

Etude du développement de la projection plasma sous très basse pression

Pengjiang He

▶ **To cite this version:**

Pengjiang He. Etude du développement de la projection plasma sous très basse pression. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2014. Français. NNT : 2014BELF0247 . tel-01488551

HAL Id: tel-01488551
https://theses.hal.science/tel-01488551

Submitted on 13 Mar 2017

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.

SPIM

Thèse de Doctorat

école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**

UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

Etude du développement de la projection plasma sous très basse pression

Pengjiang HE

SPIM

■ École doctorale SPIM - Université de Technologie Belfort-Montbéliard
F - 90010 Belfort Cedex ■ **tél. +33 (0)3 84 58 31 39**
■ **ed-spim@univ-fcomte.fr** ■ www.ed-spim.univ-fcomte.fr

utbm
université de technologie
Belfort-Montbéliard

N° d'ordre : **247** Année : **2014**

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 Technologie de Belfort-Montbéliard en Sciences pour l'Ingénieur

Etude du développement de la projection plasma sous très basse pression

Soutenu le 5 décembre 2014 par
Pengjiang HE

Devant le jury :

Rapporteurs

M. Lech PAWLOWSKI, Professeur des universités, Université de Limoges

Mme. Nathalie ALAIN, Professeur des universités, Université de Lorraine

Examinateur

M. Abdou DJOUADI, Professeur des universités, Université de Nantes

M. Frédéric LAPOSTOLLE, Maitre des Conférences, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

M. Hanlin LIAO, Professeur des universités, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Etude et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Institut de Recherche sur les Transports, l'Energie et la Société (IRTES) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) sous la direction de Monsieur le Professeur Hanlin LIAO et de Monsieur le Maître de Conférences Frédéric LAPOSTOLLE.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Ghislain MONTAVON, directeur de l'IRTES et Madame le Professeur Cécile LANGLADE, directrice du LERMPS, de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et d'avoir fourni le soutien nécessaire et leurs précieuses expériences pour mener bien à mes recherches.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Monsieur Hanlin LIAO et de Monsieur Frédéric LAPOSTOLLE. Je leur adresse mes plus vifs remerciements pour l'acquisition de nombreuses connaissances scientifiques, très importantes pour mes futures études. Je les remercie aussi pour leur aide et leur assistance au quotidien.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Christian ADAM pour son assistance lors des essais, et aux autres personnels techniques pour leur aide dans la plate-forme.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur Zhiwei GUO pour l'aide dans les développements numériques. Enfin, je voudrais remercier mes amis et mes collègues du laboratoire IRTES-LERMPS pour leur aide et leurs encouragements.

Mes remerciements vont également au China Scholarship Council (CSC) pour le financement de mes travaux.

Je voudrais aussi remercier tout particulièrement mes parents et ma femme Xianxian FENG pour leur aide, leur soutien et leur patience.

Merci à tous et à toutes.

SOMMAIRE

SOMMAIRE I
Liste des Figures IV
Liste des Tableaux VII
Introduction VIII
CHAPITRE I Etude bibliographique 3
I.1 Projection sous l'air ambiant à pression atmosphérique 3
I.1.1 Introduction 3
I.1.2 Principe de l'APS 3
I.1.3 Particule seule préalablement fondue impactant le substrat 4
I.1.4 Microstructure et caractéristique des revêtements céramiques de l'APS 6
I.2 Le développement de la projection thermique sous très basse pression 8
I.2.1 Introduction 8
I.2.2 Principe du VLPPS 9
I.2.3 Caractéristiques du VLPPS 9
I.2.4 Développement du VLPPS 11
I.3 Projection plasma de suspension sous très basse pression 12
I.3.1 Principe de projection plasma de suspension sous atmosphère 12
I.3.2 Préparation des revêtements par projection plasma de suspension sous atmosphère 13
I.3.3 Caractéristiques des revêtements par projection plasma de suspension sous atmosphère 17
I.3.4 Projection plasma de suspension sous très basse pression 19
I.4 Projection plasma réactive sous très basse pression 20
I.4.1 Principe de la projection plasma réactive sous très basse pression 20
I.4.2 Préparation de carbure de titane 21
I.4.3 Réalisation de revêtement de carbure titane 23
I.5 Objectif de cette thèse 24
Références Bibliographiques 26
CHAPITRE II Matériaux et dispositifs expérimentaux 33
II.1 Les matériaux utilisés et les torches 33
II.1.1 Les matériaux 33
II.1.2 Les torches 35
II.2 Dispositifs expérimentaux 38
II.3 Moyens de caractérisation 39
II.3.1 Spectroscopie à émission optique 39
II.3.2 Les microstructures 40
II.3.3 Diffraction des rayons X 40
II.3.4 Dureté des revêtements 41
II.3.5 Frottement des revêtements 44
II.3.6 Mesure de la taille des poudres 45

Références 46
CHAPITRE III Elaboration et caractérisation de revêtements préparés par projection plasma de suspension sous très basse pression 49
III.1 Introduction 49
III.2 Fabrication de revêtements par projection plasma de suspension sous très basse pression 50
III.2.1 Préparation de la suspension 51
III.2.2 L'injection axiale de la suspension 52
III.2.3 Le comportement de suspension dans le jet de plasma sous très basse pression 52
III.2.4 Préparation des revêtements par projection plasma de suspension sous très basse pression 59
III.3 Propriétés des revêtements obtenus par projection plasma de suspension sous très basse pression 67
III.4 Bilan 70
Références 72
CHAPITRE IV Elaboration et caractérisation de revêtements YSZ préparés par projection plasma sous très basse pression 77
IV.1 Introduction 77
IV.2 Fabrication de revêtements par projection plasma sous très basse pression sans et avec la buse rallongée 78
IV.2.1 L'effet des poudres injectées sur la température électronique sans la buse rallongée 78
IV.2.2 L'effet de distance détectée sur la température électronique sans la buse rallongée 80
IV.2.3 Préparation de revêtements sous très basse pression par la torche F4-VB sans la buse rallongée 82
IV.2.4 Préparation de revêtements sous très basse pression par la torche F4-VB avec la buse rallongée 94
IV.3 Propriétés des revêtements obtenus par projection plasma sous très basse pression 96
IV.4 Bilan 97
Références 98
CHAPITRE V Elaboration et caractérisation de revêtements préparés par projection plasma réactive sous très basse pression 101
V.1 Introduction 101
V.2 Fabrication des revêtements par projection plasma réactive sous très basse pression 103
V.2.1 Revêtements Ti et TiC/Ti préparés par la torche F4-VB sans la buse rallongée 103
V.2.2 Les revêtements TiC/Ti préparés par la torche F4-VB avec la buse rallongée 106
V.3 Comportement de frottement des revêtements obtenus par projection plasma réactive

sous très basse pression avec la buse rallongée 117
V.4 Autre revêtement de carbure préparé par projection plasma réactive sous très basse pression avec la buse rallongée 119
V.5 Bilan 124
Références 126
Conclusions générales et perspectives 131
Résumé 133

Liste des Figures

Fig. I- 1 Schéma du procédé de projection plasma d'arc soufflé. 4
Fig. I- 2 Morphologie de particules écrasées de YSZ sur des substrats polis préchauffés à différentes températures. 5
Fig. I- 3 Morphologie de particules YSZ sphériques et d'une particule fondue partiellement impactant le substrat poli par projection à la flamme. 6
Fig. I- 4 Microstructures en coupe transversale d'un dépôt Al_2O_3 traité par plaquage de cuivre. 7
Fig. I- 5 Morphologies de fracture du dépôt YSZ déposé par APS à différentes températures : (a) dépôt YSZ à microstructure lamellaire déposé à température ambiante ; (b) dépôt YSZ à microstructure colonnaire à travers l'interface de lamelle déposé sur le substrat préchauffé jusqu'à 1083 K. 8
Fig. I- 6 Image du jet de plasma sous différentes pressions : (a) 950 mbar, (b) 50 mbar et (c) 1 mbar. ... 11
Fig. I- 7 Revêtements à différentes microstructures obtenus par projection plasma sous très basse pression : (a) revêtement dense à microstructure lamellée de nickel [25], et (b) revêtement à microstructure colonnaire de YSZ sur la couche liaison MCrAlY [20]. 11
Fig. I- 8 Modèle de la torche O3CP de haute puissance. 12
Fig. I- 9 Schéma du procédé de projection plasma de suspension sous atmosphère. 13
Fig. I- 10 Schéma du traitement de gouttelettes en suspension dans le jet de plasma pour la poudre nanométrique contenant l'agglomération, conduisant à une distribution de taille entre 1 et 0,3 µm. 13
Fig. I- 11 Schéma des différents traitements thermiques des gouttelettes. 16
Fig. I- 12 Caractéristiques morphologiques spéciales en coupe transversale de revêtement SPS. 18
Fig. I- 13 Caractéristiques morphologiques en coupe transversale d'un revêtement YSZ. 18
Fig. I- 14 Vue de rupture et vue de dessus du revêtement Al_2O_3 (en haut), vues de dessus du revêtement ZrO_2 (en bas) [39]. 19
Fig. I- 15 Schéma de projection plasma réactive sous très basse pression [24]. 20
Fig. I- 16 Structure cristalline de type NaCl : présentée par le TiC, la boule verte est un atome de titane et la boule noire est un atome de carbone. 21
Fig. I- 17 Morphologie des nano-poudres TiC. 22
Fig. I- 18 Influence de différents hydrocarbures sur la vitesse de croissance de TiC. 24

Fig. II- 1 Morphologie de la nano-poudre YSZ en MEB. ····· 33
Fig. II- 2 Morphologie de poudre YSZ en MEB. ····· 34
Fig. II- 3 La morphologie de la poudre Ti en MEB et la distribution granulométrique. ····· 35
Fig. II- 4 L'anode de la torche tri-cathode. ····· 36
Fig. II- 5 Le modèle de la torche tri-cathode avec le mode d'injection axiale. ····· 36
Fig. II- 6 Prototype de buse rallongée conçue dans le laboratoire du LERMPS. ····· 37
Fig. II- 7 Schéma de la buse rallongée et photo de la torche assemblée. ····· 38
Fig. II- 8 Configuration expérimentale du système VLPPS. ····· 39
Fig. II- 9 Principe de la mesure de la dureté Vickers. ····· 42
Fig. II- 10 Schéma de réalisation des mesures de dureté Vickers. ····· 42
Fig. II- 11 Principe de nano-indentation. ····· 43
Fig. II- 12 Schéma de l'essai du test de frottement. ····· 45

Fig. III- 1 Test de sédimentation. ····· 52
Fig. III- 2 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma avec poudre injectée (a) à une gamme de longueurs d'onde de 400 à 1000 nm ; (b) son image à fort grossissement à longueurs d'onde de 500 à 600 nm. ····· 56

Fig. III- 3 Diffractogrammes DRX des revêtements déposés à différentes distances de projection et de la poudre originale : (a), diffractogramme DRX obtenu à une vitesse de balayage de 6° par minute à une gamme de 30° à 80° ; et (b), diffractogramme DRX obtenu à une vitesse de balayage de 0,02° par minute à une gamme de 31° à 42°. ····· 61

Fig. III- 4 Morphologies de surface des revêtements YSZ déposés à différentes distances de projection, de 150 mm à 250 mm, sous très basse pression. ····· 64

Fig. III- 5 Morphologies en coupe transversale des revêtements YSZ déposés à différentes distances de projection, de 150 mm à 250 mm. (a')-(e') sont les morphologies en coupe transversale à fort grossissement de (a)-(e), respectivement. ····· 66

Fig. III- 6 Morphologies MEB présentant la microstructure composite des revêtements déposés à différentes distances de projection, de 150 mm à 250 mm, et résultats EDS des atomes Y et Zr dans les différentes régions. ····· 67

Fig. III- 7 Courbe de déplacement de la charge sur la surface de polissage du revêtement préparé à la distance de projection de 150 mm. ····· 69

Fig. III- 8 Module d'élasticité et dureté des revêtements préparés à différentes distances de projection, de 150 à 250 mm, par SPS sous très basse pression. ····· 70

Fig. IV- 1 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma par la torche sans la buse rallongée à la distance détectée de 200 mm (a) sans poudres injectées ; (b) avec poudres injectées. ····· 79

Fig. IV- 2 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma par la torche sans la buse rallongée avec poudres injectées à différentes distances détectées : (a) 250 mm, (b) 300 mm et (c) 350 mm, (a') image à fort grossissement de (a) à longueur d'onde de 500 à 600 nm, et (b') image à fort grossissement de (b) à longueur d'onde de 500 à 600 nm. ····· 82

Fig. IV- 3 Diffractogramme DRX des revêtements YSZ déposés à différentes distances de projection sur les tubes céramiques et des poudres originales. ····· 84

Fig. IV- 4 Morphologies de surface des revêtements YSZ élaborés derrière les tubes à différentes distances : (a) 200 mm ; (b) 250 mm et (c) 350 mm. ····· 85

Fig. IV- 5 Morphologies en coupe transversale des revêtements YSZ élaborés derrière les pièces à différentes distances : (a) 200 mm ; (b) 250 mm et (c) 350 mm. ····· 86

Fig. IV-6 Morphologies de surface des revêtements YSZ élaborés en face des pièces à différentes distances : (a) 200 mm, (b) 250 mm, (c) 350 mm et (d) 450 mm. ····· 87

Fig. IV- 7 Morphologies en coupe transversale des revêtements YSZ élaborés en face des pièces à différentes distances : (a) 200 mm, (b) 250 mm, (c) 350 mm et (d) 450 mm ; (a'), (b'), (c') et (d') correspondent à un plus fort grossissement des figures (a), (b), (c) et (d), respectivement. ····· 90

Fig. IV- 8 Morphologies de rupture des revêtements YSZ élaborés en face des pièces à différentes distances : (a) 200 mm, (b) 250 mm, (c) 350 mm et (d) 450 mm ; (a'), (b'), (c') et (d') correspondent à plus un fort grossissement des figures (a), (b), (c) et (d), respectivement. ····· 92

Fig. IV- 9 Microstructures au microscope optique en coupe transversale des revêtements YSZ élaborés en face des pièces à différentes distances : (a) 200, (b) 250, (c) 350 et (d) 450 mm. ····· 92

Fig. IV- 10 Modifications de l'épaisseur du revêtement sur le tube céramique déposé en face des pièces à la distance de projection de 250 mm. ····· 94

Fig. IV- 11 Morphologies en coupe transversale de revêtements YSZ élaborés en face des pièces par la torche F4-VB en utilisant la buse rallongée à différentes distances : (a) 350 mm, (b) 400 mm et (c) 450 mm ; (a'), (b') et (c') correspondent à un plus fort grossissement des figures (a), (b) et (c), respectivement. ····· 96

