  
 420 size and arrival time. Given these scales, simulations  
 421 produce microstructures; these microstructures in turn  
 422 determine the properties.

### 5.3. Numerical methods

423  
 424 The code builds the coating on a standard mesh (usually  
 425 reduced to a  $512 \times 512$  pixel grid when plotting results).  
 426 The diameter of the arriving particle is chosen from a  
 427 suitable distribution (Gaussian or log-normal), and the  
 428 temperature and velocity are obtained from the calculations  
 429 of Section 3. The impact position of the particle is chosen  
 430 using a random number generator and the rules discussed  
 431 above applied. Several (at least 10) simulations are  
 432 performed for each set of parameters to obtain reliable  
 433 statistics. This is essential since the formation of a coating  
 434 is a chaotic process and reliable statistics on microstructure  
 435 properties such as porosity distributions are therefore  
 436 required. The resulting coating is analysed to produce a  
 437 porosity distribution (including both size and aspect ratio)  
 438 and the effective properties of the coating (density,  
 439 mechanical properties, and thermal conductivity) are  
 440 calculated. The program is written in *Fortran*. Further  
 441 details can be found in Ref. [7].

## 6. Results of calculations

442  
 443 The calculations were made for both short (10 cm) and  
 444 long (81 cm) spraying distances. Each case corresponds to

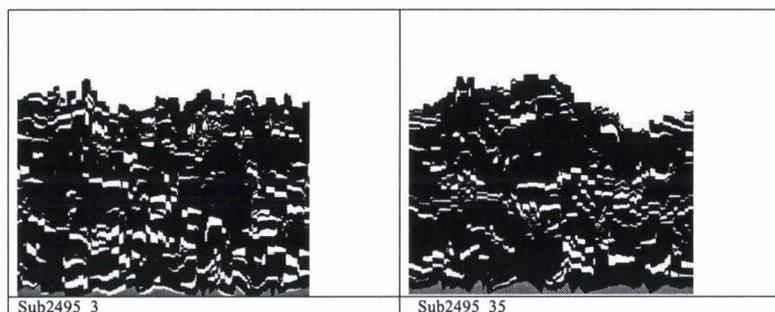


Fig. 10. Simulated cross sections of HA coatings sprayed using 24 kW of electric power at a spraying distance of 10 cm and different carrier gas flow rates.

445 different processes and to different experimental validations  
446 of the simulations:

447

448 • At the short spraying distance, the HA powder was  
449 sprayed onto a substrate and the process simulated using  
450 the code discussed in Section 3. The calculations of this  
451 section enabled us to obtain the average temperatures and  
452 velocities of HA particles, which were used as input data  
453 for the code simulating the coating growth described in  
454 Section 4. The simulations were validated by comparing  
455 porosities obtained from the code with those obtained  
456 from an image analysis of sprayed deposits.

457 • At the long spraying distance, the HA powder is sprayed  
458 into water. The calculations of Section 3 enable us to find  
459 the temperature distribution inside a particle of given  
460 diameter on contact with water. The temperatures  
461 correspond to the crystal phases depicted in Fig. 1.  
462 Thus, the temperature field inside the particles could be  
463 transformed in a distribution of crystal phases, assuming  
464 that on contact with water, the liquid transforms into  
465 amorphous calcium phosphates (ACP) and the composi-  
466 tion of high temperature phases is frozen.

467 • Again at the long spraying distance, the powder sprayed  
468 into water was dried and its size distribution tested using  
469 a laser-based technique. The calculations enabled us to  
470 find the reduction of particle sizes by evaporation,  
471 making possible a comparison with experiment.

