



**HAL**  
open science

# Diagnostiques d'un jet plasma d'arc soufflé sous très faible pression

Nannan Zhang

► **To cite this version:**

Nannan Zhang. Diagnostiques d'un jet plasma d'arc soufflé sous très faible pression. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université de Franche-Comté, 2010. Français. NNT : 2010BELF0144 . tel-00596570

**HAL Id: tel-00596570**

**<https://theses.hal.science/tel-00596570>**

Submitted on 27 May 2011

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

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

**Université de Technologie de Belfort-Montbéliard**  
**Ecole Doctorale Sciences Physiques pour l'Ingénieur et**  
**Microtechniques**

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Franche-Comté et de l'Université**  
**de Technologie de Belfort-Montbéliard en Sciences pour**  
**l'Ingénieur**

Présentée et soutenue publiquement le 15 décembre 2010 par

**Nannan ZHANG**

**Diagnostics d'un jet plasma d'arc soufflé**  
**sous très faible pression**

**Rapporteurs**

Monsieur Philippe HERVE, Professeur des Universités, Université de Paris X  
Nanterre, Ville d'Avray

Monsieur Alain DENOIRJEAN, Chargé de Recherche CNRS, Université des  
Sciences de Limoges, Limoges

**Examineurs**

Monsieur Christoph HOLLENSTEIN, Professeur Chef de Groupe CRPP, Ecole  
Polytechnique de Lausanne

Monsieur Chuang DONG, Professeur des Universités, Université de Technologie de  
Dalian, Dalian

Monsieur Christian CODDET, Professeur des Universités, Université de Technologie  
de Belfort Montbéliard

Madame Marie-Pierre PLANCHE, maître de Conférences, HDR, Université de  
Technologie de Belfort Montbéliard



*A ma femme Lili JIANG*

*A ma fille future*

*A mes parents Jie et Ying*

*Beaux-parents Guangwei et Shiwei*

*A tous ceux qui m'ont fait confiance*

*Qui a dix lieues à faire doit compter neuf pour la moitié*

行百里者半于九十



## Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM). J'exprime mes très sincères remerciements à Monsieur Christian CODDET, mon directeur de thèse, de m'avoir accepté et acquérir dans le laboratoire. Et je remercie très sincèrement Madame Marie-pierre PLANCHE, ma co-directeur de thèse, d'avoir assuré l'encadrement des travaux pendant cette thèse en laissant libre de mon initiative. Particulièrement Monsieur Hanlin LIAO, professeur à l'UTBM, pour m'avoir suivi et considérablement aidé tout au long de cette étude. Sa compétence scientifique et ses précieux conseils ont permis de conduire cette étude avec succès. Ainsi qu'à Monsieur Chuang DONG, professeur à l'Université de technologie de Dalian, de m'avoir fournir de chance d'étudier en France.

Je remercie chaleureusement Monsieur Christoph HOLLENSTEIN, Professeur Chef de Groupe CRPP à l'Ecole Polytechnique de Lausanne, Monsieur Philippe HERVE, Professeur à l'Université de Paris X Nanterre, et Monsieur Alain DENOIRJEAN, Chargé de Recherche CNRS à l'Université des Sciences de Limoges, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à cette thèse en acceptant d'être les rapporteurs de mon travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Messieurs Fu SUN, Lin ZHU, Dmitry SOKOLOV et Christophe VERDY pour leur aide lors de les mesures par spectroscopie d'émission et sonde d'enthalpie.

J'étends ces remerciements à l'ensemble des membres du LERMPS pour l'entraide dont ils sont toujours fait preuve et l'ambiance amicale qu'ils ont su faire régner au LERMPS et ailleurs. Chacun a toujours mis en avant ses compétences et son enthousiasme pour contribuer de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Je remercie le CSC (China Scholarship Council) qui m'a soutenu financièrement pendant cette thèse.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier ma famille, mes amis et tous ceux qui voudront bien se reconnaît ici, pour leurs constants encouragements, leurs conseils pratique, les discussions fructueuses et pour tout ce qui a permis de mener à mener à terme cette étude.



## Sommaire

### Introduction générale

### Chapitre I La projection thermique sous basse pression : Etat de l'art

I.1 Introduction .....	6
I.2 Projection par plasma d'arc soufflé .....	7
I.2.1 Généralités sur la formation d'un plasma d'arc soufflé .....	7
I.2.2 Les gaz plasmagènes utilisés en projection plasma.....	9
I.2.3 Propriétés physiques des plasmas d'arc soufflé en APS .....	10
I.2.4 Injection des poudres .....	14
I.2.5 Formation de dépôt.....	16
I.3 Cas de la projection thermique sous faible et très faible pression.....	18
I.3.1 Principe de la projection thermique sous faible et très faible pression .....	18
I.3.2 Propriétés physiques d'un plasma sous basse pression .....	19
I.3.2.1 Conditions d'Equilibre Thermodynamique Local (LTE).....	19
I.3.2.2 Influence de la pression sur les propriétés du jet plasma .....	23
I.3.2.3 Champs de température et de vitesse d'un jet plasma sous très basse pression .....	27
I.3.3 Les torches utilisées en procédé VLPPS .....	29
I.3.3.1 Torche F4-VB.....	29
I.3.3.2 Torche à plasma trois cathodes (03CP) .....	31
I.3.4 Effet des paramètres opératoires sur les particules en vol.....	32
I.3.4.1 Effet de pression dans la chambre de projection sur la température des particules.....	32
I.3.4.2 Effet de l'intensité de courant sur la vitesse et la température des particules .....	33
I.3.5 Influence des paramètres de projection sur les propriétés des dépôts .....	33
I.3.5.1 Effet de la pression sur la rugosité des dépôts.....	34
I.3.5.2 Effet du débit de poudre sur les propriétés des dépôts .....	35
I.3.6 Applications des revêtements obtenus par projection thermique sous basse pression .....	35
I.3.6.1 Couches céramiques .....	36
I.3.6.2 Couches minces métalliques.....	38
I.3.6.3 Dépôt en phase vapeur.....	39
I.3.6.4 Les dépôts multicouches.....	39
I.4 Méthodes d'analyse sur les jets plasma produits sous basse pression.....	41
I.4.1 Diagnostic optique par spectroscopie d'émission .....	42
I.4.1.1 Principe de la détection optique.....	42
I.4.1.2 Spectres en émission.....	43
I.4.1.3 Niveaux d'énergie .....	44
I.4.1.4 Spectres en absorption.....	45
I.4.1.5 Intensité des raies en spectroscopie moléculaire et atomique .....	46
I.4.1.6 Exemple du spectre de raies de l'atome d'hydrogène .....	48
I.4.1.7 Influence de la pression sur l'intensité des raies émission .....	49
I.4.1.8 Influence de la poudre sur les raies émission .....	50
I.4.1.9 Etudes d'un jet plasma par la spectroscopie sous faible pression ....	51

I.4.2 Mesure par sonde enthalpique .....	53
I.5 Conclusions .....	57
I.6 Références bibliographiques: .....	59

## **Chapitre II Diagnostic par spectroscopie d'émission d'un plasma sous basse pression**

II.1 Introduction .....	66
II.2 Description du système de projection .....	66
II.2.1 Enceinte de projection sous vide .....	66
II.2.2 Torches utilisées au laboratoire pour la projection en VLPPS : torche F4-VB et F100 .....	67
II.2.3 Dispositif de détection optique .....	68
II.2.3.1 Spectromètre d'émission .....	68
II.2.3.2 Caractéristiques de la caméra CCD3000 .....	70
II.2.3.3 Calibration du spectromètre .....	70
II.3 Calcul théorique de la température électronique du plasma à partir des raies émission de l'hydrogène .....	72
II.3.1 Principe de calcul de la température électronique d'un plasma .....	73
II.3.2 Calcul théorique de la densité électronique Ne du plasma .....	75
II.3.2.1 Effet Doppler sur les raies spectrales .....	75
II.3.2.2 Méthode d'élargissement Stark .....	76
II.4 Influence des paramètres opératoires sur les raies d'émission .....	77
II.4.1 Influence de la distance de mesure .....	77
II.4.2 Influence de la pression dans l'enceinte de projection .....	78
II.4.3 Influence de l'intensité de courant sur les raies d'émission .....	79
II.4.4 Comparaison des températures électroniques par modification des intensités de courant et des débits H <sub>2</sub> et de la distance de mesure .....	80
II.4.4 Comparaison des densités électroniques par modification des intensités de courant et des débits H <sub>2</sub> .....	84
II.5 Étude de l'évaporation des particules par spectroscopie optique .....	87
II.5.1 Effet de la présence de poudre sur les raies d'émission .....	87
II.5.2 Effet de la taille de la poudre sur les raies d'émission .....	88
II.5.3 Incidence de la distance et de la pression sur les valeurs de températures électroniques du plasmaensemencé de particules .....	90
II.5.4 Influence du débit de gaz porteur sur les valeurs de températures électroniques du plasma .....	91
II.5.5 Spectres d'émissions obtenus par chauffage de barreaux de Cu .....	92
II.6 Conclusion .....	94
II.7 Références bibliographiques: .....	95

## **Chapitre III Diagnostic d'un jet plasma sous basse pression par sonde enthalpique**

III.1 Introduction .....	98
III. 2 Système enthalpique ENT-PLC .....	98
III. 2.1 Description du système ENT-PLC .....	98
III. 2.2 Principe de la mesure par sonde enthalpique .....	102
III. 2.3 Résultats de mesure en projection APS .....	105
III.3 Modification du système ENT-PLC pour une mesure sous basse pression .....	109

III.3.1 Nouvelle configuration de la sonde enthalpique.....	109
III.3.2 Précision des mesures avec la nouvelle sonde.....	109
III.3.3 Fabrication de la nouvelle sonde.....	110
III.3.4 Test de la nouvelle sonde enthalpique .....	113
III.3.5 Résultats de mesure en projection APS .....	113
III.3.5.1 Mesure d'enthalpie d'un jet plasma.....	114
III.3.5.2 Mesure de la température du jet plasma .....	115
III.3.5.3 Mesure de la quantité de chaleur .....	116
III.3.5.4 Mesure de la vitesse d'un jet plasma .....	117
III.4 Résultats de mesure par sonde enthalpique sur le procédé VLPPS.....	118
III.4.1 Mesure d'enthalpie d'un jet plasma.....	120
III.4.2 Mesure de la température d'un jet plasma .....	122
III.4.3 Mesure de quantité de chaleur .....	124
III.5 Conclusion .....	125
III.6 Références bibliographiques:.....	127

## Chapitre IV Dépôts obtenus par projection sous très faible pression

IV.1 Introduction.....	130
IV.2 Dépôts de cuivre .....	132
IV.2.1 Choix du matériau.....	132
IV.2.2 Dispositifs expérimentaux pour l'obtention de dépôts formés à partir de poudre de cuivre.....	134
IV.2.2.1 Propriétés de la poudre projetée .....	134
IV.2.2.2 Conditions opératoires .....	135
IV.2.2.3 Dispositifs expérimentaux de collecte des vapeurs de cuivre .....	136
IV.2.3 Propriétés microstructurales des dépôts de Cuivre.....	137
IV.2.3.1 Comparaison des microstructures des dépôts en APS et VLPPS	137
IV.2.3.2 Effet de la distance de projection.....	138
IV.2.3.3 Effet du débit d'hydrogène et de la distance de projection .....	142
IV.2.3.4 Conclusion sur l'incidence des paramètres opératoires.....	145
IV.2.4 Etude de la dureté Vickers des dépôts de cuivre formés à partir de poudre .....	145
IV.2.4.1 DRX des dépôts de cuivre .....	145
IV.2.4.2 Principe de mesure des duretés Vickers .....	146
IV.2.5 Etude des microstructures des dépôts formés à partir de la fusion d'un barreau de cuivre.....	149
IV.2.5.1 Dispositif expérimental de chauffage du barreau de cuivre .....	149
IV.2.5.2 Conditions opératoires .....	150
IV.2.5.3 Propriétés des dépôts .....	151
IV.2.6 Conclusion sur les dépôts de cuivre projetés par procédé VLPPS .....	152
IV.3 Propriétés microstructurales des dépôts céramiques de YSZ.....	153
IV.3.1 Caractéristiques du matériau.....	153
IV.3.2 Analyse des dépôts réalisés par torche F4-VB .....	153
IV.3.3 Dispositif expérimental d'injection des particules .....	154
IV.4 Conclusion .....	157
IV.5 Références bibliographiques:.....	159

## Conclusion générale et perspectives



## Liste des figures

Figure I.1: Schéma de principe de la projection thermique .....	6
Figure I.2 : Schéma de principe d'une torche à arc soufflé .....	8
Figure I.3: Schéma d'accrochage de l'arc sur la paroi de l'anode.....	8
Figure I.4: Champs de température du jet plasma Ar-H <sub>2</sub> 25% vol 45/15 L/min (Torche Metco 9MB, P= 32 kW, Distance max=10 cm).....	11
Figure I.5: Distributions axiales de température calculée avec les codes Jets&Poudres et ESTET pour un jet Ar-H <sub>2</sub> vol 45/15L/min (Torche Metco 9MB, P= 36 kW).....	12
Figure I.6 : Enthalpies massiques des gaz Ar, H <sub>2</sub> et mélanges Ar-H <sub>2</sub> en fonction de la température, à pression atmosphérique calculées par T&T Winner [14] .....	13
Figure I.7: Iso-vitesses dans le plan axial pour des jets Ar-H <sub>2</sub> 25% vol de débits respectifs (a) 50 L/min et (b) 70 L/min.....	13
Figure I.8: Schéma d'injection de poudre en projection plasma .....	14
Figure I.9: Paramètres caractéristiques de la dispersion de la poudre à la sortie de l'injecteur.....	15
Figure I.10: Image de l'injection de particules dans un jet plasma d'arc soufflé	15
Figure I.11: Schéma d'un revêtement obtenu par projection thermique [18].....	16
Figure I.12: Pression statique du flux libre d'un jet supersonique dans un mode aérodynamique non - équilibré (pc est la pression de la chambre et pl est la pression statique du flux libre).....	22
Figure I.13 : Image d'un jet plasma à 80 mbar .....	23
Figure I.14 : Modèle d'un jet plasma sous basse pression [42].....	23
Figure I.15: Images des jets plasma sous différentes pressions (a) 950 mbar (APS), (b) 50 mbar (LPPS), et (c) 1 mbar (VLPPS).....	24
Figure I.16: Image du jet plasma sous différentes pressions (600A, 60 L/min Ar) .....	25
Figure I.17 : Image du jet plasma pour des pressions différentes (500 A, 50 L/min Ar) .....	26
Figure I.18 : Effet de la pression de la chambre sur le paramètre de raréfaction $\xi$ (600A, 60 Ar L/min) [44] .....	27
Figure I.19 : Température et densité du jet plasma pour différentes pressions [38] .....	28
Figure I.20 : Vitesse mesurée à 775 mm de la sortie de la torche pour différentes pressions.....	29
Figure I.21 : Photographie de la torche F4-VB [47].....	30
Figure I.22 : Schéma de la cathode F4 -VB .....	30
Figure I.23 : Schéma de la torche trois cathodes (03CP).....	31
Figure I.24 : Effet de la pression sur la distribution radiale de température des particules : Distance axiale est de 300 mm à 100 mbar et 450 mm à 1,5 mbar pour I = 1500A et Ar / He (50/110 L/min) .....	32
Figure I.25 : Evolution radiale de la vitesse (a) et de la température (b) des particules de ZrO <sub>2</sub> pour différentes intensités de courant à la distance axiale de 30cm .....	33
Figure I.26: Classification des différents procédés de projection en fonction de la dépendance taille/vitesse des particules [55] .....	34

Figure I.27 : Influence de la distance de projection et de la pression sur la rugosité du revêtement .....	34
Figure I.28 : Influence de la distance de projection et du débit de poudre sur le rendement de déposition et sur la structure des revêtements .....	35
Figure I.29 : Colonnes TBC structure déposé par PS-PVD sur une couche de MCrAlY .....	36
Figure I.30 : Coefficients de résistance au frottement des revêtements d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par projection VLPPS sous pression de 6 mbar .....	37
Figure I.31 : Sections des revêtements HAP par MEB obtenus par procédé LPPS .....	38
Figure I.32 : Microstructure des revêtements CoNiCrAlY obtenus par procédé VLPPS.....	38
Figure I.33: Revêtement YSZ avec une structure colonnaire obtenu par procédé LPPS .....	39
Figure I.34 : Morphologie du revêtement NiCrAlY + YSZ multicouches .....	40
Figure I.35: Microstructures montrant des fissures dans le revêtement SiC/Ti-24Al-11Nb .....	40
Figure I.36 : Revêtement multicouche constitué de Ni/C-YSZ.....	41
Figure I.37 : Evolution du temps de séjour des particules en fonction de leur vitesse pour différents types de plasmas (RFPS : projection plasma radiofréquence, HYPS : projection plasma hybride, APS : projection plasma atmosphérique, LPRFPS : projection plasma fréquence radio sous basse pression, LPPS : projection plasma sous basse pression) .....	42
Figure I.38 : Schéma du spectrographe à prisme .....	43
Figure I.39 : Spectres d'émission d'un gaz excité .....	44
Figure I.40 : Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.....	44
Figure I.41 : Différence d'énergie entre deux niveaux successifs .....	45
Figure I.42 : Les raies spectrales de l'hydrogène .....	48
Figure I.43: Evolution des intensités d'émission en fonction de la pression de l'enceinte de projection pour un plasma d'argon (40 L/min, I=500 A).....	50
Figure I.44 : Effet de la pression dans la chambre sur la température électronique et la densité électronique.....	51
Figure I.45 : Spectre d'un jet plasma avec et sans poudre de zinc à des pressions différentes .....	52
Figure I.46 : Spectres optiques d'un jet plasma par injection de YSZ à une distance de projection de 950 mm .....	52
Figure I.47 : Spectres d'absorption de SiOx avec ou sans ajout de 3 L/min de O <sub>2</sub> .....	53
Figure I.48 : La vitesse d'un jet plasma à faible pression.....	54
Figure I.49 : Images de a) l'extrémité de la sonde enthalpique, b) et celle développée pour la mesure, toutes les deux situées sur l'axe d'un jet à 138 mm de la sortie de buse c) schéma final de la sonde .....	54
Figure I.50: Résultats obtenus par la nouvelle méthode (FR) comparés à ceux obtenus par l'ancienne méthode(PE), pour les profils radiaux de : a) la pression statique, b) la température et c) la vitesse.....	55
Figure I.51: Distributions de température et d'enthalpie des deux côtés de l'onde de choc .....	56
Figure I.52 : Evolution d'enthalpie spécifique d'un jet et du flux de chaleur local en fonction de la distance axiale .....	57

Figure II.1 : Installation VLPPS après modification .....	67
Figure II.2 : Schéma descriptif du système d'injection des torches F4-VB et F100 .....	68
Figure II.3 : Photographie du spectromètre d'émission Jobin-Yvon type Triax 190.....	68
Figure II.4: Schéma de montage du spectromètre Jobin Yvon installé dans l'enceinte de projection sous basse pression.....	70
Figure II.5 : Intensités des raies relevées avec un intervalle d'échantillonnage de 0,01ms .....	71
Figure II.6 : Intensité des raies relevées avec un intervalle d'échantillonnage de 0,05ms .....	72
Figure II.7 : Profil d'une raie spectrale.....	76
Figure II.8 : Influence de la distance de mesure sur l'intensité de la raie d'émission ( $\lambda=727,285$ nm) du gaz argon Ar I.....	78
Figure II.9 : Influence de la pression dans l'enceinte de projection sur l'intensité de la raie d'émission ( $\lambda=707,285$ nm) du gaz argon.....	78
Figure II.10: Spectres d'émissions d'un plasma à 1 mbar mesurés à une distance de 40 cm de la sortie de la torche Ar (40 L/min) pour différentes intensités de courant.....	79
Figure II.11 : Influence de l'intensité de courant sur l'intensité de la raie d'émission ( $\lambda=707,352$ nm) du gaz argon Ar I.....	80
Figure II.12 : Effet du débit $H_2$ et de l'intensité de courant sur la température électronique, Mesures effectuées à a) $D=40$ cm et b) $D=50$ cm.....	81
Figure II.13: Photographie du jet plasma sans particule pour deux intensités 500 A (figure du haut) et 700 A (figure du bas) .....	82
Figure II.14: Photographie du jet plasma sans particule avec différents débits d'hydrogène 1 L/min (Image du haut) et 6 L/min (Image du bas) .....	82
Figure II.15 : Températures électroniques du plasma sans poudre.....	83
Figure II.16 : Raies d'émission de $H_2$ .....	84
Figure II.17 : Profil d'une raie $H_{\beta}$ , $\Delta\lambda_{1/2}\approx 0,3$ nm.....	85
Figure II.18 : Variation axiale de la densité électronique avec la torche 10 kW [16].....	85
Figure II.19 : Relation entre température électronique $T_e$ et densité électronique $N_e$ d'un plasma Ar [22] .....	86
Figure II.20 : Calcul de la densité électronique $N_e$ à une distance de 40 cm et à une pression de 1mbar pour différentes intensités de courant .....	86
Figure II.21: Photographie d'un plasma Ar- $H_2$ à une pression de 1mbar a) sans particules b) avec particules de Cu .....	87
Figure II.22 : Spectre optique d'un jet plasma avec particules de cuivre .....	87
Figure II.23 : Distributions de taille des poudres Cu tamisées .....	88
Figure II.24 : Spectres d'émission a) un jet du plasma seul ; b) avec poudre de Cu de diamètre 17,97 $\mu m$ ; (c) 33,76 $\mu m$ et (d) 58,36 $\mu m$ .....	89
Figure II.25: Effet du taux d'alimentation en poudre sur l'évaporation de particules a) 4 g/min b) 7 g/min.....	89
Figure II.26 : Effet de la taille des poudres de Cu sur la température électronique du plasma généré à 1 mbar a) température en eV et b) température en K ...	90
Figure II.27 : Photographie du jet plasma avec différentes tailles des poudres <20 $\mu m$ (Image du haut) et 20-40 $\mu m$ (Image du bas).....	91
Figure II.28 : Effet du débit de gaz porteur sur la valeur de la température électronique.....	92

Figure II.29: Photographie d'un plasma Ar-H <sub>2</sub> utilisé comme chauffage d'un barreau de cuivre .....	92
Figure II.30: Spectre d'émission d'un jet de plasma contenant des vapeurs de Cu .....	93
Figure III.1 : Dispositif expérimental de la sonde d'enthalpie .....	98
Figure III.2 : Schéma de la tête de la sonde .....	99
Figure III.3 : Schéma du tube prolongateur .....	100
Figure III. 4 : Schéma de la console .....	101
Figure III.5: Principe de mesure par sonde enthalpique .....	102
Figure III.6: Photographie de la sonde en condition de projection APS .....	106
Figure III.7: Evolution de l'enthalpie du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant .....	106
Figure III.8 : Enthalpie massique de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium purs [3] .....	107
Figure III.9: Evolution de la température du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant .....	107
Figure III.10: Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température pour différents pourcentages d'hydrogène dans le mélange plasma .....	108
Figure III.11 : Evolution de la chaleur du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant .....	108
Figure III.12 : Schéma de la sonde modifiée .....	109
Figure III.13: Images MEB des deux poudres utilisées pour fabriquer le revêtement barrière thermique en pointe de la sonde enthalpique.....	111
Figure III.14 : Distributions granulométriques des particules de poudre .....	111
Figure III.15: a) Sonde enthalpique sans revêtement et b) Tête de la sonde avec un revêtement de Ni/Al et ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	112
Figure III.16 : Photographie de la sonde en condition de projection APS avec la nouvelle sonde .....	113
Figure III.17 : Evolution de l'enthalpie massique du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant .....	114
Figure III.18: Evolution de la température du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant .....	115
Figure III.19 : Relation entre enthalpie massique et température : résultats issus de modélisation pour trois plasmas Ar, Ar+ H <sub>2</sub> et CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> en projection APS .....	116
Figure III.20 : Evolution de la quantité de chaleur du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant .....	116
Figure III.21 : Evolution de la vitesse du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant .....	117
Figure III.22 : Vitesse axiale du plasma obtenue par simulation en fonction de la distance par rapport à la sortie de torche .....	118
Figure III.23 : Procédé VLPPS équipé de la sonde enthalpique.....	119
Figure III.24 : Photographie de la sonde enthalpique placée dans un plasma Ar-H <sub>2</sub> à une pression de 1mbar .....	120
Figure III.25 : Evolution d'enthalpie en distances différents avec débit d'hydrogène .....	121
Figure III.26 : Evolution d'enthalpie en fonction de la distance du point de mesure .....	122

Figure III. 27: Evolution de température en distances différentes avec débit d'hydrogène .....	123
Figure III. 28: Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température du jet à différentes distances a) 40cm, b) 50cm, c) 65cm.....	123
Figure III. 29: Evolution de la quantité de chaleur en fonction du débit d'hydrogène pour différentes intensités et distances de mesure .....	125
Figure IV.1: Principe de la technique PVD (Dépôt Physique par Phase Vapeur) [3].....	131
Figure IV.2 : Images MEB de couche mince de YSZ déposée par faisceau d'électrons .....	131
Figure IV.3 : Evolution de tension de vapeur du cuivre en fonction de la température [13].....	133
Figure IV.4: Distribution granulométrique des particules de poudre de cuivre	134
Figure IV.5: Observation MEB de la poudre de cuivre .....	134
Figure IV.6 : Schéma du positionnement des substrats pour la collecte des vapeurs de cuivre .....	136
Figure IV.7 : Photographie d'un plasma Ar-H <sub>2</sub> avec particules de cuivre .....	137
Figure IV.8 : Morphologies de dépôts obtenus par projection a) APS et b) VLPPS.....	137
Figure IV.9 : Microstructure du dépôt de cuivre après attaque métallographique .....	139
Figure IV.10: Image MEB de du faciès de rupture du dépôt de cuivre .....	140
Figure IV.11: Image MEB d'un revêtement sur substrat verre placé au dessus du substrat d'acier inoxydable .....	140
Figure IV.12 : Image MEB de la rupture du dépôt du cuivre sur un substrat du verre .....	141
Figure IV.13 : Images MEB des phases condensées obtenues sous une pression de 100 mbar.....	141
Figure IV.14 : Image MEB du dépôt obtenu en face arrière du substrat verre..	142
Figure IV.15 : Photographie obtenue par MEB d'un dépôt réalisé avec trois couples de paramètres (40 cm/ 8 L/min H <sub>2</sub> ; 46 cm/ 8 L/min H <sub>2</sub> ; 40 cm/ 0 L/min H <sub>2</sub> ) .....	143
Figure IV.16: Observation MEB du dépôt près de la surface après attaque chimique.....	143
Figure IV. 17: Microstructure du dépôt de cuivre après attaque métallographique .....	144
Figure IV.18 : Diffractogramme du revêtement de cuivre .....	146
Figure IV.19 : Principe de la mesure de dureté Vickers .....	147
Figure IV.20 : Evolution de la dureté Vickers des revêtements de cuivre en fonction de la distance de projection .....	148
Figure IV.21 : Comparaison des duretés Vickers de cuivre .....	149
Figure IV.22: Schéma du dispositif de fusion d'un barreau de cuivre .....	150
Figure IV.23: Chauffage d'un barreau de cuivre par jet plasma.....	150
Figure IV.24 : Image MEB des couches de vapeurs de cuivre sur la surface....	151
Figure IV.25 : Image MEB de la fracture de la couche du cuivre sur substrat du verre .....	152
Figure IV.26 : Images MEB de poudre ZrO <sub>2</sub> -8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	153

Figure IV.27 : Observation MEB du dépôt d'YSZ projeté avec la torche F4-VB et une injection externe a) Section du dépôt b) Faciès de rupture du dépôt ..... 154

Figure IV.28 : Configurations d'injection de la poudre sur la torche F100..... 155

Figure IV.29 : Photographie d'une projection VLPPS avec la torche F100 en injection axiale de poudre ..... 155

Figure IV.30: Observation MEB du revêtement d'YSZ projeté avec la torche F100 et une injection interne axiale a) Section du dépôt b) Faciès de rupture du dépôt..... 156

Figure IV.31 : Image MEB des particules dans le dépôt ..... 157

## Liste des tableaux

Tableau I.1: Energie des atomes (en eV) [7] .....	9
Tableau I.2 : Energie de dissociation des molécules (en eV) .....	10
Tableau II.1 : Caractéristiques du spectromètre Jobin Yvon triax 190.....	69
Tableau II.2 : Données du spectre atomique à 763,51 nm –Ar I .....	71
Tableau II. 3 : Résultats obtenus sur les deux raies d'émission H <sub>2</sub> .....	75
Tableau II.4 : Paramètres de projection utilisés.....	80
Tableau II.5 : Paramètres de projection utilisés.....	83
Tableau II.6: Conditions expérimentales de génération du plasma .....	84
Tableau II.7: Conditions opératoires pour la projection de particules Cu .....	91
Tableau II.8 : Paramètres de projection utilisés pour le chauffage d'un barreau de cuivre.....	93
Tableau III. 1 : Type de données expérimentales obtenues par sonde enthalpique. ....	102
Tableau III.2 : Caractéristiques de gaz utilisés en projection plasma.....	104
Tableau III.3: Paramètres de projection utilisés pour la projection des poudres AMPERIT 281,2 et ANDRY 6641 .....	112
Tableau III.4 : Paramètres de projection APS .....	113
Tableau III.5 : Les pourcentages d'écarts entre les deux résultats .....	117
Tableau III. 6 : Paramètres de projection utilisés en projection VLPPS .....	119
Tableau III.7: Comparaison de résultats sur les propriétés du jet pour les pressions de 1 bar (APS) et de 1 mbar (VLPPS) .....	126
Tableau IV.1 : Paramètres de projection pour l'étude de l'effet de la distance de projection .....	135
Tableau IV. 2 : Paramètres de projection pour l'étude de l'effet du débit d'hydrogène .....	136
Tableau IV.3 : Dureté Vickers du revêtement de cuivre pour les différentes distances de projection.....	147
Tableau IV.4 : Valeurs de référence de dureté Vickers [19] .....	148
Tableau IV.5 : Paramètres utilisés pour chauffer un barreau de cuivre.....	151
Tableau IV.6: Propriétés de la poudre AMDRY 6641 [20].....	153
Tableau IV.7 : Paramètres opératoires de projection.....	154
Tableau IV.8 : Paramètres de projection opératoire .....	156



## Notation

Symbole	Signification	Unités
LTE	Equilibre Thermodynamique Local	
$p_c$	Pression de la chambre	mbar
$p_l$	Pression statique du flux libre	mbar
$\xi$	Facteur de caractérisation du jet plasma en fonction des paramètres opératoires (pression de sortie, pression de la chambre, température et diamètre de sortie)	
D	Diamètre de sortie de la buse	mm
T	Température moyenne du jet	K
M	Nombre de Mach	
$\gamma$	Rapport des capacités calorifiques à pression constante et volume constant	
$C_p$	Capacité calorifique à pression constante	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_v$	Capacité calorifique à volume constant	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$P_{utile}$	Puissance utile du plasma	W
I	Intensité de courant	A
U	Tension mesurée aux bornes de la torche	V
$T_s$	Température de l'eau dans le circuit de refroidissement mesurée en sortie de torche	K
$T_i$	Température de l'eau mesurée en entrée de torche	K
$C_{p\text{ eau}}$	Capacité calorifique à pression constante de l'eau, 4,18	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$D_{eau}$	Débit du circuit d'eau	$kg.s^{-1}$
$m_\alpha$	Masse d'une particule de l'espèce $\alpha$	g
$\lambda$	Longueur d'onde	m
k	Constante de Boltzmann, $1,38065.10^{-23}$	$J.K^{-1}$
$I_0$	Intensité de la radiation incidente	
I	Intensité de la radiation émergente	
c	Concentration de la substance	$mol. L^{-1}$

$l$	Trajet optique dans l'échantillon	mm
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction ou d'absorption	
$B$	Coefficients d'Einstein relatifs à l'absorption et à l'émission induite	
$H_\alpha$	Raie d'émission de l'hydrogène à la longueur d'onde 656,2 nm	
$H_\beta$	Raie d'émission de l'hydrogène à la longueur d'onde 486.1 nm	
$H_\gamma$	Raie d'émission de l'hydrogène à la longueur d'onde 434.0 nm	
$K_n$	Rapport entre le libre parcours moyen et le diamètre des particules	
$d_p$	Diamètre des particules	$\mu\text{m}$
$h_e$	Coefficient d'échange thermique	
$T_p$	Température d'un jet plasma	K
$E$	Énergie cinétique	J
$\kappa$	Constante de Boltzmann	$1,380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
$n$	Densité de niveau d'énergie	$\text{m}^{-3}$
$g$	Poids statistique du niveau d'énergie	
$h$	Constante de Planck, $6,626.10^{-34}$	J.s
$\nu$	Fréquence des rayonnements électroniques	Hz, $\text{s}^{-1}$
$A$	Probabilité de transition	
$\Delta\lambda_{1/2}$	Largeur totale à mi-hauteur	nm
$N_e$	Densité électronique	$\text{cm}^{-3}$
$T_e$	Température électronique	K ou eV
TPN	Température et Pression Normales	
$h$	Enthalpie spécifique	
$m_w$	Débit d'eau dans le circuit de refroidissement de la sonde	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$C_{pw}$	Chaleur spécifique de l'eau [4,18 $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ , 10 $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ <T <70 °C]	$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$
$\Delta T$	Différence de température de l'eau dans le circuit de refroidissement	$\text{°C}$

$m_g$	Taux d'échantillonnage du débit de gaz à TPN	$m^3 \cdot s^{-1}$
$\rho_w$	Densité de l'eau [1000 kg/m <sup>3</sup> à 20 ° C]	kg. m <sup>-3</sup>
$\rho_g$	Densité des gaz à TPN	
$P_w$	Pression d'eau de circulation dans la sonde	Pa
$P_c$	Pression dans l'enceinte de projection	Pa
$P_l$	Pression d'échantillonnage en condition "tare"	Pa
$M$	Masse molaire du gaz	kg. mol <sup>-1</sup>
$X_i$	Fraction massique du gaz (i) dans le mélange	
$h_i$	Enthalpie spécifique du gaz (i) à la température absolue (T)	J. kg <sup>-1</sup>
$h_{mix}$	Enthalpie spécifique du mélange à la température absolue (T)	J. kg <sup>-1</sup>
$n$	Nombre de composants de gaz présents dans le plasma	
$Vol_i$	Fraction volumique ou fraction molaire du gaz i	
$M_i$	Masse molaire du gaz i	
$Q_g$	Débit du gaz échantillon à TPN	$m^3 \cdot s^{-1}$
$Q_{out}$	Taux d'échantillonnage du débit du gaz non corrigé	$m^3 \cdot s^{-1}$
$GCF_{mix}$	Facteur de correction du mélange de gaz	
$RHO_{mix}$	Densité du mélange à TPN	kg. m <sup>-3</sup>
$S_{mix}$	Facteur de correction lié à la structure monoatomique ou diatomique du mélange	
$C_{p_{mix}}$	Chaleur spécifique du mélange de gaz	kJ.kg <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup>
$\Delta Q_{échantillon}$	Quantité de chaleur prélevée par seconde	J, W
$\Delta Q_{tare}$	Quantité de chaleur mesurée par seconde	J, W



## **Introduction générale**

Ces dernières années, la production de revêtements obtenus par procédés LPPS (Low Pressure Plasma Spraying) et VLPPS (Very Low Pressure Plasma Spraying) a été introduite avec succès dans les marchés industriels de l'aéronautique, des turbines à gaz, des applications médicales et d'autres applications spéciales. Dans le domaine des revêtements de turbines à gaz pour la résistance à la corrosion des gaz chauds, l'efficacité et la fiabilité du procédé LPPS pour la fabrication de revêtements de haute qualité ont notamment permis de l'identifier comme leader. En effet, un des objectifs de nombreux industriels réside dans la diminution des coûts sans pour autant sacrifier les propriétés des matériaux obtenus, bien au contraire. A cette finalité, se greffent des impératifs environnementaux de diminution des déchets et de réduction des consommations énergétiques. Dans le cadre de la réalisation de dépôts, l'emploi de procédés désormais maîtrisés comme la PVD (Phase Vapor Deposition) et l'EB-PVD (Evaporation Beam Physical Vapor Deposition) permet l'obtention de couches minces (de 1 à 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) avec des propriétés élevées. Mais, ces techniques pointues souffrent d'un impact environnemental médiocre car elles sont marquées par une forte consommation énergétique (qq 100kW pour le procédé EB-PVD) alliée à un rendement relativement faible (inférieur à 40  $\mu\text{m}/\text{min}$ ).

Le procédé de projection thermique permet de réaliser des dépôts épais (de 100 à 300  $\mu\text{m}$  généralement) ayant des structures typiquement lamellaires (écrasement de particules fondues les unes sur les autres) aux propriétés moins élevées que les techniques PVD dont les dépôts présentent une structure colonnaire. Par contre, les rendements obtenus par projection thermique sont plus importants (supérieurs à 200  $\mu\text{m}/\text{min}$  pour une puissance maximale de 140 kW). La projection avec une torche à plasma d'arc soufflé avec une température atteignant plus de 12 000 K permet non seulement de fondre des matériaux réfractaires comme les céramiques mais également de les vaporiser.

Ainsi, développer un nouveau procédé de projection thermique sous basse pression afin d'obtenir des dépôts issus de condensation de vapeurs -ou des dépôts mixtes vapeurs-particules- tout en conservant un rendement supérieur aux techniques issues de la PVD est le challenge d'aujourd'hui. Il s'agit de parvenir à l'aide d'un plasma

thermique, à réaliser un dépôt métallique ou céramique par condensation de vapeur, totale ou partielle dont les caractéristiques soient aux moins équivalentes à celles des matériaux de type PVD. Jusqu'à présent, il apparaît que le régime de pressions intermédiaires entre  $10^{-1}$  et 50 mbar a été très peu exploré et jamais utilisé. Cependant, les progrès dans la maîtrise des sources de plasma d'arc soufflé, des systèmes de pompage et des systèmes de distribution des poudres permettent d'envisager d'utiliser des régimes dynamiques qui permettraient de générer de fortes enthalpies au niveau de la source à pression élevée et de travailler à de faibles pressions au niveau des substrats. En explorant ce domaine de pression 50 -  $10^{-1}$  mbar, il est alors envisagé de travailler soit dans un régime de projection utilisant de très fines particules (où les modes de transport et d'injection seraient à développer), soit dans un régime d'évaporation à haut débit permettant d'effectuer des dépôts PVD à haute vitesse. Dans le premier cas le système permet d'obtenir des dépôts minces nanocristallins par empilement de très fines particules (qq.  $\mu\text{m}$  à qq. dizaines de  $\mu\text{m}$ ) sur des surfaces importantes ; dans le second cas, la source se substitue aux sources classiques utilisées en PVD mais avec des débits matière beaucoup plus élevés.

Le développement de ce type de procédé sous basse pression date d'une petite dizaine d'années. Il a été initié par des études menées conjointement entre l'EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CRPP, Suisse) et la société Sulzer-Metco (Wohlen, Suisse). Un brevet (US Patent N°5.853.815, déc. 1998, « Method of forming uniform thin coatings on large substrates », E. Muehlberger, Sulzer-Metco) a même été déposé dès 1998 *a priori* avant la réalisation de premiers tests. La France a initié des travaux dans cette voie depuis 2002 via les deux laboratoires de recherche qui sont le LERMPS de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et le SPCTS de l'Université de Limoges.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à étudier les caractéristiques d'un jet plasma généré sous basse pression de manière à établir la faisabilité d'un tel procédé en termes de vaporisation de particules métalliques ou céramiques. Les torches plasma d'arc soufflé utilisées au cours de cette étude sont des torches de projection de faible puissance comparées à celles qui sont développées actuellement (du type tri-cathode) mais qui permettent de modérer la consommation d'énergie. La détermination des caractéristiques du jet plasma s'est adossée à une recherche de moyens de diagnostic

adaptés aux conditions de projection sous basse pression. Les résultats issus du diagnostic sur le jet doivent aider à mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu dans un plasma sous basse pression. Ils doivent servir également à optimiser les paramètres de fonctionnement du procédé dans le but de favoriser l'évaporation des poudres.

Cette thèse s'organise en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du procédé de projection thermique sous faible pression. Sont mentionnées en particulier les propriétés physiques d'un plasma d'arc soufflé généré sous basse pression et les caractéristiques des revêtements obtenus par ce type de projection ainsi que les méthodes de diagnostic généralement utilisées et leurs résultats.
- Le deuxième chapitre s'intéresse à la caractérisation du jet plasma par spectroscopie d'émission. A partir des raies d'émission de l'hydrogène, une détermination de la température électronique est recherchée en fonction des paramètres opératoires de la torche, de la pression de l'enceinte de projection et de la distance du point de mesure. La méthode utilisée est basée sur la distribution de Boltzmann et la distribution de Saha qui caractérisent un plasma à l'ETL (Equilibre Thermodynamique Local). A partir de la largeur de la raie  $H_{\beta}$  en utilisant la méthode d'élargissement Stark, les densités électroniques sous très faible pression sont également déterminées pour ces mêmes paramètres.
- Le troisième chapitre analyse les propriétés du jet par sonde enthalpique. Après deux modifications de la tête de la sonde qui correspondent à un élargissement du diamètre du tube de prélèvement et à l'application d'un revêtement Ni/Al et  $ZrO_2+Y_2O_3$ , des mesures sous basses pressions sont réalisées à partir desquelles sont déduites l'enthalpie massique, la quantité de chaleur et la température du jet plasma.
- Le quatrième chapitre finalise ce travail avec la réalisation de dépôts obtenus sous très faible pression. Deux nouveaux paramètres ont été pris en compte pour l'obtention de ces dépôts en plus des paramètres précédemment cités à savoir la position du substrat et le dispositif d'injection de la poudre. Une caractérisation de leurs propriétés microstructurales en lien avec les propriétés du jet obtenues par diagnostic a été étudiée pour les dépôts métalliques et les dépôts céramiques.

L'ensemble de ce travail est enfin discuté en conclusion générale où sont données les évolutions à conduire sur ce sujet pour augmenter les bénéfices de ce type de projection.

## **Chapitre I La projection thermique sous basse pression : Etat de l'art**

## I.1 Introduction

Tout commence au début du 20ème siècle, vers 1909, lorsqu'un ingénieur suisse de Zürich, le Docteur Max Ulrich Schoop, constate des traces de plomb laissées par l'impact d'une balle sur un mur. L'idée germa dans son esprit de créer un revêtement par projection de métal fondu. En effet, le plomb avait adhéré au mur par fusion instantanée au contact de ce dernier, la force du corps lancé à grande vitesse se transformant en chaleur au moment de l'impact (conversion d'énergie cinétique en énergie thermique). Mais ce phénomène, ne pouvait s'obtenir qu'avec des métaux dont le point de fusion était relativement bas.

Afin de pouvoir projeter tous les types de métaux, le docteur Schoop eut alors l'idée de faire fondre le métal avant de le projeter dans cet état fondu sur les pièces à traiter. Le "revêtement de surface par projection thermique" était né, plus connu par la suite sous le nom de "métallisation" [Figure I.1].

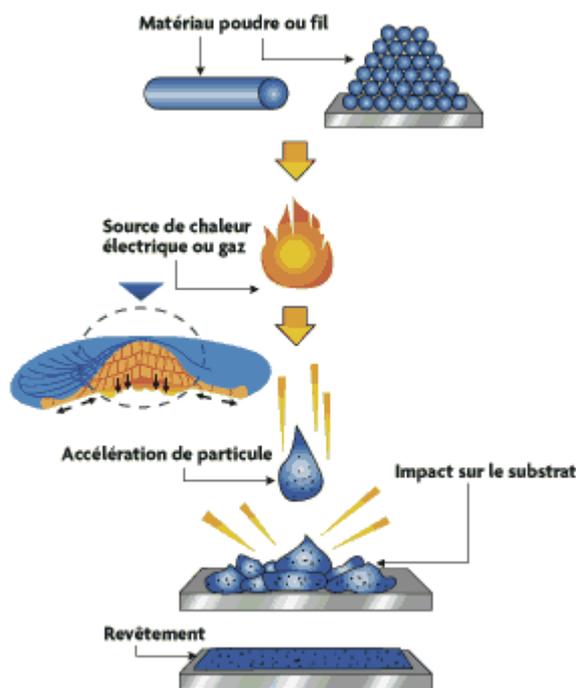


Figure I.1: Schéma de principe de la projection thermique

Parmi les procédés de projection thermique une place importante est occupée par la projection plasma. La projection plasma DC, d'abord proposée par Reineke en 1939

[1], a été développée dans la fin des années 1950 par plusieurs sociétés américaines : développement des torches à haute vitesse début des années 1970 par Pratt et Whitney avec le Gard Gator [2] et dans la fin des années 1980 par Browning avec la mise en service des torches à haute énergie, à haute vitesse Plazjet [3]. La première pulvérisation RF est obtenue par torche à plasma d'induction, la production de plasma à très faible vitesse a été signalée en 1985 par Boulos et al [4], puis commercialisée par Tafa et Tekna en Amérique du Nord à la même époque.

## I.2 Projection par plasma d'arc soufflé

### I.2.1 Généralités sur la formation d'un plasma d'arc soufflé

Les torches à plasma d'arc soufflé utilisent le confinement d'un arc électrique généré par décharge haute fréquence entre deux électrodes concentriques. Au contact de l'arc électrique, la température et la vitesse des gaz injectés augmentent fortement et conduisent à la dissociation des molécules, à leur ionisation et donc à la création d'un plasma.

Dans le principe, les électrons sont émis par la cathode, ils sont accélérés par le champ électrique et créent le plasma dont la rapide expansion pompe une partie des gaz plasmagènes. Le plasma est produit dans un arc à des tensions de quelques dizaines de volts à des courants de 500-800 A, généralement entre une cathode unique en forme de cône de matériau réfractaire et une anode concentrique à la cathode, constituée de matériaux de haute conductivité thermique et capables de dissiper l'énergie du courant entrant. La Figure I.2 donne un schéma du procédé plasma d'arc soufflé permettant l'obtention d'un plasma F4 [5].

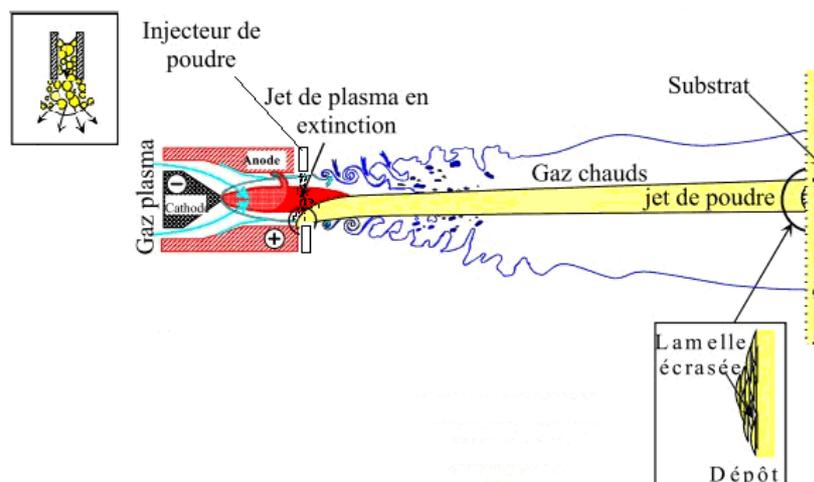


Figure I.2 : Schéma de principe d'une torche à arc soufflé

Ainsi, l'énergie thermique issue de l'arc provoque la dissociation des molécules de gaz et l'ionisation partielle de ses atomes. L'ionisation des atomes produit un plasma qui s'échappe de la torche à grande vitesse (plus de 2200 m/s au centre du jet pour un plasma d'argon/hydrogène et une tuyère de 6 mm). Un plasma est donc composé de particules neutres, d'électrons et d'ions. Une couche limite chaude où la température est supérieure à 5000 K se développe autour de la colonne d'arc à l'intérieur de l'anode alors qu'une couche limite froide (températures inférieures à 3000K) s'écoule le long de la paroi anodique. Cette couche limite froide est progressivement chauffée, rendant la colonne de plasma turbulente en périphérie et diminuant le champ de claquage, ce qui permet l'accrochage de l'arc à l'anode par l'intermédiaire d'une colonne de connexion [6] (Figure I.3).

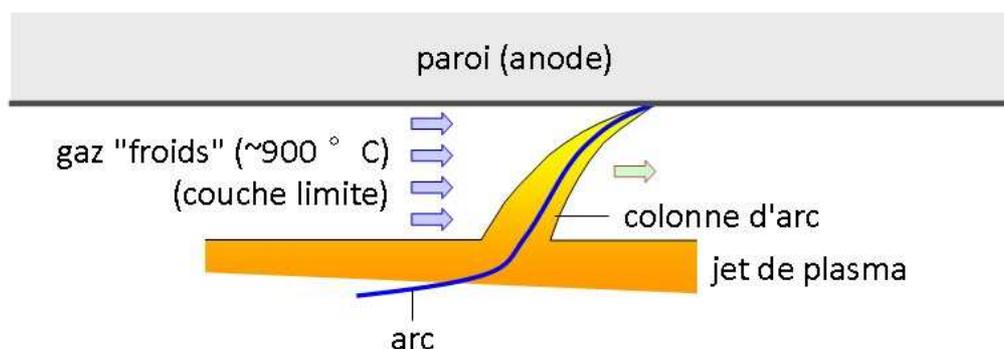


Figure I.3: Schéma d'accrochage de l'arc sur la paroi de l'anode

On définit la puissance utile comme la différence entre la puissance délivrée ( $P = I \cdot U$  où  $I$  est l'intensité de courant et  $U$  la tension délivrée à la torche) et la puissance dissipée dans l'eau de refroidissement (on suppose ici que ce sont les seules pertes).

$$P_{\text{utile}} = U \cdot I - (T_s - T_i) \cdot C_{\text{peau}} \cdot D_{\text{eau}} \quad (\text{eq I. 1})$$

où :  $P_{\text{utile}}$  est la puissance utile du plasma (W),  $I$  l'intensité de courant (A),  $U$  la tension mesurée aux bornes de la torche (V),  $T_i$  et  $T_s$  respectivement les températures de l'eau mesurées en entrée et en sortie de torche (K),  $C_{\text{peau}}$  la capacité calorifique de l'eau à pression constante ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $D_{\text{eau}}$  le débit d'eau dans le circuit de refroidissement ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

### I.2.2 Les gaz plasmagènes utilisés en projection plasma

Chaque gaz peut être décrit par son énergie d'ionisation et son énergie de résonance. Le tableau I.1 présente les énergies de l'état ionisé et du premier état excité des atomes des gaz généralement utilisés en projection plasma. L'énergie la plus élevée correspond aux gaz rares. Leur couche électrique est complète, ce qui nécessite plus d'énergie pour leur ionisation.

Tableau I.1: Energie des atomes (en eV) [7]

Atome	H	He	N	O	Ar
Etat d'ionisation	13.659	24.481	14.534	13.618	15.7
Etat de résonance	10.198	21.216	10.325	9.521	11.6

Dans le cas de molécules diatomiques, des énergies de dissociation existent et aussi des énergies de vibration et de rotation qui sont relativement faciles à exciter (Tableau I.2). On peut voir, par exemple, que la dissociation de l'hydrogène nécessite deux fois moins d'énergie que celle de l'azote.

Tableau I.2 : Energie de dissociation des molécules (en eV)

Molécule	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Energie de dissociation	4.588	9.756	5.118
Energie d'ionisation	15.426	15.58	24.2
Energie de vibration	0.5459	0.293	0.192
Energie de rotation	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$4.98 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$

En projection thermique, les gaz les plus utilisés sont l'argon, l'hydrogène, l'hélium et l'azote. L'argon est souvent utilisé à l'amorçage de l'arc car il érode peu les électrodes et qu'il s'ionise à plus faible énergie que les autres gaz plasmagènes (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He). L'argon est donc le gaz primaire le plus utilisé en projection plasma car il présente l'avantage d'être inerte [8]. Les gaz monoatomiques Ar et He sont facilement ionisés, l'arc électrique produit est stable pour une tension de travail basse. Ils sont aussi parfaitement inertes et permettent de créer un plasma plus énergétique qu'avec d'autres gaz [10]. L'hélium présente une très bonne viscosité et une conductivité thermique élevée, son inconvénient majeur restant son prix.

Les propriétés thermo-physiques de l'hydrogène font de lui un gaz secondaire idéal pour augmenter l'enthalpie et la conductivité thermique du plasma sans pratiquement modifier sa température [9], ce qui permet d'améliorer le transfert thermique plasma-particules. L'ajout d'hydrogène dans le mélange de gaz plasmagènes augmente la conductivité thermique, ce qui favorise les échanges thermiques entre gaz et particules injectées mais augmente aussi la tension de travail et les pertes thermiques dans la torche. Dans le cas de l'azote, il peut remplacer l'argon comme gaz lourd. Il confère au jet plasma un flux thermique plus élevé et un écoulement plus important, bien qu'il rende le jet moins stable [11].

### **I.2.3 Propriétés physiques des plasmas d'arc soufflé en APS**

L'énergie disponible dans le jet et la température atteinte par le jet, dépendent directement du débit massique et de la nature des gaz plasmagènes, de l'intensité de courant fournie à la source, ainsi que la géométrie de la torche en termes de diamètre

interne de tuyère, forme de l'anode, mode d'injection du gaz par exemple. On recense ainsi plus de 60 paramètres interdépendants [12].

En ce qui concerne la nature du gaz, l'importance de sa nature monoatomique ou diatomique va jouer un rôle capital en matière d'échange thermique et d'énergie disponible dans le jet en fonction de la température. En exemple, un plasma d'azote ou d'hydrogène apportera beaucoup plus d'énergie dans le jet qu'un plasma d'argon ou d'hélium. L'eau est également utilisée comme milieu plasmagène, car dissociée dans l'arc, elle donne un plasma riche en hydrogène, donnant des puissances très supérieures aux plasmas de gaz.

La cartographie de température, Figure I.4 permet de distinguer trois régions différentes dans le jet plasma en projection APS [11]:

- Première région : le cœur du jet plasma ou dard plasma, c'est la zone la plus chaude qui s'étend sur environ 15 mm après la sortie de la tuyère et dans laquelle l'air ambiant n'a pas encore pénétré.
- Deuxième région : il s'agit d'une zone de transition vers la zone de turbulence caractérisée par la décroissance rapide en température du fait de la pénétration de l'air ambiant dans le jet.
- Troisième région : la température continue de décroître au fur et à mesure que le gaz plasma se mélange avec l'air ambiant.

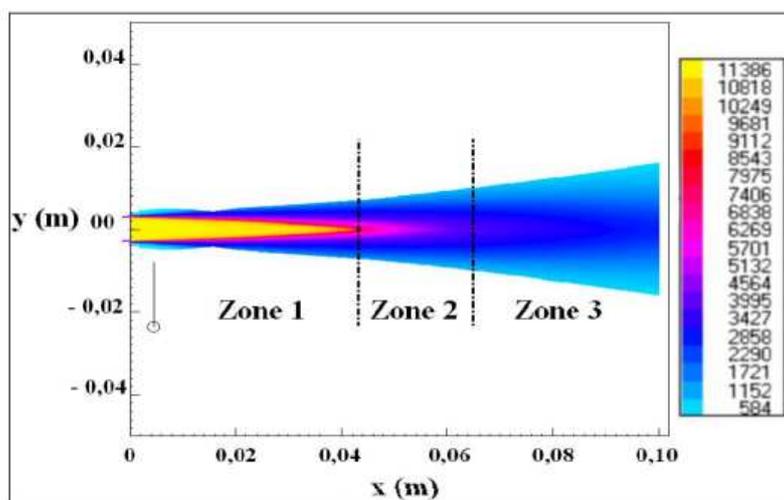


Figure I.4: Champs de température du jet plasma Ar-H<sub>2</sub> 25% vol 45/15 L/min (Torche Metco 9MB, P= 32 kW, Distance<sub>max</sub>=10 cm)

La Figure I.5 compare les profils axiaux de température dans les jets modélisés par les codes Jets&Poudres, Jgenuine et ESTET. L'évolution obtenue avec le code ESTET donne une allure plus lissée de la variation de la température sur l'axe du jet comparativement à celle obtenue par le code Jets&Poudres et celle obtenue avec le code Jgenuine qui intègre un modèle de turbulence de longueur de mélange standard 1 m [13].