Fig. IV- 12 Microdureté Vickers des revêtements déposés en face des pièces par la torche F4-VB à différentes distances. ····· 97

Fig. V- 1 Composition équilibrée en fonction de la température pour le rapport molaire de CH_4 à Ti de 1:1 [8]. ····· *102*

Fig. V- 2 Morphologies en coupe transversale de revêtements observées en microscopie optique, obtenus par la torche F4-VB ; (a) sans le gaz méthane, (b) avec le gaz méthane ; (a') et (b') sont à un plus fort grossissement de (a) et (b), respectivement. ····· *105*

Fig. V- 3 Diffractogramme DRX de revêtements déposés à la distance de projection de 550 mm, préparés sans et avec le gaz méthane, et de la poudre de Ti. ····· *106*

Fig. V- 4 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma par la torche F4-VB avec la buse rallongée. Les poudres de titane ont été transportées par le gaz porteur méthane vers le centre du jet de plasma. (a) sans les poudres et sans le gaz méthane ; (b) avec les poudres de titane et le gaz méthane ; (b') pics marqués correspondant à la figure (b). ····· *109*

Fig. V- 5 Diffractogramme DRX des revêtements déposés à différentes distances de projection et de la poudre originale. ····· *110*

Fig. V- 6 Morphologies de surface des revêtements obtenus à différentes distances de projection avec la buse rallongée sans le gaz supplémentaire : (a) 500 mm, (b) 550 mm, (c) 600 mm, (d) 650 mm et (e) 700 mm ; (e') est à un plus fort grossissement de (e). ····· *111*

Fig. V- 7 Morphologies en coupe transversale de revêtements obtenus à différentes distances de projection sans le gaz supplémentaire : (a) 400 mm, (b) 500 mm, (c) 600 mm et (d) 700 mm ; (a'), (b'), (c') et (d') sont à un plus fort grossissement de (a), (b), (c) et (d), respectivement. ····· *114*

Fig. V- 8 Morphologies en coupe transversale de revêtement obtenu à la distance de projection 400 mm et EDS sur la totalité de l'image. ····· *114*

Fig. V- 9 Microdureté Vickers de revêtements sur les coupes transversales de polissage. ····· *115*

Fig. V- 10 Morphologies en coupe transversale de revêtements obtenus à différents débits de gaz supplémentaire de méthane : (a) 4 litres normalisés par minute, (b) 8 litres normalisés par minute ; (a') et (b') sont à un plus fort grossissement de (a) et (b), respectivement. ····· *116*

Fig. V- 11 Diffractogramme DRX des revêtements TiC/Ti déposés à la distance de projection de 550 mm et de poudre Ti (revêtement TiC/Ti déposé à différents débits de gaz supplémentaire, 4 et 8 litres normalisés par minute). ····· *116*

Fig. V- 12 Evolution du coefficient de frottement en fonction du tour de glissement sous une charge de 2 N et une vitesse ligne de 5 cm/s. ····· *117*

Fig. V- 13 Morphologie des traces d'usure du revêtement déposé à la distance de 650 mm; le grossissement (a) x 100, (b) x 1500 et (c) x 6500. ····· *119*

Fig. V- 14 Morphologie de la poudre de chrome. ····· *120*

Fig. V- 15 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma sous très basse pression avec la poudre de chrome transportée par le gaz méthane. ····· *121*

Fig. V- 16 Morphologies de surface de revêtements composites de carbure de chrome et de chrome déposés à différentes distances de projection sous très basse pression avec la buse rallongée : (a) 400 mm, (b) 470 mm, (c) 540 mm et (d) 600 mm. ····· *122*

Fig. V- 17 Morphologies en coupe transversale de revêtements composites de carbure de chrome et de chrome déposés à différentes distances de projection sous très basse pression avec la buse rallongée : (a) 400 mm, (b) 470 mm, (c) 540 mm et (d) 600 mm ;(a'), (b'), (c') et (d') sont à un plus fort grossissement de (a), (b), (c) et (d), respectivement. ····· *123*

Fig. V- 18 Diffractogramme DRX des revêtements composites de carbure de chrome et de chrome préparés par la torche F4-VB avec la buse rallongée et le gaz méthane, et de la poudre de chrome. ····· *124*

Liste des Tableaux

Tableau I- 1 Propriétés de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium. *15*

Tableau II- 1 Composition chimique d'YSZ de Sulzer-Metco 6700. ..... *34*
Tableau II- 2 Caractéristiques de poudre d'YSZ de Sulzer-Metco 6700. ..... *34*
Tableau II- 3 Composition chimique de poudre Ti. *35*

Tableau III- 1 Caractéristiques des raies de série H-Balmer. *53*
Tableau III- 2 Paramètres de projection plasma de suspension sous très basse pression pour la mesure d'OES. *54*
Tableau III- 3 Comparaison de comportement de suspension dans le jet de plasma sous atmosphère et sous très basse pression. *58*
Tableau III- 4 Paramètres de projection plasma de suspension sous très basse pression. *60*
Tableau III- 5 Paramètres de réseau (a et c), la distance inter-réticulaire (d) correspondant au plan (101), et la taille de cristallite (D) de matière première et les revêtements correspondant au plan (101). *62*

Tableau IV- 1 Paramètres d'OES de projection plasma sous très basse pression. *78*
Tableau IV- 2 Paramètres de projection plasma sous très basse pression par la torche F4-VB sans la buse rallongée. *83*
Tableau IV- 3 Taille de cristallite de poudre originale et les revêtements déposés sur la surface des tubes céramiques. *84*

Tableau V- 1 Paramètres de projection plasma réactive sous très basse pression par la torche F4-VB sans la buse rallongée. *104*
Tableau V- 2 Paramètres de projection plasma réactive sous très basse pression par la torche F4-VB avec la buse rallongée. *107*
Tableau V- 3 Paramètres d'OES de projection plasma réactive sous très basse pression. *108*
Tableau V- 4 Paramètres de projection plasma réactive sous très basse pression par la torche F4-VB avec la buse rallongée pour l'OES et les dépôts composites de Cr_xC_y */Cr.* *120*

Introduction

La technologie de projection plasma sous atmosphère est une solution bien établie et polyvalente pour différentes applications industrielles dans les domaines de l'aéronautique, de l'énergie, du biomédical, de l'automobile, de l'industrie nucléaire etc. Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses recherches sur cette technologie tendent à élargir le procédé conventionnel dans le but de réduire la pression de travail jusqu'à environ 1 mbar, afin de réaliser avec un haut rendement des dépôts formés par la condensation de vapeurs. Ce nouveau procédé, nommé « projection plasma à très basse pression » pourra combler l'écart entre la projection plasma conventionnelle et les procédés de dépôt physique ou chimique en phase vapeur (PVD ou CVD), dans un domaine de pression où la vitesse de croissance de dépôt est plus élevée et le coût de revient moins élevé par rapport aux PVD ou CVD. Du fait d'une faible pression de fonctionnement, il est possible d'évaporer les matériaux injectés dans le jet de plasma, puis de réaliser le revêtement par la condensation de vapeurs. Ces revêtements résultant de la condensation de vapeurs ont des structures colonnaires et pourraient être utilisés dans le domaine des turbines à gaz comme revêtements de barrière thermique (TBC). En outre, la vitesse des particules dans le jet de plasma sous très basse pression est plus élevée, ce qui permet de réaliser des revêtements plus denses et peut se révéler très utile dans certaines applications.

Habituellement, une torche plasma très puissante (par exemple 180 kW pour la torche O3CP de Sulzer Metco) est souvent utilisée pour bien fondre et évaporer les poudres injectées dans le jet de plasma sous très basse pression. Mais, ce type de torche consomme beaucoup d'énergie, l'énergie réellement utilisée pour évaporer les poudres étant très faible par rapport à la puissance de cette torche. Dans cette thèse, des torches moins puissantes sont utilisées pour réaliser des revêtements de microstructures différentes. L'objectif du travail de thèse a donc consisté à étudier l'effet de plusieurs paramètres de projection plasma sous très basse pression sur les microstructures des dépôts.

Plusieurs points importants seront abordés dans ce mémoire.

Premièrement, afin de favoriser l'évaporation des matériaux, la projection plasma de suspension sous très basse pression est effectuée en utilisant une nano-poudre de zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ). Pour améliorer l'échange d'enthalpie entre le jet de plasma et la poudre après l'évaporation du solvant, un pistolet tri-cathode prototype a été utilisé et l'injection axiale a été mise en place. Différents paramètres ont été essayés et des

revêtements nano-poreux ont été réalisés.

Ensuite, la torche F4-VB a été utilisée sous très basse pression pour réaliser les dépôts YSZ. Le débit de poudres joue normalement un effet important sur les microstructures des revêtements et un faible débit de poudres est choisi pour assurer une meilleure fusion. Les substrats sous forme de tube sont choisis pour observer l'effet d'angle de projection et pour éviter l'effet perturbateur de particules fondues sur la condensation de vapeur. Les différents paramètres de projection sont évalués. En plus, afin de concentrer le jet de plasma sous très basse pression et d'améliorer l'échange d'enthalpie entre le jet de plasma et la poudre injectée, une buse rallongée montée sur la torche F4-VB est utilisée pour réaliser les dépôts YSZ.

Enfin, la technique de projection plasma réactive au méthane sous très basse pression a été essayée en utilisant des poudres à base de titane et de chrome pour synthétiser les carbures correspondants. Les matériaux métalliques seront fondus et évaporés par la haute enthalpie du jet de plasma sous très basse pression et réagiront avec les atomes de carbone du méthane pour former respectivement des revêtements de carbure de titane et de carbure de chrome. On a utilisé la buse rallongée pour comprimer le jet de plasma, et améliorer la réaction chimique entre la poudre injectée et le gaz méthane. L'effet de cette buse rallongée sur les microstructures de revêtement composite a été évalué.

Dans tous les essais, la spectroscopie d'émission optique a été utilisée pour caractériser le jet de plasma sous faible pression.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont portés sur certaines études originales et ont aussi permis de mettre en lumière quelques points importants qui seront évoqués à la fin du mémoire. Enfin, on dégagera des perspectives pour des travaux futurs à engager pour la poursuite de l'exploration de ce domaine.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I Etude bibliographique

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter globalement les études bibliographiques. Il est divisé en trois parties : le panorama de la projection sous l'air ambiant à pression atmosphérique (APS) ; le développement de la projection thermique sous très basse pression (suspension plasma spraying at very low pressure, plasma spraying-vapor deposition et projection plasma réactive) ; l'objectif du travail et sa signification.

I.1 Projection sous l'air ambiant à pression atmosphérique

I.1.1 Introduction

Au début du 20^{e} siècle, le Docteur Max Ulrich Schoop (Zurich, Suisse) a minutieusement étudié l'impact de balles en plomb sur un mur avec lesquelles des enfants jouaient dans le jardin, ce qui lui a donné l'idée de réaliser une invention utilisant la technique de revêtement par projection de métal fondu [1]. Les exigences des entreprises ont conduit au développement de la technologie, et le développement de la technologie a favorisé le développement des entreprises. La projection thermique appartient à la grande famille qui consiste en la projection à la flamme, la projection à la flamme supersonique, la projection par plasma d'arc soufflé, la projection par plasma d'induction haute fréquence, la projection par canon à détonation, ainsi que la projection à froid, « warm spray », etc. De plus, le développement de la technique des nanomatériaux contribue à élargir la gamme d'application de ce procédé : la projection de suspension ou la projection de particules fabriquées par agglomération de nanoparticules. Compte tenu de la haute énergie du jet de plasma, la réaction chimique de ce procédé a été essayée par de nombreux chercheurs pour déposer des revêtements composites sous différentes conditions.

I.1.2 Principe de l'APS

La figure I-1 montre le schéma du procédé de projection plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique. Les torches à plasma d'arc soufflé à courant continu sont principalement utilisées en projection plasma. Elles sont pourvues d'une cathode en forme de pointe de tungstène entourée d'une anode en cuivre ou en tungstène, refroidie par l'eau. Un arc électrique à haute fréquence est initié entre l'anode et la cathode en tungstène. Le gaz s'écoulant axialement entre les électrodes (H_2, N_2, He, Ar ou mélange) est ionisé partiellement, produisant un jet de plasma de plusieurs centimètres de long. Le gaz ionisé partiellement comprend des molécules, des atomes, des ions positifs, des électrons et des

photons. La température peut atteindre 16000 K dans le centre du plasma selon le type de gaz plasma utilisé (hydrogène, azote, hélium et argon) et l'état ionisé. Quand les poudres sont injectées dans le jet de plasma en sortie de torche, le plasma, gaz vecteur, peut les chauffer jusqu'à un point de fusion et simultanément accélérer en direction de la surface des substrats.

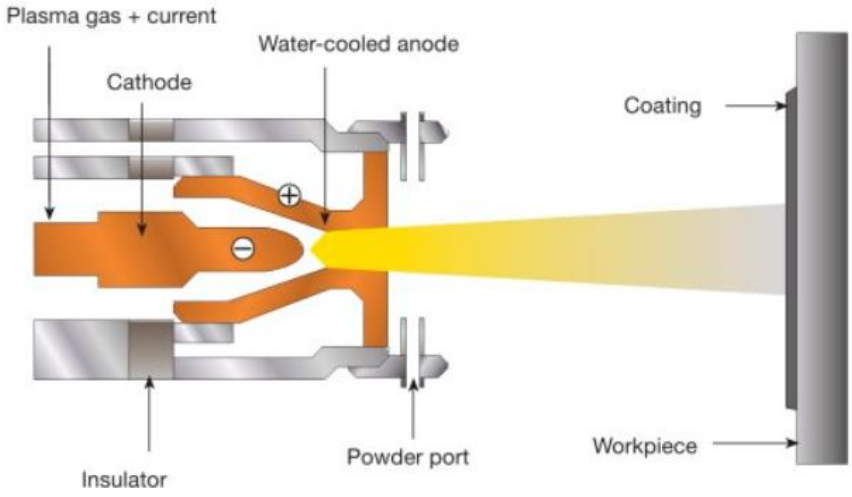


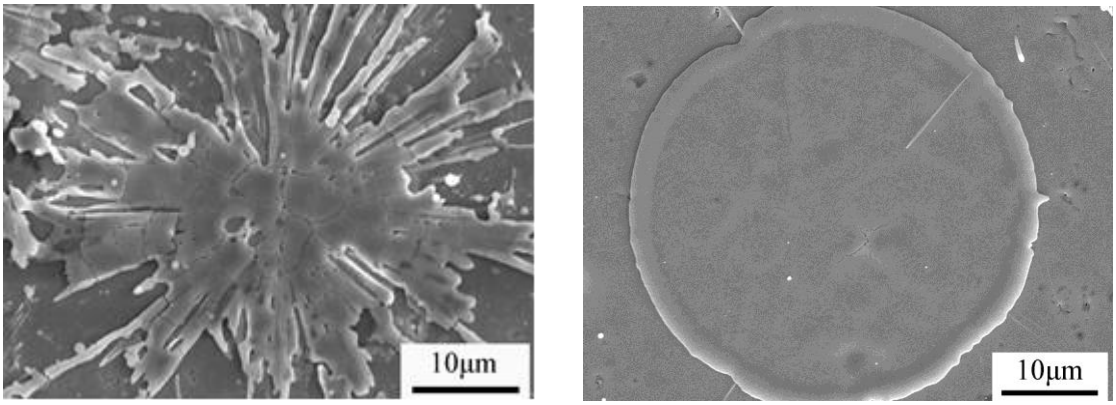
Fig. I- 1 Schéma du procédé de projection plasma d'arc soufflé.

