



HAL
open science

Etude de la projection plasma sous très faible pression - torches et procédé de dépôt

Lin Zhu

► **To cite this version:**

Lin Zhu. Etude de la projection plasma sous très faible pression - torches et procédé de dépôt. Alimentation et Nutrition. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2011. Français. NNT : 2011BELF0169 . tel-00703247

HAL Id: tel-00703247

<https://theses.hal.science/tel-00703247>

Submitted on 1 Jun 2012

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 06 décembre 2011 par

Lin ZHU

Etude de la Projection Thermique à la Torche à Plasma sous
Très Faible Pression

Rapporteurs

Monsieur Vincent JI, Professeur des Universités, LEMHE-ICMMO, Université Paris-Sud, Paris

Monsieur Alain DENOIRJEAN, Directeur de Recherche CNRS, Université de Limoges, Limoges

Examineurs

Monsieur Pierre STEINMETZ, Professeur des Universités, Faculté des Sciences et Technologies, Université Henri Poincaré

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

Monsieur Hanlin LIAO, Professeur des Universités, LERMPS, Université de Technologie de Belfort Montbéliard

Monsieur Rodolphe BOLOT, Maître de Conférences, HDR, LERMPS, Université de Technologie de Belfort Montbéliard

Remerciement

Les travaux actuels dans ce mémoire ont été réalisés 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). Je tiens à exprimer mon plus profonde gratitude à Monsieur Professor Christian CODDET, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli dans le laboratoire. Et je remercie sincèrement Monsieur Professor Hanlin LIAO et Monsieur Maître de Conférence Rodolphe BOLOT, mes co-directeurs de thèse, pour leur aide considérable et beaucoup de conseils précieux au long de cette étude.

Je remercie profondément Monsieur Vincent JI, Professeur à Université Paris-Sud et Monsieur Alain DENOIRJEAN, Directeur de Recherche CNRS à l'Université des Sciences de Limoges, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse. Je souhaite remercier Monsieur Pierre STEINMETZ, Professeur à Université Henri Poincaré, d'avoir accepté d'être président du jury.

J'espère spécialement exprimer mes remerciements à Messieurs C. ADAM, O. RAPAUD, N. ZHANG, et F. SUN, et Mesdames M.P. PLANCHE et O. RIBET pour leurs aides dans les essais de VLPPS et les analysis de DRX, MEB et OES.

Je tien à adresser beaucoup de remerciements à l'ensemble des membres du LERMPS pour l'entraide et l'ambiance amicale qu'ils ont créé. Ils sont toujours très synpathiques de m'aider par leurs excellentes compétences et leur enthousiasme.

Egalement, je souhaite spécialement adresser toute ma reconnaissance à mes parents et ma femme pour leur soutien constant et leur aide altruiste.

Enfin, je remercie le CSC (China Scholarship Council) qui m'a soutenu financièrement pour ma thèse.

Résumé

Au cours de la dernière décennie, la technologie de projection à la torche à plasma sous très faible pression (VLPPS) (inférieure à 10 mbar) a attiré l'attention de nombreux chercheurs car ce procédé permet d'envisager la possibilité de réaliser des dépôts de structure voisine de celle des dépôts en phase vapeur avec une cinétique proche de celle de la projection thermique classique. Cette technologie vise donc à évaporer totalement ou partiellement des poudres afin de déposer des revêtements denses avec une structure colonnaire ou mixte.

Le travail effectué dans cette étude a consisté à étudier et à développer des moyens pour assurer la fusion et l'évaporation de matériaux céramiques en vue d'élaborer des revêtements de haute qualité et à caractériser les propriétés de ces revêtements.

Dans une première approche des dépôts denses et homogènes de zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ) ont été obtenus sur un substrat « inox » en utilisant des torches à plasma « classiques » de type F100 et F4 sous très faible pression (1 mbar) en utilisant de façon originale un principe d'injection axiale via l'alimentation en gaz plasmagènes. Un spectromètre d'émission optique a été utilisé pour analyser les propriétés du jet de plasma et notamment apprécier le taux d'évaporation du matériau. La composition et la microstructure des dépôts ont été caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Les résultats ont montré que la poudre YSZ a été partiellement évaporée et que les dépôts obtenus disposent d'une microstructure hybride composée de « splats » formés par des particules fondues et une « matrice » (en faible quantité) résultant de la condensation de vapeurs provenant de l'évaporation des particules surchauffées.

Afin de tenter d'augmenter le taux de vaporisation, l'anode de la torche F100 a été allongée et un dispositif d'arc transféré complémentaire a été réalisé afin d'élever l'énergie du jet de plasma et de favoriser l'échange thermique. Les effets de ce dispositif sur les propriétés du jet de plasma ont été évalués par spectrométrie

d'émission optique et calcul de la température électronique. Des dépôts de YSZ et d'alumine (Al_2O_3) ont été élaborés à la pression de 1 mbar. Les dépôts de YSZ ont affiché une microstructure hybride similaire à celle obtenue précédemment alors que pour les dépôts d'alumine, seul un dépôt lamellaire « classique » a été observé. La capacité d'évaporation est donc restée limitée. La microstructure, les propriétés mécaniques et les propriétés de résistance aux chocs thermiques des dépôts de YSZ ont été étudiées plus en détail et comparées avec celle de dépôts réalisés dans des conditions plus classiques. Une tenue améliorée en termes de résistance aux cyclages thermiques a notamment été observée.

Afin de répondre aux attentes en matière de niveau de densité de puissance du jet le laboratoire s'est équipé d'une nouvelle torche à plasma tri-cathode expérimentale élaborée par la société AMT. Cette torche a été modélisée et testée dans un premier temps en conditions atmosphériques, révélant une limitation importante du rendement de projection. A partir de ces premiers résultats expérimentaux une nouvelle géométrie de buse a été proposée afin d'améliorer le rendement de projection. Il a alors été constaté que le rendement de la projection avait été considérablement augmenté par cette modification et que la microstructure du dépôt était également plus favorable. Ce travail devra maintenant se poursuivre par l'intégration de cette torche dans l'enceinte sous pression réduite.

Mot-clés: Projection plasma sous très faible pression; Spectroscopie optique d'émission; Revêtement de barrière thermique; Torche à plasma tri-cathode.

Abstract

During the last decade, very low pressure plasma spraying (VLPPS) technology (below 10 mbar) attracted attention because it could allow to produce coatings with a structure similar to that of vapor deposited materials (PVD) with kinetics close to that of thermal spray. This technology aims to fully or partially evaporate the feedstock materials in order to build rapidly dense, thin, and columnar coatings.

The work during this thesis preparation was thus devoted to the study and development of tools and techniques allowing fusion and evaporation of ceramic materials in order to obtain high quality deposits with new performance and then to characterize the properties of those deposits.

In a first approach dense and homogeneous yttria-stabilized zirconia (YSZ) coatings were deposited successfully on a stainless steel substrate using “classical” plasma spray torches such as F100 and F4 under very low pressure (1 mbar) by means of using an original way of introducing the feedstock material in the core of the plasma jet via the plasma gas port. Optical emission spectroscopy was used to analyze the properties of the plasma jet and especially to observe the feedstock material evaporation rate. The phase composition and the microstructure of the coatings were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Results showed that the YSZ powder was partially evaporated and that the coatings possessed a duplex microstructure which was composed of splats formed by the impingement of melted particles and a little amount of a matrix formed by the condensation of the vapor emitted by overheated particles.

In order to try and increase the evaporation rate, a home-made transferred arc nozzle was made and mounted on a F100 plasma torch in order to enhance the energy level of the plasma jet and then to increase thermal exchanges. The effects of the transferred arc nozzle on the plasma jet properties were evaluated by optical emission spectroscopy and electron temperature calculation. YSZ and alumina (Al_2O_3) coatings

were elaborated using such a nozzle below 1 mbar. It was found that the YSZ coatings displayed a duplex microstructure similar to that obtained in the previous experiments. However, no vapor condensation could be observed in the case of the Al₂O₃ coatings indicating that the evaporation capacity of the system remained limited.

The microstructure, the mechanical properties and the thermal shock resistance of the YSZ coatings were studied in more details and compared to that of deposits made using classical thermal spray routes. An enhanced resistance to thermal shock could thus be observed for the coatings with a duplex structure.

In order to find a solution for a substantial increase in the energy density of the plasma jet, the laboratory commissioned a novel experimental tri-cathode plasma torch made to the AMT Company. This new torch was modeled and first tested under atmospheric conditions, which revealed a poor spray yield. Following those first experimental results, a modified nozzle was designed. As a result, the spray efficiency was considerably increased and the coating fabricated by the tri-cathode torch displayed a better microstructure. Now this work has to be pursued with the integration of this torch in the low pressure spray tank.

Keywords: Very low pressure plasma spray; Optical emission spectroscopy; Thermal barrier coating; Tri-cathode plasma torch.

SOMMAIRE

Introduction.....	3
CHAPITRE I Etude Bibliographique	7
I.1 Technologie de projection thermique	7
I.1.1 Introduction	7
I.1.2 Principe de la projection thermique.....	10
I.1.3 Projection par plasma d’arc soufflé	13
I.2 Développement de la projection plasma sous très faible pression (VLPPS)...	14
I.2.1 Introduction	14
I.2.2 Histoire	16
I.2.3 Caractéristiques du procédé VLPPS.....	17
I.2.3.1 Conditions de fonctionnement.....	17
I.2.3.2 Formation du dépôt.....	18
I.2.4 Applications du VLPPS	19
I.2.4.1 Dépôts denses minces	19
I.2.4.2 Dépôts en phase vapeur	21
I.2.5 Développement et avenir du procédé VLPPS	22
I.3 Progrès des torches à plasma multi-cathodes	24
I.3.1 Introduction	24
I.3.2 Torches à plasma multi-cathodes.....	26
I.3.2.1 Torche à plasma tri-cathodes avec transfert d’arc	26
I.3.2.2 Torche à plasma “Axial III” (Mettch).....	28
I.3.2.3 Torche à plasma “Triplex” (Sulzer-Metco).....	29
I.3.2.4 Torche à plasma avec trois cathodes inclinées	31
I.4 Objectifs de la thèse.....	33
Références bibliographiques du chapitre I.....	35
CHAPITRE II Matériaux et Techniques Expérimentales	43
II.1 Matériaux utilisés	43
II.2 Equipements disponibles.....	45
II.3 Techniques de caractérisation.....	47
II.3.1 Spectromètre optique d’émission	47
II.3.2 Observation microstructurale	50
II.3.3 Analyses par diffraction des rayons X.....	50
II.3.4 Analyses granulométriques	50
II.4 Tests des caractéristiques et résistance aux chocs thermiques	51
II.4.1 Estimation de porosité.....	51
II.4.2 Rugosité et profil de surface.....	51
II.4.3 Microdureté Vickers et indentation	52

II.4.4 Tests de comportement aux chocs thermiques	53
II.5 Outils de modélisation.....	54
Références bibliographiques du chapitre II	55
CHAPITRE III Elaboration et Caractérisation de Dépôts $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ Elaborés par Injection Axiale de Poudre.....	59
III.1 Introduction.....	59
III.2 Etude comparative des torches à plasma F100 et F4-VB	61
III.2.1 Introduction.....	61
III.2.2 Structure des torches	62
III.3 Projection avec la torche à plasma F100.....	64
III.3.1 Détection d'OES	64
III.3.1.1 Effet du débit d'hydrogène	64
III.3.1.2 Effet de la distance de mesure.....	67
III.3.1.3 Effet du débit de poudre.....	68
III.3.2 Préparation des dépôts YSZ.....	69
III.3.2.1 Projection avec un débit de poudre de 4 g/min.....	69
III.3.2.2 Projection avec un débit de poudre de 10 g/min.....	73
III.3.3 Dépôt de phase vapeur pure	74
III.3.4 Comparaison de la porosité et de la microdureté.....	77
III.4 Projection avec la torche plasma F4-VB	79
III.4.1 Détection d'OES	79
III.4.2 Dépôts YSZ.....	81
III.4.3 Essai de condensation de vapeur seule	83
III.5 Bilan	84
Références bibliographiques du chapitre III	86
CHAPITRE IV Conception et Application d'une Buse Rallongée d'Arc Transféré... 91	
IV.1 Introduction	91
IV.2 Conception d'une buse rallongée d'arc transféré.....	92
IV.3 Effet de la buse sur le jet de plasma et calcul de la température électronique	97
IV.4 Fabrication des dépôts.....	98
IV.4.1 Dépôt d' Al_2O_3	99
IV.4.2 Dépôt de $ZrO_2-7\% Y_2O_3$	102
IV.4.3 Dépôt de cuivre	106
IV.4.4 Caractéristiques des dépôts	108
IV.5 Bilan	108
Références bibliographiques du chapitre IV	110
Annexe: Plans des pièces de buse rallongée d'arc transféré.....	113
Plan 1: Enveloppe de refroidissement.....	113
Plan 2: Buse intérieure	114
Plan 3: Isolant intermédiaire	115
Plan 4: Connecteur avant	116
Plan 5: Connecteur arrière	117
CHAPITRE V Etude Comparative du Comportement au Choc Thermique et des	

Caractéristiques de Dépôts ZrO_2 -7% Y_2O_3 Elaborés en VLPPS et APS	121
V.1 Introduction	121
V.2 Comparaison des microstructures.....	123
V.3 Comparaison des caractéristiques.....	127
V.3.1 Rugosité	127
V.3.2 Porosité	128
V.3.3 Microdureté et effet de la taille d'indentation	129
V.4 Comparaison du comportement aux chocs thermiques	131
V.4.1 Observation des microstructures après chocs thermiques	131
V.4.2 Observation des couches d'oxyde à croissance thermique.....	133
V.5 Bilan.....	135
Références bibliographiques du chapitre V	137
Conclusions Générales et Perspectives	143
Liste de publication.....	145

Liste des Figures

Figure I.1 : Max Ulrich Schoop et son équipement de projection [3, 4].	8
Figure I.2. Développement de la projection thermique [5].	9
Figure I.3. Techniques de projection thermique catégorisées suivant les 2 principales sources d'énergie [14].	10
Figure I.4. Schéma d'un dépôt élaboré par projection thermique [14].	11
Figure I.5. Schéma du procédé de projection par plasma d'arc soufflé.	13
Figure I.6. Equipement LPPS datant de 1970s [27].	16
Figure I.7. Photos du jet plasma élargi sous différents niveaux de pression caractérisant les procédés de projection thermique sous vide [30].	18
Figure I.8. Epaisseur du revêtement pour le procédé VLPPS relativement aux procédés conventionnels d'élaboration de couches minces PVD/CVD et de projection thermique [19].	19
Figure I.9. Dépôt de céramique dense présentant une épaisseur d'environ 50 μm [27].	20
Figure I.10. Dépôt d'alliage Zn dense et lisse fabriqué par la procédé VLPPS [19].	21
Figure I.11. (a) Photo MEB d'un dépôt d'YSZ fabriqué par EB-PVD [32]; (b) Dépôt d'YSZ de structure colonnaire élaboré par projection [34]; (c) spectre d'émission optique correspondant à un jet de plasma avec injection de poudre YSZ.	23
Figure I.12. Configuration coaxiale de l'anode et la cathode d'une torche plasma F4 [44].	25
Figure I.13. Torche plasma multi-cathodes brevetée par E. Pfender et al. [48]: (a) schéma du circuit électrique, (b) arrangement de la torche.	27
Figure I.14. Photo et structure schématique d'une torche à plasma Axial III.	28
Figure I.15. Configuration de la torche plasma Triplex [47, 57].	30
Figure I.16. Modèle 3D de la torche Triplex Pro-200 [58].	31
Figure I.17. Schéma du système de projection plasma supersonique sous faible pression [59].	32
Figure II.1. (a) Image MEB de la poudre YSZ; (b) Distribution granulométrique de cette même poudre.	43
Figure II.2. Image MEB de la poudre d' Al_2O_3 ; (b) Distribution granulométrique de la poudre.	44
Figure II.3. (a) Image MEB de la poudre Cu; (b) Distribution granulométrique de la poudre.	44
Figure II.4. Configuration actuelle du système VLPPS du LERMPS.	46
Figure II.5. Modèles 3D des torches F4-VB et F100.	47
Figure II.6. Photos du spectromètre optique d'émission Jobin-Yvon Triax 190.	48

Figure II.7. Principe de la dureté Vickers.	52
Figure II.8. Photos du four de cyclage (a) et plateau d'échantillons (b).....	54
Figure III.1. Modèle 3D de la torche O3CP.	60
Figure III.2. Schéma de la projection plasma avec injection de la poudre via le mélange de gaz plasmagènes.	61
Figure III.3. Structure de la tête d'une torche F100 (1: Injecteur, 2: Anode, 3 et 8: Vis, 4: Support d'anode, 5 et 6: Isolant, 7: Support de cathode, 9: Cathode, 10: Connecteur).....	63
Figure III.4. Structure de la torche F4-VB (1: Anneau de sécurité, 2: Anode, 3: Support d'anode, 4: Corps intermédiaire, 5: Distributeur de gaz, 6: Isolant, 7: Vis, 8: Cathode, 9: Corps arrière).	63
Figure III.5. Photos des jets de plasma sous 1 mbar de pression environnante : (a) torche F100 avec injection de poudre YSZ [6], (b) torche F4-VB avec plasma Ar-H ₂ seulement (pas de poudre).....	64
Figure III.6. Evolution de l'intensité des émissions d'H _β à 486 nm avec différents débits de H ₂ (2, 4, 6 l/min).....	65
Figure III.7. Spectres optiques du jet de plasma (Ar/H ₂) sous 1 mbar : (a) sans poudre et avec un débit de H ₂ de 2 NI/min; (bcd) débits de H ₂ (b) 2 NI/min, (c) 4 NI/min, et (d) 6 NI/min avec injection de poudre YSZ.	66
Figure III.8. Spectres optiques du jet de plasma (Ar/H ₂) sous 1 mbar avec injection de poudre YSZ à des distances de mesure de: (a) 10 cm, (b) 15 cm, (c) 20 cm.	67
Figure III.9. Spectres optiques du jet de plasma (Ar/H ₂) sous 1 mbar avec injection de poudre YSZ: (a) 4 g/min, (b) 8 g/min, (c) 10 g/min.....	68
Figure III.10. Diffractogrammes RX de la poudre YSZ originale et des revêtements déposés en fonction de la distance.....	70
Figure III.11. Morphologies de coupes transversales de dépôts YSZ élaborés à différentes distances : (a) 10 cm, (c) 15 cm, (e) 20 cm ; (b), (d), et (f) concernent le grossissement du cadre noir des Figures (a), (c), et (e), respectivement.	71
Figure III.12. Morphologies de fracture des dépôts YSZ élaborés à différentes distances : (a) 10 cm, (b) 15 cm, et (c) 20 cm.....	72
Figure III.13 : Morphologies de coupes transversales des dépôts YSZ élaborés avec un débit de poudre de 10 g/min à différentes distances : (a) 10 cm, (c) 15 cm, (e) 20 cm ; (b), (d), et (f) représentent des images de grossissement de (a), (c), et (e), respectivement.	74
Figure III.14. Configuration expérimentale de la collection de vapeur.	75
Figure III.15. Morphologies de coupes transversales du dépôt YSZ à différentes positions sur le substrat (A: région non masquée, B: région transitionnelle, C: région masquée).	75
Figure III.16. Morphologies de fractures du dépôt YSZ: (a) région A et (b) région C.....	76
Figure III.17. Topographies de surface du dépôt YSZ: (a) région A et (b) région C.	76

Figure III.18. Comparaison de la porosité des dépôts YSZ en fonction de la distance de projection pour différents débits de poudre.	77
Figure III.19. Comparaison de la microdureté des dépôts YSZ en fonction de la distance de projection pour différents débits de poudre.	78
Figure III.20. Spectres optiques du jet de plasma (Ar/H ₂) sous 1 mbar avec injection de poudre YSZ pour la torche F4-VB: (a) 4 g/min, (b) 10 g/min. .	80
Figure III.22. Morphologies de coupes transversales des dépôts YSZ : (a) débit de poudre de 4 g/min et (b) grossissement sur (a); (c) débit de poudre de 10 g/min et (d) grossissement sur (c).	82
Figure III.23. Morphologies de fracture des dépôts YSZ : (a) 4 g/min et (b) 10 g/min.	83
Figure III.24. (a) Configuration expérimentale de la collection de vapeur par déviation du jet de plasma ; (b) photo du processus de projection.	84
Figure III.25. Morphologie de coupe transversale et surface du dépôt YSZ.	84
Figure IV.1. Configuration de la projection avec la buse d'arc transféré.	92
Figure IV.2. (a) Configuration de la buse d'arc transféré rallongée (1: Buse, 2: enveloppe de refroidissement, 3: Isolant électrique, 4: Pièce de connexion, 5: Anode, 6: cathode); (b) photo du montage de la buse rallongée sur une torche F100.	93
Figure IV.3. (a) Buse intérieure; (b) Enveloppe de refroidissement.	94
Figure IV.4. Pièce isolante: (a) modèle CAO; (b) photo avant projection; (c) photo après revêtement par projection d'Al ₂ O ₃	95
Figure IV.5. Pièces de connexion: (a) connecteur avant; (b) connecteur arrière. .	96
Figure IV.6. Photo du jet de plasma élargi avec injection de poudre d'alumine sous 1 mbar.	96
Figure IV.7. Spectres d'émission optique du jet de plasma sans injection de poudre (a) sans arc transféré, (b) avec arc transféré (Puissance 1,8 kW).	97
Figure IV.8. Spectres OES du jet de plasma avec injection de poudre d'Al ₂ O ₃ : (a) sans la buse d'arc transféré, (b) avec la buse d'arc transféré.	99
Figure IV.9. Microstructures de coupes transversales du dépôt d'Al ₂ O ₃ : (a) dépôt projeté avec la buse d'arc transféré et (b) son image à fort grossissement; (c) dépôt projeté par projection conventionnelle et (d) son image à fort grossissement.	100
Figure IV.10. Fractographie du dépôt d'Al ₂ O ₃ préparé avec la buse d'arc transféré.	101
Figure IV.11. Spectres OES du jet plasma avec injection de poudre YSZ: (a) et (b) sans la buse d'arc transféré; (c) et (d) avec la buse d'arc transféré; (b) et (d) sont les diagrammes zoomés sur les cadres noirs correspondant à (a) et (c), respectivement.	103
Figure IV.12. Microstructures de coupes transversales du dépôt YSZ: (a) dépôt projeté avec la buse d'arc transféré et (b) son image à plus fort grossissement; (c) dépôt projeté par projection plasma conventionnelle et (d) son image à plus fort grossissement.	104
Figure IV.13. Fractographie du dépôt d'YSZ préparé avec la buse d'arc transféré.	

.....	105
Figure IV.14. Spectres d'OES du jet de plasma: (a) sans poudre; (b) avec poudre de cuivre.....	107
Figure IV.15. Microstructures de coupes transversales du dépôt Cu: (a) dépôt projeté avec la buse d'arc transféré et (b) son image à grossissement plus élevé.	107
Figure V.1. (a) Aubes de turbine à gaz recouvertes d'un revêtement de type TBC; (b) schéma et test d'un moteur d'avion : les régions oranges sont les plus chaudes et sont protégées par un revêtement TBC.	122
Figure V.2. Morphologies de coupes transversales de dépôts YSZ élaborés avec différents procédés : (a) et (b) APS; (c) et (d) VLPPS-F100; (e) et (f) VLPPS-F4-VB; (g) et (h) VLPPS-arc transféré.....	125
Figure V.3. Morphologies de coupes transversales de la sous-couche d'accrochage d'alliage CoNiCrAlY.....	126
Figure V.4. Comparaison de la rugosité des dépôts YSZ en fonction de différents procédés.	127
Figure V.5. Profils de rugosité des dépôts élaborés par (a) APS et (b) VLPPS-F4.	128
Figure V.6. Topographie de surface des dépôts fabriqués par (a) APS et (b) VLPPS-F4.	128
Figure V.7. Comparaison de la porosité des dépôts YSZ élaborés avec les différents procédés.	129
Figure V.8. Comparaison de la microdureté des dépôts YSZ élaborés avec les différents procédés en fonction de la charge appliquée.	130
Figure V.9. (a) Echantillons originaux et photos des dépôts après chocs thermiques : (b) APS, (c) VLPPS-F100; (d) VLPPS-F4.....	132
Figure V.10. Morphologies des dépôts YSZ après chocs thermiques (50 cycles): (a) et (b) APS, (c) et (d) VLPPS-F100; (e) et (f) VLPPS-F4.....	133
Figure V.11. Morphologies de coupes transversales de la couche de TGO régulièrement formée à l'interface se montrant plus ondulée après un nombre de cycles accrus: (a) APS, (b) VLPPS-F100; (c) VLPPS-F4.....	135

Liste des Tableaux

Tableau II.1. Paramètres importants du spectromètre optique d'émission.	49
Tableau II.2. Elément du spectre atomique de l'Ar I (763,51 nm) [9].....	49
Tableau III.1. Comparaison des caractéristiques principales des 2 torches.....	62
Tableau III.2. Paramètres utilisés lors des diagnostics OES.	65
Tableau III.3. Paramètres utilisés pour la préparation des dépôts YSZ.	69
Tableau III.4. Paramètres utilisés pour le diagnostic OES.....	79
Tableau III.5. Paramètres utilisés pour le dépôt de YSZ.....	81
Tableau IV.1. Paramètres de projection pour les dépôts de Ni-5%Al (colonne de gauche) et Al ₂ O ₃ (colonne de droite).	95
Tableau IV.3. Paramètres utilisés pour la préparation du dépôt de ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃	102
Tableau IV.4. Paramètres utilisés pour la préparation du dépôt de Cu.	106
Tableau IV.5. Porosité et microdureté des dépôts de céramique et cuivre élaborés soit avec la buse d'arc transféré, soit en projection conventionnelle.....	108
Tableau V.1. Paramètres utilisés pour la préparation des dépôts YSZ sous différentes conditions de fonctionnement.	124
Tableau V.2. Paramètres utilisés pour la projection du dépôt de CoNiCrAlY. ...	126

Introduction

Introduction

La technologie de projection plasma sous basse pression (LPPS) est une solution bien établie et polyvalente pour différentes applications industrielles dans les domaines du biomédical, de l'aéronautique, des turbines à gaz, de la production d'énergie, et de l'industrie nucléaire. Aujourd'hui, le développement de cette technologie concerne l'extension du procédé conventionnel dans le but de réduire la pression de travail à moins de 10 mbar et de combiner avec l'utilisation d'une source plasma de forte énergie. Ces conditions permettent de créer un jet de plasma d'enthalpie élevée et de larges dimensions (de 1 à 2 m de long pour 20 à 40 cm de diamètre), ce qui ouvre de nouvelles perspectives de production de revêtements. Dans certains cas il est possible d'évaporer la poudre céramique à l'intérieur du jet de plasma, ce qui permet l'élaboration de revêtements possédant une microstructure colonnaire. Ces revêtements spécifiques pourraient être utilisés dans le domaine des turbines à gaz comme revêtements de barrière thermique (TBC) où des propriétés de résistance à l'érosion sont exigées.

Ce procédé dénommé projection plasma sous très faible pression (VLPPS) peut permettre d'élaborer des dépôts dont les caractéristiques sont proches de celles du procédé de dépôt physique en phase vapeur mais tout en utilisant une torche à plasma conventionnelle comme source thermique. Des revêtements minces et denses (épaisseurs de 10 à 20 μm) peuvent aussi être obtenus selon la voie traditionnelle consistant à fondre et à accélérer les particules de poudre dans un jet de plasma haute vitesse.

Par conséquent, un objectif principal de cette étude est de contribuer à la réalisation de revêtements minces denses, éventuellement de structure colonnaire, par le procédé VLPPS, en prenant en compte la conception et l'amélioration de la torche plasma. Trois points importants sont donc abordés dans ce mémoire.

Premièrement, afin de favoriser l'évaporation du matériau et de former un dépôt colonnaire, une technique d'injection axiale via le passage du gaz plasmagène a été utilisée avec les torches F100 et F4-VB sous faible énergie. Différents paramètres ont été essayés et les dépôts obtenus ont été caractérisés.

On présente ensuite la conception et l'utilisation d'une buse rallongée d'arc transféré dans le but d'améliorer le transfert énergétique entre le plasma et les particules avec une torche à plasma de relativement faible puissance. L'effet de la buse a été évalué. Trois poudres différentes sont été choisies pour réaliser des dépôts. De même, les microstructures des dépôts ont été observées.

En fin, une étude comparative de dépôts YSZ fabriqués par les procédés APS et VLPPS est présentée. La microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement aux chocs thermiques ont été évalués.

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

CHAPITRE I Etude Bibliographique

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter globalement les études bibliographiques et les objectifs de recherche. Un panorama concernant les progrès les plus récents en matière de technologies de projection thermique est réalisé. Ce chapitre comporte quatre parties : l'avancement de la projection thermique, la projection plasma sous très faible pression, la présentation de la torche à plasma multi-cathodes, puis enfin le contexte et les objectifs de l'étude.

I.1 Technologie de projection thermique

I.1.1 Introduction

Le premier procédé de projection thermique a été breveté par le Docteur Max Ulrich Schoop (Zurich, Suisse) au début du 20ème siècle (en 1909) [1]. Il s'agissait à l'époque de projeter des fils de plomb et d'étain à l'aide d'une torche modifiée de soudage oxyacétylénique. En effet, cette idée de créer un revêtement par projection de métal fondu, comme indiqué sur la Figure I.1 germait dans son esprit. Depuis, la technologie de projection thermique a été continuellement développée afin de répondre aux exigences du marché. La projection thermique fait partie des techniques de traitement de surface par voie sèche. Ce type de technique permet de réaliser des revêtements épais (généralement de quelques dizaines de micromètres à quelques centaines) de natures très variées sur des substrats (pièces à revêtir) tout aussi variés [2]. La projection thermique a évolué en une grande famille de procédés incluant désormais la projection à la flamme, la projection à l'arc électrique, la projection par plasma d'arc soufflé, la projection par canon à détonation, et plus récemment la projection par gaz froid sous condition de forte énergie cinétique. La Figure I.2 donne une idée du rythme de développement des technologies de projection thermique [5]. Elle illustre les applications qui ont été rendues possibles par les progrès technologiques et montre les progrès réalisés par les entreprises ou sociétés.

Au cours des 25 dernières années, une tendance significative a porté sur l'augmentation de la vitesse du matériau projeté pour obtenir des revêtements plus denses et plus durs, tout en limitant l'oxydation et les transformations des matériaux. Cela a finalement conduit au développement de procédés à plus faible température tels que le "cold spray" ou encore le "warm spray". Durant la même période, beaucoup de recherches ont été réalisées sur l'ensemble des procédés de projection thermique concernant le contrôle de la microstructure, les propriétés des revêtements, l'amélioration de leurs performances et la reproductibilité.



Figure I.1 : Max Ulrich Schoop et son équipement de projection [3, 4].

En 1990, un boom s'est produit sur les nanomatériaux [6,7] qui s'est rapidement propagé à la famille de la projection thermique et qui a conduit au développement de matières premières liquides [8], sous forme de suspensions, de solutions, ou encore la projection de particules fabriquées par agglomération des nanoparticules [9, 10]. De plus, la technologie a bénéficié de l'importance de l'énergie thermique des jets de plasma, favorisant l'évaporation de matériaux et la formation de revêtements par condensation de matière vaporisée [11] sur les substrats.

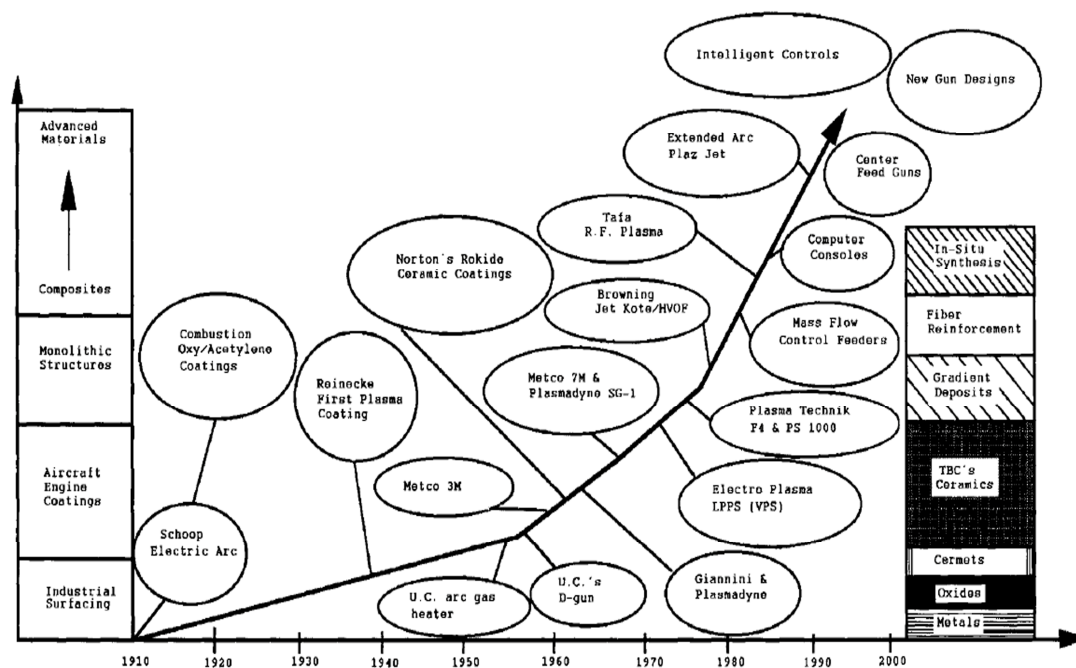


Figure I.2. Développement de la projection thermique [5].

La projection de matières premières sous forme liquide et la formation de revêtements par condensation de vapeur ont permis la formation de revêtements minces et ont donc élargi la gamme d'épaisseur de revêtement réalisable en projection thermique. Ces développements ont contribué à combler l'écart entre les techniques de dépôt traditionnellement classifiées comme des technologies de revêtements épais et les technologies des revêtements minces [12].

En projection thermique, les innovations n'ont pas seulement concerné les améliorations des procédés, mais ont porté également sur le développement de matériaux appropriés pour des applications plus exigeantes et plus difficiles. De nouvelles demandes et applications sont encore en cours d'émergence en offrant une source riche de sujets provocants pour les chercheurs et ingénieurs travaillant dans ce domaine.

I.1.2 Principe de la projection thermique

La projection thermique a besoin d'un dispositif créant une flamme ou un jet à température élevée. Dans le cas d'un plasma, un tel dispositif est parfois appelé plasmatron [13], c'est-à-dire un générateur de plasma alimenté par un arc ou une induction haute fréquence. Ces techniques de revêtement sont utilisées pour obtenir des dépôts de différents matériaux métalliques ou céramiques et même dans certains cas organiques. Tout matériau peut être projeté sous condition qu'il possède un point de fusion bien défini, et qu'il ne se décompose pas, ou ne se sublime pas exagérément pendant la fusion. La Figure I.3 montre une organisation des principaux procédés de projection thermique [14] divisée suivant les deux principales sources d'énergie utilisées : l'énergie chimique de gaz combustibles pour les flammes ou l'énergie électrique pour les plasmatrons.

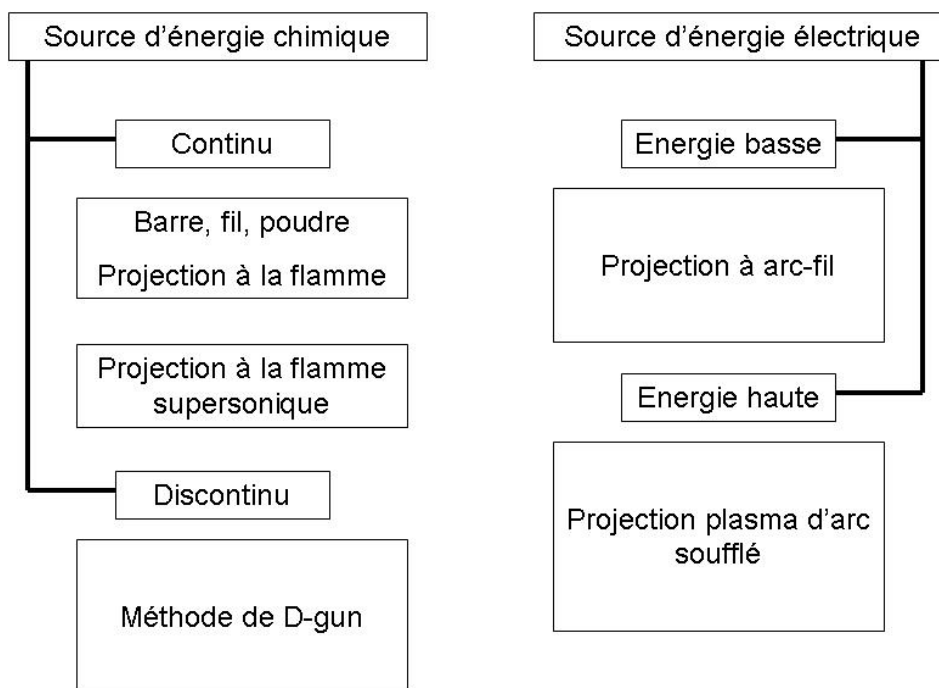


Figure I.3. Techniques de projection thermique catégorisées suivant les 2 principales sources d'énergie [14].

La différence principale entre la projection par flamme et la projection plasma concerne les températures maximales atteintes. En effet, pour la projection à la flamme, la température est limitée par la chaleur interne de combustion des gaz (acétylène, propane, butane, etc.). Les flammes oxyacétyléniques conventionnelles permettent d'atteindre des températures d'environ 3000 K. Les pistolets à flamme supersonique de type HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) permettent d'atteindre des températures de l'ordre de 3200 K par l'effet de la pression. Toutefois, l'avantage de cette technique réside dans la structure exceptionnellement dense des revêtements élaborés (de par une vitesse élevée des particules lors de leur impact sur le substrat).

L'utilisation de l'énergie électrique comme source de chaleur pour créer un plasma peut offrir des températures bien supérieures uniquement limitées par l'apport d'énergie. La projection à l'arc-fil permet d'atteindre des températures d'arc avoisinant les 6000 K. En projection plasma, la température d'un plasma peut atteindre 15000 K en sortie de torche en fonction du type de gaz plasma utilisé (argon, azote, hydrogène additionnel, hélium) et de l'apport d'énergie.

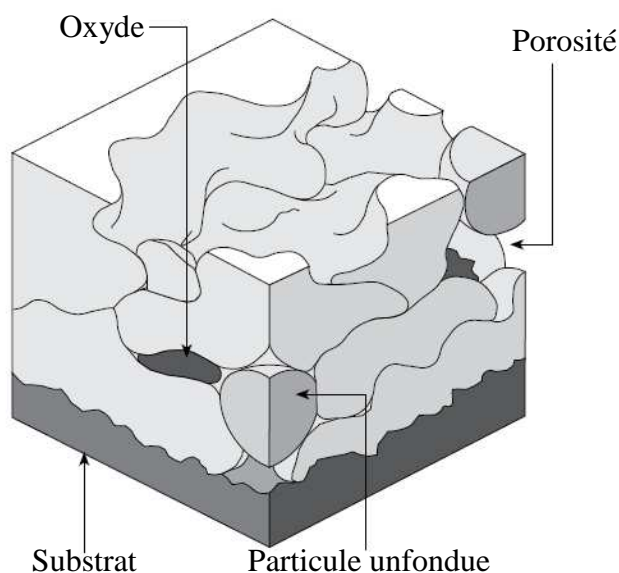


Figure I.4. Schéma d'un dépôt élaboré par projection thermique [14].

Tous les procédés de projection thermique utilisent un gaz vecteur permettant d'accélérer et de transporter de fines particules dans un état liquide ou pâteux (typiquement 5 à 100 micromètres) jusqu'au substrat. Ce gaz vecteur peut être aussi la source enthalpique, permettant de chauffer les particules jusqu'à leur point de fusion. D'autres procédés utilisent un arc électrique local pour fondre le matériau. Les particules projetées sur le substrat s'écrasent selon leur vitesse, leur état physique, leur température, etc. L'accumulation des particules sur le substrat permet de construire le revêtement.

La construction du dépôt est assurée par une succession d'impacts tel que montré sur la Figure I.4. Les dépôts sont formés par l'empilement successif de lamelles individuelles formées suite à l'écrasement et à la solidification sur la surface du substrat de gouttelettes préalablement fondues, pour former un dépôt dont les propriétés seront directement liées à la nature du projectile et aux conditions de projection [15]. La faible dimension des particules écrasées (épaisseur de l'ordre de 10 μm), les vitesses de refroidissement très élevées (10^6 K/s), les durées très courtes des phénomènes (environ 10^{-6} s) et la nature stochastique des impacts sont autant de caractéristiques liées à la technique de projection thermique [16].

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, etc., ont une influence importante sur les performances et la tenue de ces revêtements [1, 17]. L'état de fusion des particules impactant sur le substrat dépend de la conception de torche, des paramètres utilisés, de la forme et de la taille de particules, etc. Ces éléments jouent donc un rôle critique dans la formation des revêtements.

Dans un grand nombre d'applications industrielles, l'utilisation de revêtements élaborés par projection thermique a quasiment toujours pour objectif d'accroître une propriété bien spécifique des pièces traitées. Il existe de nombreuses techniques permettant de réaliser un revêtement par projection thermique mais les plus couramment utilisées dans l'industrie sont la projection par chalumeau, par arc-fil, par flamme supersonique et par plasma d'arc soufflé, ainsi que la technologie dite « cold

spray ».

I.1.3 Projection par plasma d'arc soufflé

Les torches à plasma d'arc soufflé utilisent le confinement d'un arc électrique pour augmenter fortement sa température de façon à générer un plasma à partir d'un gaz ou d'un mélange de gaz plasmagènes. Ce plasma sert ensuite à fondre et à accélérer le matériau à projeter.

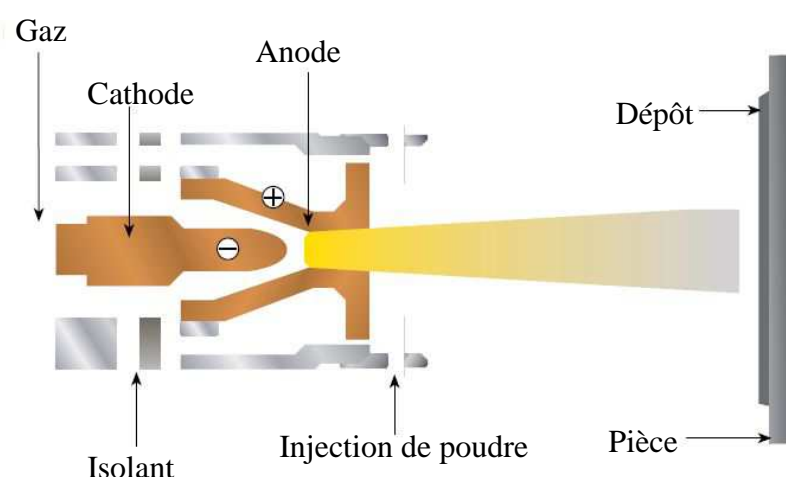


Figure I.5. Schéma du procédé de projection par plasma d'arc soufflé.

Le principe de la projection plasma est schématisé sur la Figure I.5. Pour l'allumage, un arc haute-fréquence est initié entre l'anode et la cathode en tungstène [18], puis un courant continu entretient l'arc. Le gaz s'écoulant coaxialement entre les électrodes (Ar, He, H₂, N₂ ou mélanges) est partiellement ionisé, produisant un jet de plasma de plusieurs centimètres de long. Le gaz partiellement ionisé comprend des molécules, des atomes, des ions positifs (dans différents états excités), des électrons et des photons. Le plasma ainsi généré est conducteur électriquement puisqu'il contient des électrons et des ions. La charge électrique globale est toutefois neutre et le nombre

d'électrons et d'ions libres sont égaux (pour une ionisation simple). Le matériau est injecté dans le plasma sous forme de poudre généralement à l'extérieur de la torche; les particules injectées sont alors fondues et accélérées par le jet en direction de la surface du substrat.

L'énergie élevée du jet de plasma en comparaison de celle des flammes de combustion offre un potentiel quasi illimité grâce à la possibilité de faire fondre tous types de matériaux, y compris les plus réfractaires.