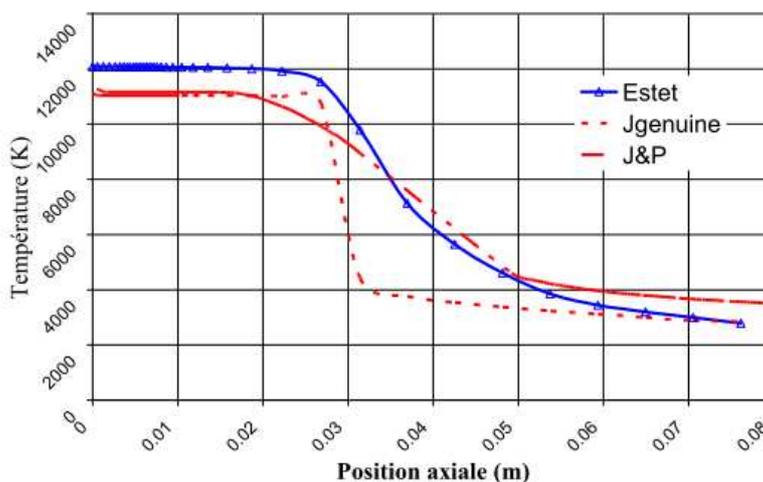


Figure I.5: Distributions axiales de température calculée avec les codes Jets&Poudres et ESTET pour un jet Ar-H<sub>2</sub> vol 45/15L/min (Torche Metco 9MB, P= 36 kW)

La Figure I.6 illustre la variation de l'enthalpie massique des gaz Ar, H<sub>2</sub> et mélange Ar/H<sub>2</sub> en fonction de la température à pression atmosphérique. L'augmentation du pourcentage d'hydrogène est accompagnée d'une forte variation de l'enthalpie massique. En effet, l'hydrogène accroît, de façon plus conséquente que l'argon, le pouvoir calorifique du plasma car il se dissocie avant ionisation, ce qui augmente l'enthalpie du plasma. En outre la masse d'une mole d'hydrogène étant 20 fois plus faible que celle d'une mole d'argon, pour une même puissance dissipée, l'enthalpie d'une mole d'hydrogène est vingt fois plus élevée que celle de l'argon.

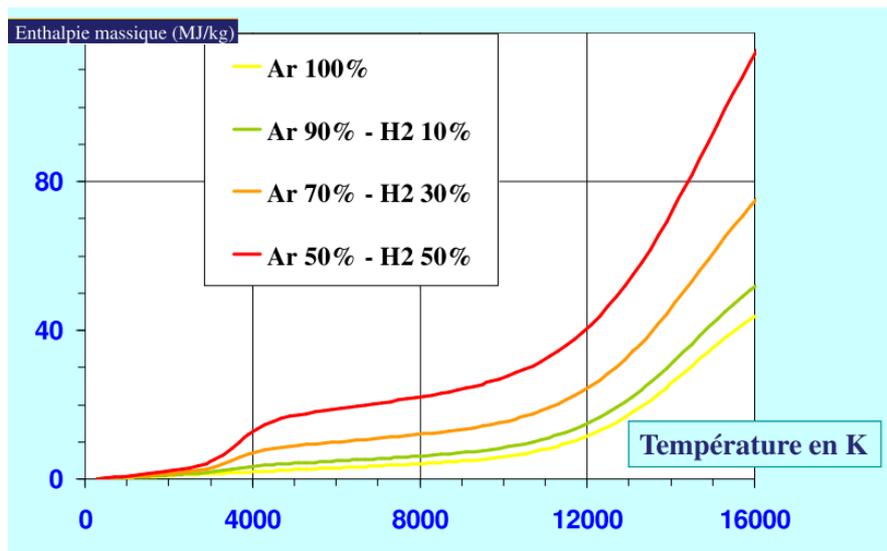


Figure I.6 : Enthalpies massiques des gaz Ar, H<sub>2</sub> et mélanges Ar-H<sub>2</sub> en fonction de la température, à pression atmosphérique calculées par T&T Winner [14]

Il est évident que le débit de gaz plasmagène influe directement sur les propriétés du jet plasma et notamment sur son champ de vitesse, comme le montre la Figure I.7 qui compare les iso-vitesses dans deux jets de plasma dont la seule différence par rapport au jet de référence est le débit du gaz plasmagène (respectivement 50 et 70 L/min [11]). La vitesse du gaz plasma augmente considérablement avec son débit massique, par exemple sur l'axe du jet et à mi-chemin du substrat ( $x = 0,05$  m) la différence de vitesse entre les deux jets est d'environ 200 m/s (1000 m/s contre 1200 m/s).

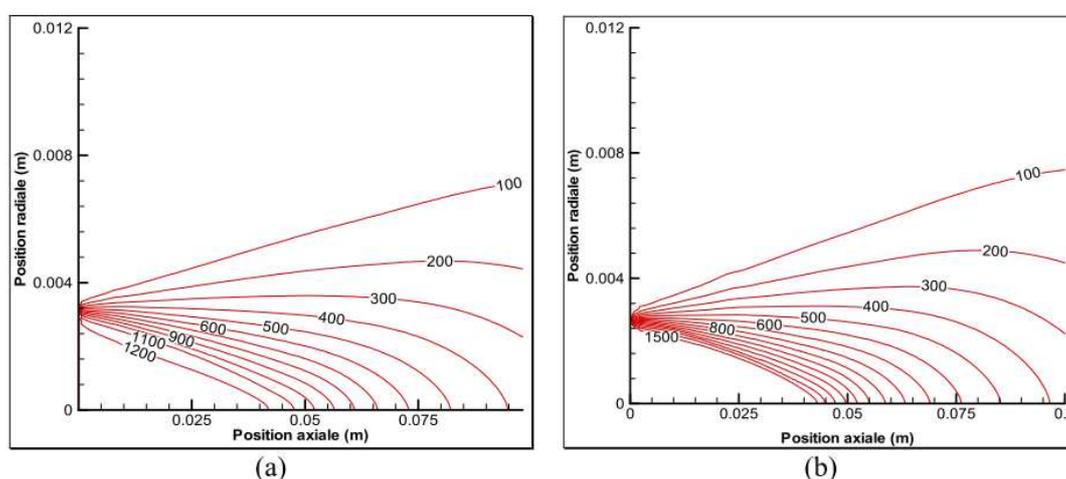


Figure I.7: Iso-vitesses dans le plan axial pour des jets Ar-H<sub>2</sub> 25% vol de débits respectifs (a) 50 L/min et (b) 70 L/min

### I.2.4 Injection des poudres

Les températures et vitesses de gaz, respectivement de l'ordre de 12000 K et de 2000 m/s en sortie de tuyère, permettent alors de fondre et d'accélérer le matériau à projeter sous forme de poudre qui est injecté généralement du haut vers le bas en sortie de tuyère, comme illustré sur la Figure I.8.

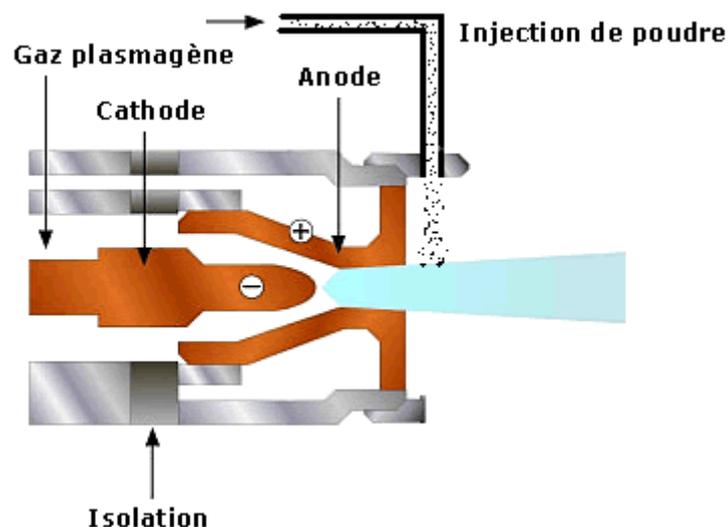


Figure I.8: Schéma d'injection de poudre en projection plasma

Les systèmes à plasma d'arc soufflé utilisent généralement des produits d'apport sous forme de poudres. Le matériau initialement est véhiculé par un gaz porteur auxiliaire, généralement de l'argon en raison de sa masse molaire élevée. Il est ensuite injecté dans le jet de plasma par l'intermédiaire d'une buse spéciale. Le diamètre de l'injecteur varie le plus souvent entre 1.5 et 2 mm. Sa position se trouve juste en sortie de tuyère et son extrémité est décalée de quelques millimètres par rapport à l'axe du jet plasma. L'angle de cette buse peut être aussi adapté de manière à modifier l'orientation du jet de particules entrant dans le plasma.

A la sortie de l'injecteur une particule peut être caractérisée par quatre paramètres [15]:

- l'amplitude de la vectrice vitesse,
- l'angle  $\delta$  défini entre la vectrice vitesse et l'axe de l'injecteur qui correspond en général à un cône d'environ  $20^\circ$ ,

- l'angle  $\Phi$  du plan défini par la vectrice vitesse et l'axe de l'injecteur dans l'intervalle de  $0^\circ$  à  $360^\circ$ , (Figure I.9),
- la masse de la particule qui est proportionnelle au cube de son diamètre.

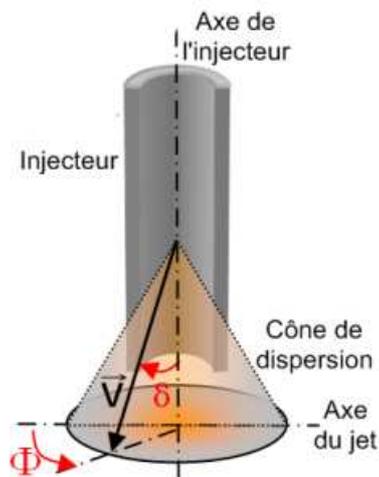


Figure I.9: Paramètres caractéristiques de la dispersion de la poudre à la sortie de l'injecteur

Les particules ainsi injectées profitent alors des échanges thermique et cinétique avec le jet, elles sont fondues et accélérées. La distance de projection comprise couramment entre 80 et 120 mm doit être constante, ce qui implique souvent une automatisation du système (déplacement linéaire sur pièce tournante). Figure I.10 représente des particules dans un jet plasma.

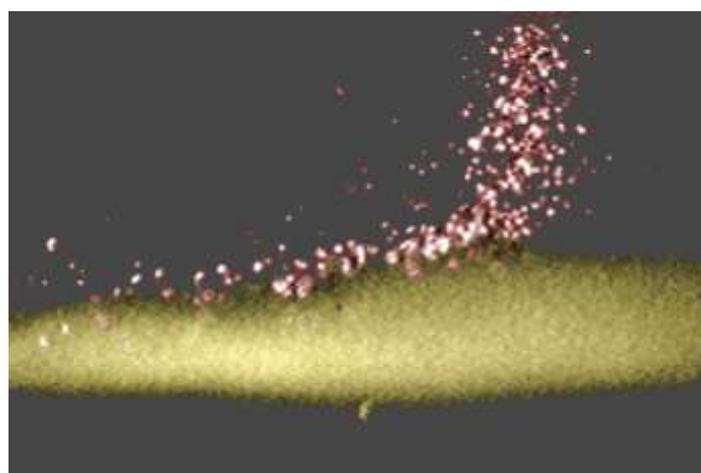


Figure I.10: Image de l'injection de particules dans un jet plasma d'arc soufflé

### I.2.5 Formation de dépôt

Comme les revêtements sont générés par empilement de particules écrasées (splats), ils sont constitués d'une structure en couches (Figure I.11) qui est fortement anisotrope [16].

La projection plasma permet de réaliser des dépôts épais (de 50 à 3000  $\mu\text{m}$ ) de 300  $\mu\text{m}$  en moyenne [17]. Les dépôts sont formés par empilement successif de lamelles individuelles écrasées sur un substrat solide ou sur des lamelles déjà solidifiées et dont l'épaisseur varie de 0,8 à 4  $\mu\text{m}$ . La microstructure des dépôts ainsi réalisés et donc leur propriétés dépendent essentiellement des mécanismes d'étalement de la matière fondue sur le substrat, de sa cinétique de refroidissement et de solidification et du contact des lamelles avec le substrat et entre elles [18]. Il faut remarquer que les applications industrielles exigent généralement une bonne adhérence du dépôt au substrat ainsi qu'une bonne cohésion (adhérence entre les lamelles déposées). Ces deux caractéristiques comme les propriétés thermomécaniques et électriques sont liées à la qualité de contact entre les différentes lamelles empilées et à l'architecture du dépôt [19,20].

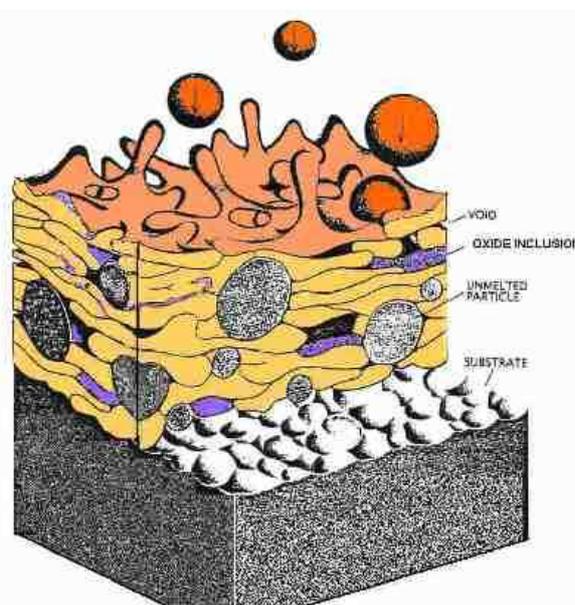


Figure I.11: Schéma d'un revêtement obtenu par projection thermique [18]

Les propriétés des revêtements telles que la taille et la distribution de la porosité, la teneur en oxyde, les contraintes résiduelles, les macro et microfissures ont une influence importante sur la performance et l'échec éventuel de ces revêtements. Ainsi,

l'état fondu de particules à l'impact ou encore la vitesse à laquelle ces particules s'écrasent sur le substrat, qui dépend de la conception de la torche à plasma, des conditions de travail, des paramètres d'injection de particules, de la distribution de taille et la morphologie des poudres, jouent en particulier un rôle critique dans la génération du revêtement. Les passages successifs de la torche à plasma devant le substrat et le dépôt en formation sont aussi à surveiller car ils peuvent provoquer des chocs thermiques répétés et conduire à l'échec immédiat par dommages itératifs des revêtements. Ainsi, la distribution de la température au sein du revêtement et sur le substrat, résultant du flux de chaleur issu du plasma et des particules [21] à partir des mouvements relatifs de la flamme au substrat [22], à partir des dispositifs de refroidissement, doit être contrôlée en permanence [23,24].

La vitesse d'impact des particules influe grandement sur l'adhérence des lamelles, la température des couches déposées successivement joue également un grand rôle dans le développement des contraintes résiduelles d'origine thermique dues à la différence de dilatation [25-27] entre le substrat et le revêtement ou à l'intérieur même du revêtement par les gradients de température générés en cours de projection.

Suivant les caractéristiques du revêtement souhaitées, trois milieux de projection sont définis:

- Dans l'air sous pression atmosphérique (procédé APS, Atmospheric Plasma Spraying). C'est le procédé le plus répandu. La source de chaleur utilisée est un plasma thermique créé par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène. Le gaz, qui ne se trouve plus sous sa forme gazeuse, mais à l'état plasma, produit alors de hautes températures de l'ordre de 10000 à 15000 K et des vitesses entre 1000 et 2200 m/s, comme précisé précédemment. Tous les matériaux y compris les plus réfractaires, peuvent ainsi être fondus. En sortie de torche, la rencontre entre deux flux de vitesses et masses volumiques très différents (air et gaz plasma) entraîne, par un mécanisme d'instabilité de type Kelvin-Helmoltz, la formation de rouleaux, de tourbillons. Ces derniers prennent naissance à la frontière du jet et coalescent, créant des tourbillons de grande amplitude (vortex). Des bulles d'air, entraînées par ce tourbillon, s'engouffrent alors dans le jet, ne se mélangeant au jet qu'une fois réchauffées par ce dernier qui lui-même se refroidit. Le jet plasma n'est donc pas un milieu homogène et constant. Il existe au sein du jet plasma d'une part des gradients de propriétés : en s'éloignant de

la sortie de tuyère, les gaz et des particules dans le jet ralentissent et se refroidissent progressivement. On constate dans les dépôts une oxydation forte et de la porosité.

- Dans un gaz neutre (souvent l'argon) à la pression atmosphérique (procédé IPS, Inert Gas Plasma Spraying). Le procédé IPS consiste à réaliser des dépôts par projection plasma dans une chambre remplie d'un gaz inerte (généralement de l'argon) à la pression atmosphérique. Ceci permet d'une part de diminuer le refroidissement du jet dû à la dissociation de l'oxygène de l'air et donc d'augmenter le transfert d'énergie vers les particules grâce à des jets plus longs et plus gros comparés à ceux obtenus à l'air libre et d'autre part, d'éviter l'oxydation des particules métalliques. Il est nécessaire d'utiliser des volumes de chambre de 20 à 30 m<sup>3</sup> pour éviter l'utilisation d'une double paroi avec refroidissement par circulation d'eau [28].

- Dans un gaz neutre à faible pression (<100 mbar) (procédé LPPS, Low Pressure Plasma Spraying). Ce procédé entraîne une augmentation de la vitesse des gaz (génération d'écoulements supersoniques), et conduit alors à une augmentation de l'adhérence du dépôt tout en évitant l'oxydation du matériau d'apport et du substrat (pièce à revêtir). Ainsi, le procédé LPPS permet de fabriquer un revêtement de 1 mm d'épais sur une surface de 0,5 m<sup>2</sup> en moins de 1 minute. Son efficacité en termes de rapidité de fabrication et d'épaisseur de dépôts et sa capacité à couvrir des surfaces de dimensions importantes en font un concurrent sérieux au procédé PVD [29].

### I.3 Cas de la projection thermique sous faible et très faible pression

#### **I.3.1 Principe de la projection thermique sous faible et très faible pression**

Les technologies LPPS (Low Pressure Plasma Spraying) et VLPPS (Very Low Pressure Plasma Spraying) sont basées sur la technologie de projection thermique par plasma d'arc soufflé avec des conditions imposées en termes de pression (généralement de 50 à 200 mbar pour le procédé LPPS [30-32] et de 1-10 mbar pour le procédé VLPPS) et de nature (généralement argon) du milieu de protection (chambre). Contrairement au cas de la projection en plasma atmosphérique (APS), ces procédés ont l'avantage de permettre une composition de l'atmosphère contrôlée opérant dans la chambre et permettent alors d'éviter l'oxydation ou la contamination des poudres et des dépôts ainsi projetés. Par ailleurs, les propriétés du jet, sa longueur, son diamètre, sa densité,..., sont directement influencées par la pression régnant dans

la chambre et ont un impact sur les caractéristiques des particules par leur vitesse, température, ou encore trajectoire [33].

### I.3.2 Propriétés physiques d'un plasma sous basse pression

#### I.3.2.1 Conditions d'Equilibre Thermodynamique Local (LTE)

Un plasma est une assemblée gazeuse contenant des électrons, des atomes et des ions, dont le comportement est déterminé par l'interaction collective. Cette interaction est provoquée par le micro-champ électromagnétique généré par les particules chargées présentes dans ce système. Grâce à la mobilité des électrons très élevées, le plasma est caractérisé par des conductivités électriques et thermiques très importantes. Suite au nombre important des collisions entre les particules du plasma, le comportement de ce système peut être décrit par des concepts déduits de la théorie des gaz et de la physique statistique.

L'équilibre thermodynamique peut être défini comme l'état que tout système isolé atteint après un temps suffisamment long, et qui est caractérisé par un certain nombre de paramètres macroscopiques qui ne varient que très lentement par rapport à l'échelle de temps de l'expérience. C'est, en fait, l'existence et la stabilité de ces paramètres qui définit un état d'équilibre. Le processus conduisant à l'équilibre thermodynamique est appelé thermalisation.

Les particules des espèces du plasma se déplacent avec des vitesses différentes. Si l'équilibre thermodynamique est établi, la distribution des vitesses des espèces du plasma sont décrites par la fonction Maxwellienne [34,35] :

$$f_{\alpha}(v) = 4\pi N_{\alpha}(\vec{r}, t) \left( \frac{m_{\alpha}}{2\pi k_B T_{\alpha}(\vec{r}, t)} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left( -\frac{m_{\alpha} v^2}{2k_B T_{\alpha}(\vec{r}, t)} \right) \quad (\text{eq I.2})$$

où  $m_{\alpha}$  représente la masse d'une particule de l'espèce  $\alpha$ ,  $N_{\alpha}(\vec{r}, t)$  la densité et  $T_{\alpha}(\vec{r}, t)$  la température des particules de l'espèce  $\alpha$ . Les deux paramètres,  $N_{\alpha}$  et  $T_{\alpha}$ , sont les paramètres principaux qui déterminent l'état du plasma.

L'Equilibre Thermodynamique Global (ETG) signifie que les paramètres du plasma sont homogènes dans tout le système, c'est-à-dire que les densités et les températures des espèces du plasma sont constantes (ne varient pas avec  $\vec{r}$  et  $t$ ). En plus, les températures de toutes les espèces du plasma sont égales [34]. Dans ce cas, l'intensité

du rayonnement du plasma correspond à l'intensité du rayonnement du corps noir à la température du plasma. Cet état n'est pratiquement jamais atteint dans les conditions des paramètres de laboratoire.

L'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) signifie que les paramètres du plasma,  $N_\alpha$  et  $T_\alpha$ , peuvent varier dans l'espace ( $\vec{r}$ ) et le temps ( $t$ ), mais que cette variation est tellement lente que pour tout point, on suppose qu'il existe un voisinage en équilibre autour de ce point [34,35]. En chaque point du plasma, il y a une seule valeur de température qui caractérise toutes les espèces du plasma et détermine toutes les fonctions des distributions microscopiques. Dans ce cas, l'intensité du rayonnement du plasma est très inférieure à l'intensité du rayonnement du corps noir à la température du plasma. La condition pour l'établissement de l'ETL est que les taux des collections d'électrons pour une transition donnée soient d'un ordre de grandeur supérieur au taux radiatif correspondant. [35].

Due à une différence importante de leurs masses, le transfert d'énergie lors des collisions entre les électrons et les particules lourdes (atomes, ions) est très faible. En conséquence, l'état d'Equilibre Thermodynamique qui s'établit assez rapidement dans les plasmas est l'Equilibre Thermodynamique Local Partiel (ETLP) [34,35]. Dans ce cas, les différentes espèces du plasma sont caractérisées par des valeurs de température différentes. La température des électrons est significativement supérieure à celle des particules lourdes.

Dans un plasma en équilibre thermodynamique, la population des niveaux (des états) d'énergie des atomes (ou des ions) est donnée par la distribution de Boltzmann.

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{E_n - E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{eq I.3})$$

où  $N_n$  et  $N_m$  représentent les densités des atomes (ou des ions) correspondant respectivement aux niveaux d'énergie  $n$  et  $m$ ,  $g_n$  et  $g_m$  sont les dégénérescences et  $E_n$  et  $E_m$  les énergies des niveaux  $n$  et  $m$ .  $T$  est la température du système. Cette température s'appelle aussi la température d'excitation [36] et si l'excitation des atomes (ou des ions) dans ce système est principalement réalisée par l'impact des électrons, elle est égale à la température des électrons  $T_e$ .

On peut aussi déterminer la population d'un niveau d'énergie  $n$  des atomes(ou des ions)  $N_n$  par rapport à la densité totale des atomes (ou des ions)  $N$  dans le plasma [34,35] :

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (\text{eq I.4})$$

Z(T) représente la fonction de partition :

$$Z(T) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (\text{eq I.5})$$

où la sommation se réalise sur tous les niveaux d'énergie d'atome (ou d'ion).

Dans un plasma en équilibre thermodynamique, la relation entre les densités des électrons, des atomes et des ions (une fois ionisés) peut être décrite par l'équation de Saha [34,35] :

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = 2 \frac{Z_i}{Z_a} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{k_B T}\right) \quad (\text{eq I.6})$$

où  $N_e$ ,  $N_a$  et  $N_i$  représentent la densité des électrons, des atomes et des ions,  $Z_a$  et  $Z_i$  respectivement la fonction de partition des atomes et des ions,  $E_{ion}$  représente l'énergie d'ionisation d'atome depuis le niveau fondamental, T est la température du système. Cette température s'appelle aussi la température d'ionisation [36]. Si l'ionisation des atomes dans ce système se réalise principalement par l'impact d'électrons, la température d'ionisation est égale à la température des électrons  $T_e$  [37].

L'équation de Saha peut être aussi utilisée pour les ions plusieurs fois ionisés. Dans ce cas, elle donne la relation entre la densité des électrons et la densité des espèces lourdes du plasma ayant des niveaux d'ionisation successives [34,35] :

$$\frac{N_e N_{(r+1)}}{N_r} = 2 \frac{Z_{(r+1)}}{Z_{(r)}} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{ion}^{(r)}}{k_B T}\right) \quad (\text{eq I.7})$$

où r indique le niveau d'ionisation d'une espèce (par exemple : r=0 – atome (non-ionisé), r=1 – ion une fois ionisé, r=2 – ion deux fois ionisé,...)

Lorsque l'Equilibre Thermodynamique Local est défini, le système peut être spatialement et temporellement divisé en «cellules» de petite taille qui permet d'obtenir une analyse de la zone considérée de bonne approximation. Lorsque ces «cellules» sont définies, on admet que l'énergie peut circuler librement entre «cellules» contiguës, assez lentement de manière à les maintenir «à l'Equilibre Thermodynamique Local».

Dans une torche à plasma DC, le flux de gaz est confiné entre l'anode (extérieure) et la cathode (au centre). Les chocs entre particules de gaz et paroi donnent lieu à un non équilibre du flux gazeux et la pression statique du jet à la sortie de la torche  $p_1$  est différente de la pression à l'intérieur de la chambre de projection  $p_c$ . Cette inégalité de pression crée en fait une pression oscillatoire, comme le montre la Figure I.12, due aux ondes d'expansion et de compression.

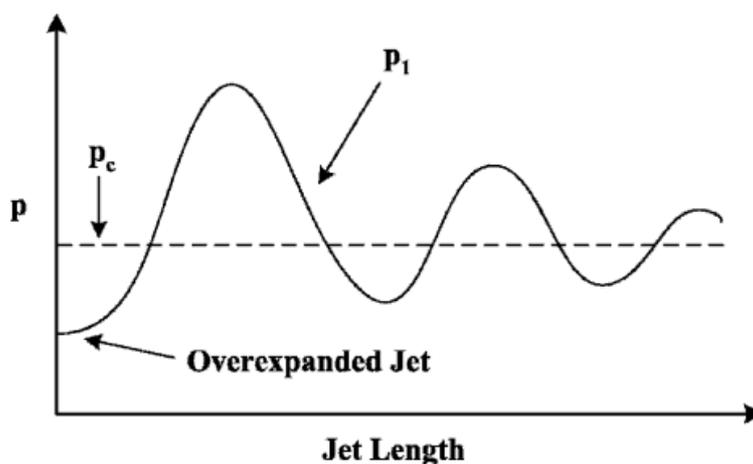


Figure I.12: Pression statique du flux libre d'un jet supersonique dans un mode aérodynamique non - équilibré ( $p_c$  est la pression de la chambre et  $p_1$  est la pression statique du flux libre)

La pression statique ( $p_1$ ) montre un état oscillant et le jet plasma n'est pas en équilibre aérodynamique (Figure I.13 et Figure I.14). Les ondes de choc de compression donnent à la zone de compression une forme de losange, comme illustré sur la Figure I.12. Les ondes de choc sont visibles sur le jet plasma, où une succession de vagues d'expansion/compression est créée parce que la pression  $p_1$  est supérieure à la pression environnante  $p_c$ . L'observation du jet montre aussi une plus faible luminosité du jet lorsque la distance par rapport à la sortie de torche augmente. Ainsi, l'expansion du jet est forte et la pression locale réduite lorsque la pression du jet a une valeur inférieure à la pression de la chambre. Ce processus de compression et d'expansion se répète jusqu'à atteindre la pression de la chambre. Le jet est alors en Equilibre Thermodynamique Local, mais les collisions faibles associées à la forte vitesse du jet gazeux peuvent conduire à une déviation de l'équilibre thermodynamique local [38-40]. Dans ce cas pour une particule lourde, la température électronique et les

températures d'excitation sont différentes. Il a été montré que le jet de plasma est plus proche d'ETL dans les zones de compression et à proximité de l'axe [41].

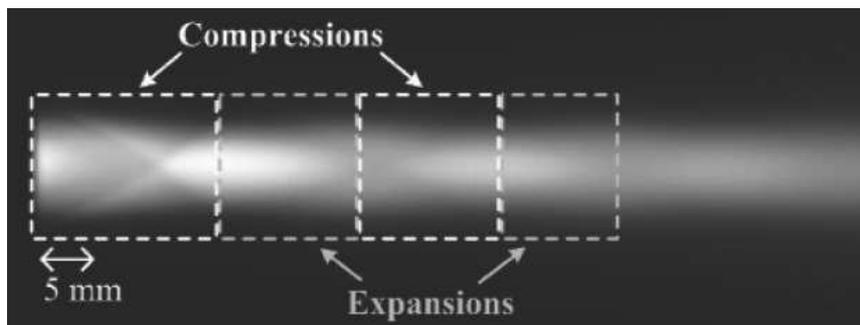


Figure I.13 : Image d'un jet plasma à 80 mbar

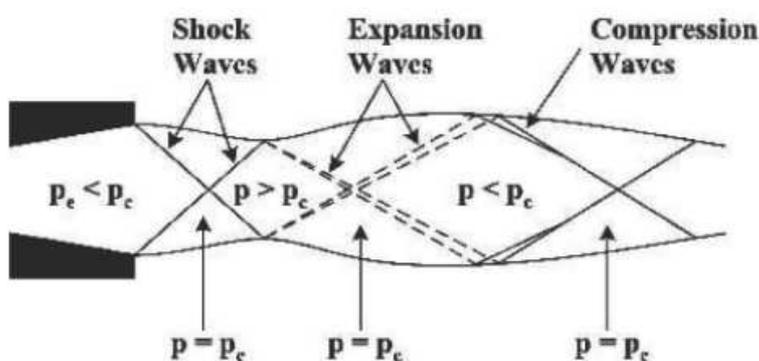


Figure I.14 : Modèle d'un jet plasma sous basse pression [42]

### I.3.2.2 Influence de la pression sur les propriétés du jet plasma

Plusieurs travaux expérimentaux et numériques montrent que lorsque la pression dans la chambre de projection est abaissée, le plasma s'allonge, la vitesse de l'écoulement augmente et la température maximale diminue, à paramètres de puissance de la torche fixes (Figure I.15) [43].

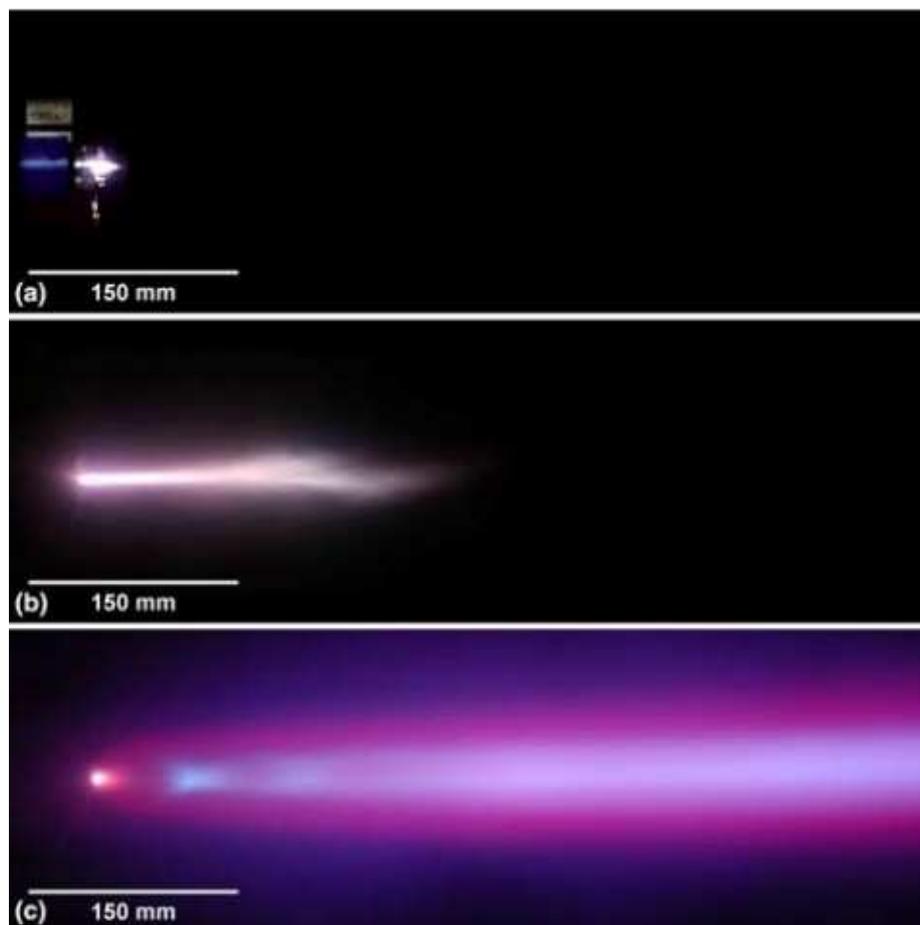


Figure I.15: Images des jets plasma sous différentes pressions (a) 950 mbar (APS), (b) 50 mbar (LPPS), et (c) 1 mbar (VLPPS)

La Figure I.16 montre que la pression mesurée, à paramètres opératoires inchangés, sur la partie conique initiale du jet est quasiment constante quelle que soit la pression dans la chambre de projection. Les dimensions du jet augmentent avec la diminution de la pression. Trois zones de l'image du jet plasma peuvent être distinguées en fonction de la pression dans le jet qui correspondent respectivement à trois types de flux: un jet en sous-expansion pour  $p > p_c$ , un jet en sur-expansion pour  $p < p_c$  et un jet à la pression de la chambre pour  $p = p_c$ . Ces observations ont été confirmées par des mesures de pression statique à l'intérieur et en sortie de la buse [44].

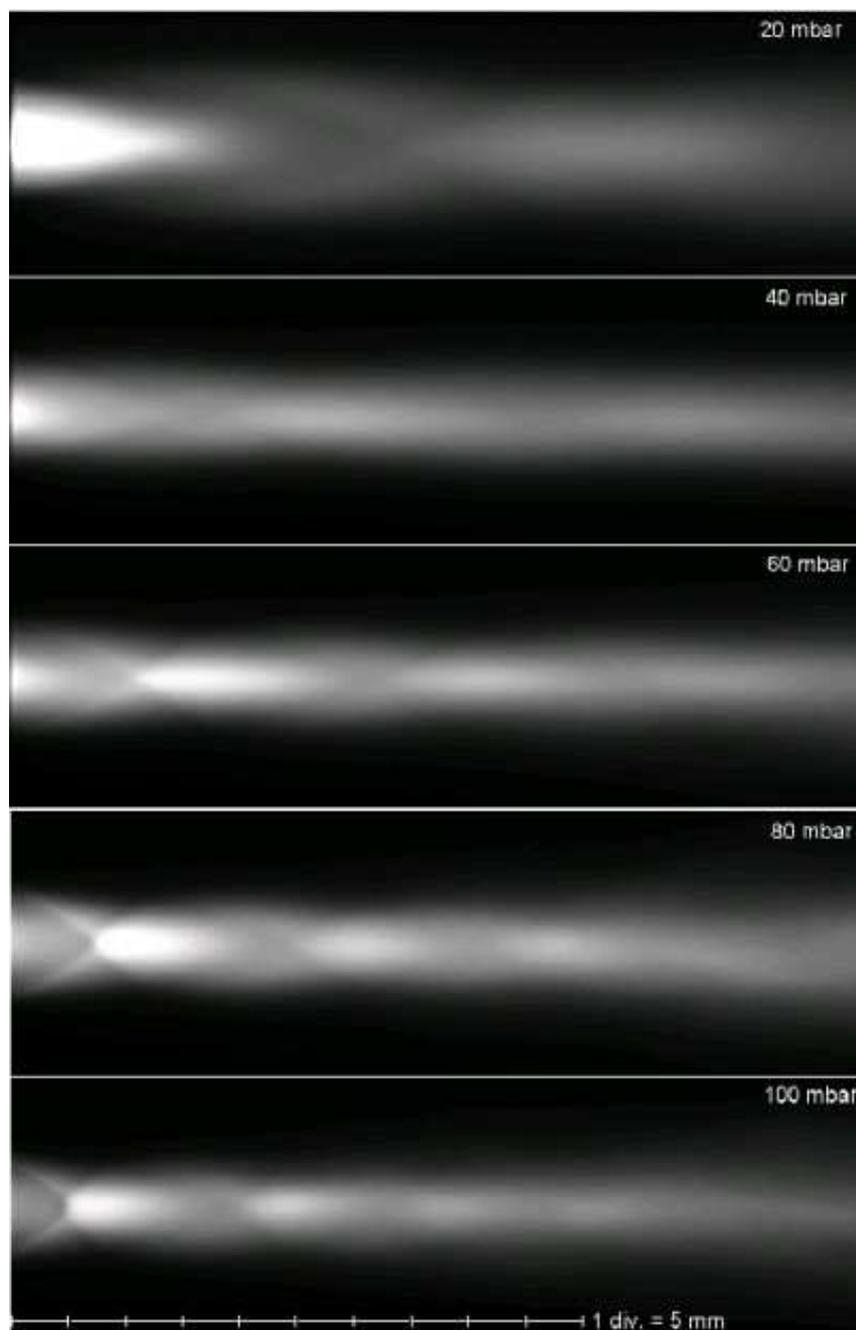


Figure I.16: Image du jet plasma sous différentes pressions (600A, 60 L/min Ar)

Quand la pression de la chambre diminue, ces zones de compressions / expansions successives sont étirées, et se mettent en place à des distances plus éloignées de la sortie de buse. Sur la Figure I.17, on peut observer que la distance entre la sortie de la torche et la première onde de choc augmente avec la diminution de pression, ce qui s'explique par une augmentation de la vitesse d'écoulement des gaz et donc du nombre de Mach.

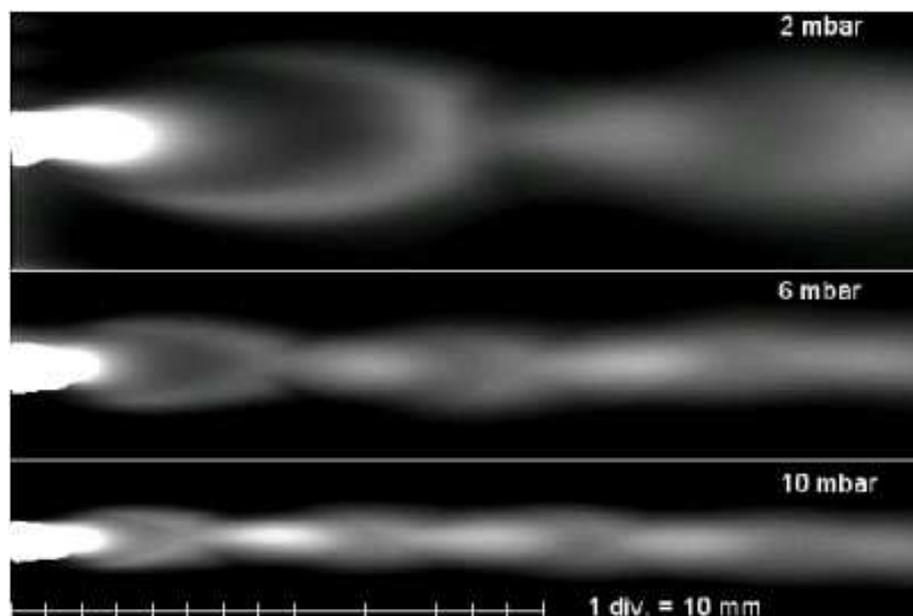


Figure I.17 : Image du jet plasma pour des pressions différentes (500 A, 50 L/min Ar)

Le jet plasma initial est suivi d'une expansion avec une baisse de sa température et de sa pression. Dans cette zone de première expansion, une surbrillance apparaît comparée aux suivantes en raison des chocs et conduit aussi à l'augmentation du volume du gaz. Cette zone est suivie d'une zone de compression avec conversion de l'énergie cinétique en énergie thermique. En conséquence, il y a une augmentation locale de la température et de la densité du plasma. Muntz et al. [45] ont défini le paramètre de raréfaction  $\xi$  qui permet de caractériser le jet plasma en fonction de la pression de sortie, pression de la chambre, la température et le diamètre de sortie, comme :

$$\xi = D \sqrt{\frac{P_l P_c}{T}} \quad (\text{eq I.8})$$

où  $D$  est le diamètre de sortie de la buse (mm),  $p_l$  et  $p_c$  sont respectivement les pressions de sortie de la torche (mbar) et la pression de la chambre (mbar), et  $T$  est la température moyenne du jet (K).

Pour un paramètre de raréfaction supérieur à 5, le flux est considéré comme continu et la pression dans la chambre est alors supérieure à 15 mbar (Figure I.18). Le régime transitoire se situe entre 2 et 15 mbar : il est caractérisé par le fait que les ondes de compression/expansion s'allongent. Pour une pression dans la chambre inférieure à 2

mbar, les zones de compression/expansion successives disparaissent et on observe alors une seule zone de forte expansion avec une augmentation de la vitesse des gaz.

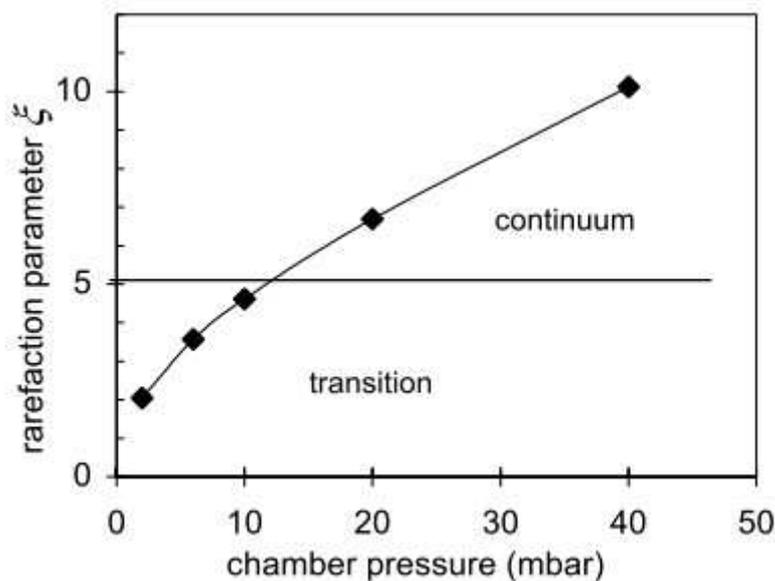


Figure I.18 : Effet de la pression de la chambre sur le paramètre de raréfaction  $\xi$  (600A, 60 Ar L/min) [44]

### I.3.2.3 Champs de température et de vitesse d'un jet plasma sous très basse pression

Comparé aux plasmas de fusion, le plasma thermique possède une température relativement basse 1 eV (11600K) et une densité d'électrons comprise entre  $10^{22}$  et  $10^{26} \text{ m}^{-3}$  sous une pression de 1 mbar.

Des moyens de diagnostic comme par exemple la sonde enthalpique ont été employés pour caractériser les propriétés du jet plasma à très basse pression. Pour étudier le flux subsonique, le nombre de Mach (M) est calculé par le rapport entre pression statique et pression dynamique dans le jet [46]:

$$M < 1 : \frac{p_e}{p_c} = \left[ 1 + \left( \frac{\gamma - 1}{2} \right) M^2 \right]^{(\gamma / \gamma - 1)} \quad (\text{eq I.9})$$

où  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$  est le rapport entre la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  et celle à volume constant  $C_v$  du gaz à température donnée. Pour un flux supersonique, nous avons :

$$M > 1 : \frac{p_d}{p_c} = \frac{\gamma + 1}{2} M^2 \left[ \frac{(\gamma + 1)^2 M^2}{4\gamma M^2 - 2\gamma + 2} \right]^{(1/\gamma - 1)} \quad (\text{eq I.10})$$

La vitesse est donnée par :

$$v = M \sqrt{\gamma R T} \quad (\text{eq I.11})$$

avec T la température locale (en K) et R la constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mol).

Les Figure I.19 et I.20 donnent les évolutions de la température, de la densité et de la vitesse du jet plasma pour différentes pressions en fonction de la position axiale par rapport à la sortie de buse, mesures effectuées sur l'axe du jet par la sonde enthalpique [38]. Avec la réduction de la pression dans la chambre, des augmentations de température et de vitesse sont observées. Les conclusions sont en accord avec les phénomènes classiques de la thermodynamique, les coefficients de convections diminuent avec la pression, car la densité énergétique volumique du plasma diminue également.

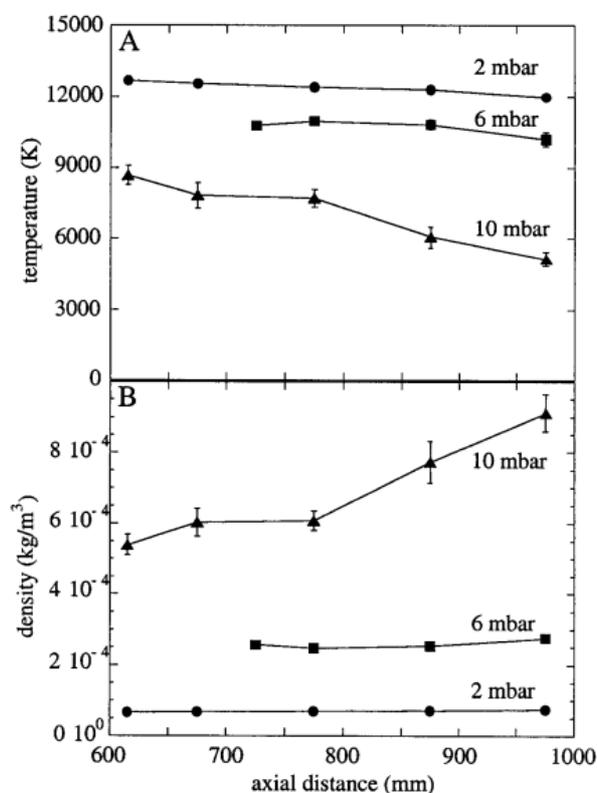


Figure I.19 : Température et densité du jet plasma pour différentes pressions [38]

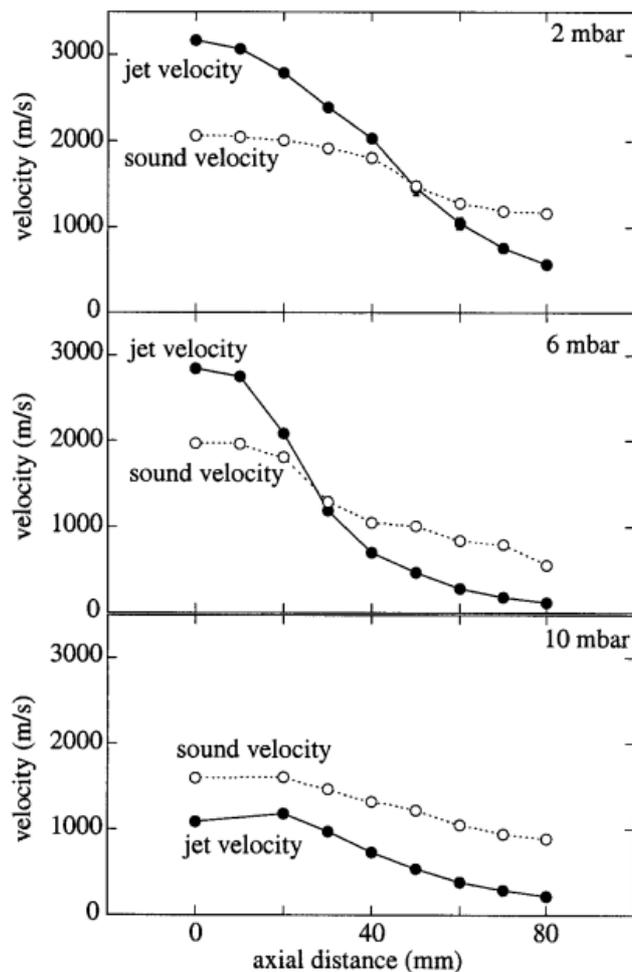


Figure I.20 : Vitesse mesurée à 775 mm de la sortie de la torche pour différentes pressions

### I.3.3 Les torches utilisées en procédé VLPPS

#### I.3.3.1 Torche F4-VB

La torche à plasma la plus largement utilisée en projection sous très basse pression est la torche F4-VB de Sulzer Metco (Figure I.21, Figure I.22) depuis la fin du siècle dernier [39-42]. L'injection de la poudre est assurée par un distributeur régulant à la fois le débit de poudre au moyen d'un débitmètre massique et le débit de gaz porteur. L'injection de la poudre se fait classiquement d'un haut vers le bas en sortie de torche comme dans le cas de la projection APS.

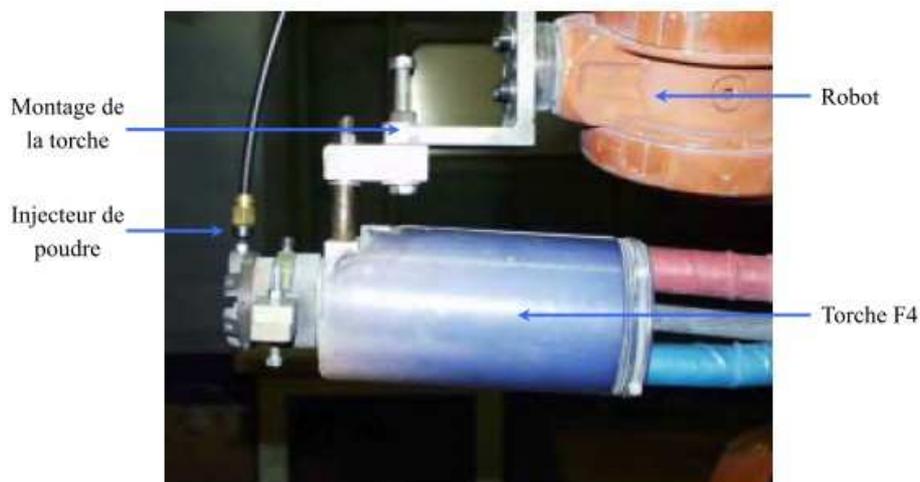


Figure I.21 : Photographie de la torche F4-VB [47]

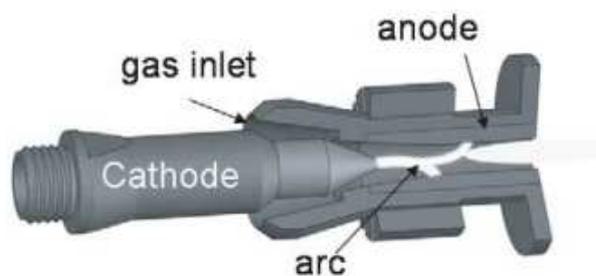


Figure I.22 : Schéma de la cathode F4 –VB

Toutefois, on peut signaler les travaux de Sébastien BEAUVAIS [48] qui a essayé d'injecter la poudre à l'intérieur de la torche en utilisant le gaz de projection en surpression d'argon (mode HPPS : « High Pressure Plasma Spraying »). Pour cette étude, deux modes ont été utilisés, APS et HPPS. En mode APS, l'enceinte était remplie d'air à la pression atmosphérique (100 kPa) et en mode HPPS, elle était remplie d'argon à 250 kPa (soit avec 150 kPa de surpression).

Les poudres sont entraînées jusqu'à l'injecteur à l'aide d'un gaz porteur (argon). Les débits de gaz porteurs ont été ajustés de façon à ce que la plus grande proportion de particules injectées dans le plasma atteigne le substrat dans le meilleur état de fusion. L'étude des trajectoires des particules effectuée par M. VARDELLE et al. [49] a conduit à définir une trajectoire moyenne idéale, c'est-à-dire où les vitesses et les températures des particules sont maximales.

### I.3.3.2 Torche à plasma trois cathodes (03CP)

Dans le milieu des années 1990, les inconvénients de cette torche à plasma (F4-VB) en termes de méthode d'alimentation en poudre et faible puissance comparativement, ont poussé Sulzer Metco à développer un concept nouveau de torche à plasma en coopération avec l'Université de Bundeswehr. Le résultat est une torche à plasma à trois cathodes avec une anode découpée en cylindres isolés les uns des autres. Cette torche a été conçue pour fonctionner dans l'atmosphère ainsi que dans le vide. Afin d'augmenter l'évaporation des matériaux plus facilement, la torche O3CP utilisée pour en projection LPPS permet d'injecter des flux de gaz totaux de 180 L/min et la puissance maximum atteint jusqu'à 180 kW. La conception de cette torche est illustrée sur la Figure I.23.

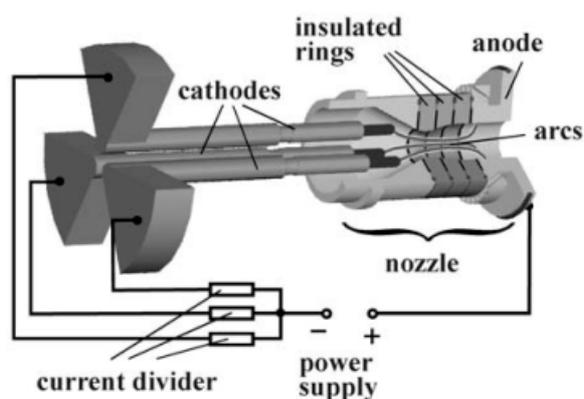


Figure I.23 : Schéma de la torche trois cathodes (03CP)

La cathode unique est remplacée par trois cathodes en tungstène de plus petit diamètre chacune et refroidies par circulation d'eau. Ces cathodes sont isolées les unes des autres [50, 51]. Par cette configuration, trois arcs peuvent être générés. Celle-ci produit finalement une région de haute température centrée qui conduit à un chauffage efficace du flux de gaz. L'injection de la poudre s'effectue axialement, en interne dans la torche et au centre des trois cathodes si bien que la poudre injectée profite d'un meilleur traitement thermique et cinétique.

Cette configuration trois cathodes offre aussi la possibilité d'injecter radialement la poudre y compris sous des angles différents ou encore dans des positions intérieur ou extérieur à la buse. Pour bénéficier de la symétrie triple, cependant, il est préférable de choisir trois injecteurs disposés de manière à ce que l'énergie maximale des trois arcs soit utilisée pour fondre et accélérer la poudre.