L'utilisation de l'énergie électrique comme source de chaleur pour créer un jet de plasma peut offrir une plume de plasma de très haute température capable de fondre tous les matériaux possédant un point de fusion bien défini. Les gouttelettes venant de la poudre chauffée par le jet de plasma s'aplatissent lorsqu'elles arrivent sur le substrat ; ensuite, les gouttelettes aplaties se solidifient et forment un dépôt. Les vitesses de refroidissement sont très élevées (les gouttelettes céramiques, 10^4~10^6 ℃·s^{-1}, et les gouttelettes métaux même davantage : 10^6~10^8 ℃·s^{-1}) lors de l'impact, de l'aplatissement et de la solidification sur le substrat [2]. Les durées, très courtes, d'aplatissement sont au niveau de 0,5~1 μs, et celles du refroidissement complet varient entre 10 et 20 μs [3]. Le délai entre deux gouttelettes impactant le substrat est de 0,1 s [4], c'est-à-dire qu'une première gouttelette a le temps de s'aplatir et de se refroidir avant que la suivante impacte le substrat. Ainsi, le comportement de chaque poudre fondue dans le temps et l'espace est indépendant l'un de l'autre. Les dépôts sont formés par l'empilement successif de lamelles individuelles formées.

I.1.3 Particule seule préalablement fondue impactant le substrat

La figure I-2 [5] montre la morphologie de surface de la gouttelette YSZ (zircone

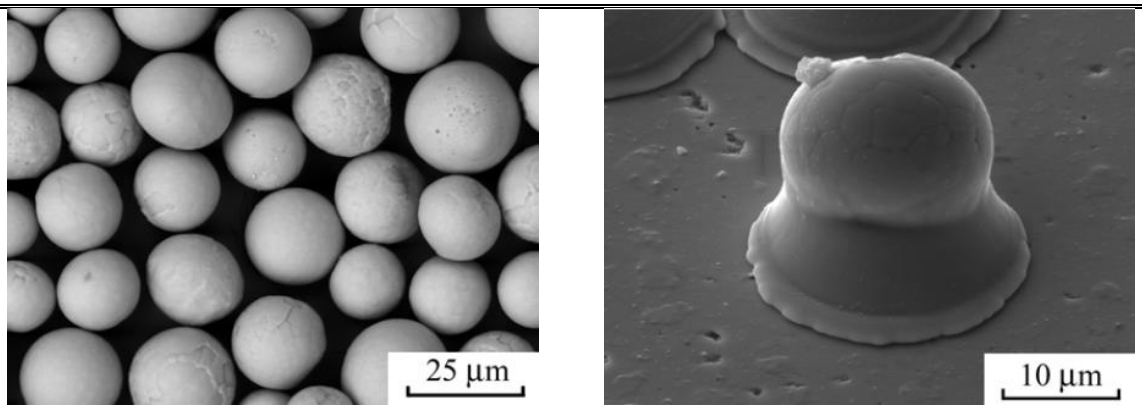
partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium) impactant des substrats polis préchauffés à différentes températures. La gouttelette éclabousse quand elle impacte le substrat poli préchauffé à la température de 348 K ; au contraire, la particule s'aplatit parfaitement avec une forme de disque sur le substrat poli préchauffé à la plus haute température : 1173 K. Des résultats similaires sont obtenus par les autres chercheurs sur le substrat préchauffé à différentes températures [6-10]. La gouttelette forme des éclaboussures sur le substrat à température ambiante lors de l'impact à cause de l'évaporation rapide de substances organiques et de l'humidité absorbées par le substrat [11-12]. Le comportement de l'impact de gouttelette sur le substrat préchauffé à haute température est complètement différent, à cause de l'absence de substances organiques et d'humidité sur le substrat. Ainsi, c'est pour cette raison que le préchauffage à haute température est souvent une solution pour obtenir des revêtements de bonne qualité.



(a) Le substrat préchauffé à 348 K (b) Le substrat préchauffé à 1173 K

Fig. I- 2 Morphologie de particules écrasées de YSZ sur des substrats polis préchauffés à différentes températures.

En outre, des particules partiellement fondues sont utilisées pour fabriquer des revêtements à microstructure spéciale. La figure I-3(b) [13] montre la morphologie de la particule YSZ partiellement fondue impactant le substrat poli par projection à la flamme (*flame spraying : FS*) avec un débit d'acétylène de 300 L/h à la distance de projection de 20 mm. Lorsque la particule YSZ partiellement fondue impacte le substrat, la partie liquide s'aplatit sur la surface du substrat, la partie supérieure garde l'ancien état, et enfin elle se solidifie sous forme de gourde. Cette forme est très utile pour accroître l'interface triphasée sur la cathode d'une pile à combustible à oxydes solides (*solid oxide fuel cells : SOFCs*). L'augmentation de l'interface triphasée peut conduire à une augmentation de rendement de la pile SOFCs, du fait que l'augmentation de surface de contact.



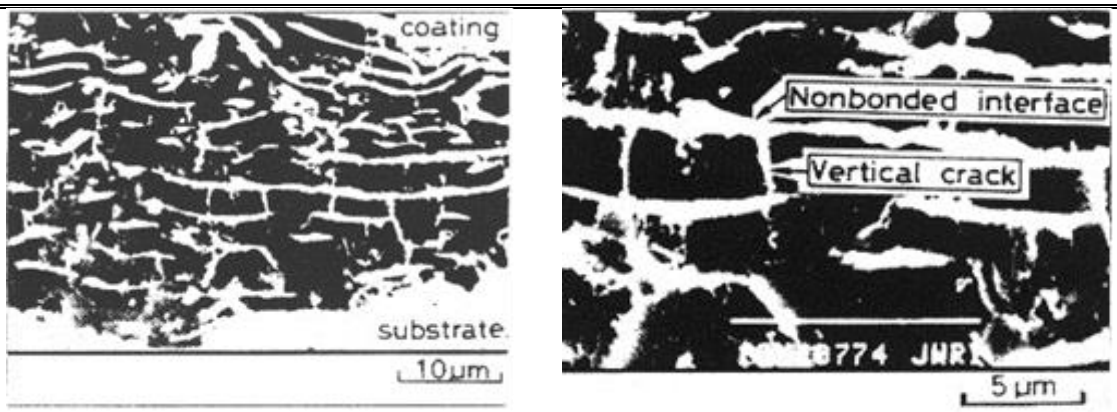
(a) La poudre YSZ (de 10 µm à 20 µm) (b) Morphologie de la particule seule

Fig. I- 3 Morphologie de particules YSZ sphériques et d'une particule fondue partiellement impactant le substrat poli par projection à la flamme.

Les particules sont échauffées et accélérées, puis impactent le substrat, enfin elles forment le revêtement. L'état de fusion des particules joue un rôle critique sur la formation du revêtement. Les particules bien fondues conduisent à une forme circulaire, tandis que les particules partiellement fondues produisent une forme de gourde. Il est donc nécessaire de contrôler les paramètres de projection afin de pouvoir fabriquer des revêtements à différentes microstructures, en fonction de l'application industrielle.

I.1.4 Microstructure et caractéristique des revêtements céramiques de l'APS

La construction de revêtements par APS est faite par l'empilement successif de lamelles individuelles sous l'air ambiant. Il y a beaucoup de défauts dans le revêtement à cause du refroidissement rapide et de la contraction lors de la solidification, de l'aplatissement incomplet et de l'air emprisonné dans le dépôt. La figure I-4 montre la microstructure de coupe transversale d'un dépôt traité par la technologie du cuivrage chimique. La partie blanche est le cuivre imprégné dans les régions de défauts des revêtements [14-15]. On voit très clairement les pores, l'interface sans connexions et les fissures verticales. La microstructure du dépôt Al_2O_3 déposé par APS est similaire à celle d'une brique par l'empilement successif de lamelles individuelles. Il y a beaucoup de régions non connectées dans le revêtement. Or, les défauts et les régions non connectées risquent fortement de diminuer les propriétés des revêtements.



(a) Structure lamellaire de dépôt (b) Interfaces non adhésives et fissures verticales

Fig. I- 4 Microstructures en coupe transversale d'un dépôt Al_2O_3 traité par plaquage de cuivre.

Il y a trois types de défauts dans le revêtement déposé par APS selon la forme, la taille et la distribution. De grands pores se forment à cause de l'infiltration et de l'aplatissement incomplet. Une interface de lamelles adjacentes non connectées se forme à cause de l'air emprisonné et du temps de contact court. Des fissures verticales se forment à cause du refroidissement rapide et de la contraction de solidification. Les gouttelettes à haute température impactent le substrat froid, puis se refroidissent et se solidifient rapidement et cela conduit à une contraction ; toutefois, les régions connectées aux lamelles au-dessous limitent l'événement de la contraction, et des fissures verticales se forment alors pour diminuer les contraintes produites par la contraction. Ces trois types de défauts dans les revêtements sont parfois très utiles pour diminuer la conductivité thermique dans des applications de revêtements de barrière thermique, comme des TBCs sur les aubes de turbines à gaz, mais l'adhésion du revêtement sera limitée par rapport à la résistance du matériau massif de même nature.

La figure I-5 [5,16] montre le dépôt YSZ avec différentes microstructures déposé sur des substrats à différente température. La microstructure varie de lamellaire à colonnaire lorsque la température augmente. Les flèches A et B montrent respectivement la région connectée et la région non connectée sur la figure I-5(a). Les grains croissent à travers l'interface de lamelle adjacente sur le substrat préchauffé à 1083 K. Cette structure est très favorable pour améliorer la conductivité ionique du revêtement YSZ, qui joue un rôle important sur l'efficacité de l'électrolyte de SOFCs.

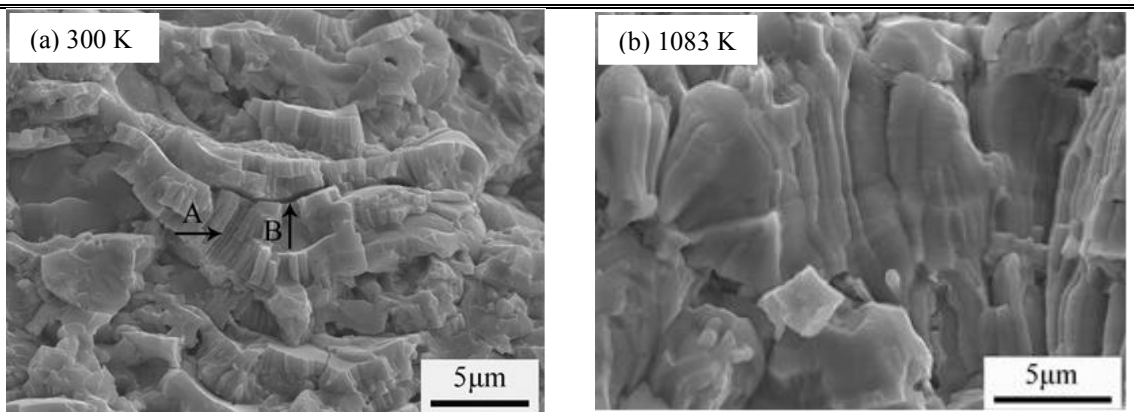


Fig. I- 5 Morphologies de fracture du dépôt YSZ déposé par APS à différentes températures : (a) dépôt YSZ à microstructure lamellaire déposé à température ambiante ; (b) dépôt YSZ à microstructure colonnaire à travers l'interface de lamelle déposé sur le substrat préchauffé jusqu'à 1083 K.

La microstructure a beaucoup d'influence sur les propriétés mécaniques (module d'élasticité et contrainte de rupture) et les propriétés physiques (conductivité thermique et électrique) du revêtement. En effet, les défauts dans le revêtement limitent les applications extensives industrielles modernes. En outre, de nouvelles demandes et applications émergent. Ainsi, une étude approfondie du mécanisme de dépôt est très importante pour bien contrôler la microstructure.

I.2 Le développement de la projection thermique sous très basse pression

I.2.1 Introduction

Les exigences de l'industrie et de la société favorisent le développement des techniques conventionnelles et la création de nouvelles techniques. Les revêtements élaborés par la projection conventionnelle ne parviennent pas à répondre aux besoins des applications les plus exigeantes et les plus complexes, par exemple dans le domaine de la biomédecine, de l'aéronautique, des turbines à gaz, de la production d'énergie, de l'industrie nucléaire, etc. Ainsi, il est nécessaire et urgent d'améliorer la performance des produits et de créer de nouvelles techniques adaptées au rythme du développement industriel.

En raison de sa qualité et de sa durée de vie, le procédé PVD a une application industrielle potentielle pour les revêtements de protection d'usure et thermique dans l'industrie aérospatiale [17-20], les revêtements durs dans l'industrie de l'outillage et des outils de coupe, et les films électroniques et optiques dans l'industrie des semi-conducteurs. En

outre, il est très souvent utilisé pour fabriquer des revêtements YSZ à microstructure colonnaire par phase vapeur sous très basse pression, du fait que cette structure colonnaire est connue comme le meilleur dépôt de barrière thermique. Cependant, ce procédé a un faible taux de croissance et le coût de revient est élevé. Peut-on rapidement réaliser des revêtements de même structure et à un coût moins élevé ?