472

473 The average temperature of HA particles on impact  
474 with a substrate placed at a distance of 10 cm from the  
475 plasma torch for different operational parameters is shown  
476 in Fig. 8. Fig. 9 shows the velocities of the particles.  
477 These data were used in the program simulating the  
478 coating growth. The results of the simulations are shown  
479 in Fig. 10. The comparison of porosities of simulated and  
480 real coatings is shown in Table 3. The comparison is  
481 perfect for coating Sub2497\_3 and quite acceptable for  
482 the coating Sub2495\_35, but the porosity data diverge a  
483 bit more for coatings Sub2495\_3 and Sub2497\_35. These  
484 discrepancies are not very significant and may be related  
485 to the uncertainty of metallographical preparation of the  
486 specimen before image analysis. The number of polished  
487 sections should be much greater to get closer to giving a  
488 statistically significant porosity value. On the other hand,  
489 the metallographic preparation is known to be a delicate  
490 procedure that is sometimes accompanied by so-called  
491 *pull outs* (which are lamellas detached off polished

4.1 Table 3  
4.2 Comparison of porosities of sprayed and simulated HA coatings

Coating description	Experimental coating porosity (%)	Simulated coating porosity (%)
4.3 Sub2497_3	12.9	12.94
4.4 Sub2497_35	7.7	13.27
4.5 Sub2495_3	6.7	13.00
4.6 Sub2495_35	8.0	12.53

Average temperature at contact with water

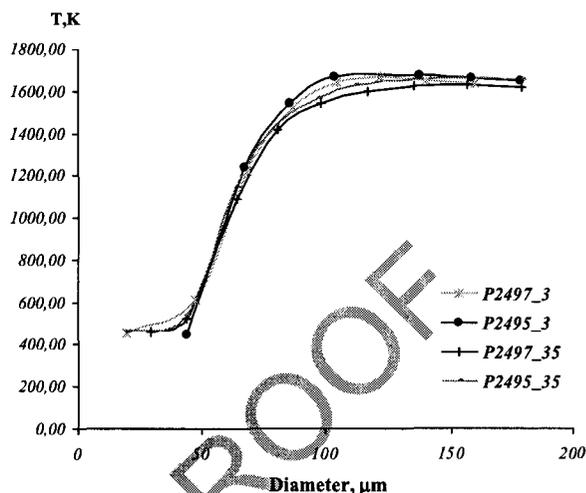


Fig. 11. Calculated average temperature of HA particles at the moment of impact with the surface of water placed 81 cm from a plasma torch working with different spray parameters vs. particle diameters.

surface at preparation), which may artificially increase tested porosity [30].

The average temperatures of HA particles on impact with water are shown in Fig. 11 and their velocities in Fig. 12. The average temperatures of large particles ( $d_p > 100 \mu\text{m}$ ) do not exceed 1700 K at the moment of impact with water. As expected, smaller particles have much lower temperatures. These particles have their surface temperature closer to the surrounding gas and the gas at these spraying distances has a comparatively low temperature. The distribution of velocities of the HA particles has a similar character to the distribution of their temperatures. The distribution of temperatures enabled the estimation of

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

Velocity at contact with water

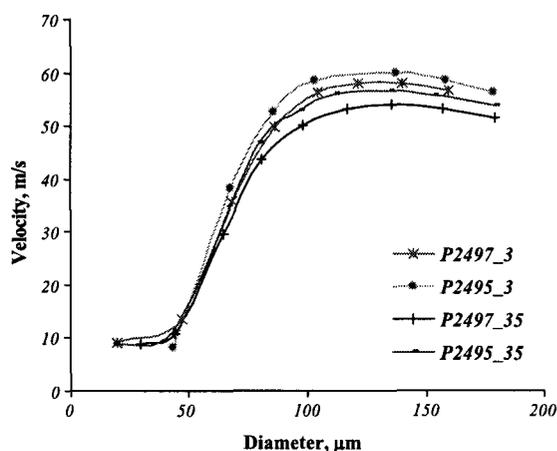


Fig. 12. Calculated velocity of HA particles at the moment of impact with the surface of water placed 81 cm from a plasma torch working with different spray parameters vs. particle diameters.