Trois atmosphères de projection différentes peuvent être utilisées suivant les caractéristiques souhaitées du revêtement :

- l'air sous pression atmosphérique (APS, Atmospheric Plasma Spray).
- un gaz neutre (par exemple argon) à pression atmosphérique (IPS, Inert gas Plasma Spraying). Cette technique permet la projection de matériaux sensibles à l'oxydation et diminue le refroidissement du plasma provoqué par le mélange avec l'air ambiant. Une température plus élevée est donc maintenue sur une distance plus importante qu'en APS.
- un gaz neutre sous faible pression (100 mbar) (LPPS, Low Pressure Plasma Spraying). On a alors une augmentation de la vitesse des gaz (et de celle des particules) et par conséquent de la densité et de l'adhérence du dépôt tout en évitant l'oxydation du matériau d'apport et du substrat.

I.2 Développement de la projection plasma sous très faible pression (VLPPS)

I.2.1 Introduction

L'élaboration de revêtements minces fonctionnels gagne de plus en plus d'importance pour améliorer la performance de produits dans une large gamme d'applications [19]. Néanmoins, le besoin de réduction du coût de production implique des améliorations du procédé et notamment du rendement de projection afin qu'il devienne satisfaisant économiquement. Les procédés de dépôt en phase vapeur, tels que PVD (Physical Vapor Deposition) ou CVD (Chemical Vapor Deposition) offrent un large champ de

solutions pour les revêtements d'épaisseur submicronique à quelques microns. Toutefois, ces techniques souffrent d'un taux de croissance de couche relativement lent et de coûts très élevés, tandis que les procédés conventionnels de projection thermique comme APS, VPS, ou HVOF ne permettent pas de préparer des dépôts comparables en termes d'épaisseur, de densité, d'homogénéité, et de prévention de l'oxydation lors de la formation du revêtement. Les procédés conventionnels de projection thermique sous vide tels que le VPS (Vacuum Plasma Spray) et LPPS (Low Pressure Plasma Spray), opérant typiquement à une pression comprise entre 60 et 100 mbar, sont assez bien répandus dans certains secteurs industriels, tels que l'aéronautique, les turbines à gaz, l'industrie automobile, etc., pour l'élaboration rapide de couches denses sous atmosphère contrôlée.

La projection plasma sous très faible pression, VLPPS quelquefois dénommée LPPS-TF (Low Pressure Plasma Spray - Thin Film) [20, 21], consiste à utiliser une pression d'enceinte de l'ordre de quelques mbar et conduit à des caractéristiques plutôt non conventionnelles du jet de plasma. Il s'agit principalement de couvrir le domaine d'applications des couches minces (quelques micromètres), avec une vitesse de dépôt élevée et sur une zone relativement étendue [22, 23]. Si les particules injectées sont suffisamment fines, le matériau peut être partiellement évaporé pour fabriquer un revêtement formé soit de lamelles solidifiées (splats), soit de condensation de vapeur en fonction des conditions utilisées. En particulier, un revêtement de barrière thermique présentant une structure colonnaire a été obtenu de manière reproductible avec une performance élevée et de manière économique [24].

Le VLPPS offre une capacité de dépôt très rapide pour une large gamme de matériaux en utilisant des matériaux d'apport sous forme solide, liquide, ou même gazeuse. Les revêtements obtenus sont similaires aux dépôts produits par les procédés PVD ou CVD [25]. Toutefois, la vitesse de dépôt est plus élevée d'un ordre de grandeur environ relativement aux procédés PVD et CVD, e.g. 5 $\mu\text{m}/\text{min}$ comparé à 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Ce nouveau procédé peut donc permettre de produire des revêtements denses d'épaisseur actuellement incompatible avec la projection thermique conventionnelle

ou les procédés de couches minces (1 à 100 microns) [26].

I.2.2 Histoire

Au milieu des années 1990, Eric Muehlberger, un pionnier créatif concernant la technologie LPPS, a commencé à travailler avec Sulzer-Metco pour explorer de nouvelles techniques expérimentales permettant d'appliquer rapidement et économiquement des revêtements diélectriques très minces et uniformes sur de grandes surfaces (tôles de plusieurs m²).

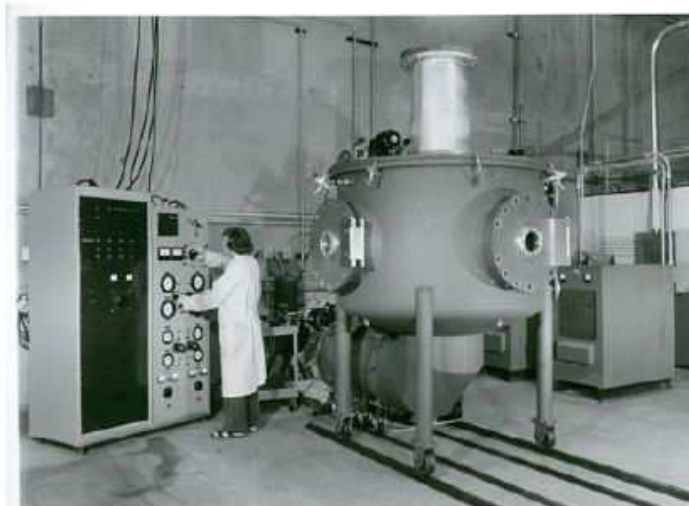


Figure I.6. Equipement LPPS datant de 1970s [27].

Au début, l'industrie du LPPS a d'abord été réticente à adopter ce procédé pour la production en raison de la complexité des équipements et du manque de fiabilité [27]. Cependant, plusieurs installations R&D ont été installées (Figure I.6), ce qui a permis de surmonter les difficultés perçues. L'atmosphère contrôlée signifie que l'oxydation peut être évitée et que les pièces peuvent être préchauffées à la température désirée sans oxydation. De plus, un arc transféré peut permettre de décaper les oxydes résiduels en surface.

Suite au développement de compositions de poudre adaptées aux applications anti usure et anti corrosion à chaud, certains OEM (Original Equipment Manufacturer) de l'industrie des turbines ont progressivement adopté le LPPS comme procédé de revêtement préféré pour de nombreux composants. Ce procédé permet de produire des revêtements denses sur de nombreux composants de turbines, équivalents ou même supérieurs aux revêtements produits par PVD. De plus, les procédés de type PVD demeurent coûteux et présentent les vitesses d'élaboration lentes. Ainsi, des systèmes de production de revêtements entièrement automatisés ont été conçus et installés et une industrie de service complète s'est établie. Le procédé LPPS a été utilisé avec succès au cours des 3 dernières décennies si bien qu'il est aujourd'hui accepté au niveau mondial. Les aspects techniques du procédé ont été abordés dans de nombreux articles scientifiques de la communauté des revêtements.

I.2.3 Caractéristiques du procédé VLPPS

I.2.3.1 Conditions de fonctionnement

Une pression de travail réduite permet de recouvrir rapidement de grandes surfaces d'un revêtement mince en raison du diamètre supérieur du jet de plasma combiné à un mouvement de balayage rapide de la torche. Les épaisseurs de dépôt peuvent varier de quelques micromètres à plusieurs centaines de μm selon l'application. Dans ce cas, en dehors d'un contrôle précis de l'atmosphère et des autres paramètres, la dimension de la zone de projection et la température du substrat deviennent plus importantes [28]. Des revêtements céramiques d'oxydes peuvent être déposés sur une surface large en un temps très court, formant une couche mince et homogène présentant une faible porosité et une faible rugosité. Par exemple, une surface de substrat d'environ $0,5 \text{ m}^2$ peut être recouverte d'une couche d' Al_2O_3 dense de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur en moins d'une minute.

Sous les conditions de pression très faible (moins de 2 mbar), les propriétés du jet de plasma se modifient substantiellement [29]. Le jet de plasma s'étend sur plus de 2 m

en longueur et 200 à 400 mm en diamètre. Sur la Figure I.7, l'effet de la pression sur la longueur du plasma est présenté pour les procédés IPS, VPS/LPPS et VLPPS. Le jet de plasma s'élargit largement et devient laminaire dans le cas du procédé VLPPS.

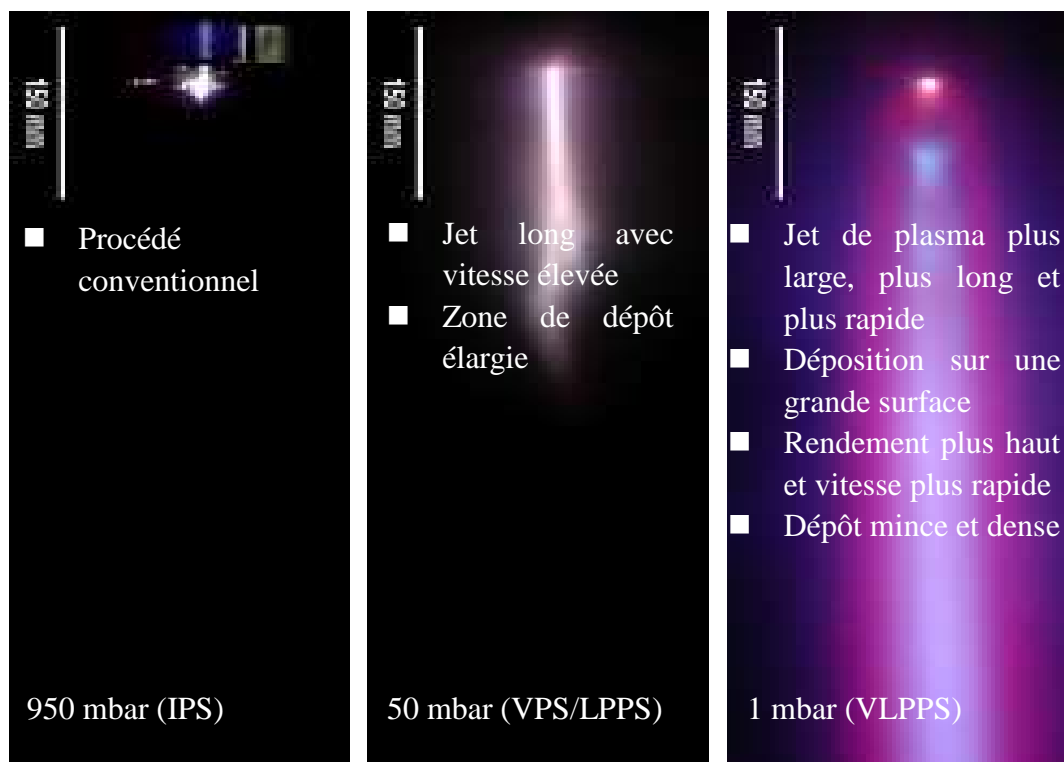


Figure I.7. Photos du jet plasma élargi sous différents niveaux de pression caractérisant les procédés de projection thermique sous vide [30].

I.2.3.2 Formation du dépôt

En considérant la notion d'épaisseur de revêtement, le procédé VLPPS permet de combler le fossé existant entre les technologies conventionnelles PVD/CVD (<1-5 μm) et les procédés standards de projection thermique (>50 μm). Par ailleurs, en raison de la dimension du jet de plasma et de son enthalpie élevée, cette technique présente plusieurs avantages réduisant les coûts de production. La Figure I.8 présente un schéma des différents procédés en fonction de l'épaisseur de revêtement.

Le concept "Thin-Film" ne réfère pas seulement à l'épaisseur du revêtement, mais

décrit aussi un procédé avec des paramètres et des propriétés de revêtement bien spécifiques. La puissance élevée de la torche à plasma combinée à la faible pression d'enceinte permet une vaporisation au moins partielle de la matière injectée, même pour des poudres céramiques présentant un point de fusion élevé.

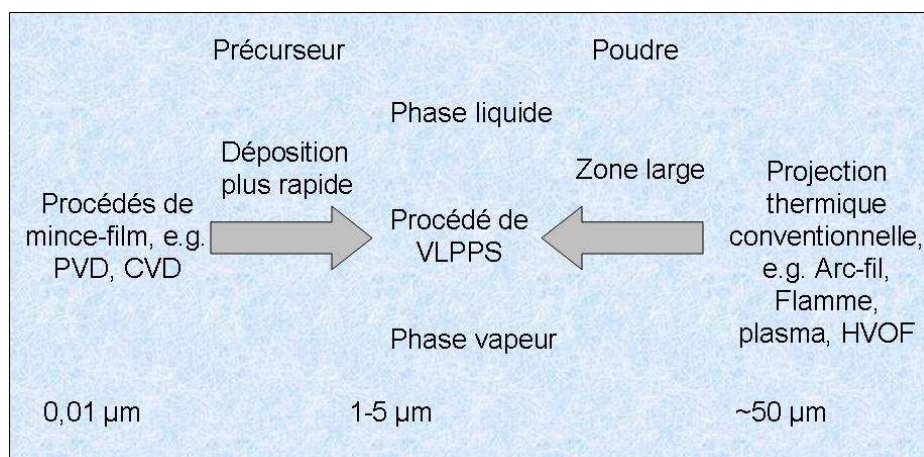


Figure I.8. Epaisseur du revêtement pour le procédé VLPPS relativement aux procédés conventionnels d'élaboration de couches minces PVD/CVD et de projection thermique [19].

I.2.4 Applications du VLPPS

I.2.4.1 Dépôts denses minces

En raison de l'importance de l'énergie cinétique transférée aux particules dans le jet de plasma, des revêtements très denses présentant une faible porosité peuvent être obtenus avec le procédé VLPPS. L'utilisation de poudres fines, combinée à un balayage rapide de la torche sur la surface du substrat et à une dispersion large des particules dans le jet permettent la construction de couches très fines présentant une faible rugosité de surface [22]. En fonction du matériau utilisé et de la préparation de surface avant projection, des couches homogènes présentant des épaisseurs d'environ 10 à 20 µm et une rugosité $R_a < 2-3$ µm peuvent être réalisées.

Les applications potentielles peuvent concerner les revêtements d'isolant électrique et

les couches de résistance à l'usure avec des matériaux tels que Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, ou spinelles, utilisés dans les domaines de l'industrie automobile, de l'électronique, ainsi que d'autres applications industrielles. Une utilisation potentielle concerne également le domaine des piles à combustible avec l'élaboration de conducteurs ioniques, de couches céramiques d'étanchéité au gaz utilisées soit comme électrolytes dans les composants SOFC, soit comme membranes minces pour les capteurs, ainsi que les énergies renouvelables. La Figure I.9 montre un dépôt de céramique dense présentant une structure très fine [27]. Le revêtement présente une porosité très faible et une surface lisse avec une rugosité Ra inférieure à $3\ \mu\text{m}$. En utilisant l'arc transféré avant projection, les couches présentent une bonne adhérence sur presque tous les substrats, y compris les surfaces lisses.

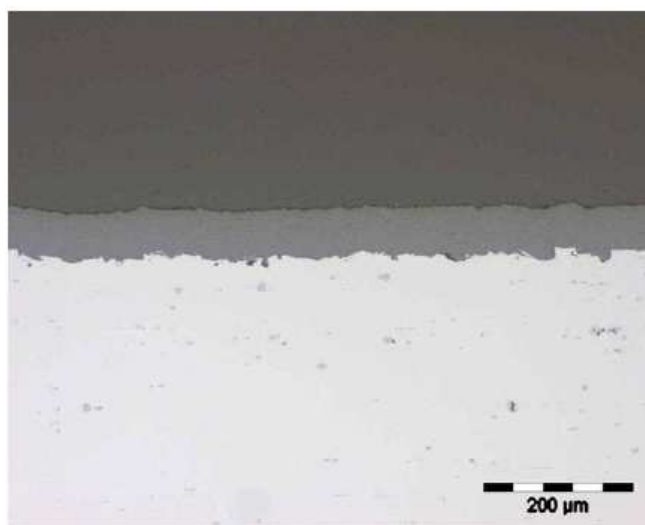


Figure I.9. Dépôt de céramique dense présentant une épaisseur d'environ $50\ \mu\text{m}$ [27].

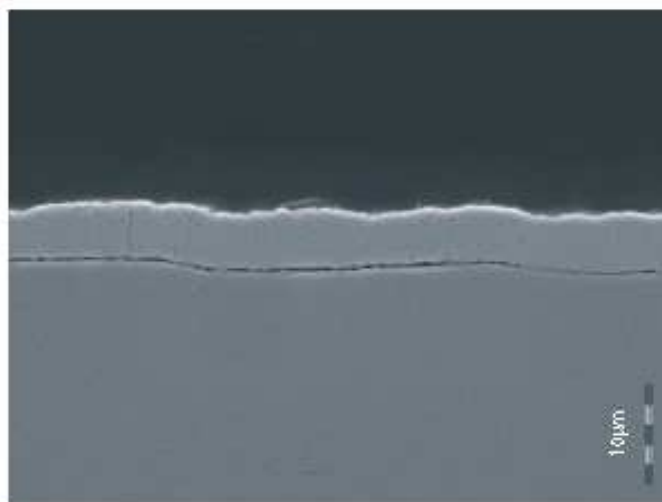


Figure I.10. Dépôt d'alliage Zn dense et lisse fabriqué par la procédé VLPPS [19].

Par ailleurs, les projections sous très faibles pressions résiduelles de gaz neutre peuvent permettre de réaliser des couches métalliques sans oxydation [31]. Des revêtements très minces et denses d'alliage de Zn (Figure I.10) [19] ont pu être obtenus. Grâce à leur homogénéité et leur faible taux de porosité, ces dépôts présentent un fort potentiel pour l'amélioration des performances anticorrosion obtenues par les revêtements galvaniques. Des essais de corrosion en brouillard salin ont montré une protection anticorrosion supérieure des dépôts élaborés en VLPPS relativement aux dépôts de zinc galvanique traditionnels.

I.2.4.2 Dépôts en phase vapeur

La projection thermique conventionnelle de revêtements TBC permet généralement l'élaboration de dépôts présentant une morphologie typique constituée d'un enchevêtrement de splats (lamelles). Le procédé VLPPS peut quant à lui permettre l'élaboration d'un dépôt de type YSZ présentant une structure colonnaire telle que celle des films EB-PVD [32, 33] en utilisant des poudres atomisées constituées de fines particules. La Figure I.11 (a) montre un exemple de film présentant une microstructure colonnaire déposé par le procédé EB-PVD, et la Figure I.11 (b) montre

une image MEB d'un dépôt présentant une microstructure similaire mais formé cette fois par condensation de vapeur produite à partir de fines particules de YSZ injectées dans un plasma thermique [34]. Une épaisseur de plus de 200 μm pourrait être réalisée en un laps de temps court de par la vitesse de dépôt élevée (jusqu'à plus de 20 $\mu\text{m}/\text{min}$), ce qui est très largement supérieur au taux de croissance typique des revêtements EB-PVD. Ce type de dépôt a également pu être obtenu sur des aubes de turbine réelles présentant une géométrie surfacique complexe. Le spectre d'émission du jet de plasma obtenu par spectroscopie optique durant la projection d'une poudre d'YSZ et conduisant à un dépôt de structure colonnaire est montré sur la Figure I.11 (c). Ce spectre présente un grand nombre de raies spectrales de forte intensité correspondant à l'YSZ dans la gamme complète de longueur d'onde du spectromètre (de 350 à 900 nm).

I.2.5 Développement et avenir du procédé VLPPS

Il existe beaucoup d'autres applications potentielles concernant les revêtements susceptibles d'être produits par le procédé VLPPS. Parmi ces applications, on peut citer notamment les revêtements photocatalytiques, les revêtements de résistance à l'usure et les revêtements pour applications biomédicales [35, 36]. A ce jour, la grande majorité des recherches s'est focalisée sur les revêtements céramiques, comme l'YSZ plus particulièrement. L'exploration du cas de revêtements métalliques peut conduire à une multitude d'autres applications, comme le remplacement des revêtements électrolytiques et des revêtements composites métal-céramique pour la résistance à l'usure, par exemple.

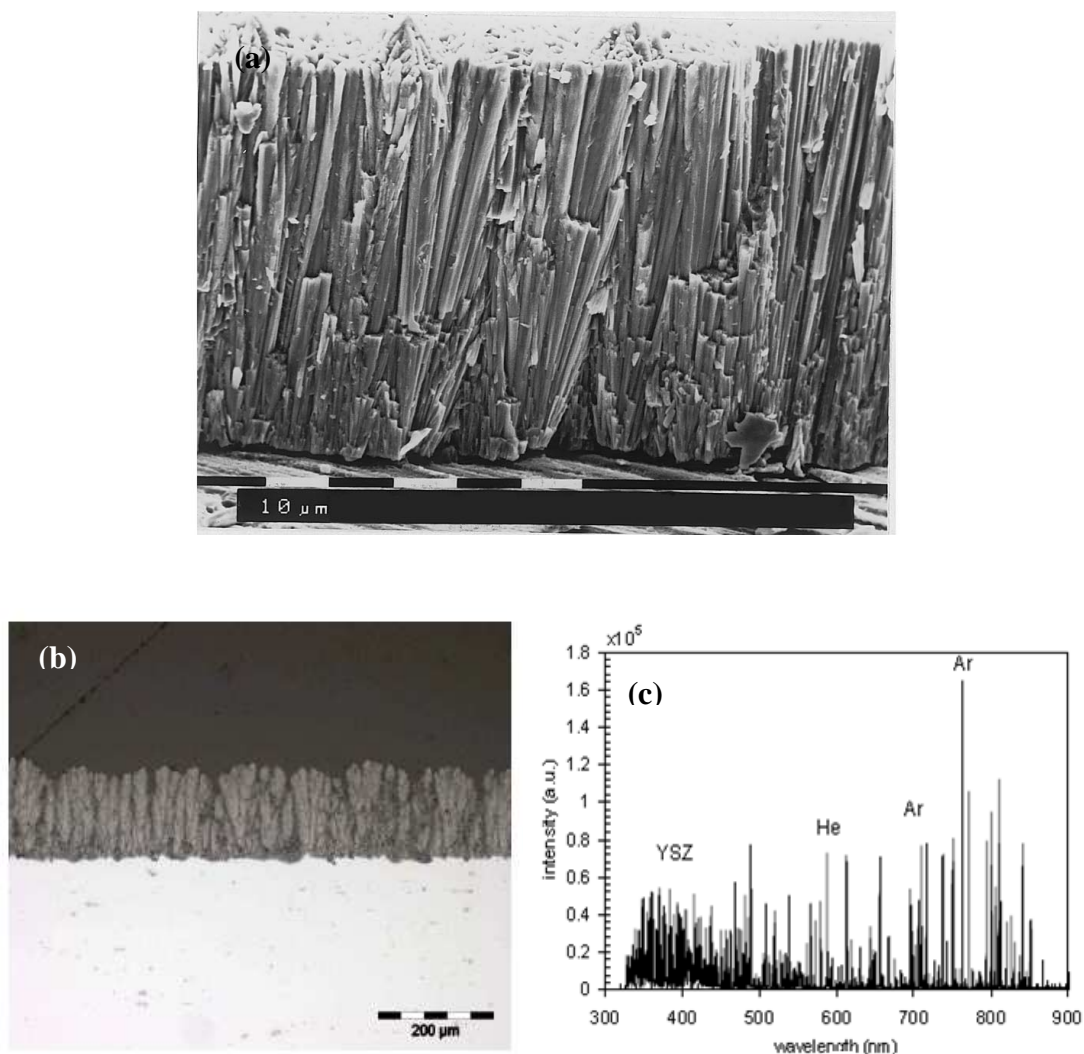


Figure I.11. (a) Photo MEB d'un dépôt d'YSZ fabriqué par EB-PVD [32]; (b) Dépôt d'YSZ de structure colonnaire élaboré par projection [34]; (c) spectre d'émission optique correspondant à un jet de plasma avec injection de poudre YSZ.

Cependant, le comportement d'un plasma thermique aux pressions correspondant au VLPPS n'est pas encore totalement bien compris, bien qu'il ait été rapporté que les transferts de chaleur ne sont plus dominés par les mécanismes collisionnels dans ces régimes de pression faible [37, 38]. Des interactions complexes existent entre le matériau projeté et le plasma en VLPPS, dont la plupart ne peuvent pour l'instant être considérées et étudiées sur la base des études de la projection plasma sous pression atmosphérique [39, 40]. Les transformations de phase et l'effet du traitement du

matériau d'apport en fonction des paramètres du procédé ne sont également pas bien compris, bien que les émissions visibles au niveau de l'injection du matériau indiquent clairement que le matériau vaporisé peut être excité dans le plasma avant dépôt. Ces phénomènes peuvent être encore plus compliqués avec des précurseurs chimiques qui réagissent ou pyrolysent dans le plasma [41, 42].

I.3 Progrès des torches à plasma multi-cathodes

I.3.1 Introduction

En tant que procédé de revêtement [43], la projection à la torche à plasma a été utilisée avec succès dans de nombreux domaines industriels. Aujourd'hui, les arcs électriques produits par courant continu (DC pour Direct Current) et l'induction radiofréquence sous pression atmosphérique ou atmosphère contrôlée (de quelques mbar à plusieurs bars) sont les méthodes les plus usuelles pour produire un plasma thermique. En tant qu'élément clé des équipements de projection, les torches ont été considérablement développées depuis l'apparition du premier pistolet plasma moderne inventé dans les années 1960 et un grand nombre de torches plasma de conceptions différentes [44] ont été proposées pour améliorer le procédé de projection et la qualité des revêtements.

Généralement, les torches à plasma d'arc à courant continu les plus populaires utilisent une anode et une cathode individuelles, comme les torches F1, F2, F4 et F100 fabriquées par Sulzer-Metco et disponibles commercialement [45, 46]. La conception de la torche F4 est montrée sur la Figure I.12. On voit qu'une cathode en tungstène en forme de bâtonnet avec une pointe est entourée d'une anode concentrique. Jusqu'au début des années 2000, les conceptions conventionnelles des torches à plasma qui émanent de l'idée primitive d'une disposition d'une anode et d'une cathode concentriques ont très peu évolué. Cependant, cette conception ne peut pas offrir un écoulement stable et continu du plasma en raison des fluctuations de la source électrique et du mouvement continu de l'arc sur la surface de l'anode. Par conséquent,

les poudres ne peuvent pas être totalement et uniformément chauffées dans le jet de plasma, ce qui entraîne des limitations sur la qualité des revêtements.

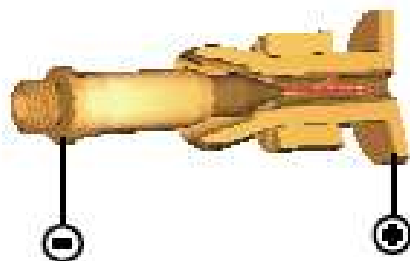


Figure I.12. Configuration coaxiale de l'anode et la cathode d'une torche plasma F4 [44].

Afin de surmonter les fluctuations inhérentes au concept monocathode et d'obtenir un plasma plus stable et continu, des torches à plasma multi-cathodes ont été proposées depuis de nombreuses années et plus particulièrement développées durant la dernière décennie. Comparé aux torches à plasma conventionnelles, les torches multi-cathodes possèdent plusieurs avantages :

- augmentation de la durée de vie des cathodes contribuant à l'amélioration de la stabilité du procédé.
- durée de fonctionnement sans interruption potentiellement plus longue pour le système de projection.
- débit de poudre plus élevé et augmentation de la vitesse d'élaboration du dépôt permettant d'améliorer la rentabilité du procédé de projection.
- réduction du taux de porosité permettant d'améliorer la qualité du revêtement [47].
- réduction des coûts de production.

Aujourd'hui, deux types de torches à plasma tri-cathodes sont proposés commercialement. Pour le premier, trois arcs individuels sont étirés à partir de trois cathodes sur une anode commune. Cette disposition est utilisée sur la torche Triplex

fabriquée par la société Sulzer-Metco. Concernant le second, trois arcs indépendants sont produits, mais disposés dans un corps de torche commun. Les trois écoulements de plasmas ainsi générés sont ensuite concentrés pour former un jet de plasma unique. Cette conception est utilisée dans la torche Axial III développée par la société Northwest Mettech. Nous allons maintenant présenter plus en détail ces deux types de torches à plasma tri-cathodes dans le contexte général des brevets déposés sur les torches à plasma multi-cathodes

I.3.2 Torchés à plasma multi-cathodes.

I.3.2.1 Torche à plasma tri-cathodes avec transfert d'arc

E. Pfender et al. [48, 49] ont inventé un générateur de plasma d'arc à courant continu à cathodes multiples en 1988. La Figure I.13 (a) montre que le générateur comprend une anode (11) et plusieurs cathodes (12, 13, 14) positionnées à une distance désirée de l'anode. Cet assemblage est configuré dans un montage convenablement refroidi. L'alimentation de puissance (21) fournit la puissance à l'anode (11) à travers un resistor shunt (23). Une des cathodes (12, 13, 14) est branchée à la borne négative de l'alimentation de puissance (21) à travers un résistor shunt (24) et un résistor stabilisateur (25). Les trois cathodes sont disposées à 120° entre elles autour de l'axe principal et avec un angle de 30° à 45° relativement à la direction principale de l'écoulement du plasma (également axe principal).

Sur la Figure I.13 (b), la buse (32) comporte une ouverture centrale (31) à travers laquelle le gaz plasmagène est dirigé dans le cœur du plasma. La colonne plasma (39) est contrôlée et stabilisée par l'écoulement de gaz à travers cette ouverture centrale. Les arcs issus des trois cathodes s'unissent à un point situé approximativement au tiers de la distance séparant les cathodes de l'anode (35). Par ailleurs, les particules provenant de la source (41) sont mélangées avec le gaz plasmagène. Le gaz plasmagène et les particules sont injectés dans la colonne plasma (39) pour être déposés sur le substrat placé en face de la torche.

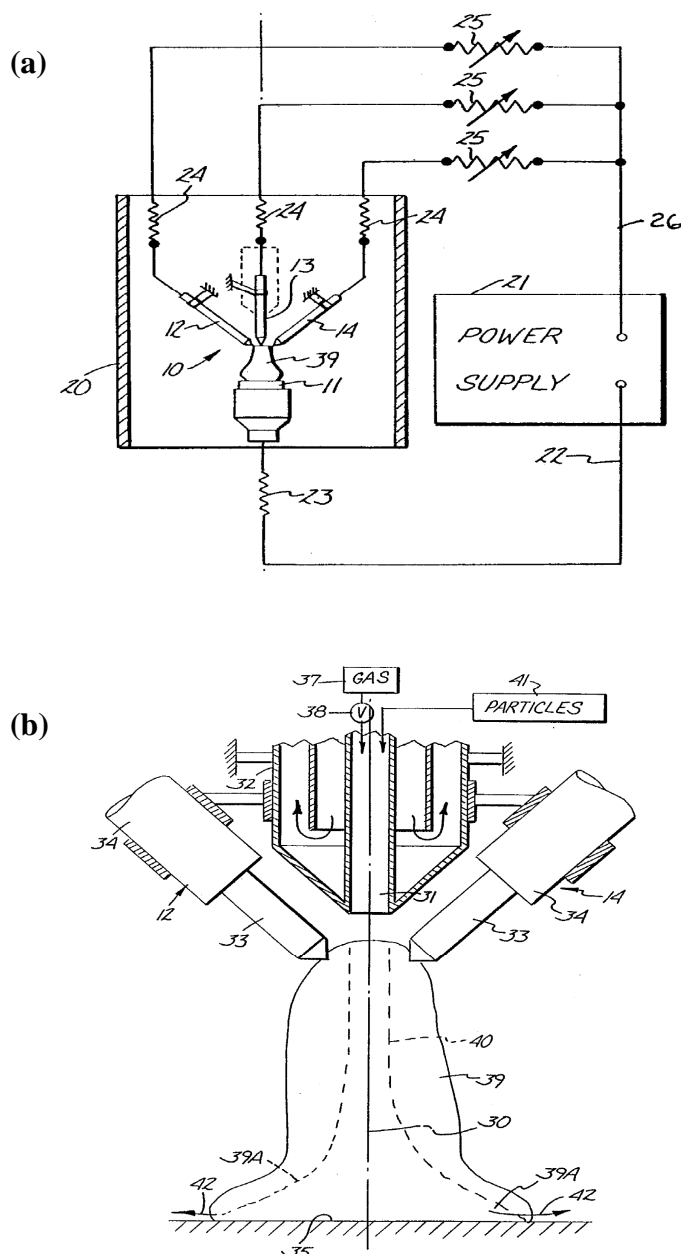


Figure I.13. Torche plasma multi-cathodes brevetée par E. Pfender et al. [48]: (a) schéma du circuit électrique, (b) arrangement de la torche.

Cette conception de torche multi-cathodes utilise trois cathodes disposées à 120° entre elles autour de l'axe central et une seule anode. La poudre peut donc être injectée suivant la direction axiale, ce qui suggère qu'elle pourrait acquérir plus d'énergie pour être complètement fondue ou partiellement évaporée. Néanmoins il est probable que cette disposition produise un arc instable ayant tendance à se déplacer aléatoirement sur la surface de l'anode. Ainsi, cette configuration d'arc transféré peut être

considérée comme inadaptée à la projection thermique, mais sera utile pour le procédé de traitement de surface par PTA (Plasma Transferred Arc).

I.3.2.2 Torche à plasma “Axial III” (Mettech)

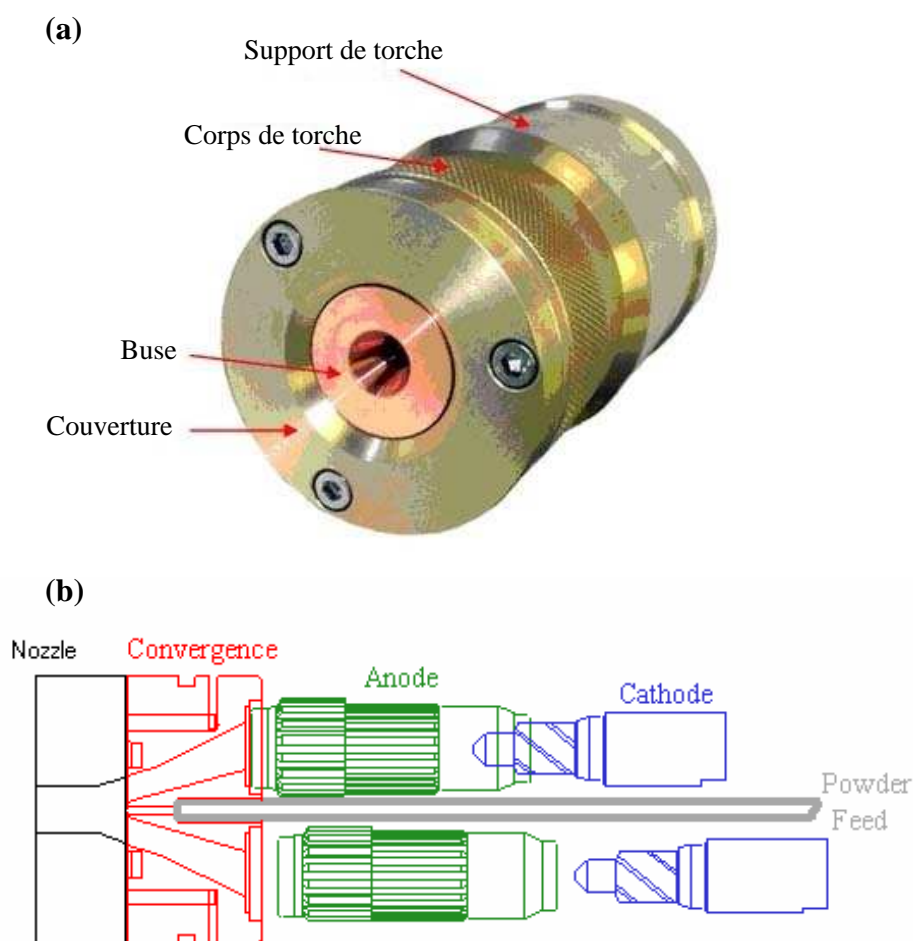


Figure I.14. Photo et structure schématique d'une torche à plasma Axial III.

La torche à plasma Axial III [50] a été inventée par D. Ross et al. [51, 52] en 1990 et est fabriquée et commercialisée par la société Northwest Mettech (Canada) [53]. Elle est composée de trois anodes et de trois cathodes et permet une injection axiale de la poudre, tel qu'indiqué sur la Figure I.14. En d'autres termes, la torche Axial III est un

assemblage de trois torches à plasma mono-cathode. Ces trois torches à plasma sont allumées séquentiellement, puis l'écoulement de chaque plasma converge en un point où la poudre est injectée. A ce point, l'écoulement du plasma et la poudre sont encore davantage accélérés à travers une buse. La forme convergente de l'écoulement du plasma, associée à la conception de la buse, permet à la poudre de s'écouler à travers la buse sans toucher la buse elle-même. La vitesse de la poudre est ainsi significativement plus élevée relativement à celle atteinte avec les dispositifs standards et approche même la vitesse obtenue avec le procédé HVOF [51].

Avec une telle conception de torche, les conduits du plasma sont relativement longs et le rendement thermique de la torche se trouve donc affaibli. Néanmoins, l'avantage de cette torche demeure la possibilité d'injection axiale de la poudre.

I.3.2.3 Torche à plasma "Triplex" (Sulzer-Metco)

En 1993, K. Landes et al. [54] ont breveté une torche à plasma tri-cathodes qui a ensuite été commercialisée en 1998 par la société Sulzer-Metco (Suisse) et nommée Triplex [55, 56]. La structure du schéma électrique de la torche Triplex est présentée sur la Figure I.15. Trois cathodes isolées entre elles et alimentées par des sources électriques indépendantes produisent trois arcs reliés en différents points d'accrochage sur une seule anode circulaire. Ces trois arcs permettent une forte intensité de courant. Le mouvement axial et rotationnel de ces trois arcs partiels est limité grâce à une cascade de neutrodes isolées [47]. La position axiale de chaque pied d'arc sur l'anode reste donc relativement constante pour cette raison, alors que la stabilité tangentielle est obtenue de par la répulsion réciproque des arcs. Finalement, les trois arcs distincts sont combinés et permettent de former un jet de plasma quasi-stationnaire.

Le modèle 3D et les composants principaux d'une torche Triplex sont présentés sur la Figure I.16. Les trois cathodes sont arrangées suivant une direction parallèle avec un angle de 120° entre chaque. Elles sont alimentées séparément par des sources électriques distinctes. Relativement à une torche ne présentant qu'un seul arc, le

courant dans chacun des trois arcs est réduit à un tiers et l'érosion de l'anode est réduite à un neuvième [57]. Cette conception facilite aussi la séparation de l'écoulement de gaz et le contrôle d'arc, permettant ainsi une large gamme de débits de gaz dans les limites de tension de l'équipement. De par la baisse significative des fluctuations (arcs quasi stables), le niveau de turbulence est bien inférieur à celui engendré par les torches à plasma conventionnelles. De plus, la triple symétrie peut être combinée avantageusement avec une injection triple du matériau d'apport afin d'aligner exactement le débit de poudre dans les parties les plus chaudes du jet de plasma.

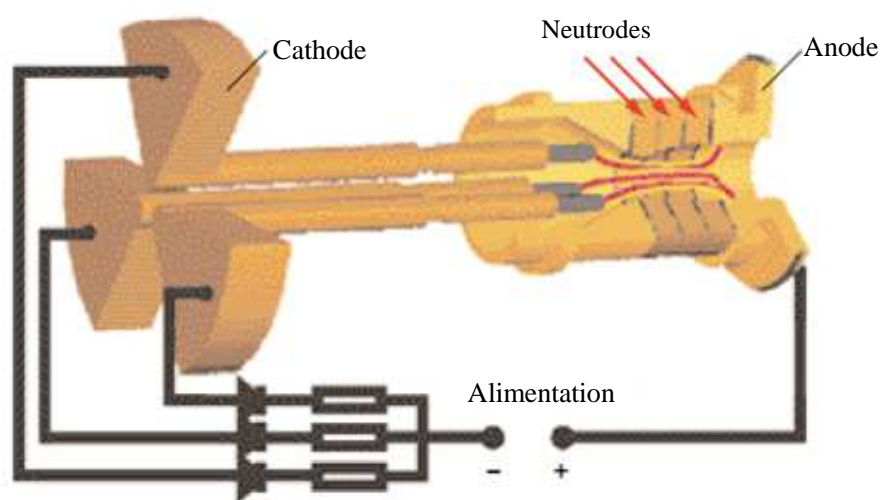


Figure I.15. Configuration de la torche plasma Triplex [47, 57].

Les trois cathodes individuelles sont installées sur un support et isolées l'une de l'autre. Une série de neutrodes isolées cascades sont positionnées entre les cathodes et l'anode pour empêcher le mouvement axial des trois pieds d'arcs. Le pied de chacun des trois arcs est donc stabilisé sur une anode circulaire unique. Comme pour la torche Axial III, la torche Triplex possède une anode très longue et la tension peut être très élevée, mais beaucoup de puissance est perdue dans le circuit d'eau de refroidissement. De plus, l'injection radiale de la poudre en sortie de torche peut être la cause de transferts d'énergie plus faibles entre le jet de plasma et la poudre

(l'injection axiale n'a pas été retenue au niveau commercial).

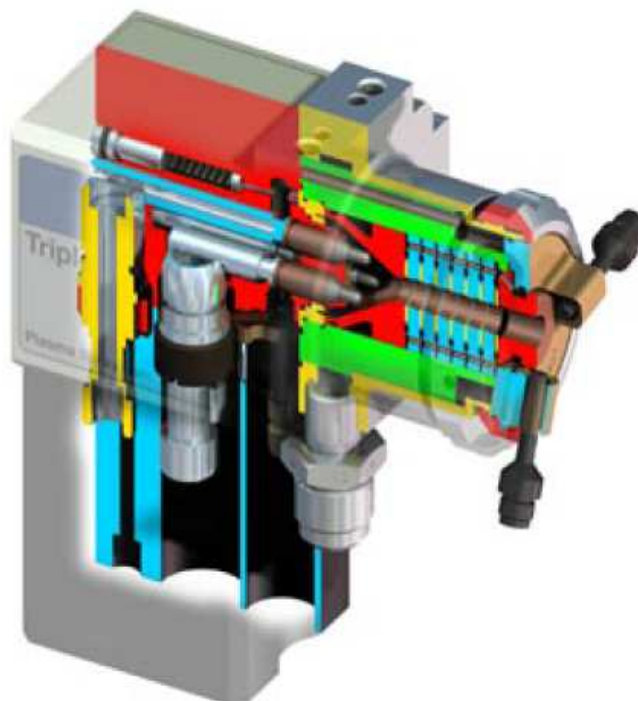


Figure I.16. Modèle 3D de la torche Triplex Pro-200 [58].

I.3.2.4 Torche à plasma avec trois cathodes inclinées

En 1994, E. Muehlberger et al. [59] ont breveté un système de projection plasma supersonique conçu pour fonctionner sous un environnement de pression statique faible. Cette torche à plasma, présentée sur la Figure I.17 (a) (16), est constituée d'un assemblage de trois cathodes (84, 86 et 88). Pour chaque cathode prise séparément, la configuration est de type cylindrique. L'ensemble est rallongé grâce au corps principal (70). Les axes de chaque cathode (90) se croisent et forment un angle d'environ 45° avec l'axe (92) du corps principal de la torche (70). Les assemblages cathodiques (84, 86 et 88) sont régulièrement espacés autour du corps (70) et forment ainsi un angle de 120° entre chaque relativement à l'axe central (92). Les sources électriques (46) comprennent trois sources différentes (99A, B et C) respectivement couplées à chaque assemblage cathodique (84, 86 et 88). Une alimentation électrique d'arc transféré

commutable (50) peut être couplée entre l'anode et la pièce.