Une nouvelle technique de projection plasma est apparue il y a une quinzaine d'années : la projection plasma sous très basse pression. Ce procédé consiste dans la projection de poudre avec une torche plasma à une pression très faible, quelques mbar, ce qui peut vaporiser les matériaux projetés, puis la vapeur peut se condenser sur le substrat pour former le dépôt, comme dans le cas de la PVD (*physical vapor deposition*). Ce procédé a été nommé par différents chercheurs PS-TF (*plasma spraying-thin film*), PS-PVD (*plasma spraying-physical vapor deposition*) ou encore VLPPS (*very low pressure plasma spraying*) [21-23]. Il semble que ce nouveau procédé puisse établir un pont entre le domaine du revêtement mince par le procédé PVD et celui du revêtement épais par projection plasma. En outre, ce procédé est capable d'élaborer un revêtement qui ne peut pas être réalisé par projection thermique conventionnelle.

I.2.2 Principe du VLPPS

La projection plasma sous très basse pression fonctionne sous une pression de quelques mbar, voire moins, et conduit à des caractéristiques de jet de plasma plutôt non conventionnelles, permettant d'obtenir des revêtements uniques par rapport à la projection thermique conventionnelle ou aux procédés de couches minces. Comme le procédé APS, la poudre dans le jet de plasma est chauffée et accélérée par le même jet de plasma. Ensuite, les gouttelettes peuvent être évaporées par le jet de plasma. Enfin, la phase vapeur atteint la surface du substrat, puis se condense pour former des revêtements sous forme solide. Ainsi, le procédé permet de réaliser des revêtements sur substrat à géométrie complexe.

I.2.3 Caractéristiques du VLPPS

La figure I-6 [20] montre le jet de plasma sous différentes pressions. En raison de la basse pression, le jet de plasma est plus large, de 200 à 400 mm de diamètre, et plus long : 2 m. Par rapport au procédé PVD, la phase vapeur est transportée à une vitesse rapide vers la surface du substrat, puis se condense pour former le revêtement derrière les pièces, même hors de vue de projection. Par rapport au procédé APS, qui permet de réaliser des revêtements à microstructure lamellaire par l'empilement successif de lamelles

individuelles formées suite à l'écrasement et à la solidification de gouttelettes préalablement fondues, le procédé VLPPS permet d'élaborer des revêtements soit par les particules fondues, soit par la phase vapeur, soit par l'action combinée des particules fondues et de la phase vapeur, permettant une microstructure lamellaire, colonnaire ou composite pour différentes applications industrielles.

Pour les particules fondues, les gouttelettes, accélérées par l'énergie cinétique du jet de plasma sous très basse pression à vitesse élevée (de 400 m/s à 800 m/s [24]), impactent la surface du substrat, permettant d'obtenir des revêtements denses présentant une faible porosité. La figure I-7(a) montre les couches denses de nickel fabriquées par projection plasma sous très basse pression chez Sandia. Le revêtement exhibe une microstructure lamellaire similaire à celui projeté par la projection plasma sous air, mais la porosité du revêtement est très faible. Ce procédé particulier est très utile pour l'application potentielle de piles à combustible d'oxyde solide dont l'électrolyte est un conducteur ionique oxygène et imperméable aux gaz, séparant le combustible entre l'hydrogène du côté de l'anode et l'oxygène du côté de la cathode.

Pour les dépôts en phase vapeur, la figure I-7(b) présente les revêtements YSZ à microstructure colonnaire similaire à celle de films PVD. Généralement, les systèmes de barrières thermiques sont des revêtements en plusieurs couches déposées sur les aubes des turbines pour les isoler des gaz à très haute température et augmenter l'efficacité d'un réacteur. La couche externe exposée aux gaz chauds a pour fonction principale l'isolation thermique. Elle est faite en zircone stabilisée par yttrium (YSZ). Cette couche céramique a été choisie grâce à sa très faible conductivité thermique et à son coefficient de dilatation élevé. Elle permet de résister à des différences de température selon l'épaisseur et la microstructure. Avec le procédé VLPPS, on est aussi capable de produire une morphologie colonnaire (colonnes perpendiculaires au substrat) qui conduit à une conductivité thermique moins faible, mais à une meilleure résistance aux contraintes thermomécaniques.

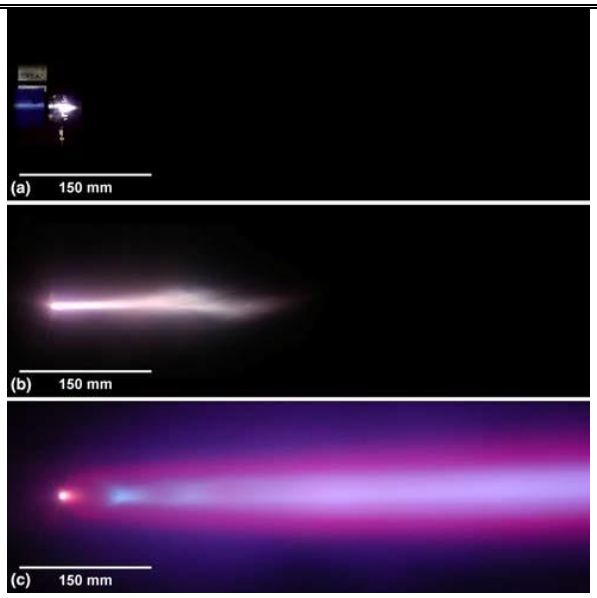


Fig. I- 6 Image du jet de plasma sous différentes pressions : (a) 950 mbar, (b) 50 mbar et (c) 1 mbar.

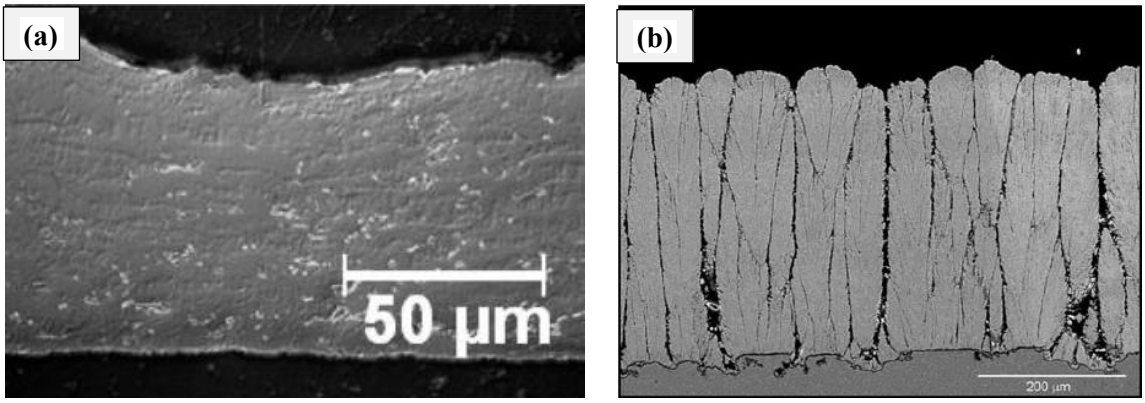


Fig. I- 7 Revêtements à différentes microstructures obtenus par projection plasma sous très basse pression : (a) revêtement dense à microstructure lamellée de nickel [25], et (b) revêtement à microstructure colonnaire de YSZ sur la couche liaison MCrAlY [20].

I.2.4 Développement du VLPPS

Comme mentionné ci-dessus, le jet de plasma est plus large et plus long à cause de la basse pression, avec une densité énergétique moins élevée que celle de l'APS. De ce fait, le comportement entre le matériau projeté et le jet de plasma en VLPPS est différent de celui de l'APS. Les transferts de chaleur à cette faible pression n'ont pas été encore totalement compris. En outre, l'état de transformation de phase et l'effet des paramètres du procédé sur le traitement du matériau d'apport ne sont également pas bien compris sous très basse pression, bien que les émissions visibles du matériau indiquent clairement l'existence de la phase vapeur dans le jet de plasma. De nombreux paramètres du procédé influent probablement sur les microstructures et les propriétés des revêtements.

La pression du travail est réduite jusqu'à 1 mbar. La densité énergétique du jet de plasma devient très faible sous cette basse pression. Alors, la torche haute puissance est utilisée pour rattraper la puissance perdue sous très basse pression. Par exemple, la torche O3CP (Sulzer Metco), avec une puissance atteint jusqu'à 180 kW, a été généralement choisie pour fonctionner sous très basse pression [26-27]. Le modèle de cette torche O3CP de haute puissance est présenté sur la figure I-8, qui consiste en une cathode et fonctionne à un vide limite jusqu'à 1 mbar, avec un débit total de gaz jusqu'à 200 slpm (*standard liters per minute*).

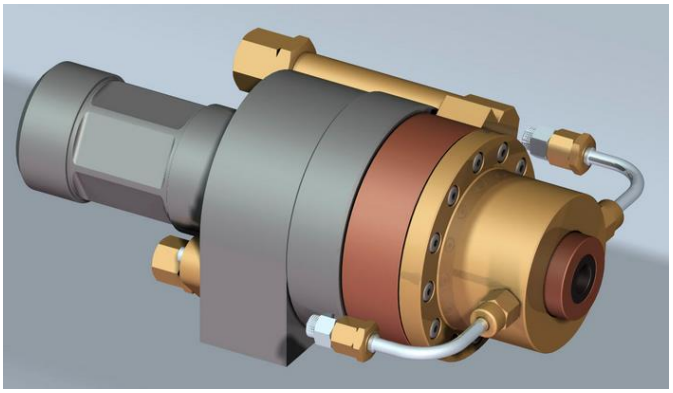


Fig. I- 8 Modèle de la torche O3CP de haute puissance.

De nos jours, la majorité des travaux se sont focalisés sur les revêtements céramiques tels que l'alumine, la magnésie, ou très souvent l'YSZ. Il existe plusieurs techniques pour déposer des revêtements minces en céramique. Sur les aubes des turbines, on utilise les procédés APS ou PVD. Cependant, des défauts apparaissent dans les revêtements fabriqués par le procédé APS. Le taux de croissance de couche est relativement faible et le coût de revient est plus élevé pour le procédé PVD. Par conséquent, il serait intéressant de développer une nouvelle technique de fabrication, pour des revêtements de qualité supérieure et moins chers.

I.3 Projection plasma de suspension sous très basse pression

I.3.1 Principe de projection plasma de suspension sous atmosphère

La projection plasma de suspension (*suspension plasma spraying : SPS*) consiste en l'injection d'une suspension liquide contenant des particules nanométriques ou de quelques micromètres dans le jet de plasma [28]. Le schéma du procédé de projection plasma de suspension sous atmosphère est présenté sur la figure I-9 [29]. La suspension liquide est injectée sous la forme d'un jet continu ou d'un nuage de gouttelettes individuelles après

atomisation. Le comportement de goutte dans le jet de plasma est présenté sur la figure I-10 [30]. Dans le cas de l'injection dans le jet de plasma d'un filet continu de suspension, le liquide est fragmenté directement par les forces de cisaillement du jet de plasma. La phase liquide de la suspension est ensuite vaporisée. La durée des phénomènes de fragmentation est d'un ou deux ordres de grandeur plus courte que celle de la vaporisation de la phase liquide, quelques µs à une dizaine de µs, contre une centaine de µs à quelques ms, respectivement. Les particules sont à leur tour chauffées et simultanément accélérées par le jet de plasma dans un état fondu ou semi-fondu vers un substrat sur lequel elles s'écrasent sous forme de lamelles dans l'atmosphère type [30-31].

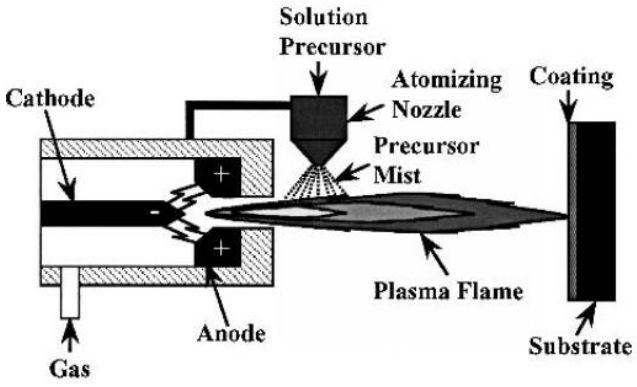


Fig. I- 9 Schéma du procédé de projection plasma de suspension sous atmosphère.

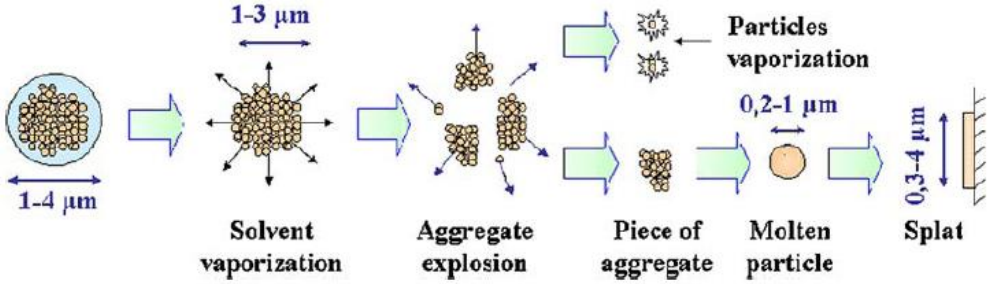


Fig. I- 10 Schéma du traitement de gouttelettes en suspension dans le jet de plasma pour la poudre nanométrique contenant l'agglomération, conduisant à une distribution de taille entre 1 et 0,3 µm.

I.3.2 Préparation des revêtements par projection plasma de suspension sous atmosphère

Tout d'abord, pour préparer la suspension, deux types de liquide sont privilégiés : la solution aqueuse ou organique. La différence se trouve dans leur énergie de vaporisation : par exemple, 841 kJ/kg dans le cas de l'éthanol, contre 2257 kJ/kg pour l'eau. Ainsi, l'eau, par rapport à l'alcool, requiert une plus grande énergie pour être vaporisée, limitant d'autant

l'énergie thermique disponible pour le traitement des particules. Un agent dispersant est habituellement ajouté afin d'éviter l'agglomération des fines particules entre elles. Il développe des forces répulsives entre les particules de nature électrostatique, stérique ou électrostatique.

Pour envoyer la suspension dans le jet de plasma, il existe deux types d'injection : l'injection mécanique ou par atomisation. Dans le cas de l'injection par atomisation, l'atomisation axiale est très souvent utilisée. Elle consiste à injecter un liquide à faible vitesse à l'intérieur d'une buse, où celui-ci est fragmenté par l'expansion d'un gaz (l'argon gazeux est majoritaire dans le jet de plasma) dans le corps de la buse. Dans le cas de l'injection mécanique, deux techniques principales sont possibles : l'envoi du liquide avec une pression de gaz, ou à l'aide d'une pompe péristaltique. Dans le premier cas, la suspension est transportée par la chute de pression entre le réservoir et l'air ambiant.