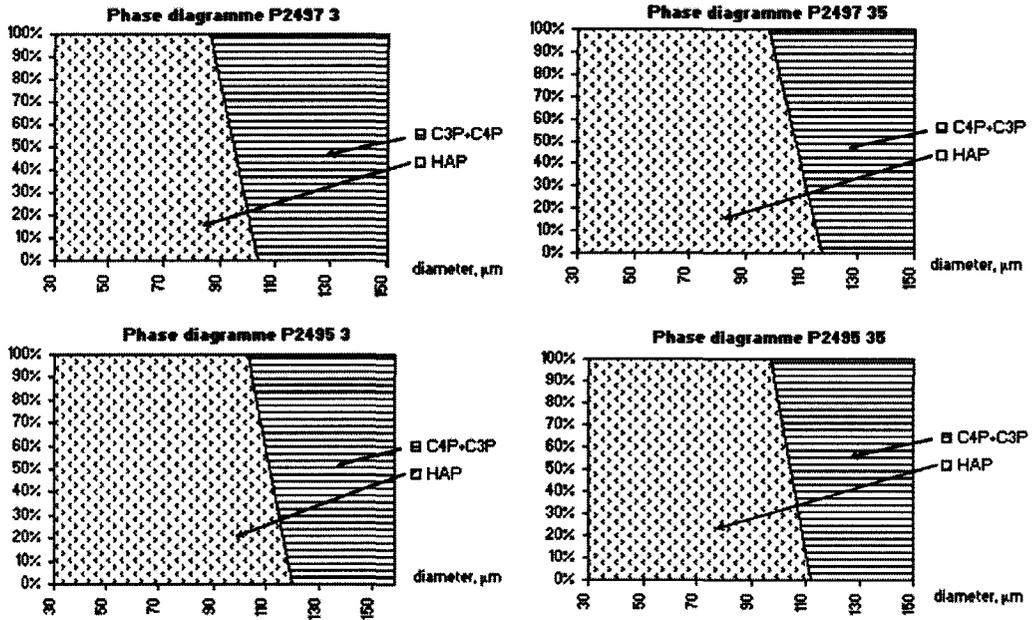


Fig. 13. Calculated volume content of crystal phases in HA powder sprayed using 24 kW into water placed 81 cm from a plasma torch working with different spray parameters vs. particle diameters: HAP, hydroxyapatite; C4P, tetracalcium phosphate; C3P, tricalcium phosphate.

505 the volume content of the crystal phases. The results of  
 506 calculations of crystal phases as a function of HA particle  
 507 size are shown in Fig. 13. Table 4 shows the same results  
 508 integrated over all the particle sizes together with the  
 509 results of experiment from a previous paper [8] for  
 510 comparison. Although the experiments give the phase  
 511 content in weight percent and the calculations in volume  
 512 percent, to a first approximation, one may assume that the  
 513 densities of all phases are close to that of HA ( $\rho_p=3.156$   
 514  $\text{g/cm}^3$ ) and compare the results. The most important  
 515 element of this comparison is the fact that the experiments  
 516 show a considerable amount of ACP and the theoretical  
 517 predictions do not show any trace of this phase. The most  
 518 probable explanation is the undercooling effect. Many of  
 519 the HA particles melt in the plasma core and then start to  
 520 solidify during the long flight from plasma torch to the  
 521 water collector. The liquid particle or liquid part of the  
 522 particle is in contact with surrounding gas. The solidifica-  
 523 tion starts with a nucleation event that is probably  
 524 homogenous. The transformation temperatures can be  
 525 much lower than on heating and a supercooled liquid  
 526 can exist well below the melting point. This effect would

result in a much larger percentage of ACP than found in  
 the calculations. This effect is discussed in detail in  
 Section 7.