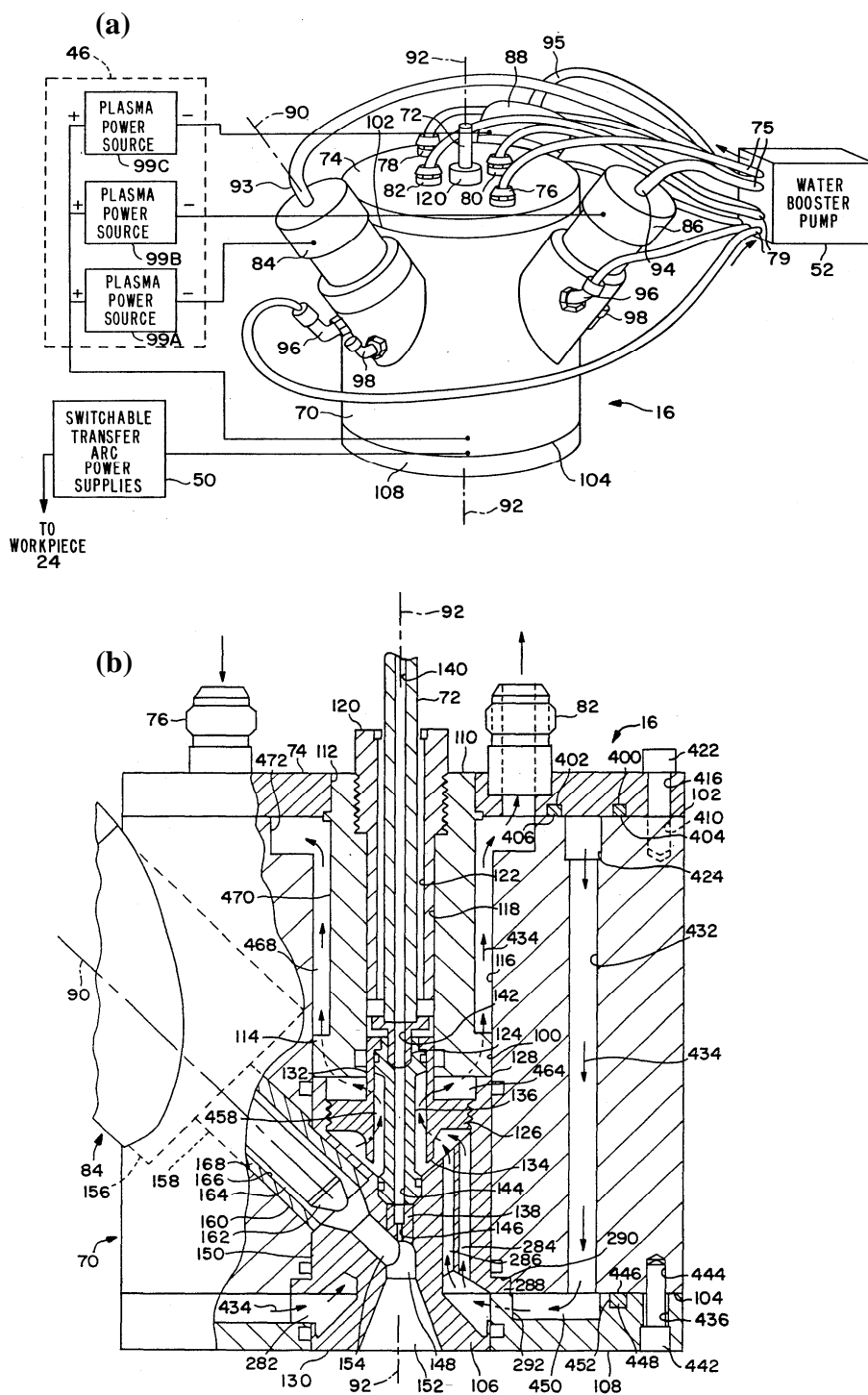


Figure I.17. Schéma du système de projection plasma supersonique sous faible pression [59].

La Figure I.17 (b) montre le schéma d'un assemblage cathodique (84) et de l'anode (106) de la torche plasma (16). L'anode (106) est positionnée à l'alésage central (100) et maintenue à l'intérieur de l'extrémité basse de l'alésage (100) par un réglage de positionnement d'anode (108) couplé au fond (104) du corps (70). Le connecteur d'anode (110) comprend une partie de l'appareil d'injection de poudre monté dans la partie supérieure de l'alésage cylindrique (100). Le tube (72) mène la poudre dans le jet de plasma.

Il s'agit donc ici d'un système de projection plasma supersonique opérant sous vide ou sous basse pression. Les trois cathodes régulièrement distribuées angulairement et une anode sont disposées autour de l'axe central. De plus, cette torche comporte un arc transféré entre l'anode et la pièce permettant d'augmenter l'énergie injectée.

I.4 Objectifs de la thèse

Au vu des discussions ci-dessus, le procédé VLPPS représente une technologie avancée de projection thermique et a été développé dans quelques laboratoires au cours de la dernière décennie notamment pour l'application de revêtements de barrière thermique (TBC) présentant une structure colonnaire potentiellement concurrentielle des films PVD. Simultanément, le développement de torches à plasma de haute énergie a contribué au développement d'applications nouvelles. On peut noter plus particulièrement la torche plasma O3CP de Sulzer-Metco, destinée à la projection sous très faible pression, et les torches à plasma tri-cathodes permettant un jet de plasma plus stable et continu.

D'une façon générale, la production de vapeur à partir d'une torche à plasma thermique reste cependant difficile car les transferts thermiques se réduisent avec la réduction de la pression environnante.

L'objectif de notre travail était donc d'améliorer cette situation. Trois solutions ont été envisagées avec pour ligne directrice la préparation de dépôts minces et denses de structure colonnaire.

- L'injection interne de la poudre : la poudre sera injectée en amont via dans le mélange de gaz plasmagènes au sein d'une torche mono-cathode
- La modification d'une torche conventionnelle avec utilisation d'une buse rallongée d'arc transféré : une buse supplémentaire sera montée sur une torche conventionnelle et l'énergie du plasma sera augmentée ajout d'un arc transféré.
- L'utilisation d'une torche à plasma tri-cathodes sous VLPPS : une torche tri-cathodes avec une injection axiale sera mise en œuvre.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Nanan Zhang, Diagnostics d'un jet plasma d'arc soufflé sous très faible pression, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2010.
- [2] http://fr.wikipedia.org/wiki/Projection_thermique.
- [3] http://www.sulzermetco.com/en/desktopdefault.aspx/tabid-1692/3046_read-1724
- [4] <http://www.surfatec.org/fr/tableaux-schemas/106-max-ulrich-schoop>.
- [5] R.W. Smith, R. Novak, Advances and Applications in U.S. Thermal Spray Technology, Powder Metallurgy Inter., 23 (1991) 14.
- [6] J.H. Kim, H.S. Yang, K.H. Baik, B.G. Seong, C.H. Lee, S.Y. Hwang, Development and properties of nanostructured thermal spray coatings, Curr. Appl. Phys., 6 (2006) 1002-1006.
- [7] S.O. Chwa, D. Klein, F.L. Toma, G. Bertrand, H.L. Liao, C. Coddet, A. Ohmori, Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured TiO₂-Al composite, Surf. Coat. Technol., 194 (2005) 215-224.
- [8] F.-L. Toma, L.-M. Berger, T. Naumann, S. Langner, Microstructures of nanostructured ceramic coatings obtained by suspension thermal spraying, Surf. Coat. Technol., 202 (2008) 4343-4348.
- [9] H. Chen, C.X. Ding, Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying, Surf. Coat. Technol., 150 (2002) 31-36.
- [10] X.Q. Zhao, H.D. Zhou, J.M. Chen, Comparative study of the friction and wear behavior of plasma sprayed conventional and nanostructured WC-12%Co coatings on stainless steel, Mater. Sci. Eng. A, 431 (2006) 290-297.
- [11] T.N. McKechnie, J.S. O'Dell, Tungsten Thin Films and Nanometer Powder by Low Pressure Plasma Spray, Proc. of the Inter. Therm. Spray Conf., 2009, 746-749 (Las Vegas, USA).

- [12] L. Zhu, N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, M.-P. Planche, H. Liao, C. Coddet, Thin Ytria-stabilized Zirconia Coatings Deposited by Low-Energy Plasma Spraying under Very Low Pressure Condition, *J. Therm. Spray Technol.*, 20(5) (2011) 1118-1124.
- [13] E. Lugscheider, *Technica*, 9 (1992) 19.
- [14] R. Heimann, *Plasma-spray coating*, Wiley VCH Publishers, Weinheim, 1996.
- [15] S. Sampath, H. Herman, Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition, *J. Therm. Spray Technol.*, 5(4) (1996) 445-456.
- [16] C. Mateus, *Les revêtements composites céramique/polymer: Etude de la faisabilité par projection thermique à la torche à plasma*, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2002.
- [17] N. Zhang, F. Sun, L. Zhu, M.P. Planche, H. Liao, C. Dong, C. Coddet, Electron Temperature and Density of the Plasma Measured by Optical Emission Spectroscopy in VLPPS Conditions, *J. Therm. Spray Technol.*, 2011 (en presse).
- [18] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, 2008.
- [19] A. Refke, M. Gindrat, K. von Niessen, R. Damani, LPPS Thin Film: A Hybrid Coating Technology Between Thermal Spray and PVD for Functional Thin Coatings and Large Area Applications, *Proc. of the Inter. Therm. Spray Conf.*, 2007, 705-710 (Beijing, China).
- [20] A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Columnar-Structured Thermal Barrier Coatings (TBCs) by Thin Film Low-Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF), *J. Therm. Spray Technol.*, 20(1-2) (2011) 116-120.
- [21] K. von Niessen, M. Gindrat, A. Refke, Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVDTM, *J. Therm. Spray Technol.*, 19(1-2) (2010) 502-509.
- [22] M. Loch, 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, 1141-1144.
- [23] M. Loch, G. Barbezat, P. Meyer, Progress in the area of low pressure plasma spraying, Proc. of the Inter. Therm. Spray Conf., 2002, 347-351 (Essen, Germany).
- [24] A. Refke, D. Hawley, J. Doesburg, R. Schmid, LPPS Thin Film Technology for the Application of TBC Systems, Proc. of the Inter. Therm. Spray Conf., 2005, 438-443 (Basel, Switzerland).
- [25] M.F. Smith, A.C. Hall, J.D. Fleetwood, P. Meyer, Very Low Pressure Plasma Spray-A Review of an Emerging Technology in the Thermal Spray Community, Coatings, 1(2) (2011) 117-132.
- [26] A. Refke, G. Barbezat, J.L. Dorier, M. Gindrat, C. Hollenstein, Characterization of LPPS Processes Under Various Spraying Conditions for Potential Applications, Proc. of the Inter. Therm. Spray Conf., 2003, 581-588 (Orlando, USA).
- [27] E. Muehlberger, Philip Meyer, LPPS-Thin Film Processes: Overview of Origin and Future Possibilities, Proc. of the Inter. Therm. Spray Conf., 2009, 737-740 (Las Vegas, USA).
- [28] M. Gindrat, A. Refke, R. Schmid, Process Characterization of LPPS Thin Film Processes with Optical Diagnostics, Proc. of the Inter. Therm. Spray Conf., 2007, 826-831 (Beijing, China).
- [29] E. Muehlberger, Method of Forming Uniform Thin Coatings on Large Substrates, U.S. Patent, N°. 5853815, 1998.
- [30] K. von Niessen, M. Gindrat, A. Refke, Vapor Phase Deposition Using LPPS Thin Film, Proc. of the Inter. Therm. Spray Conf., 2009, 729-736 (Las Vegas, USA).
- [31] N. Zhang, F. Sun, L. Zhu, C. Verdy, M.P. Planche, C. Dong, C. Coddet, Characteristics of Cu Film Deposited Using VLPPS, J. Therm. Spray Technol., 20 (2011) 351-357.
- [32] U. Schulz, M. Schmücker, Microstructure of ZrO₂ thermal barrier coatings applied by EB-PVD, Mater. Sci. Eng. A, 276 (2000) 1-8.

- [33] T.R. Kakuda, A.M. Limarga, T.D. Bennett, D.R. Clarke, Evolution of thermal properties of EB-PVD 7YSZ thermal barrier coatings with thermal cycling, *Acta Mater.*, 57 (2009) 2583-2591.
- [34] K. von Niessen, M. Gindrat, Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of the Vapor Phase, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011) 736-743.
- [35] P. Fauchais, G. Montavon, G. Bertrand., From powders to thermally sprayed coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2010) 56-80.
- [36] P. Guittienne, C. Hollenstein, J.L. Dorier, M. Gindrat, A. Refke, Use of Low-Pressure Plasma Spraying Equipment to Produce Thin Films and Thick Coatings using Liquid and Gaseous Precursors, *Proc. of the Int. Therm. Spray Conf.*, 2009, 741-745 (Las Vegas, USA).
- [37] R. Kingswell, K.T. Scott, L.L. Wassel, Optimizing the Vacuum Plasma Spray Deposition of Metal, Ceramic, and Cermet Coatings Using Designed Experiments, *J. Therm. Spray Technol.*, 2 (1993) 179-185.
- [38] R. Bolot, D. Sokolov, D. Klein, C. Coddet, Nozzle Developments for Thermal Spray at Very Low Pressure, *J. Therm. Spray Technol.*, 15 (2006) 827-833.
- [39] G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Plasma and Particle Temperature Measurements in Thermal Spray: Approaches and Applications, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011) 391-406.
- [40] T. Yoshida, Toward a new era of plasma spray processing, *Pure Appl. Chem.*, 78 (2006) 1093-1107.
- [41] J.L. Dorier, P. Guittienne, C. Hollenstein, M. Gindrat, A. Refke, Mechanisms of films and coatings formation from gaseous and liquid precursors with low pressure plasma spray equipment, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 2125-2130.
- [42] M. Gindrat, H.M. Höhle, K. von Niessen, P. Guittienne, D. Grange, C. Hollenstein, Plasma Spray-CVD: A New Thermal Spray Process to Produce Thin Films from Liquid or Gaseous Precursors, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011) 882-887.

- [43] D. Hawley, Improved Quality, Reduced Cost and Cycle Times, Sulzer Technical Review, 3 (2007) 14-16.
- [44] M. Dzulko, G. Forster, K.D. Landes, Plasma torch developments, Proc. of the Inter. Therm. Spray Conf., 2005, 191-197 (Basel, Switzerland).
- [45] [Http://www.sulzernetco.com/en/desktopdefault.aspx](http://www.sulzernetco.com/en/desktopdefault.aspx)
- [46] [Http://www.amt-ag.net/](http://www.amt-ag.net/)
- [47] G. Barbezat, K. Landes, Plasma Torch-System Triplex: Increased Production and a More Stable Process, Sulzer Technical Review, 4 (1999) 32-35.
- [48] E. Pfender, S.P. Minn, Method of utilizing a plasma column, U.S. Patent, N°. 4725447, Feb. 16, 1988.
- [49] E. Pfender, S.P. Minn, Multiple arc plasma device with continuous gas jet, U.S. Patent, N°. 4818837, Apr. 4, 1989.
- [50] <http://www.mettech.com/index.php>.
- [51] D. Ross, Plasma torch with axial reactant feed, U.S. Patent, N°. 5008511, Apr. 16, 1991.
- [52] D. Ross, A. Burgess, Plasma jet converging system, U.S. Patent, N°. 5556558, Sep. 17, 1996.
- [53] A.W. Burgess, P. Hartell, C. Davidson, et al, Method and system for producing coatings from liquid feedstock using axial feed, WO 2009143626, May 20, 2009.
- [54] K. Landes, Plasma spray apparatus for spraying powdery material, U.S. Patent, N°. 5406046, Apr. 11, 1995.
- [55] G. Barbezat, Triplex II: A New Era in Plasma Technology, Sulzer Technical Review, 1 (2002) 20-21.
- [56] K.D. Landes, G. Forster, J. Zierhut, M. Dzulko, D. Hawley, Computer tomography of plasma jets-applied on a triplex II torch, Proc. of the Int. Therm. Spray Conf., 2004 (Osaka, Japan).
- [57] R.J. Molz, R.J. Mcculough, T. Wintergers, Better Performance of Plasma Thermal Spray through Computational Fluid Dynamics, Sulzer Technical Review, 2 (2006)

12-18.

[58]D. Hawley, R. McCluough, Plasma gun anode, U.S. Patent, N°. D562856, Feb. 26, 2008.

[59]E. Muehlberger, S.E. Muehlberger, A. Sickinger, Modular segmented cathode plasma generator, U.S. Patent, N°. 5298835, Mar. 29, 1994.

CHAPITRE II

Matériaux et Techniques Expérimentales

CHAPITRE II Matériaux et Techniques Expérimentales

Ce deuxième chapitre est divisé en trois parties. Tout d'abord, les matériaux utilisés sont présentés. Dans un deuxième temps, les équipements utilisés pour la projection plasma sous très faible pression sont détaillés. Enfin, la troisième partie présente les techniques de caractérisation des propriétés et les outils logiciels utilisés pour la modélisation.

II.1 Matériaux utilisés

Trois poudres disponibles commercialement ont été sélectionnées comme matériaux bruts dans cette étude : une zircone stabilisée à l'yttrine ($ZrO_2-7\%Y_2O_3$), une alumine (Al_2O_3) et du cuivre (Cu) pur.

La poudre $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ (YSZ) est une poudre fondue broyée manufacturée par Sulzer-Metco (Amdry 6641) [1]. La Figure II.1 (a) présente la morphologie des particules. Le broyage a conduit à des particules uniformes et anguleuses. La distribution granulométrique est donnée sur la Figure II.1 (b). Le diamètre moyen $d(0,5)$ des particules est d'environ 10 μm pour une distribution typique entre 5 et 22 μm .

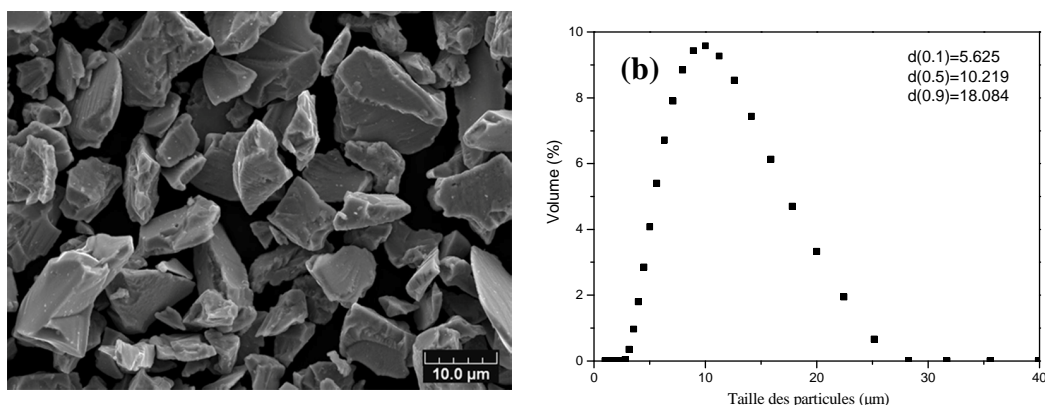


Figure II.1. (a) Image MEB de la poudre YSZ; (b) Distribution granulométrique de cette même poudre.

La poudre d' Al_2O_3 a également été fabriquée par Sulzer-Metco (Metco 6051) [2]. La Figure II.2 montre la morphologie de cette poudre ainsi que sa distribution granulométrique. On remarque que la morphologie de la poudre et sa distribution de tailles sont assez similaires à celles de la poudre de zircone stabilisée. Enfin, la poudre de Cuivre (pur à 99,95%) a été fabriquée au laboratoire par atomisation sous argon. Sa distribution granulométrique est comprise entre 5 et 36 μm et sa morphologie est de forme sphérique [3], tel que montré sur la Figure II.3.

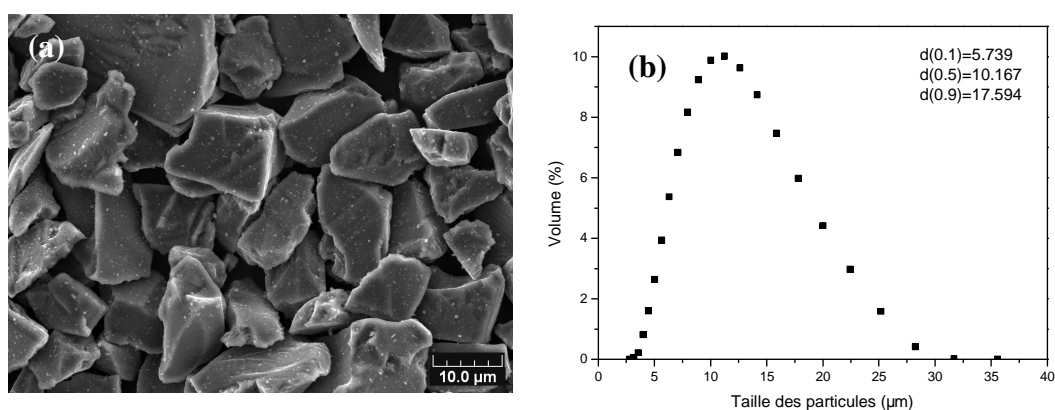


Figure II.2. Image MEB de la poudre d' Al_2O_3 ; (b) Distribution granulométrique de la poudre.

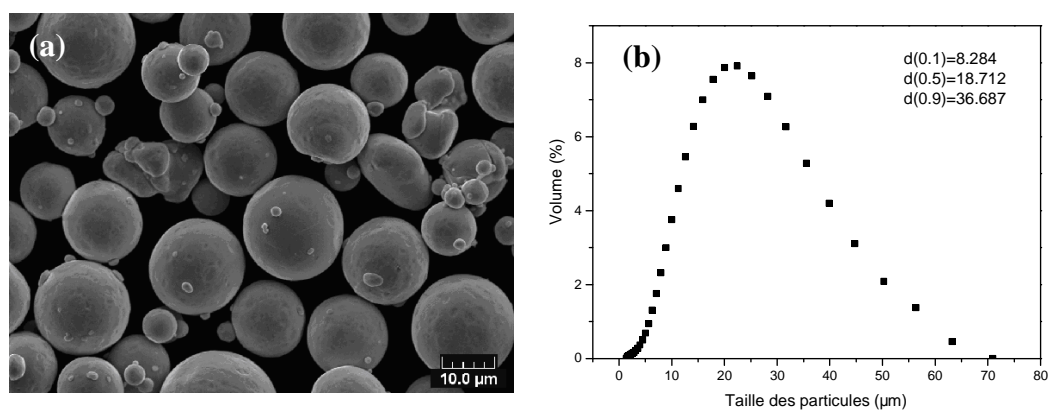


Figure II.3. (a) Image MEB de la poudre Cu; (b) Distribution granulométrique de la poudre.

Des substrats en acier inoxydable ont été utilisés. Ils ont été découpés de sorte à obtenir des plaques rectangulaires de dimensions 100x35x2 mm. Ces substrats ont été dégraissés et sablés au corindon avant projection, de sorte à obtenir une surface propre et rugueuse permettant d'augmenter l'adhérence du dépôt sur le substrat.

II.2 Equipements disponibles

Les premiers travaux effectués sous très basse pression (<10 mabr) datent et remontent à l'année 2004 [4-6]. Au départ, la première installation VPS (Vacuum Plasma Spraying) était un équipement de production standard commercialisé par la société PLASMA-TECHNIK AG. Il s'agissait d'une enceinte étanche équipée d'un robot 6 axes (ABB) et d'une table de travail pourvue d'un mouvement de rotation représentant un axe supplémentaire. Une torche à plasma d'arc soufflé destinée à la projection 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.

Par la suite, afin de mieux répondre aux besoins de la recherche, D. Sokolov [7] a réalisé des travaux de modification du système VPS afin d'agrandir le volume de la chambre de projection. Le volume initial de la chambre a ainsi été doublé passant de 6 à 12 m³. Enfin tous les systèmes d'asservissement, tel que les pompes, le système de régulation, le système de refroidissement, etc., ont été adaptés pour fonctionner en continu dans des conditions de pression très faibles (1 mbar).

Par ailleurs, une console et une alimentation électrique nouvelles ont récemment été ajoutées dans le système afin de permettre l'utilisation de torches tri-cathodes. La Figure II.4 présente la configuration du système VLPPS existant à l'heure actuelle et les photos des parties principales.

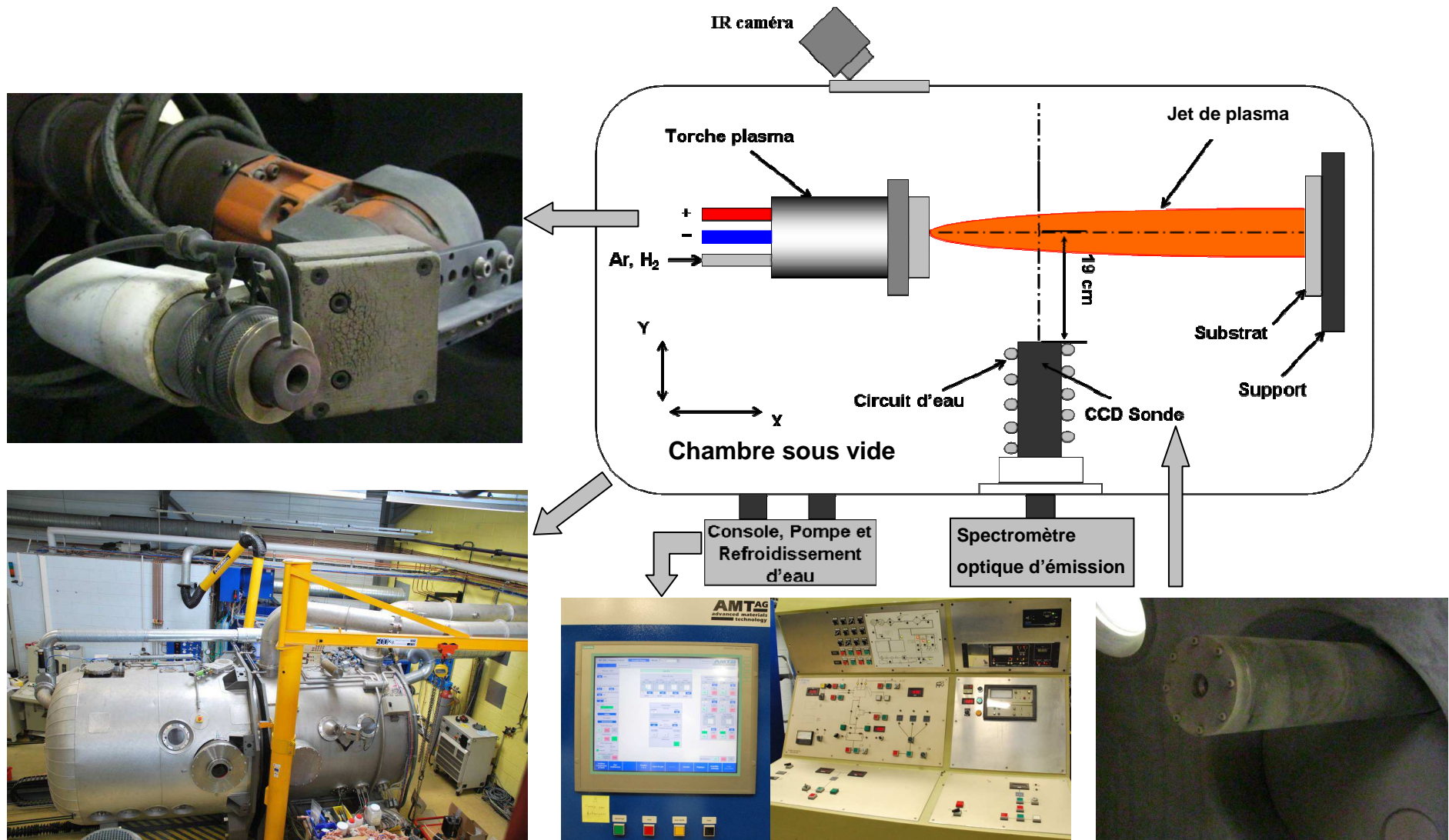
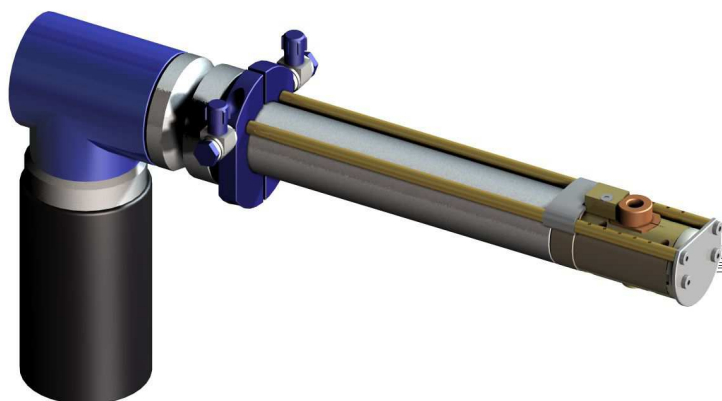


Figure II.4. Configuration actuelle du système VLPPS du LERMPS.



Torche F4-VB



Torche F100

Figure II.5. Modèles 3D des torches F4-VB et F100.

Lors de cette étude, les deux torches utilisées au cours des projections plasma sont les torches F4-VB et F100, toutes deux fabriquées par la société Sulzer-Metco. La différence principale entre ces torches concerne leur puissance. En particulier les puissances maximales sont de 55 kW et 25 kW pour les torches F4-VB et F100 respectivement. La Figure II.5 montre les deux modèles 3D des torches plasma. Ces deux torches seront détaillées dans le chapitre III.

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 Spectromètre optique d'émission

L'enceinte de projection sous vide a été équipée d'un spectromètre optique d'émission

(OES) de type Jobin-Yvon Triax 190 (Royaume-Uni) permettant la détection de la lumière visible émise à la fois par le plasma et les vapeurs des matériaux évaporés dans le jet de plasma, comme indiqué sur la Figure II.6.



Figure II.6. Photos du spectromètre optique d'émission Jobin-Yvon Triax 190.

Ce système peut permettre de collecter les signaux de 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. Les signaux sont captés par une caméra CCD (Charge Coupled Devices) et analysés par le logiciel Plusus Specline.

Le monochromateur est basé sur un montage Czerny-Turner croisé [8], équipé d'un réseau de diffraction gravé à 1200 tr/mm [3], et porté par une tourelle dont la rotation est assurée par un moteur informatisé. Ce réseau couvre une gamme de longueurs d'onde allant de 185 nm à 1400 nm. La capacité de résolution est de 0,3 nm pour une longueur d'onde de 546,7 nm avec une fente de 10 μm . La fente d'entrée est également motorisée par un shutter réglable. La distance focale et l'ouverture sont de 19 cm et F/3,9 respectivement. Les paramètres importants de ce spectromètre sont détaillés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Paramètres importants du spectromètre optique d'émission.

Distance focale	0.19 m
Ouverture	F3,9
Dimension du réseau	50x50 mm
Plage de mesure	0-1400 nm
Couverture multicanaux	106 nm
Résolution	0,3 nm
Précision	+/- 0,3 nm

Le détecteur optique du spectromètre est monté à l'intérieur d'un tube de protection refroidi par une injection d'argon et équipé d'un hublot à l'avant du détecteur. Cette conception permet d'éviter une surchauffe sous vide et la formation d'un dépôt sur le hublot de visée. Le descriptif de cette instrumentation est donné sur Figure II.4.

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. Sous ce système, le détecteur CCD est formé d'une couche de silicium photosensible, continue et divisée en matrices de pixels à deux dimensions 1024x128 dont la surface active est de 26,3x3,3 mm². Le refroidissement de la caméra CCD est assuré par effet Peltier pour maintenir une température de fonctionnement inférieure à 30,5°C.

Tableau II.2. Elément du spectre atomique de l'Ar I (763,51 nm) [9].

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

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

Avant la détection par OES, il faut procéder à la calibration du spectromètre pour la longueur d'onde, ce qui a été réalisé par mesure de la raie de l'Ar I à 763,51 nm sous le logiciel Plusus Specline. Les positions des pics dans le spectre ont pu être identifiées grâce à la base de données NIST [10]. Le Tableau II.2 présente les informations relatives à la raie d'émission de l'Ar I à la longueur d'onde de 765,51 nm.

Selon la description de Zhang [9], la calibration de l'OES a été effectuée sous une

pression de 1 mbar et pour un jet de plasma (torche F4-VB) composé d'Ar (40 NI/min) et d'H₂ (4 NI/min). Une position axiale de détection de 400 mm a été sélectionnée. De plus, les résultats de la calibration ont montré que l'intervalle d'échantillonnage de 0,01 ms est le mieux adapté pour obtenir un résultat précis.

II.3.2 Observation microstructurale

Un microscope optique (MO) de marque Nikon (Japon) couplé à un appareil photo a été employé pour l'observation primaire des dépôts. Pour ce microscope, le grossissement maximal est de 600.

Les morphologies des revêtements et des poudres ont également été observées avec un microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM-5800LV (Japon). La tension d'accélération est située entre 10 et 30 kV et les acquisitions d'images à forts grossissements (jusqu'à 50000x) en électrons secondaires ou rétrodiffusés ont été effectuées avec une résolution latérale de 100 nm environ. De plus, le MEB est couplé à un détecteur de photons X qui permet l'analyse chimique élémentaire (EDS) (PGT) de la plupart des éléments de la classification périodique à partir du carbone. Ainsi, il est possible de réaliser des cartographies élémentaires.

II.3.3 Analyses par diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode générale d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

Un diffractomètre a été utilisé pour la caractérisation des dépôts et des poudres bruts. L'équipement, de marque Bruker AXS D8 Focus (Allemagne), équipé d'un compteur courbe, permet de faire des mesures sous une incidence fixe de 4°. Ce diffractomètre a été équipé d'une radiation de Co K α ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$). Dans le cas d'une identification simple des phases, un domaine angulaire de 20 à 80° (en 2θ) est balayé par pas de 0,02°.

II.3.4 Analyses granulométriques

Les distributions granulométriques des poudres ont pu être déterminées par

granulométrie laser (MASTERSIZER 2000, Malvern Instruments Ltd., UK). L'appareillage peut mesurer des tailles de particules allant de 0,04 à 500 μm . Les mesures ont été effectuées en milieu liquide (eau distillée comme dispersant), après désagglomération des poudres par ultrasons pendant 30 secondes.

La granulométrie des poudres peut également être estimée par image MEB. Dans ce cas, les poudres doivent subir une métallisation à l'or ou au carbone afin de les rendre conductrices électroniquement.

II.4 Tests des caractéristiques et résistance aux chocs thermiques

Pour la comparaison des propriétés, un dépôt YSZ élaboré en APS conventionnel a été utilisé comme homologue pour effectuer les tests des caractéristiques et de comportement aux chocs thermiques.

II.4.1 Estimation de porosité

La méthode d'analyse d'image (AI) a été utilisée pour estimer le taux de porosité des revêtements YSZ à l'aide du logiciel Scion Image (NIH, Bethesda, MD), ce qui a été décrit en détails par Li et al. et Zhang et al. [11,12].

II.4.2 Rugosité et profil de surface

Le profilomètre 3D est un appareil de mesure de rugosité et de topographie à balayage. Un capteur mesure l'altitude d'un point de l'échantillon à un instant donné et la platine sur laquelle il est positionné permet de déplacer l'objet à étudier pour palper complètement la zone de mesure.

Dans la majorité des cas, la sonde utilisée est un capteur optique (lumière blanche) utilisant le principe optique de l'aberration chromatique, qui focalise en chaque point de mesure la longueur d'onde du spectre sur une dynamique verticale de 300 nm pour un spot de 5 μm environ (spécificités de notre capteur). Le signal de retour est analysé par un spectrophotomètre qui traduit chacune des longueurs d'onde mesurées en distances entre la lentille et la surface de l'échantillon.

Dans cette étude, les revêtements projetés ont été caractérisés par leur rugosité de surface moyenne (R_a) en utilisant un testeur Altisurf 500 produit par Altimet.

II.4.3 Microdureté Vickers et indentation

Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de normes [15], comme par exemple les duretés de Mohs, de Brinell, de Vickers, de Knoop, de Rockwell B et C, etc. Pour les films ou dépôts minces, les duretés Vickers et Knoop sont fréquemment utilisées.

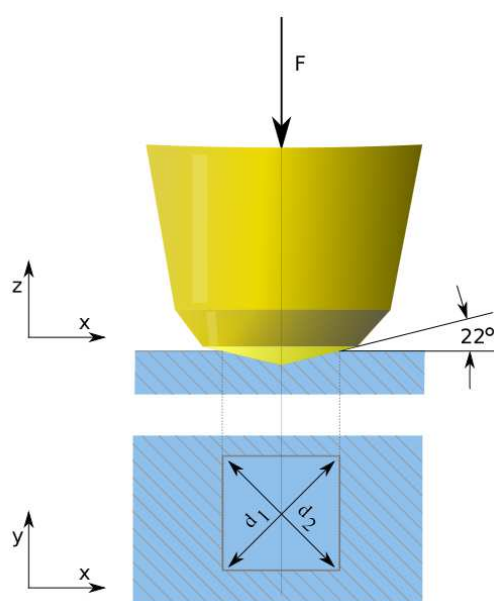


Figure II.7. Principe de la dureté Vickers.

La 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 de base carrée dont les faces opposées forment un angle de 136° , comme indiqué sur la Figure II.7. La dureté Vickers (HV) est alors calculée à l'aide de la formule suivante :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \quad (\text{Eq. II.1})$$

où F est la charge appliquée (N), d est la moyenne des diagonales de l’empreinte (mm) et g représente l’accélération terrestre (9.80665 m/s^2). Cette méthode est utilisée principalement pour les matériaux métalliques, mais peut l’être également pour les céramiques avec de très faibles charges.

Dans cette étude, la microdureté a été mesurée en utilisant le test de microdureté Vickers (Leitz, Allemagne). Des charges allant de 50 à 300 grammes et une durée de 15 secondes ont été sélectionnés pour tous les dépôts. Tout d’abord, au moins dix indentations ont été réalisées au hasard. Ensuite, les deux diagonales d_1 et d_2 ont été mesurées pour chaque indentation à l’aide d’un microscope optique. Enfin la longueur moyenne de diagonale a pu être obtenue et a été appliquée pour calculer la dureté du dépôt. Finalement, la dureté moyenne a été utilisée pour l’évaluation de la dureté des dépôts [13, 14].

II.4.4 Tests de comportement aux chocs thermiques

Les tests de comportement aux chocs thermiques ont été réalisés à l’aide d’un four de cyclage sous haute température. La température la plus haute utilisée est de 1450°C . La Figure II.8 présente les photos du four de cyclage et le plateau d’échantillons présentant un diamètre d’environ 6 cm. Le processus des essais de choc thermique peut être contrôlé par un programme prééglé et l’histoire de la température est automatiquement enregistrée par l’ordinateur.

L’élaboration expérimentale des dépôts est composée de deux parties. Une couche d’accrochage a tout d’abord été projetée sur les substrats en utilisant une poudre de CoNiCrAlY (Amdry 9954, $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{21}\text{Cr}_8\text{Al}_{10,5}\text{Y}$) présentant une distribution granulométrique comprise entre 11 et $62 \mu\text{m}$, puis les dépôts YSZ ont été réalisés en utilisant les procédés APS et VLPPS.

Dans cette étude, une température de 1373 K a été choisie et des échantillons de dimensions $40 \times 15 \times 2 \text{ mm}$ ont été usinés. Tout d’abord, le four a été chauffé à la température de travail pendant 2,5 heures. Cinquante cycles maximum ont été réalisés. Pour chaque cycle, le dépôt a été maintenu dans le four pendant 30 minutes à 1373 K après refroidissement à température ambiante pendant 12 minutes.

Les caractéristiques microstructurales des dépôts après traitement thermique (10, 30 ou 50 cycles de choc thermique) ont été observées par MEB.

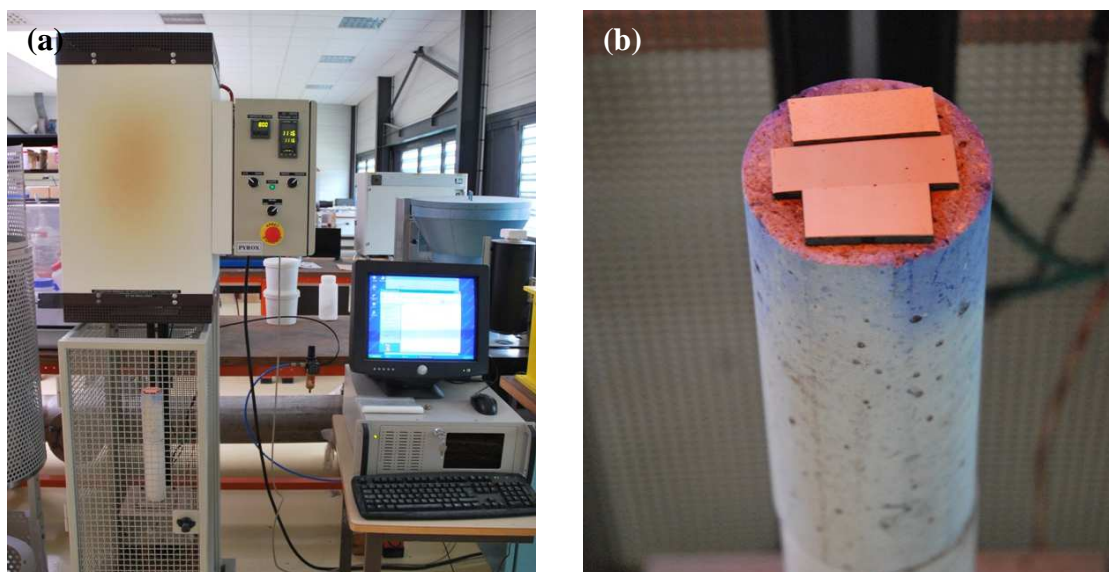


Figure II.8. Photos du four de cyclage (a) et plateau d'échantillons (b).

II.5 Outils de modélisation

GAMBIT est un logiciel de maillage édité par la société ANSYS. Ce maillleur permet soit de créer sa propre géométrie, soit d'importer celle-ci depuis un fichier CAO. Il assure également le maillage automatique des surfaces et des volumes et permet la localisation des conditions aux limites. GAMBIT a donc été utilisé pour mailler le modèle géométrique avant l'analyse par éléments finis (ou volumes finis).

FLUENT est un logiciel de modélisation en mécanique des fluides (CFD) édité par la société ANSYS. Le paramétrage du modèle se fait à l'aide d'une interface graphique. Il dispose d'une interface de scripts permettant d'automatiser le processus de calcul. L'un des intérêts de ce logiciel de simulation généraliste est qu'il dispose d'un nombre relativement important de modèles, pouvant faire face à divers aspects de la mécanique des fluides : écoulements diphasiques, turbulence, combustion, transport de particules, écoulements en milieux poreux, maillages mobiles et dynamiques avec reconstruction du maillage, entre autres. Les schémas numériques temporels et spatiaux peuvent être modifiés pour améliorer la convergence. Ainsi, les simulations de torche à plasma, tels que le circuit d'eau de refroidissement, la distribution de gaz, la formation du plasma, etc., ont été effectuées sous FLUENT.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] L. Zhu, N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, M.P. Planche, H. Liao, et C. Coddet, Thin Ytria-stabilized Zirconia Coatings Deposited by Low-Energy Plasma Spraying under Very Low Pressure Condition, *J. Therm. Spray Technol.*, 20(5) (2011) 1118-1124.
- [2] L. Zhu, N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, H. Liao, et C. Coddet, An Improvement of Low Power Plasma Torch for Very Low Pressure Plasma Sprayed Thin and Dense Ceramic Coatings, *Proceedings of the ITSC 2011 (Hamburg)* (Accepted).
- [3] N. Zhang, F. Sun, L. Zhu, C. Verdy, M.P. Planche, H. Liao, C. Dong, et C. Coddet, Characteristics of Cu Film Deposited Using VLPPS, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2010) 351-357.
- [4] Z. Salhi, D. Klein, P. Gougeon, et C. Coddet, Development of Coating by Thermal Plasma Spraying under very Low-pressure Condition <1 mbar, *Vacuum*, 77 (2005) 145-150.
- [5] D. Klein., Z. Salhi, L. Dembinski, R. Bolot, P. Gougeon, T. Grosdidier, H. Aourag, et C. Coddet, Developpement de Depots par Projection Thermique à Tres Faible Pression, *Materiaux 2002 de la conception a la mise en oeuvre*, Tour 21-25 Octobre, 2002.
- [6] C. Verdy, C. Coddet, D. Cornu, J.M. Démonicault, J.B. Martin, J.C. Garcia, F. Pellerin, Caractérisation et assemblage de matériaux métalliques obtenus par projection thermique sous basse pression, *Journal de Physique IV*, 4 (4) 2000 49-60.
- [7] Dmitry Sokolov, Contribution au Developpement de la Projection Thermique sous Très Faible Pression, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.
- [8] Manuel du spectromètre optique d'émission Jobin-Yvon Triax 190.
- [9] Nanan Zhang, Diagnostics d'un jet plasma d'arc soufflé sous très faible pression, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2010.
- [10] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.