Aujourd'hui, le plasma est souvent issu de l'ionisation du mélange de deux gaz, l'argon et l'hydrogène, ou l'argon et l'hélium. Les gaz doivent être choisis en fonction de leurs caractéristiques intrinsèques (Tableau I-1) et de l'action recherchée. L'argon assure la stabilité de l'arc au sein de la torche et contrôle le transport de masse, ainsi que la densité de mouvement du plasma. L'hydrogène et l'hélium augmentent la capacité énergétique du plasma et le transfert de chaleur aux particules. Les conductivités thermiques de ces deux gaz sont plus élevées que l'argon à pression atmosphérique. L'hélium possède une viscosité supérieure à l'hydrogène, notamment au-dessus de 10000 K, du fait d'un potentiel d'ionisation supérieur. Avec un mélange Ar-H_2, les fluctuations du jet de plasma entraînent de grandes variations du cône de dispersion des gouttelettes, puis des particules, qui présentent des transferts cinétiques et thermiques très différents selon leurs trajectoires. Avec un mélange Ar-He, l'angle du cône de dispersion est considérablement réduit. La pénétration du jet de suspension dans le plasma est ainsi améliorée et celle-ci n'est pas fragmentée dans la région froide en bordure du jet de plasma. Ainsi, les particules sont bien chauffées et accélérées de façon beaucoup plus homogène. Par conséquent, la stabilisation de l'interaction entre la suspension et le jet de plasma est améliorée en utilisant des gaz plasmagènes créant de faibles oscillations de tension, mélange Ar-He au lieu d'Ar-H_2, conduisant à un traitement thermique plus homogène des particules. En effet, les fluctuations de tension d'arc impliquent que chaque particule possède sa propre histoire thermique, qui dépend de l'instant où elle a pénétré dans le plasma et de sa trajectoire dans celui-ci, en périphérie ou au cœur. Ainsi, les gaz plasmagènes monoatomiques sont préférés.

Tableau I- 1 Propriétés de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium.

300 K	Argon	Hydrogène	Hélium
Chaleur massique ($J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$)	521	14418	5196
Conductivité thermique ($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)	0,018	0,181	0,151
Viscosité ($kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$) $\times 10^{-6}$	22	9	20

La distribution des tailles des particules joue également un rôle important dans leur traitement thermique. Les petites particules sont fortement accélérées. Pour des tailles de particules comprises entre 0,1 et 1 μm, la vitesse maximale est atteinte rapidement, contrairement à celle de 5 μm, à qui il faut plus de temps, du fait d'une plus forte inertie [32]. En outre, les petites particules ont une grande surface spécifique, conduisant à un meilleur traitement thermique dans le jet de plasma. Si la vitesse d'injection de la suspension est augmentée, les particules finales pénètrent davantage dans le cœur du plasma. Les modes d'injection, axiale ou radiale, jouent aussi un rôle important dans le traitement thermique des particules. Habituellement, le mode d'injection axial est meilleur que le mode d'injection radial. Cependant, le mode d'injection dépend de la construction de la torche. Quel que soit le mode d'injection, la suspension doit être injectée le plus près possible de la sortie de la tuyère.

Avec une injection dite mécanique, le jet de suspension est fragmenté par les contraintes de cisaillement du jet de plasma. La phase liquide de la suspension est vaporisée, puis ses particules libérées sont principalement accélérées par les forces d'entraînement visqueuses du plasma. Cette accélération est proportionnelle à la différence entre les vitesses du plasma et des particules dans le même jet de plasma. La viscosité du plasma varie avec l'inverse du nombre de Reynolds et est reliée à la composition du mélange plasmagène, principalement les fractions relatives d'argon et hélium, dès lors que l'hydrogène présente une très faible viscosité, comparée aux deux autres. Les comportements dans le plasma des particules solides contenues dans les gouttes dépendent de leur histoire thermique. Sur un substrat, plusieurs types de particules peuvent ainsi être collectés, comme indiqué dans la figure I-11[33] ci-dessous :

- Dans la périphérie du jet de plasma où la quantité de mouvement est suffisante pour fragmenter le liquide, mais dont la quantité de chaleur est insuffisante par rapport au temps d'injection pour assurer un traitement thermique complet des particules, les particules sphériques à structure coque correspondant à des particules semi-fondues qui voyagent en périphérie du jet de plasma avant impact du substrat (région A) ;

- Dans la plume du jet de plasma, dont les caractéristiques de mouvement et de chaleur sont déjà nettement plus faibles que dans le cœur, les particules qui ont voyagé aux frontières du plasma sans être complètement fondues et qui conservent la forme de la poudre initiale (région B) ;
- Dans le cœur du jet de plasma où les gouttelettes puis les particules subissent les plus grands transferts de chaleur et de mouvement, les particules fondues qui forment après écrasement des lamelles bien étalées (région C) ;
- Les particules sphériques plus grandes que celles initiales correspondant à des particules bien fondues agglomérées en vol ; les grandes particules conservent leur forme sphérique en raison de leur faible inertie avant impact ;
- Les petites particules sphériques correspondant à des particules fondues qui ont voyagé au cœur du plasma, mais qui se sont solidifiées avant impact après éjection du cœur du plasma.

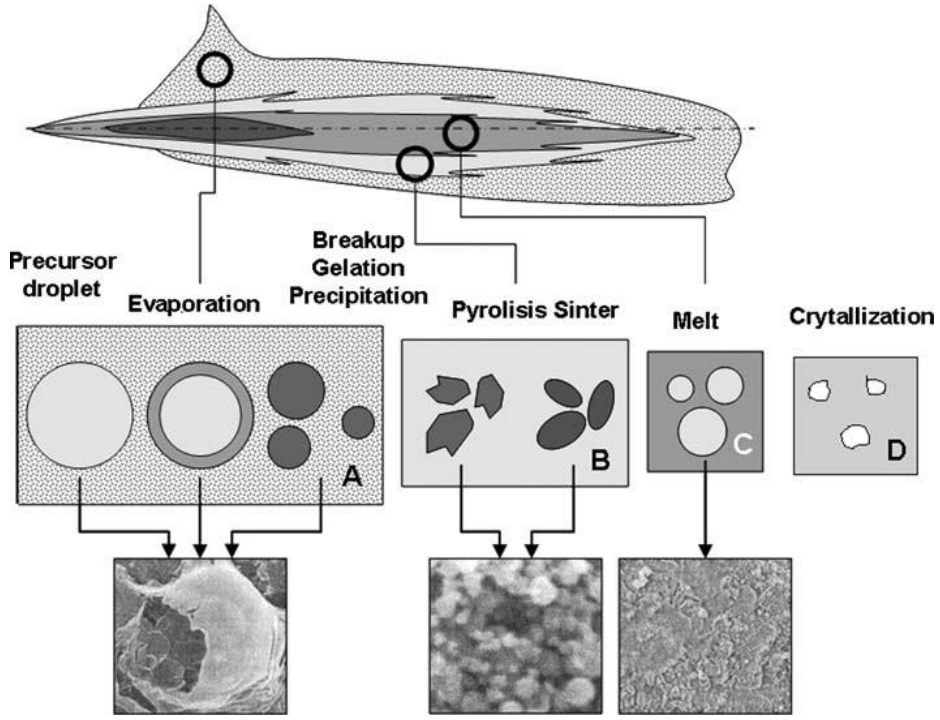


Fig. I- 11 Schéma des différents traitements thermiques des gouttelettes.

Les paramètres cruciaux permettant les traitements thermiques des particules sont le flux d'énergie du plasma, la trajectoire des particules et leur résidence dans le plasma. L'énergie est contrôlée par la température du plasma, le mélange plasmagène et la quantité de particules. Quant au temps de résidence, il est influencé par la vitesse et la viscosité du plasma, ainsi que la distance de projection. L'augmentation de l'intensité du courant permet d'augmenter la puissance du plasma, ce qui entraîne un accroissement de la fraction des

particules fondues. La température des particules est conditionnée par la fraction des particules dans la suspension et leur taille.

I.3.3 Caractéristiques des revêtements par projection plasma de suspension sous atmosphère

Les dépôts lamellaires sont formés à partir de particules sub-micrométriques ou nanométriques. Toutefois, de nombreuses petites particules ne se déforment pas à l'impact, du fait de leur faible quantité de mouvement ou du fait qu'elles se sont solidifiées avant leur impact sur le substrat. La solidification des particules fondues se produit simultanément à leur déformation, et des cristaux colonnaires sont formés au sein de la lamelle [34]. Le taux d'écrasement des lamelles est toutefois inférieur à celui des lamelles issues de l'impact de particules micrométriques. Les dépôts sont formés par juxtaposition de cordons successifs dont la partie centrale (dense et constituée des lamelles) correspond aux particules qui ont été traitées au cœur du jet de plasma et dont les bords (poreux et constitués de particules sphériques) sont formés de particules ayant été mal traitées [35,36]. Ces dernières sont à l'origine de décohésion entre les passes successives.

Une structure spéciale de revêtement SPS est présentée sur la Figure I-12 [37]. Plusieurs types de caractéristiques de microstructure peuvent être conclus : (i) la zone dense, (ii) des particules non fondues, (iii) la porosité, (iv) des fissures verticales traversant l'épaisseur, (v) l'absence de grande frontière d'éclatement de la particule, contrairement à son omniprésence dans le revêtement APS. Pour l'application d'un revêtement de barrière thermique, avec plusieurs couches sur les pièces chaudes des aubes de turbines pour les isoler des gaz à très hautes températures, les pores et les fissures verticales traversant complètement l'épaisseur du revêtement sont très utiles, respectivement pour diminuer la conductivité thermique et pour améliorer la capacité de tolérance.

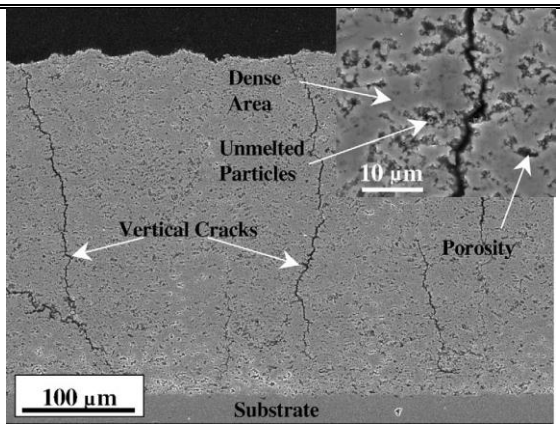


Fig. I- 12 Caractéristiques morphologiques spéciales en coupe transversale de revêtement SPS.

Les revêtements YSZ (figure I-13) montrent presque les mêmes structures que celles mentionnées ci-dessus, avec région dense, des porosités, mais sans les fissures verticales traversant complètement l'épaisseur du substrat [38]. La région dense correspond aux particules bien fondues, et les pores correspondent aux particules ayant mal été traitées par le jet de plasma. Cette structure poreuse sans les fissures verticales est très utile pour l'application de l'électrode des SOFCs. La région dense fournit le parcours pour le transfert d'électron et les pores fournissent le passage pour la diffusion des gaz réactifs.

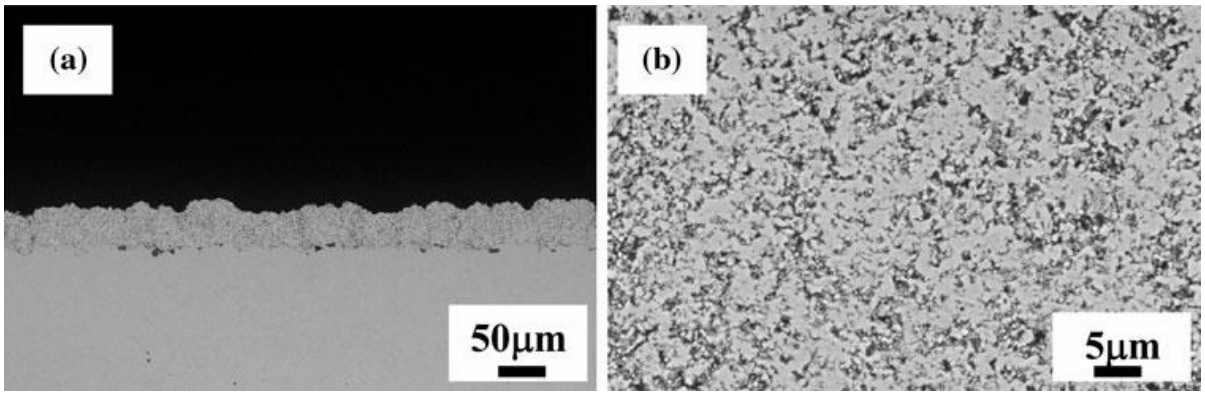


Fig. I- 13 Caractéristiques morphologiques en coupe transversale d'un revêtement YSZ.

Un nouveau type de revêtement présente une structure colonnaire. Ce type de structure pourrait être réalisé par le procédé SPS pour le revêtement alumine et zircone. Par rapport à d'autres revêtements classiques par APS, cette structure montre une caractéristique nettement différente. La figure I-14 présente les morphologies de rupture et vues de dessus avec la nouvelle structure. La température du substrat est inférieure à 920 K lors de la projection. L'observation de la section de rupture du revêtement d'alumine montre une structure colonnaire, et la vue de dessus donne une meilleure idée de la structure spéciale. La morphologie et la distance entre chaque colonne pourraient être influencées par les

paramètres de projection. La structure de zircone dans la figure I-14 varie seulement en changeant les paramètres de projection. Le mécanisme de dépôt de microstructure colonnaire par SPS sous l'ambiant n'est pas encore complètement compris.