The temperatures of particles in the hot core of the  
 plasma jet may be greater than the boiling point of their  
 material. Although, in our model, it was assumed that this  
 point is equal to  $T_b=3500$  K, the evaporation is  
 presumably non-congruent with  $\text{P}_2\text{O}_5$  evaporating from a  
 melt at its lowest temperatures and CaO at the highest.  
 The calculation of the particle size distribution is shown  
 in Fig. 14. The results indicate that the distribution is  
 shifted towards lower diameters (i.e., the evaporation took  
 place). The comparison between experimental and calcu-  
 lated particle size distributions, shown in Fig. 15, enables  
 us to observe that the model gives a better prediction for  
 the size distribution of powders sprayed with a carrier gas  
 flow of  $q_{cg}=3$  slpm (Fig. 15c and d) than for powders  
 sprayed with  $q_{cg}=3.5$  slpm. The experimental distribu-  
 tions for powders sprayed into water with 3.5 slpm show  
 a greater size shift (i.e., a more pronounced evaporation  
 effect for particles having sizes greater than 100 μm; Fig.  
 15a and b). This effect is not predicted by the model.

t4.1 Table 4

t4.2 Volume content of crystal phases in sprayed HA powder obtained for different spray conditions by theoretical predictions and by experiments

t4.3	Coating description	Theoretical predictions			Experimental results				
		HA (vol.%)	$\alpha$ -TCP+TTCP (vol.%)	ACP (vol.%)	HA (wt.%)	A-TCP (wt.%)	TTCP (wt.%)	Total crystalline phases (wt.%)	ACP (wt.%)
t4.4									
t4.5	P2497_3	49.75	50.25	0	72	15	13	54	46
t4.6	P2497_35	63.19	36.81	0	67	19	14	69	31
t4.7	P2495_3	67.58	32.42	0	63	18	19	48	52
t4.8	P2495_35	61.56	38.44	0	54	17	29	74	26

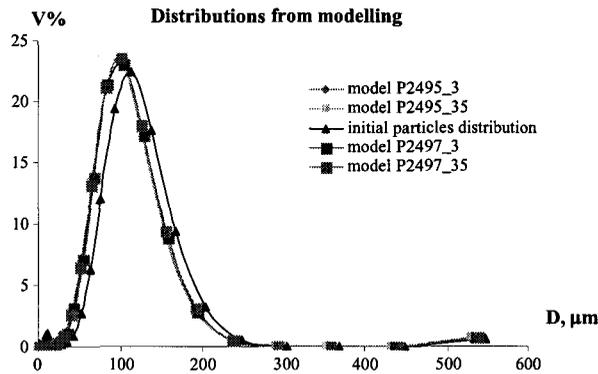


Fig. 14. Calculated size distribution of HA powder sprayed into water using 24 kW into water placed 81 cm from a plasma torch working with different spray parameters vs. particle diameters.

549 Finally, the model does not enable us to predict the  
550 coalescence of liquid particles in the plasma jet, discussed  
551 in a previous paper [8] and visible in Fig. 15 for particle  
552 sizes above 350  $\mu\text{m}$ .

## 553 7. Discussion

554 The state of the art in control of thermal spraying  
555 processes is approaching the stage of simultaneous experi-  
556 mental observation of sprayed particles and on-line  
557 modelling of coating growth. This control should enable  
558 industry to produce desirable coating properties. In the  
559 particular case of plasma-sprayed HA coatings, these  
560 properties include crystal phase composition and porosity.  
561 The present paper focuses on the simulation of particle  
562 behaviour of the real spraying processes associated with  
563 simulation of coating growth and, on the other hand, a  
564 posteriori validation by semi-quantitative X-ray determina-  
565 tion of the crystal phase composition of sprayed coatings  
566 and the determination of their porosity by image analysis.  
567 The experiments indicate the presence of significant  
568 amounts of ACP, varying from 31 to 52 wt.% (see Table  
569 4), whereas numerical simulations do not predict any ACP  
570 phase. This is a major discrepancy that needs to be  
571 discussed. The model used assumed that the crystal phase  
572 transformation takes place at temperatures given by the  
573  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  phase diagram at a low partial pressure of  $\text{H}_2\text{O}$   
574 [31], as shown in Fig. 1. On the other hand, heating and  
575 cooling of particles in plasma occur in a very short time due  
576 to the high temperature and velocity of the plasma, and  
577 deviation from the phase diagram seems to be possible. The  
578 deviation is especially important at the cooling stage of the  
579 particle including its solidification. Supporting this picture  
580 of solidification is the fact that the pores in the liquid  
581 coalesce and form a large hole in the centre of a particle [8].  
582 Thus, there are fewer small pores in a liquid particle (or  
583 liquid shell) that might form when heterogeneous solidifi-  
584 cation is likely to occur [32]. Supposing a case of