Plusieurs travaux ont démontré que ce procédé permettait d'obtenir [52-54] de bons rendements de dépôt en projection APS, ainsi que des rendements de dépôt élevés sous très faible pression.

### I.3.4 Effet des paramètres opératoires sur les particules en vol

#### I.3.4.1 Effet de pression dans la chambre de projection sur la température des particules

La Figure I.24 extraite des travaux de Refke et.al [30], donne des résultats sur l'évolution du profil radial de température des particules de  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  en fonction de la pression. Ces mesures ont été effectuées par système DPV2000 (Tecnar, Canada) à la distance axiale de 30 et 45 cm respectivement. Cette étude montre que la distribution de température des particules varie en fonction de la pression et que cette température est maximale sur l'axe du jet. A la pression de 1,5 mbar la température de particules reste faible aux alentours de 1900K. Les températures sont inférieures à celles mesurées à 100 mbar. Cette différence s'explique par la différence de densité et de gradient de température dans l'écoulement.

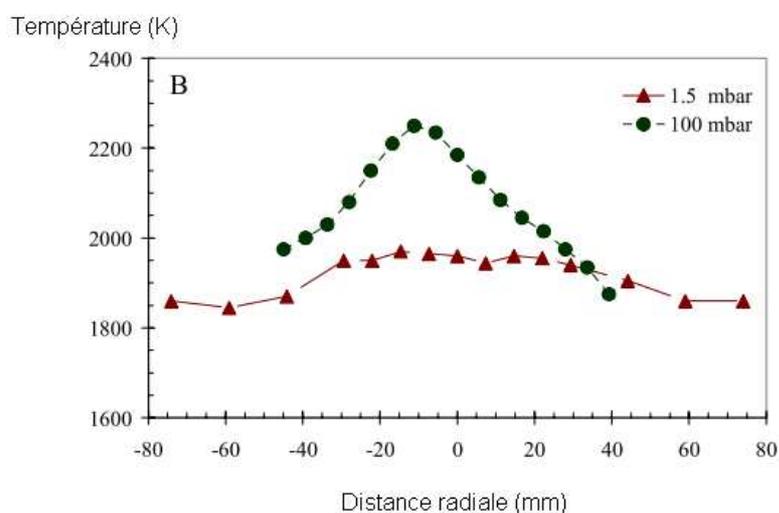


Figure I.24 : Effet de la pression sur la distribution radiale de température des particules : Distance axiale est de 300 mm à 100 mbar et 450 mm à 1,5 mbar pour  $I = 1500A$  et Ar / He (50/110 L/min)

### I.3.4.2 Effet de l'intensité de courant sur la vitesse et la température des particules

Les travaux par Refke et al ont aussi porté sur l'influence de la puissance électrique sur la distribution radiale des vitesses et des températures des particules. La Figure I.25 montre que les vitesses et les températures des particules diminuent avec l'intensité de courant. La température maximale passe 2580 K à 2500 K et la vitesse de 570 m/s à 510 m/s lorsque l'intensité de courant diminue de 2600 A à 1500 A.

Ces mesures ont été effectuées sur des particules de zircon de granulométrie (5-22  $\mu\text{m}$ ), injectées dans un jet plasma d'Ar/He (50/110 L/min) à pression 100 mbar à la distance axiale de 30 cm avec la torche plasma Sulzer Metco03CP [30].

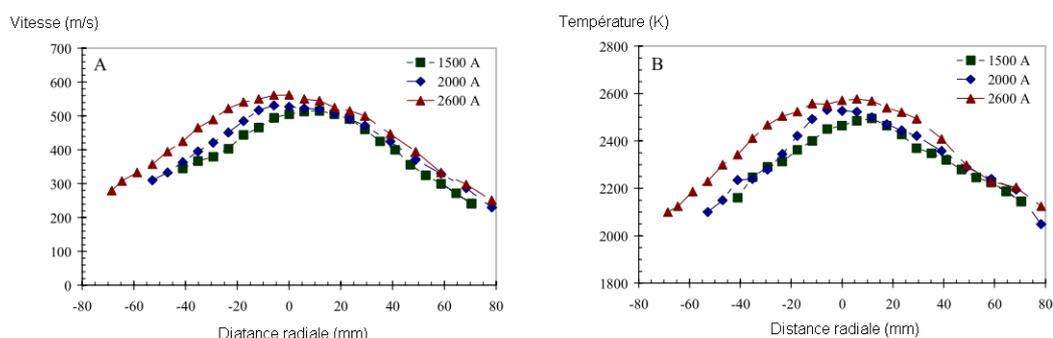


Figure I.25 : Evolution radiale de la vitesse (a) et de la température (b) des particules de  $\text{ZrO}_2$  pour différentes intensités de courant à la distance axiale de 30cm

### I.3.5 Influence des paramètres de projection sur les propriétés des dépôts

La Figure I.26 montre la classification des procédés de projection plasma en fonction de la vitesse des particules et de leur taille. Deux grands groupes apparaissent : le premier caractérisé par la faible vitesse des particules de grandes tailles et le second par la forte vitesse des particules plus fines.

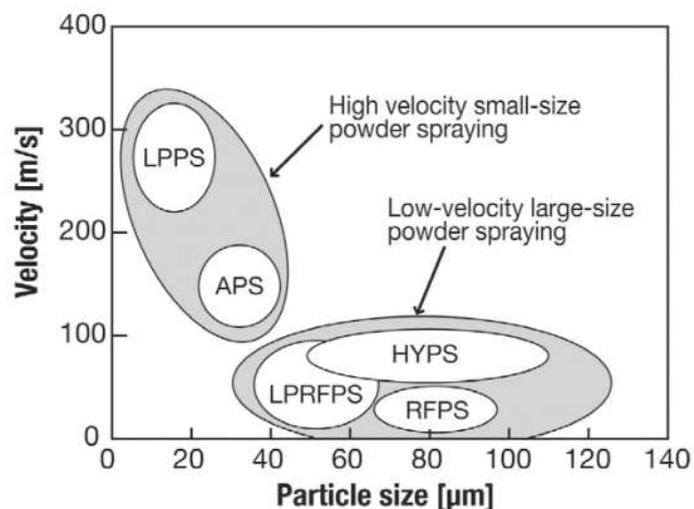


Figure I.26: Classification des différents procédés de projection en fonction de la dépendance taille/vitesse des particules [55]

### I.3.5.1 Effet de la pression sur la rugosité des dépôts

La relation entre la rugosité du revêtement et la distance de projection a été étudiée et est montrée sur la Figure I.27 [55]. La rugosité du revêtement a été caractérisée par mesure du paramètre Ra donnant la rugosité moyenne de l'échantillon. Il n'existe pas de relation linéaire entre rugosité et distance de projection ni non plus entre rugosité et pression. La comparaison des rugosités entre projection APS et LPPS montre en revanche que celle-ci est plus faible lorsque les dépôts sont construits sous plus faibles pressions ( $Ra = 4.0 \mu\text{m}$  pour la projection APS).

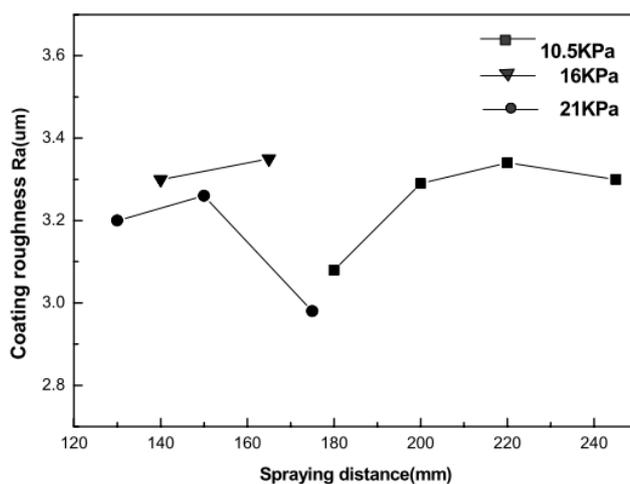


Figure I.27 : Influence de la distance de projection et de la pression sur la rugosité du revêtement

### I.3.5.2 Effet du débit de poudre sur les propriétés des dépôts

En procédé VLPPS, le débit de poudre injecté est l'un des paramètres les plus critiques pour la microstructure des dépôts puisqu'il influence directement le taux d'évaporation de la poudre [56].

La Figure I.28 montre l'évolution du rendement de déposition en fonction de la distance de projection pour différents débits de poudre et montre en parallèle les microstructures obtenues par différents procédés (PS : plasma APS, Composite : plasma LPPS, PVD). Par variation du débit de poudre associé au changement de procédé du plus élevé (4 g/min, APS) au plus bas (1 g/min, PVD), le revêtement passe d'une microstructure obtenue par fusion complète des particules à une microstructure typique d'un revêtement obtenu en phase vapeur par EB-PVD où les nanoparticules sont observables. Pour un débit de poudre intermédiaire (2 g/min, LPPS), une structure en couches mixtes lamellaire et colonnaire est réalisée.

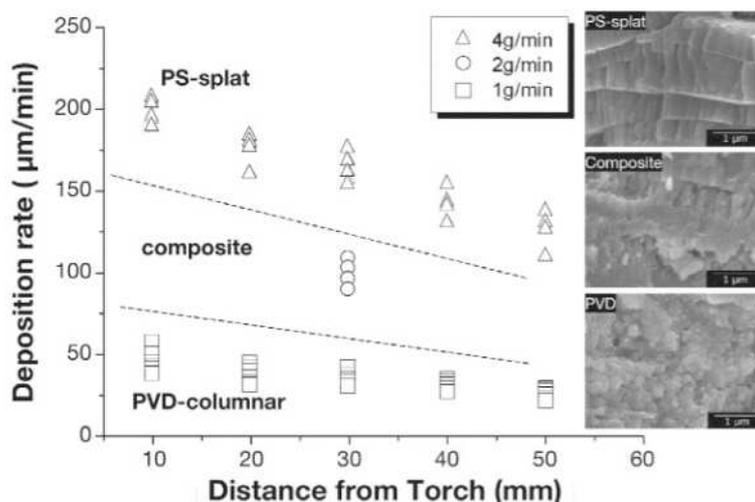


Figure I.28 : Influence de la distance de projection et du débit de poudre sur le rendement de déposition et sur la structure des revêtements

### I.3.6 Applications des revêtements obtenus par projection thermique sous basse pression

La notion de "Thin-Film" englobe non seulement l'épaisseur du revêtement mais aussi concerne aussi le lien entre paramètres plasma et propriétés du revêtement. La puissance élevée de la torche à plasma à très basse pression permet d'évaporer partiellement les matériaux injectés, même pour des poudres céramiques du point de

fusion élevé. En conséquence, des revêtements avec une structure colonnaire peuvent être obtenus en utilisant la technologie VLPPS, comme illustré par la Figure I.29 ci-dessous [43].

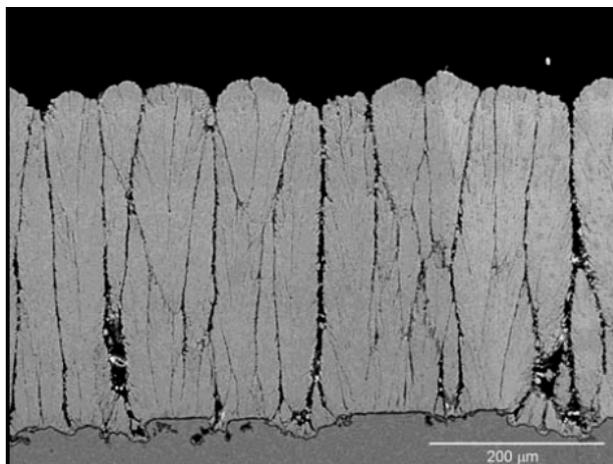


Figure I.29 : Colonnes TBC structure déposé par PS-PVD sur une couche de MCrAlY

En raison de la plus grande énergie transférée aux particules en projection sous basse pression, des revêtements denses présentant de faibles porosités sont obtenus [57].

Différentes applications de revêtements produits par ce procédé sont détaillées ci après.

#### I.3.6.1 Couches céramiques

Les applications potentielles de ce type de couches sont ciblées vers les isolations électriques et les revêtements résistant au frottement avec la projection de poudre  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-TiO_2$  ou matériau spinelle ( $AlMg$ -oxyde) utilisé dans l'automobile, l'électronique et d'autres applications industrielles [58]. La Figure I.30 présente l'évolution du coefficient de frottement et du taux d'usure du revêtement  $Al_2O_3$  avec la température.

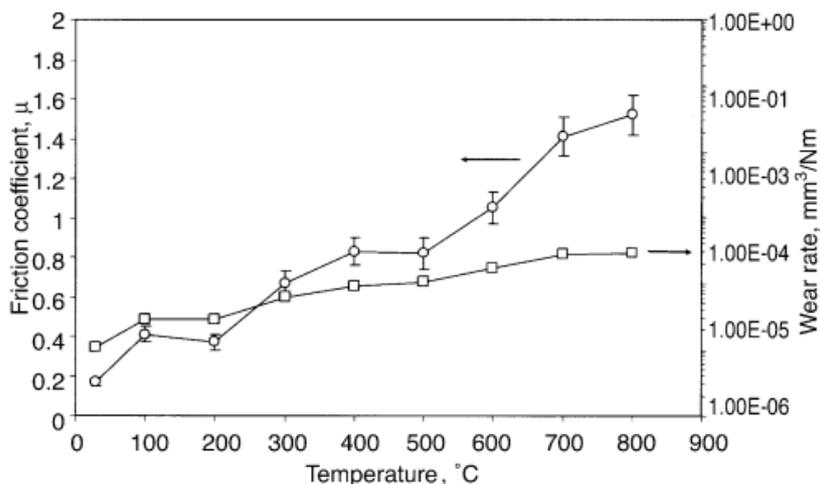


Figure I.30 : Coefficients de résistance au frottement des revêtements d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par projection VLPPS sous pression de 6 mbar

Les revêtements biocéramiques à base d'hydroxyapatite (HAP) sont généralement obtenus par projection thermique, et en particulier par projection APS. Pour obtenir des revêtements bioactifs à porosité contrôlée, affichant des valeurs de ténacité et de cohésion intéressantes et de résistance à l'usure suffisante, R.B. Heimann et al ont utilisé le procédé LPPS pour la projection de HAP sur des substrats Ti-6Al-4V. Les revêtements ont ensuite été analysés (Figure I.31) et montrent une microstructure dense avec une valeur d'adhérence améliorée et une valeur augmentée aussi de résistance à la résorption lorsque ces revêtements sont traités pendant 7 jours dans le un milieu proche de celui du liquide corporel [59].

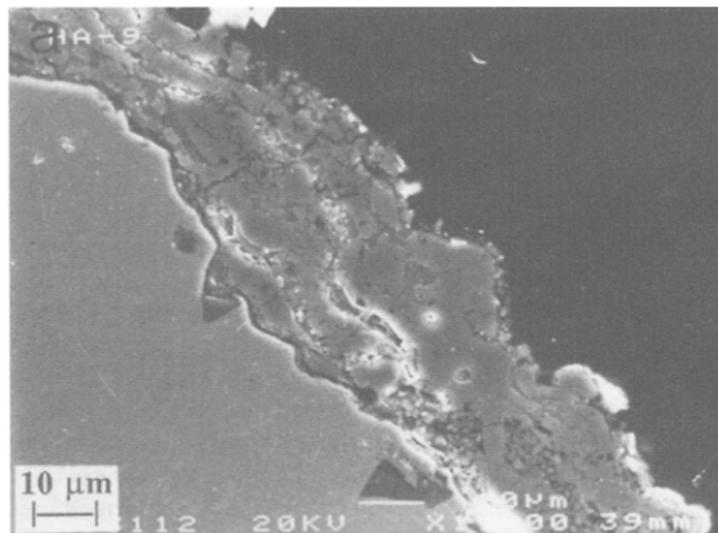


Figure I.31 : Sections des revêtements HAP par MEB obtenus par procédé LPPS

### I.3.6.2 Couches minces métalliques

En raison des conditions environnementales de pression faible qui permettent de déposer les revêtements métalliques sans oxydation par le procédé VLPPS [60,61], des revêtements de type MCrAlY, Cu, NiCr ou autres minces et de haute qualité sont obtenus par Bharat et al [62]. La Figure I.32 donne une microstructure de dépôts CoNiCrAlY appliqués à certains éléments de turbines à gaz.

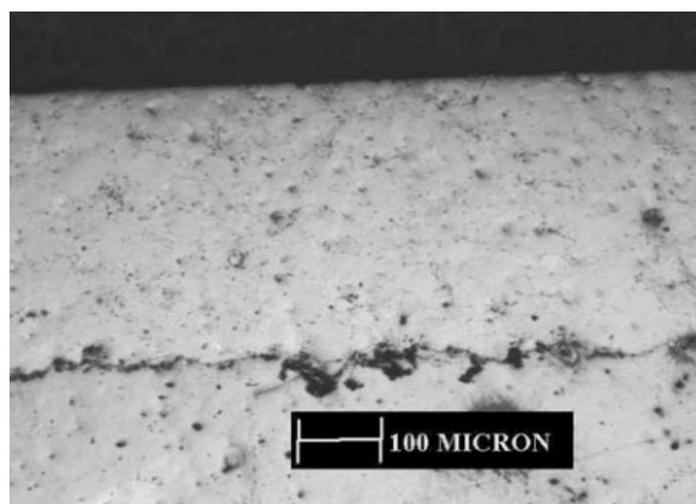


Figure I.32 : Microstructure des revêtements CoNiCrAlY obtenus par procédé VLPPS

### I.3.6.3 Dépôt en phase vapeur

Dans le cas de développement de revêtements de type barrières thermiques qui sont obtenus classiquement par projection APS, des essais ont été réalisés pour fabriquer des couches YSZ par procédé LPPS à partir de l'injection de poudres fines ( 10-20  $\mu\text{m}$ ) [63] utilisables en aéronautique. La Figure I.33 montre un exemple de dépôt YSZ en phase vapeur de structure colonnaire. Une épaisseur totale supérieure à 200-300  $\mu\text{m}$  peut être atteinte rapidement grâce aux rendements de dépôt élevés qui peuvent avoisiner 20  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Cela a également été développé pour la protection des aubes de turbine, où le revêtement est formé tout autour de la surface complexe.

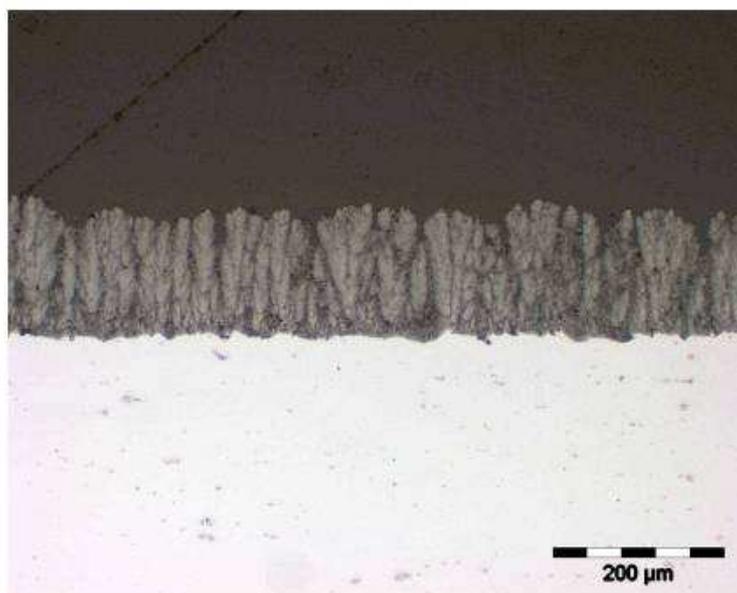


Figure I.33: Revêtement YSZ avec une structure colonnaire obtenu par procédé LPPS

### I.3.6.4 Les dépôts multicouches

Chungen Zhou et al [64,65] ont déposé successivement un revêtement Ni-24Cr-6Al-0.7Y (NiCrAlY) à base de Nickel, puis une couche de finition  $\text{ZrO}_2$  partiellement stabilisée en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (7,5% en poids) par procédé LPPS. Le revêtement NiCrAlY + YSZ a ensuite été exposé aux vapeurs de NaCl et l'étude de son état d'oxydation sous différentes températures 1050  $^\circ\text{C}$ , 1100  $^\circ\text{C}$  et 1150  $^\circ\text{C}$  et pression atmosphérique a suivi. La Figure I.34 montre la morphologie du revêtement NiCrAlY + YSZ.

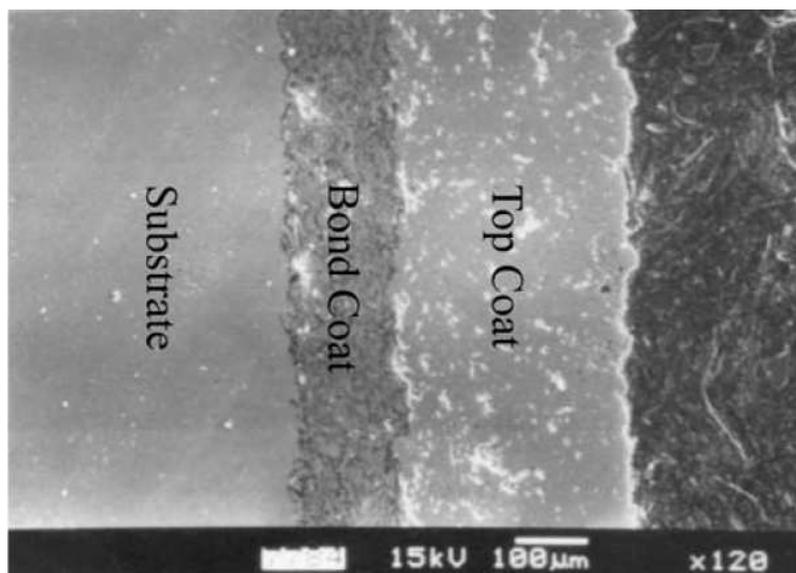


Figure I.34 : Morphologie du revêtement NiCrAlY + YSZ multicouches

Rebecca A. et al [66] ont étudié les contraintes en traction du revêtement multicouches SiC/ Ti-24Al-11Nb déposé par projection LPPS (Figure I.35).

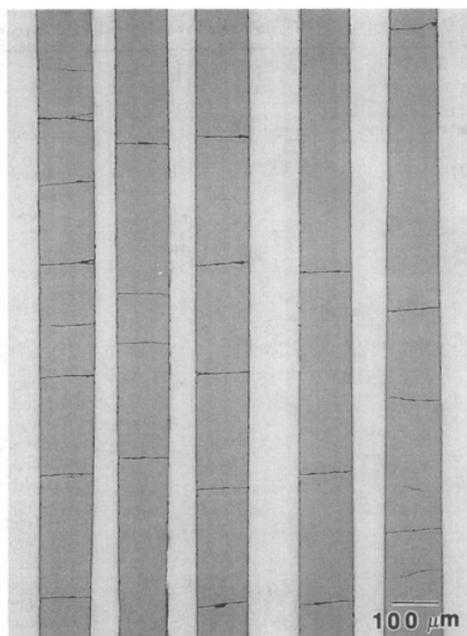


Figure I.35: Microstructures montrant des fissures dans le revêtement SiC/Ti-24Al-11Nb

Différentes couches fonctionnelles, par exemple celles utilisées dans les piles à combustible de type SOFC peuvent être réalisées par projection LPPS car aussi bien

des dépôts minces et denses que des couches poreuses peuvent être obtenus. La Figure I.36 montre un revêtement multicouche constitué d'un électrolyte YSZ mince et dense, et d'une couche anodique poreuse Ni/C-YSZ déposé sur un substrat poreux [67-69].

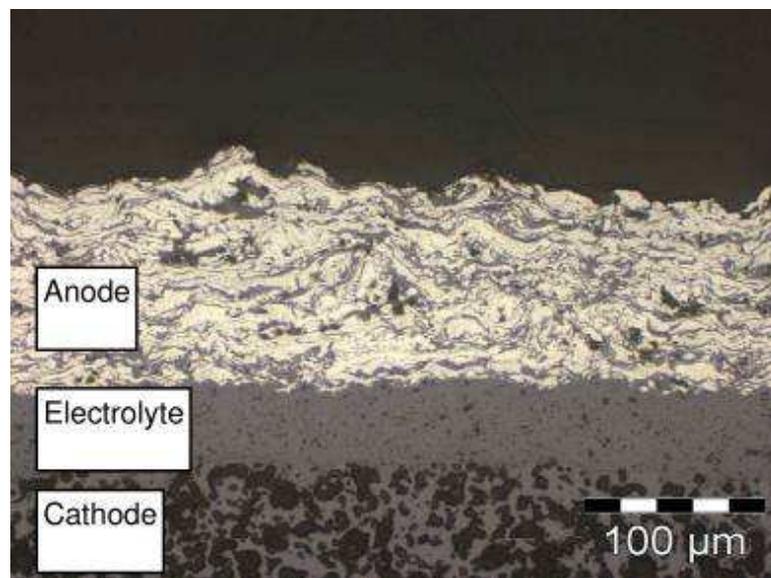


Figure I.36 : Revêtement multicouche constitué de Ni/C-YSZ

#### I.4 Méthodes d'analyse sur les jets plasma produits sous basse pression

L'observation de la Figure I.37 qui présente l'évolution du temps de séjour des particules en fonction de leur vitesse pour différents procédés plasmas montre qu'il existe une forte dépendance entre indirectement, les paramètres initiaux de projection et les caractéristiques des particules. Par conséquent, il semble important d'obtenir des informations sur les flux gazeux qui peuvent être produits pour chaque type de procédé, et sur le transfert de chaleur entre particule et gaz qui en découle.

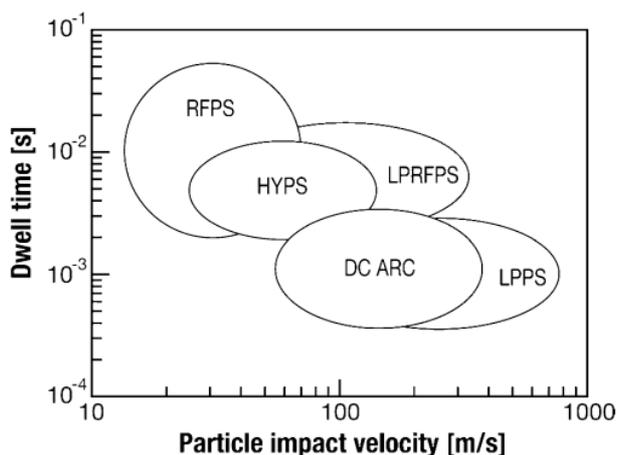


Figure I.37 : Evolution du temps de séjour des particules en fonction de leur vitesse pour différents types de plasmas (RFPS : projection plasma radiofréquence, HYPS : projection plasma hybride, APS : projection plasma atmosphérique, LPRFPS : projection plasma fréquence radio sous basse pression, LPPS : projection plasma sous basse pression)

Pour réaliser des mesures sur le jet, il existe différents systèmes [70-72] de diagnostic : ceux relatifs au diagnostic sur le jet plasma lui-même et ceux relatifs au diagnostic sur le jet de particules en vol dans le plasma. Pour ces derniers, ils visent en général à mesurer les caractéristiques des particules en vol, leurs températures, leurs vitesses et leurs tailles, ainsi que la température du substrat. Que ce soient pour l'analyse du jet plasma ou celle des particules, les moyens de diagnostic mis en place procèdent le plus souvent par mesures optiques non intrusives qui se basent sur l'analyse des rayonnements émis par chacun des composants du milieu : plasma, gaz, vapeur, ceci afin d'éviter de perturber un jet par essence très instable.

#### I.4.1 Diagnostic optique par spectroscopie d'émission

##### I.4.1.1 Principe de la détection optique

Qu'est-ce qu'un spectre ? La lumière reçue sur terre étant composée d'un grand nombre de longueurs d'onde, il importe de les séparer pour les mesurer et pour en déduire la nature physique du corps qui l'a émise. Dans le cas de la lumière visible, nous allons utiliser le phénomène de réfraction qui a lieu lorsque la lumière passe d'un milieu à un autre. Lors de ce passage (par exemple le passage de l'air à l'eau ou du

vide à l'air), un rayon lumineux est dévié d'un angle d'autant plus grand que sa longueur d'onde est courte [73].

Grâce au dispositif lieu ci-dessous, on peut visualiser le spectre (Figure II.38). Une fente fine, placée au foyer d'une lentille L, est éclairée par une source de lumière blanche. Après passage sur l'arrête du prisme, l'ensemble des rayons est projeté, à l'aide d'une autre lentille, sur un écran. Sur l'écran on observe une infinité d'images de la fente, chaque image étant d'une couleur très légèrement différente de celle de sa voisine.

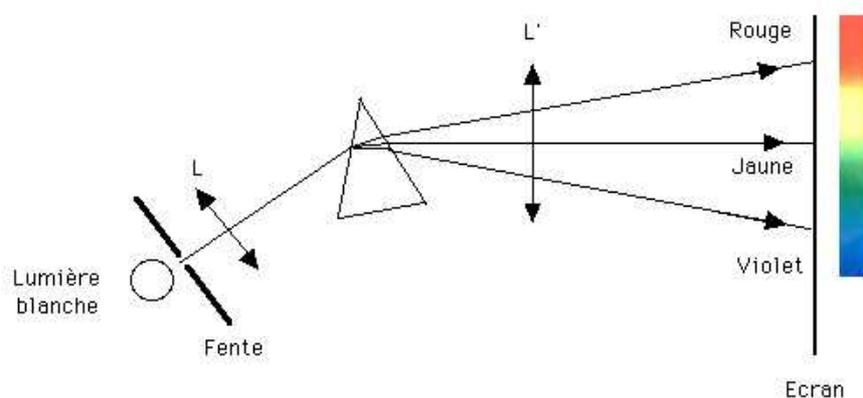


Figure I.38 : Schéma du spectrographe à prisme

#### I.4.1.2 Spectres en émission

L'exemple ci-dessus concernait un gaz n'émettant aucune lumière propre. Dans l'univers, on rencontre des gaz qui émettent leur lumière propre (des plasmas) et un rayonnement émis par un tel gaz va voir son spectre également être modifié : les raies sombres du spectre d'absorption vont devenir les seules raies brillantes du spectre en émission (Figure II.39). Par exemple, le gaz néon excité va émettre une lumière où seules les raies rouges seront présentes. Les observations astronomiques montrent qu'en général, émission et absorption se mêlent et donnent des spectres très complexes.

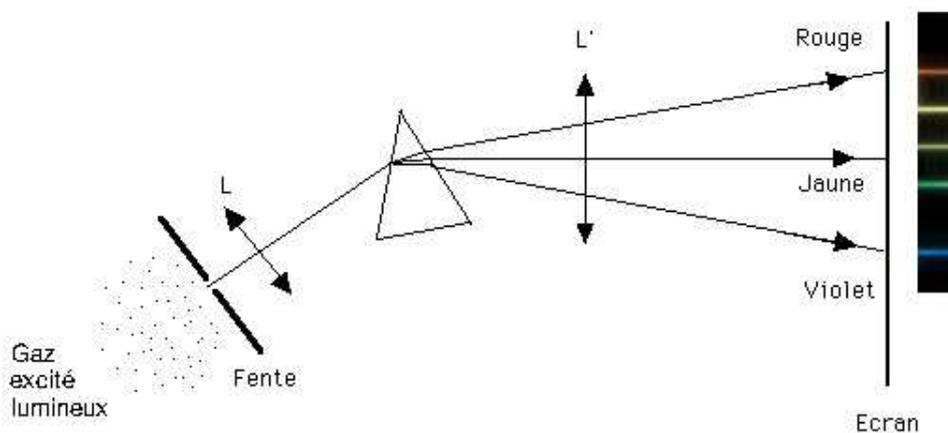


Figure I.39 : Spectres d'émission d'un gaz excité

#### I.4.1.3 Niveaux d'énergie

Bien que l'atome d'hydrogène ne possède qu'un électron, il possède néanmoins tous les niveaux d'énergie K, L, M, N, O, P et Q (Figure II.40). Ceux-ci sont simplement inoccupés. Ils ne peuvent être occupés que par des électrons dont l'énergie (énergie cinétique + énergie électrique) est rigoureusement égale à celle du niveau d'énergie. Les énergies des niveaux augmentent au fur et à mesure que l'on s'éloigne du noyau. Ainsi, pour passer du niveau K (appelé fondamental) au niveau L (premier niveau excité), l'électron doit recevoir exactement la quantité d'énergie correspondant à la différence  $E(L)-E(K)$ .

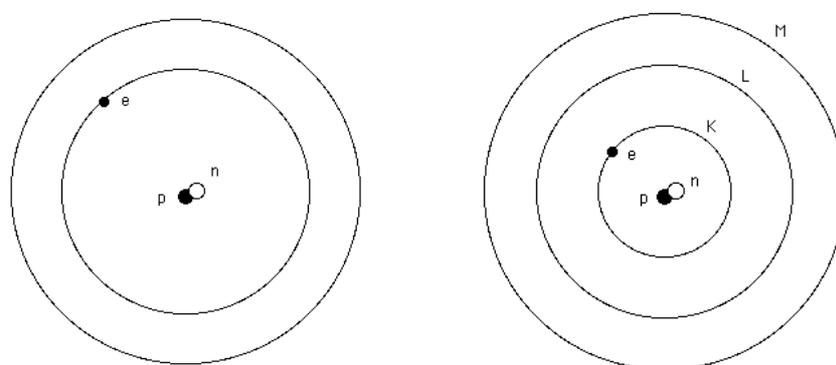


Figure I.40 : Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

#### I.4.1.4 Spectres en absorption

Les mécanismes d'émission de la lumière sont essentiellement microscopiques: par un apport d'énergie extérieur, par exemple le plasma, des atomes sont excités, c'est à dire acquièrent un niveau d'énergie supérieur à leur niveau d'énergie initial « au repos ». Ils reviennent à ce niveau plus stable en restituant l'énergie par émission de photons correspondant à l'expression d'une onde lumineuse. L'ion passant d'un niveau supérieur  $n$  à un niveau inférieur  $p$  produit un rayonnement dont la longueur d'onde est

$$\lambda = hc / (E(n) - E(p)) \quad (\text{eq I.12})$$

L'atome passe du niveau d'énergie  $E_n$  au niveau d'énergie inférieur  $E_p$  en émettant un photon de fréquence  $\nu_{np}$  et d'énergie  $E_n - E_p$ , tel qu'illustré sur la Figure II.41.

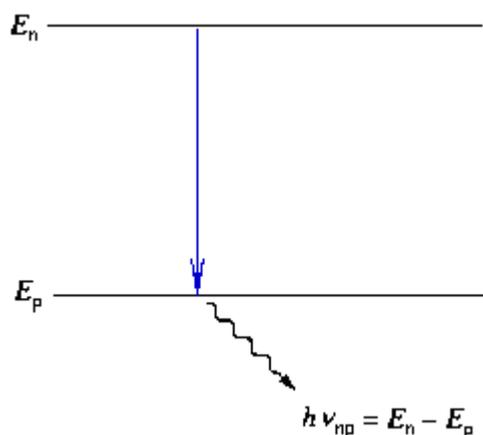


Figure I.41 : Différence d'énergie entre deux niveaux successifs

Dans un volume donné, homogène, l'intensité d'une raie d'émission (correspondant au nombre de photons émis par seconde à cette longueur d'onde) est proportionnelle à la population du niveau  $k$ , à celle de l'ion lui-même et est une fonction des paramètres du milieu ambiant qui tiennent compte des grandeurs  $N_e$  (Densité électronique) et  $T_e$  (Température électronique). Si on connaît ces fonctions, la mesure de l'intensité d'une raie, ou d'un certain nombre de raies, peut permettre la détermination de ces paramètres relatifs au milieu.

#### I.4.1.5 Intensité des raies en spectroscopie moléculaire et atomique

L'intensité des raies en spectroscopie d'émission dépend de trois facteurs, à savoir la probabilité de transition, la population des niveaux et la quantité de matière (ou la concentration) présente sur le trajet optique donnant lieu au spectre.

Concernant la probabilité de transition, c'est une grandeur intrinsèque caractérisant la transition atomique ou moléculaire considérée. Généralement, le rapport des populations de deux niveaux est obtenu à partir de la loi de Boltzmann qui peut s'écrire [74] :

$$\frac{N_k}{N_i} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (\text{eq I.13})$$

où  $\Delta E = E_k - E_i$ , T est la température en K et k la constante de Boltzmann ( $1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ).

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un échantillon de matière, l'énergie absorbée augmente avec le trajet optique et avec la concentration de la substance conformément à la loi de Beer-Lambert:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon cl} \quad (\text{eq I.14})$$

où  $I_0$  est l'intensité de la radiation incidente, I l'intensité de la radiation émergente, c est la concentration de la substance, l le trajet optique dans l'échantillon et  $\epsilon$  le coefficient d'extinction ou d'absorption qui est constant pour un type de transition déterminé.

Il est utile pour la suite de rappeler brièvement la définition des paramètres radiatifs intervenant dans les spectres atomiques. Considérons une transition entre un niveau supérieur k de dégénérescence  $g_k=2J_{k+1}$  et un niveau inférieur i de dégénérescence  $g_i=2J_{i+1}$ . Si  $N_k$  désigne la population du niveau k, la variation de celle-ci en fonction du temps, dans le cas de l'émission spontanée, est donnée par :

$$\frac{dN_k}{dt} = -A_{ki}N_k(t) \quad (\text{eq I.15})$$

$A_{ki}$  étant la probabilité de transition spontanée (exprimée en  $s^{-1}$ ). Elle est donnée par :

$$A_{ki} = 8\pi h \sigma_{ik}^3 B_{ki} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{ki} \quad (\text{eq I.16})$$

On a aussi :

$$g_j B_{ik} = g_k B_{ki} \quad (\text{eq I.17})$$

si  $B_{ik}$  et  $B_{ki}$  sont les coefficients d'Einstein relatifs à l'absorption et à l'émission induite. Il est usuel de définir la force de raie,  $S$ , par

$$S_{ki} = S_{ik} = \sum M_k \sum M_i | \langle J_k M_k | \vec{\mu} | J_i M_i \rangle |^2 \quad (\text{eq I.18})$$

avec, pour un système comportant  $N$  électrons :

$$\vec{\mu} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (\text{eq I.19})$$

La probabilité de transition peut alors s'écrire :

$$A_{ki} = \frac{16\pi^3}{3h\epsilon_0 \lambda^3 g_k} S_{ik} \quad (\text{eq I.20})$$

Il vient également, pour l'émission stimulée et pour l'absorption :

$$B_{ki} = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 h^2} \frac{S_{ki}}{g_k} \quad (\text{eq I.21})$$

$$B_{ik} = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 h^2} \frac{S_{ik}}{g_i} \quad (\text{eq I.22})$$

Il est aussi habituel en physique atomique d'introduire la quantité sans dimensions appelée force d'oscillateur en absorption,  $f_{ik}$ , par la relation :

$$f = f_{ik} = \frac{8\pi m \nu S_{ik}}{3he^2 g_i} \quad (\text{eq I. 23})$$

Il en résulte que :

$$A_{ki} = \frac{2\pi e^2 \nu^2}{\epsilon_0 m e^3} \frac{g_i}{g_k} f_{ik} \quad (\text{eq I.24})$$

Et aussi que :

$$B_{ik} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m h \nu} f_{ik} \quad (\text{eq I. 25})$$

#### I.4.1.6 Exemple du spectre de raies de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est l'atome le plus simple et c'est lui qui possède le spectre le plus simple. Nous nous contenterons donc de décrire le spectre de cet élément, qui est par ailleurs le plus répandu dans l'univers (Figure II.42).

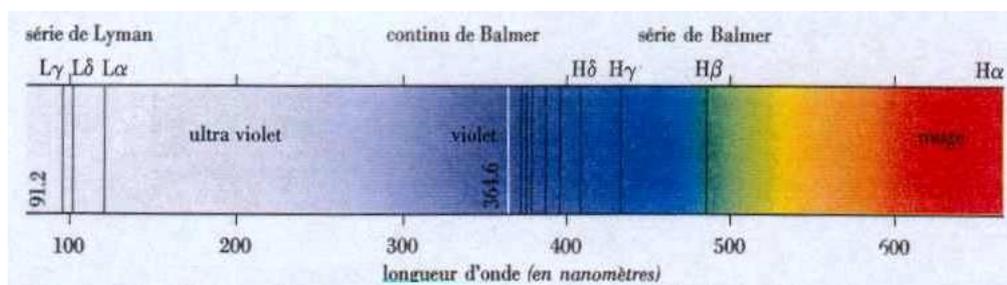


Figure I.42 : Les raies spectrales de l'hydrogène

Les premières raies spectrales de l'hydrogène que l'on ait étudiées sont situées dans le domaine visible du spectre, bien qu'elles aillent en se resserrant vers une limite située dans le proche ultraviolet. Cette série de raies s'appelle la "série de Balmer", du nom du physicien suisse ayant découvert la loi qui régit l'espacement en longueurs d'onde des raies. Les premières raies sont numérotées au moyen de l'alphabet grec. La première raie, H<sub>α</sub> a la longueur d'onde 656,2 nm est rouge, la seconde, H<sub>β</sub>, est bleue à 486,1 nm, la troisième, H<sub>γ</sub> est violette à 434,0 nm, et ainsi de suite. Les dernières sont très rapprochées ; il n'y a plus de raies pour des longueurs d'onde plus courtes que 364,6 nm. Cette longueur d'onde limite est la "limite de la série de Balmer".

La première condition pour qu'une raie spectrale, caractéristique d'un élément chimique, puisse se former est évidemment que cet élément chimique soit présent : si on observe les raies de la série de Balmer de l'hydrogène dans le spectre d'une étoile, cela signifie qu'il y a certainement de l'hydrogène dans cette étoile. Le spectre de raies d'une étoile, ou de tout autre astre, nous renseigne donc sur les divers éléments chimiques présents dans cet astre.

#### I.4.1.7 Influence de la pression sur l'intensité des raies émission

En projection thermique, différents paramètres opératoires interviennent sur les propriétés du jet (vitesse, température, densité,...) et en conséquence modifient les spectres d'analyse de ces jets. Et dans le cas de la projection sous basse pression, l'un des facteurs ajoutés est naturellement le facteur pression.

La diminution de la pression dans la chambre de projection a pour effet d'accroître le libre parcours moyen  $\lambda$  des espèces présentes dans le jet plasma à cause de la faible densité du jet. Ceci provoque une augmentation du nombre de Knudsen qui est le rapport entre le libre parcours moyen et le diamètre des particules [75]

$$K_n = \lambda / d_p \quad (\text{eq I.26})$$

où  $d_p$  est le diamètre des particules.

Cette augmentation du nombre de Knudsen entraîne une réduction des coefficients de transfert de chaleur entre plasma et particules et des quantités de mouvement des particules dans le jet.

Plusieurs mesures spectrométriques ont été effectuées sur un plasma d'argon ( $\lambda=725.4$  nm et  $\lambda=866.6$  nm) à différentes pressions (0.45, 25, 50, 100 et 200 mbar) pour étudier l'évolution de l'intensité des raies d'émission sur l'axe du jet à une même distance de la sortie de la torche par Z.SALHI [76]. L'intensité rayonnée augmente lorsque la pression de l'enceinte diminue (Figure II.43). En fait, la longueur du jet plasma s'accroît lorsqu'on réduit la pression, ce qui a pour effet d'augmenter l'intensité spectrale de la raie détectée.

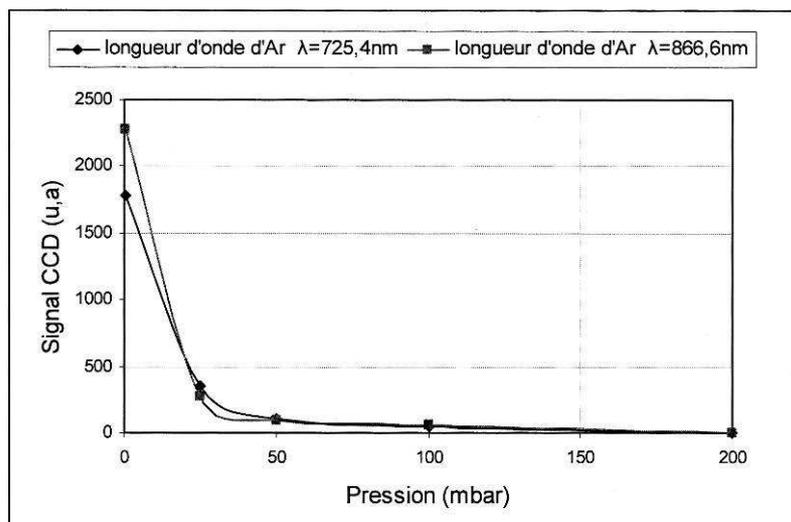


Figure I.43 : Evolution des intensités d'émission en fonction de la pression de l'enceinte de projection pour un plasma d'argon (40 L/min, I=500 A)

#### I.4.1.8 Influence de la poudre sur les raies émission

Le comportement thermique d'une particule lorsqu'elle est injectée dans le plasma dépend entre autre de sa conductivité thermique. En supposant que les particules injectées présentent une conductivité thermique élevée, il est possible de supposer qu'aucun gradient thermique n'existe à l'intérieur de la particule et on peut utiliser l'expression suivante [77] :

$$4\pi \frac{d_p^2}{4} h_e (T_g - T_p) = \frac{4}{3} \pi \frac{d_p^3}{8} \rho_p c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} \quad (\text{eq I.27})$$

Où  $d_p$ ,  $T_p$ ,  $\rho_p$  et  $C_{p,p}$  sont respectivement le diamètre, la température, la densité et la chaleur massique, d'une particule injectée dans un plasma;  $h_e$  est le coefficient d'échange thermique, qui est lié au nombre de Nusselt  $Nu$  par l'expression:

$$h_e = \frac{\xi_g N_u}{d_p} \quad (\text{eq I.28})$$

Dans le cas d'un échange thermique purement conductif, sans aucun apport d'énergie par convection, qui est une conséquence de l'hypothèse préalable, le nombre de Nusselt est égal à 2. L'équation devient:

$$c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} = 12 \frac{\xi_g}{d_p^2 \rho_p} (T_g - T_p) \quad (\text{eq I. 29})$$

En substituant dans l'équation eq. I.27 on obtient les expressions suivantes:

$$dH_p = c_{p,p} dT_p \quad (\text{eq I.30})$$

$$\xi_g (T_g - T_p) \approx \int_{T_0}^{T_g} \xi_g dT \quad (\text{eq I.31})$$

Lorsque la poudre est présente dans le plasma, celle-ci absorbe une partie de l'énergie disponible dans le jet à la température  $T_p$  et influence les collisions entre ions du mélange gazeux.

#### I.4.1.9 Etudes d'un jet plasma par la spectroscopie sous faible pression

Par la mesure du spectre d'excitation, H. Hamatani etc. [78] ont obtenu la température électronique et la densité électronique d'un jet plasma avec différents types de buse par procédé VLPPS (Figure I.44). Les mesures ont été réalisées à 5mm de la sortie d'une buse de 1,1 mm de diamètre. Les conditions opératoires affichaient une puissance utile de 1,5 kW pour un mélange Ar/H<sub>2</sub>.

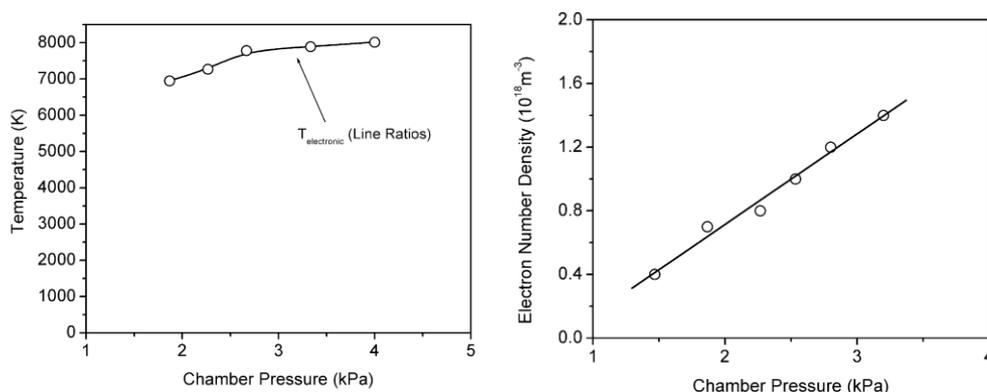


Figure I.44 : Effet de la pression dans la chambre sur la température électronique et la densité électronique

Par spectroscopie d'émission optique encore, M. Gindrat etc. ont analysé les vapeurs de zinc émises lors de la projection de ce matériau par torche trois cathodes 03CP sous différentes pressions [44] [Figure I.45]. Les paramètres plasma retenus pour cette expérience étaient de 1000 A pour l'intensité de courant et 75/6 L/min pour le débit de gaz Ar/H<sub>2</sub>. Le spectre montre que la poudre zinc apparaît partiellement sous forme de vapeur. Dans ce cas, la spectroscopie d'émission optique peut être utilisée pour l'analyse qualitative de la matière injectée.

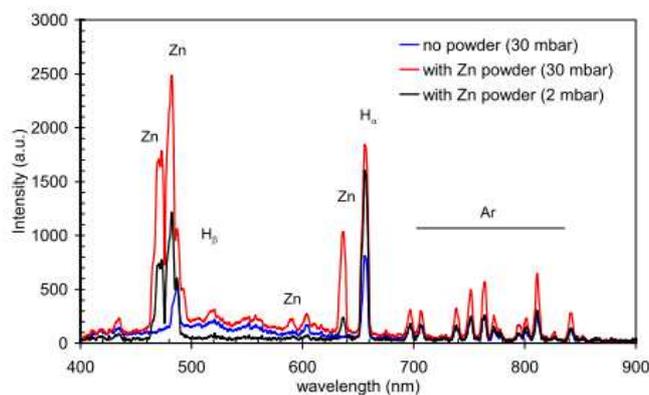


Figure I.45 : Spectre d'un jet plasma avec et sans poudre de zinc à des pressions différentes

La Figure I.46 montre les spectres d'un jet plasma contenant la poudre YSZ [44]. Entre les deux figures (a et b), une modification du débit de gaz plasmagène et une modification du débit de poudre ont été effectuées. Les deux spectres révèlent des raies spectrales correspondant aux longueurs d'onde de la poudre YSZ entre 300 et 430 nm. En revanche, l'intensité de ces raies spectrales est significativement différente entre les deux figures. Après analyse des dépôts, cette différence est à associer à la structure non colonnaire (figure a) ou non colonnaire (figure b) des dépôts.

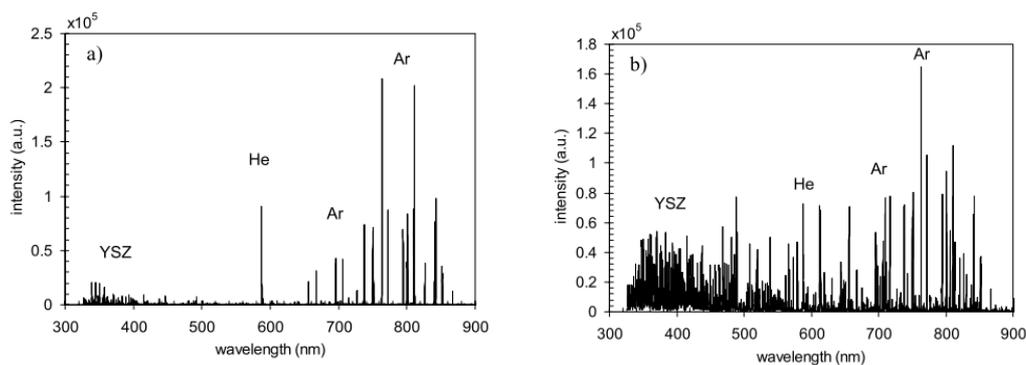


Figure I.46 : Spectres optiques d'un jet plasma par injection de YSZ à une distance de projection de 950 mm

Ph. Guittienne et al. [79] ont déposé du carbone amorphe et du  $\text{SiO}_x$  par procédé LPPS-CVD avec un gaz et des précurseurs liquides. Les conditions opératoires

correspondaient à une intensité de 400 A, un débit d'argon de 40 L/min sous une pression de 0,3 mbar et deux débits d'O<sub>2</sub> 0 ou 3 L/min.

Par analyse des spectres, on constate que les groupements méthyle de HMDSO (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>) sont presque totalement absents dans la couche produite lorsque le débit d'oxygène est de 3 L/min (Figure I.47).

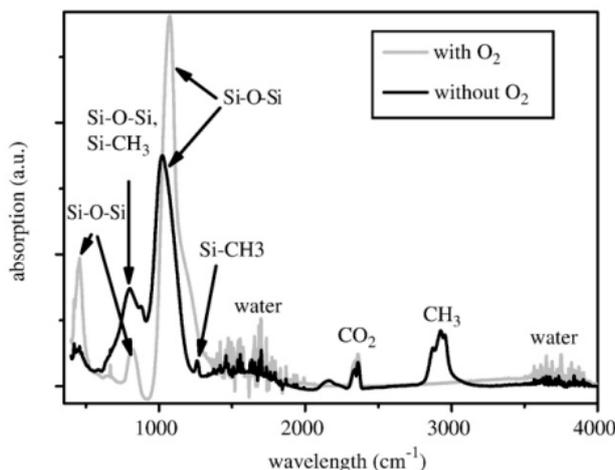


Figure I.47 : Spectres d'absorption de SiOx avec ou sans ajout de 3 L/min de O<sub>2</sub>

#### I.4.2 Mesure par sonde enthalpique

Des mesures par sonde enthalpique ont été largement utilisées pour la caractérisation des jets plasma d'arc DC. Par cette technique, la détermination de la vitesse et de la température peuvent être obtenues en supposant que la composition du gaz est connue [80-82]. Ainsi des mesures de température ont été effectuées permettant de définir les conditions optimales de projection [83-85].

T. Kavka et.al [86] ont étudié la vitesse d'un jet plasma sous faible pression. Les mesures ont été réalisées à l'aide du système de sonde enthalpique Tekna. L'intensité de courant était de 200 A pour un débit d'argon de 12,5 L/min. Une extrémité de la sonde a été positionnée à l'intérieur du plasma à la distance de 100 mm de la buse. Il apparaît au travers des résultats que la réduction de la pression en dessous de 200 mbar provoque une brusque hausse de la vitesse du gaz (Figure I.48).

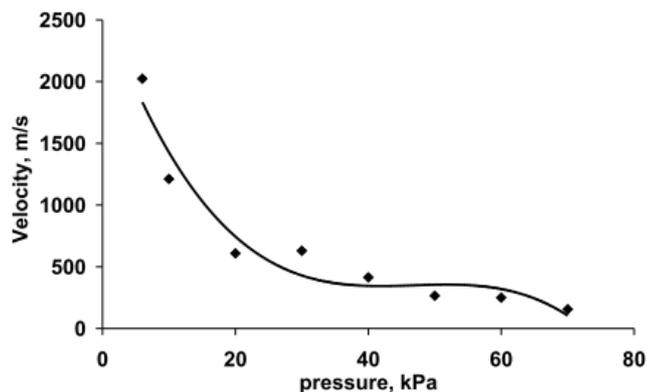


Figure I.48 : La vitesse d'un jet plasma à faible pression

J.-L. Dorier [87] et.al ont développé une nouvelle méthode pour interpréter les mesures par sonde enthalpique dans un jet plasma supersonique sous très faible pression. Cette méthode repose sur l'utilisation d'une sonde spéciale post-choc qui permet la mesure de la pression statique en évitant que la tête de la sonde soit heurtée par le choc (Figure I.49).