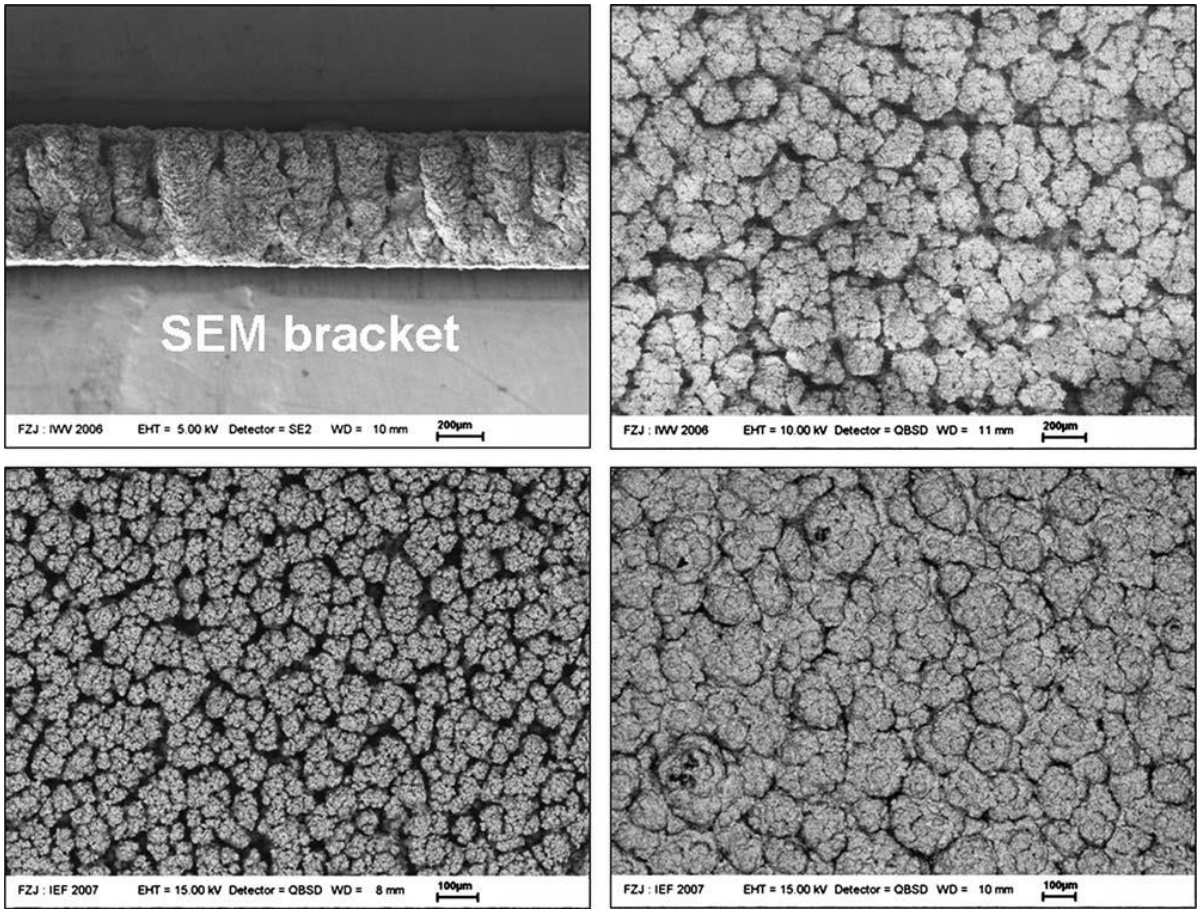


Fig. I- 14 Vue de rupture et vue de dessus du revêtement Al_2O_3 (en haut), vues de dessus du revêtement ZrO_2 (en bas) [39].

I.3.4 Projection plasma de suspension sous très basse pression

Sous très basse pression, le jet de plasma est large et long, du fait de cette basse pression qui confère une quantité de mouvement et une viscosité du plasma très différentes par rapport au procédé SPS sous atmosphère, ce qui conduira à un comportement de suspension complètement différent dans le jet de plasma et aura une influence sur la microstructure du revêtement. En outre, les petites particules bien fondues, après la vaporisation de phase liquide, auront la possibilité de s'évaporer et, enfin, de réaliser le revêtement par phase vapeur sous très basse pression.

I.4 Projection plasma réactive sous très basse pression

I.4.1 Principe de la projection plasma réactive sous très basse pression

La projection plasma réactive sous très basse pression est similaire au procédé CVD (*chemical vapor deposition*), mais le taux de croissance est plus élevé que celui de CVD. La figure I-15 montre un exemple de projection plasma réactive sous très basse pression. Les pompes à vide sont utilisées pour diminuer la condition de fonctionnement jusqu'à 30 Pa. Le débit du gaz argon est de 30 à 50 litres normalisés par minute. Une bague perforée située en aval de la torche est utilisée pour fournir les gaz précurseurs, par exemple, le méthane ou l'éthylène. Dans ce cas, la spectroscopie d'émission optique est utilisée pour caractériser la nature du jet sous différentes conditions de fonctionnement. La poudre est transportée par le gaz porteur, puis est injectée dans le jet de plasma, en même temps, le gaz réactif est aussi injecté dans ce jet de plasma. La matrice métallique ou céramique est transportée dans le jet de plasma, puis est chauffée par le jet de plasma à haute enthalpie. La réaction chimique se déroule lorsque les deux se rencontrent dans le jet de plasma. Il permet de réaliser *in situ* les composés désirés, qui volent vers le substrat, puis l'impactent, enfin forment les revêtements.

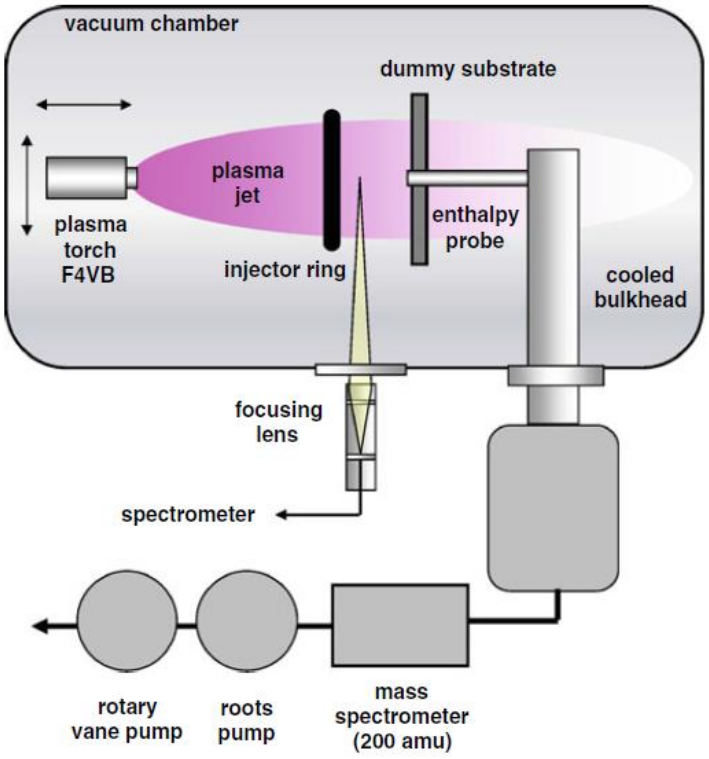


Fig. I- 15 Schéma de projection plasma réactive sous très basse pression [24].

I.4.2 Préparation de carbure de titane

A ce jour, la grande majorité des recherches s'est focalisée sur les revêtements, comme l'YSZ plus particulièrement, pour l'application de la barrière thermique des aubes de turbines ou de l'électrolyte des piles à combustible à oxyde solide. Parmi les autres applications des produits, on peut citer notamment les revêtements photocatalytiques, les revêtements de résistance à l'usure et les revêtements biomédicaux [40-42]. En utilisant un gaz réactif tel que le méthane, il est possible de synthétiser le carbure de phase dure dans des métaux réactifs tels que Ti, Cr [43-44].

Le carbure de titane, TiC, est bien connu comme matériau réfractaire possédant un point de fusion élevé (3373 K), une grande dureté (2,47-2,8 GPa), une bonne résistance à l'usure, un faible coefficient de friction, une bonne conductivité thermique et une haute résistance aux chocs thermiques. Compte tenu de ses propriétés, il a été utilisé comme revêtement ultra dur pour la protection des outils de coupe, et pour divers composants du réacteur de fusion Tokamak (par exemple les parois primaires et les limiteurs de plasma) [45-47].

Le carbure de titane cristallise dans le système cubique à faces centrées (fcc), de type NaCl. La figure I-16 montre le schéma de structure cristalline de TiC. Le paramètre de maille de TiC est de 0,4328 nm. Dans la maille cristalline, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes de carbone sont localisés dans les interstices octaédriques. Bien que le TiC soit classé comme matériau à liaison métallique, il a aussi un degré de liaison covalente et de liaison ionique. La nature covalente (entre les atomes métal-carbone et métal-métal) résulte de l'interaction entre l'état 2*p* du carbone et l'état 3*d* du titane, et aussi de l'interaction entre les atomes métalliques. La nature ionique résulte du transfert d'électrons du titane vers le carbone. La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent et la conductivité électrique et thermique est expliquée par le caractère métallique.

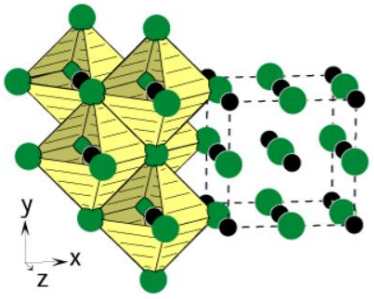


Fig. I- 16 Structure cristalline de type NaCl : présentée par le TiC, la boule verte est un atome de titane et la boule noire est un atome de carbone.

Le TiC est commercialement synthétisé par la réduction carbothermique de TiO_2 en utilisant le carbone par la réaction suivante [48] :

$$TiO_2(s) + 3\,C(s) = TiC(s) + 2\,CO(g) \quad \textbf{(1)}$$

Ça se fait à l'échelle industrielle en utilisant le TiO_2 comme matière première afin de réduire les coûts de revient. En fait, le procédé de réduction carbothermique nécessite une température élevée (1973-2373 K) et un long temps de réaction (10 à 24 heures) : TiO_2 et le carbone étant à l'état solide, cela limite l'étendue de la réaction de synthèse. En outre, la taille des poudres de TiC produites dépend de celle de TiO_2 utilisés. Ainsi, il est difficile de produire des nano-poudres TiC par réduction carbothermique, à moins que des nano-poudres TiO_2 soient utilisées. En outre, le TiC peut être réoxydé au cours de l'achèvement de la cuisson du carbone résiduel. Ainsi, il est difficile d'obtenir du TiC de haute qualité.

D'autres études ont été faites en utilisant la source de plasma afin d'améliorer la réaction chimique et la vitesse de croissance. Tong *et al*. ont étudié l'influence des débits de poudre et des rapports molaires sur la fabrication des nano-poudres TiC dans le système (Ti + CH_4) [49]. Ils ont trouvé que les nano-poudres TiC peuvent être synthétisées en présentant une taille moyenne de poudre inférieure à 100 nm. Il est aussi montré que l'excès de méthane dans l'alimentation est plus efficace pour la formation de TiC près-stœchiométrique. Pour éviter le titane et le carbone dans la poudre, il est nécessaire de choisir une torche haute puissance et un faible débit de poudre (5 $g \cdot min^{-1}$). La figure I-17 monte la morphologie des nano-poudres TiC fabriquées avec une torche de puissance 23,4 kW, un faible débit de poudre (3,3 $g \cdot min^{-1}$) et un rapport molaire méthane-titane 1:1. A et B, dans cette figure, sont les particules spéciales fabriquées par ce procédé.

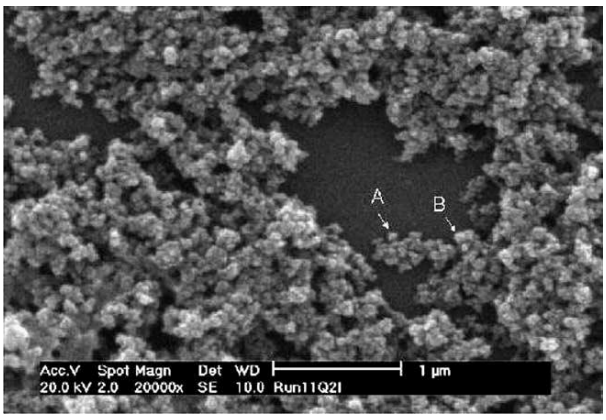


Fig. I- 17 Morphologie des nano-poudres TiC.

I.4.3 Réalisation de revêtement de carbure titane

Pour réaliser des revêtements de carbure, les procédés PVD ou CVD sont souvent utilisés. Le procédé PVD permet l'obtention de TiC à basse température. Il a été largement utilisé pour l'obtention de revêtements réfractaires résistant à l'érosion et à l'usure [50-51]. D'abord, le matériau est évaporé et sublimé sous vide. L'énergie nécessaire à l'évaporation est le plus souvent fournie par bombardement électronique. Le dépôt se fait par condensation de vapeur sur un substrat. Les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de films souvent sous-stœchiométriques et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

Le développement de l'évaporation réactive assistée par plasma a permis de pallier ces inconvénients [52-54]**.** Dans cette technique, la phase vapeur est produite grâce à un faisceau d'électrons sous très basse pression (5-6×10^{-3} Pa). Il est montré que les gaz réactifs (hydrocarbures) sont ionisés avant la réaction avec les matériaux évaporés.

Les revêtements TiC sont réalisés en atmosphère réductrice d'hydrogène en utilisant un précurseur liquide de tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) en présence d'un hydrocarbure, méthane [55-56] ou propane [57], par exemple :

$$TiCl_4 + H_2 + CH_4 \rightarrow TiC + HCl \quad (2)$$

$$TiCl_4 + H_2 + C_3H_8 \rightarrow TiC + HCl \quad (3)$$

La formation de TiC par CVD est basée sur la réduction d'espèces chlorées absorbées sur la surface du substrat, suivie d'une réaction de ces espèces. Le tétrachlorure de titane est le précurseur inorganique le plus utilisé dans le procédé CVD. En revanche, pour l'élaboration de TiC, l'utilisation de l'hydrocarbure est plus répandue, car la vitesse de croissance du dépôt dépend directement de la cinétique de décomposition de l'hydrocarbure. De la figure I-18 [58], il est évident que la vitesse de croissance est plus lente pour le méthane que pour les hydrocarbures plus riches en carbone. En outre, le système est hors équilibre thermodynamique lorsque le méthane est utilisé comme précurseur de carbone. Par ailleurs, ils ont trouvé que cette vitesse de dépôt dans le système ($TiCl_4 + CH_4 + H_2$) est indépendante de la pression totale, proportionnelle à la concentration de méthane et inversement proportionnelle à la concentration en acide chlorhydrique formé lors de la réaction, par les résultats de Stjernberg *et al.* [59]. En outre, il a été trouvé que la vitesse de croissance de TiC dans le système ($TiCl_4 + C_7H_8 + H_2$) est contrôlée par les réactions chimiques hétérogènes de surface pour des températures inférieures à 1320 K, tandis que le transfert de masse des

réactifs vers le substrat contrôle cette vitesse de croissance à des températures supérieures à 1320 K selon les résultats de Subrahmanyam *et al.* [60].