homogenous solidification, the relative lowering of solidus  
585 temperature  $\Delta T/T_m$ , caused by an undercooling effect, can  
586 be expected to be in the range between 0.15 and 0.25 [33].  
587 In other words, the effective temperature at which super-  
588 cooled liquid would transform into solid was lower  
589 ( $\Delta T=276-460$  K) than the solidus temperature (assumed  
590 to be 1843 K). The consequence of such lowering for  
591 theoretical predictions of crystal phase composition would  
592 be an increase of the amount of amorphous phase.  
593 Therefore, by taking increasing values of  $\Delta T$ , the calcula-  
594 tions were carried out to find an amount of amorphous phase  
595

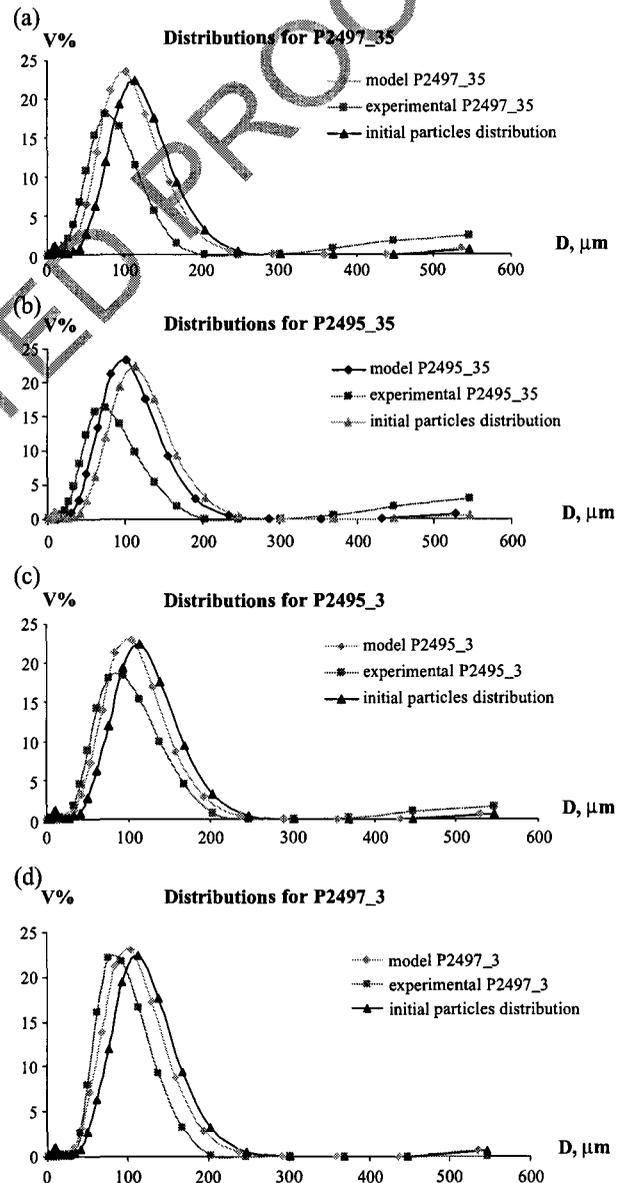


Fig. 15. Comparison between experimental and calculated size distribution of HA powder sprayed into water using 24 kW into water placed 81 cm from a plasma torch working with different spray parameters vs. particles diameters: (a) P2497\_35, (b) P2495\_35, (c) P2495\_3, (d) P2497\_3.