- [11] W.Y. Li, C. Zhang, H.L. Liao, J.L. Li, et C. Coddet, Characterizations of cold-sprayed Nickel-Alumina composite coating with relatively large Nickel-coated Alumina powder, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 4855-4860.
- [12] C. Zhang, W.Y. Li, M.P. Planche, C.X. Li, H.L. Liao, C.J. Li, et C. Coddet, Study on Gas Permeation Behaviour through Atmospheric Plasma-sprayed Yttria Stabilized Zirconia Coating, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 5055-5061.
- [13] W.R. Feng, D.R. Yan, J.N. He, X.Z. Li, et Y.C. Dong, Microhardness and toughness of the TiN coating prepared by reactive plasma spraying, *Appl. Surf. Sci.*, 243 (2005) 204-213.
- [14] L. Zhu, J. He, D. Yan, L. Xiao, Y. Dong, J. Zhang, et H. Liao, Atmospheric Reactive Plasma Sprayed Fe-Al₂O₃-FeAl₂O₄ Composite Coating and its property evaluation, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.07.042.
- [15] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Dureté_\(matériau\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dureté_(matériau)).

CHAPITRE III

Elaboration et Caractérisation de Dépôts $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$ Elaborés par Injection Axiale de Poudre

CHAPITRE III Elaboration et Caractérisation de Dépôts $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ Elaborés par Injection Axiale de Poudre

Ce troisième chapitre présente les résultats expérimentaux concernant le diagnostic du jet de plasma et l'élaboration de dépôts YSZ par injection axiale de la poudre. Afin d'obtenir plus de vapeur et de préparer un dépôt présentant si possible une microstructure colonnaire, la poudre a été injectée en amont de la torche directement via le gaz plasmagène afin de favoriser sa fusion et son évaporation. Les propriétés du jet de plasma et de la vapeur de poudre ont été examinées au moyen d'un spectromètre d'émission optique. Au vu des résultats de spectroscopie optique, des dépôts YSZ ont été élaborés à l'aide des deux torches à plasma F100 et F4-VB. La composition et la microstructure des dépôts ont été déterminées par diffraction de rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1 Introduction

Sous très faible pression environnementale, la densité énergétique d'un plasma diminue considérablement de par la forte expansion du jet [1]. Il devient alors difficile de fondre et d'évaporer les particules injectées dans ce type de plasma avec une torche et une injection conventionnelles. Ainsi, afin de produire une grande quantité de vapeur et de pouvoir former un dépôt semblable à un film PVD, une source de courant de puissance supérieure à 100 kW a été utilisée par Gindrat et al. [2]. Par exemple, la torche à plasma O3CP incorporant une source de courant pouvant fournir jusqu'à 180 kW (Sulzer-Metco) a été spécialement conçue pour fonctionner sous un environnement très basse pression. Néanmoins, ce point conduit à des coûts de fonctionnement plus élevés. La Figure III.1 présente un modèle 3D de la torche O3CP de haute puissance [3].

Alternativement, afin de trouver une solution plus économique, une source plasma de plus basse énergie a été employée dans cette étude pour réaliser des revêtements présentant une microstructure permettant de viser l'application de revêtements de barrière thermique sur des composants en superalliage, tels que des ailettes de turbines à gaz. Dans ce cas, avec une technique conventionnelle d'injection (injection radiale en sortie de torche), il apparaît difficile d'évaporer la poudre pour former un dépôt présentant une microstructure colonnaire. Dans cette étude, une technique d'injection

de poudre alternative a été choisie : il s'agit d'une injection axiale amont via un mélange direct avec les gaz plasmagènes. Ainsi, la poudre peut être traitée dans le cœur du jet de plasma permettant alors une meilleure fusion et évaporation des particules. Cependant, en considérant la conception d'une torche à plasma (design de l'anode et de la cathode), il n'est alors possible d'utiliser que des poudres électriquement non conductrices, telles que par exemple, YSZ, Al_2O_3 , TiO_2 , etc. En effet, l'injection d'une poudre métallique provoquerait un court-circuit électrique de la torche. La Figure III.2 présente un schéma de la projection plasma où la poudre peut être traitée au cœur du jet par injection directe de la poudre dans les gaz plasmagènes.

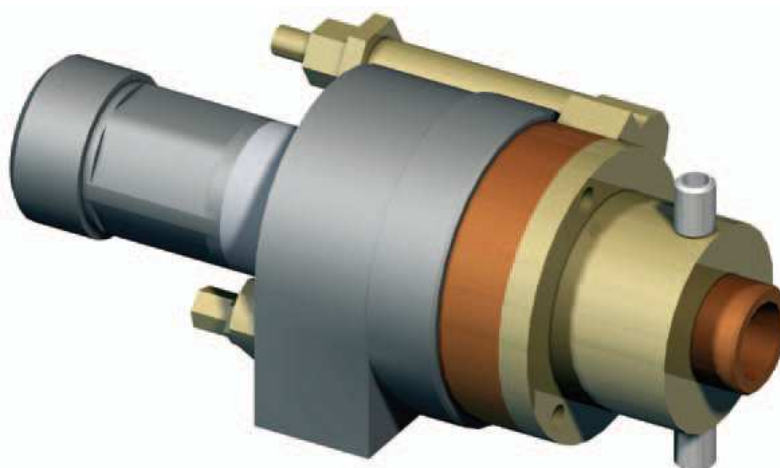


Figure III.1. Modèle 3D de la torche O3CP.

Dans la présente étude, des dépôts ont été élaborés à l'aide de torches à plasma de type F100 et F4-VB sous une pression de 1 mbar. Les propriétés radiatives du jet de plasma contenant des vapeurs de poudre ont été détectées par spectrométrie optique d'émission (OES). Des caractérisations des dépôts ont été effectuées par diffraction de rayons X (DRX) et microscope électronique à balayage (MEB). La porosité et la microdureté des dépôts ont également été mesurées.

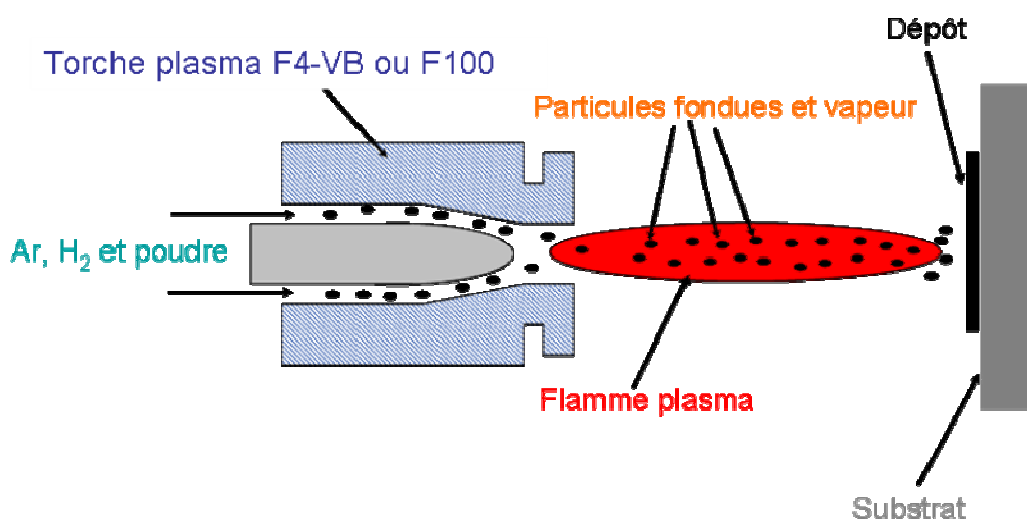


Figure III.2. Schéma de la projection plasma avec injection de la poudre via le mélange de gaz plasmagènes.

III.2 Etude comparative des torches à plasma F100 et F4-VB

III.2.1 Introduction

La torche F100 (Sulzer-Metco) est un pistolet d'utilisation courante qui convient à la fois à la projection interne (dans des cylindres par exemple) et pour le revêtement de surfaces externes. Dans cette étude, elle a été utilisée pour le procédé VLPPS. Cette torche avait été conçue pour répondre efficacement à une variété d'applications et d'exigences de projection. Elle est idéalement adaptée à une utilisation sur des géométries complexes ainsi qu'au traitement d'alésages présentant un diamètre minimal de 100 mm. Comme la torche F100, la torche à plasma F4-VB peut aussi être utilisée dans une large gamme de conditions de travail, principalement avec l'argon comme gaz plasmagène. Des buses spéciales sont également disponibles pour l'azote et les mélanges azote-hydrogène. Ces deux torches ont été développées pour répondre aux exigences des industries de l'aéronautique, de l'ingénierie chimique, de la pétrochimique, de l'automobile, et des revêtements industriels plus généralement. Elles permettent ainsi l'élaboration de revêtements métalliques, d'alliages, de céramiques, de carbures, de cermets, d'abrasifs, de composites ou de mélanges pour une gamme complète de matériaux. Une comparaison des principales caractéristiques des deux torches est présentée dans le Tableau III.1. On peut se rendre compte que la puissance de la torche F100 est 2 fois inférieure à celle de la torche F4.

Tableau III.1. Comparaison des caractéristiques principales des 2 torches.

	Torche F100	Torche F4-VB
Gaz plasma	Ar, H ₂ , N ₂ , He	Ar, H ₂ , N ₂ , He
Puissance maximale (kW)	23	55
Débit d'hydrogène maximal (L/min)	6	20
Courant maximal (A)	450	700
Pression d'eau refroidie (bar)	13,5	13,5
Débit d'eau refroidie (L/min)	10-14	10-14
Diamètre au col standard (mm)	6	8

III.2.2 Structure des torches

La structure de la tête d'une torche F100 est montrée sur la Figure III.3. Cette torche emploie une injection de poudre un peu différente de celle de la torche F4VB et possède une cathode (9) et une anode (2) plus courtes. Les électrodes sont refroidies directement par un circuit d'eau. En outre, un isolant (5) intermédiaire sépare les deux supports métalliques. La puissance électrique maximale est de 23 kW, ce qui est bien plus faible que celle de la torche F4-VB (55 kW). Les débits de gaz sont également plus bas, ce qui est avantageux pour diminuer la vitesse des particules et faciliter le pompage de l'enceinte. L'anode courte permet d'éviter le colmatage de la poudre dans la buse.

La Figure III.4 présente la structure de la torche F4-VB. Cette torche d'une puissance maximale de 55 kW comprend une tuyère (anode) en tungstène de 8 mm de diamètre interne au col. Elle présente une structure relativement similaire à celle de la torche F100. Par contre, l'anode (2) et la cathode (8) sont plus longues.

La Figure III.5 montre des photos du jet de plasma en conditions VLPPS, c'est-à-dire sous 1 mbar. La Figure III.5 (a) concerne une photo prise avec la torche F100 avec injection de poudre YSZ. Le jet exhibe une queue jaune en aval de l'injection de poudre. La Figure III.5 (b) présente la photo d'un jet de plasma de nature Ar-H₂ à la sortie de la torche F4-VB, sans injection de poudre. Le jet produit est bien plus grand sans poudre car l'injection tend à casser le jet.

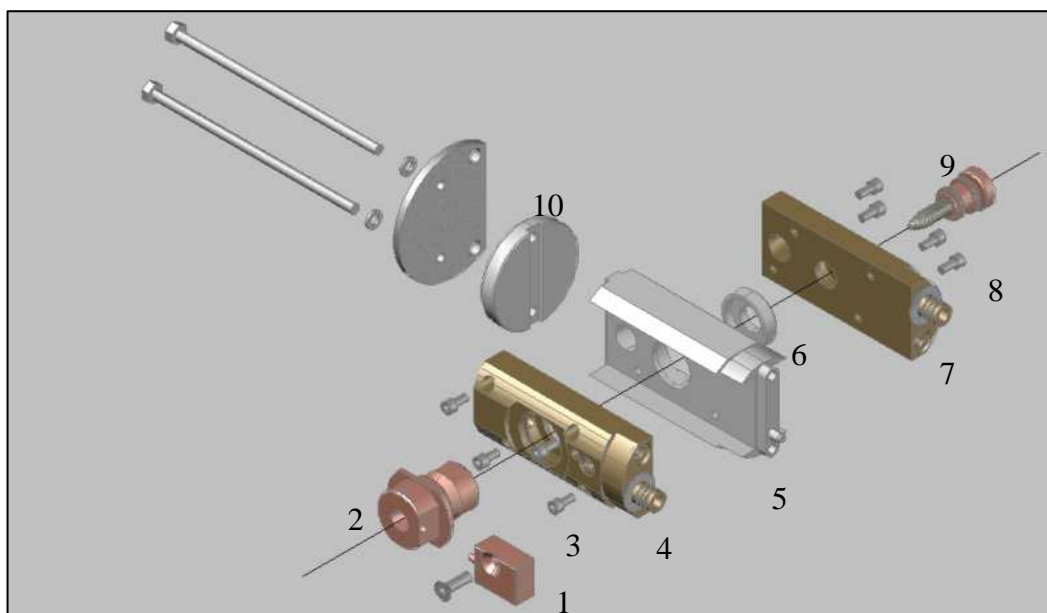


Figure III.3. Structure de la tête d'une torche F100 (1: Injecteur, 2: Anode, 3 et 8: Vis, 4: Support d'anode, 5 et 6: Isolant, 7: Support de cathode, 9: Cathode, 10: Connecteur).

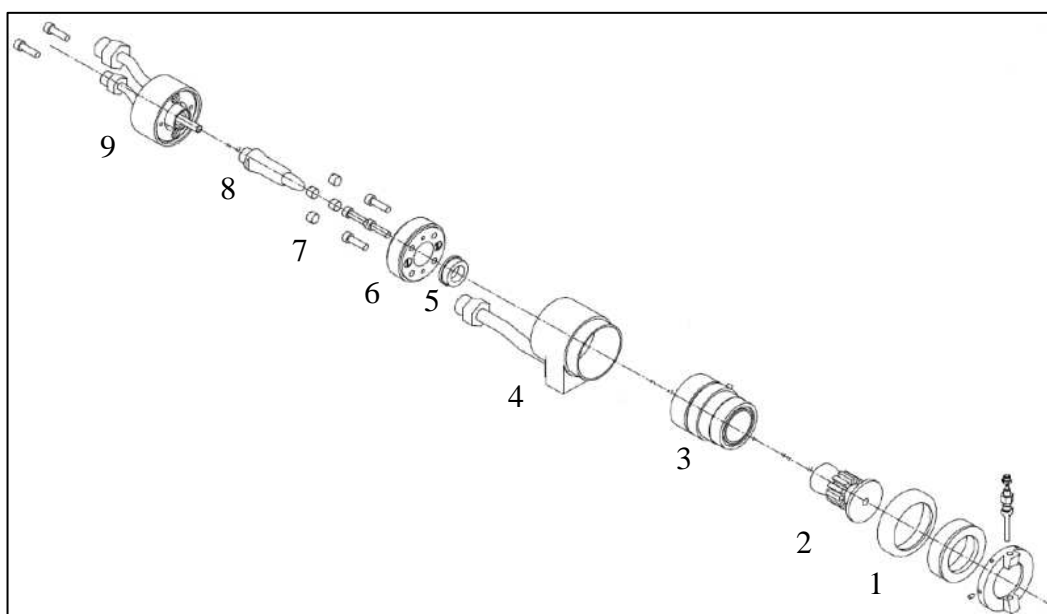


Figure III.4. Structure de la torche F4-VB (1: Anneau de sécurité, 2: Anode, 3: Support d'anode, 4: Corps intermédiaire, 5: Distributeur de gaz, 6: Isolant, 7: Vis, 8: Cathode, 9: Corps arrière).

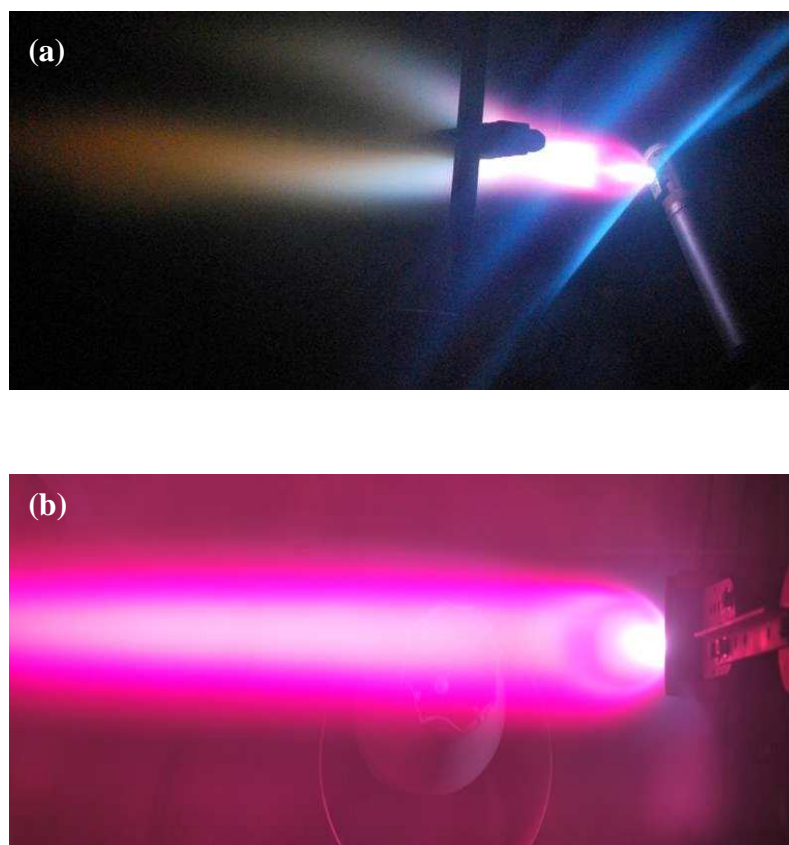


Figure III.5. Photos des jets de plasma sous 1 mbar de pression environnante : (a) torche F100 avec injection de poudre YSZ [6], (b) torche F4-VB avec plasma Ar-H₂ seulement (pas de poudre).

III.3 Projection avec la torche à plasma F100

III.3.1 Détection d'OES

III.3.1.1 Effet du débit d'hydrogène

Au cours de cette étude, une consigne de 1 mbar a été spécifiée pour la pression d'enceinte, et trois valeurs différentes du débit d'hydrogène ont été considérées. Les paramètres opératoires sont listés dans le Tableau III.2.

Le système OES peut détecter l'émission de lumière visible émise par le jet de plasma dans une gamme de longueur d'onde allant de 400 à 1000 nm. La Figure III.6 montre l'évolution de l'intensité des émissions correspondant à l'hydrogène à la longueur d'onde 486 nm avec l'augmentation du débit d'H₂. L'augmentation du débit H₂ conduit à une augmentation continue de l'intensité relative du signal (de 2184 à 9198),

ce qui suggère que l'injection d'une plus grande quantité de H_2 augmente l'énergie du jet de plasma. Théoriquement, la poudre injectée devrait affecter l'intensité des émissions de l'hydrogène. Cependant, d'après les résultats d'OES, ce changement d'intensité relative peut être négligé.

Tableau III.2. Paramètres utilisés lors des diagnostics OES.

Paramètres	
Pression (mbar)	1
Distance détectée (mm)	150
Courant (A)	350
Tension (V)	45 ; 49 ; 55
Débit de gaz Ar (NI/min)	32
Débit de gaz H_2 (NI/min)	2 ; 4 ; 6
Gaz porteur (NI/min)	3
Débit de poudre (g/min)	4

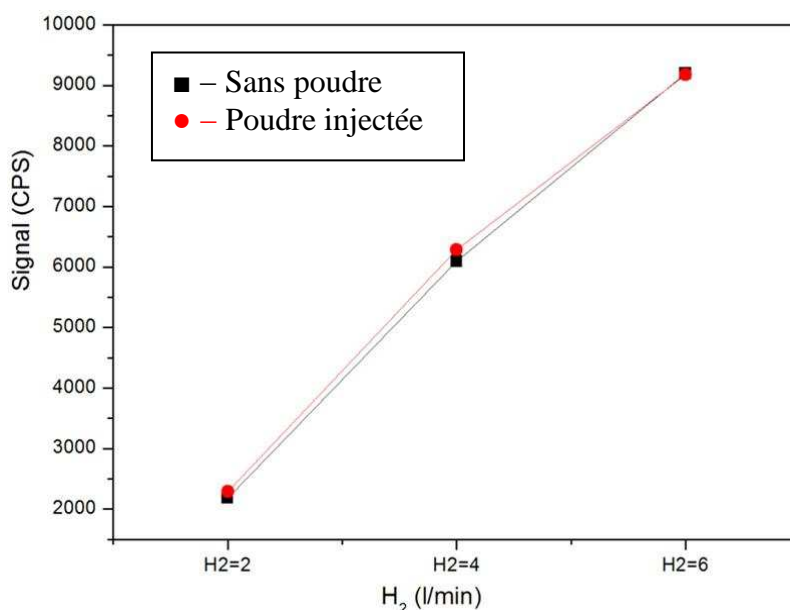


Figure III.6. Evolution de l'intensité des émissions d' H_{β} à 486 nm avec différents débits de H_2 (2, 4, 6 l/min).

La Figure III.7 (a) montre le spectre du jet de plasma sans injection de poudre. Les raies spectrales d'Ar et H sont localisées principalement dans une gamme de longueurs d'onde allant de 600 à 900 nm. Les Figures III.7 (b), (c) et (d) correspondent aux signaux du jet de plasma et de la poudre YSZ pour différents débits

de H_2 . Plusieurs états d'excitation des électrons et des éléments atomiques Y et Zr neutres sont observés dans la région spectrale de longueurs d'onde relativement basse (de 500 à 600 nm). Selon les données du spectre atomique et moléculaire [7], ces signaux sont assignés aux positions des pics de 508,8, 520,9, 549,5, 566,45 nm, etc., ce qui signifie que la poudre YSZ a bien été évaporée. Comme mentionné ci-dessus, l'énergie du plasma peut être augmentée avec l'accroissement du débit de H_2 . Les intensités spectrales concernant la poudre YSZ sont alors plus élevées que celles des autres éléments à la même position lors de l'utilisation du débit de H_2 de 6 NI/min comme montré sur la Figure III.7 (d). Les collisions entre électrons et particules lourdes augmentent avec le débit de H_2 , ce qui conduit à des échanges d'énergie supérieurs par réactions chimiques, ionisations, recombinaisons, etc. [8]. Par conséquent, le débit de H_2 de 6 NI/min a été choisi pour les mesures d'OES dans l'étude suivante.

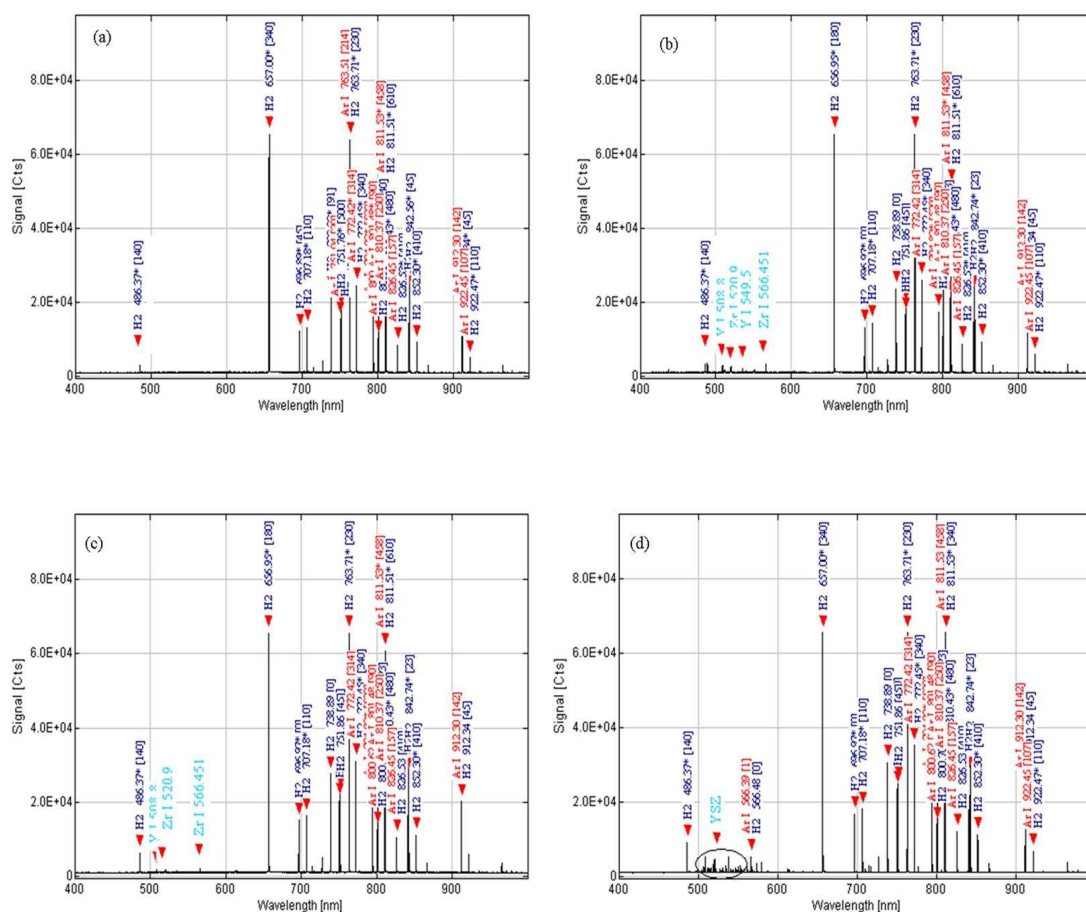


Figure III.7. Spectres optiques du jet de plasma (Ar/ H_2) sous 1 mbar : (a) sans poudre et avec un débit de H_2 de 2 NI/min; (bcd) débits de H_2 (b) 2 NI/min, (c) 4 NI/min, et (d) 6 NI/min avec injection de poudre YSZ.

III.3.1.2 Effet de la distance de mesure

La distance de projection peut aussi influencer sur la quantité de vapeur déposée sur le substrat. La Figure III.8 donne les spectres optiques d'émission à différentes distances de mesure (10, 15, et 20 cm) pour le débit de H_2 6 NI/min. Les autres paramètres sont similaires à ceux donnés dans le Tableau III.2. On constate que l'intensité du signal d'une série de pics change fortement avec la position de la mesure. Lorsque la distance de projection augmente le jet de plasma s'expande et les collisions entre atomes ou ions diminuent, donc les signaux d'Ar et H_2 décroissent considérablement avec l'augmentation de la distance. De plus, il semble que les pics correspondant à YSZ aux basses longueurs d'onde présentent aussi une tendance similaire. Quand les particules fondues et les vapeurs d'YSZ sortent de la buse, la température du jet de plasma diminue petit à petit avec l'augmentation de la distance. Les vapeurs d'YSZ peuvent alors se condenser et reformer de fines particules, provoquant ainsi une diminution de la concentration des vapeurs.

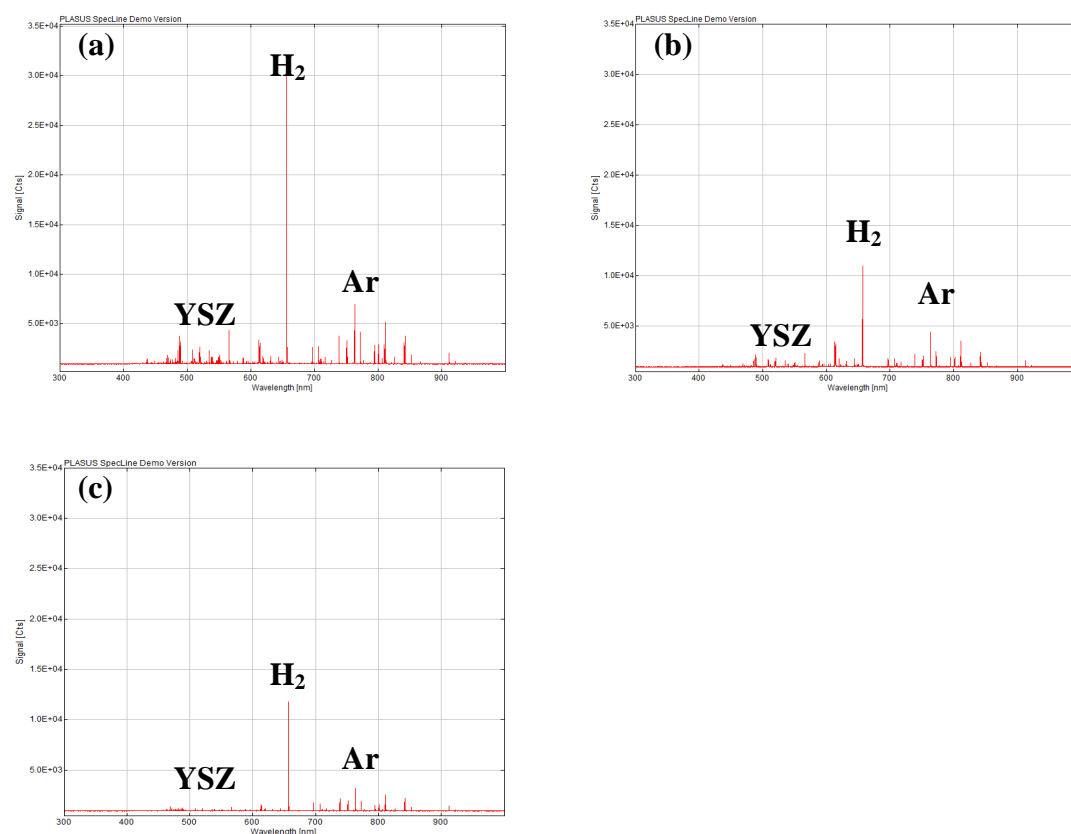


Figure III.8. Spectres optiques du jet de plasma (Ar/ H_2) sous 1 mbar avec injection de poudre YSZ à des distances de mesure de: (a) 10 cm, (b) 15 cm, (c) 20 cm.

III.3.1.3 Effet du débit de poudre

En supposant qu'un faible débit de poudre conduit à une faible quantité de vapeur YSZ, on peut donc augmenter le débit de poudre pour obtenir plus de vapeur. La Figure III.9 donne les spectres optiques d'émission pour différents débits de poudre (4, 8 et 10 g/min) pour le débit de H_2 de 6 NI/min et un courant de 350 A à une pression d'enceinte de 1 mbar. En raison de la quantité du vapeur plus élevée, la distance de détection a été fixée à 10 cm. Les autres paramètres peuvent être trouvés dans le Tableau III.2.

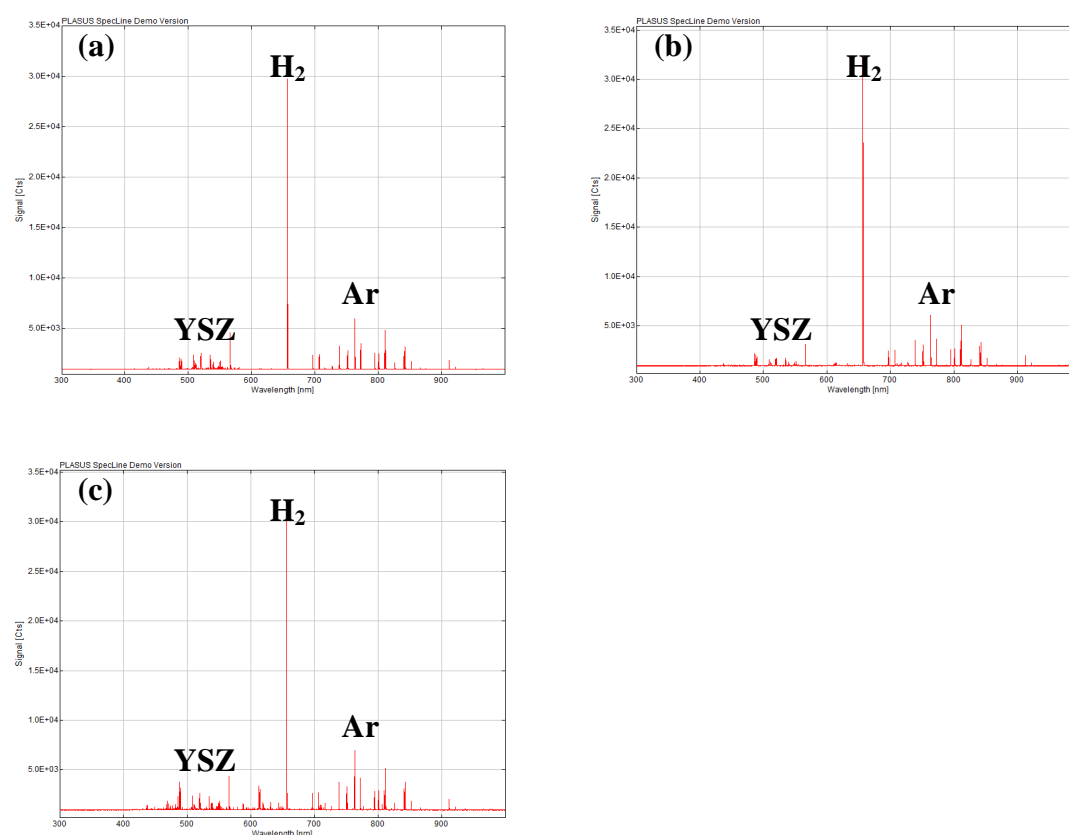


Figure III.9. Spectres optiques du jet de plasma (Ar/H_2) sous 1 mbar avec injection de poudre YSZ: (a) 4 g/min, (b) 8 g/min, (c) 10 g/min.

De par la distance fixe, les pics du gaz plasma (Ar et H_2) présentent une intensité similaire. Par contre, pour les pics correspondant à YSZ, l'intensité du signal augmente significativement avec l'accroissement du débit de poudre. C'est-à-dire que plus il y a de poudre injectée plus la quantité de vapeur formée est élevée. La Figure III.8 (c) montre que les pics sont plus nombreux et plus forts dans ce cas.

Cependant, d'après l'ensemble des résultats d'OES ci-dessus, l'intensité des raies spectrales d'YSZ est plutôt faible relativement aux émissions concernant le plasma (pics d'Ar et H_2), ce qui montre qu'il y a peu de vapeur au sein du jet. Malgré cela, des dépôts d'YSZ ont tout de même été préparés pour différentes distances et différents débits de poudre. Les résultats sont présentés ci-après.

III.3.2 Préparation des dépôts YSZ

III.3.2.1 Projection avec un débit de poudre de 4 g/min

Les conditions opératoires de projection sous très faible pression correspondent à celles précédemment étudiées pour les mesures d'OES. L'effet de la distance de projection a tout d'abord été étudié dans un premier temps avec un débit de poudre faible de 4 g/min. Les paramètres utilisés sont listés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Paramètres utilisés pour la préparation des dépôts YSZ.

Paramètres	
Pression (mbar)	1
Température de substrat ($^{\circ}C$)	1000
Distance de projection (mm)	100, 150, 200
Puissance (kW)	19,5
Courant (A)	350
Tension (V)	56
Débit de gaz Ar (Nl/min)	32
Débit de gaz H_2 (Nl/min)	6
Gaz porteur (Nl/min)	3

La Figure III.10 montre les diffractogrammes RX correspondant à la poudre YSZ et aux revêtements déposés. La poudre et les dépôts obtenus présentent une structure tétragonale métastable de la phase ZrO_2 ($t-ZrO_2$) (voir le fichier PDF de 50-1089), et il n'y a pas de différence évidente entre la poudre et les dépôts. Par ailleurs, concernant les revêtements, aucun changement de phase n'est observé aux différentes distances de projection. Il est bien connu que $t-ZrO_2$ est une phase stabilisée dans les gammes de température intermédiaire. Pendant le procédé de projection, les particules de poudre sont chauffées et subissent donc une température élevée, ce qui conduit à une formation complète de la phase tétragonale [9]. Cette phase est conservée à température ambiante par suite du refroidissement rapide.

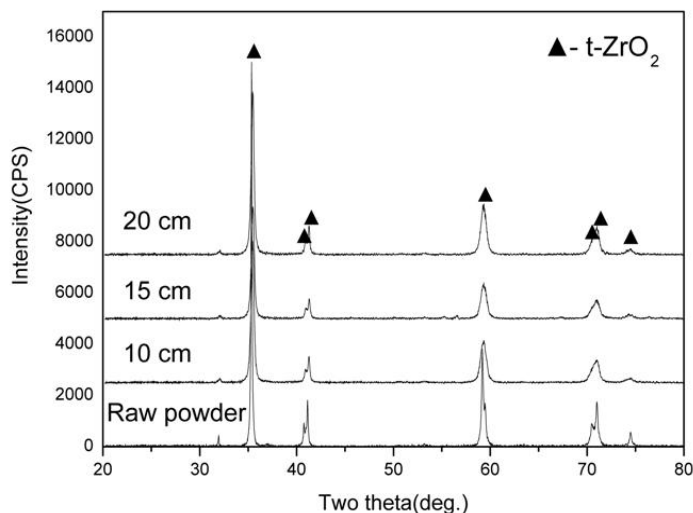


Figure III.10. Diffractogrammes RX de la poudre YSZ originale et des revêtements déposés en fonction de la distance.

Les microstructures typiques de dépôts élaborés pour différentes distances de projection sont présentées sur la Figure III.11. Les dépôts présentent une microstructure uniforme avec une faible quantité de pores de diamètres inférieurs à deux micromètres. L'épaisseur des dépôts est dans la gamme 15-20 μm , comme montré sur la Figure III.11 (a), (c), et (e). Il semble qu'un plus grand nombre de pores peut être observé dans le dépôt projeté à la distance de 20 cm. Les Figures III.11 (b), (d), et (f) correspondent à des images à plus fort grandissement (cadres noirs des Figures III.11 (a), (c), et (e), respectivement). Les dépôts sont principalement composés de splats formés par l'écrasement de particules complètement fondues. Hormis la structure lamellaire, l'apparition d'une petite quantité de condensation de vapeur située entre les splats est également observée dans les dépôts, ce qui a pour origine l'évaporation partielle de particules de poudre.

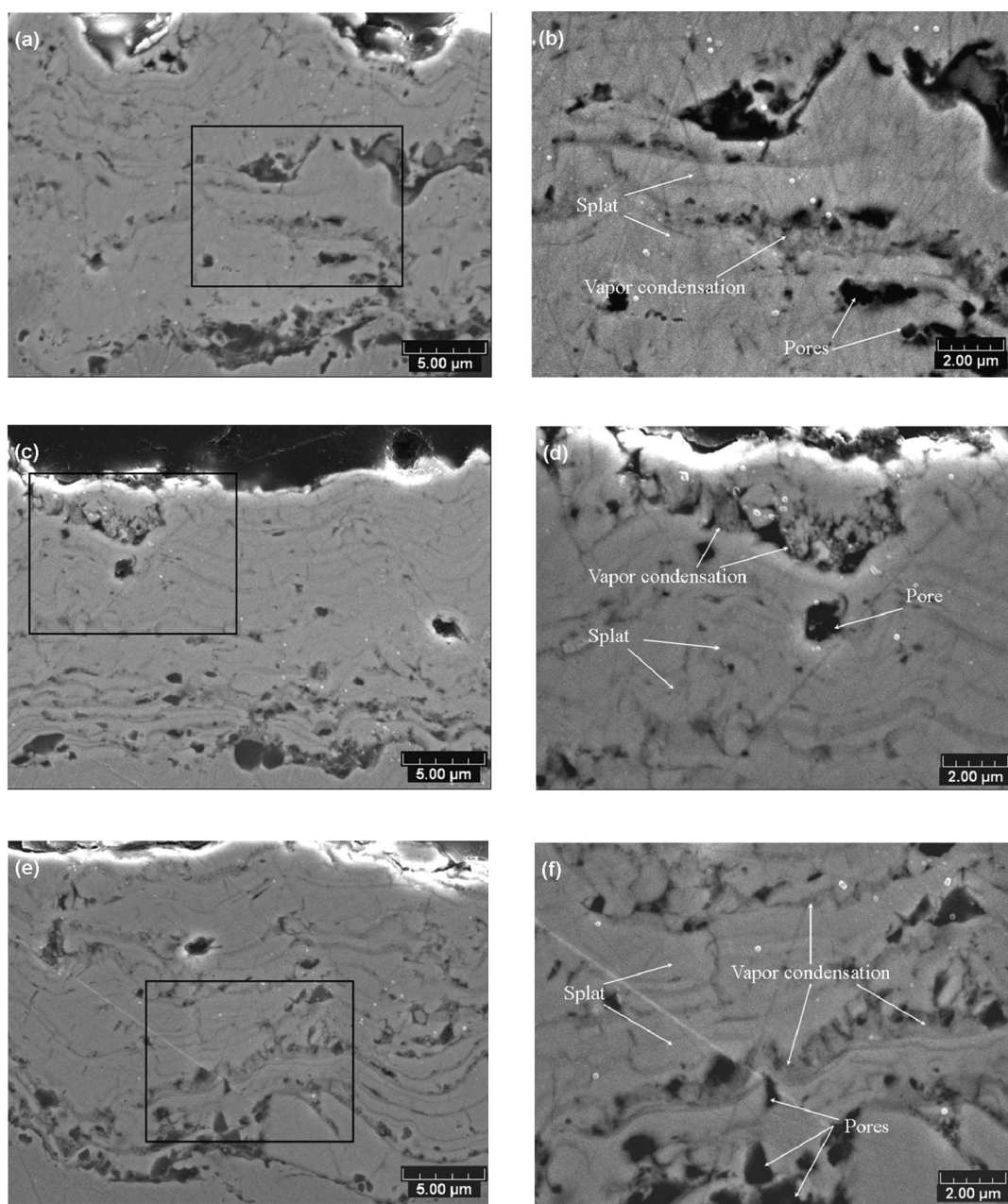


Figure III.11. Morphologies de coupes transversales de dépôts YSZ élaborés à différentes distances : (a) 10 cm, (c) 15 cm, (e) 20 cm ; (b), (d), et (f) concernent le grossissement du cadre noir des Figures (a), (c), et (e), respectivement.

Lorsque les particules de poudre sont injectées dans le jet de plasma, la fusion et l'évaporation ont lieu simultanément. Ainsi, un mélange gaz-liquide est déposé sur le substrat. En raison du faible transfert de chaleur entre le jet de plasma et la poudre, la quantité de vapeur reste cependant assez limitée, si bien qu'une grande majorité de

particules fondues mènent finalement à une microstructure composée principalement de splats empilés. Toutefois, une faible quantité de vapeur se condense tout de même dans les dépôts.

Selon Spinhirne et al. [10], ce phénomène peut être expliqué par le fait que la plupart de la croissance de la phase vapeur a probablement été empêchée par la force du jet de plasma et l'impact des gouttelettes. Yoshida [11] pense qu'une distance courte de projection est bénéfique à l'amélioration du rendement de projection et que l'utilisation d'un faible débit de poudre joue un rôle très important sur l'obtention d'une microstructure de dépôt telle que celle des films PVD. Dans ce cas, le débit de poudre de 4 g/min et une distance de projection de moins de 20 cm ont été utilisés pour augmenter l'évaporation des particules. Cependant, la majeure partie de la poudre injectée reste non évaporée en raison du faible transfert de chaleur.