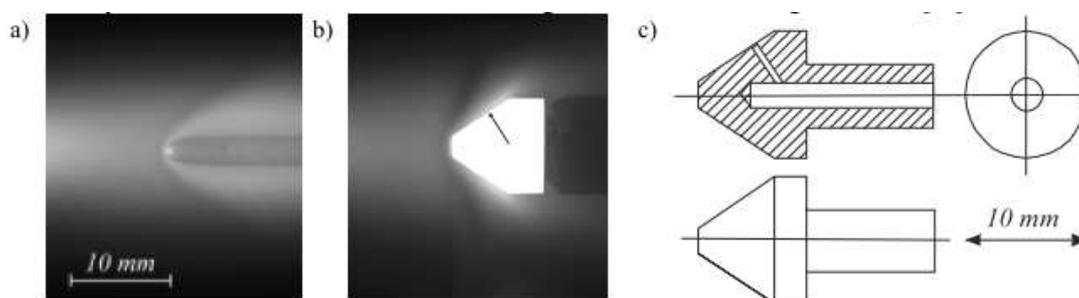


Figure I.49 : Images de a) l'extrémité de la sonde enthalpique, b) et celle développée pour la mesure, toutes les deux situées sur l'axe d'un jet à 138 mm de la sortie de buse c) schéma final de la sonde

La Figure I.50 présente une comparaison de la pression statique, de la température et de la vitesse d'un jet de plasma, calculées en utilisant les deux méthodes. Les conditions opératoires de cette expérience sont une intensité de courant de 400 A, un débit d'argon de 40 L/min sous une pression de 10 mbar. Les mesures sont réalisées à 138 mm de la sortie de la torche F4-VB.

Dans la Figure I.50 a), la distribution de pression donnée par la nouvelle sonde diffère fortement de celle mesurée par la méthode classique. La nouvelle méthode prédit une pression supérieure à la pression statique régnant dans la chambre sur l'axe du jet du plasma. Les deux distributions de température présentent la même tendance (Figure I.50 b), montrant une diminution de la température radiale. Les deux profils de vitesse sont quant à eux très différents comme le montre la Figure I.50 c). La nouvelle méthode présente un profil de vitesse relativement plat par rapport à la méthode classique qui surestime considérablement la vitesse du jet sur l'axe.

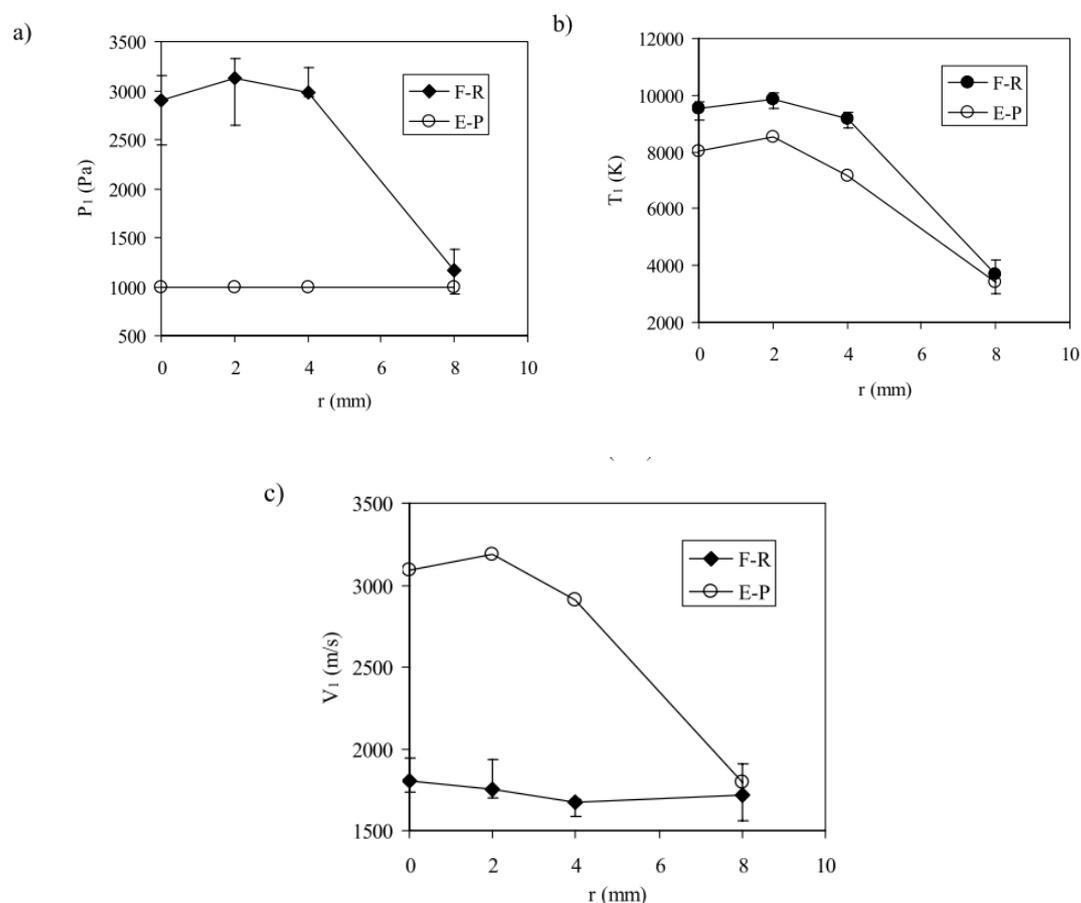


Figure I.50: Résultats obtenus par la nouvelle méthode (FR) comparés à ceux obtenus par l'ancienne méthode (PE), pour les profils radiaux de : a) la pression statique, b) la température et c) la vitesse

J.L Dorier et al ont aussi réalisé des mesures sur la torche F4-VB à la pression de 4 mbar pour une intensité de courant de 400 A et un débit d'argon de 40 L/min [87]. Les mesures ont été effectuées en utilisant une sonde sur la tête de laquelle un revêtement de type barrière thermique a été déposé et dont le diamètre externe était de 10 mm et

le diamètre intérieur de 5 mm. Les principales caractéristiques physiques sont liées aux zones de compression et de l'expansion du jet plasma sous très faible pression (Figure I.51).

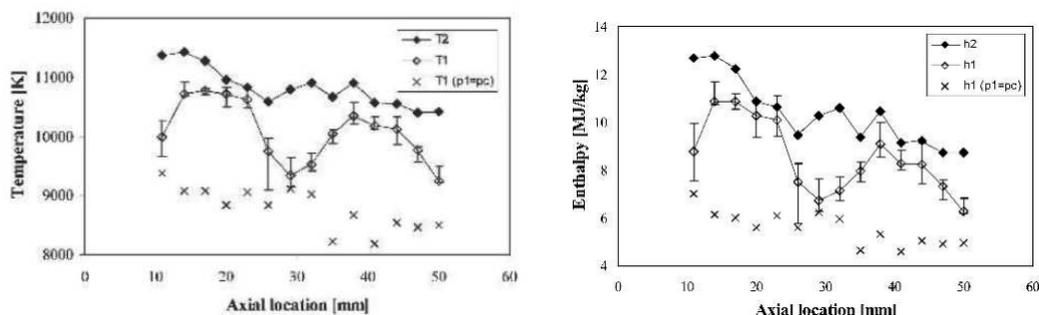


Figure I.51: Distributions de température et d'enthalpie des deux côtés de l'onde de choc

Finalement, la Figure I.52 présente les profils axiaux de l'enthalpie spécifique et du flux de chaleur local d'un jet pour trois pressions dans la chambre de projection. La torche utilisée est la torche O3CP et les conditions opératoires sont :  $I=500$  A,  $U=43$  V, Ar/H<sub>2</sub> 100/3 L/min [38]. Il apparaît que l'enthalpie spécifique est fortement dépendante de la pression et qu'elle augmente lorsque la pression diminue. L'enthalpie à 2 mbar, la plus forte atteint 17 MJ / kg. Le flux de chaleur local dépendant de la pression, et montre un maximum pour une pression de 6 mbar. A la distance axiale de mesure et sous la pression de 10 mbar, la sonde se trouve sur la partie terminale dont la longueur est beaucoup plus courte.

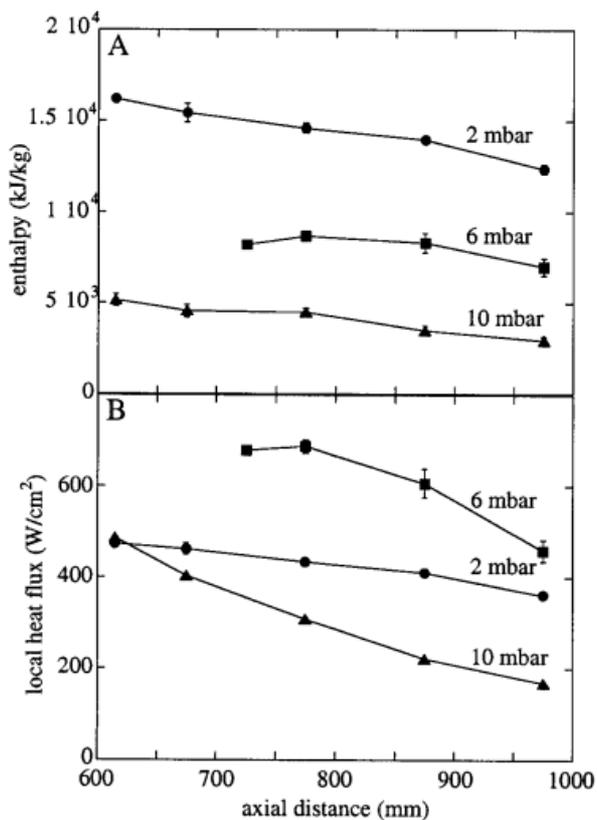


Figure I.52 : Evolution d'enthalpie spécifique d'un jet et du flux de chaleur local en fonction de la distance axiale

## I.5 Conclusions

En se basant sur les acquis de la projection thermique par plasma d'arc soufflé à la pression atmosphérique (APS), cette étude bibliographique a tenté d'aborder les grands axes de développement de la projection plasma sous basse et très basse pression et l'intérêt croissant qu'elle représente en matière d'applications pour les revêtements ainsi formés. Les aspects de changement de géométrie de torche et de système d'injection de poudre ont été présentés dans un premier temps. Dans un second temps, les modifications de propriétés du jet plasma engendrées par la réduction de la pression dans la chambre de projection ont été recensées. Dans un troisième temps, les grandes applications utilisant la projection thermique sous basse pression ont été mentionnées. Enfin, une présentation de deux techniques permettant le diagnostic des plasmas sous basse pression a été réalisée : la spectroscopie d'émission et la sonde enthalpique.

Il apparaît que cette technologie de projection VLPPS permet de bénéficier de certains avantages qui se déclinent en termes :

- d'absence d'oxydation des matériaux et des revêtements
- de possibilité de préchauffage du substrat à haute température
- d'efficacité du procédé
- de propriétés de dépôt (dense et d'épaisseur variable)

Il est à noter cependant que certains inconvénients liés à cette technique demeurent avec :

- la diminution du transfert thermique entre le plasma et les particules
- la difficulté d'évaporer des matériaux à haut point de fusion
- le coût de production élevé

Ainsi, la tendance actuelle cherche à développer des torches plus puissantes comme la torche identifiée 03CP de manière à favoriser l'évaporation des poudres. Néanmoins, il reste des domaines à optimiser concernant l'utilisation de la torche à faible puissance du type F4 VB pour permettre d'économiser l'énergie. C'est le travail réalisé au cours de cette thèse qui a consisté à caractériser les propriétés d'un jet plasma généré sous basse pression par la torche F4-VB. Ces caractérisations ont été effectuées par spectroscopie d'émission et par sonde enthalpique. En liaison avec les résultats obtenus sur les propriétés du jet plasma, des dépôts ont ensuite été réalisés par projection de matériaux métalliques et céramiques. Les propriétés de ces dépôts ont été analysées et sont finalement présentées.

## I.6 Références bibliographiques:

- [1]- R.W. Smith, and R. Novak, Powder Metallurgy International, Vol.2, 1991, pp.147
- [2]- T. Lewis, L. Sokol, and E. Hanna, Thermal Spray, Adv. in Coatings Tech. (Pub.) ASM Int., Oh, USA (1989), pp. 149
- [3]- T. Morischita, Plasma Technik 2nd Symposium, 1991, (Pub.) Plasma Technik, Wohlen, CH, pp.137
- [4]- M.I. Boulos, Journal of Thermal Spray Technolgy, Vol.1, 1991, pp. 33
- [5]- J. Schein, J. Zierhut, M. Dzulko, G. Forster, and K. D. Landes, Improved Plasma Spray Torch Stability Through Multi-Electrode Design, Contrib. Plasma Phys. 47, No. 7, 2007, pp. 498-504
- [6]- Thèse de Julien PATRU, Modélisation du Développement des Contraintes Résiduelles au Sein de Dépôts Plasma de Zircône et d'Acier, Université de Limoges, 2005
- [7]- P.Fauchais, Plasma Thermiques: aspects fondamentaux, Techniques de l'Ingenieur, pp. 810
- [8]- N. Venkatramani, Industrial Plasma Torch and Application, Current sciences, Vol.83, 2002, pp.254-262
- [9]- F. Bourg, S. Pellerin, D. Morvan, J. Amouroux, J. Chapelle, Study of an Argon-hydrogen RF Inductive Thermal Plasma Torch Used for Silicon Deposition by Optical Emission Spectroscopy, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.72, 2002, pp.361-371
- [10]- D. Matejka, B.Benko, Plasma Spraying of Metalloic and Ceramic Materials, John Wiley & sons, 1989
- [11]- Thèse de Elise NOGUÈS DELBOS, Densification de Dépôts de Zircône Yttriée Projetés par Plasma d'arc Ar-H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pour Leur Utilisation dans L'industrie des Semi-conducteurs, Université de Limoges, 2007
- [12]- P. Fauchais, Understanding plasma spraying, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.37, 2004, pp.86-108
- [13]- J. D. Mattei, O. Simonin, Logiciel ESTET, Manuel théorique de la version 3.1-Tome 1. Modélisations physiques, Rapport EDF N° HE 44/92.38B, EDF-LNH, 1992
- [14] B. Pateyron, G. Delluc, Logiciel TTWinner, ADEP Banque de données de l'Université de Limoges et du CNRS. (Ed.) Direction des bibliothèques, des Musées et de l'Information Scientifique et technique, France (1986), téléchargeable sur le site <http://www.unilim.fr> ou <http://ttwinner.free.fr>
- [15]- Thèse de Fadhel BEN ETTOUIL, Modélisation rapide du traitement de poudres en projection par plasma d'arc, Université de Limoges, 2008
- [16]- S.C. Gill, T.W. Clyne, 2nd Plasma Technik Symposium, 1991, Plasma Technik Wohlen CH, pp. 277
- [17]- Thèse de Yamina MEBDOUA, Docteur de l'université de Limoges, Etude Numérique des Phénomènes Thermiques Contrôlant la Solidification d'une Lamelle en Projection Thermique : Application à la Formation du Dépôt, 2008
- [18]- S. Sampath and H. Herman, Rapid Solidification and Microstructure Development during Plasma Spray Deposition, Thermal Spray Technology, Vol.5, 1996, pp.445-456
- [19]- P. Fauchais, M. Fukumoto, A.Vardelle, and M.Vardelle, Knowledge Concerning Splat Formation: An invited Review, Journal of Thermal Spray Technology, Vol.13, 2004, pp. 337-360

- [20]- M. Fukumoto, S. Katoh, and I. Okane, Splat Behavior of Plasma Sprayed Particles on Flat Substrate Surface, Proc. of the 14th Int. Thermal Spray Conference, Vol.1, 1995, pp. 353-359
- [21]- R. Mc Pherson, Surf. Coat. Techn, 1989, pp.173
- [22]- F. Monerie-Moulin, F. Gitzhofer, P. Fauchais, M. Boulos, and A. Vardelle, J. of High Temp. Chemical Processes, Vol.1, 1992, pp.249
- [23]- D. Bernard, P. Fauchais, in Thermal Spray Research and Applications (Pub.) ASM Int, Oh. USA, 1991, pp.551
- [24]- M. Mellali, P. Fauchais, and A. Grimaud, Journal of High Temp. Chemical Processes, Vol.1 1993, pp. 195
- [25]- P. Lucchese, J.F. Salin, J. Blot, J. Castagnes, in Thermal Spray Coatings: Research Design and Applications, (Pub.) ASM Int, Oh. USA, 1993, pp. 231
- [26]- L.J. Einerson, D.E. Clark, B.A.Detering, P.L. Taylor, in Thermal Spray Coatings : Research, Design and Applications, (Pub.) ASM Int. Oh. USA, 1993, pp. 205
- [27]- M.K. Hobbs, H. Reiter, Surf. Coat. Technology, 1988, pp.33
- [28]- ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering, ASM International, 1994
- [29]- Elizabeth J. Young,U, Eli Mateeva, John J. Moore, Brajendra Mishra, and Michael Lochb, Low pressure plasma spray coatings, Thin Solid Films, Vol.377-378 ,2000, p788-792
- [30]-A. Refke, G. Barbezat, J.L. Dorier, M. Gindrat, Ch. Hollenstein, Characterization of LPPS processes under various spray conditions for potential applications, Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C. Moreau and B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 581-588
- [31]- Elizabeth J. Young,U, Eli Mateeva, John J. Moore, Brajendra Mishra, Michael Lochb, Low pressure plasma spray coatings, Thin Solid Films 377-378 , 2000, pp. 788-792
- [32] -W. Cai, H. Liu, A. Sickinger, E. Muehlberger, D. Bailey, and E.J. Lavernla, Low-Pressure Plasma Deposition of Tungsten, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 3(2) June 1994,pp.135-141
- [33]- A. Refke, M. Gindrat, K. von Niessen,R. Damani, LPPS Th in Film: A Hybrid Coating Technology between Thermal Spray and PVD for Functional Thin Coatings and Large Area Applications, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions, pp. 705-710
- [34]- J.Reece.Roch, Industrial Plasma Engineering Volume 1: Principes,Institute of Physics Publishing, Bristol,UK,1995
- [35]- H.R.Griem, Principles of Plasma Spectroscopy, Cambridge Univiesity Press, Cambridge, 1997
- [36]- A.Thorne, U.Litzen and S.Johansson, Spectrophysics: Principles and Applications, Springer-Verlag, Berlin, 1999
- [37]- A.Grill, Cold Plasma in Materials Fabrication, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., New York, 1994
- [38]- J.-L. Dorier, M. Gindrat, Ch. Hollenstein, M. Loch, A. Refke, A. Salito, and G. Barbezat, Plasma jet properties in a new spraying process at low pressure for large are thin film deposition, in Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millenium, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, p.759-764 International Thermal Spray Conference, Essen, Germany, (2002), pp. 716 – 720,
- [39]- M. Hollenstein, M. Rahmane, and M. I. Boulos, Aerodynamic study of the supersonic induction plasma jet, Proc.of the 14 th Int. Symposium on Plasma Chemistry, Prague, Czech Republic, (1999), pp. 257

- [40]- J.R.Fincke, W.D.Swank, S.C.Snider, and D.C.Haggard, Enthalpy probe performance in compressible thermal plasma jets", Rev. Sci. Instrum. 64 (12), (1993) ,3585
- [41]- A. Blais, B. Jodoin, J-L. Dorier, M. Gindrat, and C. Hollenstein, Inclusion of Aerodynamic Non-Equilibrium Effects in Supersonic Plasma Jet Enthalpy Probe Measurements, Journal of Thermal Spray Technology. Volume 14, 2005, pp. 342-353
- [42]- A.Blais, B. Jodoin, J.-L. Dorier, M. Gindrat, C. Hollenstein, and Barbezat G., Wohlen, Supersonic Plasma Jet Modelling at Low Pressure Using Recent Advances of the Enthalpy Probe Measurement Technique, Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Applications, pp. 758-763
- [43]- K. von Niessen, M. Gindrat, and A. Refke Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD, Volume 19, 2010 Journal of Thermal Spray Technology, pp. 502-509
- [44]- M. Gindrat, J.L. Dorier, Ch. Hollenstein, M. Loch, A. Refke, A. Salito, and G. Barbezat, Effect of Specific Operating Conditions on the Properties of LPPS Plasma Jets Expanding at Low Pressure, Proceedings of the 3rd ITSC, 2002, pp. 459-464
- [45]- E. P. Muntz, B. B. Hamel, and B. L. Maguire, Some Characteristics of Exhaust Plume Rarefaction, AIAA Journal, Vol. 8, 1970, pp. 1651–1658,
- [46]- M. Hollenstein, M. Rahmane, and M. I.Boulos, Aerodynamic Study of the Supersonic Induction Plasma Jet, Proc. Of the 14th Int, Symposium on Plasma Chemistry, Prague, Czech Republic, 1999, pp. 257
- [47]- Thèse de Hao DENG, Détermination des Flux Thermiques et de la Température du Système Revêtement-substrat en cours de Projection Thermique, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2007
- [48]- Sébastien BEAUVAIS, Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003
- [49]-M. VARDELLE, A. VARDELLE et P. FAUCHAIS, Spray Parameters and Particle Behavior, Relationships During Plasma Spraying, J. Thermal Spray Technol., Vol.2, 1993, pp. 79-91
- [50]- P.Haslbeck, Entwicklung eines Dreikathoden-Plasmabrenners unter Anwendung adaptierter plasmadiagnostischer Methoden, Dissertation UniBw- München (1995).
- [51]- K. Landes, Plasmaspritzgerät, Deutsches Patent de 41 05 408 C1, 21.02.1991.
- [52]- Modern Surface Technology, Publisher: Wiley-VCH (October 13, 2006), Friedrich-Wilhelm Bach, Andreas Laarmann, Thomas Wenz
- [53]- A.Wank, B.Wielage, G.Reisel, T.Grund, and E.Friesen, Performance of Thermal Spray Coating under Dry Abrasive Wear Conditions, 4th Internat.Conf. Proc., 2004, Erlangen, Germany, 2004: pp. 507-514
- [54]-M. Asmann, A. Wank, H. Kim, J. Heberlein,, and E. Pfender, Characterization of the Converging Jet Region in a Triple Torch Plasma Reactor, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 21, No. 1, 2001, pp. 37-64
- [55]- Toyonobu Yoshida, toward a new era of plasma spray processing, Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 6, 2006, pp. 1083-1097
- [56]- K. Eguchi, H. Huang, M. Kambara, and T. Yoshida, J. Jpn. Inst. Metal, Vol.69, 2005, pp.17
- [57]- M. Loch, and G. Barbezat, Characteristics and Potential Application of Thermally Sprayed Thin Film Coatings, Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, Ed. C. C. Berndt, Pub. ASM International, Material Park, OH, USA, 2000, pp.1141-1144

- [58]- J.H. Ouyang, S. Sasaki, Tribological Characteristics of Low-pressure Plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coating from Room Temperature to 800°C, *Tribology International*, Vol.38, 2005, pp.49-57
- [59]- R.B. Heimann and T.A. Vu, Low-Pressure Plasma-Sprayed (LPPS) Bioceramic Coatings with Improved Adhesion Strength and Resorption Resistance, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.6, 1997, pp.145-149
- [60] K. Kishitake, H. Era, and F. Otsubo, Characterization of Plasma Sprayed Fe-17Cr-38Mo-4C Amorphous Coatings Crystallizing at Extremely High Temperature, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.5, 1996, pp.283-288
- [61]- K. Kishitake, H. Era, and F. Otsubo, Formation and Properties of Iron Base Amorphous Coatings by Low Pressure Plasma Spraying, *Therm. Spray, Soc*, Vol.32, 1994, pp. 15-21
- [62]- Bharat K. Pant, Vivek Arya, and B.S. Mann, Development of Low Oxide MCrAlY Coatings for Gas Turbine Applications, *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.16, 2007, pp.275-280
- [63]- H.D. Steffens, H.M. Hohle, and E. Erturk, Low Pressure Plasma Spraying of Reactive Materials, *Thin Solid Films*, Vol.73, 1980, pp. 19-29
- [64]- Chungen Zhou, Yingxue Song, Changliang Wang, Huibin Xu, Cyclic-Oxidation Behavior of Thermal-barrier Coatings Exposed to NaCl Vapor, *Oxid Met*, Vol.69, 2008, pp.119-130
- [65]- Chungen Zhou, Huibin Xu and Shengkai Gong, Influence of Water Vapor on the Cyclic Oxidation Behavior of a Low Pressure Plasma Sprayed NiCrAlY Coating, *Oxidation of Metals*, Vol.62, 2004, pp.195-206
- [66]- REBECCA A. MacKAY, SUSAN L. DRAPER, ANN M. RITTER, and PAUL A. SIEMERS, A Comparison of the Mechanical Properties and Microstructures of Intermetallic Matrix Composites Fabricated by Two Different Methods, *Metallurgical and Materials Transactions*, Volume 25, Number 7, 1994, pp. 1443-1455
- [67]- A. Refke, G. Barbezat, D. Hawley, and R. Schmid, Low Pressure Plasma Spraying (LPPS) as a Tool for the Deposition of Functional SOFC Components, *Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Application*, ASM International, May 10-12, 2004 (Osaka, Japan), ASM International, 2004, pp. 1129-1134
- [68]- R. Vasen, J.E. Doring, M. Dietrich, H. Lehmann, and D. Stover, Recent Developments in the Field of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Proc. of the International Gas Turbine Congress*, Tokyo, 2003, pp. 1-9
- [69]- H. Weckmann, A. Syed, Z. Ilhan, and J. Arnold, Development of Porous Anode Layers for the Solid Oxide Fuel Cell by Plasma Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.15, 2006, pp. 604-609
- [70]- J.R. Fincke, W.D. Swank, R. L. Bewley, D. C. Haggard, M. Gevelber and D. Wroblewski Diagnostics and control in the thermal spray process, *Surface and Coatings Technology*, Volumes 146-147, 2001, pp. 537-543
- [71]- Alain BOUTIER, Henry ROYER, Visualisations et mesures optiques en aérodynamique *Techniques de Ingénieurs*, R2 160-2
- [72]- Thèse de M.Vardelle, Étude expérimentale des transferts de chaleur de quantité de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à la pression atmosphérique et des particules solides, Université de Limoges
- [73]- <http://www.imcce.fr/en/grandpublic/systeme/promenade/pages3/327.html>
- [74]- Emile Biémont, *Spectroscopie moléculaire : Structures moléculaires et analyse spectrale*, 2008, pp.288

- [75]- I.Gaide, M.H.Vinayo, F.Kassabji, et P.Fauchais, la projection par plasma sous pression réduite des MCrAlY et des carbures de tungstène enrobés cobalt, Rev Int, hautes température et des réfractaires, Vol.23, 1986, pp.17-22
- [76]- Thèse de Zahir SALHI, Développement de Techniques pour le Diagnostic des Procédés de Projection Thermique sous Pression Réduite, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2004, pp. 88
- [77]- Thèse de Mario Tului, Lille 1, 2003
- [78]- H. Hamatani, W. S. Crawford and M. A. Cappelli, Optical Measurements of Plasma Velocity and Temperature in a Low-rate, Low-power LPPS System, Surface and Coatings Technology, Vol.162, Issue 1, 2003, pp. 79-92
- [79]- Ph.Guittienne, Ch. Hollenstein, J.-L. Dorier, M. Gindrat, and A. Refke, Use of Low-Pressure Plasma Spraying Equipment to Produce Thin Films and Thick Coatings using Liquid and Gaseous Precursors, Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, pp. 741-745
- [80]- M. Brossa and E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Process, Vol.8, 1988, pp.75
- [81]- A. Capetti and E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Process, Vol.9, 1989, pp.329
- [82]- W.L.T.Chen, J. Heberlein and E. Pfender, Proc.10th Inter.Symp.Plasma Chem., Bochum, Germany, 1999
- [83]- J. R. Fincke, S. C. Snyder, and W. D. Swank, Reû. Sci. Instr, Vol.64, 1993, pp.711
- [84]- J. R. Fincke, W. D. Swank, S. C. Snyder, and D. C. Haggard, Reû. Sci. Instr, , 1993, pp.3585
- [85]- W. L. T. Chen, J. Heberlein, and E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Process, Vol.14, 1994, pp.317
- [86]- T. Kavka, J. Gregor, O.Chumak, and M. H rabovsky, Effect of Arc Power and Gas Flow Rate on Properties of Plasma Jet under Reduced Pressures, Czechoslovak Journal of Physics, Vol.54, 2004, pp. 753-758
- [87]- J.-L. Dorier, B. Jodoin, M. Gindrat, A. Blais, C. Hollenstein, and G. Barbezat, A Novel Approach to Interpret Enthalpy Probe Measurements in Low Pressure Supersonic Plasma Jets, Proc. of 16th International Symposium on Plasma Chemistry, 2003



**Chapitre II Diagnostic par spectroscopie d'émission d'un plasma  
sous basse pression**

## II.1 Introduction

*Le chapitre I s'est attaché à introduire la projection plasma sous très faible pression en précisant les diagnostics disponibles pour cette projection. Dans ce chapitre, nous allons présenter tout d'abord le procédé de projection développé et utilisé au laboratoire. Ensuite, nous présenterons les mesures effectuées sur ce procédé par spectroscopie d'émission, les analyses de ces mesures et le lien entre les paramètres opératoires et les caractéristiques du jet.*

## II.2 Description du système de projection

### II.2.1 Enceinte de projection sous vide

Les premières explorations dans le domaine de pressions comprises entre 50 et 100 mbar menées au laboratoire LERMPS [1, 2] datent d'une dizaine d'années [3]. Ainsi, au départ de ce travail, l'installation VPS (Vacuum Plasma Spray) est un équipement de production standard, commercialisé sous la marque PLASMA-TECHNIK AG. Il s'agit d'une enceinte étanche au vide équipée d'un manipulateur interne (robot ABB IRB 1400 à 6 axes) et une table de rotation représentant un axe complémentaire. Une torche de projection de type plasma d'arc soufflé est montée sur le poignet du robot. La chambre de projection est reliée via une conduite principale à deux groupes de pompage en passant par des filtres à particules. L'ensemble est piloté par une console générale de commandes.

Pour répondre au mieux aux besoins de modification du système existant pour descendre à des pressions  $<5$  mbar (VLPPS), certains travaux ont été menés par D. Sokolov [4]. Pour agrandir le volume de l'enceinte de projection, D. Sokolov a choisi de joindre à la première enceinte une seconde enceinte de dimension similaire permettant de doubler son volume (de 6 à 12 m<sup>3</sup>). Pour assurer l'étanchéité entre les deux enceintes, une bride spécifique a été conçue. Tous les systèmes d'asservissement tels que le système du pompage, de régulation, de refroidissement ont été adaptés pour fonctionner dans les conditions de pression plus faibles. La Figure II.1 présente l'installation de projection plasma à très basse pression après modification.

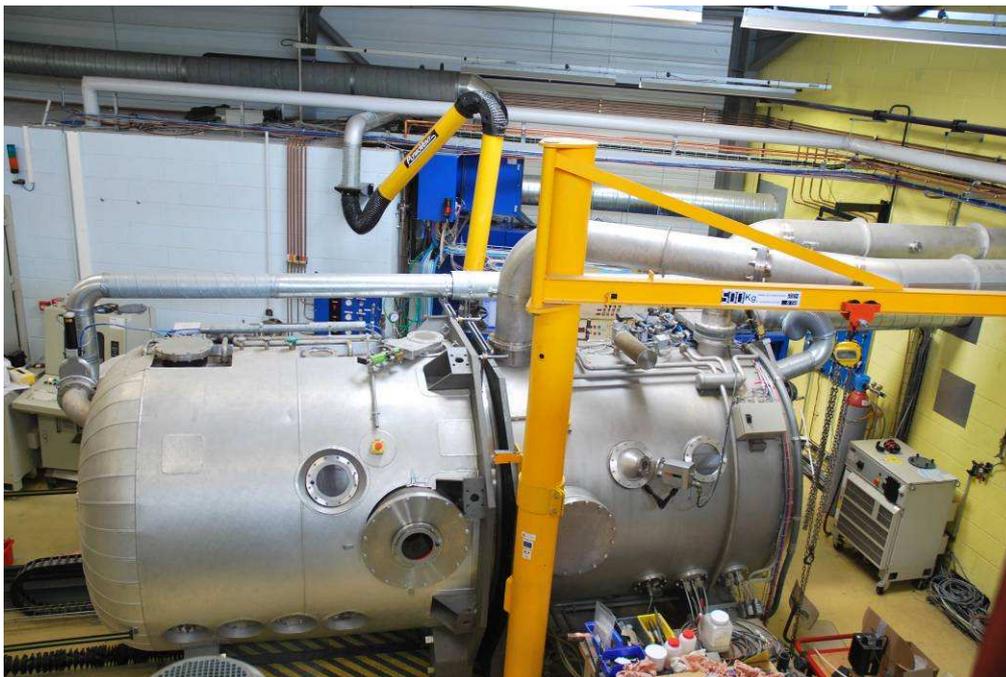


Figure II.1 : Installation VLPPS après modification

## II.2.2 Torches utilisées au laboratoire pour la projection en VLPPS : torche F4-VB et F100

Les deux torches utilisées au cours de nos travaux sont les torches F4-VB et F100 commercialisées toutes les deux par Sulzer Metco.

La torche F4-VB d'une puissance maximale de 55 kW est utilisée avec une tuyère chemisée en tungstène de 6 mm de diamètre interne. L'injection de la poudre est externe, l'injecteur étant placé juste en sortie d'anode.

La structure de la torche F100 est un peu différente en ce sens qu'elle permet une injection de poudre en interne et qu'elle présente une longueur de cathode plus courte. La puissance maximale 25 kW de la torche F100 est plus faible que celle de la torche F4-VB. La Figure II.2 donne un schéma descriptif du système d'injection de poudre de chaque torche.

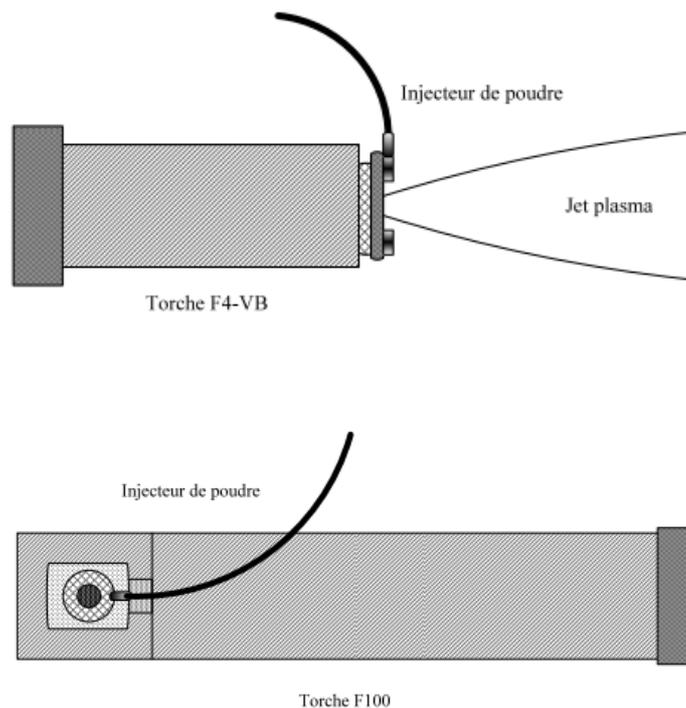


Figure II.2 : Schéma descriptif du système d'injection des torches F4-VB et F100

## II.2.3 Dispositif de détection optique

### II.2.3.1 Spectromètre d'émission

L'enceinte a été équipée d'un spectromètre d'émission Jobin-Yvon type Triax 190 pour la détection de la lumière émise par le jet plasma (Figure II.3).

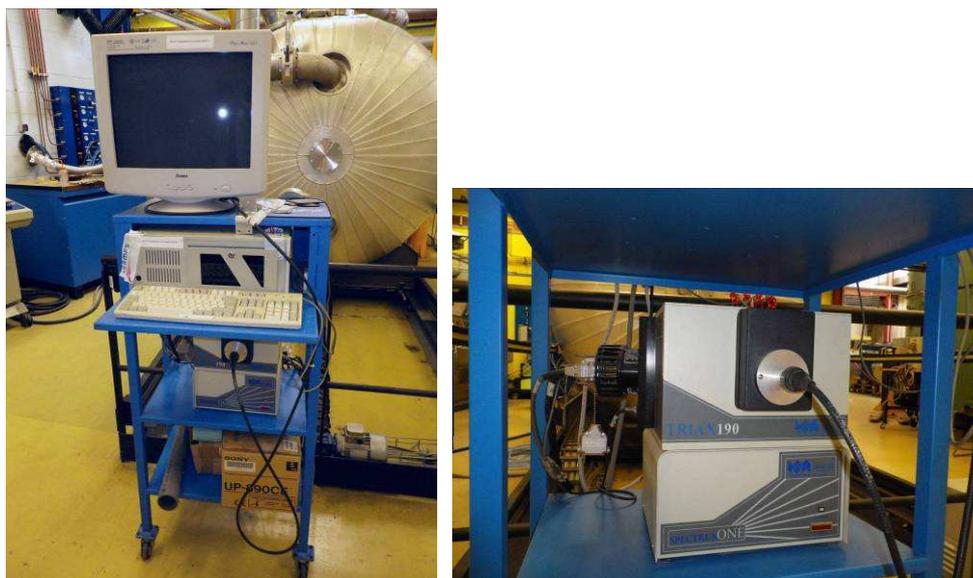


Figure II.3 : Photographie du spectromètre d'émission Jobin-Yvon type Triax 190

Ce système permet de collecter la lumière émise dans le champ de mesure en formant une image sur la fente d'entrée du monochromateur. Ensuite, le réseau de diffraction disperse la lumière reçue en fonction des différentes longueurs d'ondes. Le signal est alors capté par une caméra CCD (Charge Coupled Devices) et analysé par un logiciel dédié.

Le monochromateur travaille selon un montage Czerny-Turner croisé [5], de distance focale 190 mm et d'ouverture F/3,9 équipé d'un réseau de diffraction gravé à 1200 tr/mm, porté par une tourelle dont la rotation est assurée par un moteur informatisé. Ce réseau couvre la gamme de longueurs d'onde de 185 nm à 1400 nm. Son pouvoir de résolution est de 0,3 nm pour une longueur d'onde de 546,7 nm avec une fente de 10  $\mu\text{m}$ . La fente d'entrée est également motorisée par un shutter réglable. Les caractéristiques de ce spectromètre sont détaillées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques du spectromètre Jobin Yvon triax 190

Distance focale	190 mm
Ouverture	F3,9
Dimension du réseau	50 mm*50 mm
Plage de mesure	0-1400 nm
Couverture multicanaux	106 nm
Résolution	0,3 nm
Précision	+/- 0,3 nm

La tête optique du spectromètre est installée dans un tube de protection refroidi, équipé d'un hublot et protégé par un jet d'argon, permettant d'éviter une surchauffe, ainsi que la formation d'un dépôt sur le hublot de visée. Le descriptif de cette instrumentation est donné en Figure II.4.

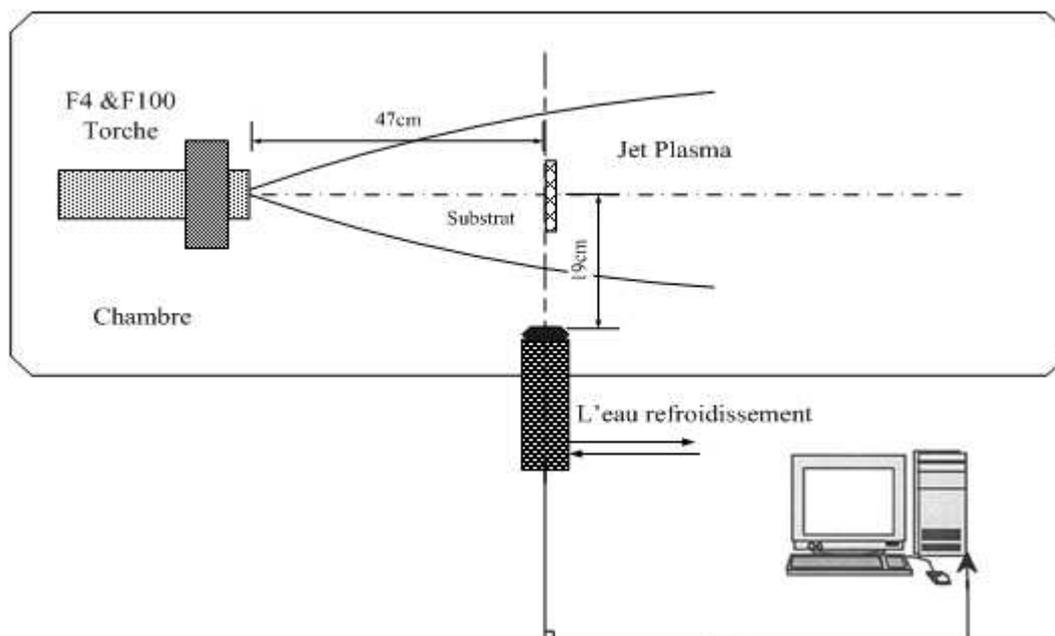


Figure II.4: Schéma de montage du spectromètre Jobin Yvon installé dans l'enceinte de projection sous basse pression.

### II.2.3.2 Caractéristiques de la caméra CCD3000

Le capteur CCD est un circuit intégré qui capte la lumière et permet d'obtenir un signal électrique proportionnel à la quantité de lumière reçue. Dans notre système, le détecteur CCD est formé d'une couche de silicium photosensible, continue et divisée en matrices de pixels à deux dimensions  $1024 \times 128$  dont la surface active est de  $26,3 \times 3,3 \text{ mm}^2$ . Le refroidissement de la caméra CCD est assuré par effet Peltier pour maintenir une température durant le fonctionnement inférieure à  $30,5^\circ\text{C}$ .

### II.2.3.3 Calibration du spectromètre

La calibration du spectromètre en longueur d'onde a été effectuée par mesure sur la raie ArI à  $763,51 \text{ nm}$  et du logiciel Plasus Specline for Windows. Les positions des lignes ont été vérifiées sur la base de données NIST.

Le Tableau II.2 présente les données relatives à la raie d'émission d'Ar I à longueur d'onde de  $765,51 \text{ nm}$  [6].

Tableau II.2 : Données du spectre atomique à 763,51 nm –Ar I

Ion	Longueur d'onde (nm)	Intensité relative	$E_i - E_k$ (cm <sup>-1</sup> )
Ar I	763,51	25000	93143,7600-106237,5518

$E_i$  et  $E_k$  représentent respectivement les énergies des niveaux i et k.

La calibration en réponse spectrale du système optique a été effectuée à partir de mesures d'émission optique sur l'axe du jet d'un mélange plasma Ar (40 L/min) / H<sub>2</sub> (4 L/min) à 600 A à la pression de 1mbar à la distance axiale de 40 cm de la sortie de la torche F4-VB.

L'intervalle d'échantillonnage choisi est de 0,01 ms, la raie spectrale Ar se situe à 763,51 nm, Figure II.5 pour l'intensité maximale.

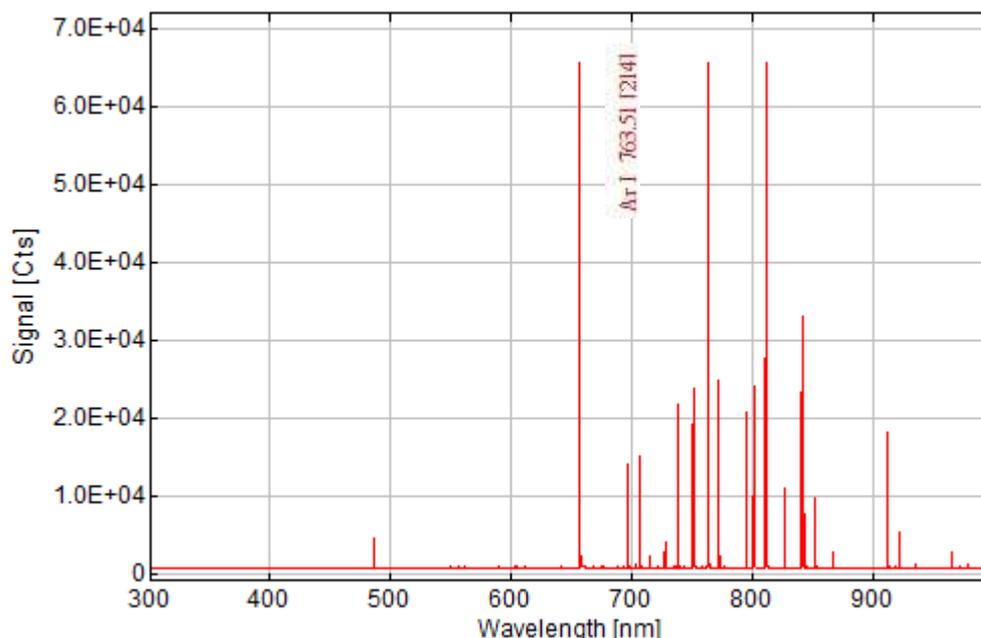


Figure II.5 : Intensités des raies relevées avec un intervalle d'échantillonnage de 0,01ms

Un essai a été réalisé en changeant l'intervalle d'échantillonnage à 0,05 ms. L'intensité du spectre est changée et la mesure n'est plus aussi précise (Figure II.6).

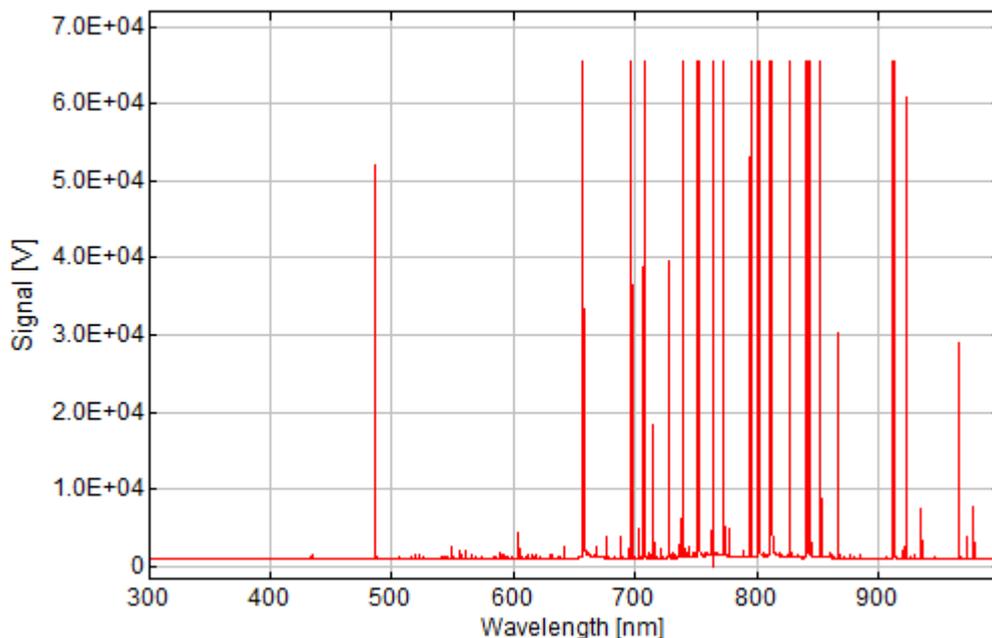


Figure II.6 : Intensité des raies relevées avec un intervalle d'échantillonnage de 0,05ms

Ainsi, l'intervalle d'échantillonnage de 0,01 ms est celui qui sera retenu pour l'ensemble des expériences futures.

### II.3 Calcul théorique de la température électronique du plasma à partir des raies émission de l'hydrogène

Une grande partie des méthodes de spectroscopie d'émission est basée sur l'analyse du profil des raies spectrales et la mesure de leur intensité et leur largeur à mi-hauteur. Dans l'étude réalisée ici, le diagnostic du jet plasma comprend la détermination de la température électronique  $T_e$  et de la densité des électrons  $N_e$ .

La plupart des méthodes spectroscopiques font l'hypothèse de l'existence de l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) dans le plasma ainsi que le fait que le plasma reste optiquement mince pour les raies spectrales observées [7,8].

Pour que le plasma soit en ETL, les collisions des particules lourdes avec les électrons doivent être dominantes par rapport aux processus radiatifs. Cette condition exige une densité des électrons assez élevée. Le critère proposé par Mc Whriter est basé sur l'existence d'une densité d'électrons critique où le taux de collisions est dix fois plus important que celui des processus radiatifs [9]. Pour une différence d'énergie entre les

niveaux de transition observés de  $\Delta E$ , le critère pour l'existence de l'ETL dans le plasma est :

$$N_e \geq 1,6 * 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3 \quad (\text{en cm}^{-3}) \quad (\text{eq II.1})$$

où T est la température du plasma.

### **II.3.1 Principe de calcul de la température électronique d'un plasma**

La mesure de l'intensité relative des raies d'émission est largement utilisée pour obtenir la température électronique d'un plasma. En effet, cette température électronique  $T_e$  peut être déterminée en fonction de l'intensité relative de deux raies spectrales du même atome [10]. La méthode utilisée est basée sur la distribution de Boltzmann et la distribution de Saha qui caractérisent un plasma à l'ETL (présentée dans la chapitre I.3.2.1).

Par cette méthode de calcul, la population des états excités suit une distribution de Boltzmann et la température électronique est assez précise, même pour le plasma de basse densité [8]. Elle est déduite de l'équation :

$$\frac{n_n}{n_p} = \frac{g_n}{g_p} \exp\left(-\frac{E_n - E_p}{kT_e}\right) \quad (\text{eq II.2})$$

k représentant la constante de Boltzmann,  $n_n$  et  $n_p$  les densités des niveaux d'énergies n et p,  $g_n$  et  $g_p$  les poids statistiques de ces niveaux et  $E(n)$  et  $E(p)$  sont les énergies correspondantes.

Les intensités spectrales I peuvent être déterminées à partir des équations:

$$I_{nr} = n_n A_{nr} h \nu_{nr} \quad (\text{eq II.3})$$

$$I_{pr} = n_p A_{pr} h \nu_{pr} \quad (\text{eq II.4})$$

où h est la constante de Planck ( $6.626 * 10^{-34}$  J.s).  $\nu_{nr}$  et  $\nu_{pr}$  sont les fréquences des rayonnements électroniques,  $A_{nr}$  et  $A_{pr}$  représentent les probabilités de transition.

Finalement, le rapport des intensités des raies s'écrit :

$$\frac{I_{nr}}{I_{pr}} = \frac{A_{nr} g_n \nu_{nr}}{A_{pr} g_p \nu_{pr}} \exp\left(-\frac{E_n - E_p}{kT_e}\right) \quad (\text{eq II.5})$$

Une autre façon d'écrire les intensités spectrales est :

$$I_{nr} = h \nu_{nr} A_{nr} n_r \left(\frac{g_n}{g_r}\right) \exp\left[-\frac{E_n - E_r}{kT_e}\right] \quad (\text{eq II.6})$$

$$E_n - E_r = \Delta E = h \nu_{nr} \quad (\text{eq II.7})$$

$$\nu_{nr} = c / \lambda_{nr} \quad (\text{eq II.8})$$

Avec  $c = 2,998 \cdot 10^8$  m/s.

$$I_{nr} = h\nu_{nr} A_{nr} n_r \left( \frac{g_n}{g_r} \right) \exp \left[ -\frac{h\nu_{nr}}{kT_e} \right] \quad (\text{eq II.9})$$

$$\ln I_{nr} = \ln(h\nu_{nr}) + \ln \left[ A_{nr} n_r \left( \frac{g_n}{g_r} \right) \right] - \frac{h\nu_{nr}}{kT_e} \quad (\text{eq II.10})$$

$$B_n = \ln \left[ A_{nr} n_r \left( \frac{g_n}{g_r} \right) \right] \quad (\text{eq II.11})$$

$$\ln I_{nr} = \ln(h\nu_{nr}) + B_n - \frac{h\nu_{nr}}{kT_e} \quad (\text{eq II.12})$$

Quand la température électronique d'excitation est comprise entre 4000 et 64000 K [11], il peut être supposé que le système est à l'équilibre thermodynamique local.

$$\ln I_{nr} = \ln(h\nu_{nr}) + B_n - \frac{h\nu_{nr}}{kT_e} \quad (\text{eq II.13})$$

$$\ln I_{pr} = \ln(h\nu_{pr}) + B_p - \frac{h\nu_{pr}}{kT_e} \quad (\text{eq II.14})$$

$$\ln \frac{I_{pr}}{I_{nr}} = \ln \frac{\nu_{pr}}{\nu_{nr}} + B_p - B_n + \frac{h(\nu_{nr} - \nu_{pr})}{kT_e} \quad (\text{eq II.15})$$

$$B_p = \ln \left[ A_{pr} n_{pr} \left( \frac{g_p}{g_r} \right) \right] \quad (\text{eq II.16})$$

$$B_n = \ln \left[ A_{nr} n_{nr} \left( \frac{g_n}{g_r} \right) \right] \quad (\text{eq II.17})$$

$$B_p - B_n = \ln \frac{A_{pr} g_p}{A_{nr} g_n} \quad (\text{eq II.18})$$

On utilise les raies  $H_\alpha$  et  $H_\beta$  pour déterminer la valeur des  $I_{nr}$  et  $\lambda_{pr}$ . Le poids statistique du niveau peut être obtenu à partir de l'équation :  $g=2n^2$ . Les deux probabilités de transition  $A_{nr}$  et  $A_{pr}$  sont renseignées par la base de données, les autres valeurs  $I_{nr}$ ,  $I_{pr}$  et  $\nu_{nr}$ ,  $\nu_{pr}$  sont obtenues à partir d'essais expérimentaux. Les résultats sont indiqués dans le Tableau II.3.

Tableau II. 3 : Résultats obtenus sur les deux raies d'émission H<sub>2</sub>

Raies spectrales	$\lambda$ (nm)	I (a.u)	$\nu$ (s <sup>-1</sup> )	g	Transition
H <sub><math>\beta</math></sub>	486.416	12318	4.5651.10 <sup>14</sup>	32	4-2
H <sub><math>\alpha</math></sub>	656.723	65535	6.1635.10 <sup>14</sup>	16	3-2

Dans l'état d'équilibre thermodynamique local, la température électronique est différente de la température d'excitation. En conséquence, si on utilise les formules précédentes, la température déduite s'appelle la température électronique d'excitation [12]. Da-Jin Zhi [13] et al ont utilisé le spectre d'émission de la raie H $\gamma$  pour calculer cette température électronique d'excitation. Ils ont constaté des différences de résultats en utilisation les valeurs des raies H, soit H $\alpha$  et H $\beta$ , soit H $\alpha$  et H $\gamma$  soit enfin H $\beta$  et H $\gamma$ . Dans cette constatation, une hypothèse serait que la population de ces atomes en état excité ne suit pas précisément la distribution de Boltzmann.

La valeur d'erreur relative de la température électronique peut être calculée par l'équation ci-dessous qui tient compte de la valeur relative de l'intensité spectrale :

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{kT_e}{|E_n - E_m|} \frac{\Delta(I_m / I_n)}{I_m / I_n} \quad (\text{eq II.19})$$

## II.3.2 Calcul théorique de la densité électronique Ne du plasma

### II.3.2.1 Effet Doppler sur les raies spectrales

La forme d'une raie est une conséquence directe de l'effet Doppler. Les raies sont formées par l'absorption du rayonnement par les atomes du gaz. Ces atomes constitutifs du gaz sont animés de mouvements désordonnés extrêmement rapides. Certains de ces atomes s'approchent donc de l'observateur, tandis que d'autres s'en éloignent. Ceux qui s'approchent créent une raie infiniment fine décalée vers les plus courtes longueurs d'onde tandis que ceux qui s'en éloignent créent une raie décalée dans le sens opposé. Le résultat est un profil de raie comme celui présenté ci-après sur la Figure II.7.