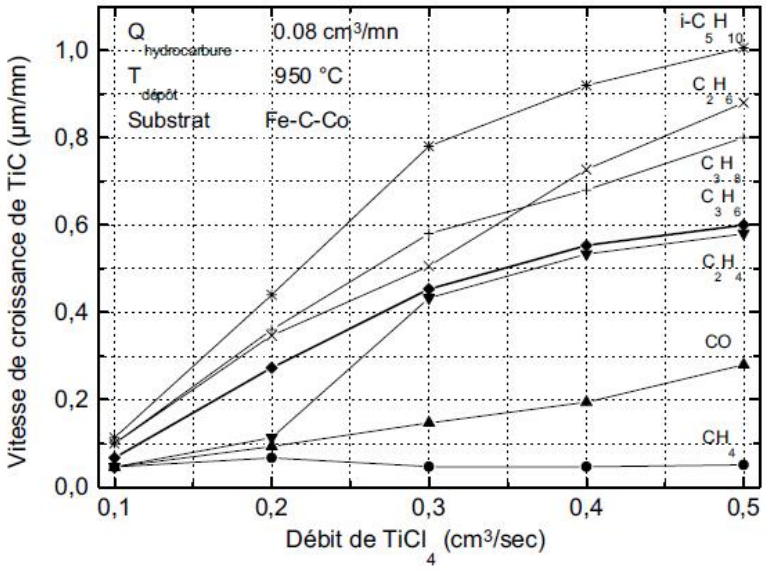


Fig. I- 18 Influence de différents hydrocarbures sur la vitesse de croissance de TiC.

Comme mentionné ci-dessus, les revêtements TiC sont souvent réalisés par les procédés PVD et CVD. Cependant, la vitesse de croissance du dépôt est lente et le coût de revient est élevé. La technologie sous vide a considérablement progressé pendant les trois dernières décennies et cela a permis le développement de techniques de dépôt sous vide, par exemple, la projection plasma réactive sous très basse pression. Dans la projection plasma réactive, le plasma à haute température est utilisé pour réaliser la réaction chimique dans le jet de plasma en utilisant le gaz réactif avec la poudre injectée. Les revêtements composites Ti/TiC ont été réalisés par Mutasim *et al.* en utilisant la poudre Ti et l'hydrocarbure [61]. D'abord, l'hydrocarbure est ionisé dans le jet de plasma pour fournir la source de carbone. Puis cette source de carbone réagit avec les particules fondues. Les revêtements se forment sur le substrat. Il a été constaté que le TiC est synthétisé et reste à environ 60 vol.% dans le revêtement. Il a été observé que la haute température du substrat peut augmenter la quantité de TiC dans le revêtement. Mais le mécanisme n'est pas clair. Avec cette technique, le nitrure de titane a aussi été synthétisé par projection plasma sous basse pression (500 mbar) par Bacci *et al.* [62]. Mais le revêtement présente une haute porosité.

I.5 Objectif de cette thèse

Le procédé VLPPS représente une technologie avancée de projection thermique et comble l'écart entre le procédé de projection plasma traditionnel et le procédé de dépôt chimique ou

physique en phase vapeur, semblant établir un pont entre ces deux techniques. Comme on l'a mentionné, la torche O3CP de Sulzer-Metco est souvent utilisée afin de compenser la perte d'énergie. Etant donné que la torche O3CP se caractérise par une puissance allant jusqu'à 180 kW, la consommation d'énergie serait très élevée.

Dans notre travail, dans un premier temps, nous avons utilisé un pistolet tri-cathode (prototype) pour projeter la suspension dans le jet de plasma sous très basse pression, puis nous avons effectué la projection plasma réactive avec la torche F4-VB pour déposer les revêtements de carbure. L'objectif de ce travail était donc d'optimiser les paramètres de projection et de réaliser des revêtements composites de haute qualité. Deux solutions ont été envisagées :

- Les nano-poudres YSZ sont axialement injectées en utilisant la torche tri-cathode par projection plasma de suspension sous très basse pression.
- Afin d'améliorer l'échange énergétique entre la poudre injectée et le jet de plasma, une buse rallongée est effectuée sous très basse pression.
- Avec cette buse rallongée, les matériaux en carbure de titane sont synthétisés par projection plasma réactive sous très basse pression. Enfin, les revêtements composites sont préparés par cette technique.

Références Bibliographiques

[1] S. Siegmann, C. Abert, 100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop. *Surface & Coatings Technology* 220 (2013) 3-13.

[2] M. Vardelle, A. Vardelle, A.C. Leger, P. Fauchais, D. Gobin, Influence of Particle Parameters at Impact on Splat Formation and Solidification in Plasma Spraying Processes. *Journal of Thermal Spray Technology* 4 (1995) 50-58.

[3] M. Bertagnolli, M. Marchese, G. Jacucci, Modeling of Particles Impacting on a Rigid Substrate under Plasma Spraying Conditions. *Journal of Thermal Spray Technology* 4 (1995) 41-49.

[4] J.M. Houben, G.G. Liempd, Metallurgical interactions of Mo and steel during plasma spraying. *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference* (1983) 66-71.

[5] Y.Z. Xing, Study on Through-Lamella Grain Growth in Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings. *Thèse de Xi'an jiaotong university* (2008).

[6] A. Hasui, S. Kitahara, T. Fukushima, On relation between properties of coating and spraying angle in plasma jet spraying. *Transactions of the National Research Institute for Metals* 12 (1970) 9-20.

[7] L. Bianchi, A. Grimaud, F. Blein, P. Luccese and P. Fauchais, Comparison of Plasma-sprayed Alumina coatings by RF and DC Plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 4 (1995) 59-66.

[8] M. Fukumoto, S. Katoh, I. Okane, Splat Behavior of Plasma Sprayed Particles on Flat Substrate. *Proceedings of 14th International Thermal Spray Conference* (1995) 353-358.

[9] C. J. Li, J.L. Li, W.B. Wang, The Effect of Substrate Preheating and Surface Organic Covering on Splat Formation. *Proceedings of 15th International Thermal Spray Conference* (1998) 473-480.

[10] Y. Tanaka, M. Fukumoto, Investigation of dominating factors on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles. *Surface & Coatings Technology* 120 (1999) 124-130.

[11] C.J. Li, J.L. Li, Evaporated-gas-induced splashing model for splat formation during plasma spraying. *Surface & Coatings Technology* 184 (2004) 13-23.

[12] X.Y. Jiang, Y.P. Wan, H. Herman, S. Sampath, Role of condensates and adsorbates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray. *Thin Solid Films* 385 (2001) 132-141.

[13] X. M. Wang, The Preparation of Structured Electrolyte Surface and La0.8Sr0.2MnO3 Deposited by Liquid Precursor Plasma Spraying and Study on Cathode Performance. *Thèse de Xi'an jiaotong university* (2010).

[14] A. Ohmori, C.J. Li, Quantitative characterization of the structure of plasma sprayed Al2O3 coating by using copper electroplating. *Thin Solid Films* 201 (1991) 241-252.

[15] C.J. Li, A. Ohmori, Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits. *Journal of Thermal Spray Technology* 11 (2002) 365-374.

[16] Y.Z. Xing, C.J. Li, Q. Zhang, C.X. Li, G.J. Yang, Influence of Microstructure on the Ionic Conductivity of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Deposits. *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 3931-3936.

[17] D.D. Hass, P.A. Parrish, H.N.G. Wadey, Electron beam directed vapor deposition of thermal barrier coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and*

Films 16 (1998) 3396-3401.

[18] M. Peters, C. Leyens, U. Schulz, W.A. Kaysser, EB-PVD thermal barrier coatings for aeroengines and gas turbines . *Advanced Engineering Materials* 3 (2001) 193-204.

[19] 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 Materialia* 57 (2009) 2583-2591.

[20] K. von Niessen, M. Gindrat, A. Refke, Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD (TM). *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2010) 502-509.

[21] A. Hospach, G. Mauer, R. Vaben, D. Stover, Columnar-Structured Thermal Barrier Coatings (TBCs) by Thin Film Low-Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF). *Journal of Thermal Spray Technology* (2011) 116-120.

[22] N. Zhang, F. Sun, L. Zhu, C. Verdy, M.P. Planche, H. Liao, C. Dong, C. Coddet, Characteristics of Cu Film Deposited Using VLPPS. *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 351-357.

[23] L. Zhu, N.N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, M.P. Planche, H.L. Liao, C. Coddet, Thin Yttria-Stabilized Zirconia Coatings Deposited by Low-Energy Plasma Spraying Under Very Low Pressure Condition . *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 1118-1124.

[24] M. Gindrat, H.M. Hohle, 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 . *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 882-887.

[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 (2011) 117-132.

[26] A. Refke, G. Barbezat, J.L. Dorier, M. Gindrat, Ch. Hollenstein, Characterization of LPPS processes under various spray condition for potential applications. *International Thermal Spray Conference* (2003).

[27] A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Characteristics of Ceramic Coatings Made by Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF). *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2012) 435-440.

[28] L. Pawlowski, Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4318-4328.

[29] L.D. Xie, X.Q. Ma, E.H. Jordan, N.P. Padture, D.T. Xiao, M. Gell, Identification of coating deposition mechanisms in the solution-precursor plasma-spray process using model spray experiments. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 362 (2003) 204-212.

[30] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Teneze, Parameters controlling liquid plasma spraying: Solutions, sols, or suspensions. *Journal of Thermal Spray Technology* 17 (2008) 31-59.

[31] L. Pawlowski, Suspension and solution thermal spray coatings. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 2807-2829.

[32] C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 2: Zirconia Particle Treatment and Coating Formation. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 26 (2006) 393-414.

[33] M.I. Boulos, The inductively coupled radio-frequence plasma. *Journal of High*

Temperature Material Processes 1 (1997) 17-36.

[34] R. Tomaszek, L. Pawlowski, L. Gengembre, J. Laureyns, Z. Znamirowski, J. Zdanowski, Microstructural characterization of plasma sprayed TiO2 functional coating with gradient of crystal grain size. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 45-56.

[35] X.M. Wang, C.X. Li, C.J. Li, G.J. Yang, Effect of microstructures on electrochemical behavior of La(0.8)Sr(0.2)MnO(3) deposited by suspension plasma spraying. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3152-3158.

[36] L.D. Xie, E.H. Jordan, N.P. Padture, M. Gell, Phase and microstructural stability of solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 381 (2004) 189-195.

[37] E.H. Jordan, L. Xie, X. Ma, M. Gell, N.P. Padture, B. Cetegen, A. Ozturk, J. Roth, T.D. Xiao, P.E.C. Bryant, Superior thermal barrier coatings using solution precursor plasma spray. *Journal of Thermal Spray Technology* 13 (2004) 57-65.

[38] E.M. Cotler, D. Chen, R.J. Molz, Pressure-Based Liquid Feed System for Suspension Plasma Spray Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 967-973.

[39] H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stoever, Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 17 (2008) 115-123.

[40] F.-L. Toma, G. Bertrand, S.O. Chwa, C. Meunier, D. Klein, C. Coddet, Comparative study on the photocatalytic decomposition of nitrogen oxides using TiO2 coatings prepared by conventional plasma spraying and suspension plasma spraying. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5855-5862.

[41] Y.-c. Zhu, K. Yukimura, C.-x. Ding, P.-y. Zhang, Tribological properties of nanostructured and conventional WC–Co coatings deposited by plasma spraying. *Thin Solid Films* 388 (2001) 277-282.

[42] Y. Liu, Z. Dang, Y. Wang, J. Huang, H. Li, Hydroxyapatite/graphene-nanosheet composite coatings deposited by vacuum cold spraying for biomedical applications: Inherited nanostructures and enhanced properties. *Carbon* 67 (2014) 250-259.

[43] S. Cetinkaya, S. Eroglu, Chemical vapor deposition of carbon on particulate TiO2 from CH4 and subsequent carbothermal reduction for the synthesis of nanocrystalline TiC powders. *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 869-876.

[44] M. Detroye, F. Reniers, C. Buess-Herman, J. Vereecken, Synthesis and characterisation of chromium carbides. *Applied Surface Science* 120 (1997) 85-93.

[45] F. Bordeaux, R.G. S. Jacques, C. Moreau, Study of surface preparation for enhanced resistance to thermal shocks of plasma-sprayed TiC coatings. *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 50-56.

[46] F. Bordeaux, R.G.S. Jacques, C. Moreau, S. Dallaire, J. Lu, Thermal shock resistance of TiC coatings plasma sprayed onto macroroughened substrates. *Surface and Coatings Technology* 53 (1992) 49-56.

[47] R.G. Saint-Jacques, F. Bordeaux, B. Stansfield, G. Veilleux, W.W. Zuzak, A. Lakhsasi, C. Boucher, C. Moreau, Enhanced resistance of plasma-sprayed TiC coatings to thermal shocks. *Journal of Nuclear Materials* 191–194, Part A (1992) 465-468.

[48] P. Huber, D. Manova, S. Mändl, B. Rauschenbach, Formation of TiN, TiC and TiCN by metal plasma immersion ion implantation and deposition. *Surface and Coatings Technology* 174–175 (2003) 1243-1247.

[49] L.R. Tong, R.G. Reddy, Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma. *Scripta Materialia* 52 (2005) 1253-1258.

[50] E. Vancoille, J.P. Celis, J.R. Roos, Tribological and structural characterization of a physical vapour deposited TiC/Ti(C,N)/TiN multilayer. *Tribology International* 26 (1993) 115-119.

[51] U. Wiklund, M. Larsson, Low friction PVD titanium–carbon coatings. *Wear* 241 (2000) 234-238.

[52] D.E. Wolfe, J. Singh, K. Narasimhan, Synthesis of titanium carbide/chromium carbide multilayers by the co-evaporation of multiple ingots by electron beam physical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* 160 (2002) 206-218.

[53] G. Cliche, S. Dallaire, Synthesis and deposition of TiC-Fe coatings by plasma spraying. *Surface and Coatings Technology* 46 (1991) 199-206.

[54] R. Licheri, R. Orrù, G. Cao, A. Crippa, R. Scholz, Self-propagating combustion synthesis and plasma spraying deposition of TiC–Fe powders. *Ceramics International* 29 (2003) 519-526.

[55] Y.G. Jung, S.W. Park, S.C. Choi, Effect of CH4 and H2 on CVD of SiC and TiC for possible fabrication of SiC/TiC/C FGM. *Materials Letters* 30 (1997) 339-345.

[56] Y. Zhu, W. Wang, X. Jia, T. Akasaka, S. Liao, F. Watari, Deposition of TiC film on titanium for abrasion resistant implant material by ion-enhanced triode plasma CVD. *Applied Surface Science* 262 (2012) 156-158.