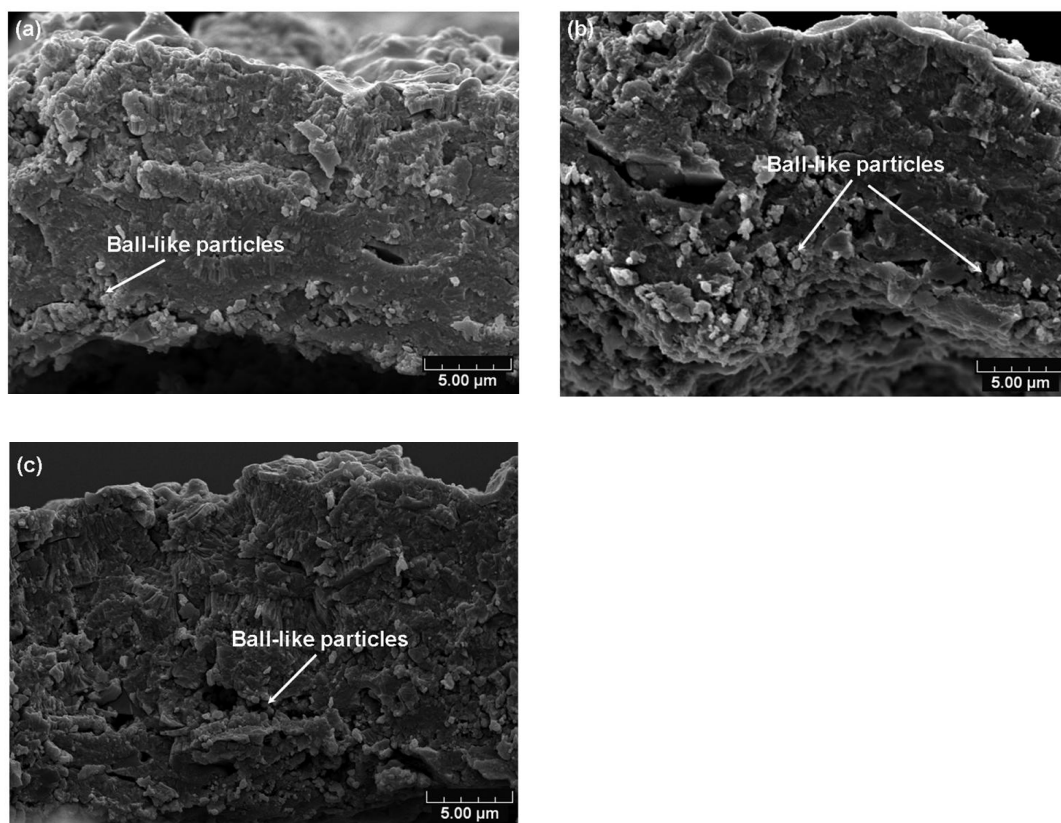


Figure III.12. Morphologies de fracture des dépôts YSZ élaborés à différentes distances : (a) 10 cm, (b) 15 cm, et (c) 20 cm.

La Figure III.12 montre les images MEB de fractures de dépôts projetés à différentes distances. Les dépôts présentent un faciès de fracture fragile typique et une structure lamellaire. Ce type de microstructure a été largement observé dans les revêtements YSZ fabriqués en APS (Atmospheric Plasma Spray) dans une étude précédente [12], mais chaque splat est ici plus mince qu'en APS. Une quantité plus importante de pores apparaît sur la Figure III.12 (c) en raison de la distance de projection plus importante. Par ailleurs, en considérant la taille des particules de poudre, la présence de petites particules sphériques (moins de $1\ \mu\text{m}$) entre les splats peut être attribuée à la condensation de vapeur, tel que montré sur la Figure III.12 (b).

III.3.2.2 Projection avec un débit de poudre de 10 g/min

De manière similaire, des dépôts YSZ ont également été élaborés avec un débit de poudre plus élevé (10 g/min) avec des paramètres de projection similaires (Tableau III.3). La Figure III.13 montre les microstructures des dépôts élaborés à différentes distances de projection. En comparaison des résultats présentés dans la section III.3.2.1, un débit de poudre élevé entraîne une augmentation de l'épaisseur du dépôt. Pour une même durée de projection, les dépôts sont plus épais; leur épaisseur est comprise entre 60 et 80 μm au lieu de 15-20 μm . En outre, il y a plus de traces de condensation de vapeur entre les splats dans ces nouveaux dépôts. Ces dépôts présentent une microstructure hybride composée de condensation de vapeur entre des couches successives de splats. Ils sont ainsi formés à la fois de particules fondues et de condensation de vapeur. Evidemment, le dépôt fabriqué à la distance de 10 cm possède une microstructure plus dense et les pores sont en quantité moindre. La plupart des pores sont situés dans la couche de condensation de vapeur, ce qui est probablement causé par une contraction forte de volume lors de la condensation de la vapeur.

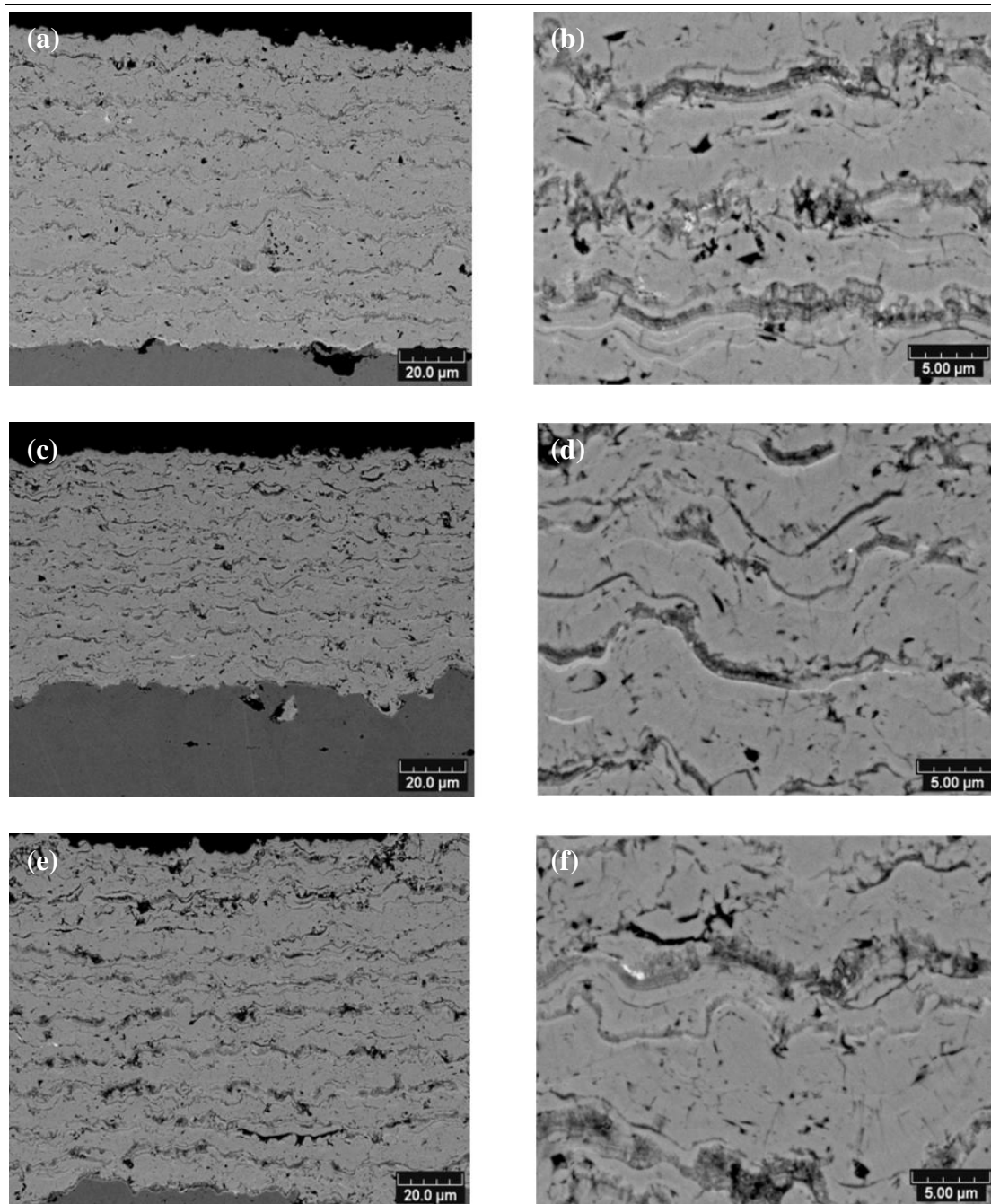


Figure III.13 : Morphologies de coupes transversales des dépôts YSZ élaborés avec un débit de poudre de 10 g/min à différentes distances : (a) 10 cm, (c) 15 cm, (e) 20 cm ; (b), (d), et (f) représentent des images de grossissement de (a), (c), et (e), respectivement.

III.3.3 Dépôt de phase vapeur pure

Afin d'obtenir un dépôt qui ne soit constitué que de condensation de vapeur et d'observer les différences de microstructure engendrées, des substrats ont été

partiellement masqués à l'aide d'une paroi placée à l'avant du substrat pendant la projection. La Figure III.14 présente la configuration expérimentale. Il est attendu qu'une déposition de vapeur pure pourrait être obtenue sur la région masquée.

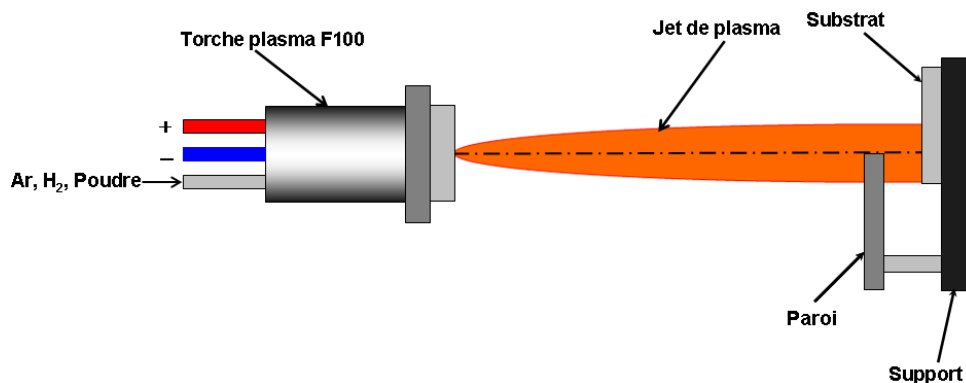


Figure III.14. Configuration expérimentale de la collection de vapeur.

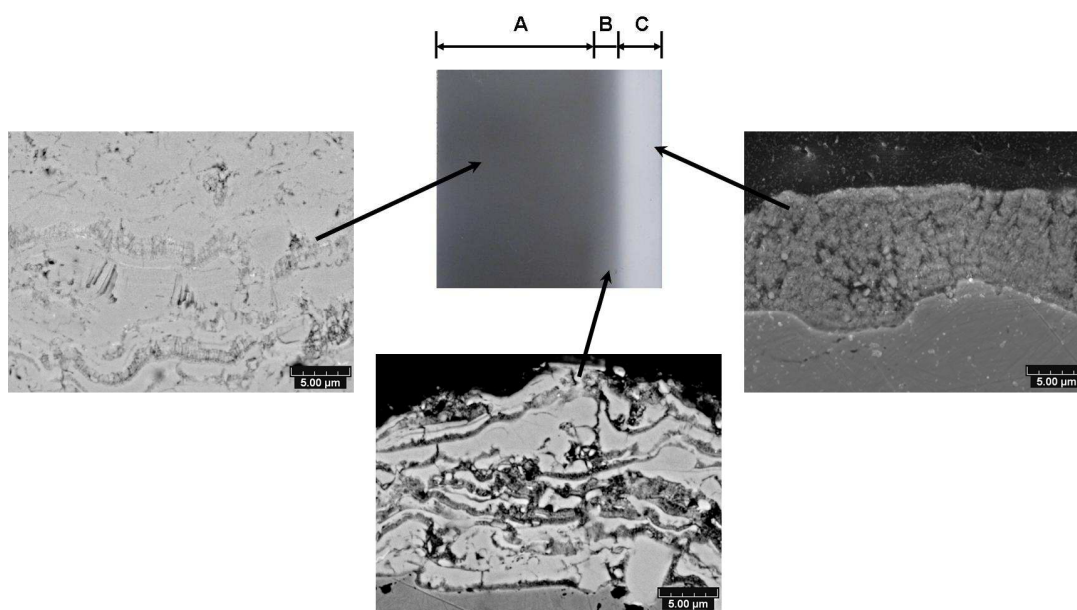


Figure III.15. Morphologies de coupes transversales du dépôt YSZ à différentes positions sur le substrat (A: région non masquée, B: région transitionnelle, C: région masquée).

Les microstructures de coupes transversales à différentes positions sur le substrat sont présentées dans la Figure III.15. Il est évident que le dépôt affiche des caractéristiques microstructurales différentes sur les trois régions (A, B et C) de l'échantillon. Dans la

région A (région non masquée), le dépôt est principalement composé de splats en provenance de particules totalement fondues avec une petite quantité de condensation de vapeur située entre les couches successives. Dans la région B, outre un grand nombre de lamelles empilées, le dépôt présente une microstructure transitionnelle avec plus de phase vapeur relativement à la région A et une épaisseur de dépôt fortement diminuée. Dans la région C, le dépôt composé uniquement de condensation de vapeur; il dispose d'une structure à grains colonnaires et l'épaisseur baisse progressivement de 100 μm à environ 10 μm .

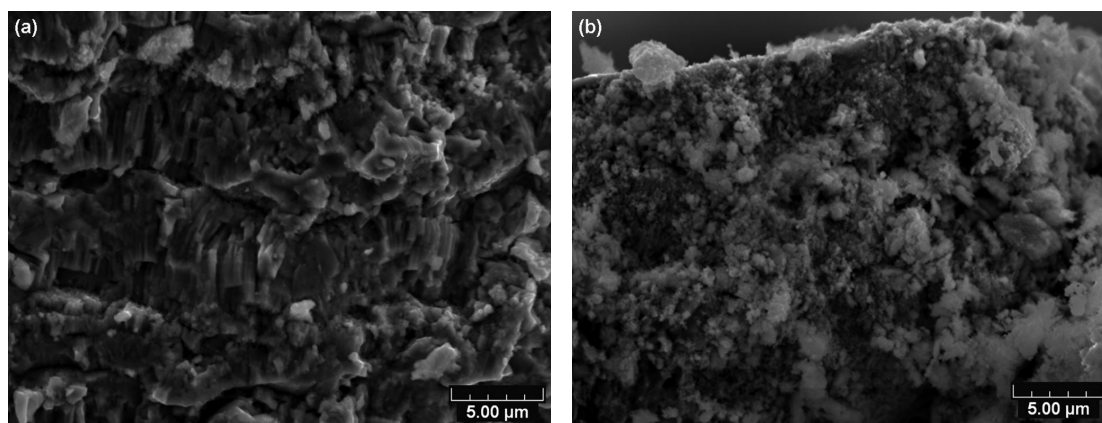


Figure III.16. Morphologies de fractures du dépôt YSZ: (a) région A et (b) région C.

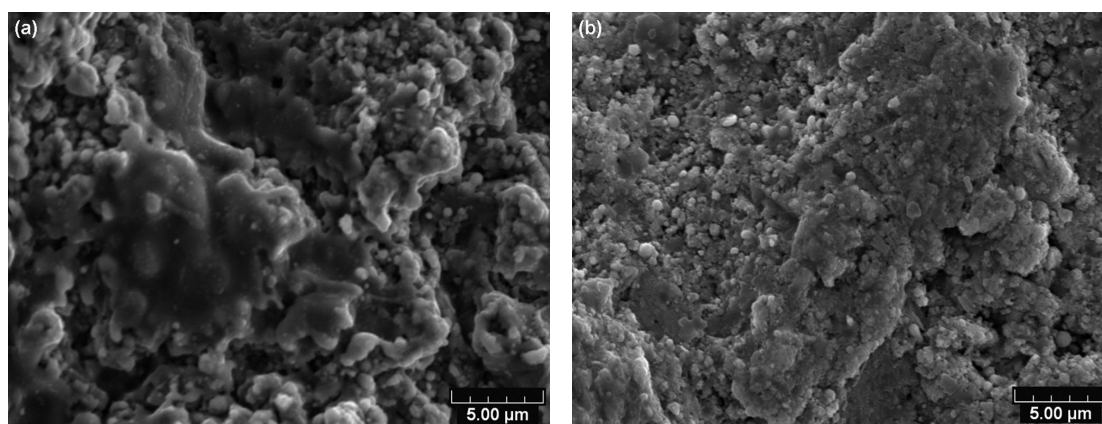


Figure III.17. Topographies de surface du dépôt YSZ: (a) région A et (b) région C.

Une observation comparative des faciès de fracture et de la topographie de surface du dépôt YSZ est présentée sur les Figures III.16 et III.17, respectivement. Le dépôt présente une fracture fragile et une structure de splats très minces sur la région A, comme montré sur la Figure III.16 (a). Une condensation de vapeur est retrouvée

entre les couches successives de splats. Sur la Figure III.17 (a), la topographie de surface révèle l'impact et l'écrasement de gouttelettes fondues sur la surface du substrat, ce qui est très similaire à la surface des dépôts APS. Par ailleurs, les images de fractures et de surfaces (Figures III.16 (b) et III.17 (b)) dans la région C masquée montrent la présence en grande quantité de particules sphériques ultrafines empilées provenant de condensation de vapeur.

Un dépôt colonnaire a donc pu être obtenu, malheureusement, il présente une très faible épaisseur et une microstructure de faible densité. Il est probable que la quantité de vapeur extrêmement faible soit responsable de tels résultats en raison du faible transfert de chaleur (voir les résultats d'OES). En outre, la quantité de vapeur initialement limitée est encore diminuée par le masquage de la paroi.

III.3.4 Comparaison de la porosité et de la microdureté

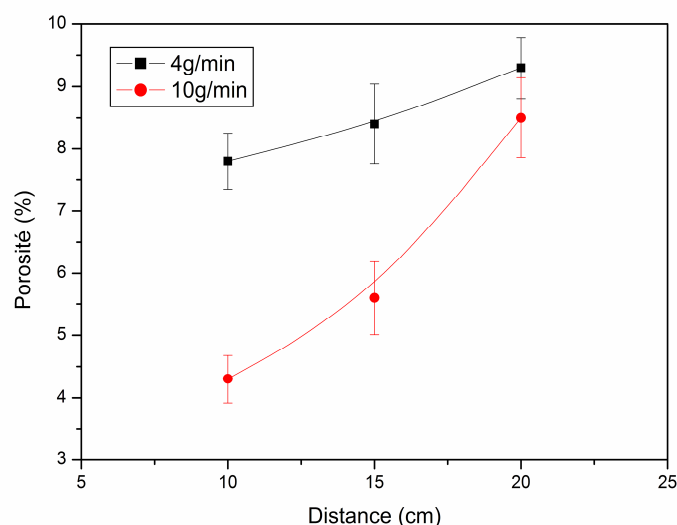


Figure III.18. Comparaison de la porosité des dépôts YSZ en fonction de la distance de projection pour différents débits de poudre.

L'évolution de la porosité des dépôts est présentée sur la Figure III.18. Les valeurs de porosité augmentent de 7,8% à 9,3% avec l'augmentation de la distance de projection lorsque le débit de poudre de 4 g/min est utilisé. Pour le débit de poudre de 10 g/min, les valeurs de porosité sont également accrues de 4,3% à 8,5%. Ces résultats sont en accord avec l'observation de la microstructure transversale des dépôts. Les dépôts

élaborés avec le plus grand débit de poudre présentent une microstructure plus dense. Bien que ces valeurs de porosité puissent être inacceptables relativement aux revêtements YSZ denses déposés par les procédés PVD ou APS pour les applications de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) (électrolyte ou membrane), il est néanmoins bien connu que la porosité est très utile pour réduire la conductivité thermique des revêtements de barrière thermique [13] qui contribuent à prolonger la durée de vie des pièces métalliques. En particulier, il est à noter qu'il y a plus de pores situés entre les différentes couches de splats, ce qui est probablement causé par la condensation de phase vapeur après l'impact et l'étalement des gouttelettes fondues.

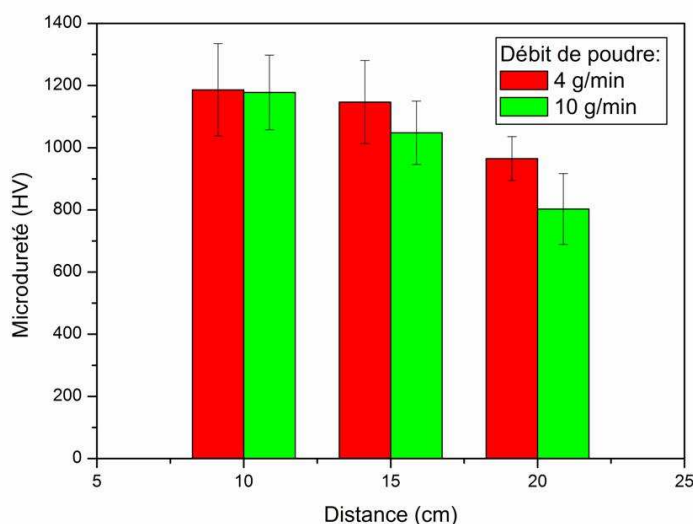


Figure III.19. Comparaison de la microdureté des dépôts YSZ en fonction de la distance de projection pour différents débits de poudre.

La Figure III.19 montre l'évolution de la microdureté des dépôts YSZ en fonction de la distance de projection. La mesure de la microdureté du dépôt donne les valeurs moyennes de 1186 Hv_{100g} , 1147 Hv_{100g} , et 965 Hv_{100g} correspondant aux distances de projection de 10, 15 et 20 cm respectivement avec le débit de poudre 4 g/min. Par contre, avec le débit de 10 g/min, les valeurs de microdureté sont moins élevées. Bien que les dépôts projetés à 10 g/min affichent des taux de porosité plus faibles, la microdureté est plus basse. Ces dépôts possèdent une microdureté plus élevée relativement à celle de leurs homologues APS [14, 15]. Selon les observations MEB, il y a plus de condensation de vapeur dans ces dépôts (Figure III.13) par rapport aux

dépôts fabriqués à 4 g/min. Ainsi, la condensation de vapeur conduit peut-être à une faible adhérence entre les splats. Plus la condensation de vapeur entre les couches successives de lamelles est élevée, plus la microdureté des dépôts diminue.

III.4 Projection avec la torche plasma F4-VB

III.4.1 Détection d'OES

En raison de la limite de puissance de la torche F100, une torche F4-VB a été utilisée afin de profiter d'une puissance plus élevée pour une meilleure évaporation de la poudre. En particulier, la production d'une quantité de vapeur plus importante est attendue. Premièrement, une mesure OES a été effectuée en utilisant les paramètres de projection présentés dans le Tableau III.4. Deux débits de poudre ont été également sélectionnés pour cette étude.

Tableau III.4. Paramètres utilisés pour le diagnostic OES.

Paramètres	
Pression (mbar)	1
Distance détectée (mm)	200
Courant (A)	650
Tension (V)	64
Puissance (kW)	41,6
Débit de gaz Ar (Nl/min)	42
Débit de gaz H ₂ (Nl/min)	8
Gaz porteur (Nl/min)	3
Débit de poudre (g/min)	4, 10

Les pics du gaz plasma (Ar et H₂) présentent des intensités similaires avec et sans poudre à distance de mesure identique, ce qui prouve que l'effet du débit de poudre sur le plasma Ar-H₂ est plutôt faible. De plus, ils montrent que l'intensité des pics relatifs à YSZ est plus élevée relativement aux résultats OES des Figures III.8 et III.9 en raison de la puissance plus élevée de la torche. L'intensité du signal obtenue avec le débit de poudre de 10 g/min est plus forte que celle obtenue avec le débit de 4 g/min et ces intensités sont plus hautes que celles précédemment obtenues avec la torche F100. On en déduit qu'une quantité supérieure de vapeur YSZ est produite avec la torche F4-VB.

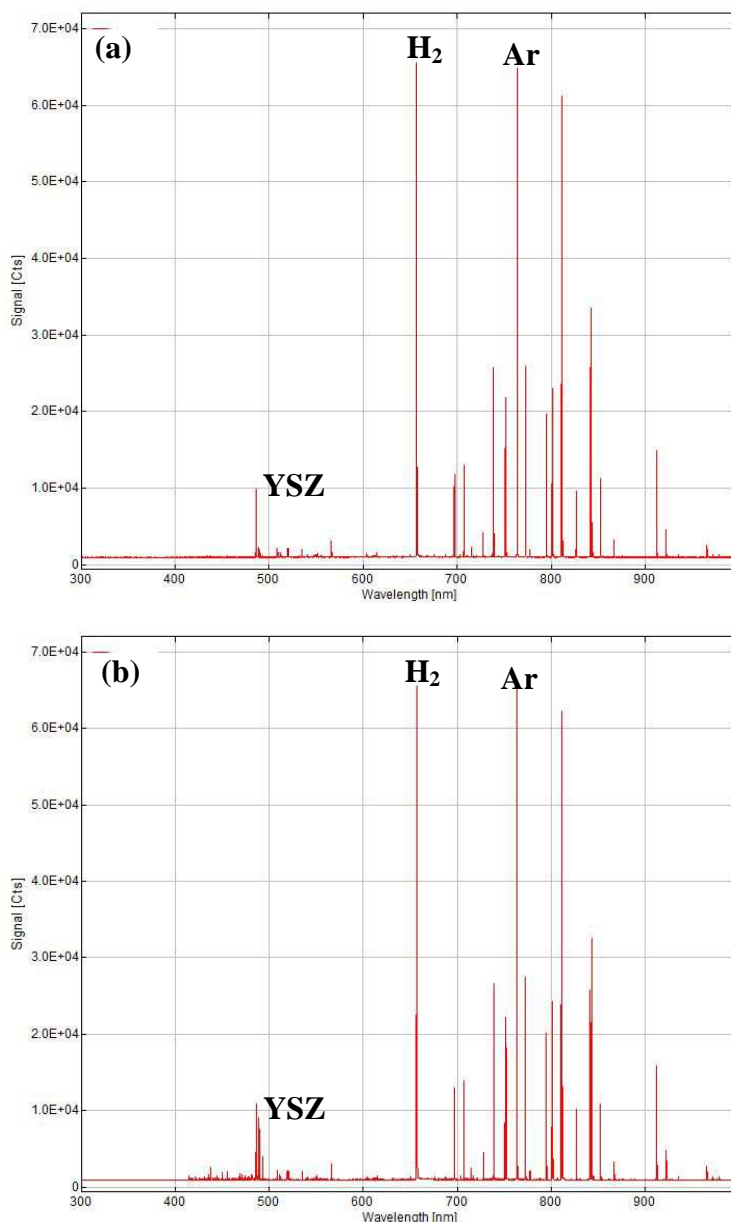


Figure III.20. Spectres optiques du jet de plasma (Ar/H_2) sous 1 mbar avec injection de poudre YSZ pour la torche F4-VB: (a) 4 g/min, (b) 10 g/min.

Toutefois, comme pour la torche F100, les intensités des raies émises par YSZ sont encore très faibles en comparaison de l'intensité des raies correspondant au gaz plasma. Par conséquent, même si une torche F4 est plus énergétique, le taux de transfert de chaleur entre le plasma et les particules reste limité.

III.4.2 Dépôts YSZ

Des dépôts ont été élaborés avec la torche F4-VB et les paramètres de projection utilisés sont listés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5. Paramètres utilisés pour le dépôt de YSZ.

Paramètres	
Pression (mbar)	1
Température de substrat (°C)	1000
Distance de projection (mm)	300
Puissance (kW)	41,6
Courant (A)	650
Tension (V)	64
Débit de gaz Ar (Nl/min)	42
Débit de gaz H_2 (Nl/min)	8
Gaz porteur (Nl/min)	3

La Figure III.21 montre les diffractogrammes RX des dépôts fabriqués pour différents débits de poudre. Comme précédemment, il est clair que la poudre et les dépôts présentent la phase ZrO_2 tétragonale et qu'aucune transformation de phase n'est là encore constatée. Ceci suggère que la forte puissance n'influe pas sur le changement de phase d'YSZ.

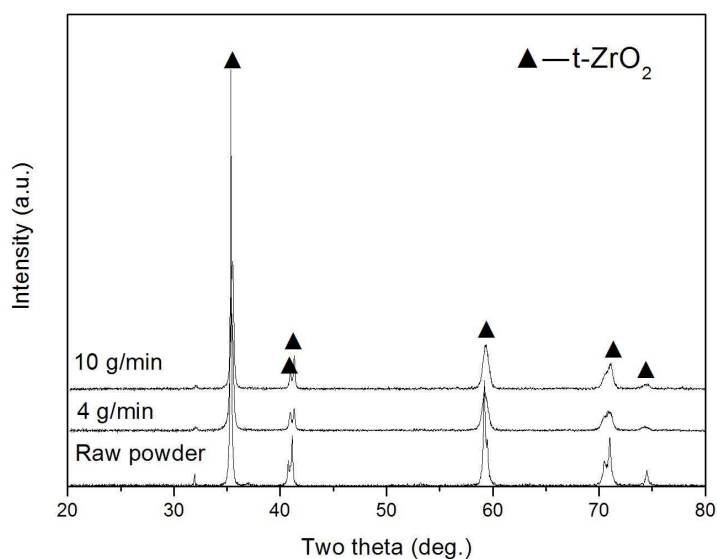


Figure III.21. Diffractogrammes RX des dépôts élaborés pour différents débits de poudre.

La Figure III.22 présente les microstructures des dépôts YSZ élaborés avec des débits de poudre de 4 et 10 g/min. Un plus fort débit de poudre conduit à l'augmentation de l'épaisseur de dépôt et les épaisseurs sont d'environ 50 et 100 μm sur les Figures III.22 (a) et (c) respectivement. Les dépôts affichent une microstructure dense et uniforme composée de splats. Les couches de condensation de vapeur sont à peine visibles, ce qui n'est pas en accord avec les résultats d'OES. Comme déjà discuté ci-dessus, la condensation de vapeur a pu être gênée par l'impact et l'étalement de nombreuses particules fondues ainsi que par la force du jet de plasma. Dans cet essai, la puissance de la torche est environ 2 fois plus élevée que celle de la torche F100. Il est probable que le jet de plasma de forte puissance peut facilement éroder les couches de phase vapeur en cours de formation. On peut penser que les couches de vapeur ressubissent une température élevée conduisant à un processus de recuit ou de recristallisation, résultant en la disparition de la couche de vapeur.

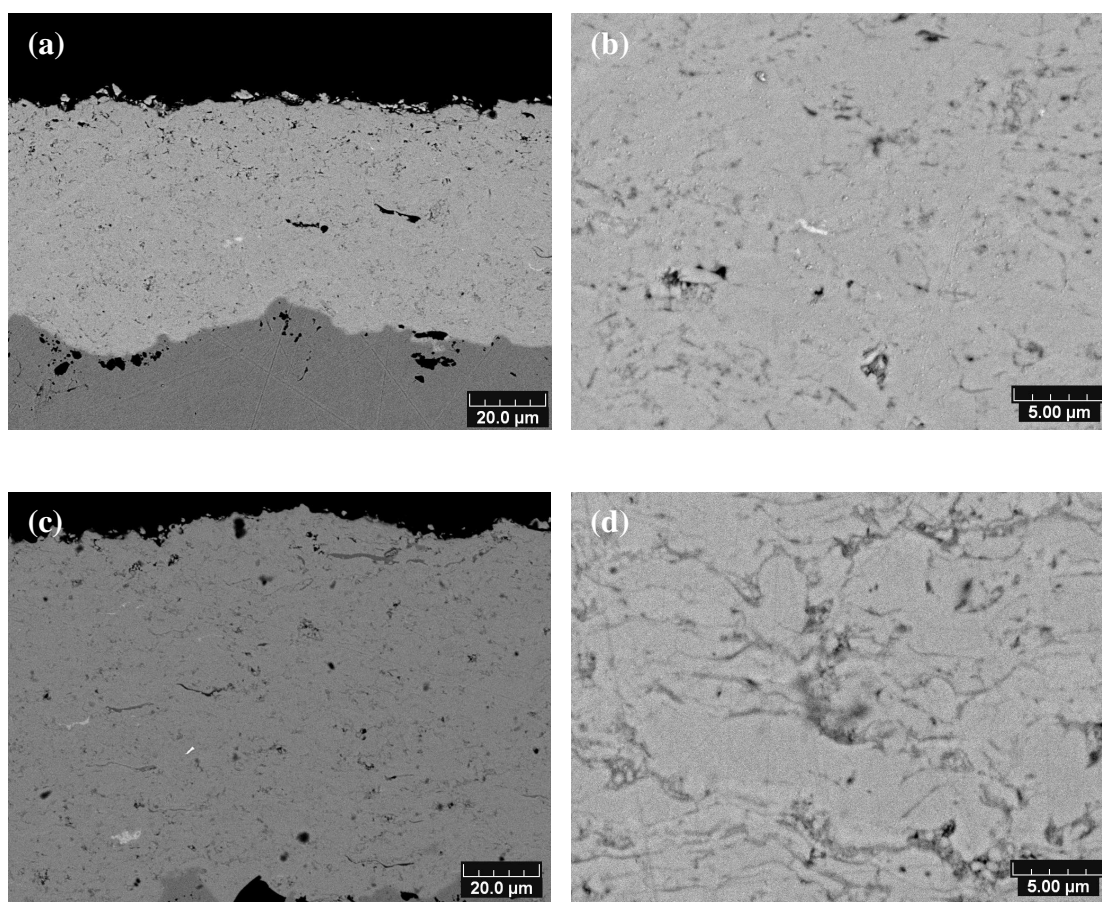


Figure III.22. Morphologies de coupes transversales des dépôts YSZ : (a) débit de poudre de 4 g/min et (b) grossissement sur (a); (c) débit de poudre de 10 g/min et (d) grossissement sur (c).

Des résultats similaires peuvent aussi être observés concernant les faciès de fracture présentés sur la Figure III.23. Leur morphologie est différente relativement à la fracture des dépôts élaborés avec la torche F100 (Figure III.12). En particulier, la présence de petites particules entre les couches successives de splats provenant de la condensation de vapeur ne sont pas retrouvées et seuls des splats sont observés.

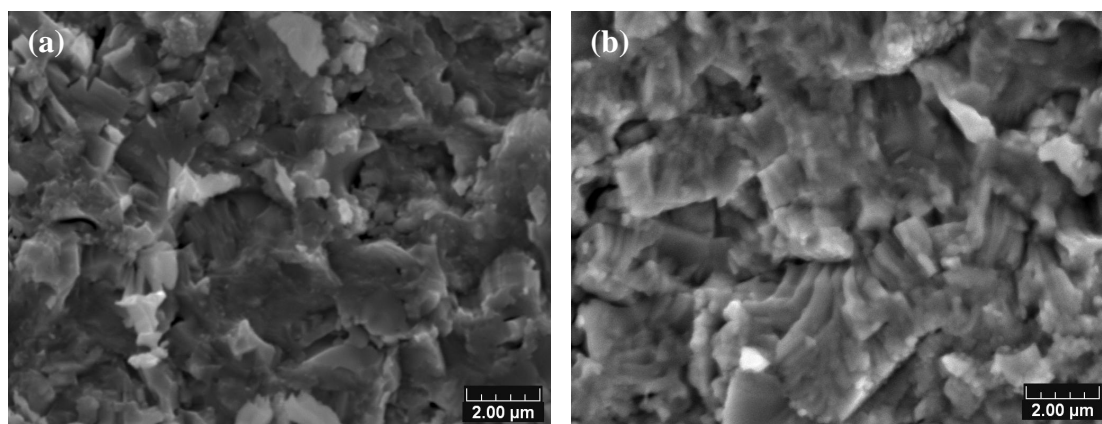


Figure III.23. Morphologies de fracture des dépôts YSZ : (a) 4 g/min et (b) 10 g/min.

III.4.3 Essai de condensation de vapeur seule

Comme dans la section III.3.3, un substrat partiellement masqué à l'aide d'une paroi a permis l'obtention d'un dépôt formé uniquement de condensation de vapeur. Afin d'obtenir plus de vapeur, une nouvelle configuration expérimentale a été retenue (Figure III.24 (a)). Cette conception peut filtrer les particules fondues tout en permettant un dépôt de vapeur pure sur le substrat. La Figure III.24 (b) montre le processus de projection.

Les microstructures de coupes transversales et de surface du dépôt correspondant sont montrées sur la Figure III.25. Une condensation de vapeur pure permet la formation d'un dépôt à grains colonnaires, et la surface montre une microstructure formée de petites particules empilées. Malheureusement, la microstructure poreuse et l'épaisseur trop mince du dépôt démontrent qu'une quantité trop faible de vapeur est là encore produite. Aussi, même si la déviation du jet de plasma doit résulter en la perte d'une partie de la phase vapeur. Le facteur fondamental expliquant la quantité extrêmement faible de vapeur produite est probablement le faible taux de transfert de chaleur entre le plasma et les particules.

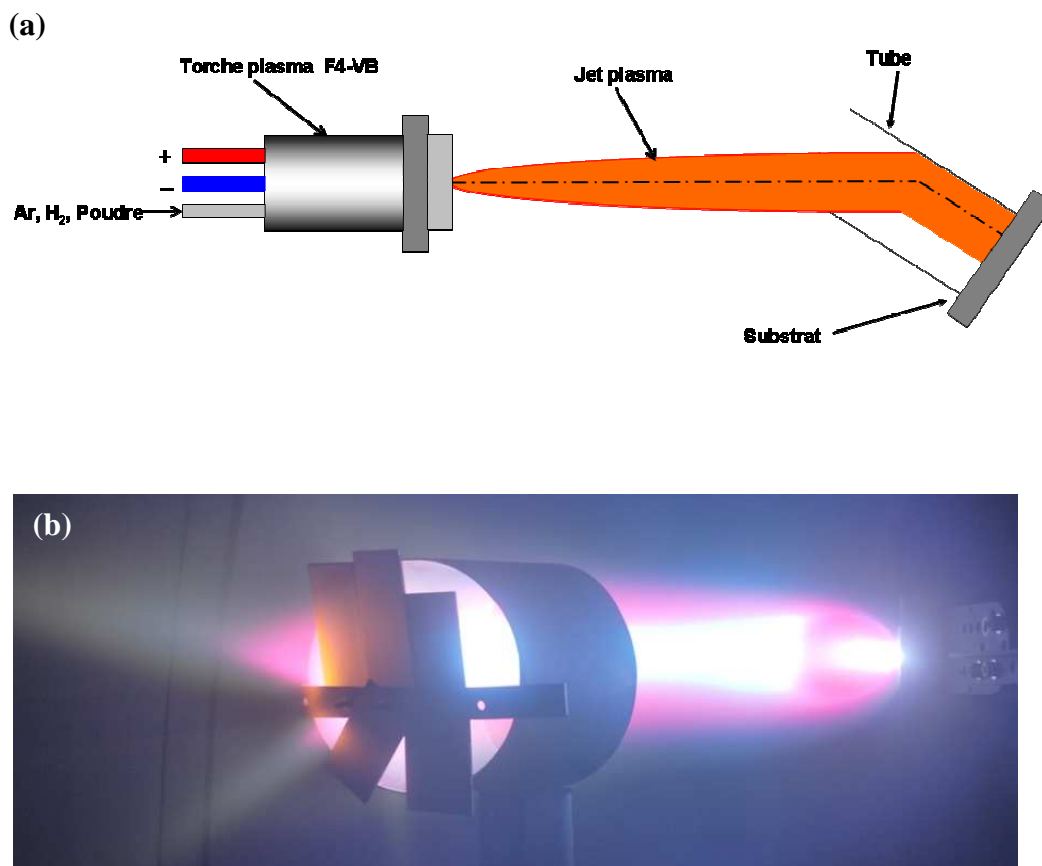


Figure III.24. (a) Configuration expérimentale de la collection de vapeur par déviation du jet de plasma ; (b) photo du processus de projection.

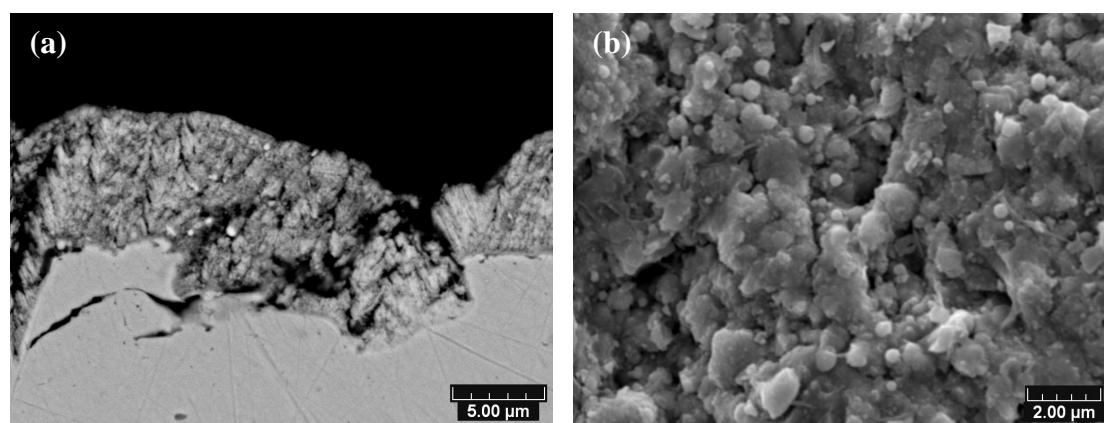


Figure III.25. Morphologie de coupe transversale et surface du dépôt YSZ.

III.5 Bilan

Des dépôts ont été préparés avec les torches à plasma F100 et F4-VB. Pour mieux évaporer la poudre, une injection axiale de la poudre a été utilisée. En particulier, la

poudre a été apportée avec les gaz plasmagènes à travers le passage du gaz. Trois conclusions importantes peuvent être tirées :

- (i) Premièrement, les propriétés du jet de plasma et de la poudre évaporée ont été mesurées par OES avec la torche F100 en utilisant différents débits d'hydrogène, différentes distances de projection, et différents débits de poudre. Les résultats ont montré que lors du débit d'hydrogène élevé (6 Nl/min), la distance petite (10 cm) et le débit de poudre important (10 g/min), il y a plus de vapeur détectée d'après les spectres optiques. Les dépôts élaborés présentent une microstructure mixte composée de splats formés par l'étalement de particules fondues et de couches de condensation de vapeur provenant d'une évaporation partielle des particules dans le plasma. D'après les faciès de fracture, il y a formation de particules sphériques ultrafines situées entre les couches successives de splats, ce qui a permis de vérifier la formation d'une couche de condensation de vapeur. L'accroissement du dépôt de condensation de phase vapeur est empêché par le jet plasma (qui balaie les vapeurs) et l'impact des gouttelettes [10].
- (ii) Concernant la torche F4-VB, les spectres optiques ont prouvé la présence d'une évaporation plus forte lors de l'utilisation d'un débit de poudre élevé (10 g/min). Les dépôts présentent une microstructure dense et uniforme. La formation d'une couche de condensation de vapeur n'a cependant pas été clairement observée. Plus que pour la torche F100, l'accroissement de la condensation de vapeur est annihilé par la force du jet de plasma. On peut penser que les couches de condensation de vapeur sont progressivement érodées, car le jet de plasma présente une énergie plus élevée. Donc, les couches de condensation sont éliminées au fur et à mesure de leur formation.
- (iii) Finalement deux techniques ont été imaginées pour obtenir un dépôt uniquement formé de condensation de vapeur avec les deux torches. Bien que le dépôt fabriqué ait présenté une microstructure de grain colonnaire ressemblant à celle des films PVD, ce dépôt est resté très mince et poreux, de par une quantité de vapeur produite trop faible.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] L. Zhu, N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, H. Liao, C. Coddet, An Improvement of Low Power Plasma Torch for Very Low Pressure Plasma Sprayed Thin and Dense Ceramic Coatings, Proceedings of the ITSC 2011 (Hamburg).
- [2] M. Gindrat, A. Refke, R. Schmid, Process characterization of LPPS thin film process with optical diagnostics, Proceedings of the ITSC 2007 (Beijing).
- [3] Une introduction de “ChamPro LPPS-TF Applies Coatings to Large Areas Faster with Unique, High Performance Properties”, Sulzer Metco.
- [4] Manuel de la torche F100 (Sulzer Metco).
- [5] Manuel de la torche F4 (Sulzer Metco).
- [6] Lin Zhu, Nannan Zhang, Fu Sun, Rodolphe Bolot, Marie-Pierre Planche, Hanlin Liao, Christian Coddet, Thin Ytria-stabilized Zirconia Coatings Deposited by Low-Energy Plasma Spraying under Very Low Pressure Condition, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (5) (2011) 1118-1124.
- [7] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [8] H. Tahara, Y. Ando, T. Yoshikawa, Characteristics of supersonic nitrogen/hydrogen-mixture and ammonia plasma jets and nitrided material properties, *Thin Solid Films*, 457 (2004) 174-179.
- [9] H. Chen, C.X. Ding, Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 150 (2002) 31-36.
- [10] N. Spinhirne, D. Hirschfeld, A. Hall, J. McCloskey, The Development and Characterization of Novel Ytria-Stabilized Zirconia Coatings Deposited by Very Low Pressure Plasma Spray, Proceedings of the ITSC 2009 (Las Vegas).
- [11] T. Yoshida, Toward a new era of plasma spray processing, *Pure Appl. Chem.*, 78 (2006) 1083-1097.
- [12] S. Sampath, X.Y. Jiang, J. Matejcek, A.C Leger, A. Vardelle, Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia, *Mater. Sci. Eng. A*, 272 (1999) 181-188.