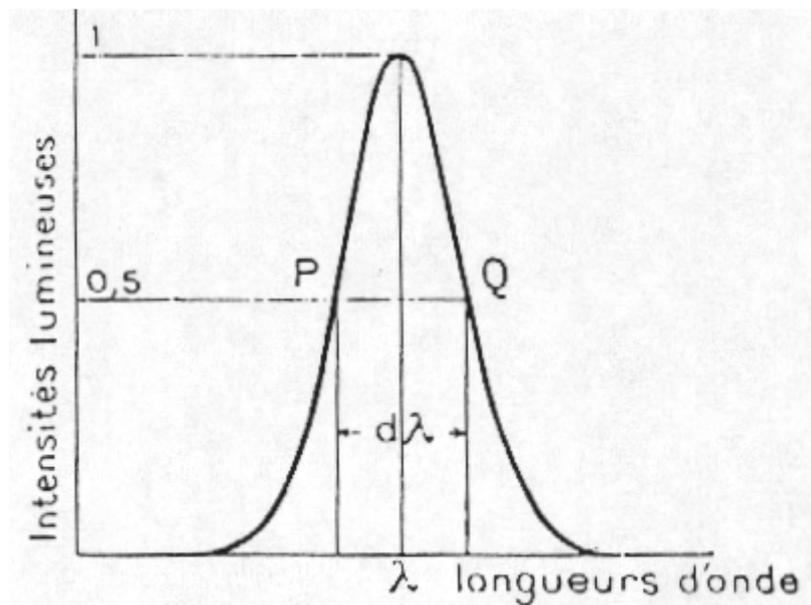


Figure II.7 : Profil d'une raie spectrale

La courbe ci-dessus est le profil d'une raie appelé profil naturel. La distance PQ, définie à mi-hauteur du profil, est la largeur naturelle de la raie. La partie centrale est le centre de la raie et les 2 parties de faibles intensités, les ailes de la raie. La valeur au centre correspond à l'intensité de la raie.

### II.3.2.2 Méthode d'élargissement Stark

La mesure du profil d'une raie est un problème difficile pour plusieurs raisons. Les raies sont souvent très faibles car la lumière est étalée sur tout le spectre. En chaque point, on ne dispose donc que d'une infime partie de la lumière qui entre dans le spectrographe. Des variations importantes de certains paramètres physiques peuvent parfois entraîner des différences infimes sur le profil des raies [14].

Dans la plupart des études réalisées, la densité des électrons est déterminée en utilisant la méthode d'élargissement Stark. L'effet Stark a lieu dans le plasma du fait des collisions entre les émetteurs (atomes, ions) et des particules chargées (électrons, ions). Afin d'extraire la largeur à mi-hauteur, il faut réaliser la déconvolution du profil enregistré de la raie spectrale. Cependant, il faut prendre en compte d'autres mécanismes comme l'élargissement instrumental ( $\Delta\lambda_{1/2}^{inst}$ ) et l'élargissement Doppler ( $\Delta\lambda_{1/2}^{Doppler}$ ) représentées par une fonction gaussienne. Leur déconvolution est obtenue en additionnant leurs largeurs moitié de la façon suivante:

$$\Delta\lambda_{1/2}^{totalG} = \left[ (\Delta\lambda_{1/2}^{inst})^2 + (\Delta\lambda_{1/2}^{Doppler})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{eq II.20})$$

où  $\Delta\lambda_{1/2}^{totalG}$  est la largeur totale de Gauss.

Une autre possibilité pour extraire la largeur à mi-hauteur est d'évaluer deux autres largeurs obtenues par élargissement Stark et élargissement naturel de la raie :

$$\Delta\lambda_{1/2}^{totalG} = \Delta\lambda_{1/2}^{Stark} + \Delta\lambda_{1/2}^{natural} \quad (\text{eq II.21})$$

Cette dernière possibilité est décrite en détail en [15] et a été adoptée pour l'étude présente.

L'effet Stark linéaire des raies de l'hydrogène, en particulier la raie  $H_\beta$  a reçu une attention particulière [16-18] et ici la largeur totale à mi-hauteur augmente avec  $N_e$

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2.5 \times 10^{-9} \alpha_{1/2} N_e^{2/3} \quad (\text{eq II.22})$$

où  $\Delta\lambda_{1/2}$  est la largeur totale à mi-hauteur du profil de la raie en Å,  $N_e$  est la densité électronique en  $\text{cm}^{-3}$  et  $\alpha$  est le facteur de forme. La valeur  $\alpha$  pour  $H_\beta$  est celle donnée en [19].

Une formule pour calculer la densité électronique à partir de la largeur de la raie  $H_\beta$  a été proposée par Ovsyannikov [20]:

$$\log N_e = 1.452 \log \Delta\lambda_{1/2} + 16.017 \quad (\text{eq II.23})$$

où  $N_e$  est la densité électronique en  $\text{cm}^{-3}$  et  $\Delta\lambda_{1/2}$  est en nm. Cette formule est celle utilisée par la suite.

## II.4 Influence des paramètres opératoires sur les raies d'émission

Les résultats présentés ci-après correspondent à des plasmas générés par la torche F4-VB.

### II.4.1 Influence de la distance de mesure

La Figure II.8 donne le spectre d'émission de la raie d'Ar I ( $\lambda=727,285$  nm) d'un plasma d'argon mesuré pour une intensité de courant 600 A à une pression de 1mbar et différentes distances (40, 50 et 60 cm). On constate que l'intensité rayonnée diminue fortement de plus de 10000 à moins de 6500 a.u avec la distance de mesure. Lorsque la distance augmente, le plasma devient progressivement mince, les collisions entre atomes (ou ions) diminuant.

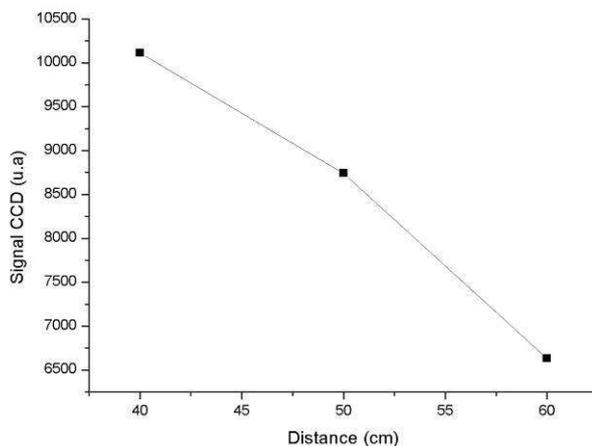


Figure II.8 : Influence de la distance de mesure sur l'intensité de la raie d'émission ( $\lambda=727,285$  nm) du gaz argon Ar I

#### II.4.2 Influence de la pression dans l'enceinte de projection

La Figure II.9 donne le spectre d'émission de la raie d'Ar I ( $\lambda=707,285$  nm) d'un plasma d'argon mesuré à une distance de 50 cm de la torche plasma avec l'intensité de courant 700 A et pour trois différentes pressions (1, 5 et 10 mbar). Il apparaît que l'intensité rayonnée augmente de 10000 à environ 60000 a.u avec la pression. Comme la pression augmente, le jet de plasma change, les collisions entre atomes (ou ions) sont multipliées ce qui conduit à l'augmentation de l'intensité des raies.

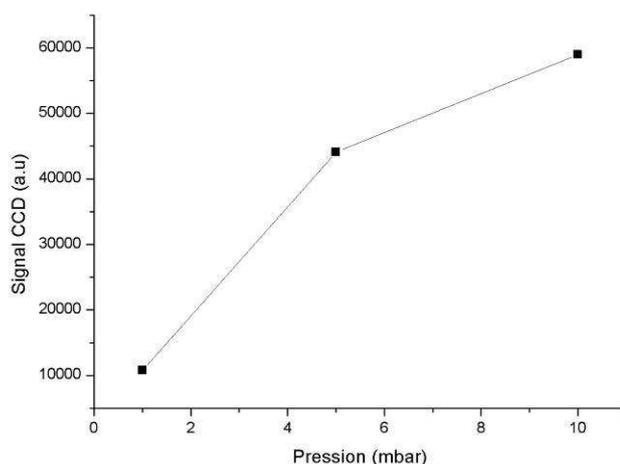


Figure II.9 : Influence de la pression dans l'enceinte de projection sur l'intensité de la raie d'émission ( $\lambda=707,285$  nm) du gaz argon

### II.4.3 Influence de l'intensité de courant sur les raies d'émission

Les Figure II.10 et II.11 donnent le spectre d'émission de la raie d'Ar I ( $\lambda=707,352$  nm) d'un plasma d'argon mesuré à une distance de 40 cm de la torche plasma à une pression de 1 mbar pour différentes intensités de courant (500, 600 et 700 A). L'intensité rayonnée augmente avec l'intensité de courant, de 20000 à 470000 a.u environ. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une puissance plus importante génère un nombre plus important d'atomes excités qui se traduit par un rayonnement plus intense lorsque les espèces présentes dans le plasma migrent de l'état excité vers leurs états fondamentaux.

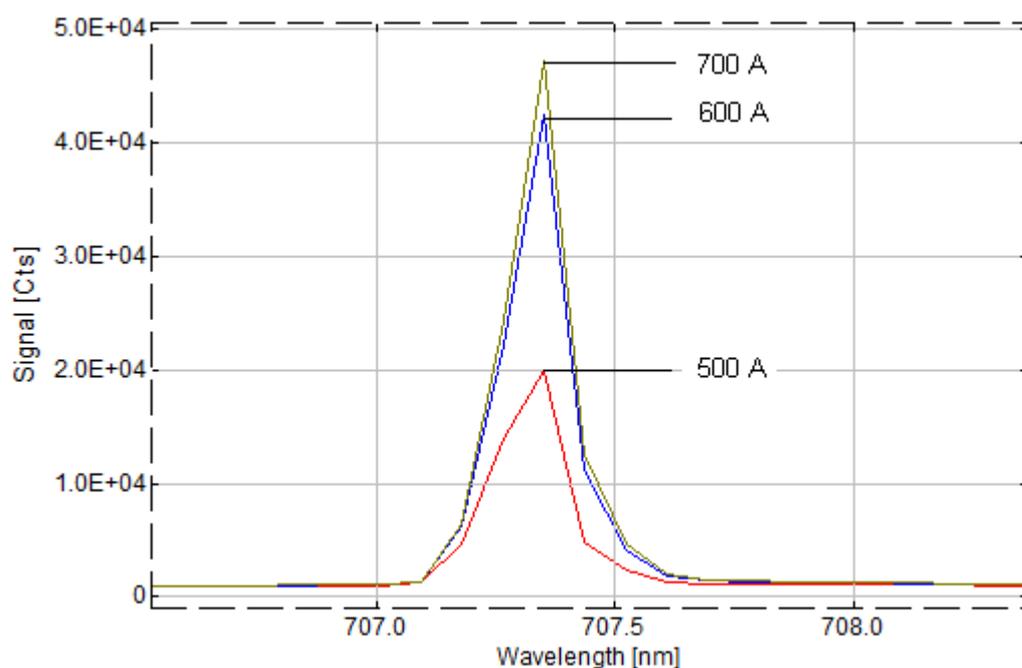


Figure II.10: Spectres d'émissions d'un plasma à 1 mbar mesurés à une distance de 40 cm de la sortie de la torche Ar (40 L/min) pour différentes intensités de courant

Les valeurs de puissance de jet pour ces trois intensités sont respectivement 17,5 kW, 21,7 kW et 27,5 kW.

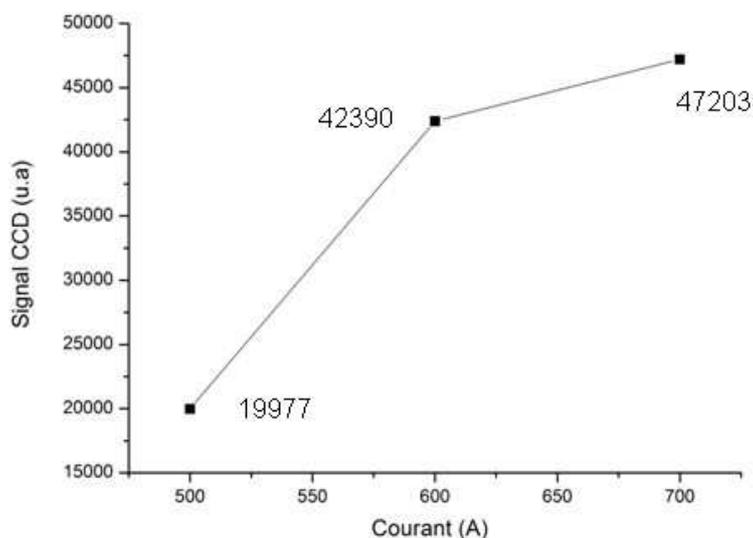


Figure II.11 : Influence de l'intensité de courant sur l'intensité de la raie d'émission ( $\lambda=707,352\text{nm}$ ) du gaz argon Ar I

En comparaison de l'effet de ces trois paramètres (distance, pression et intensité de courant), il semble être que l'effet de pression soit le plus critique pour l'intensité des raies d'émission affichant les écarts les plus importants sur les valeurs du signal mesuré.

#### II.4.4 Comparaison des températures électroniques par modification des intensités de courant et des débits $\text{H}_2$ et de la distance de mesure

Pour cette détermination, la pression a été fixée à 1 mbar et deux distances de mesure ont été retenues, 40 et 50 cm. Les paramètres opératoires sont résumés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Paramètres de projection utilisés

Torche	F4-VB
Intensité de courant	500, 600, 700 A
Débit Ar	40 L/min
Débit $\text{H}_2$	0, 1, 2, 4, 6, 8,10 L/min
Distance de mesure axiale	40, 50 cm

Les Figures II.12 a) et b) donnent l'évolution de la température électronique en fonction du débit  $\text{H}_2$  pour les trois intensités de courant aux distances de mesure 40 cm et 50 cm.

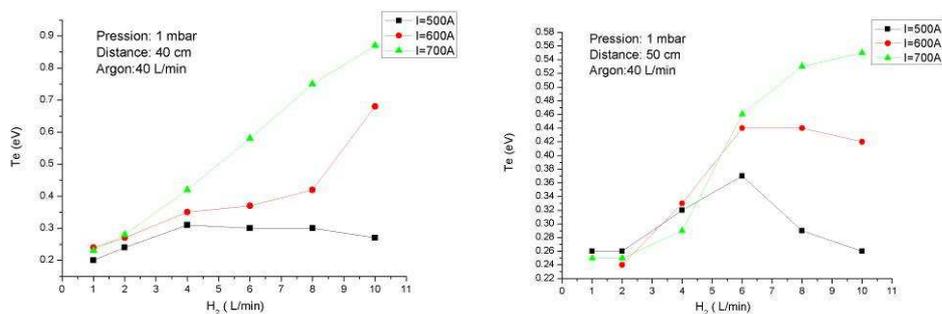


Figure II.12 : Effet du débit  $H_2$  et de l'intensité de courant sur la température électronique, Mesures effectuées à a)  $D=40$  cm et b)  $D=50$ cm

L'observation de ces courbes montre un effet significatif de l'intensité de courant sur la température électronique lorsque le débit d'hydrogène dépasse 6 L/min. Il existe des différences très nettes entre les valeurs de température électronique qui augmentent avec l'augmentation de l'intensité de courant et de la diminution de la distance de mesure. En revanche, pour de plus faibles débits d'hydrogène, les valeurs de température électronique semblent peu sensibles aux changements d'intensités et de distances de mesure. Pour la distance de mesure de 40 cm, l'augmentation du débit  $H_2$  entraîne une augmentation continue de la température électronique de 0,25 à 0,85 eV lorsque l'intensité de courant est maximale à 700 A; par contre pour les intensités de courant de 500 et 600 A, l'augmentation de la température électronique reste relativement faible, de 0,2 à 0,3 eV environ pour un débit inférieur à 8 L/min. En changeant la distance de mesure à 50 cm et quelle que soit l'intensité de courant, l'effet de l'augmentation du débit d'hydrogène sur la température électronique est variable avec une première phase de croissance de cette température jusqu'à un débit de 6 L/min suivie d'une deuxième phase constante voire décroissante pour les débits  $H_2$  supérieurs. Ces analyses sont en fait à corrélérer à la structure du jet qui présentent des zones de compression /expansion caractéristiques d'un jet supersonique.

Aussi, selon la modification des paramètres opératoires, la détection se situe dans des zones différentes comme illustré par la Figure II.13 ci-dessous qui permettent d'expliquer les valeurs calculées de température. Lorsque le courant croît à 700A, le jet s'allonge et l'intensité du jet plasma est augmentée sensiblement dans la zone de mesure. Ainsi les pics des raies d'émission et la température électronique d'excitation sont plus élevés.

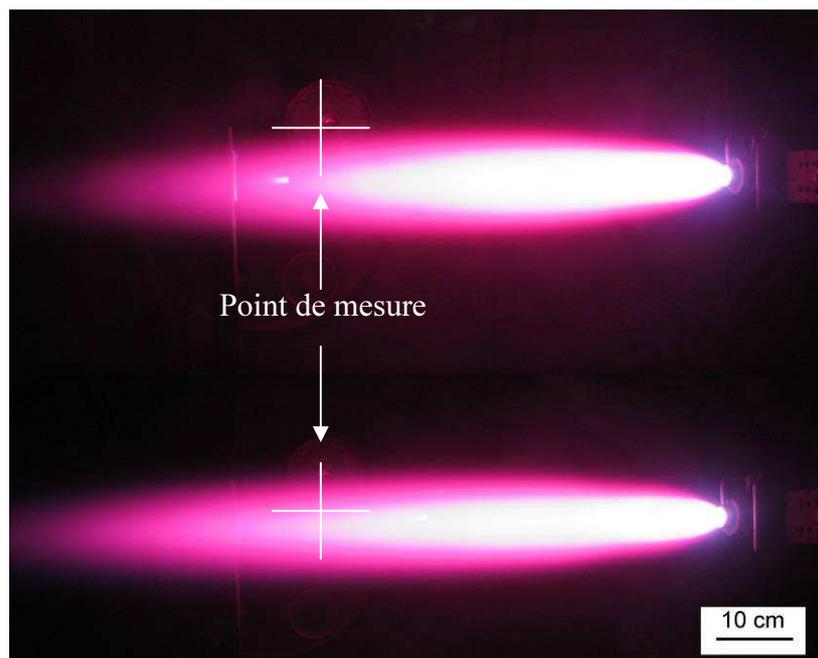


Figure II.13: Photographie du jet plasma sans particule pour deux intensités 500 A (figure du haut) et 700 A (figure du bas)

La Figure II.14 présente l'effet de débit d'hydrogène sur un jet plasma. Avec l'augmentation de débit d'hydrogène, la vitesse du jet augmente et la position du cône de Mach change légèrement. En accord avec ces observations, les résultats de la température électronique sont différents.

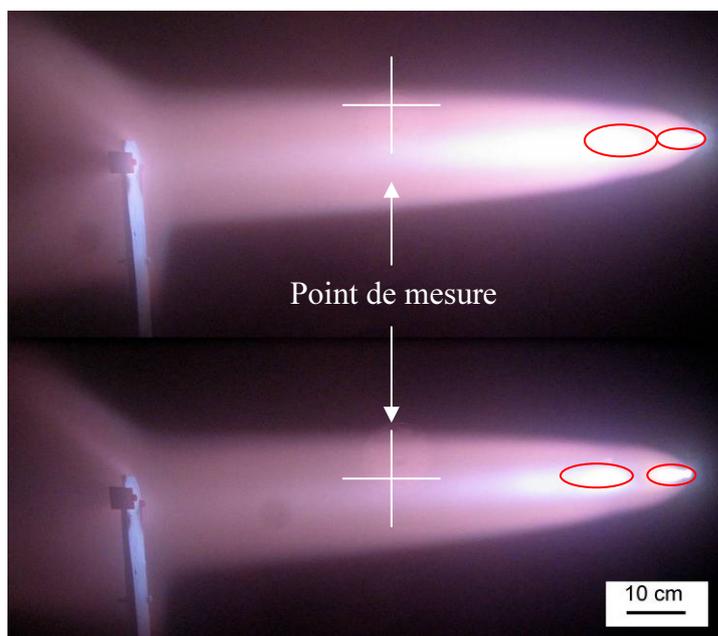


Figure II.14: Photographie du jet plasma sans particule avec différents débits d'hydrogène 1 L/min (Image du haut) et 6 L/min (Image du bas)

Différentes expériences ont aussi été effectuées pour déterminer l'incidence de la pression sur la température électronique à deux distances de mesure différentes. Les paramètres opératoires définis pour ces expériences sont présentés sur le Tableau II.5 :  
Tableau II.5 : Paramètres de projection utilisés

Intensité de courant	700 A
Tension	44 V
Pression	1 et 5 mbar
Débit Ar	40 L/min
Débit H <sub>2</sub>	4 L/min
Distance de détection	47, 60 cm

A partir de l'analyse des spectres collectés pendant les divers essais expérimentaux, le calcul de la température électronique s'en est suivi.

La Figure II.15 montre les résultats de température électronique calculée sous différentes pressions et à différentes distances de mesure sur le jet plasma dans un premier temps sans particules. Pour une distance de mesure identique, il apparaît une augmentation de la température électronique avec la pression passant respectivement de 4551K à 8592K à la distance de 60 cm et de 8592 K à 12246 K à la distance de 47 cm pour un changement de pression de 1 à 5 mbar. Ainsi, la température augmente avec la pression et à l'inverse diminue avec la distance de mesure. C'est en accord avec ce qu'on a vu précédemment sur l'effet de la pression et de la distance.

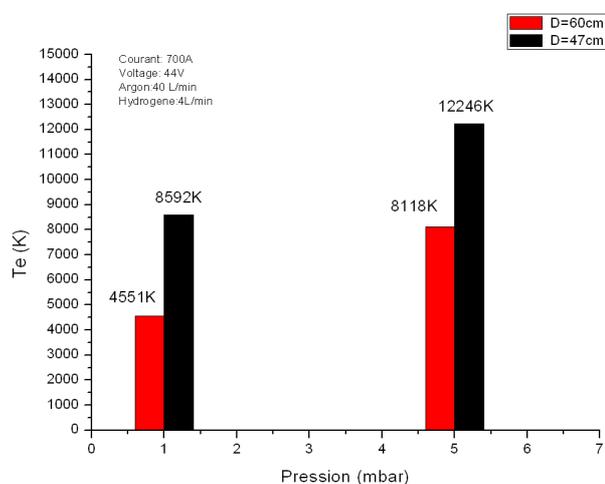


Figure II.15 : Températures électroniques du plasma sans poudre

### II.4.4 Comparaison des densités électroniques par modification des intensités de courant et des débits H<sub>2</sub>

L'intensité relative des raies spectrales est présentée sur la Figure II.16 obtenues à partir des conditions expérimentales données dans le tableau II.6.

Tableau II.6: Conditions expérimentales de génération du plasma

Intensité de courant	700 A
Tension	44 V
Pression	1 mbar
Débit Ar	40 L/min
Débit H <sub>2</sub>	4 L/min
Distance de détection	47 cm

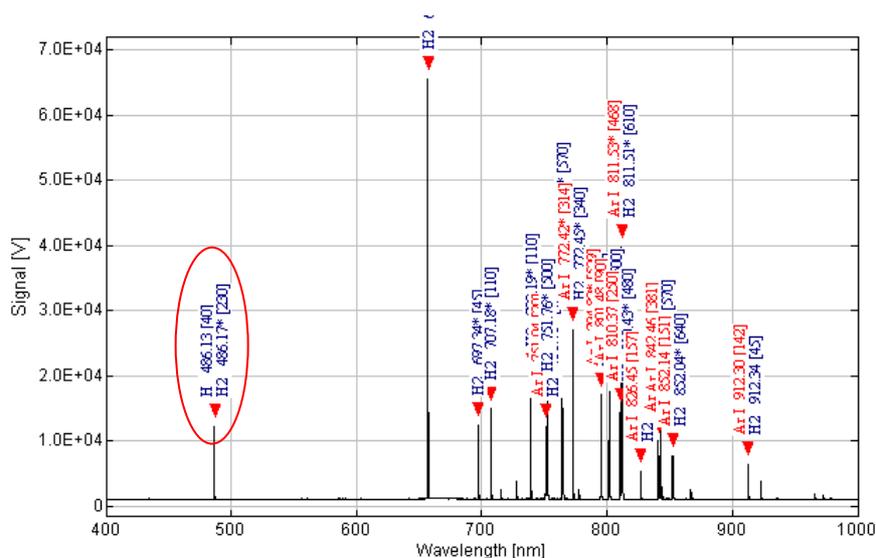


Figure II.16 : Raies d'émission de H<sub>2</sub>

A partir de la Figure II.17, la densité  $N_e$  a été calculée à l'aide de la formule eq. II.23 sur la raie H située à la longueur d'onde 486,1 nm. On obtient une densité de  $N_e \approx 2,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  comparés à la valeur de référence de [14] trouvée par N.K. Joshi (Figure II.18). La température électronique est de  $T_e = 8592 \text{ K}$  (0,74 eV) pour ces conditions.

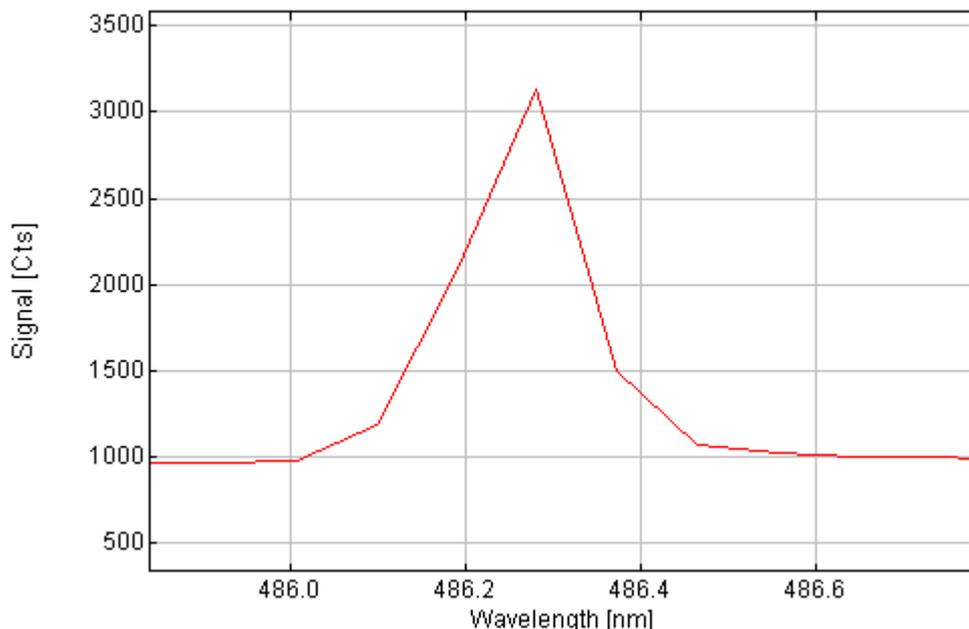


Figure II.17 : Profil d'une raie H $\beta$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}\approx 0,3\text{nm}$

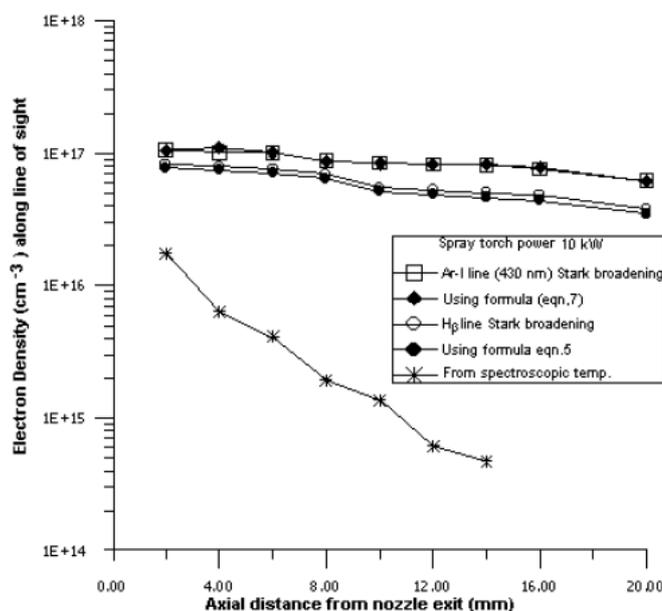


Figure II.18 : Variation axiale de la densité électronique avec la torche 10 kW [16]

En outre, une condition nécessaire (non suffisante) pour avoir l'Equilibre Thermodynamique Local LTE est que [21] :

$$N_e \geq 1.4 \times 10^{14} T_e^{1/2} (\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3} = 1.99 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{eq II.24})$$

Avec une valeur de  $2,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , nos résultats satisfont à cette hypothèse.

Généralement, par cette méthode le résultat de calcul de la densité électronique est entaché d'une erreur de  $\pm 5\text{-}7\%$  [14]. Le plasma peut être considéré à l'Equilibre

Thermodynamique Local seulement près du point de sortie de la torche. Avec une mesure située à 47 cm de la sortie de torche, la déviation à cet équilibre existe.

Figure II.19 donne la relation entre  $T_e$  et  $N_e$ . Nos résultats semblent cohérents avec ces données [22].

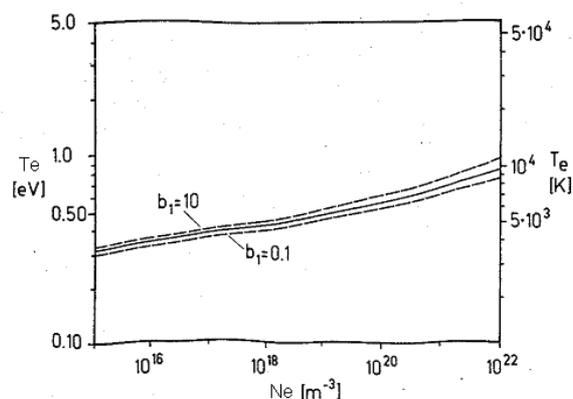


Figure II.19 : Relation entre température électronique  $T_e$  et densité électronique  $N_e$  d'un plasma Ar [22]

Pour étudier la densité électrique d'un plasma sous très faible pression, nous avons calculé la valeur  $N_e$  avec la raie  $H_\beta$  mesurée à une distance de 40 cm de la torche plasma à une pression de 1 mbar pour différentes intensités de courant (500, 600 et 700 A) (Figure II.20).

La densité électronique est entre  $0,76 \times 10^{14}$  and  $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . La densité électronique a augmenté en changement linéaire avec la puissance de la torche linéaire.

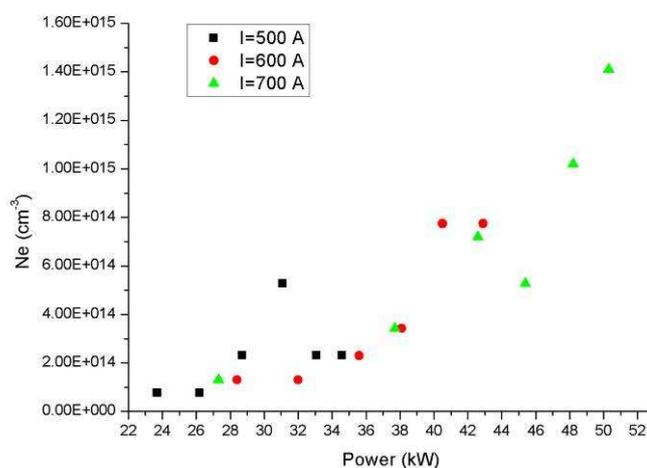


Figure II.20 : Calcul de la densité électronique  $N_e$  à une distance de 40 cm et à une pression de 1mbar pour différentes intensités de courant

## II.5 Étude de l'évaporation des particules par spectroscopie optique

### II.5.1 Effet de la présence de poudre sur les raies d'émission

La Figure II.21 b présente un jet de plasma avec des particules de cuivre à une pression de 1 mbar. La comparaison avec un plasma sans particules à la même pression (Figure II.21 a) permet de constater visuellement que l'introduction des particules dans le jet provoque un gonflement du dard plasma qui devient moins long et change de couleur.

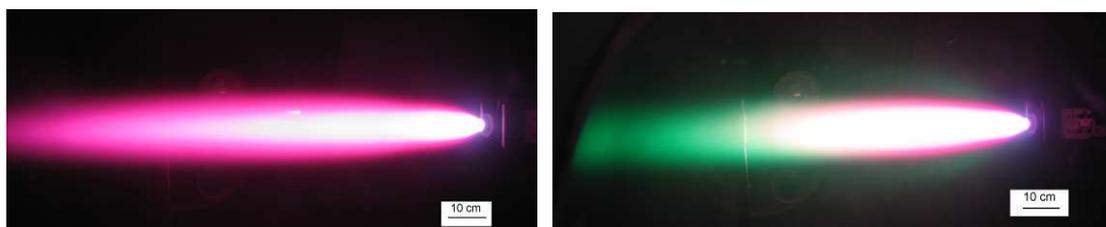


Figure II.21: Photographie d'un plasma Ar-H<sub>2</sub> à une pression de 1mbar a) sans particules b) avec particules de Cu

La Figure II.22 présente le spectre correspondant au jet de plasma contenant des particules de cuivre. On peut observer l'existence du pic correspondant à l'émission du cuivre à proximité de 521-522 nm.

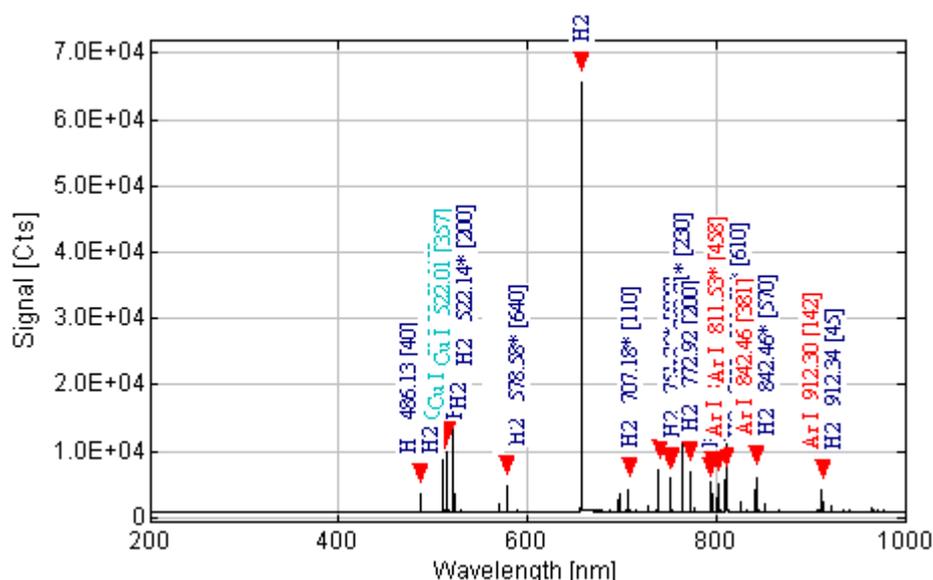


Figure II.22 : Spectre optique d'un jet plasma avec particules de cuivre

### II.5.2 Effet de la taille de la poudre sur les raies d'émission

La poudre de Cu a été tamisée de manière à saisir l'influence de la taille des particules sur les spectres d'émission. Trois tailles ont été déterminées :  $<20 \mu\text{m}$ , comprises entre 20 et 40  $\mu\text{m}$  puis entre 40 et 64  $\mu\text{m}$ . Les distributions de taille ont été mesurées par Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Royaume-Uni) et sont représentées sur la Figure II.23. Les diamètres moyens mesurés sont 17,97  $\mu\text{m}$ , 33,76  $\mu\text{m}$  et 58,36  $\mu\text{m}$  respectivement.

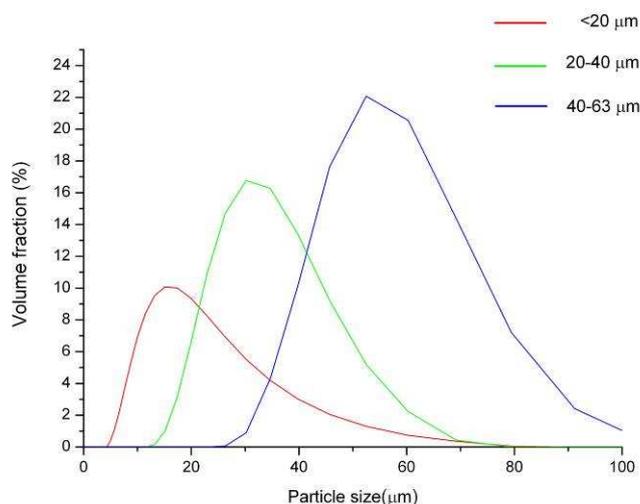


Figure II.23 : Distributions de taille des poudres Cu tamisées

La Figure II.24 montre les spectres d'émission pour le jet plasma seul a), le jet plasma ensemencé successivement des poudres de diamètre moyen b) 17,97  $\mu\text{m}$ , c) 33,76  $\mu\text{m}$  et d) 58,36  $\mu\text{m}$ . La comparaison des spectres collectés en présence de particules montre que seul le pic de Cu à 521,4 nm est détecté pour la taille de poudre la plus faible, inférieure 20 microns. Ainsi, en regardant les intensités et le nombre des raies en liaison avec la base de données des spectres atomique et moléculaire, il semble que la poudre de Cu la plus fine est apte à être évaporée.

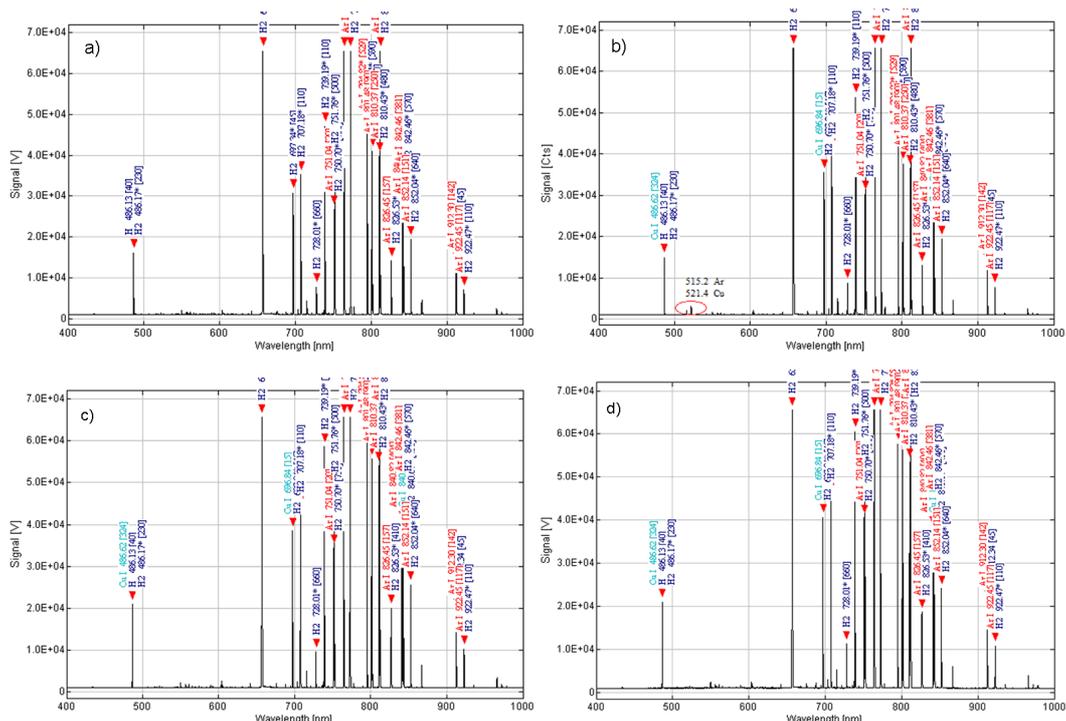


Figure II.24 : Spectres d'émission a) un jet du plasma seul ; b) avec poudre de Cu de diamètre 17,97  $\mu\text{m}$  ; (c) 33,76  $\mu\text{m}$  et (d) 58,36  $\mu\text{m}$

En outre, l'effet du taux d'alimentation en poudre doit également être analysé (Figure II.25). Il a été constaté qu'un taux trop élevé d'alimentation en poudre diminue l'évaporation de particules de cuivre [23]. Sur la Figure II.24, le taux d'alimentation en poudre de cuivre a été modifié (4g/min a) et 7 g/min b)), à paramètres opératoires constants. On observe en effet que l'intensité du pic d'émission à 521 nm diminue avec l'augmentation du débit de poudre.

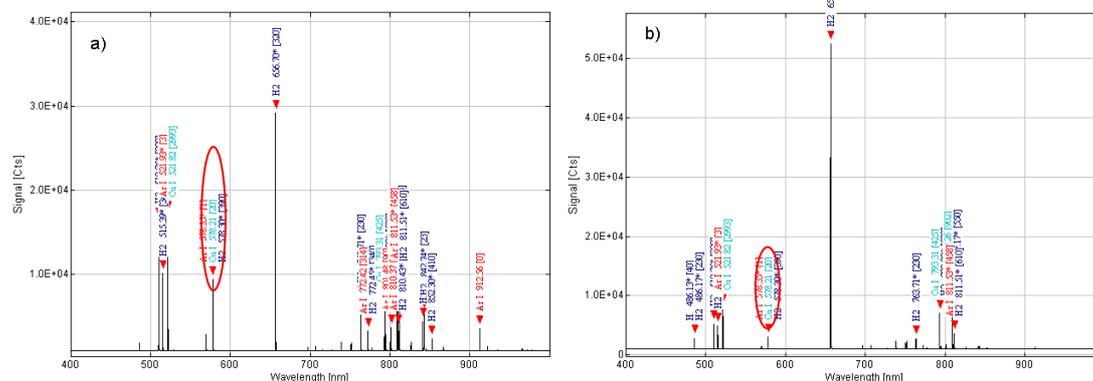


Figure II.25: Effet du taux d'alimentation en poudre sur l'évaporation de particules a) 4 g/min b) 7 g/min

### II.5.3 Incidence de la distance et de la pression sur les valeurs de températures électroniques du plasma ensemencé de particules

La Figure II.26 donne les valeurs des températures électroniques a) en eV et b) en K obtenues sur le plasma dans lequel des particules de Cu de différents diamètres ont été injectées.

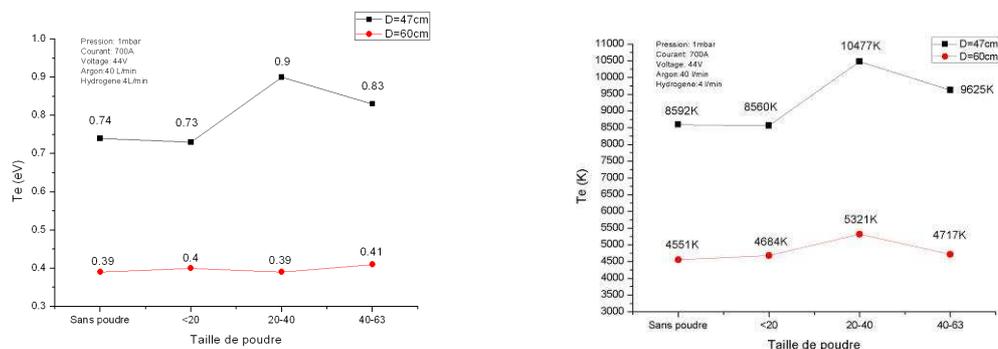


Figure II.26 : Effet de la taille des poudres de Cu sur la température électronique du plasma généré à 1 mbar a) température en eV et b) température en K

On constate à nouveau que la température électronique est d'autant plus élevée que la distance de mesure est proche et cela quel que soit le diamètre des poudres injectées. On constate ensuite que lorsque les particules de Cu sont de diamètres inférieurs à 20  $\mu\text{m}$ , une différence de température très faible est à noter avec le jet plasma sans poudre.

Lorsqu'on injecte des poudres plus grosses, la température électronique est plus élevée et passe par un maximum pour les deux distances de mesure pour la poudre de diamètre compris entre 20 et 40  $\mu\text{m}$ . Ce résultat est à corrélérer au changement des caractéristiques du jet plasma qui dépend aussi des caractéristiques de particules qui sont injectées (Figure II.27)

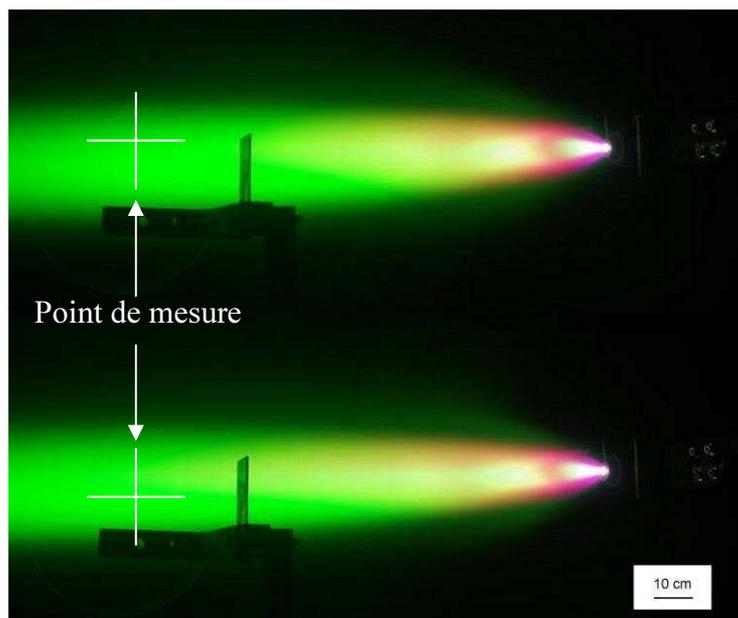


Figure II.27 : Photographie du jet plasma avec différentes tailles des poudres  $<20 \mu\text{m}$  (Image du haut) et  $20\text{-}40 \mu\text{m}$  (Image du bas)

#### II.5.4 Influence du débit de gaz porteur sur les valeurs de températures électroniques du plasma

Les conditions de projection des particules de cuivre sont présentées dans le tableau II.7 ci-dessous.

Tableau II.7: Conditions opératoires pour la projection de particules Cu

Pression	1 mbar
Débit Ar	40 L/min
Débit H <sub>2</sub>	8 L/min
Intensité de courant	600 A
Tension	38 V
Distance de mesure	50 cm
Gaz porteur Ar	2,2 ; 2,5 ; 2,8 L/min

La Figure II.28 présente l'effet du débit de gaz porteur sur la valeur de la température électronique. Avec l'augmentation du débit d'Ar, cette valeur de température électronique diminue légèrement. Une explication à évoquer est que l'évaporation et le taux d'alimentation en poudre sont inversement proportionnels comme présenté dans le premier chapitre.

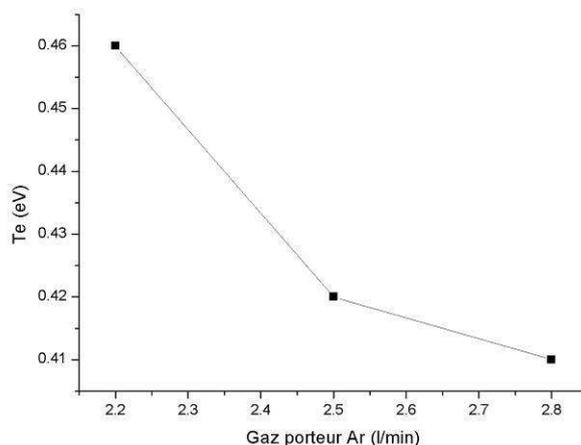


Figure II.28 : Effet du débit de gaz porteur sur la valeur de la température électronique

### II.5.5 Spectres d'émissions obtenus par chauffage de barreaux de Cu

Afin d'obtenir une source stable et continue de l'évaporation, nous avons chauffé une barre de cuivre à l'intérieur d'un creuset. Le bain fondu par le plasma affleurant la surface du barreau de cuivre permet d'obtenir des vapeurs de Cu dans le jet. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure II.29 où on peut observer la couleur verte des émissions de Cu. Les analyses des spectres correspondent aux mesures effectuées à la distance de 47 cm sur l'axe du jet plasma. Un substrat a été placé à une distance de 10 cm de la source d'évaporation de façon à collecter les vapeurs.

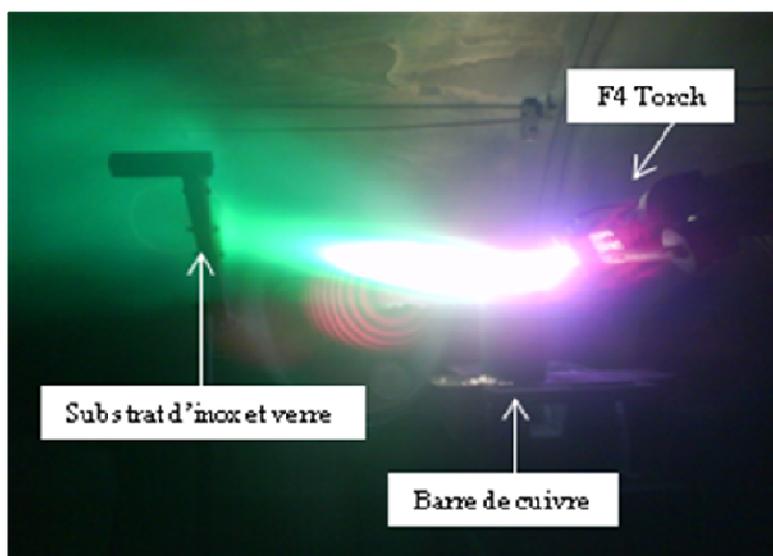


Figure II.29: Photographie d'un plasma Ar-H<sub>2</sub> utilisé comme chauffage d'un barreau de cuivre

Les paramètres opératoires retenus pour cette expérience sont présentés sur le Tableau II.8 :

Tableau II.8 : Paramètres de projection utilisés pour le chauffage d'un barreau de cuivre

Torche	F4-VB
Intensité de courant	650 A
Tension	50 V
Débit Ar	40 L/min
Débit H <sub>2</sub>	8 L/min
Distance de projection	10 cm

Le spectre d'émission correspondant aux raies du Cu est donné sur la Figure II.30.

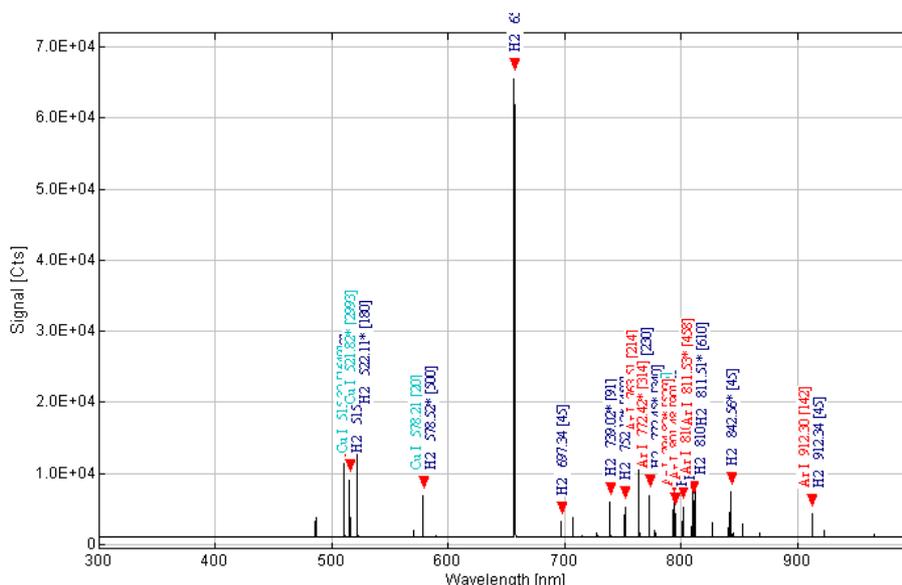


Figure II.30: Spectre d'émission d'un jet de plasma contenant des vapeurs de Cu

Avec cette configuration d'expérience, le spectre obtenu fait état d'émission de vapeurs de Cu plus importantes (intensités plus hautes et raies plus nombreuses). En comparaison avec le spectre d'émission obtenu à partir des particules de Cu les plus fines à 521,4 nm, l'intensité du signal détecté maintenant atteint une intensité de 12000 cts et le pic à la longueur d'onde 578,2 nm apparaît pour la première fois. Les caractéristiques du revêtement correspondant à ce dispositif seront présentées dans le Chapitre IV.

## II.6 Conclusion

L'étude des caractéristiques d'un jet plasma par spectroscopie d'émission a été réalisée dans ce chapitre. Les paramètres opératoires relatifs au plasma (intensité de courant, pression dans l'enceinte) d'une part et relatifs à la position du point de mesure d'autre part ont été analysés pour saisir leurs incidences sur l'intensité des raies d'émission de l'hydrogène, sur la température électronique et la densité électronique du jet plasma. Ensuite le jet plasma a étéensemencé de particules de cuivre et l'effet de la taille de poudre et du débit de gaz porteur ont pu être observé par analyse des spectres.

En conclusion, il apparaît que :

- L'effet de la pression est le plus significatif sur l'intensité des raies d'émission. A 1 mbar et 5 mbar la température électronique  $T_e$  change de 4551 K et 8118 K (Ar/H<sub>2</sub>, 40/4 L/min) à la distance de mesure de 60 cm et change de 8592 K à 12246 K à la distance de mesure de 47 cm.
- Lorsque les particules de Cu sont fines, de diamètres inférieurs à 20  $\mu\text{m}$ , l'effet de poudre sur les valeurs de température électronique  $T_e$  (0,4 eV à la distance de 60 cm) n'est pas observable. Par contre, lorsque des poudres plus grosses (20-40  $\mu\text{m}$ ), à la distance de 47cm, la température électronique est plus élevée et passe par un maximum (0,9 eV) ce qui est à corrélérer au changement de position des zones de compression /expansion.
- Avec l'augmentation du débit d'Ar (de 2,2 à 2,8 L/min), la valeur de la température électronique diminue légèrement (de 0,46 à 0,41 eV).
- La densité électronique La densité électronique est entre  $0,76 \times 10^{14}$  and  $1,4 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. La densité électronique a augmenté en changement linéaire avec la puissance de la torche linéaire.

Le chapitre suivant s'est intéressé à la validation de ces résultats en utilisant une autre méthode de diagnostic : la mesure par sonde enthalpique.