## t5.1 Table 5

Calculation of the lowering of solidus temperature  $\Delta T$  due to undercooling effect carried out in a way to match the ACP content in the coating equal to experimental one shown in the last column of Table 4

t5.3	Coating description	$\Delta T$ (K)
t5.4	P2497_3	232.34
t5.5	P2497_35	246.83
t5.6	P2495_3	212.47
t5.7	P2495_35	220.77

596 which corresponds to that found experimentally and shown  
597 in the last column of Table 4. The results, shown in Table 5,  
598 indicate that the relative undercooling temperature required  
599 is in the range 0.12–0.14. As the calculated data for  
600 different spray parameters are close to each other, it supports  
601 the hypothesis of the undercooling effect and its influence  
602 on calculated amorphous phase content. Moreover, the  
603 transformation temperatures in the solid state, such as  
604 TCP+TTCP→HA, are most probably very different from  
605 those given by an equilibrium phase diagram. The problem  
606 with the phase diagram at high temperature in non-  
607 equilibrium conditions has also influenced the calculation  
608 of the reduction of particle size by evaporation (Figs. 14 and  
609 15). In fact, the CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase diagram for the  
610 temperatures above the liquidus could not be found in the  
611 literature. The assumption related to boiling point explains  
612 why results of calculations do not agree well with  
613 experimental data.

## 614 8. Conclusions

615 The numerical modelling of the entire process of HA  
616 coating deposition using plasma spraying was carried out  
617 and the results were compared with properties of deposits  
618 obtained experimentally such as porosity, crystal phase  
619 composition, and size distribution of particles sprayed into  
620 water. The comparison shows important divergences be-  
621 tween theory and experiment that may be attributed to the  
622 following problems:

- 624 • Crystal phase transformation of a material submitted to  
625 rapid heating and cooling in the plasma jet is most  
626 probably associated with an undercooling effect. The  
627 relative lowering of the solidification temperature was  
628 estimated in the present paper to be in the range 0.12–  
629 0.14 with respect to the equilibrium solidification  
630 temperature. More systematic studies are needed to  
631 consider this effect in plasma-treated materials in a  
632 quantitative way.
- 633 • More generally, studies of the high temperature phase  
634 transformations of frequently used engineering ceramics,  
635 especially multi-oxides such as HA, would be useful for  
636 modelling. Establishing  $T$ – $T$ – $T$  diagrams for this type of  
637 materials is difficult but would be very useful to model  
638 high temperature phenomena.

- Numerical model of heating can be improved by taking  
into account, for a case of large particles, radiation effects  
(i.e., radiation heat transfer toward particle and radiation  
losses from particle).

All these problems need to be addressed in future works.  
The validation of the model used in the present paper can be  
carried out with an experimental setup that enables a  
simultaneous determination of temperatures and velocities  
of sprayed particles. Such devices are, at present, available  
commercially and will be applied in further studies of our  
research group. Finally, the modelling of coating growth  
must include the disintegration on impact of unmelted  
powder particles prepared by spray drying (agglomeration)  
techniques.

## Acknowledgments

M. Donato Murano made available HA powder and  
discussed the results of the study. M. Rafal Tomaszek  
carried out plasma spraying experiments. Dr. Christel  
Pierlot helped in carrying out granulometric measurements.  
The X-ray investigations were carried out by Mrs.  
Laurence Burylo and Mrs. Nora Djelal-Buremma. Prof.  
Rose-Noëlle Vannier helped in XRD analyses. Mr. Gilles  
Courtand made image analyses of longitudinal cross-  
sections of sprayed coatings.