- [13] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M.F. Costa, R. Vassen, D. Stoeber, Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity, *Surf. Coat. Technol.*, 195 (2005) 245-251.
- [14] H.J. Kim, Y.G. Kweon, Temperature-variant hardness behavior of plasma sprayed ceramic coatings, *Thin Solid Films*, 289 (1996) 207-212.
- [15] J.M. Guilemany, S. Armada, J.M. Miguel, Evaluation of Wear Damage in Zirconia Plasma-Sprayed Coatings Using Scanning White Light Interferometry, *J. Therm. Spray Technol.*, 10(1) (2001) 142-146.

CHAPITRE IV

Conception et Application d'une Buse Rallongée d'Arc Transféré

CHAPITRE IV Conception et Application d'une Buse Rallongée d'Arc Transféré

Ce quatrième chapitre porte principalement sur la conception et l'utilisation d'une buse d'arc transféré pour améliorer l'efficacité de la torche plasma basse énergie. L'effet de la buse sur le jet de plasma a été analysé par spectroscopie d'émission optique (OES) et la température électronique correspondante a été calculée sur la base de l'équilibre thermodynamique local. Des dépôts de zircone stabilisée à l'yttrine, d'alumine et de cuivre ont été élaborés à l'aide de cette buse. Les microstructures des dépôts ont été caractérisées.

IV.1 Introduction

Au cours des travaux présentés dans le chapitre III, des dépôts de zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ) ont été élaborés à l'aide de torches plasma de types F100 et F4-VB. Il a été observé que ces dépôts présentent une microstructure mixte, constituée à la fois de splats et de couches de condensation de vapeur. Bien qu'une injection axiale ait été employée, seul un dépôt constitué de condensation de vapeur et de lamelles a été obtenu. Il semble donc difficile d'élaborer un dépôt présentant une structure colonnaire à l'aide d'une torche de relativement basse énergie. Il est d'ailleurs bien connu que la densité d'énergie du plasma devient trop faible sous très basse pression en comparaison à un plasma sous pression atmosphérique car le jet de plasma subit une forte expansion. Il est donc difficile d'évaporer des matériaux en poudre à l'aide d'une torche conventionnelle. Dans cette étude, nous avons essayé de concevoir et d'usiner une buse d'arc transféré supplémentaire, qui a été montée en aval de la torche conventionnelle pour élever l'énergie du jet de plasma sous condition de très faible pression.

Les plasmas d'arc transféré sont habituellement utilisés dans le domaine du soudage, et beaucoup de brevets [1-3] ont été publiés dans ce domaine. Le principe de l'arc transféré est un plasma à arc externe dans lequel un courant électrique additionnel circule dans le jet de plasma. Le circuit se referme sur la pièce à traiter, qui sert d'anode extérieure alors que la tuyère est portée à un potentiel intermédiaire [4]. Gao [5] a breveté un système de double-anode sur une torche à plasma conventionnelle utilisant un arc non-transféré permettant d'obtenir un plasma plus stable et plus long.

De plus, Sokolov a également proposé une buse rallongée pour la torche F4-VB afin de diminuer la perte thermique sous très faible pression et d'élaborer un dépôt de cuivre [6, 7].

Sur la base des références ci-dessus, notre conception de la buse d'arc transféré a été basée sur trois principes : (i) ioniser davantage les gaz par ajout d'un arc transféré; (ii) améliorer la densité d'énergie du plasma à l'aide de la buse rallongée; (iii) prolonger la durée de séjour des particules dans la région de haute température du jet de plasma. La Figure IV.1 montre le schéma de configuration de la projection à l'aide de cette buse rallongée d'arc transféré. De plus, une injection axiale a été utilisée pour la projection de matériaux réfractaires.

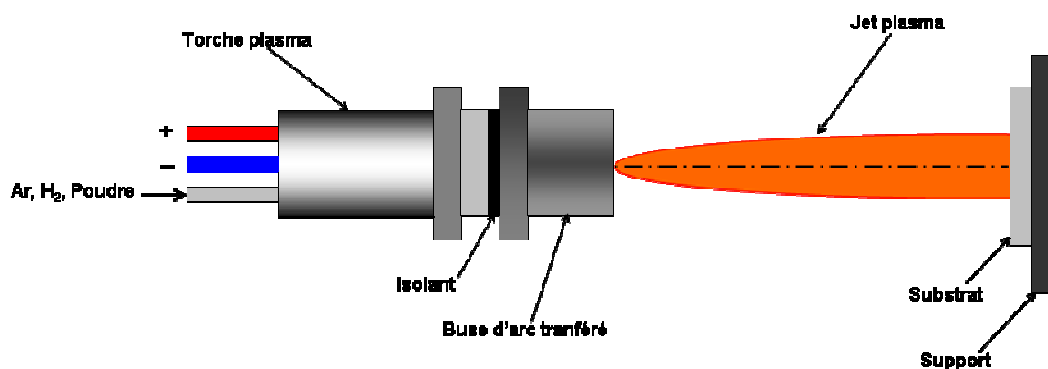


Figure IV.1. Configuration de la projection avec la buse d'arc transféré.

IV.2 Conception d'une buse rallongée d'arc transféré

La Figure IV.2 (a) présente une configuration CAO (Conception Assistée par Ordinateur) d'une buse rallongée montée sur la torche à plasma. Normalement, ce système peut être divisé en deux parties. Dans la première partie, la buse intérieure en cuivre 1 est refroidie par un circuit d'eau entre la buse et l'enveloppe extérieure de refroidissement 2; elle est directement connectée à une alimentation d'arc transféré. La pièce isolante 3 sépare la buse de la torche. Une torche F100 constituée d'une anode 5 et d'une cathode 6 est considérée comme deuxième partie. Une photo du montage est présentée dans la Figure IV.2 (b). Les détails de la pièce sont donnés ci-après.

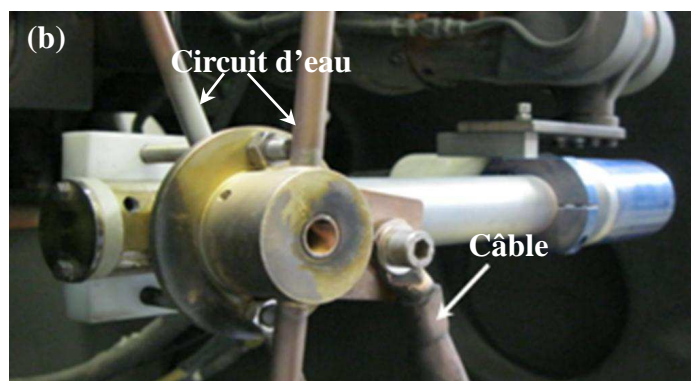
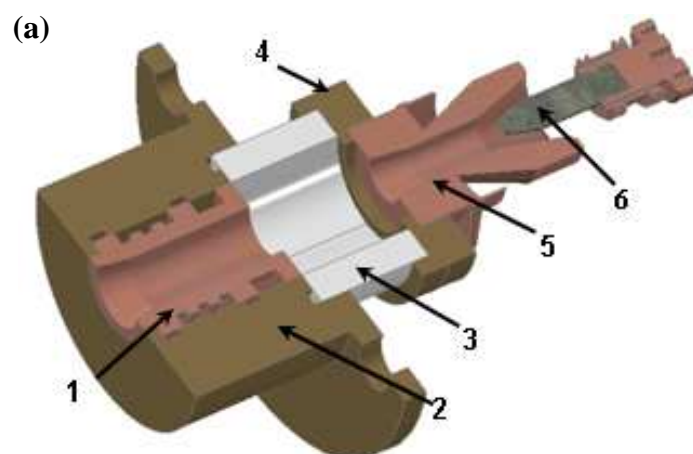


Figure IV.2. (a) Configuration de la buse d'arc transféré rallongée (1: Buse, 2: enveloppe de refroidissement, 3: Isolant électrique, 4: Pièce de connexion, 5: Anode, 6: cathode); (b) photo du montage de la buse rallongée sur une torche F100.

● Buse

Sur la Figure IV.3 (a), on peut voir qu'un profil divergent a été usiné en sortie de la buse intérieure et que la surface de cette buse additionnelle a été rainurée pour un meilleur refroidissement. A l'arrière de la buse, un trou incliné à 45 degrés relativement à l'axe principal a été percé pour injection de la poudre. La Figure IV.3 (b) montre le modèle CAO de l'enveloppe de refroidissement. Deux tubes en cuivre ont été brasés sur la surface extérieure pour le circuit d'eau de refroidissement et un trou vertical permet une injection de la poudre.

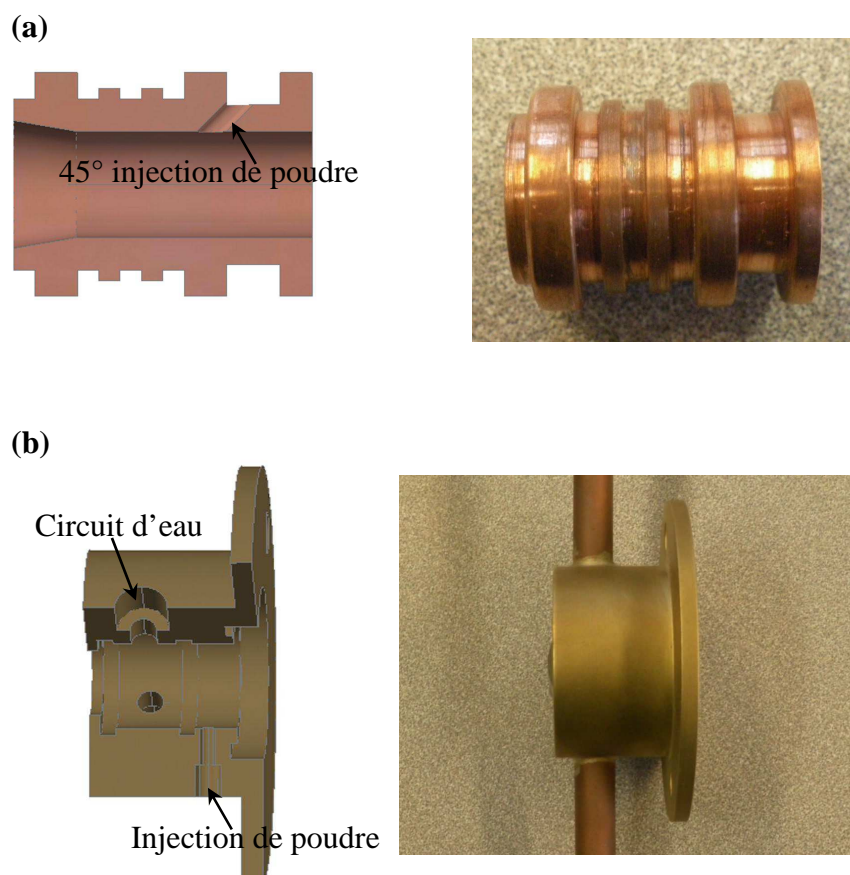


Figure IV.3. (a) Buse intérieure; (b) Enveloppe de refroidissement.

● Pièce d'isolation

Une pièce isolante située entre la torche et la buse d'arc transféré a été usinée. Pour des raisons de facilité de fabrication, cette pièce a été usinée en cuivre puis revêtue d'une couche d'alumine. Cette pièce est aussi refroidie par un circuit d'eau individuel différent du circuit d'eau de la buse.

Afin d'obtenir l'effet d'isolation électrique, des couches de Ni-5%Al puis d' Al_2O_3 ont été successivement déposées par projection plasma. Ces revêtements présentent des épaisseurs respectives d'environ 50 μm et 300 μm . La pièce en cuivre a été préalablement dégraissée et sablée au corindon blanc afin d'augmenter l'ancrage mécanique avec le dépôt d'alliage de nickel. Le dépôt d' Al_2O_3 a ensuite été directement projeté sur la sous-couche d'alliage de nickel dont la rugosité de surface permet une adhérence suffisante entre les eux. Les paramètres de projection

sélectionnés sont listés dans le Tableau IV.1. Pour ces deux réalisations, la projection a été effectuée à l'aide d'une torche F4-MB sous pression atmosphérique (APS). Finalement, le dépôt obtenu a été poli à la taille adaptée à la buse et à la torche.

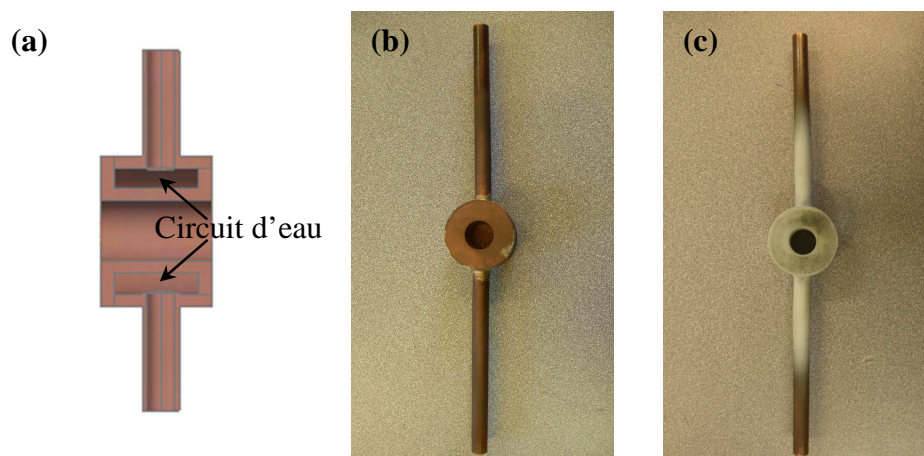


Figure IV.4. Pièce isolante: (a) modèle CAO; (b) photo avant projection; (c) photo après revêtement par projection d' Al_2O_3 .

Tableau IV.1. Paramètres de projection pour les dépôts de Ni-5% Al (colonne de gauche) et Al_2O_3 (colonne de droite).

Paramètres	Ni-5% Al	Al_2O_3
Courant (A)	600	620
Tension (V)	50	50
Débit d'Ar (NI/min)	60	30
Débit d' H_2 (NI/min)	10	10
Rotation du plateau (tour/min)	17	17
Débit de gaz porteur (NI/min)	2	3,4

● Pièces de connexion

La Figure IV.5 présente les pièces de connexion. Le connecteur avant (Figure IV.5 (a)) permet de connecter la torche et la buse. Le connecteur d'isolation arrière (Figure IV.5 (b)) a été fabriqué en nylon et permet d'assembler la buse sur la torche par des vis.

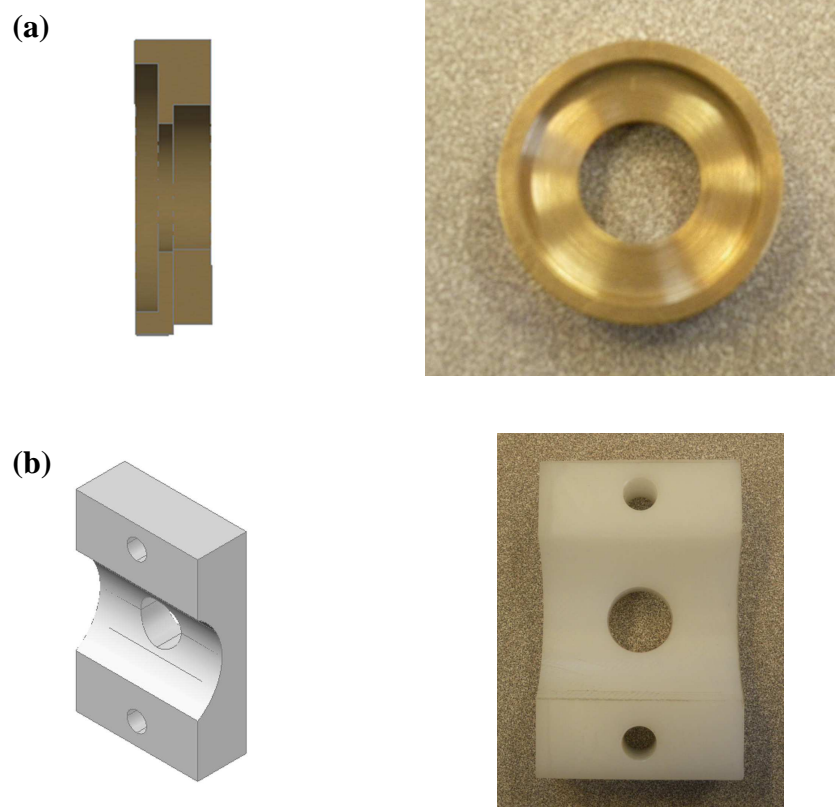


Figure IV.5. Pièces de connexion: (a) connecteur avant; (b) connecteur arrière.

La Figure IV.6 présente le procédé de projection plasma avec l'arc transféré. On voit un jet de plasma élargi avec une queue jaune après injection de la poudre d'alumine sous 1 mbar.

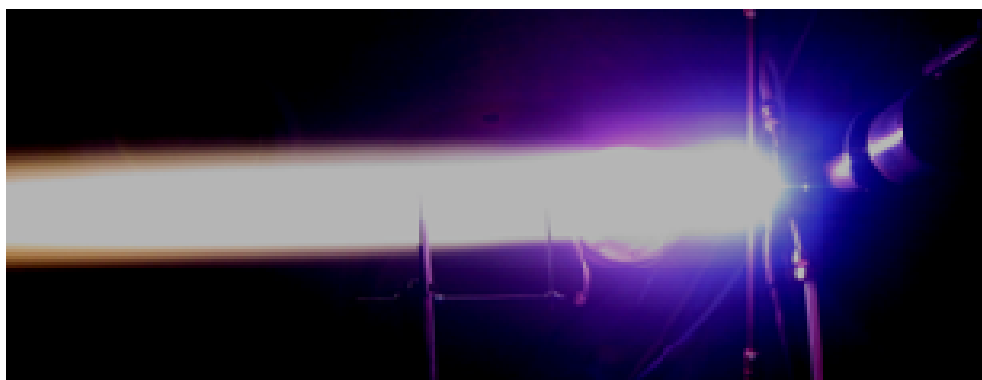


Figure IV.6. Photo du jet de plasma élargi avec injection de poudre d'alumine sous 1 mbar.

Ainsi, la température électronique du plasma a été déterminée en utilisant les intensités relatives des raies spectrales des atomes H aux longueurs d'onde de 656,28 nm (H_α) et 486,13 nm (H_β).

Selon Cui et al. [10] la température électronique du plasma sous basse pression dépend seulement du ratio d'intensité des pics. Selon nos études antérieures [11, 12], une équation corrigée (1) de la température électronique T_e est proposée ci-dessous:

$$T_e = -\frac{E_n - E_m}{k} \left[\ln\left(\frac{A_n g_n I_m \lambda_m}{A_m g_m I_n \lambda_n}\right) \right]^{-1} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

où E est l'énergie du niveau supérieur de la raie spectrale d'émission, k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), A est la probabilité de transition, g est le poids statistique, λ est la longueur d'onde, n et m sont les différents niveaux d'énergie, et I est l'intensité spectrale qui peut être décrite en détail par l'équation (2):

$$I_m = h \nu_m n_m A_m \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Dans cette équation, h est la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), ν est la fréquence de transition électronique spontanée, et n est la densité des particules. Théoriquement, la température électronique globale est différente de la température électronique sous condition d'équilibre thermique local. Cependant, lorsque la température électronique est dans la gamme de 4000 à 64000 K, l'excitation des électrons peut presque être considérée comme à l'équilibre thermique local [13]. C'est pourquoi cette équation (2) est relativement précise pour l'estimation de la température électronique. Les résultats calculés donnent ainsi approximativement 3225 K (0,28 eV) et 5736 K (0,49 eV) sans et avec la buse d'arc transféré respectivement. Ce résultat confirme donc que la buse d'arc transféré peut considérablement améliorer l'énergie du jet plasma.

IV.4 Fabrication des dépôts

La buse rallongée d'arc transféré a été utilisée sous très faible pression (moins de 10 mbar), puis la projection de dépôts de céramique et de métal (Al_2O_3 , YSZ, et Cu). Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

IV.4.1 Dépôt d' Al_2O_3

Un dépôt d' Al_2O_3 a tout d'abord été élaboré avec cette buse. Les paramètres de projection sont listés dans le Tableau III.2.

Tableau IV.2. Paramètres utilisés pour la préparation du dépôt d' Al_2O_3 .

Paramètres	
Pression (mbar)	1
Courant (A)	350
Tension (V)	40
Débit d'Ar (NI/min)	30
Débit d' H_2 (NI/min)	2
Débit de poudre (g/min)	3
Puissance d'arc transféré (kW)	1.8
Distance de projection (cm)	10
Température du substrat ($^{\circ}\text{C}$)	1050

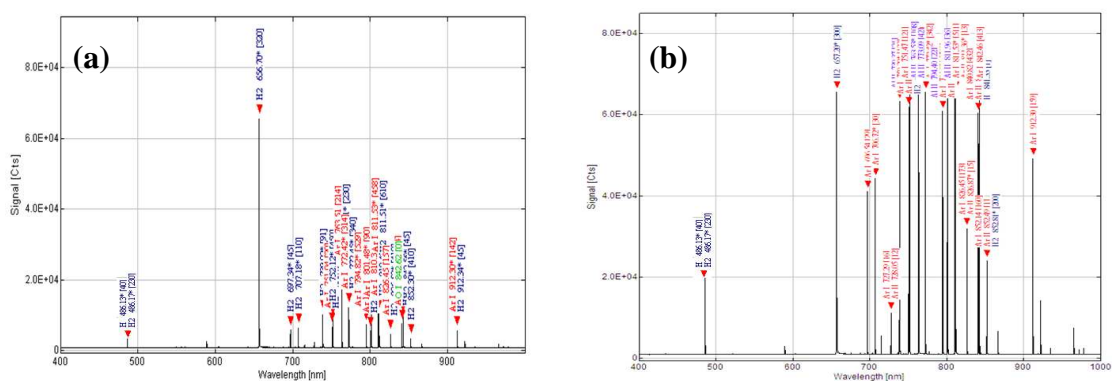


Figure IV.8. Spectres OES du jet de plasma avec injection de poudre d' Al_2O_3 : (a) sans la buse d'arc transféré, (b) avec la buse d'arc transféré.

La Figure IV.8 présente les spectres OES du jet de plasma dans le cas de l'injection de la poudre d' Al_2O_3 . Il a été montré que l'énergie du jet de plasma est considérablement renforcée par l'effet de la buse d'arc transféré, ce qui peut être vérifié par les intensités augmentées des pics Ar et H. Ce résultat a été observé en l'absence de poudre dans la section IV.3. Cependant, les pics signalant la présence d' Al_2O_3 ne sont pas présentés dans le spectre, ce qui suggère que les particules de poudre d' Al_2O_3 n'ont pas été évaporées lors de la projection. Bien que l'énergie du plasma soit augmentée, l'énergie totale demeure insuffisante pour l'évaporation des particules

d' Al_2O_3 . Ceci peut être expliqué par l'enthalpie de vaporisation de l' Al_2O_3 [14] qui est plus élevée que celle d'autres matériaux céramiques.

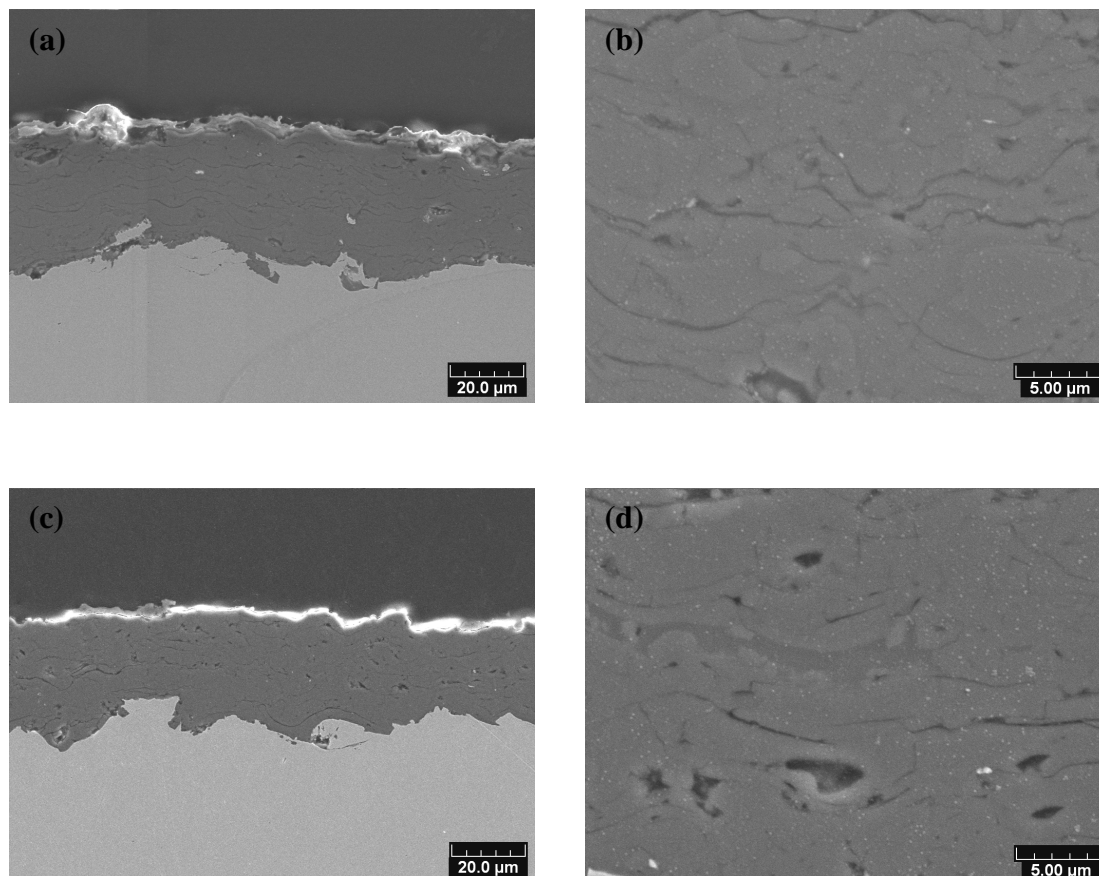


Figure IV.9. Microstructures de coupes transversales du dépôt d' Al_2O_3 : (a) dépôt projeté avec la buse d'arc transféré et (b) son image à fort grossissement; (c) dépôt projeté par projection conventionnelle et (d) son image à fort grossissement.

Les microstructures de coupes transversales de dépôts d' Al_2O_3 sont présentées sur la Figure IV.9. Les deux dépôts (projection avec arc transféré et projection conventionnelle) affichent une structure lamellaire typique formée par l'étalement de gouttelettes liquides fondues, ce qui est très similaire à la microstructure des revêtements élaborés par projection plasma atmosphérique (APS). Cependant, chaque splat est beaucoup plus mince qu'en d'APS. Les splats présentent un bon degré d'étalement probablement lié à un fort impact des gouttelettes sur le substrat et aucun décollement n'est constaté. Comme escompté de par les résultats OES, la condensation de vapeur ne peut pas être retrouvée dans les dépôts. Evidemment, le

dépôt élaboré avec la buse d'arc transféré (Figures IV.9 (a) et (b)) présente une compacité améliorée. D'après l'observation de l'épaisseur du dépôt, il est constaté que le rendement de projection avec l'arc transféré est beaucoup plus élevé que celui correspondant à la projection conventionnelle sous conditions de projection identiques. En particulier, les épaisseurs respectives des dépôts sont d'environ 40 μm (Figure IV.9 (a)) et de 30 μm (Figure IV.9 (c)) avec et sans arc transféré. Par ailleurs, il y a plus de pores observés dans le dépôt fabriqué en projection conventionnelle (Figure IV.9 (d)).

La Figure IV.10 présente les faciès de fracture du dépôt projeté avec la buse d'arc transféré. Le dépôt affiche une fracture fragile et une microstructure très dense. Ce résultat est très similaire à celui obtenu pour un matériau massif fabriqué par frittage [15]. La fracture est presque complètement transgranulaire, comme pointé par des flèches blanches sur la Figure IV.10 (a). Selon la Figure IV.10 (b), la surface lisse de la fracture indique que la fracture transgranulaire représente le mode de défaillance principal du dépôt et la taille des grains d' Al_2O_3 est très petite.

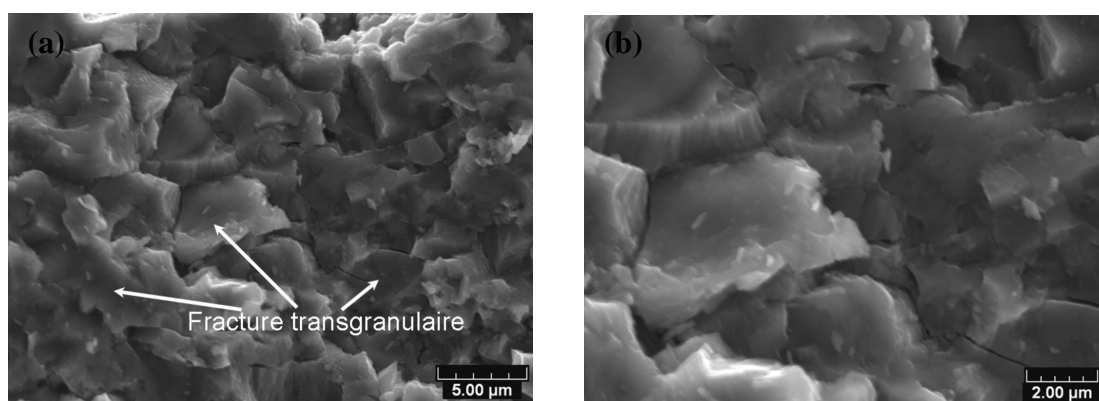


Figure IV.10. Fractographie du dépôt d' Al_2O_3 préparé avec la buse d'arc transféré.

Les dépôts élaborés en APS présentent souvent un grand nombre de "défauts", comprenant des pores, des fissures, des vides, des délaminations, des particules infondues, de la contamination, de l'oxydation, etc., ce qui est principalement causé par (1) l'écrasement sur le substrat de particules fondues présentant une vitesse relativement basse, (2) une vitesse de refroidissement ultrarapide menant à des contraintes thermiques élevées, sous environnement atmosphérique. Avec le procédé VLPPS, le préchauffage du substrat peut améliorer la température de contact et

réduire les contraintes thermiques. De même la basse pression dans la chambre peut considérablement élever la vitesse des particules et leur énergie cinétique au moment de l'impact [16], conduisant à la densification de la microstructure du dépôt. Ainsi, la buse d'arc transféré peut améliorer l'échauffement et l'accélération des particules de poudre pour favoriser davantage ces effets. De plus, sous l'environnement à basse pression, le jet de plasma, les particules projetées et le substrat peuvent être considérés comme un système adiabatique (faibles échanges de chaleur et de matière avec l'atmosphère). Après la projection, le dépôt formé peut dissiper lentement la chaleur par rayonnement thermique et conduction, ce qui peut être imaginé comme un procédé de recuit de recristallisation, de sorte que la structure lamellaire précédemment formée a probablement été modifiée. En fait, il est évident qu'une structure lamellaire typique ne peut pas être observée sur un faciès de fracture. Il peut être constaté que des grains équiaxes apparaissent au sein du dépôt, ce qui est souvent attribué à un processus de recuit.

IV.4.2 Dépôt de $ZrO_2-7\%Y_2O_3$

Un dépôt de $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ a également été fabriqué avec utilisation de la buse d'arc transféré. Le Tableau IV.3 présente les paramètres de projection employés sous très faible pression.

Tableau IV.3. Paramètres utilisés pour la préparation du dépôt de $ZrO_2-7\%Y_2O_3$.

Paramètres	
Pression (mbar)	1
Courant (A)	450
Tension (V)	41
Débit d'Ar (NI/min)	30
Débit d'H ₂ (NI/min)	2
Débit de poudre (g/min)	4
Puissance d'arc transféré (kW)	1.75
Distance de projection (cm)	20
Température du substrat (°C)	1000

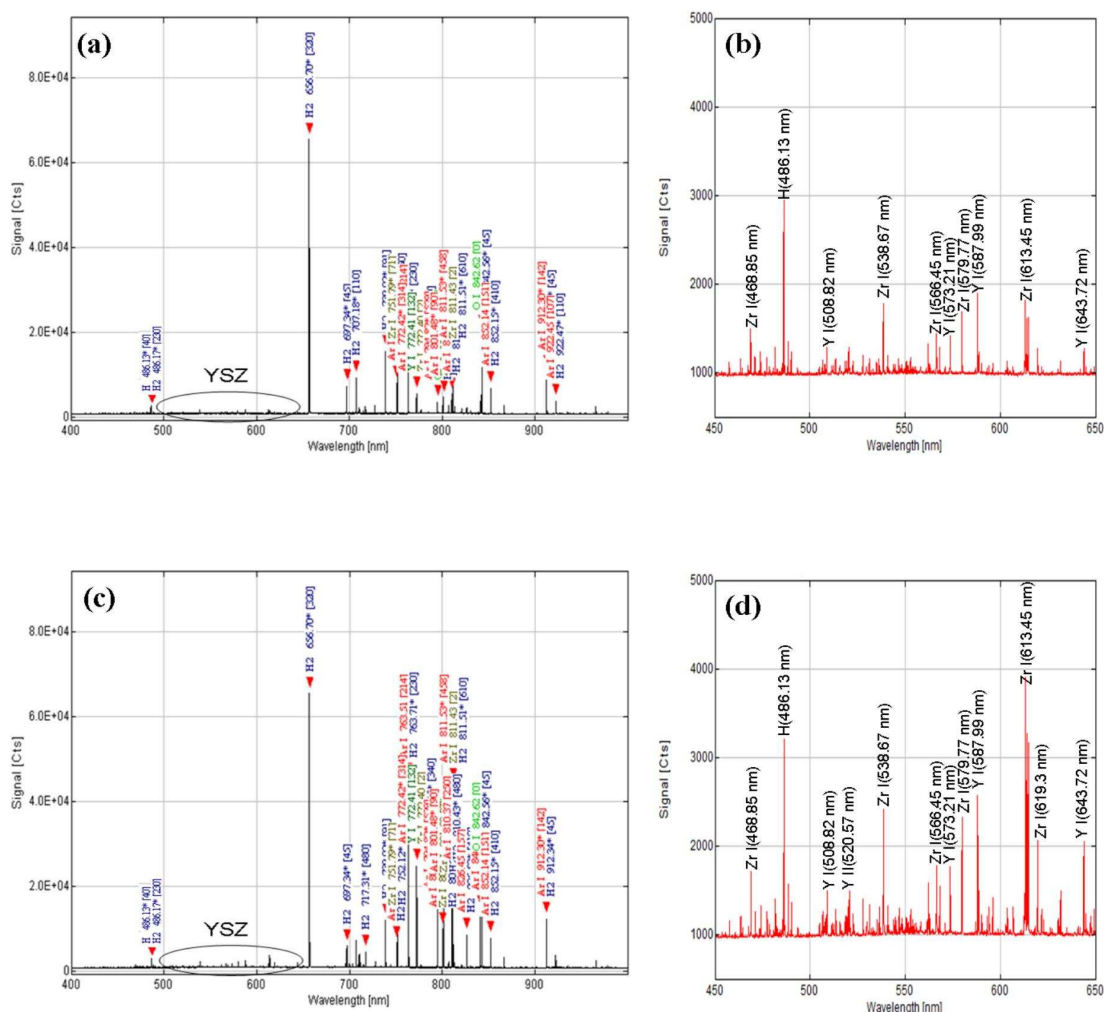


Figure IV.11. Spectres OES du jet plasma avec injection de poudre YSZ: (a) et (b) sans la buse d'arc transféré; (c) et (d) avec la buse d'arc transféré; (b) et (d) sont les diagrammes zoomés sur les cadres noirs correspondant à (a) et (c), respectivement.

Les spectres OES du jet de plasma avec injection de poudre YSZ sont présentés sur la Figure IV.11. Il a été précédemment montré que l'utilisation de la buse d'arc transféré peut augmenter l'énergie du jet plasma. Ici, une série de pics d'intensités faibles, situés au bas de la gamme de longueurs d'onde (de 450 à 650 nm) est observée sur les spectres d'OES. Selon les diagrammes zoomés sur cette région de longueur d'onde, il est constaté que ces pics sont beaucoup plus forts avec l'arc transféré (Figure IV.11 (d)) qu'en projection conventionnelle (Figure IV.11 (b)). D'après la base de données spectrales atomiques et moléculaires, ces signaux sont assignés aux positions des pics de 468,85, 508,82, 538,67, 566,45, 573,21 nm, etc., correspondant aux états

électroniques excités d'atomes Y et Zr, ce qui signifie que des particules de poudre YSZ ont pu être partiellement évaporées. Des résultats similaires ont déjà été obtenus par d'autres chercheurs [17]. Toutefois, l'intensité totale des pics de YSZ est beaucoup faible relativement aux émissions des gaz plasmagènes (pics signalisateurs d'Ar et H), ce qui témoigne d'une évaporation extrêmement limitée des particules de poudre YSZ.

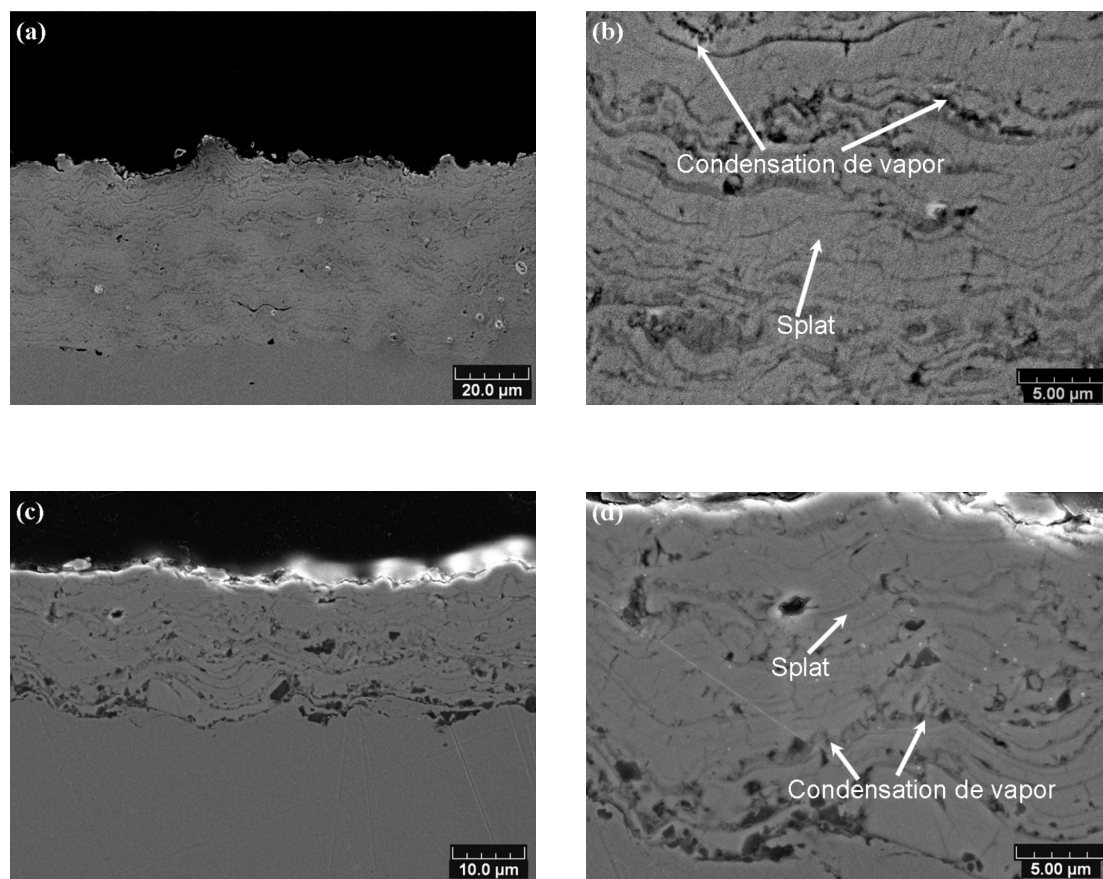


Figure IV.12. Microstructures de coupes transversales du dépôt YSZ: (a) dépôt projeté avec la buse d'arc transféré et (b) son image à plus fort grossissement; (c) dépôt projeté par projection plasma conventionnelle et (d) son image à plus fort grossissement.

La Figure IV.12 montre les morphologies de coupes transversales des dépôts d'YSZ élaborés avec la buse d'arc transféré et en projection conventionnelle respectivement. Les dépôts présentent une microstructure fine et uniforme avec quelques porosités. On voit que les deux dépôts sont composés principalement de splats lamellaires formés par l'étalement de particules fondues, ainsi qu'une petite quantité de condensation de

vapeur. Ainsi, ces dépôts présentent une microstructure mixte. De même, le dépôt fabriqué avec la buse d'arc transféré présente une microstructure plus dense et un rendement de dépôt plus élevé sous conditions de projection identiques.

Comme pour l'alumine, un faciès de fracture du dépôt d'YSZ projeté avec la buse d'arc transféré est présenté sur la Figure IV.13. Ce dépôt présente une structure lamellaire et une fracture de type fragile. Localement, des particules sphériques ultrafines (moins de $0,5 \mu\text{m}$) sont observées entre des couches de splats, ce qui peut être attribué à de la condensation de vapeur au vu de la taille des particules de la poudre initiale. Ce point est plus clairement montré sur la Figure IV.13 (b). Il est davantage révélé que le dépôt présente cette fois une structure bimodale composée de splats lamellaires et de petites particules.

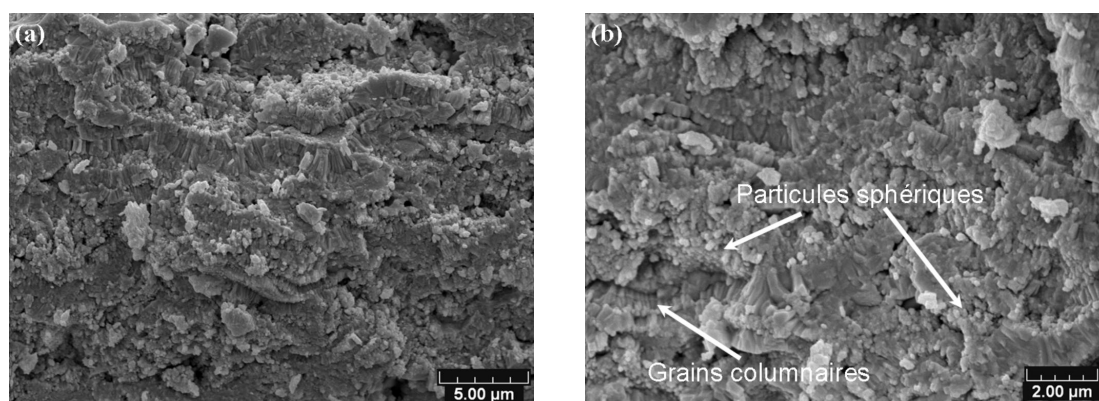


Figure IV.13. Fractographie du dépôt d'YSZ préparé avec la buse d'arc transféré.

Les splats présentant des grains colonnaires constituent la principale structure du dépôt en raison de nucléation hétérogène. Il existe un gradient de température considérable entre le substrat et le jet de plasma, de sorte que des grains colonnaires sont formés par un accroissement directionnel rapide via la direction du gradient thermique en raison de la dissipation violente de la chaleur à la surface du substrat ou au niveau des splats précédemment empilés dans le dépôt [18].

Par ailleurs, les petites particules intégrées entre les splats résultent de la condensation de vapeur issue de particules évaporées. Selon les résultats présentés dans la littérature [17], l'accroissement du taux de phase vapeur YSZ a pu permettre la formation d'une microstructure à grains colonnaires similaire à l'EB-PVD [19, 20] en raison de la

quantité de vapeur suffisante obtenue en utilisant une source plasma de haute puissance. Bien que le jet de plasma d'énergie modérée ait conduit à une évaporation limitée dans nos travaux, il était attendu que le dépôt présente une microstructure composée d'un empilement de splats et de grains colonnaires. Cependant, le taux de phase vapeur insuffisant n'a pas pu permettre l'obtention d'une telle structure colonnaire. On peut penser que la raison la plus importante est une puissance encore trop faible, même si une buse d'arc transféré a été ajoutée. Au cours de la projection, les particules fondues ont provoqué un dépôt continu de splats qui a pu empêcher celui de la phase vapeur, finalement condensée en particules ultrafines. Ce phénomène a davantage été discuté dans le chapitre III. La croissance de la phase vapeur a donc pu être limitée par la force du jet de plasma et l'impact des particules fondues [21].