## II.7 Références bibliographiques:

- [1]- Z.Salhi, D.Klein, P.Gougeon, and C.Coddet, Development of Coating by Thermal Plasma Spraying under very Low-pressure Condition < 1 mbar, *Vacuum*, Vol.77, 2005, pp.145-150
- [2]- D.Klein., Z.Salhi, L.Dembinski, R.Bolot, P.Gougeon, T.Grosdidier, H.Aourag, and C.Coddet, Développement de Dépôts par Projection Thermique à Très Faible Pression, *Matériaux 2002 de la conception à la mise en œuvre*, Tour 21-25 octobre 2002
- [3]- Thèse de Zahir SALHI, Développement de Techniques pour le Diagnostic des Procédés de Projection Thermique sous Pression Réduite, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2004
- [4]- Thèse de Dmitry Sokolov, Contribution au Développement de la Projection Thermique à Très Faible Pression, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009
- [5]- Notice de Jobin-Yvon Triax 190
- [6]- [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [7]- V. Palleschi, Combination of the ionic-to-atomic line intensity ratios from two test elements for the diagnostic of plasma temperature and electron number density in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol.62, 2007, pp.435-443
- [8]- Mark P. Freeman, A quantitative examination of the LTE condition in the effluent of an atmospheric pressure argon plasma jet, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol.8,1968, pp.435-450
- [9]- L. Torrisi, D. Margarone, A. Borrielli, and F. Caridi, Ion and photon emission from laser-generated titanium-plasma, *Applied Surface Science*, Vol.254, 2008, pp.4007-4012
- [10]- S.S. Hamed, Spectroscopic Determination of Excitation Temperature and Electron Density in Premixed Laminar Flame, *Egypt. J. Solids*, Vol. 28, 2005, pp.349-357
- [11]- J.H.Cui etc, Online Diagnosis of CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> Discharge Spectrum for Plasma Electronic Excitation Temperature at Atmosphere, *Science of China*, 2008, pp.1053-1057.
- [12]- A. Refke, M. Gindrat, K. von Niessen, and R. Damani, LPPS Thin Film: A Hybrid Coating Technology between Thermal Spray and PVD for Functional Thin Coatings and Large Area Applications, *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, May 14-16, 2007, pp 705-710
- [13]- D.Z.Jin, Z.H.Yang, P.Y.Tang, K.X.Xiao, and J.Y.Dai, Hydrogen Plasma Diagnosis in Penning Ion Source by Optical Emission Spectroscopy, *Vacuum*, Volume 83, 2008, pp. 451-453
- [14]- N.K. Joshi etc, Variation of Electron Number Density in Thermal Plasma Spray Jets, *Eur. Phys. J. D*, Vol.26, 2003, pp. 215-219
- [15]- N. Konjević and J.R. Roberts, A critical review of the Stark widths and shifts, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 5, 1976, pp. 209-257
- [16]- H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964
- [17]- M.A. Gigos, V. Cardenoso, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.Phys*, Vol.29, 1996, pp. 4795
- [18]- M.A.Uman and R.E.Orville, Electron Density Measurement in Lightning from Stark-Broadening of H $\alpha$ , *Journal of Geophysical Research*, Vol. 69, 1964, pp 5151-5154

- [19]- C.R. Vidal, J. Cooper and F.W. Smith, *Astrophys. J. Supl.Ser*, Vol.25, 1973, pp. 37
- [20]- A.A.Ovsiannikov, *Thermal Plasma and New Material Technology*, Cambridge Inter Science Publisher, Vol. 2, 1995
- [21]- S. S. Harilal, C. V. Bindhu, Riju C. Issac, V. P. N. Nampoori, and C. P. G. Vallabhan, *Electron Density and Temperature Measurements in a Laser Produced Carbon Plasma*, *J. Appl. Phys*, Vol.82, 1997, pp. 2140-2146
- [23]- A. Kasperczuk, M. Paduch, T. Pisarczyk, and K. Tomaszewski, *A Method for The Determination of Spatial Electron Density Distribution in Great Plasma-focus Devices*, *Nukleonika*, 2002, Vol.47, pp.23–26
- [23]- Z.Salhi, D.Klein, P.Gougeon and C.Coddet, *Development of Coating by Thermal Plasma Spraying under Very Low-pressure Condition <1mbar, Vacuum*, 2005, 77, pp.145-150

**Chapitre III Diagnostic d'un jet plasma sous basse pression par sonde enthalpique**

### III.1 Introduction

La caractérisation du jet plasma sous basse et très basse pression par spectroscopie optique a permis dans le chapitre précédent, de mettre en avant l'incidence de certains paramètres opératoires sur les phénomènes et les propriétés physiques du jet plasma en termes de température électronique et de densité électronique. Afin d'accroître les connaissances sur le jet et d'ajouter aux résultats précédents de nouvelles données, une deuxième analyse des propriétés du jet a été réalisée par sonde enthalpique. Les résultats présentés dans ce chapitre comprennent des données mesurées et calculées. A partir des données mesurées directement par la sonde enthalpique, comme le débit d'eau de refroidissement, le taux d'échantillonnage du débit de gaz et les températures du circuit de refroidissement de la sonde en entrée et en sortie, de nouvelles propriétés du jet ont été déterminées telles que son enthalpie, sa quantité de chaleur, sa température ou encore sa vitesse.

### III. 2 Système enthalpique ENT-PLC

#### III. 2.1 Description du système ENT-PLC

Le système enthalpique, fourni par Tekna [1], est schématisé sur la Figure III.1.

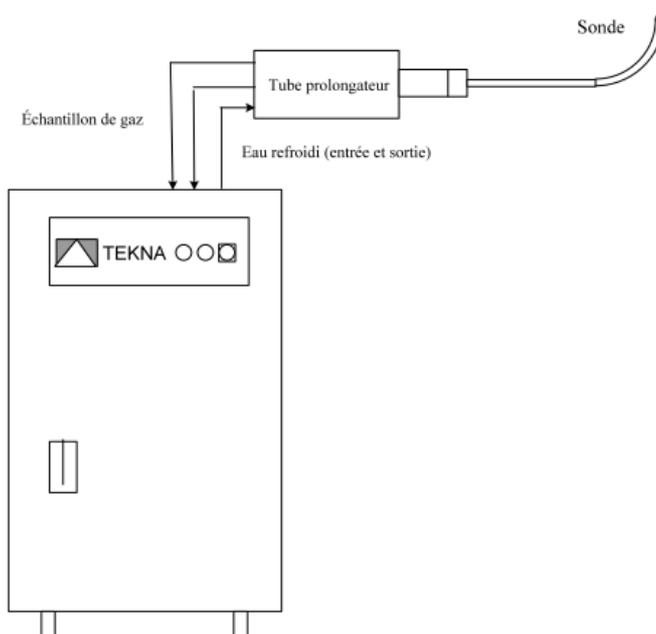


Figure III.1 : Dispositif expérimental de la sonde d'enthalpie

La Figure III.2 présente un schéma agrandi de la tête de la sonde.

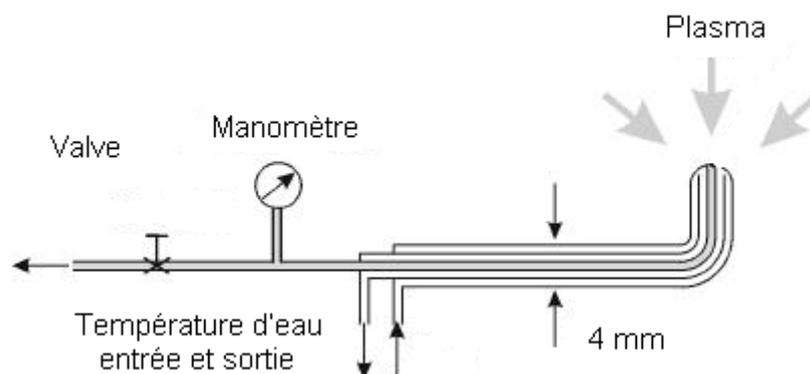


Figure III.2 : Schéma de la tête de la sonde

Ce système comprend quatre composantes principales qui sont :

- la sonde et le tube prolongateur ;
- la console ;
- le spectrographe de masse ;
- la sonde de calibration.

Le spectrographe de masse et la sonde de calibration sont facultatifs dans le système.

La sonde est constituée d'un tube avec paroi mince en acier inoxydable. Ce tube est constitué de la tige de la sonde et d'un insert standard avec des joints toriques, qui s'inscrivent dans le tube prolongateur.

Le tube prolongateur est conçu pour recevoir les sondes enthalpique de Tekna ce qui fournit des connexions pour le circuit de refroidissement et l'arrivée des gaz d'échantillonnage. Le tube prolongateur contient deux capteurs de température et un thermocouple pour mesurer la température de l'eau de refroidissement, entrée et sortie, et la température du gaz échantillon (Figure III.3).

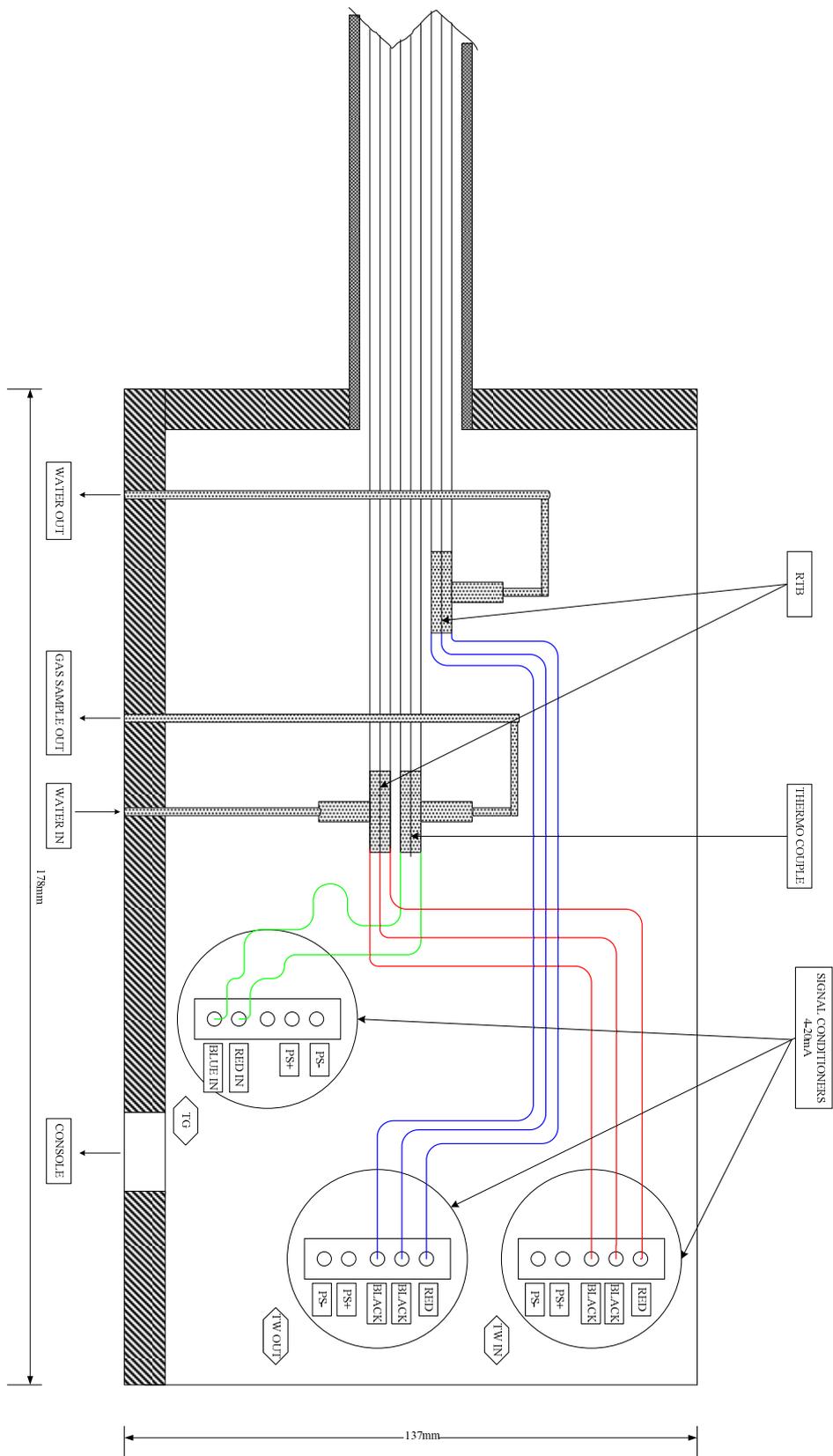


Figure III.3 : Schéma du tube prolongateur



Tableau III. 1 : Type de données expérimentales obtenues par sonde enthalpique.

	$T_{\text{entrée}}$ (°C)	$T_{\text{sortie}}$ (°C)	$m_g$ (m <sup>3</sup> /s)	$m_w$ (m <sup>3</sup> /s)	$P_w$ (Pa)	$P_c$ (Pa)	$P_l$ (Pa)
Valeur	13,01	34,3	295,5	1989	2,28	101,94	103,28

avec  $T_{\text{entrée}}$  et  $T_{\text{sortie}}$  les température de l'eau respectivement à l'entrée et à la sortie de la sonde [K],  $m_g$  le taux d'échantillonnage de débit de gaz à TPN [m<sup>3</sup>/s],  $m_w$  le débit d'eau de refroidissement [m<sup>3</sup>/s],  $P_w$  la pression d'eau de circulation [Pa],  $P_c$  la pression dans l'enceinte de projection [Pa] et  $P_l$  la pression d'échantillonnage en condition "tare" [Pa].

### III. 2.2 Principe de la mesure par sonde enthalpique

Le concept de la mesure de l'enthalpie spécifique utilisé dans le système de la sonde enthalpique consiste en la détermination calorimétrique de l'enthalpie spécifique associée à une quantité de gaz connue prélevée dans l'écoulement au point de mesure [2], Figure III.5.

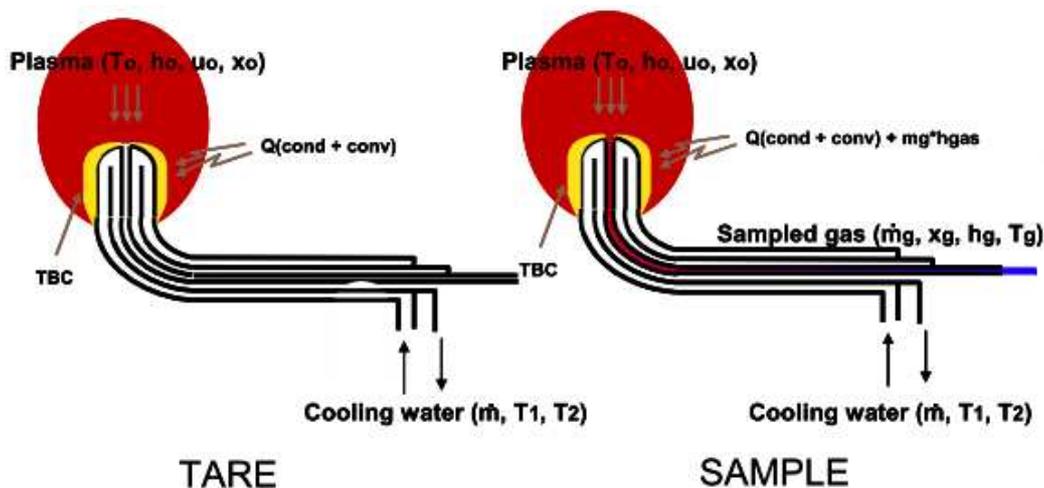


Figure III.5: Principe de mesure par sonde enthalpique

La mesure est basée sur un équilibre énergétique en deux étapes sur l'eau de refroidissement circulant dans la sonde enthalpique. La première étape est une "tare" : mesure de la charge thermique sur la sonde en l'absence de prélèvement de gaz, c'est à dire pour un cas de «non-flux». La seconde étape est une mesure de la charge thermique sous échantillonnage, c'est-à-dire quand une quantité connue de gaz est extraite du plasma. La différence entre les charges thermiques du circuit de

refroidissement de la sonde dans ces deux cas, représente l'énergie associée à l'échantillon de gaz extrait. L'enthalpie spécifique du gaz au point d'échantillonnage peut être calculée selon l'équation suivante:

$$h = \frac{(m_w \rho_w C_{p_w} \Delta T)_{\text{échantillon}} - (m_w \rho_w C_{p_w} \Delta T)_{\text{tare}}}{m_g \rho_g} \quad (\text{eq.III.1})$$

$h$ : Enthalpie spécifique de l'échantillon de gaz [kJ / kg]

$m_w$ : Débit d'eau dans le circuit de refroidissement de la sonde [m<sup>3</sup>/s]

$C_{p_w}$ : Chaleur spécifique de l'eau [4,18 kJ/kg °C 10 <T <70°C]

$\Delta T$ : Elévation de température de la sonde d'eau de refroidissement [° C]

$\rho_w$ : Densité de l'eau [1000 kg/m<sup>3</sup> à 20 ° C]

$m_g$ : taux d'échantillonnage de débit de gaz à TPN [m<sup>3</sup>/s]

$\rho_g$ : Densité des gaz à TPN [kg/m<sup>3</sup>]

TPN est la température et pression normales qui sont entre 0 ° C et 101.3 kPa.

$$\rho_g = 0.04461 \times M \quad (\text{eq.III.2})$$

Pour assurer le calcul correct du débit massique des gaz échantillon et donc de l'enthalpie spécifique, il faut avoir une connaissance préalable de la composition de ce gaz échantillon. La connaissance de la composition du gaz plasma est également nécessaire pour le calcul par la suite de la température du gaz dépendante de la valeur mesurée de l'enthalpie spécifique.

La composition du gaz échantillon peut être mesurée en ligne à l'aide, par exemple, d'un spectromètre de masse. Dans ces conditions, un tableau d'enthalpies spécifiques fonction de la température et de la composition, est compilé, en utilisant les formules suivantes:

$$h_{\text{mix}}(T) \equiv \sum_{i=1}^n X_i h_i(T) \quad (\text{eq.III.3})$$

$$X_i \equiv \sum (Vol_i \cdot M_i) \quad (\text{eq.III.4})$$

Ensuite, la température du gaz peut être obtenue, à partir de la valeur d'enthalpie spécifique mesurée, par le manuel de données du système ENT-PLC.

La quantité de chaleur  $Q$  dépend de la masse d'un jet plasma, de l'élévation de température et de la nature d'un jet plasma. On peut donc écrire, pour sa détermination :

$$Q = m_w \rho_w C_{p_w} \Delta T_{\text{échantillon}} \quad (\text{eq.III.5})$$

La mesure du débit du prélèvement de gaz à température et pression normales,  $Q_g$ , est réalisée avec un débitmètre massique. Cependant, cet instrument ne mesure pas un débit volumique mais un débit massique. Aussi, un facteur de correction du gaz ( $GCF_{\text{mix}}$ ) doit être utilisé de manière à convertir la mesure du débit massique en mesure de débit volumique. Les équations suivantes permettent sa détermination :

$$Q_g = Q_{\text{out}} \cdot GCF_{\text{mix}} \quad (\text{eq.III.6})$$

$$GCF_{\text{mix}} = \frac{1.2996 \cdot S_{\text{mix}}}{RHO_{\text{mix}} \cdot Cp_{\text{mix}}} \quad (\text{eq.III.7})$$

$$RHO_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n (Vol_i \cdot RHO_i) \quad (\text{eq.III.8})$$

$$S_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n (x_i \cdot S_i) \quad (\text{eq.III.9})$$

$$Cp_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n (x_i \cdot Cp_i) \quad (\text{eq.III.10})$$

Le tableau III.2 donne les valeurs de la masse molaire, densité, chaleur spécifique, structure monoatomique ou diatomique pour chacun des gaz couramment utilisés en projection plasma.

Tableau III.2 : Caractéristiques de gaz utilisés en projection plasma

Gaz	Argon	Azote	Oxygène	Hydrogène	Hélium	Air
Masse molaire (M, g/mol)	39,95	28,01	32,00	2,01	4,00	28,85
Densité à 0 °C et 1 atm (RHO, kg/m <sup>3</sup> )	1,782	1,250	1,427	0,0899	0,0179	1,293
Chaleur spécifique (Cp, kJ / °C kg)	0,5205	1,0397	0,9176	14,3051	5,1923	1,0042
Facteur de structure monoatomique ou diatomique du gaz (S)	0,9778	1,0397	0,9176	14,3051	5,1923	1,0042
Facteur de correction du gaz "GCF mix"	1,37	1,00	1,00	1,01	1,45	1,00

Ce système de sonde enthalpique permet aussi la détermination de la vitesse du gaz au point de prélèvement. Celle ci est basée sur l'équation de Bernoulli, qui fait le rapport entre la vitesse de flux du gaz libre locale,  $v_0$  et à la pression dynamique ( $DP_0$ ) sur la densité du gaz,  $\rho_0$ .

$$v_0 = \sqrt{\frac{2DP_0}{\rho_0}} \quad (\text{eq.III.11})$$

Il est nécessaire de connaître préalable la température du gaz,  $T_0$ , et la nature du gaz plasma et sa composition, afin de déterminer la valeur de  $\rho_0$ . Pour les gaz purs, la densité du gaz peut être déterminée par :

$$\rho_0 = \left( \frac{M}{22,414} \right) \left( \frac{273,1}{T_0} \right) \left( \frac{P_c}{101,3} \right) \quad (\text{eq.III.12})$$

où  $M$  est la masse molaire du gaz (kg / mol) et  $T_0$  la température du gaz [K]

Pour les mélanges de gaz, la densité du flux peut être calculée en utilisant des règles de mélange, une fois que la composition du gaz est connue. Ceci peut être calculé par:

$$\rho_{omix} = \sum_{i=1}^n x_i \rho_i(T_0) \quad (\text{eq.III.13})$$

où:

$x_i$  : Fraction massique du composant  $i$ ,

$\rho_i$  : Densité du composant  $i$  à la température ( $T_0$ ) du jet [kg/m<sup>3</sup>]

$n$  : Nombre d'espèces atomiques ou moléculaires

### III. 2.3 Résultats de mesure en projection APS

La première étape de ces mesures a consisté à déterminer les propriétés du jet plasma sous pression atmosphérique. Nous avons choisi de travailler aux trois intensités de courant 500A, 600A et 650 A avec différents débits d'hydrogène variant de 0 à 8 L/min et un débit d'Argon constant de 40 L/min. La distance de mesure est 9 cm par rapport à la sortie de torche. Les valeurs d'enthalpie, de température, de quantité de chaleur ont été déterminées en fonction des conditions opératoires. La Figure III.6 donne une photographie de la sonde en condition de projection APS.

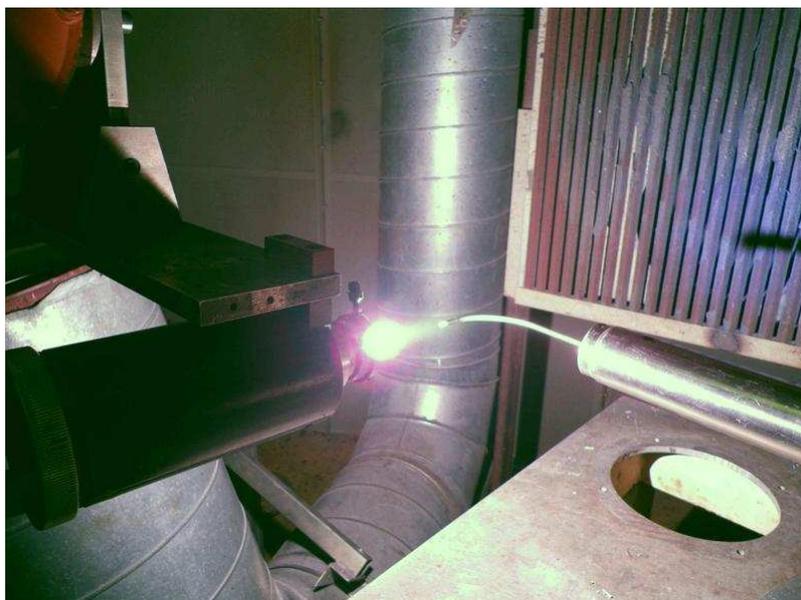


Figure III.6: Photographie de la sonde en condition de projection APS

Les évolutions de l'enthalpie massique sont illustrées sur la Figure III.7 pour les trois intensités et les différents débits d'hydrogène.

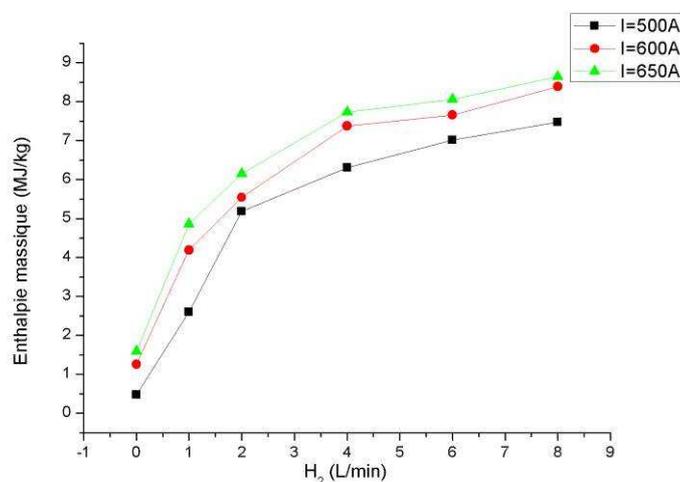


Figure III.7: Evolution de l'enthalpie du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant

On observe d'une part une augmentation progressive de l'enthalpie massique avec l'augmentation du débit d'hydrogène d'un facteur 10 environ (de 0,7 à 9 MJ/kg) et d'autre part que l'enthalpie massique est d'autant plus importante que l'intensité de courant est forte. Cela s'explique par le fait que lorsque le pourcentage d'hydrogène augmente, la tension d'arc augmente, ceci est dû à la diffusion rapide de l'hydrogène

en périphérie de la colonne d'arc et corrélativement à la conductivité thermique qui à son tour augmente les pertes et amène l'arc à se « contracter » et donc à accroître son champ électrique et sa longueur. De ce fait l'énergie dissipée dans le plasma est plus élevée, l'expansion du jet est plus importante et la vitesse de l'écoulement est alors supérieure (Figure III.8) [3]. Par ailleurs, le transfert thermique aux particules est augmenté grâce à la forte conductivité thermique de l'hydrogène [4].

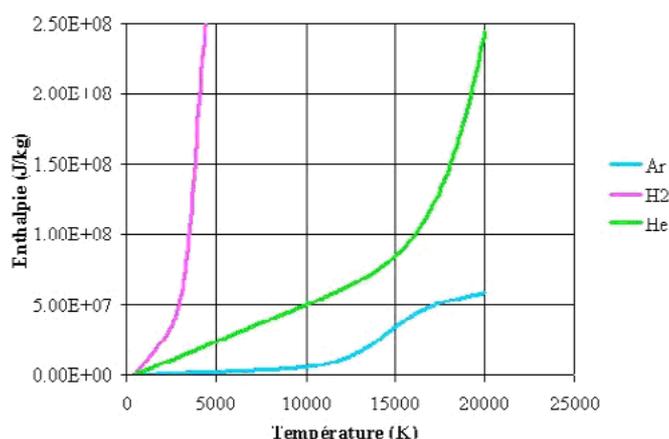


Figure III.8 : Enthalpie massique de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium purs [3]

La Figure III.9 donne l'évolution de la température du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène pour les trois intensités de courant d'arc. L'observation de cette figure montre une augmentation de la température du jet d'environ 1800 à 5400 K avec la variation du débit d'hydrogène de 0 à 8 L/min. Cette évolution reste en accord avec l'évolution de l'enthalpie et les résultats de la littérature [5] (Figure III.10).

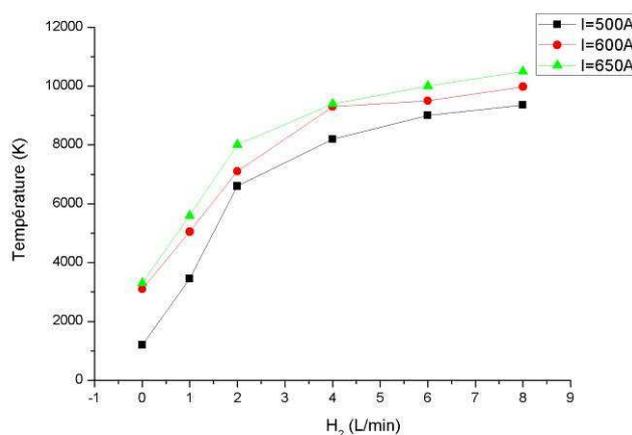


Figure III.9: Evolution de la température du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant

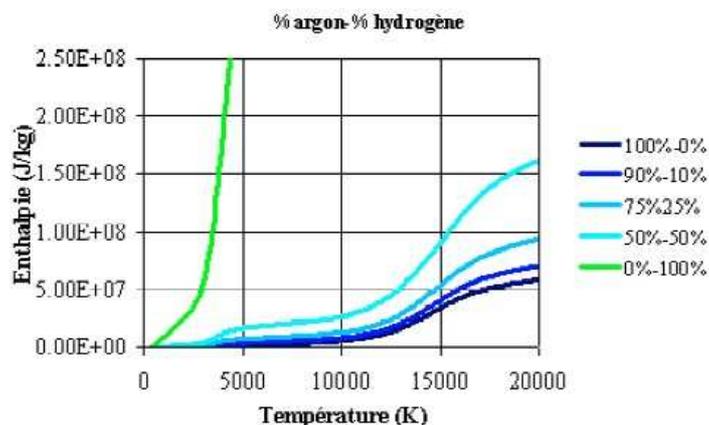


Figure III.10: Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température pour différents pourcentages d'hydrogène dans le mélange plasma

La Figure III.11 présente l'évolution de quantité de chaleur par seconde présente dans le jet plasma en fonction du débit d'hydrogène pour les trois intensités de courant. Comme constaté avec l'évolution des deux autres paramètres enthalpie et température, une tendance à l'augmentation de la quantité de chaleur est visible avec l'augmentation de débit d'hydrogène de 0 à 8 L/min et avec l'intensité de courant de 500 à 650 A. La quantité de chaleur par seconde varie entre 180 J/s pour la valeur minimale à environ 990 J/s pour la valeur maximale lorsque le débit augmente de 0 à 8 L/min. Il semble malgré tout que l'intensité est moins d'influence sur ce paramètre que le débit d'hydrogène (écarts moins importants entre les valeurs extrêmes).

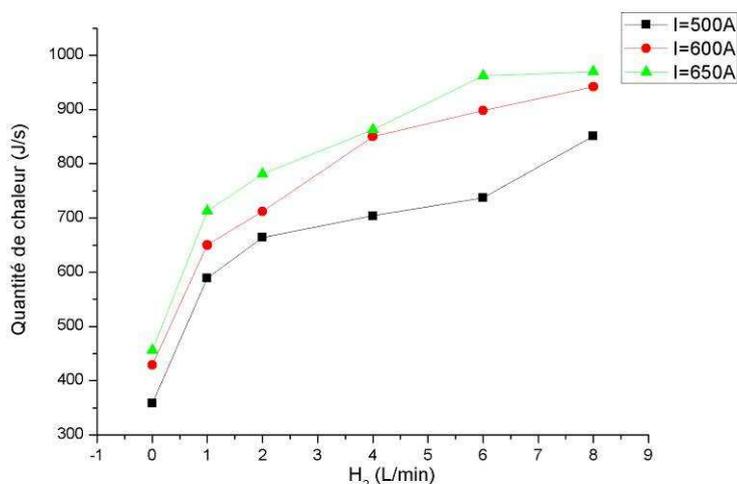


Figure III.11 : Evolution de la chaleur du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant

### III.3 Modification du système ENT-PLC pour une mesure sous basse pression

#### III.3.1 Nouvelle configuration de la sonde enthalpique

Afin de caractériser le jet plasma sous basse pression, le système de sonde atmosphérique enthalpique décrit au paragraphe III.2 a dû être modifié pour convenir à la réduction de la densité du gaz et à l'augmentation de la dimension du jet.

Une nouvelle sonde a donc été développée afin d'augmenter le prélèvement du gaz débité dans la sonde et permettre d'obtenir des mesures. La pointe de la sonde et les tuyaux de pompage ont été agrandis. Le prélèvement de gaz est obtenu en augmentant le diamètre intérieur de 0,66 mm à 4 mm (avant modification), comme schématisé sur la Figure III.12.

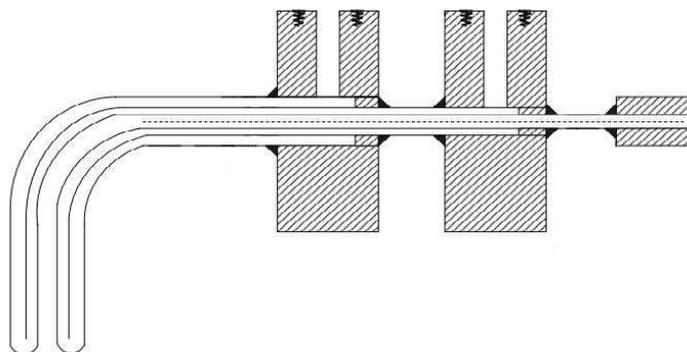


Figure III.12 : Schéma de la sonde modifiée

Nous avons connecté la nouvelle sonde directement avec son circuit de refroidissement et avec les gaz d'échantillonnages. Les deux capteurs de température et le débitmètre massique mesurent ainsi la température de l'eau de refroidissement, entrée et sortie, et la température du gaz échantillon.

#### III.3.2 Précision des mesures avec la nouvelle sonde

Le facteur de sensibilité des mesures faites par sonde enthalpique, noté  $\sigma$  et défini par G. S. M. Rahmane [6], représente la contribution du gaz échantillon sur la charge thermique totale en circuit d'eau refroidi. Ce facteur est défini par la relation suivante:

$$\sigma = \frac{\Delta Q_{\text{échantillon}} - \Delta Q_{\text{tare}}}{\Delta Q_{\text{sample}}} \quad (\text{eq.III.14})$$

où  $\Delta Q_{\text{échantillon}}$  et  $\Delta Q_{\text{tare}}$  sont respectivement la quantité de chaleur avec prélèvement et en l'absence de prélèvement.

Ce facteur doit être supérieur à 5% pour que la précision des mesures soit acceptable. En d'autres termes, l'augmentation de l'apport en chaleur de l'échantillon de gaz doit être suffisante en comparaison de la chaleur totale de la sonde. Deux manières d'augmenter ce facteur de sensibilité peuvent être envisagées :

1 - Augmenter le débit du gaz échantillon ( $m_g$ ). Toutefois, cette augmentation est limitée par la condition de prélèvement isocinétique, qui correspond en fait à un état où la vitesse du gaz échantillon est égale à la vitesse du jet. Par ailleurs, l'échantillonnage du gaz ne peut être augmenté indéfiniment, surtout à très faibles pressions, parce que le débit de gaz est aussi limité par la conductance de la sonde d'enthalpie. Par conséquent, un compromis doit être trouvé entre le prélèvement du gaz relié à son débit massique et la condition de débit isocinétique.

2 - Réduire la contribution de la charge thermique sur la sonde en mode « tare ». Ceci peut être obtenu par l'ajout d'un revêtement barrière thermique (TBC) sur la pointe de la sonde. Un revêtement céramique (Ni/Al,  $ZrO_2 + Y_2O_3$ ) fournit une meilleure protection thermique pour la sonde [7,8], ce qui permet des mesures dans la région où la charge en chaleur est très élevée, comme dans les zones de compression ou dans les zones proches de la sortie de la torche.

### III.3.3 Fabrication de la nouvelle sonde

Des revêtements de type Ni-Al (5% en masse) remplissant la fonction principale de sous couche de complaisance et des revêtements de type  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (8% en masse) ont été élaborés successivement par projection thermique pour protéger la pointe de la sonde et réduire sa charge thermique. Ces revêtements présentent des épaisseurs respectives d'environ 200 et 100  $\mu m$  sur le substrat cylindrique en acier 316L de diamètre égal à 8 mm.

Les références des poudres projetées sont AMPERIT 281.2 pour la poudre Ni-Al (5% en masse) et AMDRY 6641 pour la poudre  $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ . Des photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) illustrent les poudres utilisées pour l'élaboration des barrières thermiques (Figure III.13).

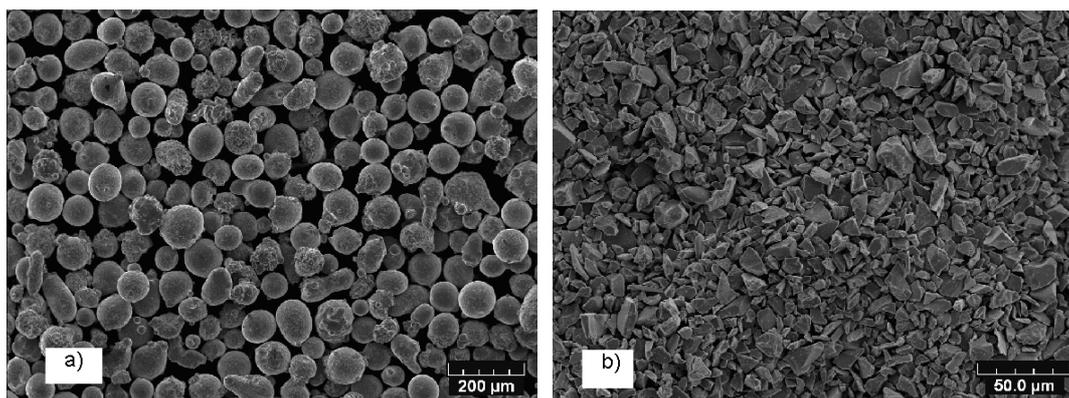


Figure III.13: Images MEB des deux poudres utilisées pour fabriquer le revêtement barrière thermique en pointe de la sonde enthalpique

a) Poudre Ni-5%Al      b) Poudre  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$

Ces deux poudres ont été analysées à l'aide du granulomètre laser Mastersize de chez Malvern. Les distributions granulométriques sont données sur la Figure III.14. Le diamètre moyen de la poudre AMPERIT 281,2 est de 78,79 µm, celui de la poudre ANDRY 6641 plus fine est de 10,39 µm.

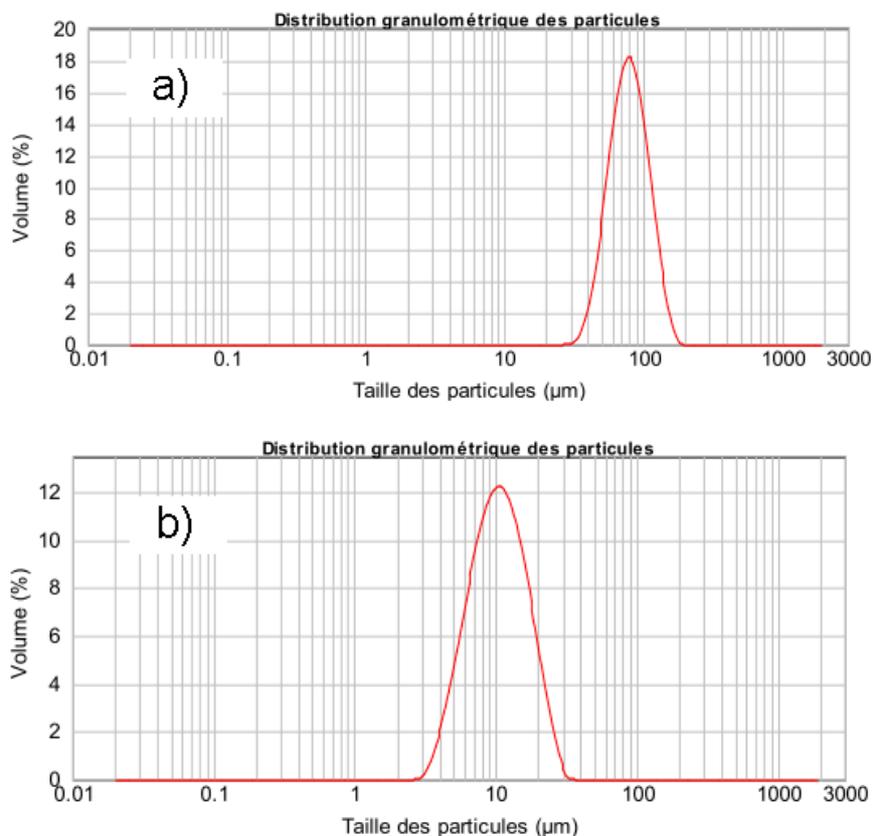


Figure III.14 : Distributions granulométriques des particules de poudre

a) AMPERIT 281,2 Ni-5%Al en haut b) ANDRY 6641 Poudre  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  en bas

La tête de la sonde, en acier, a été préalablement dégraissée et sablée au corindon blanc pour augmenter l'ancrage mécanique avec l'alliage de nickel. Cette procédure permet l'obtention d'une surface à revêtir offrant une rugosité moyenne ( $R_a$ ) de l'ordre de  $4 \mu\text{m}$  et une rugosité maximale de l'ordre de  $45 \mu\text{m}$ .

Le dépôt de zircone yttria est ensuite projeté directement sur le pré-dépôt d'alliage de nickel dont la rugosité permet une adhérence suffisante entre eux. Les paramètres de projection sélectionnés pour les deux dépôts correspondent à ceux donnés par les standards industriels [9]. Ils sont répertoriés dans le Tableau III.3. Pour ces deux réalisations, la projection a été effectuée par torche Sultzer-Metco F4 à la pression atmosphérique.

Tableau III.3: Paramètres de projection utilisés pour la projection des poudres AMPERIT 281,2 et ANDRY 6641

Poudre	Débit de gaz (L/min)		Courant(A)	Rotation du plateau de distribution de poudre (tour/min)	Débit de gaz porteur (L/min)
	Ar	H <sub>2</sub>			
AMPERIT 281,2 Ni/Al (5 % en masse)	60	9	600	15	1,8
ANDRY 6641 ZrO <sub>2</sub> -8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8 % en masse)	35	10	600	15	3,4

La photo de la sonde modifiée comportant le revêtement TBC Ni/Al et ZrO<sub>2</sub>+ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donnée Figure III.15.



Figure III.15: a) Sonde enthalpique sans revêtement et b) Tête de la sonde avec un revêtement de Ni/Al et ZrO<sub>2</sub>+ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### III.3.4 Test de la nouvelle sonde enthalpique

Afin de vérifier la stabilité et la fiabilité de la sonde modifiée, les premiers tests ont été effectués sous pression atmosphérique, en projection APS. Et, de manière à mettre en évidence l'effet de pression sur les résultats obtenus par sonde enthalpique, les paramètres opératoires ont été fixés très proches de ceux retenus pour les projections VLPPS. Le Tableau III.4 synthétise ces données.

Tableau III.4 : Paramètres de projection APS

Intensité de courant	500, 600, 650 A
Pression	1 Bar
Débit Ar	40 L/min
Débit H <sub>2</sub>	0, 1, 2, 4, 6, 8 L/min
Distance de mesure	9 cm

La Figure III.16 donne une photographie de la sonde en condition de projection APS avec la nouvelle sonde.



Figure III.16 : Photographie de la sonde en condition de projection APS avec la nouvelle sonde

### III.3.5 Résultats de mesure en projection APS

Des mesures ont été effectuées par sonde à la distance de 9 cm par rapport à la sortie de torche et ont permis de déduire de valeurs d'enthalpie, de température, de quantité de chaleur et de vitesse de jet plasma. Ces grandeurs ont été analysées en fonction des

débits d'hydrogène variant de 0 à 8 L/min, pour les trois intensités de courant 500 A, 600 A et 650 A respectivement.

### III.3.5.1 Mesure d'enthalpie d'un jet plasma

Les évolutions de l'enthalpie sont données Figure III.17. Les évolutions sont comparables à celles obtenues précédemment avec la sonde non modifiée.

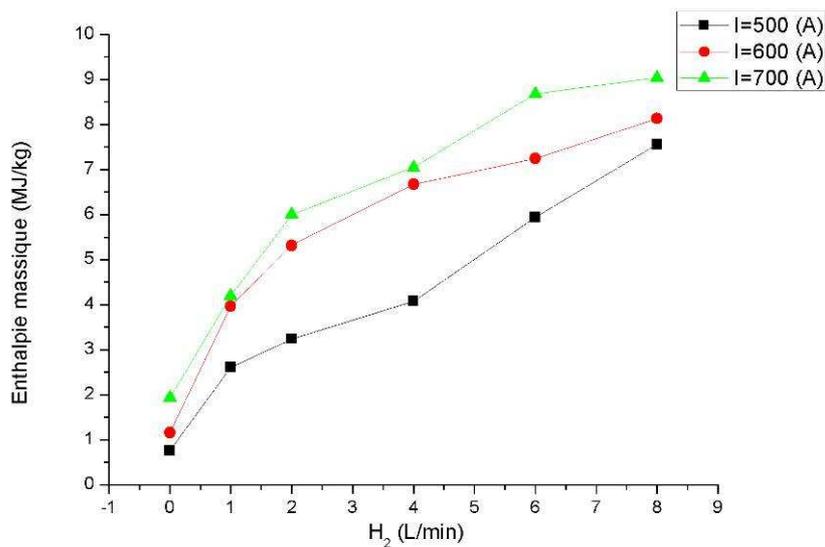


Figure III.17 : Evolution de l'enthalpie massique du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant

On constate dans un premier temps qu'il existe une augmentation régulière de l'enthalpie massique du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et ce, quelle que soit la valeur de l'intensité de courant. L'enthalpie augmente d'environ 0,5 MJ/kg jusqu'à plus de 7 MJ/kg lorsque le débit d'hydrogène passe de 0 à 8 L/min. Concernant l'effet de l'intensité de courant maintenant, on s'aperçoit que les valeurs d'enthalpie semblent moins sensibles à ce changement de paramètre. En effet, une légère augmentation d'enthalpie est à noter avec au maximum un écart de 1,5 MJ/kg entre les enthalpies obtenues avec les intensités 500 et 600A. Au vu de ces évolutions, il semble malgré tout que le paramètre intensité de courant n'est pas un impact très significatif sur l'enthalpie massique du jet plasma.

### III.3.5.2 Mesure de la température du jet plasma

La Figure III.18 donne l'évolution de la température du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène pour les trois intensités de courant.

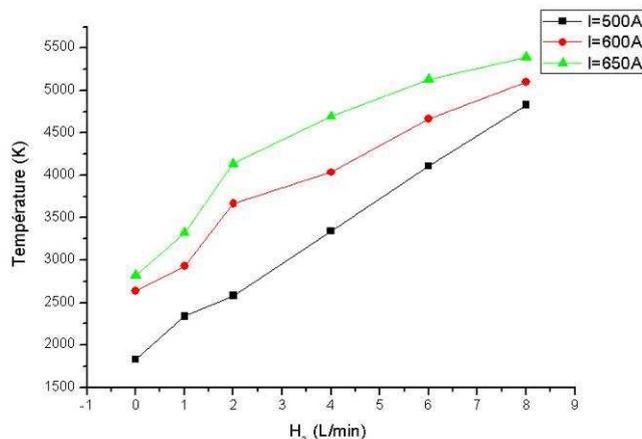


Figure III.18: Evolution de la température du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant

L'observation de cette figure montre une augmentation de la température du jet d'environ 1200 à 5300 K avec la variation du débit d'hydrogène de 0 à 8 L/min. Cette évolution reste en accord avec l'évolution de l'enthalpie massique et avec les résultats précédemment obtenus.

L. Pershin [10] a modélisé l'évolution de l'enthalpie massique d'un plasma composé de 8% H<sub>2</sub>-Ar sous un courant de 625 A dont la puissance de torche est 30,6 kW. La Figure III.19 donne la relation entre l'enthalpie massique et la température du plasma. Lorsque la température est inférieure à 8000 K, l'enthalpie massique est inférieure à 10 MJ/kg, ce qui reste en accord avec les valeurs mesurées.

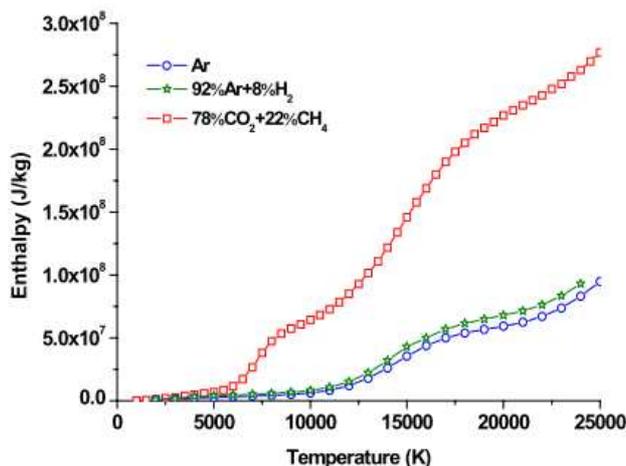


Figure III.19 : Relation entre enthalpie massique et température : résultats issus de modélisation pour trois plasmas Ar, Ar+ H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> en projection APS

### III.3.5.3 Mesure de la quantité de chaleur

La Figure III.20 présente l'évolution de la quantité de chaleur par seconde présente dans le jet plasma en fonction du débit d'hydrogène pour les trois intensités de courant.

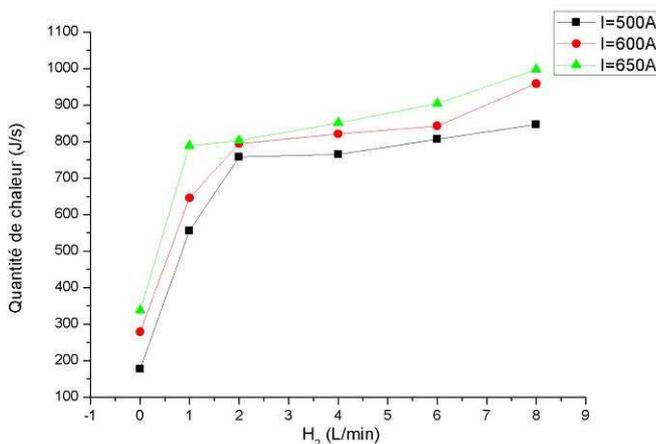


Figure III.20 : Evolution de la quantité de chaleur du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant

On remarque, comme pour les deux autres paramètres enthalpie massique et température, une plus forte dépendance de la quantité de chaleur par seconde avec l'augmentation de débit d'hydrogène de 0 à 8 L/min qu'avec l'intensité de courant de 500 à 650 A. Les quantités de chaleur par seconde varient entre 350 J/s pour la valeur

minimale à environ 1000 J/s pour la valeur maximale lorsque le débit augmente de 0 à 8 L/min.

En conclusion, le diagnostic avec la sonde modifiée est fiable, les résultats sont proches de ceux obtenus lors des détections antérieures, Tableau III.5.

Tableau III.5 : Les pourcentages d'écarts entre les deux résultats

Distance= 9 cm		Sonde initiale	Sonde modifiée	Pourcentages d'écarts
I=500A, Ar/H <sub>2</sub> 40/8 L/min	H (Mj/kg)	5,08	6,31	19,4 %
	T (K)	3341	3100	7 %
	Q (J/s)	765	704	7,9 %
I=600A, Ar/H <sub>2</sub> 40/8 L/min	H (Mj/kg)	6,67	7,38	9,6 %
	T (K)	4035	4250	5 %
	Q (J/s)	821	850	3,4 %
I=650A, Ar/H <sub>2</sub> 40/8 L/min	H (Mj/kg)	7.05	7.73	8,7 %
	T (K)	4694	4500	4,1 %
	Q (J/s)	852	863	1,3 %

### III.3.5.4 Mesure de la vitesse d'un jet plasma

L'évolution des vitesses en fonction du débit d'hydrogène et pour les trois intensités est finalement présentée sur la Figure III.21.

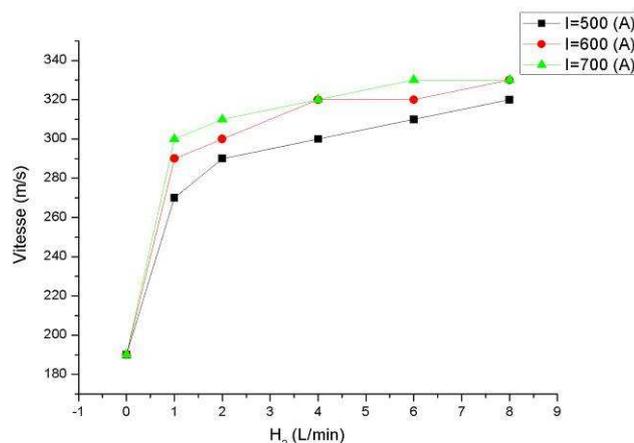


Figure III.21 : Evolution de la vitesse du jet plasma en fonction du débit d'hydrogène et de l'intensité de courant

Cette vitesse, très faible 190 m/s et identique pour les différentes intensités et un débit d'hydrogène nul, augmente largement lorsque le débit d'hydrogène dépasse 1 L/min. En effet, à partir de cette valeur de débit, les vitesses montrent une augmentation de plus de 100 m/s et croissent continument avec l'augmentation du débit d'hydrogène pour atteindre une valeur maximale de 330 m/s. On remarque par ailleurs, que l'augmentation de l'intensité de courant provoque une augmentation de cette vitesse de l'ordre de 10%.

La Figure III.22 donne les vitesses d'un jet plasma composé de 9% $H_2$ -Ar correspondant à une puissance de torche de 30 kW, résultats obtenues par T. Zhang etc. [11]. Les vitesses s'échelonnent entre 140-340 m/s ce qui est dans la fourchette de nos résultats.

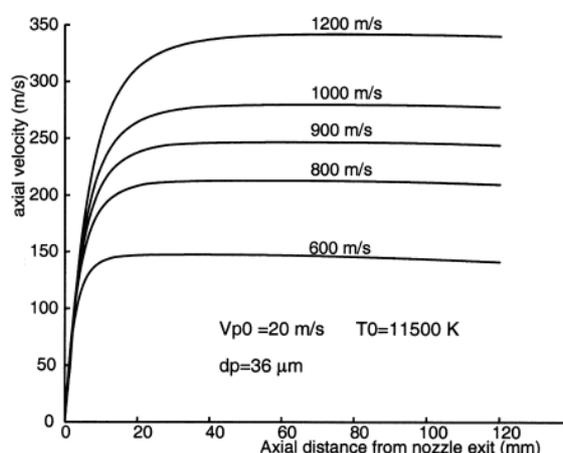


Figure III.22 : Vitesse axiale du plasma obtenue par simulation en fonction de la distance par rapport à la sortie de torche

### III.4 Résultats de mesure par sonde enthalpique sur le procédé VLPPS

Concernant les mesures réalisées en projection sous très faible pression, différentes conditions expérimentales ont été testées par modification des paramètres intensité de courant, débit d'hydrogène et distance de mesure. Ces paramètres sont regroupés dans le Tableau III.6.

Tableau III. 6 : Paramètres de projection utilisés en projection VLPPS

Intensité de courant	500, 600, 650 A
Pression	1 mbar
Débit Ar	40 L/min
Débit H <sub>2</sub>	0, 1, 2, 4, 6, 8 L/min
Distance de mesure	40, 50, 65 cm

La Figure III.23 donne un schéma du système VLPPS équipé du dispositif de diagnostic optique et de sonde enthalpique.

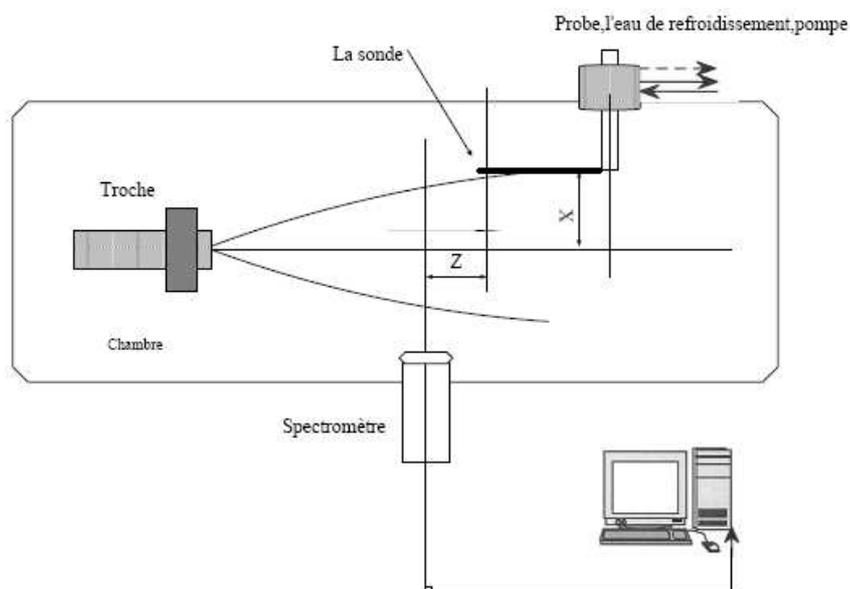


Figure III.23 : Procédé VLPPS équipé de la sonde enthalpique

En illustration de ces expériences, une photographie de la sonde insérée dans un jet plasma très basse pression est donnée sur la Figure III.24.