## References

- [1] J. Tikkanen, K.A. Gross, C.C. Berndt, V. Pitkänen, J. Keskinen, S. Raghunath, M. Rajala, J. Karthikeyan, Surf. Coat. Technol. 90 (1997) 210.
- [2] L. Pawlowski, C. Martin, P. Fauchais, 10th International thermal spray conference, Essen, Germany, May 2–6 DVS, Düsseldorf, Germany, p. 31.
- [3] V. Hurevich, I. Smurov, L. Pawlowski, Surf. Coat. Technol. 151–152 (2002) 370.
- [4] S. Dyshlovenko, B. Pateyron, L. Pawlowski, D. Murano, Surf. Coat. Technol. 179 (2004) 110.
- [5] D.T. Gawne, B. Liu, Y. Bao, T. Zhang, Surf. Coat. Technol. 191 (2–3) (2005) 242.
- [6] J.H. Harding, P.A. Mulheran, S. Cirolini, G. Jaccuci, J. Therm. Spray Technol. 4 (1) (1995) 34.
- [7] I.S. Doltsinis, J.H. Harding, M. Marchese, Arch. Comput. Methods Eng. 5 (2) (1998) 59.
- [8] S. Dyshlovenko, L. Pawlowski, P. Roussel, D. Murano, A. Le Maguer, Surf. Coat. Technol. (in press), available on Internet site: <http://www.sciencedirect.com>.
- [9] J. Madejski, Int. J. Heat Mass Transfer 19 (1976) 1009.
- [10] L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, Thin Solid Films 305 (1997) 35.
- [11] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, J. Therm. Spray Technol. 10 (2001) 44.
- [12] C. Bertagnolli, M. Marchese, G. Jaccuci, I.S. Doltsinis, S. Nölting, J. Comp. Physiol. 133 (1997) 205.
- [13] S. Cirolini, J.H. Harding, G. Jaccuci, Surf. Coat. Technol. 48 (1991) 137.
- [14] V. Deram, C. Minichiello, R.-N. Vannier, A. Le Maguer, L. Pawlowski, D. Murano, Surf. Coat. Technol. 166 (2003) 153.

- 695 [15] G. Delluc, G. Mariaux, A. Vardelle, P. Fauchais, B. Pateyron, in: R.  
696 d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, F. Palumbo (Eds.), Abstracts and  
697 Full Paper CD of the 16th ISPC, Taormina, Italy, June 22–27,  
698 University of Bari, 2003, 6 pp.
- 699 [16] Available on internet site: <http://jets.poudres.free.fr>.
- 700 [17] Available on internet site: <http://www.cham.co.uk/website/new/genmix/genmix.htm>.
- 701 [18] Available on internet site: <http://ttwinner.free.fr>.
- 702 [19] L. Pawlowski, Surf. J. 11 (3) (1980) 8.
- 703 [20] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K.-I. Li, B. Dussoubs, N.J.  
704 Themelis, Therm. Spray Technol. 10 (2) (2001) 267.
- 705 [21] D.R. Lide, (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed., CRC  
706 Press, Boca Raton, USA, 1997.
- 707 [22] L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray  
708 Coatings, Wiley, Chichester, 1995.
- 709 [23] I.G. Sayce, Pure Appl. Chem. 48 (2) (1976) 215.
- 710 [24] X. Chen, E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Process. 2 (3) (1982) 293.
- 711 [25] V. Hurevich, A. Gusarov, I. Smurov, in: E. Lugscheider, C.C. Berndt  
712 (Eds.), International Thermal Spray Conference, 2002, Essen, DVS  
713 Verlag, Düsseldorf, 2001, p. 318.
- 714 [26] C.J. Knight, AIAA J. 17 (5) (1979) 519.
- 715 [27] A. Gusarov, I. Smurov, J. Appl. Phys. 34 (2001) 1147.
- 716 [28] L. Pawlowski, M. Vardelle, P. Fauchais, Thin Solid Films 94  
717 (1982) 307.
- 718 [29] T.W. Clyne, P.J. Withers, An Introduction to Metal Matrix Compo-  
719 sites, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- 720 [30] L. Pawlowski, Structure 33 (1998) 11.
- 721 [31] C. Santos, A. Pazo, F. Guitian, in: P. Vincenzini (Ed.), Materials in  
722 Clinical Applications, Techna, Faenza, Italy, 1995, p. 11.
- 723 [32] W. Kurz, D.J. Fisher, Fundamental of Solidification, 4th edition,  
724 Trans. Tech. Publ., Zürich, Switzerland, 1998.
- 725 [33] W. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics,  
726 Wiley, New York, 1976.
- 727

UNCORRECTED PROOF