IV.4.3 Dépôt de cuivre

En comparaison avec les matériaux céramiques, le cuivre présente des températures de fusion (1083 °C) et d'ébullition (2562°C) relativement plus basses. Li et al. [22] ont ainsi réussi à élaborer un dépôt de Cu avec un micro-plasma (2.8-4.2 kW) sous pression atmosphérique. Nos études précédentes [23, 24] ont ainsi rapporté l'élaboration de dépôts de Cu par projection conventionnelle utilisant une torche F4-VB. De ce fait, la fabrication d'un dépôt métallique de Cu avec la buse rallongée d'arc transféré a aussi été réalisée. De par la forte conductibilité électrique de la poudre, l'utilisation d'une injection axiale (sur le passage de gaz) n'a pas été possible pour éviter un court-circuit de la torche. La poudre a donc été injectée via un orifice percé dans la buse rallongée. Le Tableau IV.4 présente les paramètres de projection.

Tableau IV.4. Paramètres utilisés pour la préparation du dépôt de Cu.

Paramètres	
Pression (mbar)	1
Courant (A)	400
Tension (V)	45
Débit d'Ar (NI/min)	35
Débit d'H ₂ (NI/min)	4
Puissance d'arc transféré (kW)	1.6
Distance de projection (cm)	20
Température du substrat (°C)	1000

partie supérieure du dépôt, il sembler que la microstructure présente une forme colonnaire, formée par l'empilement de particules fondues sans déformation lors de l'impact. Dans la partie la plus proche du substrat, le dépôt est formé de particules plus déformées.

IV.4.4 Caractéristiques des dépôts

Le Tableau IV.5 présente les taux de porosité et les microduretés des dépôts fabriqués. Il est évident que les dépôts d' Al_2O_3 et d'YSZ déposés par projection conventionnelle ou avec la buse d'arc transféré présentent des différences concernant le taux de porosité et la microdureté. Les résultats indiquent que les taux de porosité des dépôts projetés avec la buse d'arc transféré sont beaucoup plus faibles que ceux fabriqués par projection conventionnelle, ce qui est en accord avec l'observation des sections transversales des dépôts. Les taux de porosité des dépôts d'YSZ sont relativement élevés et une part importante des pores concerne une porosité interlamellaire (Figure IV.11 (b) et (d)). Cette porosité semble notamment causée par la condensation de vapeur après l'étalement des splats. Les valeurs de la microdureté Vickers démontrent également que les dépôts projetés avec la buse d'arc transféré présentent des taux de porosité inférieurs. Quant au dépôt de Cu, les deux dépôts présentent des valeurs similaires de microdureté.

Tableau IV.5. Porosité et microdureté des dépôts de céramique et cuivre élaborés soit avec la buse d'arc transféré, soit en projection conventionnelle.

Dépôts	Porosité (%)	Microdureté ($\text{HV}_{100\text{g}}$)
Dépôt Al_2O_3 par projection conventionnelle	2.5	934
Dépôt Al_2O_3 par projection d'arc transféré	1.1	1062
Dépôt YSZ par projection conventionnelle	9.3	965
Dépôt YSZ par projection d'arc transféré	3.1	1132
Dépôt Cu par projection conventionnelle [12]	-	61
Dépôt Cu par projection d'arc transféré	6.5	63

IV.5 Bilan

En résumé, des dépôts d' Al_2O_3 , d'YSZ et de Cu ont été fabriqués avec un procédé de type VLPPS. Afin d'augmenter l'énergie de la torche plasma, une buse rallongée d'arc

transféré a été conçue et utilisée conjointement au procédé VLPPS. Au final, cinq points importants peuvent être relevés:

- (i) La buse d'arc transféré améliore significativement l'énergie du jet de plasma. Les valeurs calculées de la température électronique ont été estimées à 5736K (0,49 eV) et 3225K (0,28 eV) avec et sans la buse d'arc transféré respectivement (à la pression de 1 mbar).
- (ii) Les spectres OES du plasma avec injection de poudre d' Al_2O_3 ont indiqué que les particules de poudre d'alumine n'ont pas été évaporées sous l'effet de la buse d'arc transféré. En effet, le dépôt fabriqué avec la buse d'arc transféré présente une microstructure lamellaire et dense. Par rapport au procédé de projection conventionnelle, la projection avec l'arc transféré possède un rendement de dépôt plus élevé et une meilleure qualité de dépôt. Le faciès de fracture du dépôt projeté avec l'arc transféré est similaire à un faciès typique d'un matériau massif obtenu par frittage; le mode principal de fracture est transgranulaire.
- (iii) Concernant la projection d'YSZ, des pics de faible intensité témoignant de la présence de vapeurs d'Yttrium et de Zirconium ont été trouvés dans les spectres d'OES, ce qui indique une évaporation limitée de particules d'YSZ. De même, le dépôt d'YSZ déposé avec la buse d'arc transféré présente un rendement de projection plus élevé et des splats plus denses. Il a été constaté que le dépôt présente une structure mixte composée de condensation de vapeur (détection de particules ultrafines issues de condensats) et de lamelles solidifiées.
- (iv) Les résultats d'OES montrent que la poudre de Cu a également pu être évaporée. Un rendement de dépôt plus élevé a été observé avec le cuivre relativement aux dépôts de céramiques.
- (v) Les dépôts préparés avec la buse d'arc transféré présentent des caractéristiques améliorées en termes de taux de porosité et de microdureté par rapport aux dépôts élaborés par projection conventionnelle.

Il est à noter qu'un colmatage de la buse par les particules fondues a parfois été observé, notamment pour des débits de poudre élevés et pour des temps d'opération longs.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] D.K. Luce, Electrically isolated gas cups for plasma transfer arc welding torches, and related methods, Brevet des Etats-Unis, N°. US 2010/0276397 A1, du 4 Nov. 2010.
- [2] C. Girold, A. Bourgier, L. Bruguière, et F. Lemort, Transferred-arc plasma torch, Brevet des Etats-Unis, N°. US 2009/0261081 A1, du 22 Oct. 2009.
- [3] J.A. Browning, Transferred-arc plasma apparatus and process with gas heating in excess of anode heating at the workpiece, Brevet des Etats-Unis, N°. US 4764656, du 16 août 1988.
- [4] <http://www.surfatec.org/fr/procedes/a-plasma-darc>.
- [5] Y. Gao, Double-anode plasma reactor, Brevet de Chine, N°. CN 1589088A, du 2 Mars 2005.
- [6] D. Sokolov, Contribution au Developpement de la Projection Thermique sous Très Faible Pression, Thèse de doctorat, Universite de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.
- [7] R. Bolot, D. Sokolov, D. Klein, C. Coddet, Nozzle Developments for Thermal Spray at Very Low Pressure, J. Therm. Spray Technol.,15(4) (2006) 827-833.
- [8] L. Zhu, N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, M-P. Planche, H. Liao, C. Coddet, Very Low Pressure Plasma Sprayed Alumina and Yttria-Stabilized Zirconia Thin Dense Coatings using a Modified Transferred Arc Plasma Torch, Applied Surface Science, 2011 (in press).
- [9] L. Zhu, N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, H. Liao, et C. Coddet, An Improvement of Low Power Plasma Torch for Very Low Pressure Plasma Sprayed Thin and Dense Ceramic Coatings, Proceedings of the ITSC 2011 (Hamburg).
- [10] J.H. Cui, Z.F. Xu, J.L. Zhang, Q.Y. Nie, G.H. Xu, et L.L. Ren, Online diagnosis of electron excitation temperature in CH₄+H₂ discharge plasma at atmospheric pressure by optical emission Spectra, Sci. China. Ser. G, 51 (2008) 1892-1896.
- [11] N. Zhang, F. Sun, L. Zhu, C. Verdy, M.P. Planche, H. Liao, C. Dong, C. Coddet, Characteristics of Cu Film Deposited Using VLPPS, J. Therm. Spray Technol., 20

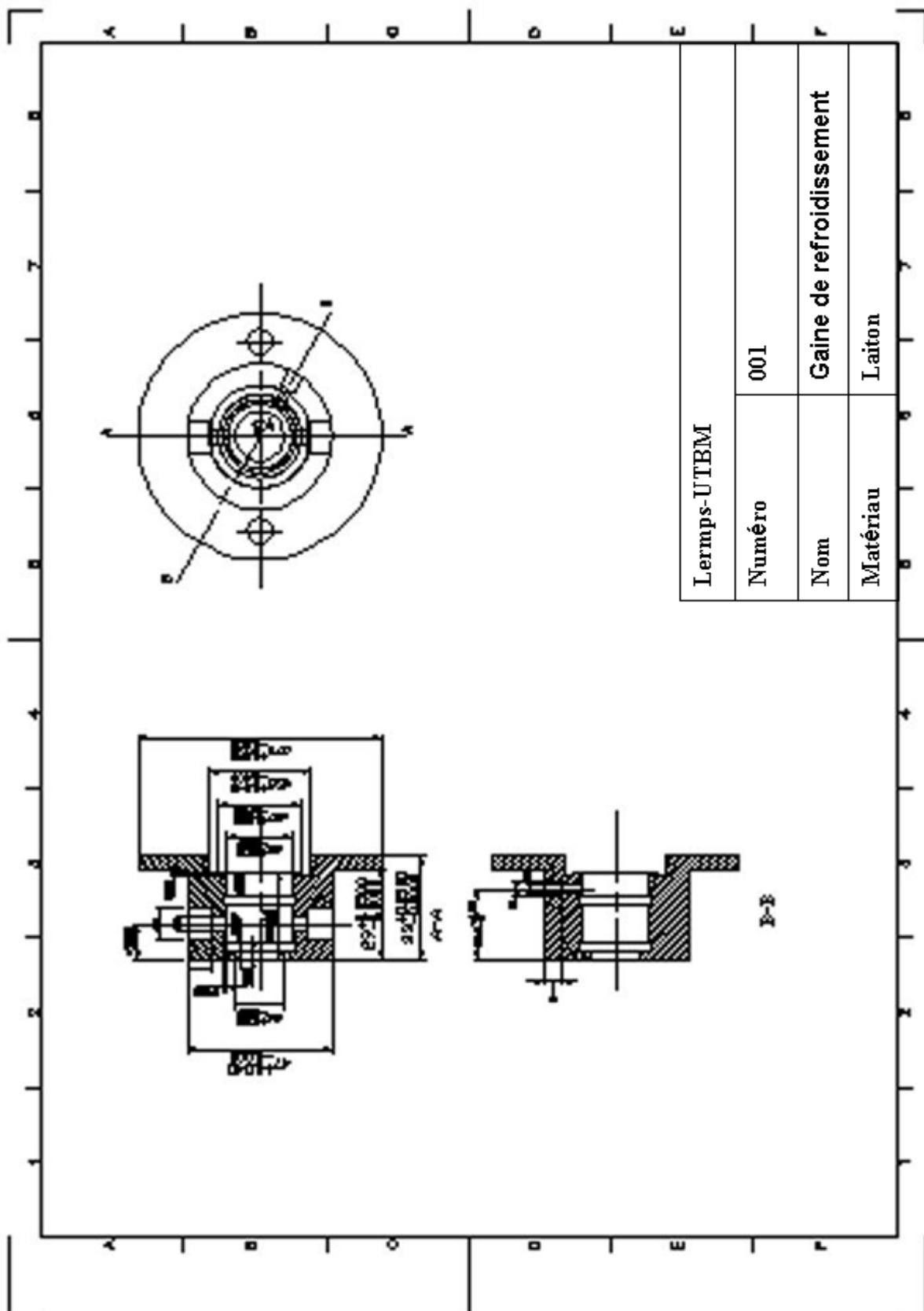
- (1-2) (2011) 351-357.
- [12]N. Zhang, Diagnostics d'un jet plasma d'arc soufflé sous très faible pression, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2010.
- [13]Z.Y. Guo, W.H. Zhao, Arc and Thermal Plasma, Science Press, Beijing, 1986.
- [14]Y.J. Liang, Y.C. Che, Handbook of inorganic thermodynamic data, Northeast university press, Shenyang, 1993.
- [15]K. Maiti, A. Sil, Relationship between fracture toughness characteristics and morphology of sintered Al₂O₃ ceramics, *Ceram. Int.*, 36 (2010) 2337-2344.
- [16]R. Heimann, Plasma-spray coating, Wiley VCH Publishers, Weinheim, 1996.
- [17]K. von Niessen, M. Gindrat, A. Refke, Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD™, *J. Therm. Spray Technol.*, 19(1-2) (2010) 502-509.
- [18]L. Zhu, J. He, D. Yan, L. Xiao, Y. Dong, J. Zhang, H. Liao, Synthesis and Microstructure Observation of Titanium Carbonitride Nanostructured Coatings Using Reactive Plasma Spraying in Atmosphere, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 8722-8727.
- [19]Q. Wei, H. Guo, S. Gong, H. Xu, Novel microstructure of EB-PVD double ceramic layered thermal barrier coatings, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5736-5739.
- [20]X. He, B. Meng, Y. Sun, B. Liu, M. Li, Electron beam physical vapor deposition of YSZ electrolyte coatings for SOFCs, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 7159-7164.
- [21]N. Spinhirne, D. Hirschfeld, A. Hall, J. McCloskey, The Development and Characterization of Novel Yttria-Stabilized Zirconia Coatings Deposited by Very Low Pressure Plasma Spray, *Proceedings of the ITSC 2009 (Las Vegas)*.
- [22]C.J. Li, B. Sun, Microstructure and property of micro-plasma-sprayed Cu coating, *Mater. Sci. Eng. A*, 379 (2004) 92-101.
- [23]Zahir SALHI, Développement de Techniques pour le Diagnostic des Procédés de Projection Thermique sous Pression Réduite, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2004.
- [24]Z. Salhi, D. Klein, P. Gougeon, C. Coddet, Development of coating by thermal plasma spraying under very low-pressure condition <1 mbar, *Vacuum*, 77 (2005)

145-150.

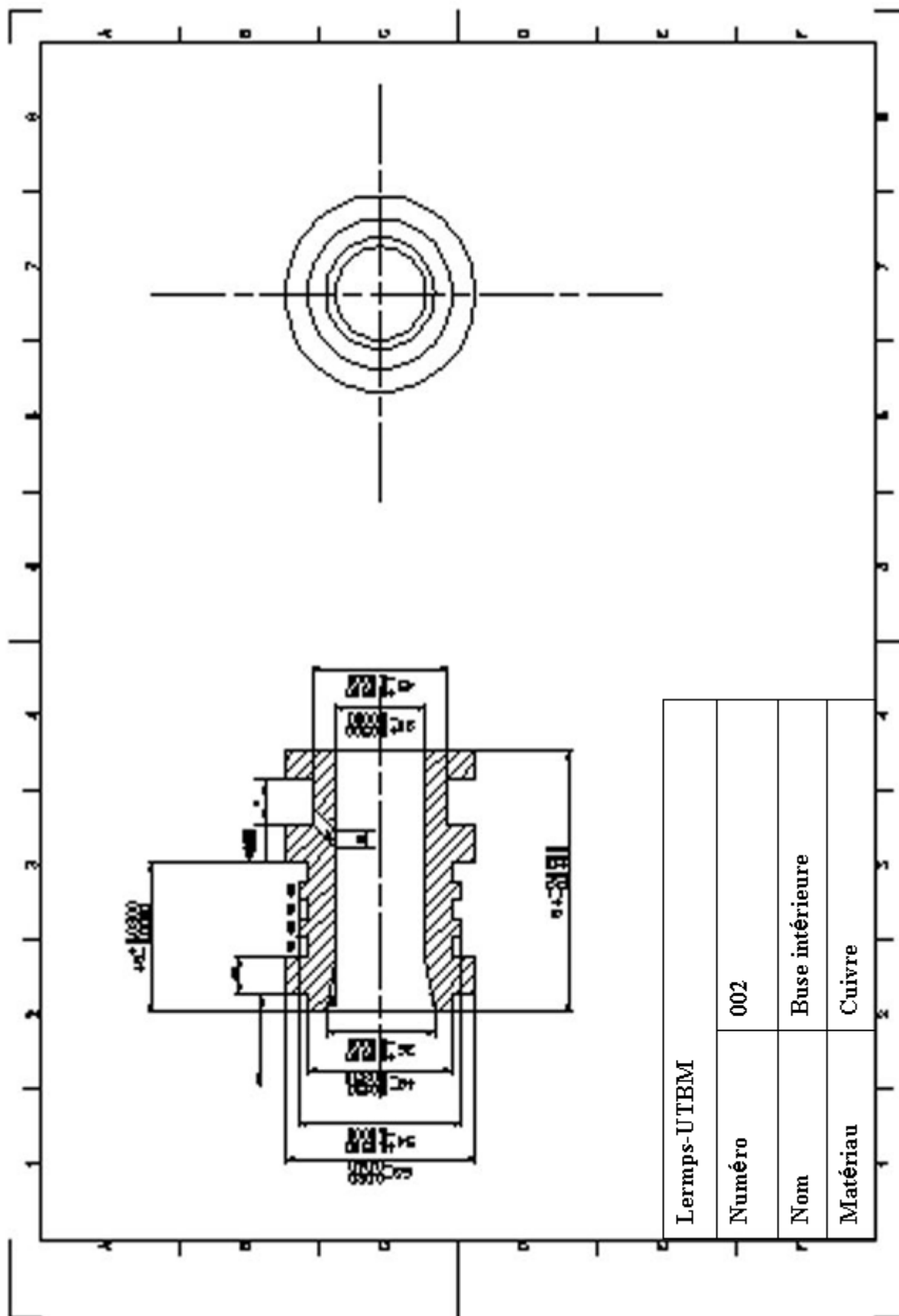
[25] K.T. Chiang, P.D. Krotz, J.L. Yuen, Blanking resistant Cu-Cr coating by vacuum plasma spray, Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 14-19.

Annexe: Plans des pièces de buse rallongée d'arc transféré

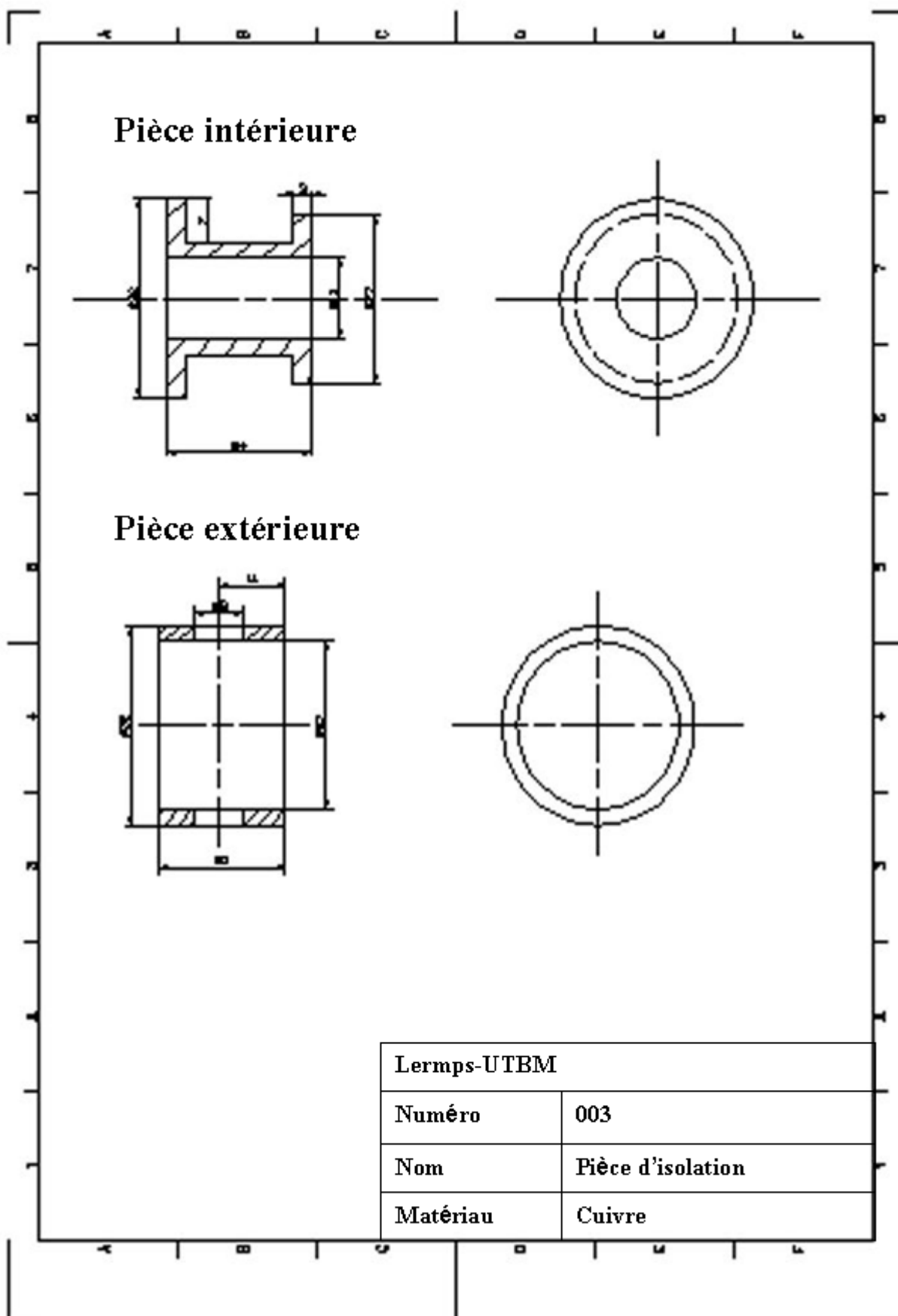
Plan 1: Enveloppe de refroidissement



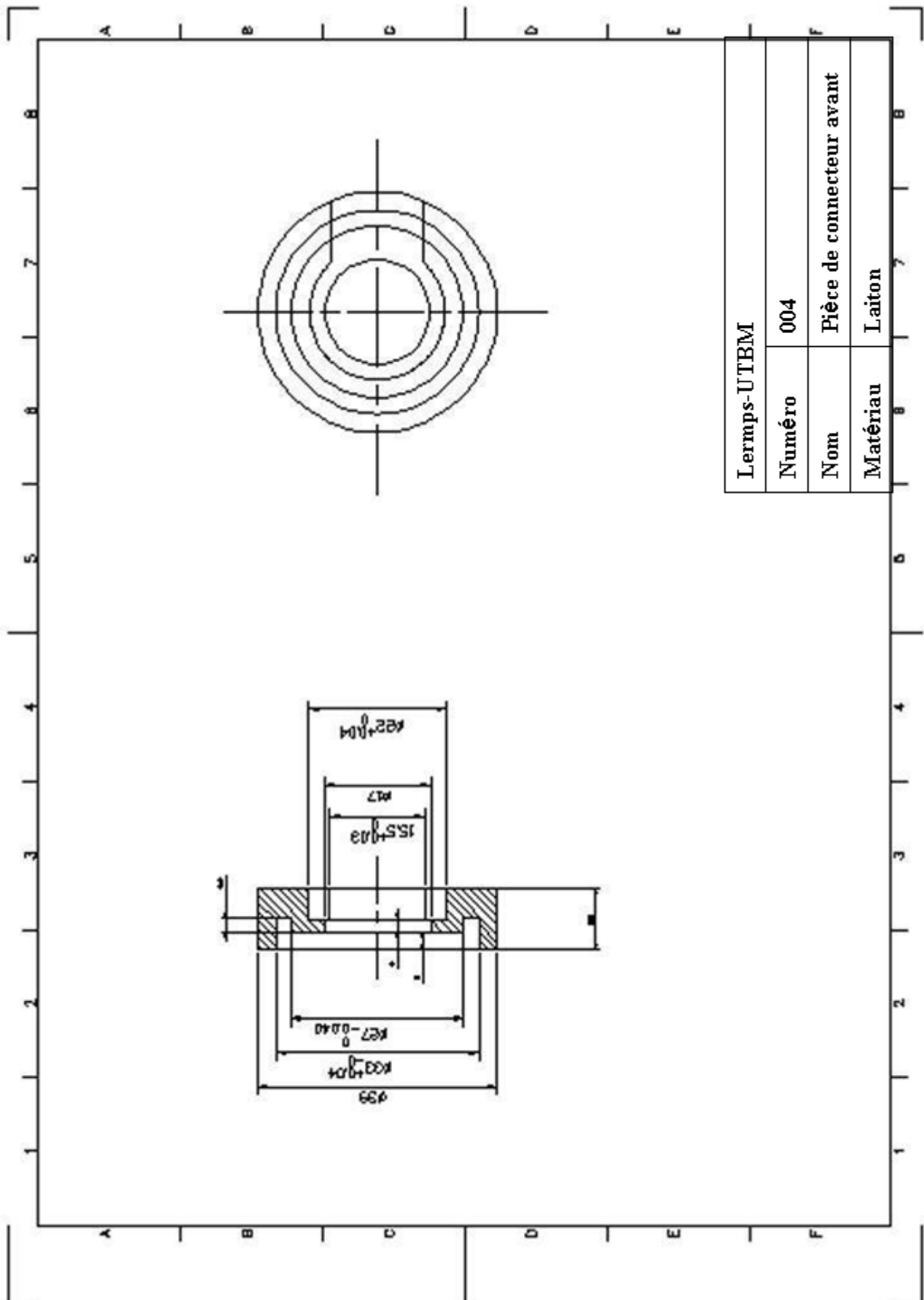
Plan 2: Buse intérieure



Plan 3: Isolant intermédiaire

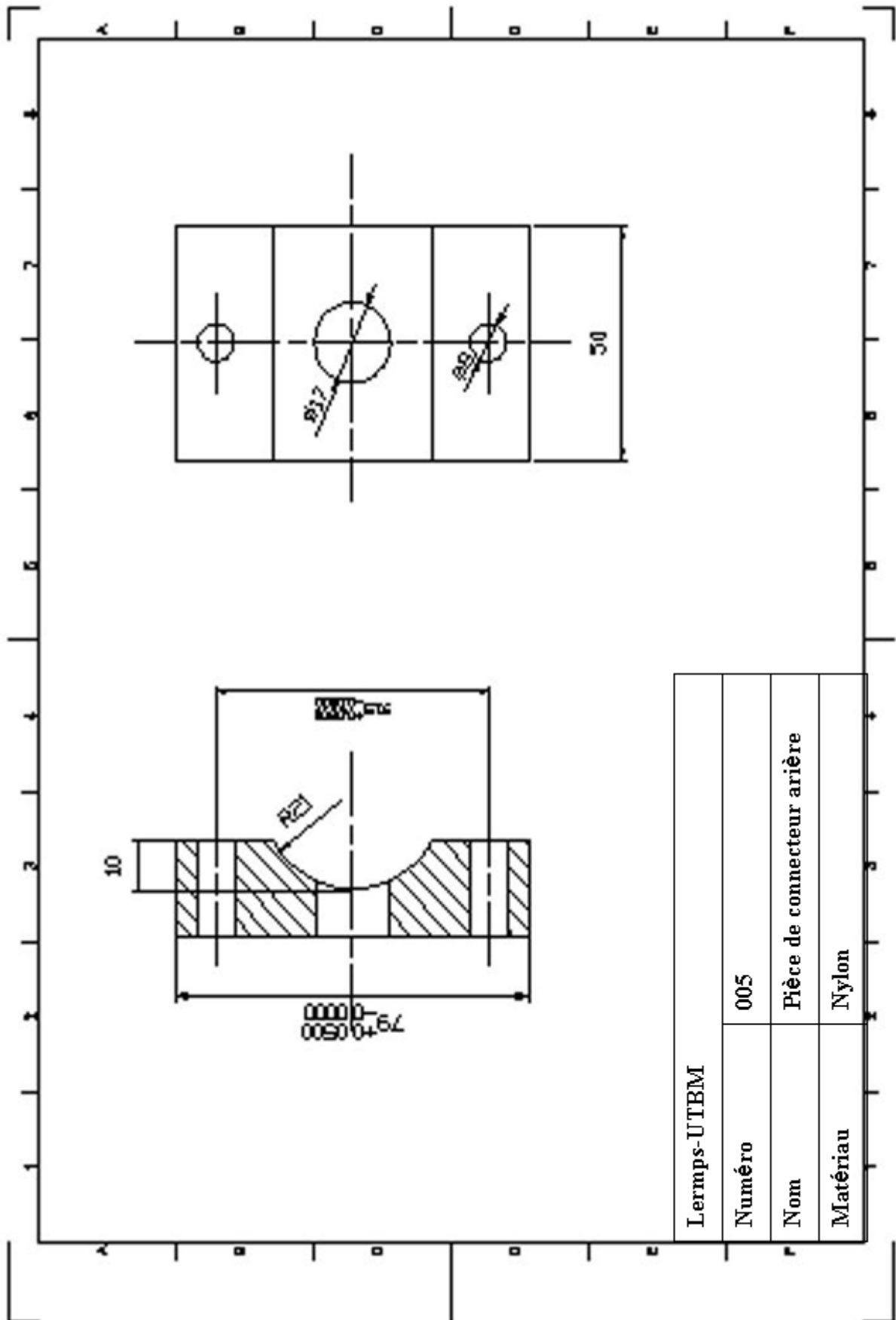


Plan 4: Connecteur avant



Lermeps-UTBM	
Numéro	004
Nom	Pièce de connecteur avant
Matériau	Laiton

Plan 5: Connecteur arrière



CHAPITRE V

Etude Comparative du Comportement au Choc Thermique et des Caractéristiques de Dépôts ZrO_2 -7% Y_2O_3 Elaborés en VLPPS et APS

CHAPITRE V Etude Comparative du Comportement au Choc Thermique et des Caractéristiques de Dépôts $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ Elaborés en VLPPS et APS

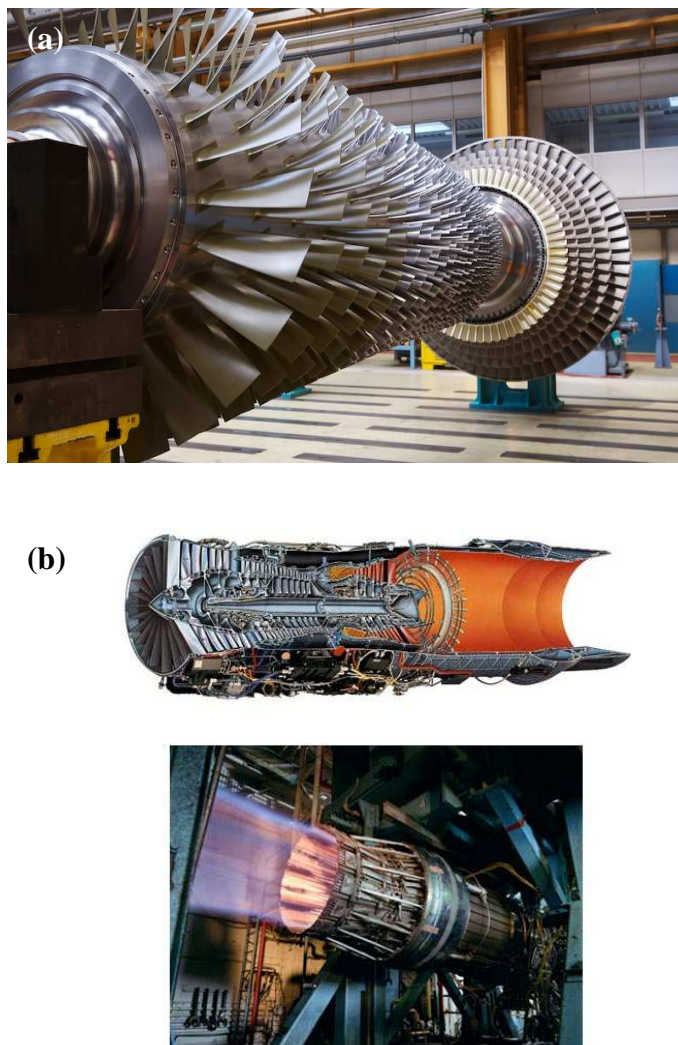
Ce cinquième chapitre présente les études comparatives de dépôts YSZ élaborés par les procédés APS et VLPPS. Sous condition VLPPS, les dépôts YSZ ont été élaborés par injection axiale en utilisant les torches F100 et F4-VB et la buse rallongée d'arc transféré. Les microstructures des dépôts ont été observées par MEB et les caractéristiques principales : porosité, rugosité, et microdureté ont été déterminées. Ensuite, le comportement aux chocs thermiques des dépôts a été évalué en détails.

V.1 Introduction

Les céramiques de type zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ) sont considérées comme de bons revêtements de barrières thermiques (TBCs) en raison de leur faible conductivité thermique, de leur réfractarité, de leur inertie chimique, de leur résistance à l'érosion, de leur bonne tenue à l'usure, et de leur coefficient de dilatation thermique compatible avec ceux du revêtement métallique intermédiaire et du substrat [1,2]. Généralement, les TBCs protègent les surfaces métalliques des composants avancés de turbines à gaz devant évoluer sous des températures élevées [3, 4]. Ils peuvent améliorer la fiabilité des composants et élever la température de fonctionnement, permettant ainsi un rendement plus élevé et de meilleurs bénéfices environnementaux [5]. Par exemple, la Figure V.1 montre des aubes de turbine à gaz recouvertes le TBC et un moteur d'avion sous test.

Les systèmes TBCs peuvent présenter plusieurs configurations (bicouche ou multicouche). Ils se composent généralement d'une couche d'accrochage métallique située entre la céramique et le métal sous-jacent et d'une couche de céramique. La couche d'accrochage protège les substrats contre les attaques oxydatives et corrosives et améliore l'adhérence entre la couche céramique et le substrat [6]. La couche de céramique possède une conductivité thermique inférieure à celle du substrat métallique et constitue ainsi une couche isolante. De par leur point de fusion élevé, leur faible conductivité thermique, leur excellente stabilité de phase à haute température et leur bonne résistance aux chocs thermiques, la couche de céramique

constitue une véritable barrière thermique sur le substrat. Il est ainsi possible de produire une chute de température importante à travers la couche de céramique en utilisant un refroidissement interne des composants. Par conséquent, la température du substrat métallique est alors réduite, augmentant ainsi la durée de vie des composants, ou permettant d'augmenter la température de fonctionnement de la turbine de sorte à en augmenter le rendement [7].



Concernant les techniques de fabrication des TBCs, deux procédés sont principalement utilisés dans l'industrie. Le premier est l'EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) et le second est la projection thermique de type APS (Atmospheric Plasma Spraying). Les revêtements déposés par le procédé EB-PVD présentent des microstructures colonnaires : ces dépôts sont principalement utilisés pour des lames d'aéromoteurs sous haute charge thermomécanique [8,9]. Toutefois, le procédé APS est reconnu pour sa robustesse et sa viabilité économique relativement au procédé EB-PVD, donc la plupart des TBCs sont désormais développées avec ce procédé. De plus, la technique VLPPS a été récemment acceptée pour la préparation de TBCs car elle permet un rendement de projection élevé, un coût moindre, et une qualité relativement bonne par rapport aux procédés APS et EB-PVD.

C'est pourquoi des dépôts YSZ ont été élaborés en VLPPS dans cette étude afin d'évaluer leurs propriétés relativement aux revêtements produits en APS. Plus particulièrement, le comportement aux chocs thermiques à partir d'une température de 1373 K a été étudié. Tout d'abord, le four de cyclage a été préchauffé à la température de travail, puis 50 cycles au maximum ont été appliqués. Lors de chaque cycle, le dépôt a été maintenu dans le four pendant une demie heure, puis refroidi à température ambiante pendant 0,2 heure.

V.2 Comparaison des microstructures

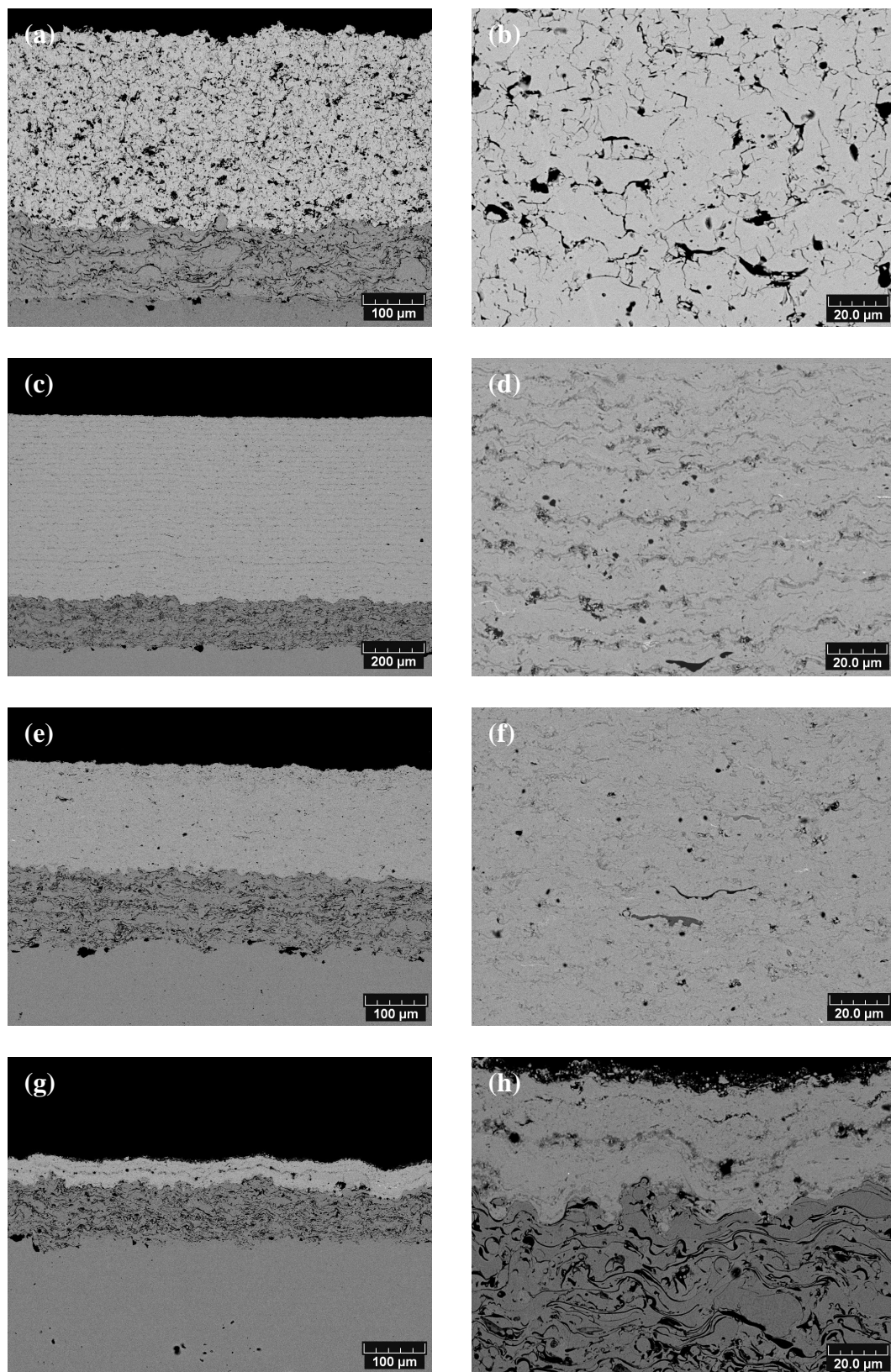
Les paramètres utilisés pour élaborer des dépôts sont listés dans le Tableau V.1. Concernant les dépôts VLPPS, deux torches différentes (F100 et F4-VB) et la buse rallongée d'arc transféré ont été employées conjointement à une injection axiale de la poudre. Il est à noter que les substrats ont été préchauffés jusqu'à 1000 °C avec le jet de plasma et que la puissance de l'arc transféré était d'environ 1,6 kW.

Les microstructures de coupes transversales des dépôts élaborés avec les différents procédés sont présentées sur la Figure V.2. Typiquement, le dépôt élaboré en APS présente une microstructure lamellaire formée par l'étalement et la solidification de particules fondues (Figure V.2 (a) et (b)). Ces dépôts comportent beaucoup de pores et de microfissures, ce qui a été rapporté dans de nombreux articles [10, 11]. Sous condition de très faible pression, un débit de poudre de 10 g/min a été utilisé pour obtenir un dépôt approprié à l'évaluation des propriétés. Conformément à la

description du chapitre III, le dépôt d'épaisseur environ 400 μm fabriqué avec la torche F100 possède une microstructure hybride formée de particules fondues et de condensation de vapeur. On peut noter que la condensation de vapeur est située entre les couches de splats et que la majorité des pores sont également situés entre les splats, comme montré sur les Figures V.2 (c) et (d). Par contre, le dépôt réalisé avec la torche F4-VB présente une microstructure plus dense (Figures V.2 (e) et (f)). La condensation de vapeur n'est par retrouvée car les particules sphériques ultrafines ont probablement été détruites par le jet de plasma d'énergie élevée. Les Figures V.2 (g) et (h) présentent les morphologies du dépôt élaboré en utilisant un arc transféré. Ces dépôts présentent une épaisseur très faible (à peu près 50 μm), et leur microstructure ressemble à celle des dépôts projetés avec la torche F100. L'obtention d'un dépôt épais est difficile avec la buse rallongée d'arc transféré car cette buse rallongée est facilement colmatée durant la projection. Ainsi, les essais de chocs thermiques n'ont pas pu être réalisés pour ce dépôt en raison de son épaisseur trop faible.

Tableau V.1. Paramètres utilisés pour la préparation des dépôts YSZ sous différentes conditions de fonctionnement.

Paramètres	APS F4-MB	VLPPS		
		F100	F4-VB	Arc transféré
Pression (mbar)	980	1	1	1
Température de substrat (°C)	-	1000	1000	1000
Puissance (kW)	37,2	22	44,8	17,5
Courant (A)	600	380	700	380
Tension (V)	62	58	64	46
Débit de gaz Ar (Nl/min)	32	32	40	32
Débit de gaz H ₂ (Nl/min)	10	6	8	3
Puissance d'arc transféré (kW)	-	-	-	1,6



Les couches d'accrochage de type MCrAlY (alliage à base de cobalt) sont largement utilisées dans les premiers et deuxième étages des aubes directrices de turbines [12, 13]. Ainsi, les dépôts de zircone ont été élaborés sur un revêtement d'alliage CoNiCrAlY en raison de l'exigence des essais de choc thermique. La sous-couche d'accrochage a été élaborée avec le procédé APS avant projection du dépôt YSZ. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau III.2.

La Figure V.3 montre la morphologie de coupes transversales du dépôt de CoNiCrAlY. Comme prévu, le dépôt possède une microstructure dense et une épaisseur de 70 à 100 μm . L'interface entre le substrat et le dépôt est dépourvue de délamination et d'oxydation, ce qui semble très utile pour améliorer le comportement aux chocs thermiques des dépôts.

Tableau V.2. Paramètres utilisés pour la projection du dépôt de CoNiCrAlY.

Paramètres	
Puissance (kW)	37,8
Courant (A)	600
Tension (V)	63
Débit de gaz Ar (Nl/min)	60
Débit de gaz H_2 (Nl/min)	11

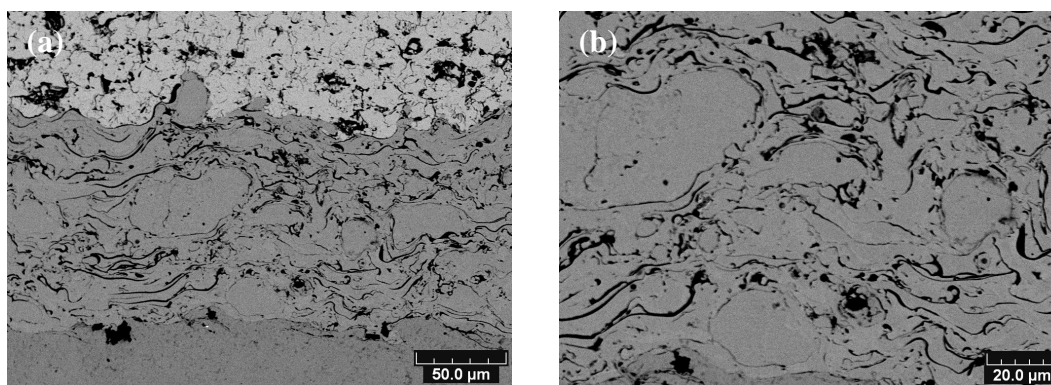


Figure V.3. Morphologies de coupes transversales de la sous-couche d'accrochage d'alliage CoNiCrAlY.