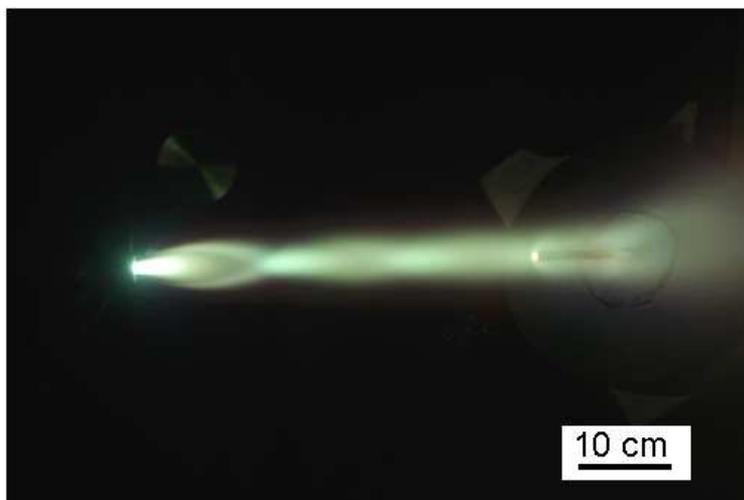


Figure III.24 : Photographie de la sonde enthalpique placée dans un plasma Ar-H<sub>2</sub> à une pression de 1mbar

Les graphes présentés par la suite correspondent aux évolutions d'enthalpie, température, chaleur et vitesse de jet généré sous la pression de 1 mbar en fonction des trois variations successives des paramètres intensité de courant, débit d'hydrogène et distance de mesure. Enfin et afin de mettre en évidence l'effet de chaque paramètre opératoire sur les propriétés du jet, le choix a été fait de représenter aussi l'évolution des caractéristiques du jet en fonction de la distance de mesure pour l'intensité de 600 A (intensité de courant de valeur intermédiaire) et trois débits d'hydrogène 0, 4 et 8 L/min.

Il est à signaler pour ces mesures que plusieurs études antérieures ont montré que la température maximum d'un jet plasma de 10000 K sur l'axe peut tomber à quelques milliers K sur le bord du jet sous faible pression et que le temps de chauffage et l'impact d'un jet sur la sonde peuvent affecter la précision de la mesure [12-15].

#### **III.4.1 Mesure d'enthalpie d'un jet plasma**

La Figure III.25 montre les résultats d'enthalpie massiques obtenus à la distance de 40 cm (a) 50 cm (b) et 65 cm (c) en fonction du débit d'hydrogène pour les trois intensités de courant.

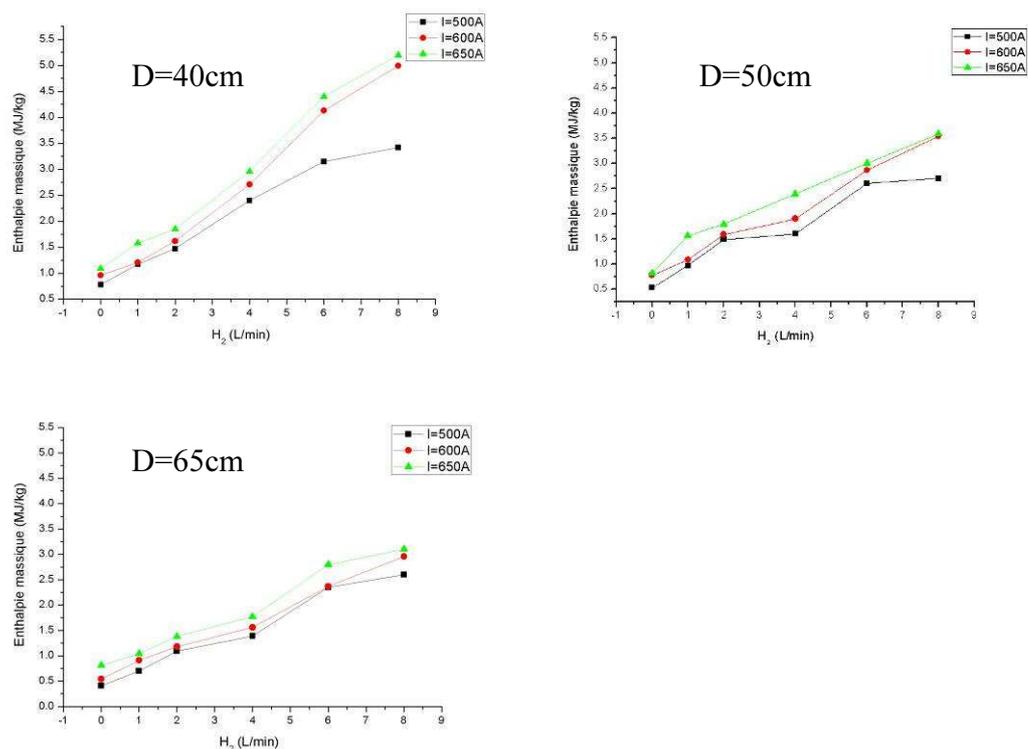


Figure III.25 : Evolution d'enthalpie en distances différentes avec débit d'hydrogène

Quelle que soit l'intensité de courant, la valeur maximale mesurée de l'enthalpie massique est relativement élevée pour le débit d'hydrogène maximal de 8 L/min (5,2 MJ/kg, I=650 A ; 4,9MJ/kg, I=600 A ; 3,0 MJ/kg, I=500 A). Lorsque le débit d'hydrogène diminue, l'enthalpie massique du jet diminue aussi jusqu'à une valeur inférieure à 1 MJ/kg quelles que soient, cette fois ci, l'intensité de courant ou la distance du point de mesure. Sur la courbe, on peut remarquer en particulier que les enthalpies massiques mesurées pour les distances de 40 cm et 50 cm et les courants de 600 A et 650 A, sont très proches l'une de l'autre. En revanche, on peut constater un écart plus important (environ 23,3%) entre les valeurs d'enthalpie pour l'intensité la plus faible. Lorsque les distances de mesure sont 50 et 65 cm, les valeurs d'enthalpie massique sont très proches l'une de l'autre (Figure b et c).

On constate à nouveau une augmentation constante de l'enthalpie massique avec le débit d'hydrogène, quelles que soient l'intensité de courant et la distance de mesure.

La Figure III.26 présente l'enthalpie massique en fonction de la distance pour I = 600 A et H<sub>2</sub> = 0, 4 et 8 L/min. Pour le débit d'hydrogène le plus faible, la diminution d'enthalpie reste faible. On remarque que la variation d'enthalpie en fonction de la distance de mesure est d'autant plus forte que le débit d'hydrogène est important.

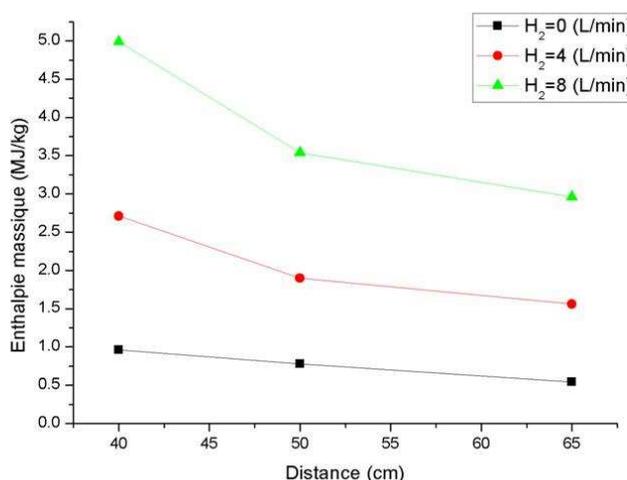
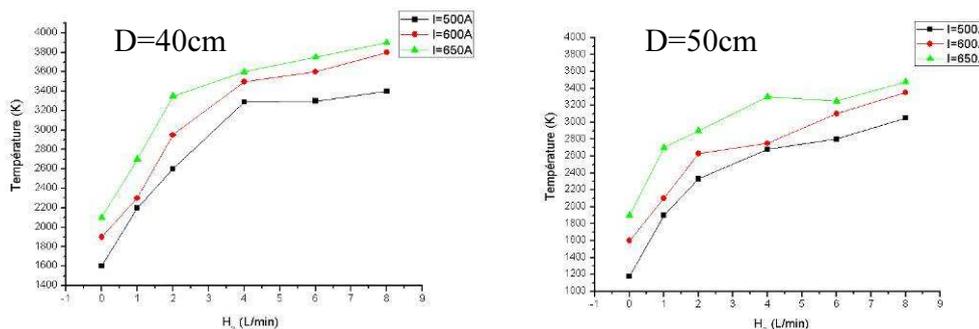


Figure III.26 : Evolution d'enthalpie en fonction de la distance du point de mesure

### III.4.2 Mesure de la température d'un jet plasma

Les Figures III.27 présentent l'évolution des températures d'un jet plasma en fonction des différents paramètres intensité de courant, distance de mesure et débit d'hydrogène. La température maximale mesurée est 3900 K obtenue à la distance la plus faible de 40 cm et pour une intensité et un débit d'hydrogène les plus importants. Comme observé pour l'évolution de l'enthalpie massique, il apparaît que les températures du jet soient très proches pour les deux distances de mesure les plus éloignées de 50 cm et 65 cm, qui s'échelonnent entre 1000 et 3000 K. La variation des propriétés du jet plasma à ces distances n'apparaît plus de façon visible.



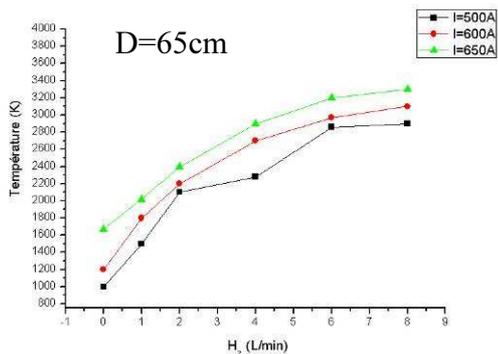


Figure III. 27: Evolution de température en distances différentes avec débit d'hydrogène

En reliant les deux paramètres précédents, on a pu tracer l'évolution de l'enthalpie massique en fonction de la température du jet, Figure III.28.

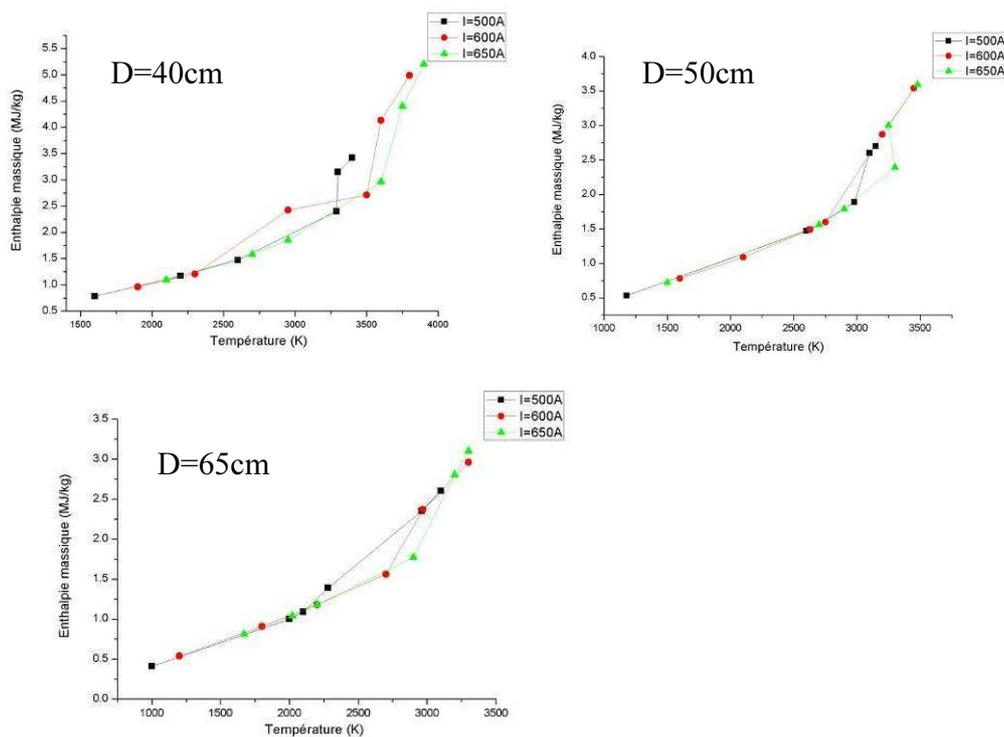


Figure III. 28: Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température du jet à différentes distances a) 40cm, b) 50cm, c) 65cm

Sur ces courbes, on peut constater que les points qui correspondent à des intensités différentes s'alignent assez bien sur deux droites dont la pente de chacune dépend de la température. Après calcul par régression linéaire, on peut déterminer l'équation de

chacune de ces droites en fonction de la distance de mesure et la température à associer à la rupture des pentes. Les résultats donnent :

- Pour la distance de 40 cm :
  - ①  $h(T) = 0,0007 T - 0,4050$
  - ②  $h(T) = 0,0031 T - 7,6489$
  - $T_1 = 3018 \text{ K}$  et  $h(T_1) = 1,71 \text{ MJ/kg}$
- Pour la distance de 50 cm :
  - ①  $h(T) = 0,0007 T - 0,3784$
  - ②  $h(T) = 0,0025 T - 5,3180$
  - $T_2 = 2744 \text{ K}$  et  $h(T_2) = 1,54 \text{ MJ/kg}$
- Pour la distance de 65 cm :
  - ①  $h(T) = 0,0009 T - 0,7044$
  - ②  $h(T) = 0,0022 T - 4,1127$
  - $T_3 = 2621 \text{ K}$  et  $h(T_3) = 1,65 \text{ MJ/kg}$

Par comparaison des expressions des droites définies pour chaque distance de mesure, on constate que les pentes sont quasiment les mêmes de coefficient 0,0007 et 0,0009 pour une température inférieure à la température de rupture de pente. Passé cette température, le coefficient des nouvelles droites diminue de 0,0031 à 0,0022 avec l'augmentation de la distance de mesure. Finalement, la rupture des pentes apparaît lorsque le débit d'hydrogène atteint à 4 L/min et que la puissance de la torche est environ 30 kW.

#### III.4.3 Mesure de quantité de chaleur

La Figure III.29 montre les résultats de la quantité de chaleur mesurée pour différentes intensités de courant, débits d'hydrogène et distances de mesure. La valeur maximale de la quantité de chaleur d'environ 650 W est obtenue pour les paramètres opératoires les plus forts et la distance de mesure la plus proche de la sortie de torche. Cette quantité de chaleur chute de plus de 50 % jusqu'à atteindre des valeurs les plus faibles de 300 W environ pour l'intensité et le débit d'hydrogène les plus faibles et la distance de mesure la plus importante. Il apparaît à nouveau que pour les mesures réalisées à 50 et 65 cm, l'évolution de la quantité de chaleur soit similaire

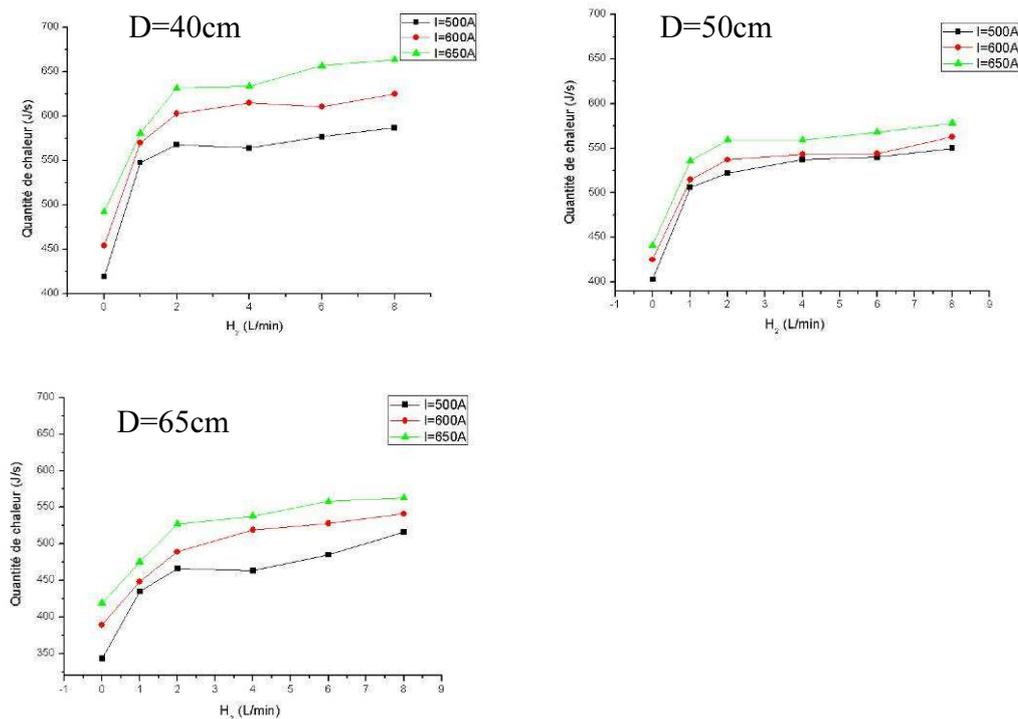


Figure III. 29: Evolution de la quantité de chaleur en fonction du débit d'hydrogène pour différentes intensités et distances de mesure

### III.5 Conclusion

L'adaptation de la sonde enthalpique pour effectuer des mesures sous très faible pression a été réalisée et a consisté d'une part à augmenter le diamètre du tube de prélèvement et d'autre part à réaliser un revêtement Ni/Al et  $ZrO_2 + Y_2O_3$  sur la tête de la sonde. Cette sonde modifiée a été testée dans un premier temps sous pression atmosphérique puis sous très faible pression dans un deuxième temps. Les résultats obtenus ont montré que la sonde fonctionnait sous ces conditions de très faible pression.

En projection APS, l'enthalpie massique augmente d'environ 0,5 MJ/kg jusqu'à plus de 7 MJ/kg lorsque le débit d'hydrogène passe de 0 à 8 L/min et la température maximum atteint 5000 K. Dans le cas de la projection VLPPS, les valeurs maximales de l'enthalpie massique et de la température sont respectivement 5,2 MJ/kg et 3900 K pour la distance de mesure la plus faible de 40 cm. Lorsque la distance de mesure augmente (50 cm ou 65 cm), une réduction de l'enthalpie massique et de la température apparaît pour les deux comparés aux résultats obtenus à la distance de 40

cm. Par contre, les écarts mesurés entre distances de 50 et 65 cm ne sont pas significatifs.

De manière à synthétiser les différents résultats obtenus sur les propriétés du jet et de permettre de comparer les valeurs entre projection APS et VLPPS, le tableau ci-dessous donnent les valeurs moyennes des grandeurs Enthalpie, Température, Quantité de chaleur mesurées pour des paramètres opératoires identiques.

Tableau III.7: Comparaison de résultats sur les propriétés du jet pour les pressions de 1 bar (APS) et de 1 mbar (VLPPS)

	Projection APS	Projection VLPPS
Pression (bar)	1	$10^{-3}$
Distance (cm)	9	40
Intensité de courant	600	600
Débit Ar (L/min)	40	40
Débit H <sub>2</sub> (L/min)	4	4
Enthalpie (MJ/kg)	7,38	3,0
Température (K)	4300	3200
Quantité de chaleur (J/s,W)	850	625

Il apparaît de façon claire une large diminution des caractéristiques du jet plasma par réduction de la pression : l'enthalpie massique diminue de moitié, la température chute de 1000 K. En revanche, l'effet de la pression sur la variation de la quantité de chaleur n'est pas aussi significatif.

Le chapitre suivant va s'intéresser aux caractéristiques des dépôts projetés sous très faible pression.

### III.6 Références bibliographiques:

- [1]- Tekna Plasma Systems Inc., 3535 Boul. Industriel, Sherbrooke, Quebec, Canada.
- [2]- H.-D. Steffens and T. Duda, Enthalpy Measurements of Direct Current Plasma Jets Used for ZrO<sub>2</sub>& Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermal Barrier Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.9 2000, 235-240
- [3]- J.F.Coudert, M.P.Planche, and P.fauchais, Velocity Measurement of the Plasma Jets Based on Arc Roots Fluctuations, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol.15, 1996, pp.47-70
- [4]- Thèse de M.P. Planche, Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma, Application à la Dynamique d'Arc et aux Mesures de Vitesse d'écoulement, Université de Limoges, 1995
- [5]- Thèse de Gwénaëlle Renouard-Vallet, Elaboration par Projection Plasma d'électrolytes de Zircone Yttriée Denses et de Faible Epaisseur pour SOFC, Université de Shervrooke, 2004
- [6]- G. S. M. Rahmane and M. I. Boulos, Analysis of the enthalpy probe technique for thermal plasma diagnostics, *Rev. Sci. Instrum.*, vol.66, 1995, pp. 3424-3431
- [7]- Guy Antou, Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes, THÈSE de École Doctorale, 2004
- [8]- M.GINDRAT, Characterization of Supersonic Low Pressure Plasama Jets, Thèse d'École Doctorale, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004
- [9]- Thèse de Chao ZHANG, Etude des la péremption de gaz et de la conductivité ionique des revêtements de zircone stabilité à l'yttrium réalisés par projection plasma pour piles à combustible à oxyde solide, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2008
- [10]- L. Pershin, L. Chen, and J. Mostaghimi, Comparison of Molecular and Argon Gases for Plasma Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.17, pp. 608-611
- [11]- T. Zhang, D.T. Gawne, B. Liu, Computer modelling of the influence of process parameters on the heating and acceleration of particles during plasma spraying. *Surface and Coatings Technology* .2000, 233-243
- [12]- A. Blais, B. Jodoin, Ottawa, J.-L Dorier, M. Gindrat, C. Hollenstein, Lausanne, and Barbezat G., Wohlen, Supersonic Plasma Jet Modelling at Low Pressure Using Recent Advances of the Enthalpy Probe Measurement Technique, *Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Applications (ASM International)*, p758-763
- [13]- M.Gindrat, J-L. Dorier, C. Hollenstein, M. Loch, A. Refke, A. Salito, and G. Barbezat, "Effect of specific operating conditions on the properties of LPPS plasma jets expanding at low presure," in *Proceedings of ITSC 2002, (Essen, Germany)*, pp. 459-464, International Thermal Spray Conference, 2002
- [14]- A. H. Shapiro, the Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow, John Wiley and Sons, 1953
- [15]- B.Jodoin, M. Gindrat, J.-L Dorier, C. Hollenstein, M. Loch, and G. Barbezat, Modelling and diagnostics of a supersonic DC plasma jet expanding at low pressure," in *Proceedings of ITSC 2002, (Essen, Germany)*, International Thermal Spray Conference, 2002



**Chapitre IV Dépôts obtenus par projection sous très faible  
pression**

## IV.1 Introduction

*Les deux chapitres précédents ont été dédiés au diagnostic d'un plasma sous très basse pression. Deux techniques ont été utilisées, la spectroscopie d'émission et la sonde enthalpique. Après adaptation des systèmes de mesure au cas de la projection très basse pression, des résultats ont été obtenus et les propriétés du jet ont été analysées en termes d'intensités des raies, de température et densité électroniques, d'enthalpie, de quantité de chaleur et de vitesse. Le chapitre qui suit s'intéresse à la réalisation de dépôts construits sous très faible pression. Une caractérisation des propriétés microstructurales des dépôts a donc été menée pour laquelle le lien avec les propriétés du jet obtenues par diagnostic a été recherché. Il est à noter qu'au travers des résultats obtenus, en particulier sur les microstructures de dépôts réalisés sous basse pression de 1-10 mbar (travaux de SALHI [1] et de SOKOLOV [2]), il apparaît que les changements de microstructure surviennent en fonction des conditions opératoires. Ainsi, lorsque la pression d'enceinte diminue jusqu'à atteindre 1 mbar, la température et l'enthalpie du flux sont plus basses encore (chapitre III) et les dépôts présentent alors une microstructure caractéristique comme illustré dans la suite dans ce chapitre.*

*Afin de situer la qualité de ces dépôts par rapport à celle obtenue par procédé PVD, un petit aparté est donné sur la mise en œuvre de cette technique et sur les processus mis en jeu pour l'obtention des dépôts.*

### Dépôt par évaporation : Technique PVD

Le dépôt physique par phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition) couvre une large plage de procédés de recouvrement sous vide pour lesquels un matériau est retiré physiquement d'une zone source par évaporation ou par sputtering. Il est ensuite transporté à travers un vide partiel ou total grâce à l'énergie acquise par les particules vaporisées, Figure IV.1. Le matériau est ensuite condensé sous forme de film sur un substrat. Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser, faisceau d'électrons ou arc électrique.

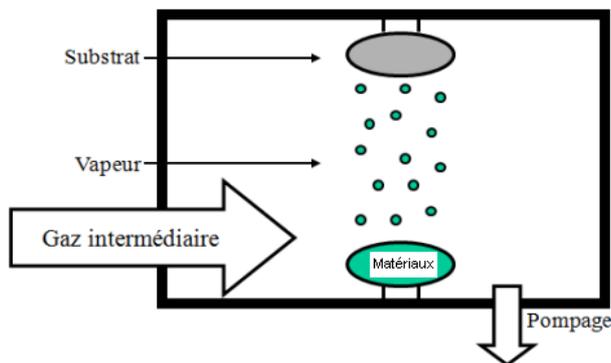


Figure IV.1: Principe de la technique PVD (Dépôt Physique par Phase Vapeur) [3]

Ces dépôts PVD de quelques microns d'épaisseur présentent une structure colonnaire identique à celle donnée en Figure IV.2 obtenue par faisceau d'électrons (EB-PVD) utilisé en environnement à haute température [4].

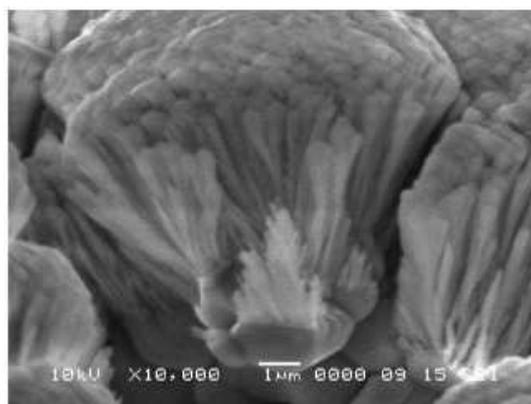


Figure IV.2 : Images MEB de couche mince de YSZ déposée par faisceau d'électrons

L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse, les vitesses de dépôt étant de l'ordre de  $<250 \mu\text{m/h}$  [5].

Ainsi, les propriétés de surface qui dépendent de la structure de la couche qui est elle-même fonction de la pression dans l'enceinte, de la température relative du substrat et de la rugosité du substrat [6] sont largement modifiées. Par exemple, ces propriétés peuvent afficher une dureté de surface d'un outillage en acier de 4 à 6 fois plus importante [7].

Les inconvénients de cette technique sont les suivants [8,9] restent liés :

- à des vitesses d'évaporation qui sont au maximum de  $V_{\max}=25 \mu\text{m}/\text{min}$  et qui conduisent à des rendements du dépôt faibles de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$  par minute.
- à des tailles des pièces à recouvrir qui sont limitées par la taille de la chambre sous vide et qui ne peuvent présenter une géométrie complexe.
- à des utilisations de tensions relativement élevées (150 V) qui absorbent des énergies plus hautes. La consommation énergétique peut atteindre quelques centaines kW.

## IV.2 Dépôts de cuivre

### IV.2.1 Choix du matériau

La diminution de l'énergie thermique disponible dans le jet de plasma implique une forte contrainte concernant la nature des matériaux projetables, notamment liée à leur température de fusion. Aussi, sans perdre de vue l'objectif final de cette étude qui est l'obtention d'un dépôt céramique réalisé par projection plasma de qualité comparable à celui obtenu par la méthode EB-PVD, les premiers essais de fabrication de revêtement correspondent à des revêtements métalliques, pour lesquels les propriétés thermiques (de fusion plus faible, de conductivité thermique plus élevée,...) des particules en facilitent la mise en œuvre. Ainsi, les métaux à basse température de fusion sont tout d'abord considérés.

Le cuivre, par exemple, correspond à ce critère. Sa température de fusion est de 1083 °C. C'est un métal ductile et malléable si bien que les applications développées à partir de dépôts d'alliages à base cuivre réalisés par projection thermique sont nombreuses [10-12].

En accord avec les résultats de température de jet détaillés dans les chapitres précédents, une température de plasma relativement faible d'environ 1900 K est donnée sous une pression de 1 mbar, Figure IV.3. Cette figure présente la courbe d'évolution de la tension de vapeur du cuivre en fonction de la température sur une plage de température centrée autour de la valeur 1900 K. Cette tension de vapeur peut être représentée par les équations suivantes [13]:

- A l'état solide ( $T < 1357 \text{ K}$ )

$$\log p = -\frac{17870}{T} + 10,63 - 0,236 \cdot \log T \quad (\text{eq.IV.1})$$

- A l'état liquide ( $1357 < T < 2851$  K)

$$\log p = -\frac{17650}{T} + 13,39 - 1,273 \cdot \log T \quad (\text{eq.IV.2})$$

où,  $p$  est la pression en mm d'Hg, et  $T$  la température absolue en K. L'évolution de la tension de vapeur du cuivre est obtenue à partir de ces deux équations.

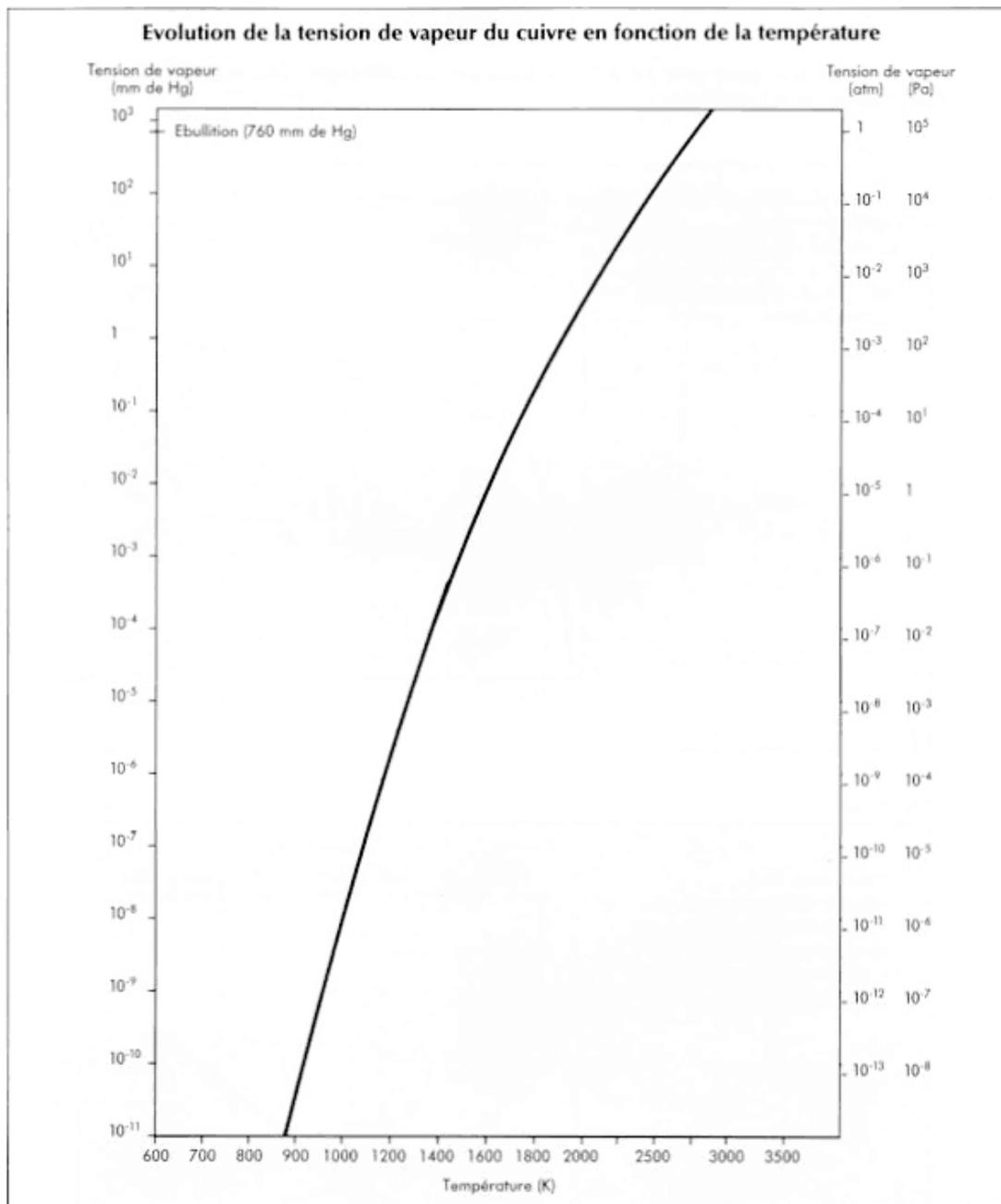


Figure IV.3 : Evolution de tension de vapeur du cuivre en fonction de la température

[13]

## IV.2.2 Dispositifs expérimentaux pour l'obtention de dépôts formés à partir de poudre de cuivre

### IV.2.2.1 Propriétés de la poudre projetée

Pour ces essais, le matériau projeté est une poudre de cuivre pur à 99,95% atomisée sous argon de répartition granulométrique comprise entre 5 et 33  $\mu\text{m}$ . La distribution granulométrique de la poudre, déterminée à l'aide du granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000, est donnée Figure IV.4. La valeur du diamètre moyen  $d(0,5)$  des particules est mesurée égale à 14  $\mu\text{m}$ .

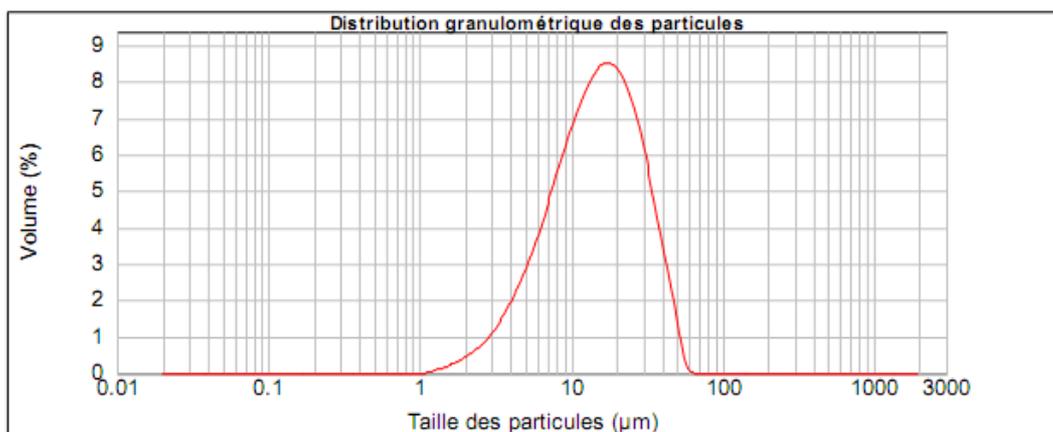


Figure IV.4: Distribution granulométrique des particules de poudre de cuivre

La Figure IV.5 donne la morphologie des grains, l'image a été obtenue par analyse MEB (Microscopie Electronique à Balayage) avec un grossissement de 1500.

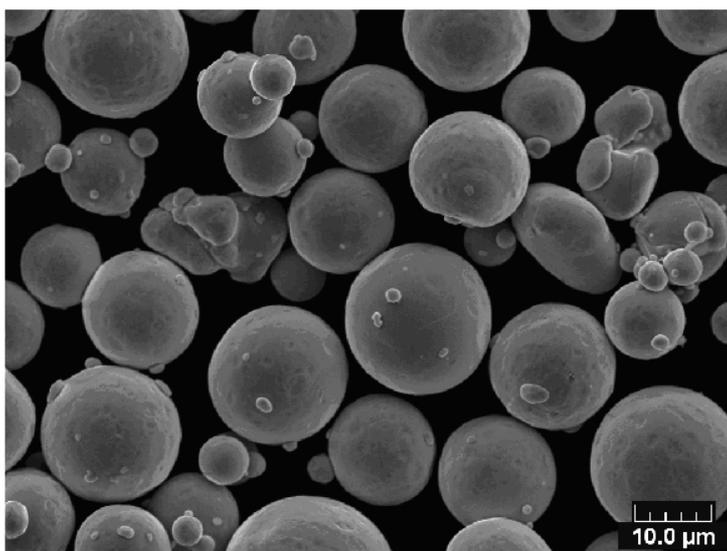


Figure IV.5: Observation MEB de la poudre de cuivre

#### IV.2.2.2 Conditions opératoires

En liaison avec les mesures effectuées dans les chapitres précédents, les conditions opératoires de projection sous basse pression correspondent à celles précédemment étudiées pour les mesures par spectroscopie et sonde enthalpique. Elles correspondent à la condition qui permet d'obtenir un maximum de puissance de torche. L'effet de la distance de projection a été étudié dans un premier temps, Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Paramètres de projection pour l'étude de l'effet de la distance de projection

Torche	F4-VB
Intensité de courant	700 A
Puissance électrique maximale	36 kW
Débit des gaz plasmagènes	Ar 40 L/min, H <sub>2</sub> 8 L/min
Distance de projection	60, 70, 80, 90, 100, 110 cm
Débit de la poudre	10 g/min
Pression	1 mbar

Les propriétés des dépôts ainsi obtenus ont été analysées et seront présentées dans la ultérieurement dans ce chapitre. Celles-ci ont permis de conforter les résultats acquis précédemment sur les propriétés du jet qui indiquaient une forte diminution de température et de vitesse du jet avec la distance de mesure [14,15]. C'est pourquoi, de nouvelles expériences ont été entreprises pour des distances plus faibles de manière à ce que les particules soient dans un état thermique et cinétique plus avantageux au moment de l'impact sur le substrat. Au cours d'une même opération de projection, trois conditions d'élaboration du dépôt se sont alors succédé : une distance de 40 cm, 46 cm et 40 cm pour un débit de gaz d'hydrogène respectivement de 0 L/min, 8 L/min et 8 L/min. L'intensité de courant a été maintenue à 700 A, le débit d'argon à 40 L/min et le débit de poudre à 10 g/min, Tableau IV.2.

Tableau IV. 2 : Paramètres de projection pour l'étude de l'effet du débit d'hydrogène

Intensité de courant	700 A
Puissance électrique maximale	36 kW
Débit des gaz plasmagènes	Ar 40 L/min, H <sub>2</sub> -8-8-0 L/min
Distance de projection	40-46-40 cm
Débit de la poudre	10 g/min
Pression	1 mbar

#### IV.2.2.3 Dispositifs expérimentaux de collecte des vapeurs de cuivre

Ainsi, pour corroborer les résultats obtenus sur les spectres d'émission et mettre en évidence l'effet de la distance de projection sur la croissance des revêtements avec les paramètres du Tableau IV.1, différentes positions de substrat comprises entre 60 cm et 110 cm ont été testées. Six échantillons, de dimension 25\*60\*2 mm en acier inoxydable AINSI 304 ont été installés en différentes localisations et six substrats de verre ont été positionnés sur le dessus de ces échantillons pour recueillir simultanément les vapeurs émises (Figure IV.6).

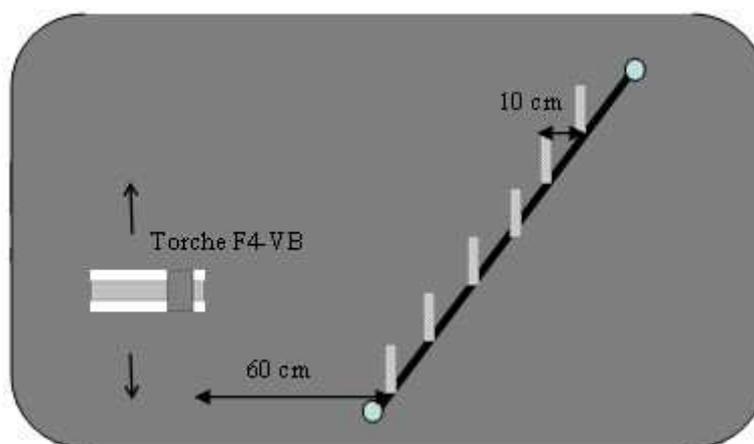


Figure IV.6 : Schéma du positionnement des substrats pour la collecte des vapeurs de cuivre

La préparation des substrats a consisté en un dégraissage par acétone puis par alcool suivi d'un sablage au corindon (23 à 124)  $\mu\text{m}$  à la pression de 2 bars.

Une photo du dispositif de collecte est montrée sur la Figure IV.7 représentant un jet plasma sous pression de 1 mbarensemencé de particules de cuivre.



Figure IV.7 : Photographie d'un plasma Ar-H<sub>2</sub> avec particules de cuivre

### IV.2.3 Propriétés microstructurales des dépôts de Cuivre

#### IV.2.3.1 Comparaison des microstructures des dépôts en APS et VLPPS

Avant d'analyser plus en avant les propriétés des dépôts projetés sous très basse pression et de manière à mettre en avant les différences de structure de dépôt de cette projection par rapport à une projection à l'atmosphère, les morphologies de dépôts obtenus par chacune des techniques sont données sur la Figure IV.8 .

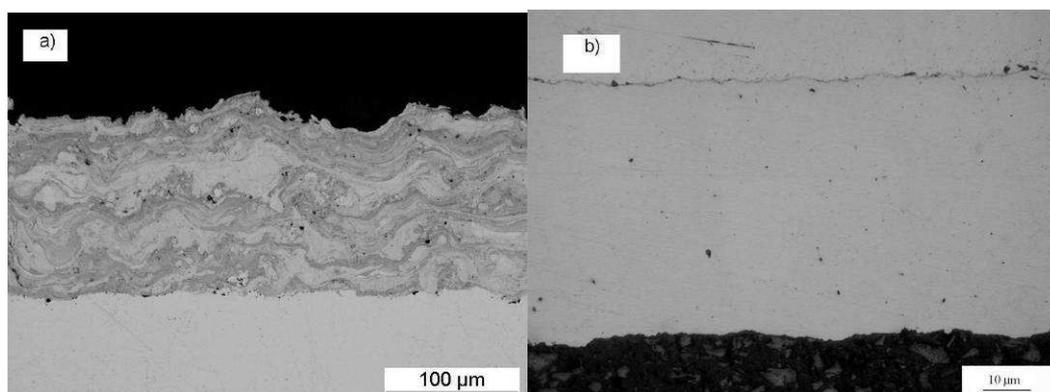


Figure IV.8 : Morphologies de dépôts obtenus par projection a) APS et b) VLPPS

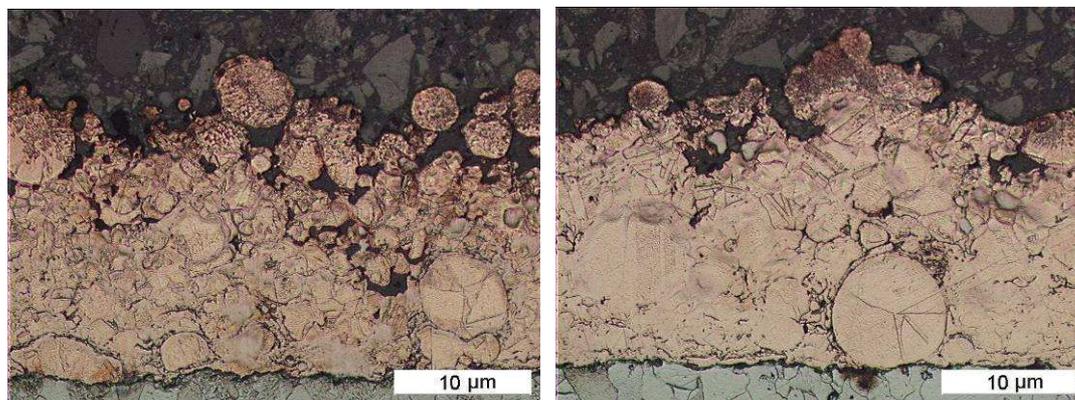
Le dépôt réalisé par projection APS a été obtenu avec les paramètres opératoires de 580A pour l'intensité de courant, de 55 L/min pour le débit d'argon, de 8 L/min pour le débit d'hydrogène et la distance de projection de 11 cm par rapport à la sortie de torche. Avec ces paramètres, la puissance effective de la torche est de 19.7 kW.

Pour le dépôt réalisé sous très basse pression (1 mbar), les paramètres opératoires correspondent à 600 A pour l'intensité de courant, 40 L/min pour le débit d'argon, 8 L/min pour le débit d'hydrogène et la distance de projection de 40 cm par rapport à la sortie de torche.

On constate une structure lamellaire qui s'identifie clairement sur le dépôt APS présentant aussi des microporosités et des oxydations. En revanche, le dépôt VLPPS est dense, sans oxydation et d'épaisseur faible.

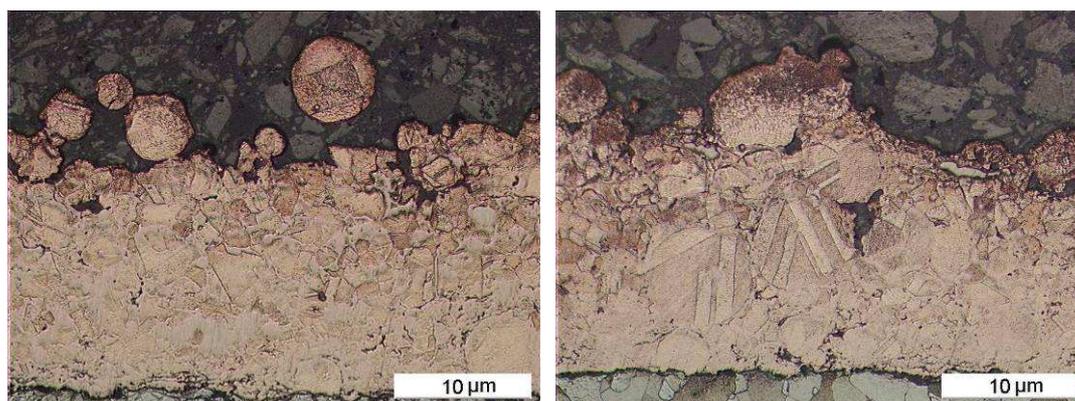
#### IV.2.3.2 Effet de la distance de projection

Les dépôts ont été réalisés successivement avec les conditions opératoires résumées dans le Tableau IV.1 pour les différentes positions de substrat. La Figure IV.9 donne les micrographies de ces dépôts.



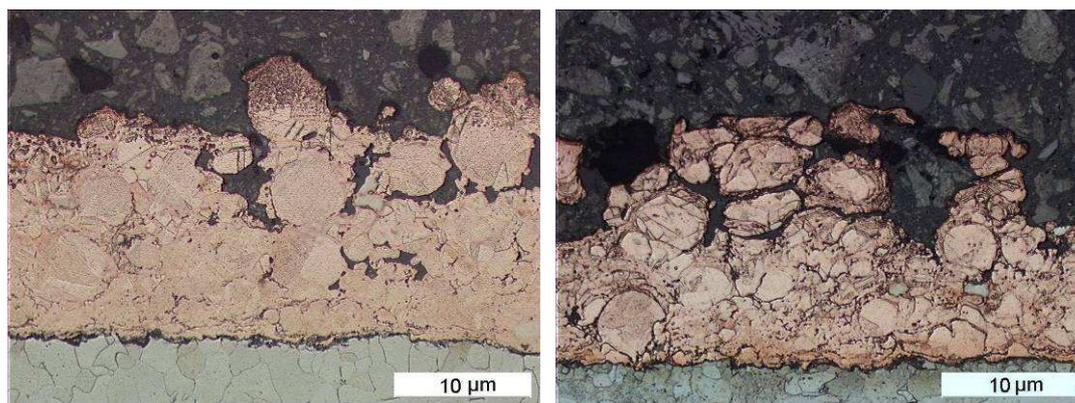
a) D=60cm

b) D=70cm



c) D=80cm

d) D=90cm



e) D=100cm

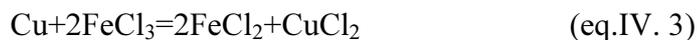
f) D=110cm

Figure IV.9 : Microstructure du dépôt de cuivre après attaque métallographique

Dans un premier temps et quelle que soit la distance de projection, on peut noter que l'épaisseur de dépôt ne dépasse pas 50 μm pour un temps de projection de l'ordre de 10 minutes. Cette épaisseur diminue légèrement (environ 50 à environ 45 μm) avec l'augmentation de la distance (de 60 à 110 cm) et les dépôts laissent apparaître des inhomogénéités d'épaisseurs plus importantes.

Sous très basse pression, la température d'un jet plasma diminue avec la distance de projection, mais cette tendance à la diminution est lente et conduit finalement à des taux de dépôt quasiment similaires pour les distances supérieures à 60 cm de la sortie de torche.

Dans un deuxième temps, les particules infondues présentes dans les différents dépôts ont pu être mises en évidence après attaque métallographique au FeCl<sub>3</sub>. La réaction chimique est la suivante :



L'observation de ces images montre aussi que les particules ne changent pas en taille durant leur passage dans le jet plasma.

Finalement les dépôts ont été cassés manuellement pour observer la section de rupture dans le dépôt. Il apparaît alors que le faciès de rupture présente une déformation plastique typique, que des micro-porosités sont visiblement dans tous les dépôts, quelle que soit la distance de positionnement du substrat et que des particules infondues sont observables. La Figure IV.10 donne ce faciès pour le dépôt obtenu sur substrat inox à la distance de 100 cm.

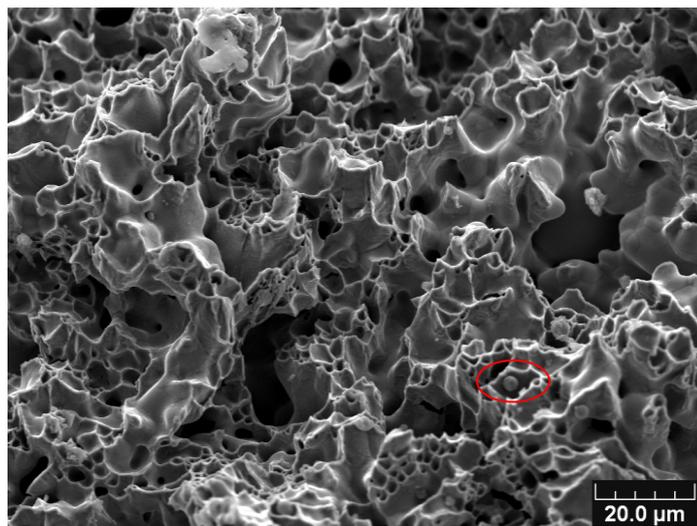


Figure IV.10: Image MEB de du faciès de rupture du dépôt de cuivre

La Figure IV.11 montre les particules dans le dépôt réalisé sur substrat verre observées par analyse d'images MEB. Pour la majorité de ces particules, leurs dimensions varient entre 5 et 20 μm et elles sont de forme sphérique.

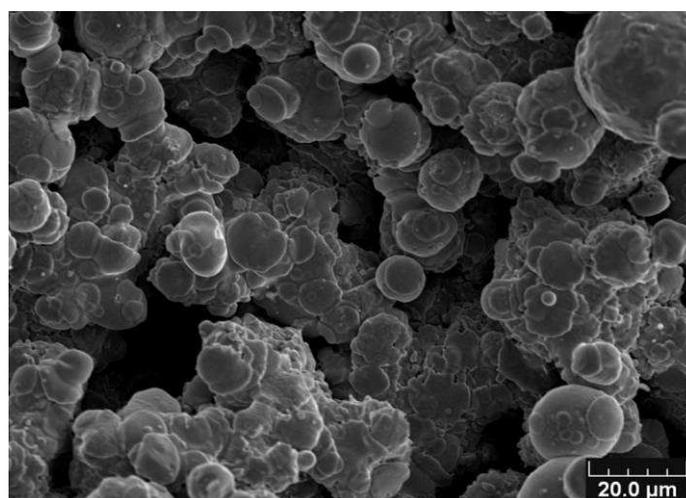


Figure IV.11: Image MEB d'un revêtement sur substrat verre placé au dessus du substrat d'acier inoxydable

Sur la Figure IV.12 qui donne le faciès de rupture du dépôt obtenu avec les conditions de projection de la Figure IV.10, nous pouvons remarquer que les particules sont bien fondues.

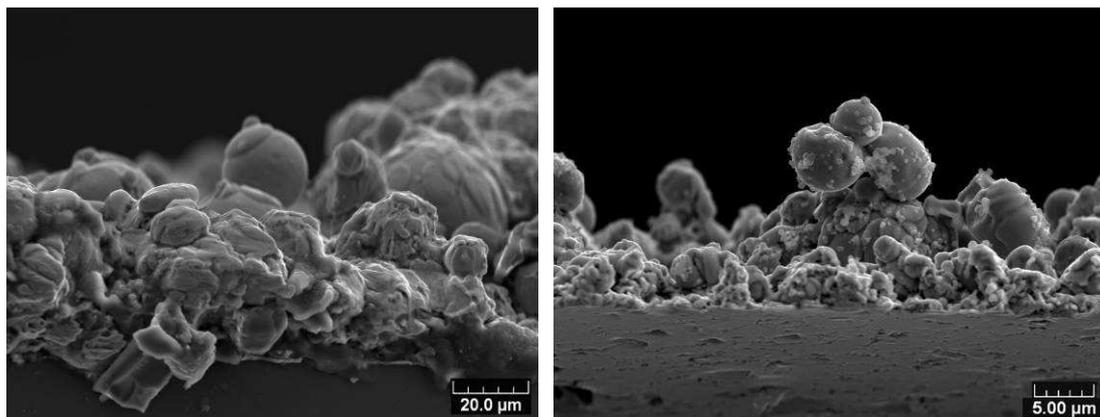


Figure IV.12 : Image MEB de la rupture du dépôt du cuivre sur un substrat du verre

En comparant ces images avec celles obtenues par D. SOKOLOV [2] qui a travaillé sous pression beaucoup plus élevée de 100 mbar, il a été trouvé que le revêtement présentait pour cette pression une structure colonnaire et que la taille des grains était de l'ordre du micromètre, Figure IV.13.

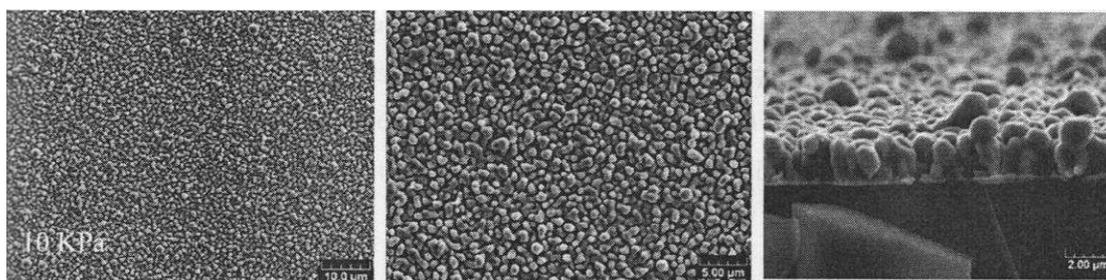


Figure IV.13 : Images MEB des phases condensées obtenues sous une pression de 100 mbar

La conclusion avancée était que la nucléation et la croissance pouvaient avoir lieu par apport d'énergie suffisant en provenance du plasma. Il semble que cela ne soit pas le cas avec une pression de 1 mbar pour laquelle la structure colonnaire n'est pas observable.

Accidentellement, des particules de cuivre sont venues se déposer sur la face arrière du substrat en verre placé à la distance de 100 cm. Cette couche de cuivre est observable sur la Figure IV.14.

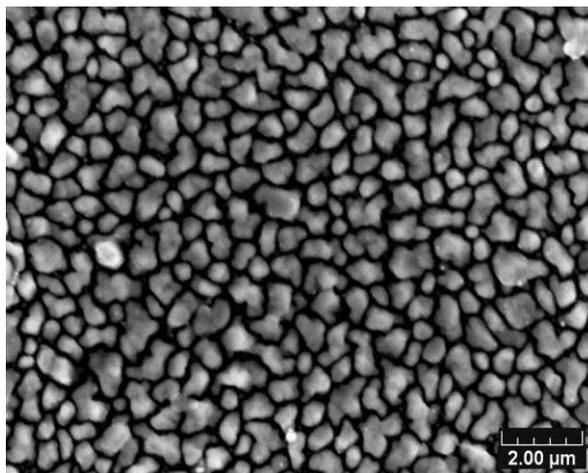


Figure IV.14 : Image MEB du dépôt obtenu en face arrière du substrat verre

Cette étape initiale dans le processus d'élaboration du revêtement peut être associée au phénomène de germination. Le facteur important qui joue sur la croissance du dépôt est l'énergie arrivant sur le substrat. Avec des diminutions significatives des propriétés du jet plasma sous la pression de 1 mbar comparées à celles de jets sous pressions plus importantes, il semble malgré tout que le cuivre sous sa forme vapeur reçoive suffisamment d'énergie du plasma pour aboutir à la fabrication d'un dépôt.

#### IV.2.3.3 Effet du débit d'hydrogène et de la distance de projection

Avec les conditions opératoires recensées dans le Tableau IV.2, la Figure IV.15 a) présente le revêtement obtenu pour successivement les trois couples de paramètres (40 cm / 8 L/min H<sub>2</sub> ; 46 cm / 8 L/min H<sub>2</sub> ; 40 cm / 0 L/min H<sub>2</sub>), la Figure IV.15 b) après attaque chimique de ce même dépôt.

Il apparaît deux lignes de démarcation dans le dépôt qui correspondent au changement des conditions opératoires. L'augmentation du débit d'hydrogène s'accompagne d'une augmentation des tailles de particules [16].

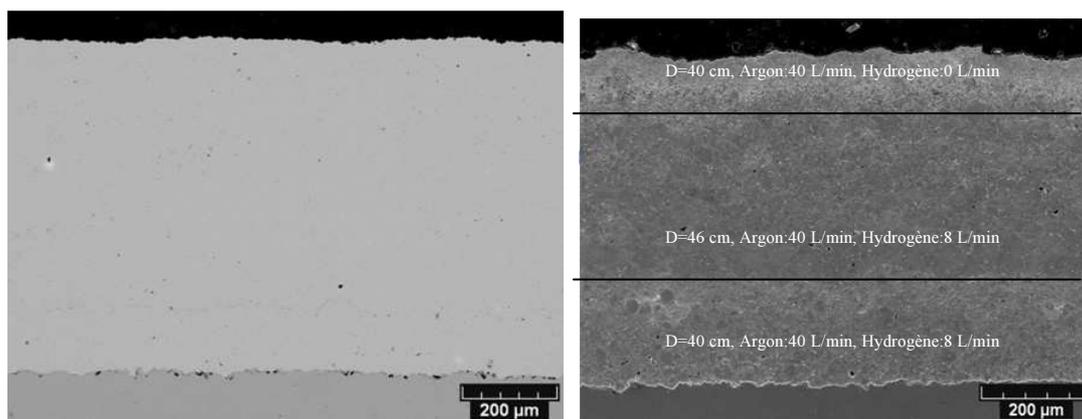


Figure IV.15 : Photographie obtenue par MEB d'un dépôt réalisé avec trois couples de paramètres (40 cm/ 8 L/min H<sub>2</sub> ; 46 cm/ 8 L/min H<sub>2</sub> ; 40 cm/ 0 L/min H<sub>2</sub>)

a) avant attaque      b) après attaque

Un zoom de la partie supérieure de ce dépôt après attaque chimique est présenté sur la Figure IV.16. Il apparaît près de la surface quelques petites particules formées à partir des vapeurs de cuivre.

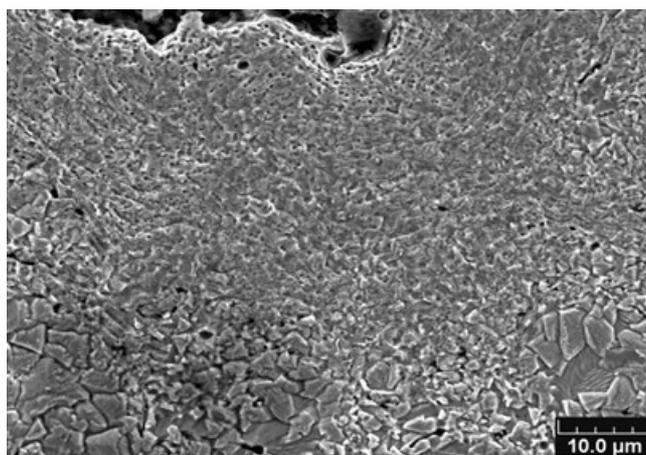


Figure IV.16: Observation MEB du dépôt près de la surface après attaque chimique

Une observation plus précise des microstructures des dépôts projetés a été réalisée grâce à un microscope optique et a permis d'observer clairement la taille des grains dans ce dépôt, Figure IV.17.

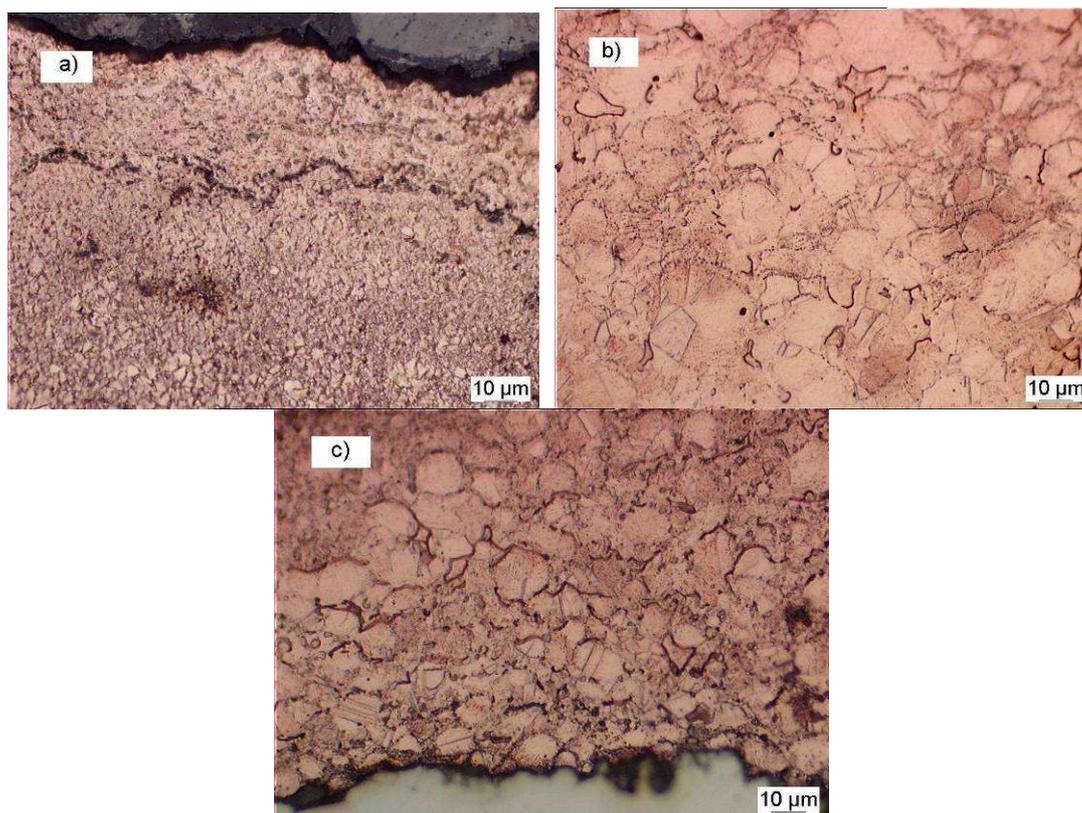


Figure IV. 17: Microstructure du dépôt de cuivre après attaque métallographique  
a) Partie supérieure (40 cm / 0 L/min H<sub>2</sub>); b) Partie médiane (46 cm / 8 L/min H<sub>2</sub>);  
c) Partie la plus proche du substrat (40 cm / 8 L/min H<sub>2</sub>)

Lorsque le débit de gaz d'hydrogène augmente de 0 à 8 L/min, il apparaît que les grains dans les couches formées deviennent plus gros. La formation de plus grosses particules peut être provoquée soit par la présence de plus nombreuses particules infondues dues à des vitesses de jet plus rapides soit par une augmentation de la température du substrat qui engendre une croissance des grains plus forte.

Les deux effets opposés de l'augmentation du débit d'hydrogène sont à souligner : d'une part, une augmentation des propriétés du jet en vitesse et température qui entraîne une augmentation des caractéristiques en vitesse et température des particules et donc un meilleur accrochage sur le substrat et d'autre part, une diminution du temps de résidence de ces particules dans le jet plasma qui peut amener à un taux de particules infondues dans le dépôt plus important aussi.

#### IV.2.3.4 Conclusion sur l'incidence des paramètres opératoires

Bien que les paramètres opératoires les plus puissants aient été testés et les distances de projection diminuées au maximum pour la projection des particules de cuivre, les dépôts présentent encore un taux de particules infondues trop important à la pression de 1 mbar. Différentes solutions sont envisageables :

- la diminution de la taille des poudres qui nécessite de travailler sur le système d'injection,
- l'augmentation de la puissance de la torche qui passe par la définition d'une nouvelle configuration d'électrodes,
- l'adaptation du taux d'alimentation qui permette une fusion complète des poudres.

### IV.2.4 Etude de la dureté Vickers des dépôts de cuivre formés à partir de poudre

#### IV.2.4.1 DRX des dépôts de cuivre

Au préalable à cette étude, nous avons vérifié la composition des dépôts de cuivre obtenus par les deux procédures expérimentales (injection de poudre ou chauffage d'un barreau) par analyse Diffractométrie de Rayons X (DRX) [17]. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques (quelques Angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

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

avec

d=distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

$\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

Quelles que soient les conditions opératoires de réalisation du dépôt, les diffractogrammes sont tous identiques et correspondent à celui présenté en exemple sur la Figure IV.18. Il n'y a pas d'oxydation dans les dépôts projetés sous très faible pression.

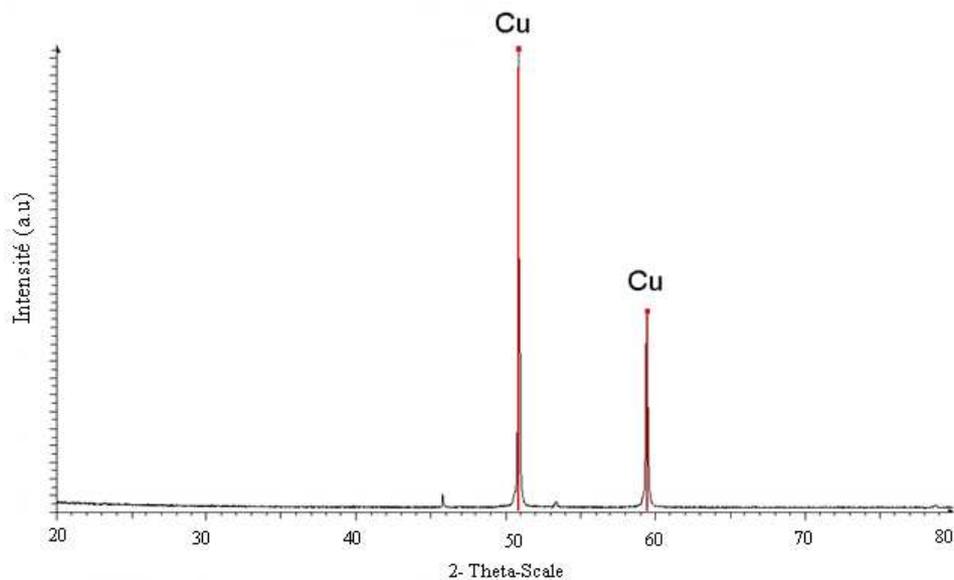


Figure IV.18 : Diffractogramme du revêtement de cuivre

#### IV.2.4.2 Principe de mesure des duretés Vickers

La mesure de dureté Vickers est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant 15 secondes. L'indenteur est formé d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de  $136^\circ$  (Figure IV.19).

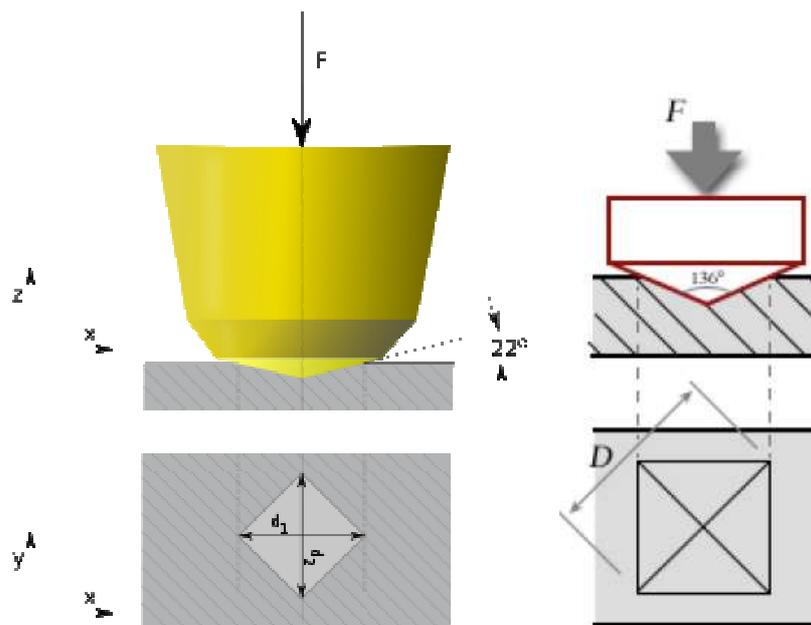


Figure IV.19 : Principe de la mesure de dureté Vickers

On mesure les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de ce carré à l'aide d'un appareil optique et obtient la valeur  $d$  en effectuant la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ . Cette valeur  $d$  sera retenue ensuite pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées [18]. La formule ci-dessous détaille le calcul de la dureté :

$$HV \cong 0,189 \frac{F}{d^2} \quad (\text{eq.IV.5})$$

où  $F$  est la charge appliquée en N,  $d$  est la diagonale de l'empreinte en mm.

En général, cette méthode est appliquée aux métaux, mais elle peut l'être également aux céramiques si les charges imposées sont faibles.

Les dépôts de cuivre formés à partir des poudres de cuivre ont été soumis à ces mesures. La charge choisie est 150 gf. Les résultats correspondent à un nombre de 10 mesures par échantillon, ils sont présentés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Dureté Vickers du revêtement de cuivre pour les différentes distances de projection

Distance (cm)	60	70	80	90	100	110
Dureté Vickers(Hv)	$58,3 \pm 6,3$	$61,1 \pm 8,8$	$60,5 \pm 5,1$	$59,3 \pm 6,7$	$62,7 \pm 2,4$	$63,1 \pm 10,7$

La Figure IV.20 présente ces mêmes résultats sous forme graphique.

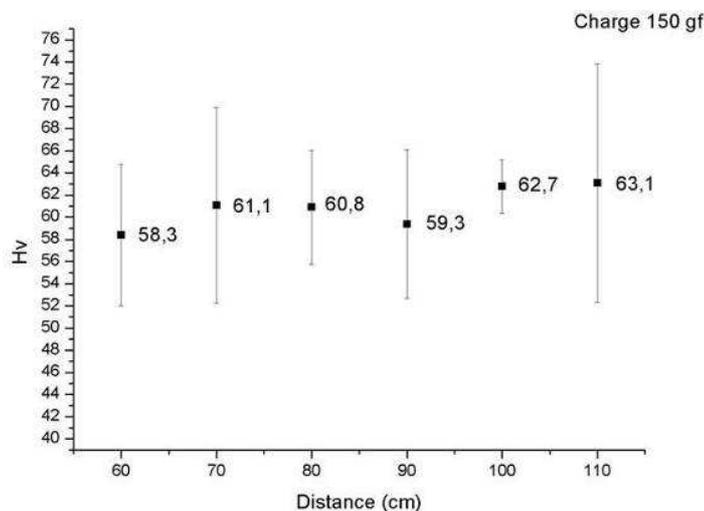


Figure IV.20 : Evolution de la dureté Vickers des revêtements de cuivre en fonction de la distance de projection

On constate une augmentation sensible de cette dureté avec la distance de projection qui pourrait s'expliquer par le nombre de particules infondues. En effet, avec l'augmentation de la distance de projection, le nombre de ces particules infondues augmente et la dureté de ces particules initialement (donc avant projection) est de l'ordre de 70 Hv qui est supérieure à celle des dépôts.

Des données issues de valeurs documentaires sont présentées en Tableau IV.4. La dureté du revêtement de cuivre par projection VLPPS se situe entre la dureté du cuivre après traitement de recuit et celle du laiton. On voit nettement apparaître un effet de recuit car la température au cours de la projection est élevée.

Tableau IV.4 : Valeurs de référence de dureté Vickers [19]

Cu	Dureté HV
VLPPS	58,3-63,1
Laiton (bloc)	80
Cuivre après traitement de recuit	35
APS	126-146

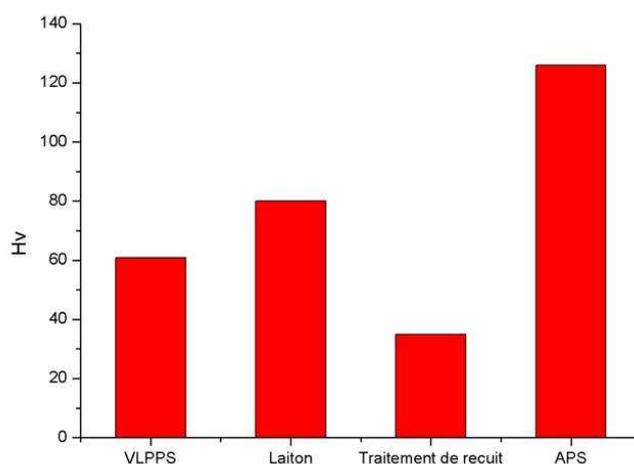


Figure IV.21 : Comparaison des duretés Vickers de cuivre

#### **IV.2.5 Etude des microstructures des dépôts formés à partir de la fusion d'un barreau de cuivre**

Ainsi, faisant suite à ces premiers essais de réalisation de dépôts, de nouvelles expériences ont été entreprises afin d'augmenter la présence de vapeurs de cuivre et améliorer le rendement de projection.

##### **IV.2.5.1 Dispositif expérimental de chauffage du barreau de cuivre**

Afin d'augmenter les vapeurs de cuivre dans l'enceinte de projection et permettre de réaliser des dépôts par évaporation, une nouvelle méthode a été tentée pour laquelle aucune poudre n'est injectée dans le plasma. Il s'agit maintenant de chauffer directement grâce au jet plasma un barreau de cuivre de diamètre 60 mm. La torche plasma est orientée de manière à effleurer la surface du barreau de cuivre en son centre, les vapeurs émises sont alors soufflées par le jet de vitesse importante et viennent se déposer sur le substrat placé en amont du barreau. Les Figure IV.22 et Figure IV.23 donnent le schéma du dispositif expérimental mis en place et une photo de la projection respectivement.

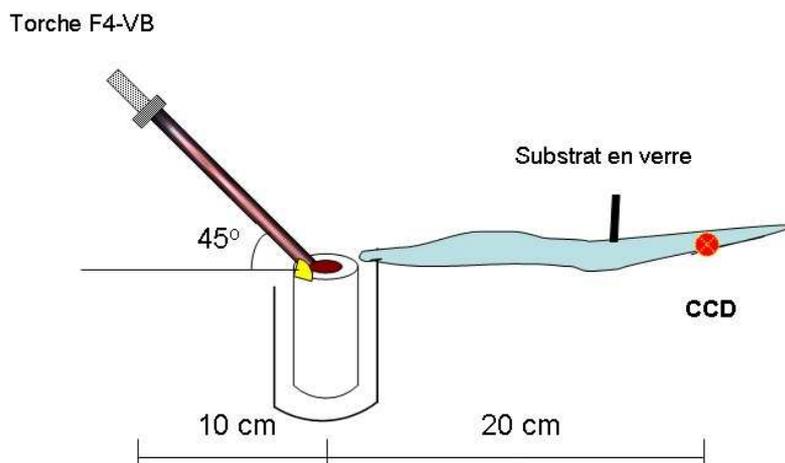


Figure IV.22: Schéma du dispositif de fusion d'un barreau de cuivre



Figure IV.23: Chauffage d'un barreau de cuivre par jet plasma

#### IV.2.5.2 Conditions opératoires

En accord avec les conclusions données précédemment sur l'incidence des paramètres opératoires sur le taux d'évaporation des particules (paragraphe IV.2.3.4), les conditions opératoires utilisées pour le chauffage du barreau de cuivre sont recensées dans le tableau ci dessous, Tableau IV.5. Pour favoriser le phénomène de vaporisation du matériau constitutif de ce barreau, les paramètres permettant d'obtenir le maximum de puissance du jet sont retenus.

Tableau IV.5 : Paramètres utilisés pour chauffer un barreau de cuivre

Torche	F4-VB
Intensité de courant	650A
Puissance électrique	33 kW
Débit des gaz plasmagènes	Ar 40 L/min, H <sub>2</sub> 8 L/min
Distance de projection	100 mm
Pression	1 mbar

#### IV.2.5.3 Propriétés des dépôts

En prenant en compte les observations notées lors de la première expérience, et afin de réduire l'impact des gouttes en fusion dans le dépôt, le substrat en verre a été placé juste à 20 cm en amont du barreau de cuivre sur un axe horizontal par rapport à la surface du barreau. Pour ces conditions opératoires, les spectres relatifs à l'émission de cuivre ont été donnés dans le chapitre II (Figure II.28). L'épaisseur de dépôt est d'environ 5  $\mu\text{m}$ .

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface du substrat en verre est donnée Figure IV.24.

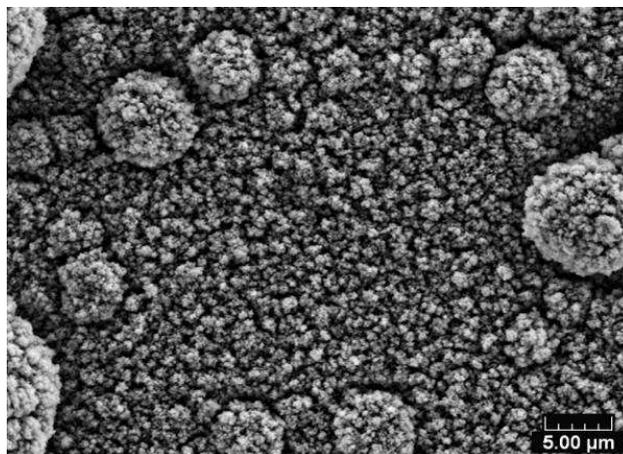


Figure IV.24 : Image MEB des couches de vapeurs de cuivre sur la surface

On constate la présence de très fines particules produites par les vapeurs et la présence de plus grosses particules issues de gouttelettes. En positionnant le substrat verre en hauteur, une limitation du nombre de ces gouttelettes de cuivre existe mais celles-ci ne sont pas complètement éliminées.

La Figure IV.25 suivante correspond à l'observation du faciès de rupture de ce dépôt.

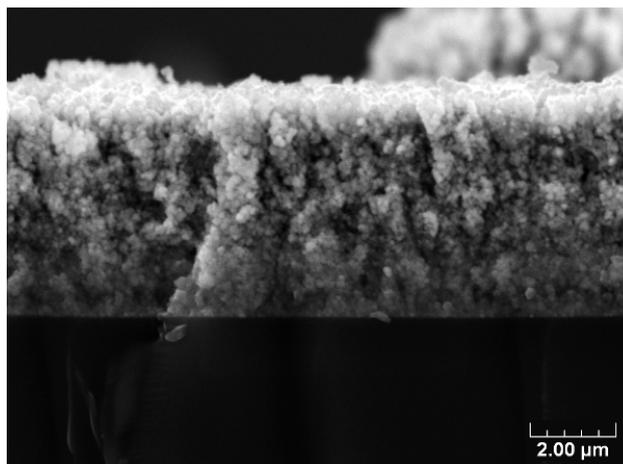


Figure IV.25 : Image MEB de la fracture de la couche du cuivre sur substrat du verre

Nous pouvons clairement constater que la croissance de couches condensées existe et correspond à une épaisseur d'environ 5 µm. La taille des particules est d'environ 100nm. Le dépôt est alors constitué de colonnes reliées. Une explication pourrait provenir du fait que la croissance des couches est dépendante de l'énergie des particules arrivant sur le substrat et de l'énergie du substrat. Aussi pour augmenter cette énergie, il s'agit soit d'élever la pression soit d'élever l'énergie thermocinétique transmise aux atomes par le plasma. C'est de cette deuxième solution que provient probablement la croissance des couches condensées par concentration du jet plasma sur le barreau métallique.

#### **IV.2.6 Conclusion sur les dépôts de cuivre projetés par procédé VLPPS**

Pour les dépôts formés à partir de poudre de cuivre, l'effet de distance de projection n'est pas significatif. En effet, la longueur du jet plasma sous une pression de 1 mbar est supérieure à 100 cm si bien que les particules profitent d'un traitement thermique complet jusqu'à leur impact sur le substrat. Les dépôts montrent la présence de particules infondues dans les revêtements.

Avec l'augmentation du débit d'hydrogène, il apparaît que les grains dans les couches formées deviennent plus gros. On constate la présence de très fines particules produites par les vapeurs à partir de chauffage de barreau de cuivre et la croissance de couches condensées existe.

Pour bien évaporer la poudre céramique, nous avons essayé une nouvelle méthode d'alimentation de poudre ce qui va présenter ensuite.

### IV.3 Propriétés microstructurales des dépôts céramiques de YSZ

#### IV.3.1 Caractéristiques du matériau

La référence de la poudre commerciale est AMDRY 6641. Sa composition correspond à  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ . Les propriétés de cette poudre sont données en Tableau IV.6.

Tableau IV.6: Propriétés de la poudre AMDRY 6641 [20]

Composition (% molaire)	Fusion (°C)	Ebullition (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Conductivité à 1000°C (S/cm)	Energie d'activation (kJ·mol)
8%-YSZ	2700	4300	5,98	0,10	96

Le diamètre moyen de la poudre est de 10,39  $\mu\text{m}$  (donné dans le chapitre III).

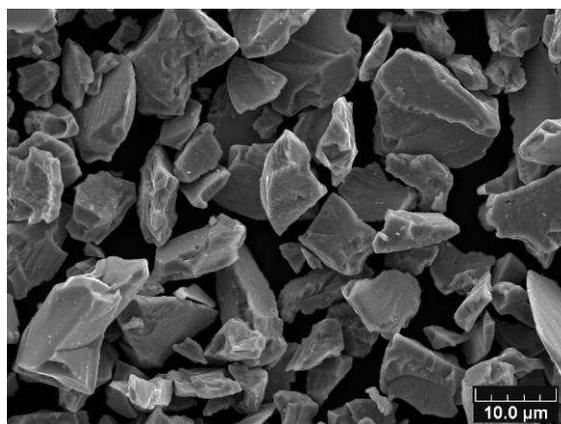


Figure IV.26 : Images MEB de poudre  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$

#### IV.3.2 Analyse des dépôts réalisés par torche F4-VB

Les paramètres opératoires ont été fixés très proches des paramètres d'injection de la poudre de cuivre. Les premiers essais ont été réalisés avec la torche F4-VB qui permet d'obtenir une puissance effective plus importante que la torche F100. Le Tableau IV.7 synthétise ces données.

Tableau IV.7 : Paramètres opératoires de projection

Intensité de courant	600 A
Pression	1 mbar
Débit Ar	40 L/min
Débit H <sub>2</sub>	6 L/min
Distance de projection	60 cm
Taux d'alimentation	3 g/min

La Figure IV.27 a),b) présente les observations par image MEB du dépôt a) et du faciès de rupture b). Il apparaît des particules infondues dans le revêtement à proximité du substrat ainsi que de nombreux micro trous dans le faciès de rupture.

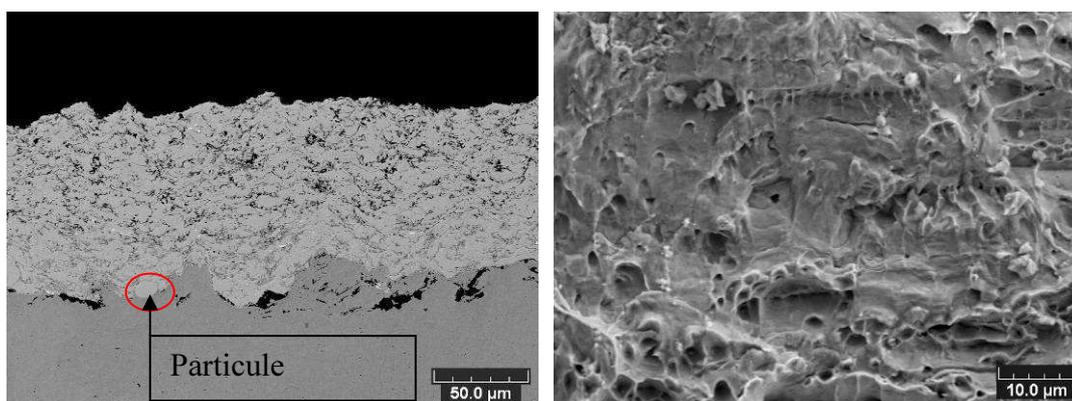


Figure IV.27 : Observation MEB du dépôt d'YSZ projeté avec la torche F4-VB et une injection externe a) Section du dépôt b) Faciès de rupture du dépôt

### IV.3.3 Dispositif expérimental d'injection des particules

Après observation des dépôts de cuivre et du dépôt YSZ projeté par torche F4-VB, il a été montré que quels que soient les paramètres opératoires, des particules infondues restaient présentes dans les dépôts à des proportions variables. Aussi, avec une température de fusion de plus de 1615 K entre ces deux matériaux (1358 K pour le cuivre et 2973 K pour la zircone), la difficulté de fondre ces particules croît et conduit probablement à augmenter le taux de particules infondues dans le dépôt.

Aussi de manière obtenir une fusion améliorée de ces particules, des actions ont été engagées sur le système d'injection de la poudre pour prolonger son temps de séjour

dans le plasma. Il y'a plusieurs façons d'injecter des particules dans un plasma, parmi lesquelles on retrouve :

- des injections du haut vers le bas (ou de bas en haut) en sortie de buse des poudres transportées par un débit de gaz généralement d'argon. [21]
- Des injections axiales de poudre en partie centrale qui permettent de favoriser un temps de séjour plus long dans le jet plasma. Toutefois, avec ce système d'injection, il peut arriver que les particules restent bloquées dans la buse en raison de fusion de poudre (problème de colmatage particulièrement pour poudre métallique). Avec une anode plus courte de 6 cm entre les deux torches F100 et F4-VB, les essais ont donc été menés sur la torche F100 de Sulzer Metco.

Ainsi, des modifications de géométrie de torche ont été apportées sur la torche F100 pour permettre de passer d'une injection externe radiale de poudre en sortie de torche à une injection interne axiale. La comparaison des deux configurations d'injection est présentée sur la Figure IV.28.

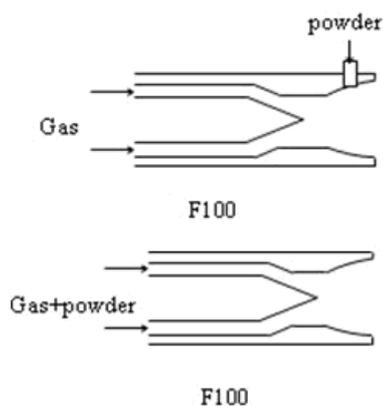


Figure IV.28 : Configurations d'injection de la poudre sur la torche F100

La Figure IV.29 donne une photo de la projection de poudre YSZ injectée par le système modifié.



Figure IV.29 : Photographie d'une projection VLPPS avec la torche F100 en injection axiale de poudre

La puissance effective de la torche est de 12,8 kW. Le Tableau IV.8 donne les paramètres opératoires testés.

Tableau IV.8 : Paramètres de projection opératoire

Intensité de courant	400 A
Pression	1 mbar
Débit Ar	40 L/min
Débit H <sub>2</sub>	2 L/min
Distance de projection	60 cm
Taux d'alimentation	3 g/min

Les observations MEB du revêtement YSZ ainsi réalisé sont données sur la Figure IV.30.

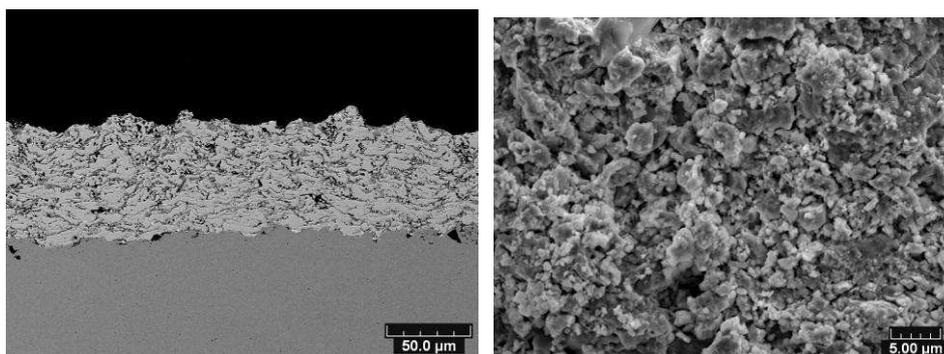


Figure IV.30: Observation MEB du revêtement d'YSZ projeté avec la torche F100 et une injection interne axiale a) Section du dépôt b) Faciès de rupture du dépôt

L'observation de ces images montre une diminution nette du taux de particules infondues dans le dépôt justifiant l'amélioration des échanges entre le gaz et les particules par ce changement du système d'injection des poudres.

La Figure IV.31 montre l'image grossie des particules présentes dans le dépôt.

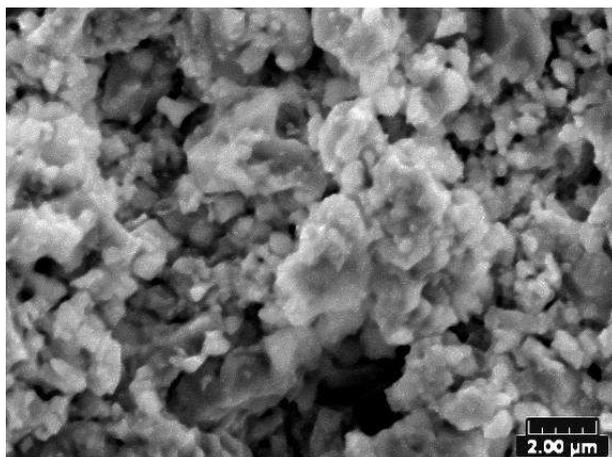


Figure IV.31 : Image MEB des particules dans le dépôt

Les dimensions de ces particules sont inférieures à 5  $\mu\text{m}$  et les plus fines sont inférieures à 1  $\mu\text{m}$ . Les très fines particules sont probablement des particules qui ont été fondus et mélangés avec des vapeurs de YSZ.

#### IV.4 Conclusion

Des essais de projection ont été effectués pour l'obtention de dépôts sous très faible pression. Deux types de dépôts ont été réalisés, de type métallique et de type céramique.

Concernant les dépôts métalliques de Cuivre, deux projections ont été conduites à savoir la projection de particules et la projection par fusion d'un barreau. Les résultats obtenus sur les dépôts montrent :

- Bien que les paramètres opératoires les plus puissants aient été testés et les distances de projection diminuées au maximum pour la projection des particules de cuivre, les dépôts présentent encore un taux de particules infondues trop important à la pression de 1 mbar. La dureté du revêtement de cuivre par projection VLPPS se situe entre la dureté du cuivre après traitement de recuit et celle du laiton. Avec l'augmentation du débit d'hydrogène, il apparaît que les grains dans les couches formées deviennent plus gros,
- Lorsque les dépôts sont formés à partir du chauffage de barreau de cuivre, la croissance de couches condensées d'épaisseur 5  $\mu\text{m}$  environ existe et le dépôt a une structure comparable à celle du dépôt obtenu par procédé PVD : Le dépôt est constitué de colonnes reliées,
- Avec une température de fusion largement supérieure, la projection de particules

céramiques a nécessité une modification du système d'injection des poudres qui permette d'augmenter le temps de séjour des particules dans le jet. Les essais ont été effectués sur la torche F100 de longueur de tuyère plus courte (pour éviter les colmatages) et l'injection de poudre se fait axialement en interne et utilise les gaz plasmagène (pour améliorer le transfert thermique). Bien que sa puissance soit inférieure à celle de la torche F4-VB, cette configuration a permis à ce que les particules soient bien fondues et se mélangent avec des vapeurs de YSZ.

#### IV.5 Références bibliographiques:

- [1]- Salhi Z., “développement de technique pour le diagnostique des procédés de projection thermique sous pression réduit”, Thèse de doctorat, université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2004
- [2]- D. Sokolov, “ contribution au développement de la projection thermique à très faible pression ”, Thèse de doctorat, université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2009
- [3]- J. FAN, Analyse et Simulation de Résonateurs Piézoélectriques Pour des Applications de Filtrage, Université De Limoges, 2009
- [4]- G. Laukaitis, J. Dudonis and D. Milčius, Microstructure and surface morphology of YSZ thin films deposited by e-beam technique, Applied Surface Science, Vol.254, 2008, pp.2980-2987
- [5]- T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, Vol. 445, 2003,268.
- [6]-Thèse de Z.Zhang, Elaboration de dépôts nano-composés par pulvérisation cathodique magnétron pour la substitution du chrome électrolytique, université de Belfort –Montbéliard, 2008
- [7]- A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc.  
Application à la photoprotection du polycarbonate, UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL, 2004
- [8]- M. Ohring, Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure, Academic Press, 2006
- [9]- Mahan, John E. Physical Vapor Deposition of Thin Films. New York: John Wiley & Sons, 2000
- [10]- G. Montavon., C. Verdy, V. Monin, C. Coddet, “Characterization of the Tensile Properties of Vacuum Plasma Spray Copper Deposits”, Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems; Cincinnati, Ohio; USA; 7-11 Oct, 1996, pp 827-833
- [11]- Dembinski L., “ Contribution au Développement d’Alliages à Base Cuivre Mis en Forme par Projection Thermique”, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2003
- [12]- D.E Sokolov, S.-O Chwa., D. Klein, R. Bolot, C. Coddet, P. Nardin, Coating obtained by Low Pressure Plasma Spraying, Thermal Spray 2005: Thermal Spray Connects: Explore Its Surfacing Potential! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, pp 450-453
- [13]- Centre d’Information du Cuivre Laitons et Alliages, Propriétés du cuivre et de ses alliages, ED. Variance, 1992
- [14]- M. Gindrat, J.L. Dorier, Ch. Hollenstein, M. Loch, A. Refke, A. Salito and G. Barbezat, Effect of Specific Operating Conditions on the Properties of LPPS plasma Jets Expanding at Low Pressure, Proceedings of the 3rd International Thermal Spray Conference, Essen, Germany, 2002, pp.459- 464
- [15]- J.-L. Dorier, B. Jodoin, M. Gindrat, A. Blais, C. Hollenstein, and G. Barbezat, A novel approach to interpret enthalpy probe measurements in low pressure supersonic plasma jets, Proc. of 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina, Italy, 22 – 27 June 2003
- [16]- N. Zhang, F. Sun, L. Zhu, C. Verdy, M. P. Planche, H. Liao, C. Dong and C. Coddet, Characteristics of Cu Film Deposited Using VLPPS, Journal of Thermal Spray Technology
- [17]- [http://fr.wikipedia.org/wiki/Diffractom%C3%A9trie\\_de\\_rayons\\_X](http://fr.wikipedia.org/wiki/Diffractom%C3%A9trie_de_rayons_X)

- [18]- [http://fr.wikipedia.org/wiki/Duret%C3%A9\\_Vickers](http://fr.wikipedia.org/wiki/Duret%C3%A9_Vickers), Dureté Vickers
- [19]- C.J. Li, B. Sun, Microstructure and property of micro-plasma-sprayed Cu coating, *Materials Science and Engineering A* 379 (2004) 92–101
- [20]- N.Q. Minh, in : *Science and Technology of Zirconia V*, S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink (Eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1993, pp. 652.
- [21]- N. Venkatramani, *Industrial Plasma Torch and Application*, *Current sciences*, Vol.83, 2002, pp.254-262

## **Conclusion générale et perspectives**

Le contexte global de cette étude vise à démontrer la faisabilité du développement d'un nouveau procédé de projection thermique capable de s'intercaler entre les couches minces classiques (<1-10 microns) obtenus par procédés PVD (Physical Vapor Deposition) / CVD (Chemical Vapor Deposition) et les couches épaisses (> 50 -100  $\mu\text{m}$ ) réalisées par projection thermique. L'objectif sous-jacent vise à ce que les caractéristiques des dépôts réalisés avec ce nouveau procédé atteignent au moins celles des matériaux de type PVD. En effet, la technique PVD s'exerce sous très basses pressions (de l'ordre de  $10^{-1}$  mbar) avec des vitesses de dépôt très faibles (qq. grammes par heure) et permet d'obtenir des dépôts (qq.  $\mu\text{m}$ ) très minces et en principe très réguliers alors que la technique de projection thermique s'exerce à pression atmosphérique ou sous vide partiel (qq. dizaines de mbars) avec des vitesses de dépôt importantes (qq. kg par heure) et permet d'obtenir des dépôts épais (qq. centaines de  $\mu\text{m}$ ) avec cependant des rugosités importantes.

Le concept de ce nouveau procédé, dénommé procédé VLPPS (Very Low Pressure Plasma Spray), consiste à utiliser une torche à plasma d'arc soufflé spécialement adaptée pour travailler en régime de gradient élevé de pression afin de combiner à la source de forte enthalpie la présence d'un flux directionnel. Cette source, utilisée sous très basse pression (de l'ordre de 1mbar), permet alors de disposer d'un panache de dépôt de grande envergure susceptible de revêtir rapidement de grandes surfaces ou de travailler en régime d'évaporation /condensation.

Afin d'étayer les connaissances liées à ce procédé VLPPS en développement et d'aboutir à la construction de dépôts, les recherches engagées au laboratoire s'intéressent depuis quelques années simultanément à la conception du procédé lui-même et du système d'injection des poudres et à la mise en place d'outils de diagnostic qui conviennent à ce type de projection. L'étude doctorale présente concerne le deuxième aspect de ces recherches à savoir identifier et adapter des techniques de diagnostic de manière à réaliser des mesures sous basse pression qui puissent servir in fine à l'optimisation des paramètres de construction de tels dépôts.

Il s'agissait donc durant ce travail de thèse de rechercher des caractéristiques d'un jet plasma produit sous très faible pression. L'idée est de mettre en évidence l'incidence de certains paramètres opératoires sur les propriétés du jet et d'utiliser ensuite ces

résultats pour définir les conditions les meilleures pour la réalisation des dépôts. Deux méthodes de diagnostic ont été retenues pour cette étude : la spectroscopie d'émission et la sonde enthalpique. L'enceinte de projection sous vide a donc été instrumentée d'un spectromètre d'émission (Triax 190, Jobin Yvon) et le logiciel d'identifications des raies spectrales acheté. Parallèlement, une modification de la sonde enthalpique (ENT-PLC, Tekna) a été effectuée de manière à permettre des mesures de flux sous basses pressions. Les essais de projection ont été réalisés pour les deux torches fonctionnant actuellement au laboratoire. Ces deux torches sont des torches commerciales de faible puissance développées et couramment employées pour la projection VPS (Vacuum Plasma Spraying). Différents paramètres expérimentaux ont été testés à savoir des paramètres de fonctionnement de la torche plasma (Intensité de courant et Débit de gaz hydrogène) et des paramètres environnementaux (Pression dans l'enceinte de projection et distance de détection). Enfin, ces différentes projections ont été couplées à des réalisations de dépôts métalliques dans un premier temps et céramiques dans un deuxième temps.

Dans le premier chapitre bibliographique, un état des connaissances sur la projection thermique et sur les techniques de diagnostic employées sous très faible pression est présenté.

Dans le deuxième chapitre, le détail sur le diagnostic optique par spectroscopie d'émission est donné. En faisant l'hypothèse d'un plasma en équilibre thermodynamique local, les mesures d'intensités des raies de l'hydrogène par la méthode basée sur les distributions de Boltzmann et de Saha ont permis la détermination de la température électronique du jet. Puis, à partir de la largeur de la raie d'émission de l'hydrogène via la méthode d'élargissement Stark, les densités électroniques du jet ont également été calculées. Il ressort de ces résultats que pour une pression de 1 mbar pour un mélange Ar/H<sub>2</sub> (40/4 L/min), la température électronique  $T_e$  change de 4551 K à la distance de mesure de 60 cm jusqu'à 8592 K à la distance de mesure de 47 cm et que la densité électronique évolue entre  $1 \times 10^{16}$  et  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour des puissances effectives de torche variant respectivement entre 23 et 43 kW. Lorsque la puissance de torche atteint sa valeur maximale de 46 kW, la valeur de cette densité augmente au maximum jusqu'à  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . De la poudre de cuivre a ensuite été injectée dans le jet plasma. Concernant l'incidence de particules dans le jet sur l'analyse spectrale des raies d'émission, il est apparu que lorsque des

particules de Cu sont fines, de diamètres inférieurs à 20  $\mu\text{m}$ , l'effet de la présence de poudre dans le jet n'est pas observable sur les valeurs de température électronique  $T_e$  (0,4 eV) à la distance de détection de 60 cm la plus éloignée de la sortie de torche. Par contre, lorsque des poudres sont plus grosses (diamètres compris entre 20 et 40  $\mu\text{m}$ ), la température électronique est plus élevée et passe par un maximum (0,9 eV) à la distance de mesure la plus faible de 47cm. Ceci est à corrélérer au changement de positions des zones de compression /expansion présentes dans le jet.

Le troisième chapitre se focalise sur le diagnostic par sonde enthalpique. Un travail préliminaire a été effectué sur la sonde elle-même pour permettre les mesures sous très faible pression : le diamètre intérieur du tube a été augmenté pour accroître le prélèvement de gaz et un revêtement sur la tête a été construit pour réduire la contribution de la charge thermique sur la sonde en mode « tare ». La première campagne d'essais a été conduite sous pression atmosphérique. Les résultats ont montré que l'enthalpie spécifique augmente d'environ 0,5 MJ/kg jusqu'à plus de 7 MJ/kg lorsque le débit d'hydrogène passe de 0 à 8 L/min et que la température maximale atteint 5000 K à la distance de prélèvement de 9 cm. La deuxième campagne d'essais a été réalisée à la pression de 1 mbar. Pour cette pression, la valeur maximale de l'enthalpie spécifique est relativement élevée 5,2 MJ/kg correspondant au débit d'hydrogène le plus fort (8 L/min). La température maximale mesurée est 3900 K à la distance de 40cm ( $I=650$  A). Cette température est minimale, 1000K, à la distance de 65cm. Pour les distances de prélèvement de 50 et 65 cm, il a été constaté que les écarts mesurés sur les propriétés du jet ne sont pas significatifs et semblent indiquer que les évolutions sur le jet plasma sont alors faibles.

Dans le dernier chapitre, des dépôts ont été confectionnés, dépôts métalliques et céramiques. En accord avec les résultats des chapitres précédents, les paramètres opératoires les plus pertinents ont été testés sous très faible pression. Concernant les revêtements métalliques de cuivre obtenus à partir de l'injection de poudre, il apparaît que l'augmentation du débit de gaz hydrogène de 0 à 8 L/min coïncide avec l'existence de grains plus gros dans le dépôt. Lorsque maintenant le dépôt est construit à partir du chauffage d'un barreau de cuivre, des films condensés dont l'épaisseur est d'environ 5  $\mu\text{m}$  sont obtenus et sont issus d'une phase vapeur. Concernant les dépôts céramiques enfin, une modification du système d'injection de la poudre a dû être opérée avant d'obtenir des dépôts par évaporation. L'alimentation en poudre consiste en une injection axiale et le gaz porteur est le gaz plasmagène. Les

particules sont bien fondues et les dépôts présentent des microstructures fines comparables à celles qui existent dans les dépôts PVD.

Les résultats obtenus pendant cette thèse nous encouragent aujourd'hui à poursuivre le développement de ce procédé et en complément à ce travail, différentes actions doivent être envisagées. Il est à noter en particulier que cette démarche sur le diagnostic du jet reste préliminaire et que les résultats obtenus pourraient être complétés et confortés par la mise en place d'autres moyens de mesure (spectromètre ATF, sonde de Langmuir par exemple). Des données relatives aux écarts à l'équilibre thermodynamique local seraient profitables pour améliorer la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans le jet sous basse pression tout comme des informations donnant les profils axiaux de vitesse et de température du jet seul et du jetensemencé qui puissent faire état des zones de détente et de compression dans le jet. Concernant les particules, les essais en diagnostic restent encore exploratoires car les résultats ont été obtenus sur des poudres de diamètres encore trop importants (> 20 microns). Les conclusions font état qu'un travail important doit être conduit aussi sur le design de torche et sur le mode d'injection des particules (orientation, transport, position) avant de poursuivre des essais de projection avec des particules de plus faibles diamètres. Il a été constaté par ailleurs que ces mesures sont difficiles car le volume de plasma s'allonge et peut être très lumineux jusqu'aux distances où se trouve habituellement placé le substrat et que ces particules sont entourées d'un milieu radiatif important. Une réflexion doit être menée pour analyser précisément les différentes contributions de toutes les sources au rayonnement collecté (plasma d'origine ou plasma de vaporisation). Finalement pour la validation complète de ce procédé; il devient important d'augmenter le taux d'évaporation et la quantité de vapeur des poudres injectées. Il serait bon de considérer comment parvenir à augmenter le temps de chauffage de la poudre dans le jet par exemple en étudiant les apports par l'ajout d'un arc transféré en sortie de torche. Ceci est actuellement en cours. En parallèle, des essais doivent être menés avec la torche plus puissante qui vient d'être acquise par le laboratoire. Il s'agit de la torche plasma trois cathodes de chez AMT.

---

## *Résumé*

De tous temps, les techniques PVD (Physical Vapor Deposition) et projection (Plasma Spraying) ont été considérées comme très différentes l'une de l'autre : la technique PVD s'exerce sous très basses pressions (de l'ordre de  $10^{-1}$  mbar) avec des vitesses de dépôt très faibles (qq.  $\mu\text{m}$  par heure) et permet d'obtenir des dépôts (qq.  $\mu\text{m}$ ) très minces et en principe très réguliers alors que la technique de projection thermique s'exerce à pression atmosphérique ou sous vide partiel (qq. dizaines de mbars) avec des vitesses de dépôt importantes (qq. centaines  $\mu\text{m}$  par minute) et permet d'obtenir des dépôts épais (qq. centaines de  $\mu\text{m}$ ) avec cependant des rugosités importantes.

Il s'agissait durant ce travail de thèse de contribuer au développement d'un nouveau procédé de projection thermique fonctionnant sous basse pression afin d'obtenir des dépôts issus de condensation de vapeurs ou des dépôts mixtes vapeurs-particules. L'idée est de mettre en évidence l'incidence de certains paramètres opératoires sur les propriétés du jet et d'utiliser ensuite ces résultats pour définir les conditions les meilleures pour la réalisation des dépôts. Deux méthodes de diagnostic ont été retenues pour cette étude : la spectroscopie d'émission et la sonde enthalpique. L'enceinte de projection sous vide a donc été instrumentée d'un spectromètre d'émission (Triax 190, Jobin Yvon) et d'un logiciel d'identifications des raies spectrales acquies. Parallèlement, une modification de la sonde enthalpique (ENT-PLC, Tekna) a été effectuée de manière à permettre des mesures de flux sous basses pressions. Les essais de projection ont été réalisés avec deux torches commerciales de faible puissance développées et couramment employées au laboratoire pour la projection VPS (Vacuum Plasma Spraying).

Différents paramètres expérimentaux ont été testés à savoir des paramètres de fonctionnement de la torche plasma (Intensité de courant et Débit de gaz hydrogène) et des paramètres environnementaux (Pression dans l'enceinte de projection et distance de détection). Enfin, ces différentes projections ont été couplées à des réalisations de dépôts métalliques dans un premier temps et céramiques dans un deuxième temps. Il a été montré que, sous certaines conditions de projection, les dépôts présentent des microstructures fines comparables à celles qui existent dans les dépôts PVD.

Mots clés : projection plasma sous très faible pression, diagnostic, spectroscopie d'émission, sonde enthalpique, dépôt

---

## ***Abstract***

At all times, PVD technology (Physical Vapor Deposition) and Plasma Spray were considered very different from each other: the PVD technology is used under very low pressures (about  $10^{-1}$  mbar) with very low deposition rates (several  $\mu\text{m}$  per hour), which is allowed to obtain thin and regular coating (several  $\mu\text{m}$ ). However the thermal spray technology is carried out at atmospheric pressure or partial vacuum (tens of mbar) with large deposition rates (tens of  $\mu\text{m}$  per minute), which is allowed to obtain thick coating (hundreds of  $\mu\text{m}$ ) but it exists influence of roughness.

This thesis contributes to the development of a new thermal spraying process under low pressure to obtain coatings from condensation of vapor or coatings of mixed vapor-particles. The idea is to research the influence of operating parameters on the properties of the plasma jet and then use these results to confirm the best conditions for obtaining coatings. Two diagnostic methods were selected for this study: emission spectroscopy and enthalpy probe. The vacuum chamber has been instrumented with emission spectrometer (Triax 190, Jobin Yvon) and software used for the identification of acquired spectral lines. Meanwhile, a modified enthalpy probe (ENT-PLC, Tekna) was realized to measuring the plasma flux at low pressures. Some tests were performed with two low-power torches which are developed and commonly used in laboratory for VPS (Vacuum Plasma Spray).

Various experimental parameters were tested to find out the operating parameters of the plasma torch (current intensity and flow of hydrogen gas) and environmental parameters (pressure in the chamber and detecting distance). Finally, these different projections were realized to achieve metal coatings at first and then obtain ceramic coatings. It was shown that under certain conditions the fine microstructures appeared in the coatings which were compared with those in the PVD technology.

Key words: low pressure plasma spray, diagnostic, emission spectroscopy, enthalpy probe, coating