V.3 Comparaison des caractéristiques

V.3.1 Rugosité

Une comparaison de la rugosité des dépôts YSZ est donnée sur la Figure V.4. Pour les dépôts YSZ élaborés par les différents procédés, les valeurs de la rugosité Ra sont de $5,62\ \mu\text{m}$, $1,13\ \mu\text{m}$, $1,35\ \mu\text{m}$ et $0,92\ \mu\text{m}$, correspondant aux procédés APS, VLPPS-F100, VLPPS-F4 et VLPPS-Arc transféré respectivement. Tous les dépôts élaborés en VLPPS présentent une rugosité relativement similaire. De plus, la Figure V.5 présente les profils réels des surfaces des dépôts déterminés en utilisant un testeur de rugosité de type Altisurf 500. Les dépôts VLPPS possèdent une surface beaucoup plus lisse.

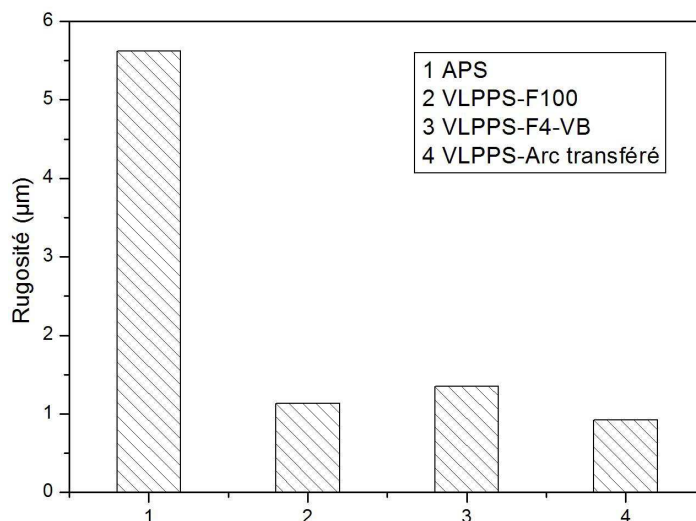


Figure V.4. Comparaison de la rugosité des dépôts YSZ en fonction de différents procédés.

La Figure V.6 présente les topographies de surface typiques des dépôts APS et VLPPS. La surface des dépôts élaborés en VLPPS présente une microstructure plus fine relativement à celle des dépôts élaborés en APS. En pratique, la surface des dépôts élaborés en APS est construite par l'impact de gouttelettes fondues s'écrasant sur la surface du substrat ou la couche formée précédemment. Hormis le fait que les splats écrasés soit plus petits en VLPPS, de petites particules de moins de $2\ \mu\text{m}$ issues de condensation de vapeur se sont formées et se retrouvent sur la surface des dépôts élaborés en VLPPS. Ces dépôts présentent donc une surface plus lisse.

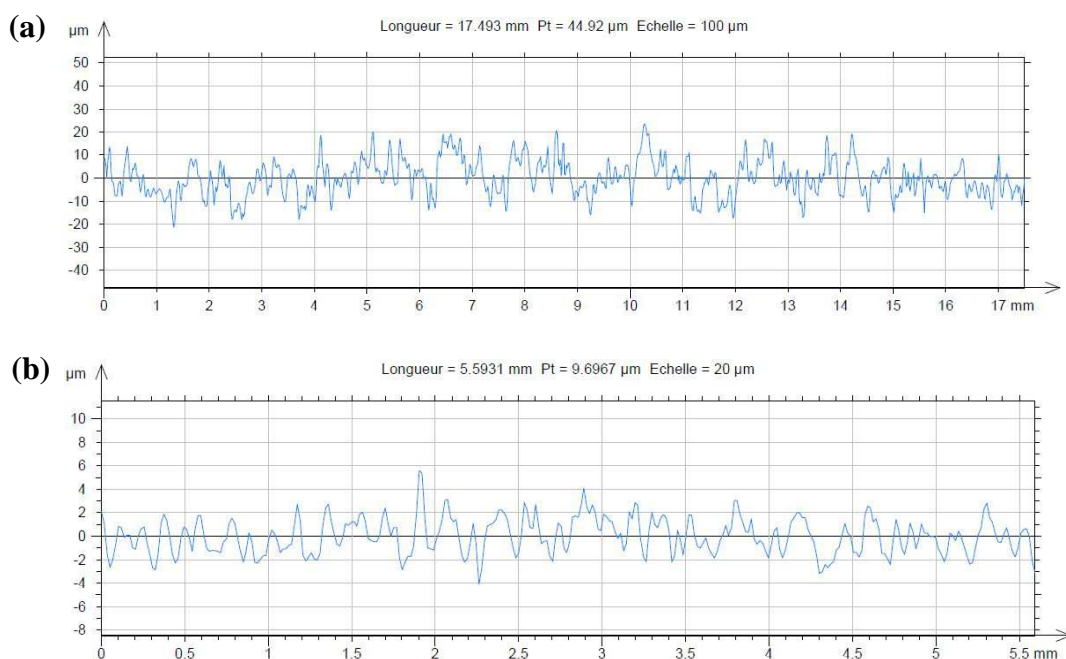


Figure V.5. Profils de rugosité des dépôts élaborés par (a) APS et (b) VLPPS-F4.

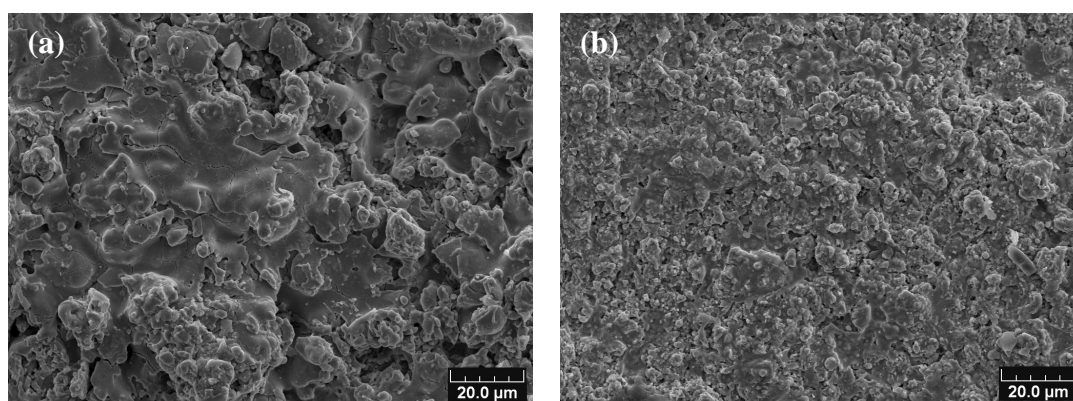


Figure V.6. Topographie de surface des dépôts fabriqués par (a) APS et (b) VLPPS-F4.

V.3.2 Porosité

La Figure V.7 présente une comparaison de la porosité des dépôts YSZ pour les différents procédés. La tendance à la baisse de la porosité mesurée pour les différents procédés est corrélative à la diminution de la rugosité. Une diminution de la porosité a lieu avec l'augmentation de la puissance électrique sous très faible pression. En particulier, le minimum de porosité est obtenu pour le dépôt VLPPS-F4-VB (environ

2,6%). Ce résultat est en accord avec l'observation des microstructures sur la Figure V.2 et deux raisons peuvent expliquer ce fait :

- Le préchauffage du substrat peut réduire la viscosité des particules fondues et la contrainte thermique lors de la solidification.
- La pression très faible peut élever considérablement les vitesses des particules, contribuant à densifier la microstructure du dépôt.

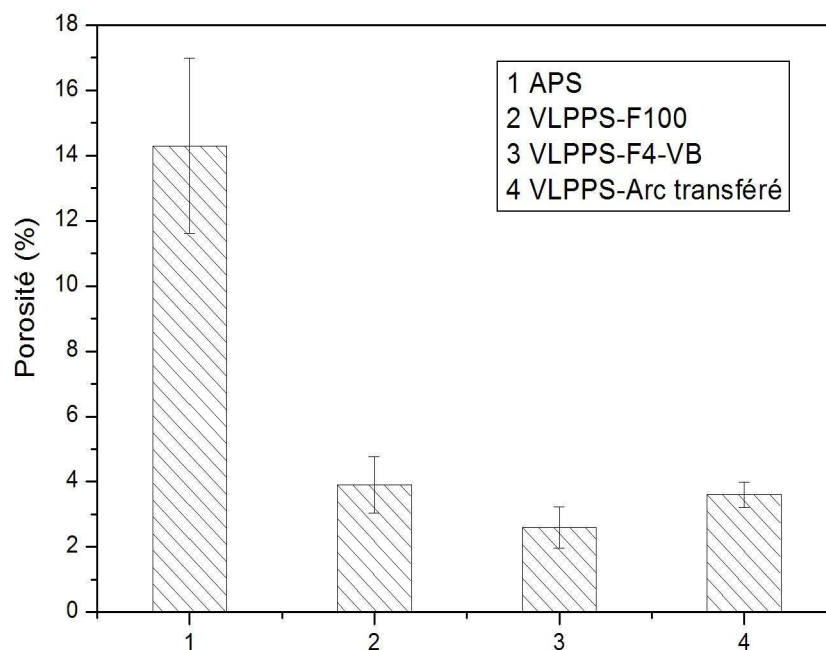


Figure V.7. Comparaison de la porosité des dépôts YSZ élaborés avec les différents procédés.

V.3.3 Microdureté et effet de la taille d'indentation

La Figure V.8 montre l'influence de la charge sur la mesure de la microdureté des dépôts YSZ élaborés avec les différents procédés. La microdureté Vickers des dépôts VLPPS est supérieure à celle du dépôt élaboré en APS. Les valeurs sont de 946 HV_{50g} , 1025 HV_{50g} , 1194 HV_{50g} , et 1047 HV_{50g} correspondant aux procédés APS, VLPPS-F100, VLPPS-F4, et VLPPS-Arc transféré respectivement. Ce résultat est aussi eu lieu avec la porosité. D'une façon générale, la diminution de puissance conduit à une diminution de la microdureté en VLPPS.

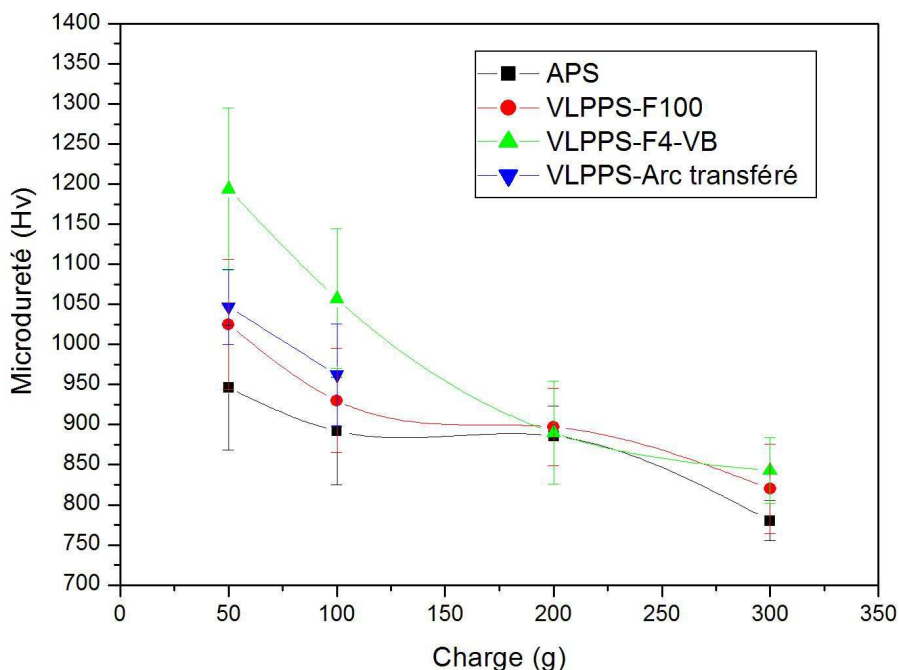


Figure V.8. Comparaison de la microdureté des dépôts YSZ élaborés avec les différents procédés en fonction de la charge appliquée.

La microdureté présente une diminution constante lorsque la charge augmente (de 50 à 300 g). Par conséquent, la microdureté réelle des dépôts peut être estimée plus précisément sous charges élevées. Habituellement, la microdureté des dépôts céramiques poreux présente une évolution brutale à la baisse lors de l'augmentation de la charge. La charge plus élevée provoque des fissures plus importantes et la valeur mesurée est ainsi diminuée. Dans le cas de charges faibles, celles-ci sont en général appliquées sur des phases localement dures conduisant à une valeur de microdureté plus élevée. Au contraire, une charge élevée peut être appliquée soit sur des phases dures, soit sur des défauts reflétant ainsi une microdureté plus faible [15-17].

Une déformation élastique est principalement engendrée lors du chargement suivie d'une déformation plastique quand la contrainte dépasse la limite élastique. Il est à noter qu'une reprise de déformation élastique a toujours lieu dans le voisinage de l'empreinte [18]. Ainsi la taille de l'empreinte sera réduite dans une certaine mesure après enlèvement de l'indenteur. Le degré de déformation plastique correspond à différentes charges utilisées, de sorte qu'une charge plus élevée doit produire une empreinte et une déformation plastique plus larges, résultant en une valeur de microdureté relativement plus faible [19, 20].

V.4 Comparaison du comportement aux chocs thermiques

V.4.1 Observation des microstructures après chocs thermiques

La Figure V.9 présente les échantillons originaux et les photos des dépôts après chocs thermiques. Le dépôt fabriqué avec le procédé VLPPS-F4 présente le meilleur comportement après cyclage thermique. Pour le dépôt APS une partie du dépôt est pelée à partir du bord du substrat après 30 cycles thermiques (Figure V.9 (b)). Beaucoup de petites fissures sont observées sur le dépôt fabriqué avec le procédé VLPPS-F100 (Figure V.9 (c)) après 50 cycles, alors que ces défauts ne sont pas retrouvés dans le dépôt élaboré avec le procédé VLPPS-F4 (Figure V.9 (d)).

Les morphologies de coups transversales des dépôts après cyclage thermique (50 cycles) pour les différents procédés de projection sont présentées dans la Figure V.10.

Les Figures V.10 (a) et (b) montrent ainsi qu'une fissure principale perpendiculaire à la surface du substrat accompagne des fissures parallèles après 50 cycles. Ces fissures qui se développent dans les splats sont créées en raison de la différence de température entre le substrat et le dépôt [21]. Dans le cas d'un bon contact entre les splats et le matériau sous-jacent, une contrainte en traction se développe lors du refroidissement. Cela provoque une augmentation de la contrainte [22] et cause l'initiation et la propagation de fissures verticales. La propagation des fissures dans les splats suivantes est initiée, résultant ainsi en une fissure verticale continue au travers de la lamelle entière sous des conditions appropriées. La faible résistance du dépôt YSZ élaboré en APS peut être attribuée à des microfissures inhomogènement distribuées, des pores ouverts et une adhérence relativement faible entre la couche supérieure et la couche de CoNiCrAlY.

On observe aussi que la formation de fissures parallèles à la surface contribue au mécanisme de défaillance du dépôt VLPPS-F100 (Figure V.10 (c) et (d)) mais seules quelques fissures verticales sont observées. Il a déjà été indiqué que ce dépôt est principalement formé de splats et de couches de condensation de vapeur avec une majorité de défauts dans les couches de condensation de vapeur. Ainsi, la conductivité thermique présente sûrement une différence importante entre les splats et les couches de condensation de vapeur. Par conséquent, des fissures sont tout d'abord produites dans les couches de condensation de vapeur, puis se propagent le long de ces couches en raison de leur cohésion relativement faible.

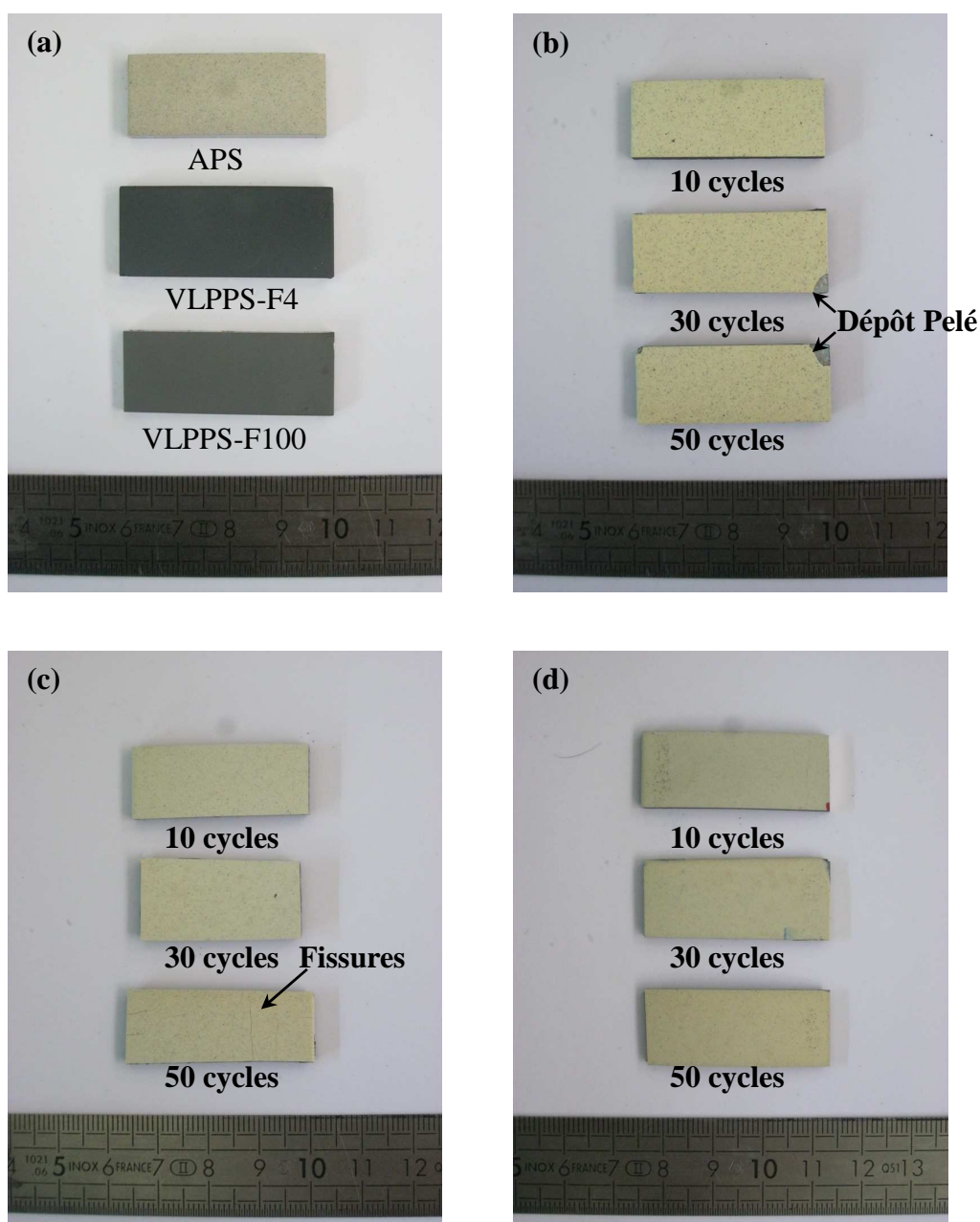


Figure V.9. (a) Echantillons originaux et photos des dépôts après chocs thermiques :
(b) APS, (c) VLPPS-F100; (d) VLPPS-F4.

Le dépôt élaboré avec le procédé VLPPS-F4 ne présente qu'une petite quantité de fissures verticales. La microstructure dense semble favorable à l'amélioration du comportement aux chocs thermiques et au prolongement de la durée de vie du dépôt (Figure V.10 (e) et (f)).

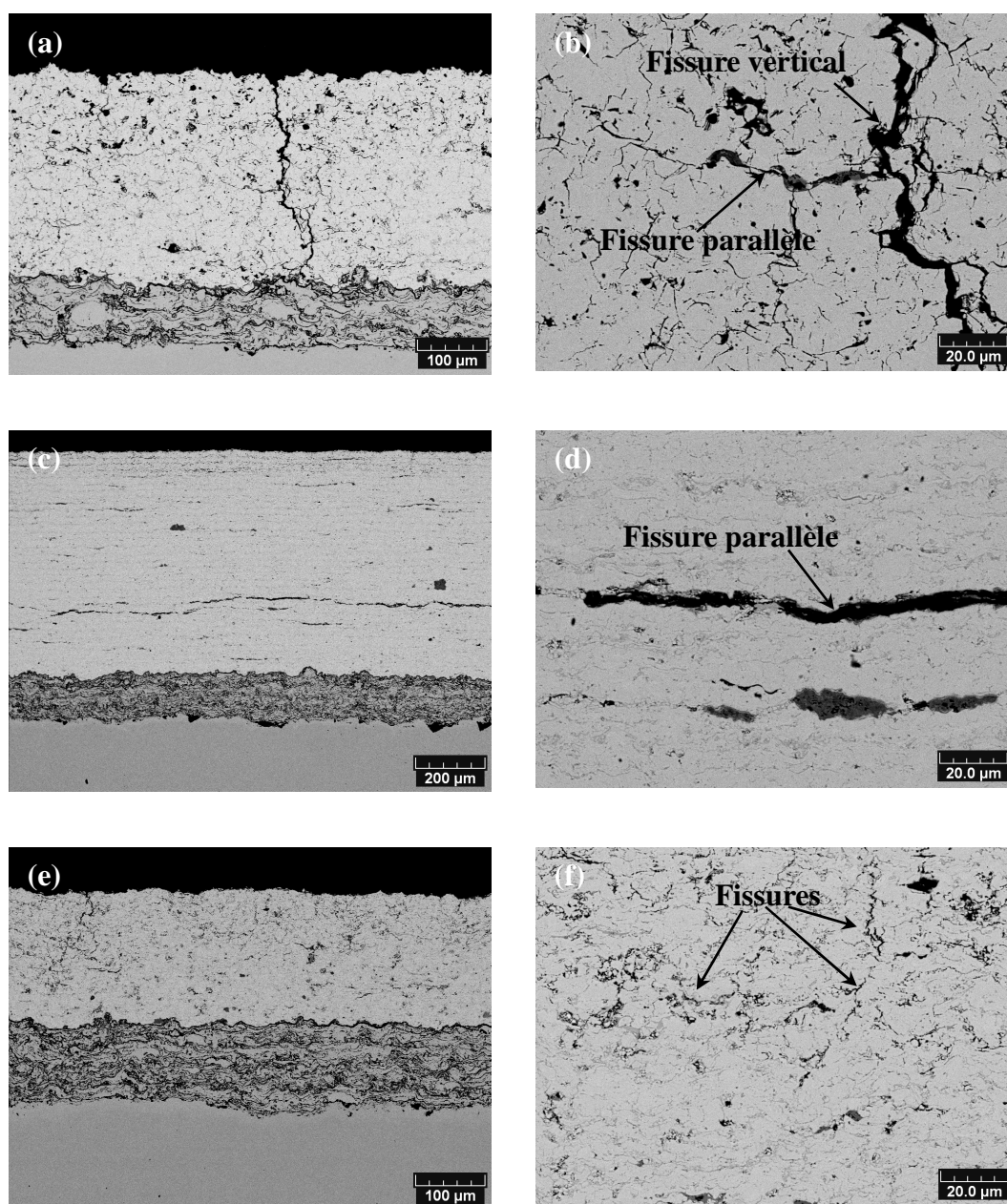


Figure V.10. Morphologies des dépôts YSZ après chocs thermiques (50 cycles): (a) et (b) APS, (c) et (d) VLPPS-F100; (e) et (f) VLPPS-F4.

V.4.2 Observation des couches d'oxyde à croissance thermique

La couche d'accrochage protège aussi le substrat de l'oxydation et de la corrosion à haute température. L'oxydation préférentielle de l'aluminium de la couche d'accrochage donne naissance à une couche d'oxyde à croissance thermique (TGO).

Au cours des cycles de chocs thermiques, un épaissement de la couche de TGO a

été clairement observé et les couches de TGO deviennent plus ondulées avec l'accroissement du nombre de cycles, comme observé sur les sections polies de la Figure V.11. La croissance de la couche de TGO dans le dépôt VLPPS-F4 est beaucoup plus faible que pour les autres dépôts (Figure V.11 (c)). Pendant les 30 premiers cycles thermiques, l'accroissement de l'épaisseur de la couche de TGO est très rapide; ensuite cette tendance diminue comme observé sur les Figures V.11 (a) et (b).

La présence d'une couche dense d'YSZ semble donc jouer un rôle significatif pour réduire la perméabilité à l'oxygène de la couche céramique YSZ [23]. Ainsi, la microstructure dense du dépôt YSZ élaboré avec le procédé VLPPS est plus résistante vis-à-vis de l'oxygène que celle des dépôts élaborés en APS [24].

La couche de TGO est à l'origine de contraintes qui peuvent causer la formation de fissures et la dégradation du revêtement TBC. Il existe généralement des aspérités à l'interface TGO/YSZ et les pics dans ces aspérités représentent des sites de concentration de contraintes, donc d'initiation des fissures. Il est également possible que des contraintes résiduelles de compression se développent [25] en raison de la différence de dilatation thermique entre la couche de TGO et la couche de $CoNiCrAlY$. Ensuite, durant les cycles thermiques suivants, les contraintes précitées sont libérées comme des contraintes en traction parallèle à l'interface TGO/YSZ et la spallation du revêtement intervient. La spallation (disparition du revêtement) constitue un mécanisme de défaillance courant des TBC et se manifeste après un nombre critique de cycles thermiques sous l'effet de la contrainte thermique, de l'érosion et/ou de la corrosion. Les défauts résultant de la spallation apparaissent souvent par propagation des fissures au niveau de l'interface TGO/TBC ou directement au-dessus de ce dernier.

Les images MEB indiquent des couches de TGO relativement planes, ayant une tendance à être plus rugueuses au cours du cyclage thermique. Le développement de la couche de TGO induit une micro-fissuration à l'interface YSZ/TGO [26] et la formation de lacunes diminue la ténacité entre TGO et YSZ.

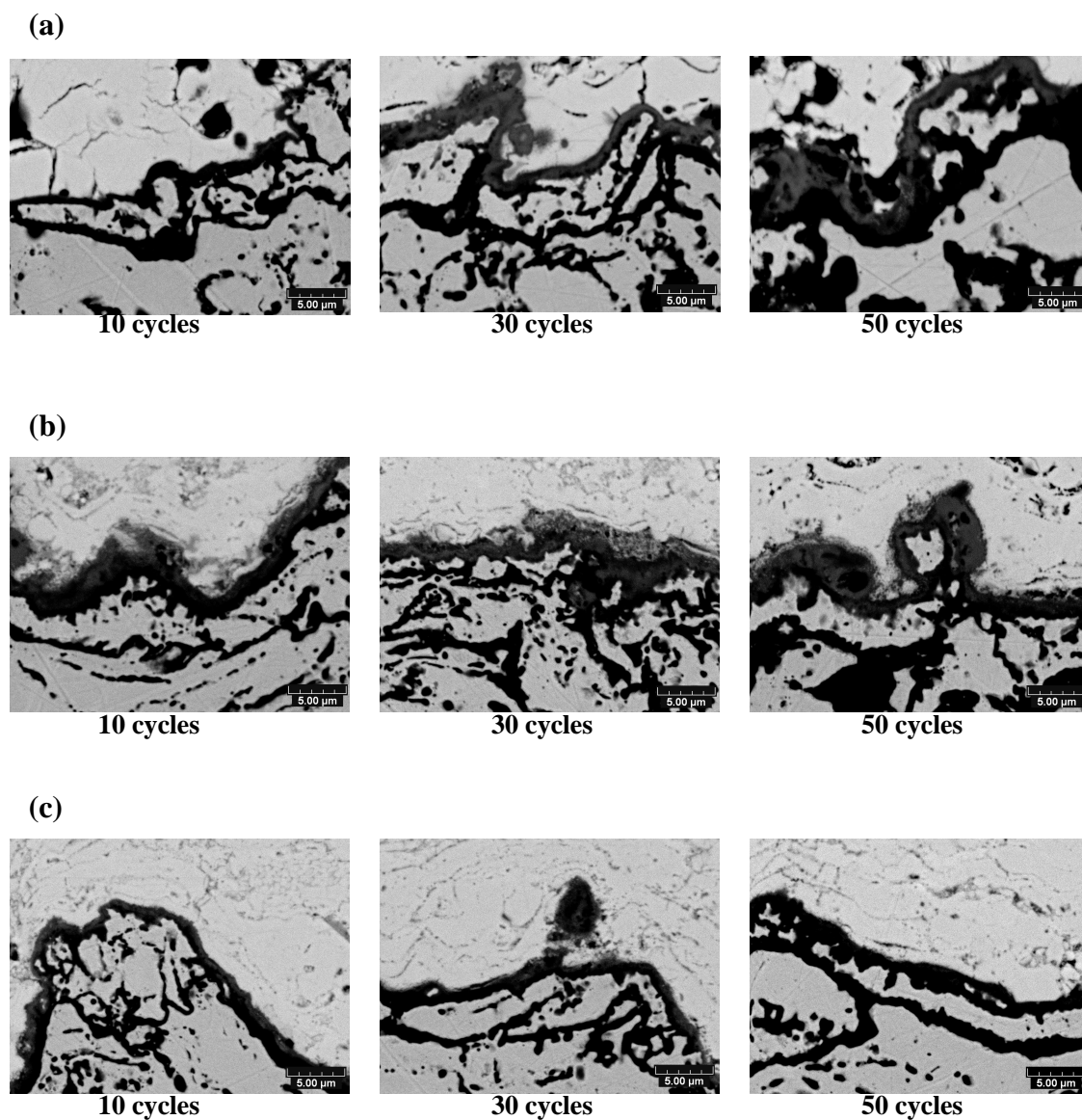


Figure V.11. Morphologies de coupes transversales de la couche de TGO régulièrement formée à l'interface se montrant plus ondulée après un nombre de cycles accrus: (a) APS, (b) VLPPS-F100; (c) VLPPS-F4.

V.5 Bilan

Pour ce chapitre, les microstructures, les caractéristiques et le comportement aux chocs thermiques des dépôts YSZ ont été évalués. En conclusion, trois points principaux sont à noter :

(i) L'observation MEB des dépôts élaborés avec les différents procédés a mis en

évidence des microstructures différentes. Le dépôt APS présente une microstructure lamellaire typique avec de nombreux pores. Les dépôts VLPPS possèdent une microstructure plus dense. Plus particulièrement, le dépôt VLPPS-F100 est composé de splats et de condensation de vapeur. Dans le cas de l'utilisation de la buse rallongée d'arc transféré, le dépôt présente une épaisseur faible en raison du colmatage durant le temps de projection long; les comparaisons sont donc à considérer avec prudence car les dépôts n'ont pas tous la même épaisseur.

- (ii) En général, les dépôts élaborés en VLPPS présentent de meilleures propriétés, y compris en termes de rugosité, de porosité et de microdureté, en comparaison au dépôt préparé en APS à cause de leur microstructure plus dense.
- (iii) Une évaluation comparative du comportement aux chocs thermiques pour les dépôts APS et VLPPS a été effectuée. Le dépôt élaboré avec le procédé VLPPS-F4 présente un meilleur comportement de résistance aux chocs thermiques. Le dépôt APS donne lieu à la formation d'une fissure principale perpendiculaire à la surface du substrat après 50 cycles, fissure qui s'est propagée à travers les splats. De nombreuses fissures parallèles se sont aussi formées dans le dépôt VLPPS-F100 car l'adhérence entre les splats et les couches de condensation de vapeur est relativement faible. Le dépôt VLPPS-F4 présente seulement quelques microfissures malgré une microstructure plus dense.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] N. Markocsan, P. Nylén, J. Wigren, X.-H. Li, Low Thermal Conductivity Coatings for Gas Turbine Applications, *J. Therm. Spray Technol.*, 16(4) (2007) 498-505.
- [2] Shinozawa, K. Eguchi, M. Kambara, T. Yoshida, Feather-like structured YSZ coatings at fast rates by plasma spray physical vapor deposition, *J. Therm. Spray Technol.*, 19(1-2) (2010) 190-197.
- [3] D. Stöver, C. Funke, Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications, *J. Mater. Process. Technol.*, 92-93 (1999) 195-202.
- [4] J. Puric, A. Kobayashi, Novel plasma generating systems for advanced materials processing, *Vacuum*, 85 (2010) 555-562.
- [5] H. Wang, R.B. Dinwiddie, W.D. Porter, Development of a thermal transport database for air plasma sprayed ZrO_2 - Y_2O_3 thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 19(5) (2010) 879-883.
- [6] R. Vaßen, M.O. Jarligo, T. Steinke, D. Emil Mack, D. Stöver, Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 938-942.
- [7] V. Arnault, R. Mévrel, S. Alperine, Y. Jaslier, *La Revue Métallurgie CIT/Science et Génie des Matériaux*, 5 (1999) 585.
- [8] H.J. Rätzer-Scheibe, U. Schulz, T. Krell, The effect of coating thickness on the thermal conductivity of EB-PVD PYSZ thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 5636-5644.
- [9] T.R. Kakuda, A.M. Limarga, T.D. Bennett, D.R. Clarke, Evolution of thermal properties of EB-PVD 7YSZ thermal barrier coatings with thermal cycling, *Acta Mater.*, 57 (2009) 2583-2591.
- [10] B. Liang, C.X. Ding, Phase composition of nanostructured zirconia coatings

- deposited by air plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 191 (2005) 267-273.
- [11] B. Liang, H.L. Liao, C.X. Ding, C. Coddet, Nanostructured zirconia-30 vol.% alumina composite coatings deposited by atmospheric plasma spraying, *Thin Solid Films* 484 (2005) 225 -231.
- [12] S.O. Chwa, A. Ohmori, Microstructures of ZrO_2 -8wt.% Y_2O_3 coatings prepared by a plasma laser hybrid spraying technique, *Surf. Coat. Technol.*, 153 (2002) 304-312.
- [13] Q. Zhang, C.J. Li, C.X. Li, G.J. Yang, S.C. Lui, Study of oxidation behavior of nanostructured NiCrAlY bond coatings deposited by cold spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 3378-3384.
- [14] S.J. Dong, B. Song, B. Hansz, H.L. Liao, C. Coddet, Improvement in the properties of plasma-sprayed metallic, alloy and ceramic coatings using dry-ice blasting, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 10828-10833.
- [15] C.T. Wang, S.R. Jian, J.S.C. Jang, Y.S. Lai, P.F. Yang, Multiscale simulation of nanoindentation on Ni (100) thin film, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 3240-3250.
- [16] C.A. Charitidis, Probing mechanical properties of thin film and ceramic materials in micro- and nano-scale using indentation techniques, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 7583-7590.
- [17] B. Ning, M.E. Stevenson, M.L. Weaver, R.C. Brad, Apparent indentation size effect in a CVD aluminide coated Ni-base superalloy, *Surf. Coat. Technol.*, 163-164 (2003) 112-117.
- [18] Z.J. Peng, J.H. Gong, H.Z. Miao, On the description of indentation size effect in hardness testing for ceramics: Analysis of the nanoindentation data, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 2193-2201.
- [19] N. Zotov, M. Bartsch, G. Eggeler, Thermal barrier coating systems-analysis of

- nanindentation curves, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 2064-2072.
- [20] K. Duan, R.W. Steinbrech, Influence of sample deformation and porosity on mechanical properties by instrumented microindentation technique, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 87-93.
- [21] P. Bengtsson, T. Johannesson, J. Wigren, Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 4 (3) (1995) 245-251.
- [22] S.O. Chwa, A. Ohmori, Microstructures of ZrO_2 -8wt.% Y_2O_3 coatings prepared by a plasma laser hybrid spraying technique, *Surf. Coat. Technol.*, 153 (2002) 304-312.
- [23] P.S. Manning, J.D. Sirman, R.A.D. Souza, J.A. Kilner, The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 1-10.
- [24] A.C. Fox, T.W. Clyne, Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 184 (2004) 311-321.
- [25] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Prog. Mater. Sci.*, 46 (2001) 505-553.
- [26] A. Keyvani, M. Saremi, M. Heydarzadeh Sohi, An investigation on oxidation, hot corrosion and mechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2011) 208-216.

Conclusions Générales et Perspectives

Conclusions Générales et Perspectives

Cette étude doctorale avait pour l'objectif le développement du procédé VLPPS afin d'élaborer des revêtements céramiques disposant de microstructures particulières et notamment de microstructures confinées à celles de dépôts PVD. Les travaux effectués nous ont emmené aux conclusions suivantes :

- (i) Des torches à plasma classiques de type F100 et F4-VB ont pu être employées pour élaborer des dépôts YSZ en conditions VLPPS. Une injection axiale via le passage des gaz plasmagènes a même été utilisée. Pour la torche F100, les résultats des spectres optiques ont montré que de nombreux signaux correspondant au matériau vaporisé pouvaient être détectés en utilisant un haut débit d'hydrogène, une faible distance de détection et un grand débit de poudre. Les dépôts correspondants ont présentés une microstructure hybride composée de splats et de condensations de phase vapeur. Les faciès de fracture montrent en effet de nombreuses particules ultrafines situées entre les splats. Pour la torche F4-VB, les spectres optiques ont montré des résultats similaires à ceux obtenus avec la torche F100. Les dépôts correspondants sont relativement denses et présentent une microstructure uniforme. Les couches de condensation de vapeur n'ont pas été observées en raison d'une érosion de jet de plasma.
- (ii) Afin d'augmenter disponible, une buse rallongée d'arc transféré a été conçue et utilisée en projection VLPPS. Selon les résultats des spectres optiques, la buse a amélioré significativement le niveau d'énergie du jet de plasma; la température électronique a atteint 5736 K (0,49 eV) avec l'arc transféré contre 3225 K (0,28eV) pour la projection conventionnelle.
- (iii) Des dépôts d' Al_2O_3 , YSZ et Cu ont été élaborés avec cette buse sous très faible pression. D'une façon générale, ces dépôts présentent des rendements de projection plus élevés et une meilleure qualité de dépôt (porosité et rugosité réduites). Toutefois, il a été observé au cours des essais que la buse était facilement colmatée par les particules lors d'une utilisation à haut débit de poudre ou après un temps d'opération assez long.
- (iv) Les dépôts de YSZ fabriqués par VLPPS-F4 ont révélé de meilleures propriétés de

résistance aux chocs thermiques. Ce comportement semble caractéristique des dépôts de type hybride vapeur-particules élaborés par VLPPS.

Les résultats obtenus au cours de ce travail semblent un bon point de départ pour développer la technologie VLPPS.

Aujourd'hui, les propriétés du jet de plasma et les mécanismes de formation des revêtements en conditions VLPPS ne sont pas encore clairement établis. Des essais spécifiques restent donc à développer afin de mieux cerner les mécanismes d'évaporation / condensation.

En profitant de la très faible pression, une projection dans des conditions réactives pourra aussi apporter de nouvelles possibilités notamment pour synthétiser des revêtements monophases, de nitrures, carbures, borures, très difficiles à obtenir en projection thermique conventionnelle.

Par ailleurs, projection de poudres très fines avec un plasma de puissance limitée une approche différente notamment avec l'injection de poudres en utilisant par exemple des précurseurs liquides, afin de réduire l'élévation du coût de processus attachée à l'utilisation de puissance élevée pour le jet de plasma.

Liste de publication

Revue

1. **Lin Zhu**, Nannan Zhang, Fu Sun, Rodolphe Bolot, Marie-Pierre Planche, Hanlin Liao, and Christian Coddet, Thin Yttria-stabilized Zirconia Coatings Deposited by Low-Energy Plasma Spraying under Very Low Pressure Condition, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20(5) (2011) 1118-1124.
2. **Lin Zhu**, Nannan Zhang, Rodolphe Bolot, Marie-Pierre Planche, Hanlin Liao, and Christian Coddet, Very Low pressure Plasma Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coating using a Low-Energy Plasma Gun, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 105 (2011) 991-996.
3. **Lin Zhu**, Nannan Zhang, Fu Sun, Rodolphe Bolot, Marie-Pierre Planche, Hanlin Liao, and Christian Coddet, Very Low Pressure Plasma Sprayed Alumina and Yttria-Stabilized Zirconia Thin Dense Coatings using a Modified Transferred Arc Plasma Torch, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 1422-1428.
4. **Lin Zhu**, Jining He, Dianran Yan, Lisong Xiao, Yanchun Dong, Jianxin Zhang, and Hanlin Liao, Synthesis and Microstructure Observation of Titanium Carbonitride Nanostructured Coatings Using Reactive Plasma Spraying in Atmosphere, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 8722-8727.
5. **Lin Zhu**, Jining He, Dianran Yan, Lisong Xiao, Yanchun Dong, Jianxin Zhang, and Hanlin Liao, Atmospheric Reactive Plasma Sprayed Fe-Al₂O₃-FeAl₂O₄ Composite Coating and its property evaluation, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 10282-10288.
6. 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*, 20(1-2) (2011) 351-357.
7. N. Zhang, F. Sun, **L. Zhu**, M.P. Planche, H. Liao, C. Dong, and C. Coddet, Electron Temperature and Density of the Plasma Measured by Optical Emission Spectroscopy in VLPPS conditions, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20 (6) (2011) 1321-1327.

8. Baicheng Zhang, Nour-Eddine Fenineche, **Lin Zhu**, Hanlin Liao, and Christian Coddet, Preparation and Magnetic Properties of Permalloy (Fe-30%Ni) by Selective Laser Melting Technology, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 (2012) 495-500.
9. **Lin Zhu**, Nannan Zhang, Baicheng Zhang, Rodolphe Bolot, Hanlin Liao, and Christian Coddet, A Novel Approach for In-Situ Synthesized FeAl Super-Dense Coating Using Very Low Pressure-Reactive Plasma Spraying, *Scripta Materialia*, 2011 (submitted).
10. **Lin Zhu**, Jining He, Dianran Yan, Lisong Xiao, Yanchun Dong, Jianxin Zhang, and Hanlin Liao, Oxidation Behavior of Titanium Carbonitride Coating Deposited by Atmospheric Reactive Plasma Spray Process, *Surface and Coatings Technology*, 2011 (submitted).
11. **Lin Zhu**, Nannan Zhang, Rodolphe Bolot, Hanlin Liao, and Christian Coddet, Formation Mechanisms of Fe-Al₂O₃-FeAl₂O₄ and FeAl Coatings Synthesized by Reactive Plasma Spraying under Atmosphere and Low Pressure Conditions, *Materials & Design*, 2011 (submitted).

Conférence

1. **L. Zhu**, N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, H. Liao, and C. Coddet, An Improvement of Low Power Plasma Torch for Very Low Pressure Plasma Sprayed Thin and Dense Ceramic Coatings, *Proceedings of the ITSC 2011 (Hamburg)*.
2. **Lin Zhu**, Nannan Zhang, Rodolphe Bolot, Marie-Pierre Planche, Hanlin Liao, and Christian Coddet, A Comparison of Thermal Shock Behavior between APS and Low-energy VLPPS ZrO₂-7%Y₂O₃ thermal barrier coatings, *Proceedings of the ITSC 2012 (Houston)* (submitted).
3. **Lin Zhu**, Nannan Zhang, Rodolphe Bolot, Hanlin Liao, and Christian Coddet, A novel method for in-situ synthesis of FeAl dense coating deposited by very low pressure reactive plasma spraying, *Proceedings of the ITSC 2012 (Houston)* (submitted).
4. N. Zhang, F. Sun, **L. Zhu**, C. Verdy, M.P. Planche, H. Liao, C. Dong, and C. Coddet,

Characteristics of Cu Film-like Deposited Using VLPPS, Proceedings of the ITSC 2010 (Singapore).

5. N. Zhang, F. Sun, **L. Zhu**, M.P. Planche, H. Liao, C. Dong, and C. Coddet, Measurement of specific enthalpy under very low pressure plasma spray condition, Proceedings of the ITSC 2011 (Hamburg).