[57] T.T. Lin, J.f. Chang, M.h. Hon, The growth and characteristics of CVD SiC/TiC in-situ composites. *Ceramics International* 24 (1998) 265-272.

[58] S. Boiteau-Auvray, What are the stakes of a titanium carbide diffusion barrier between tungsten and silicon carbide, on the chemical vapor deposition, and on the mechanical properties of SiC? *Thèse d'Université BordeauxI* (1997).

[59] K.G. Stjernberg, H. Gass, H.E. Hintermann, The rate of chemical vapor deposition of TiC. *Thin Solid Films* 40 (1977) 81-88.

[60] J. Subrahmanyam. A. K. Lahiri. K. P. Abraham, Kinetics of Chemical Vapor Deposition. *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 1394-1399.

[61] Z.Z. Mutasim, R.W. Smith, M. Mohanty, Process-Structure-Wear Properties of NiCr/TiC *Thermal Spray Wear Coatings*. ASM International, Materials Park, Ohio, (1992) 1019-1028.

[62] T. Bacci, L. Bertamini, F. Ferrari, F.P. Galliano, E. Galvanetto, Reactive plasma spraying of titanium in nitrogen containing plasma gas. *Materials Science and Engineering*: A 283 (2000) 189-195.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE II Matériaux et dispositifs expérimentaux

Ce second chapitre présente les moyens utilisés lors de l'étude. Il est divisé en trois parties. Dans un premier temps, les matériaux et les torches concernées par cette étude sont présentés. Dans un second temps, les dispositifs expérimentaux utilisés pour la projection plasma sous faible pression sont détaillés. Enfin, les moyens de caractérisation sont présentés.

II.1 Les matériaux utilisés et les torches

II.1.1 Les matériaux

La poudre de zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) a été mise en œuvre pour la projection grâce à ses excellentes propriétés, telles que la faible conductivité thermique, les propriétés réfractaires et l'inertie chimique, par exemple pour l'application d'un revêtement de barrière thermique (TBC) dans la région de haute température des aubes de turbine [1-3], ou la propriété de conducteur d'ions d'oxygène, par exemple pour l'application d'électrolyte dense de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) qui peut directement convertir l'énergie chimique en électricité avec un rendement de conversion élevé et une très faible pollution [4-5]. Deux types de poudres YSZ disponibles commercialement avec différentes tailles sont utilisées pour cette étude, dont les photos sont présentées respectivement dans les figures II-1 et II-2. Les particules de poudre présentent une morphologie sphérique. La composition chimique d'YSZ et la distribution de taille sont respectivement présentées dans les tableaux II-1 (Shanghai ST-NANO Science & Technology) et II-2 (Sulzer-Metco 6700).

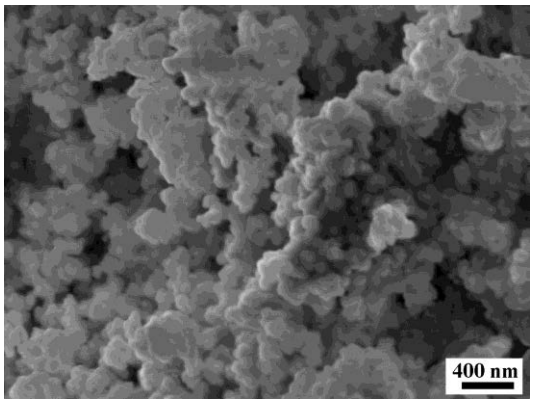


Fig. II- 1 Morphologie de la nano-poudre YSZ en MEB.

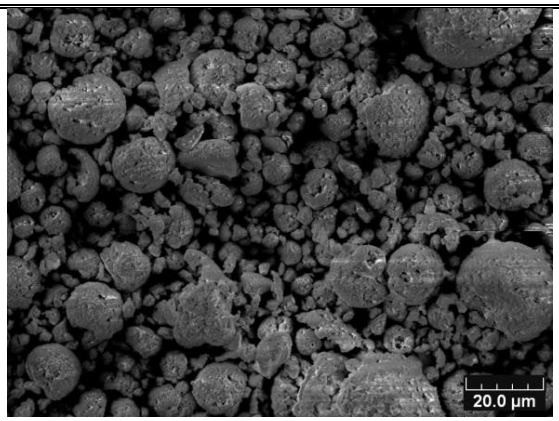


Fig. II- 2 Morphologie de poudre YSZ en MEB.

Tableau II- 1 Composition chimique d'YSZ, Sulzer-Metco 6700.

(wt.%)	ZrO_2	Y_2O_3	HfO_2	Binder	Impurities
Metco 6700	Balance	7,5	2,5 max	1	<0,1
Nano YSZ	Balance	5			<0,1

Tableau II- 2 Caractéristiques de la poudre d'YSZ, Sulzer-Metco 6700.

Particle size distribution	Nominal range	D_{50}
Metco 6700	-30+1 µm	10 µm
Nano YSZ		500 nm

Comme nous l'avons mentionné, le carbure de titane est très intéressant pour ses excellentes propriétés, telles qu'un point de fusion élevée, une grande dureté, une bonne résistance à l'usure, un faible coefficient de friction, une bonne conductivité thermique et une haute résistance aux chocs thermiques. Il a été utilisé comme revêtement ultra-dur pour la protection des outils de coupe, pour divers composants du réacteur de fusion Tokamak (par exemple les parois primaires et les limiteurs du plasma) [6-8]. Afin d'élaborer du carbure de titane par projection plasma réactive sous très basse pression, une poudre de titane a été choisie comme matière première. La morphologie et la distribution de taille de la poudre sont présentées en figure II-3 (Shanghai ST-NANO Science & Technology). On observe que la forme de la poudre est irrégulière. La composition chimique de la poudre Ti est détaillée dans le tableau II-3.

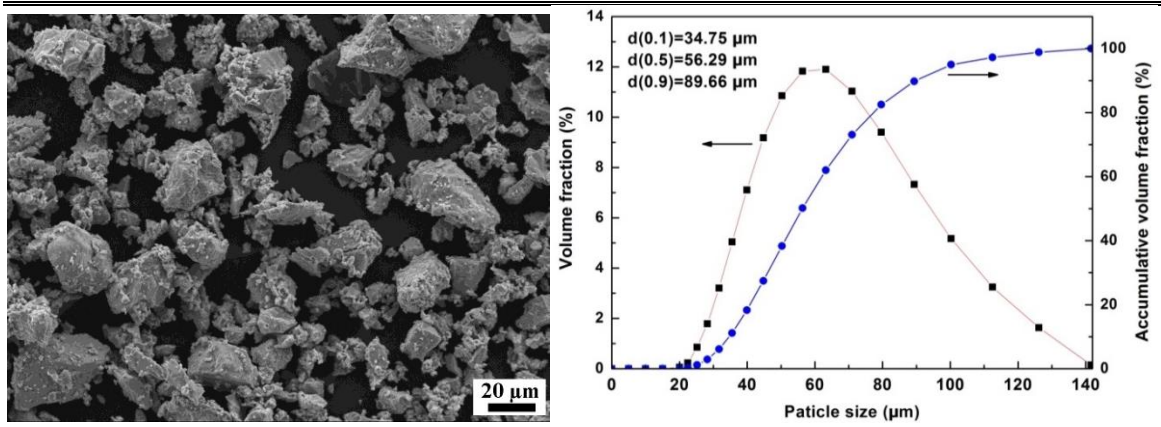


Fig. II- 3 La morphologie de la poudre Ti en MEB et la distribution granulométrique.

Tableau II- 3 Composition chimique de la poudre Ti.

	Ti	Al	Fe	Ca	Mg
(wt.%)	Balance	0,001	0,002	0,001	0,001

II.1.2 Les torches

Comme mentionné ci-dessus, le jet de plasma est plus large en diamètre et plus long en longueur sous très basse pression, conduisant à une faible densité énergétique du plasma à cause de l'air raréfié autour du jet de plasma. Dans ce cas, une torche haute puissance est généralement utilisée pour rattraper la puissance perdue en raison de la basse pression. De plus, pour évaporer le matériau, parfois des matériaux céramiques, il est nécessaire soit de développer la torche haute puissance, soit d'optimiser la structure de la torche, soit d'optimiser les paramètres de projection. S'agissant de la torche haute puissance, la torche O3CP (180 kW) est habituellement utilisée pour évaporer les matériaux, par exemple les matériaux YSZ, pour réaliser des revêtements à microstructure colonnaire pour l'application d'aubes de turbines. Cependant, cette torche haute puissance consomme plus d'énergie que d'autres torches, telle que la torche F4-VB. Par conséquent, une torche tri-cathode et la torche F4-VB ont été utilisées pour déposer les revêtements dans le cadre de cette thèse ; elles présentent une puissance maximale de 60 kW, soit environ un tiers de celle de la torche O3CP.

Cette torche tri-cathode est issue de la forme originelle de la torche F1, qui consiste en trois cathodes et en une anode intégrée. La figure II-4 montre la constitution de cette anode intégrée. Les trois cathodes sont disposées suivant de cône à un angle de 17° par rapport à l'axe de cette torche. Les trois torches sont alimentées séparément par des sources

électriques distinctes produisant trois arcs reliés en différents points d'accrochage sur cette anode intégrée. L'écoulement du plasma converge en avant vers un seul point où la poudre est injectée. Le modèle et la configuration de cette torche sont présentés dans la figure II-5. Les trois cathodes axisymétriques sont réparties à 120° sur le corps principal isolé. Du fait de la configuration spéciale de cette torche, le mode d'injection axial permet de bien fondre et même d'évaporer les matériaux dans le jet de plasma.

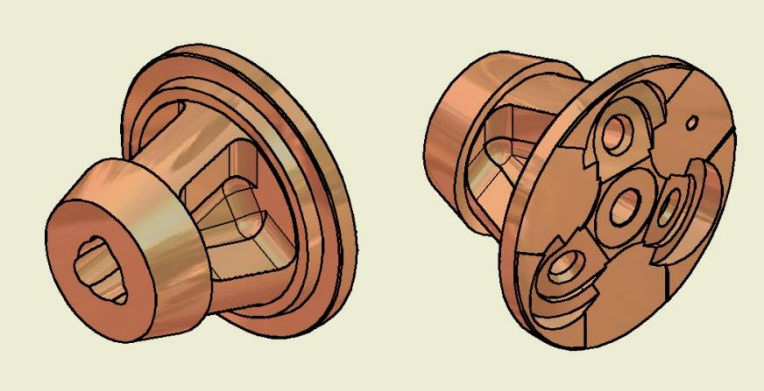


Fig. II- 4 L'anode de la torche tri-cathode.

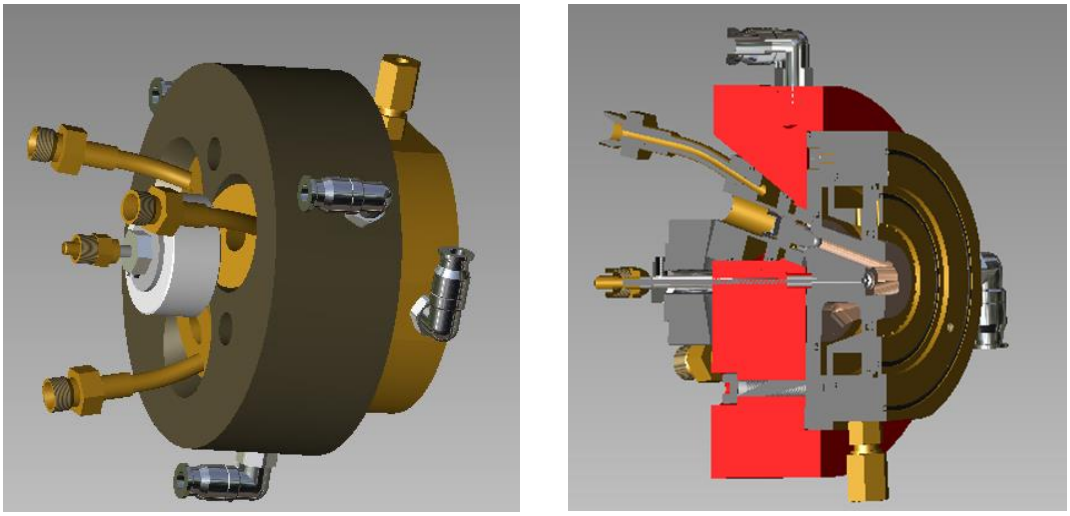


Fig. II- 5 Le modèle de la torche tri-cathode avec le mode d'injection axiale.

Une autre torche utilisée lors de l'étude est la torche commerciale F4-VB. En raison de la taille du jet de plasma sous très basse pression, conduisant à une faible densité énergétique, il est nécessaire de le compresser pour bien y chauffer la poudre et l'accélérer. Les premières utilisations de dispositif divergent de Laval pour une torche F4 atmosphérique ont été suggérées par Mayr pour l'adaptation aux applications VPS sous 100 mbar de pression résiduelle [9]. Les deux principaux intérêts de l'utilisation de ce dispositif sont les suivants :

- obtention d'un jet laminaire, donc moins refroidi par entraînement des gaz raréfiés et conservant les particules injectées dans leurs trajectoires ;
- augmentation de la vitesse du jet, donc de la vitesse des particules, ce qui améliore les propriétés des revêtements et permet notamment d'obtenir des revêtements plus denses.

Rahmane *et al.* [10-11] ont étudié l'influence de la géométrie du divergent sur le jet de plasma à l'aide d'une sonde enthalpique et d'un spectroscope à émission optique. Les mesures ont été effectuées à trois niveaux de pression, 27, 53 et 78 kPa, en utilisant trois types de divergents, le type cylindrique, le type conique et le Laval contour cloche. L'utilisation du divergent de type Laval a permis des améliorations, telles que la disparition des chocs et l'augmentation de la température et de la vitesse dans les zones proches de l'axe, par rapport au divergent conique.

Bolot *et al.* [12], dans le laboratoire LERMPS, ont utilisé un modèle numérique basé sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local pour modéliser, à l'aide du logiciel Phoenics, les écoulements d'un jet de plasma d'argon à 700 A d'intensité de courant, pour deux types de divergents, conique et de Laval, sous pression résiduelle de 45 mbar. La figure II-6 présente le prototype de la buse rallongée qui est montée sur l'anode raccourcie d'une torche F4-VB. Le refroidissement serpentin a été mis en application sur la surface de la buse rallongée par soudage de deux pièces en cuivre. La longueur de cette buse du col à la sortie est de 79 mm, l'angle est de 23° au col et le diamètre intérieur en sortie est de 27,1 mm. Il est montré que la zone de température et de pression la plus élevée se trouve près du col.

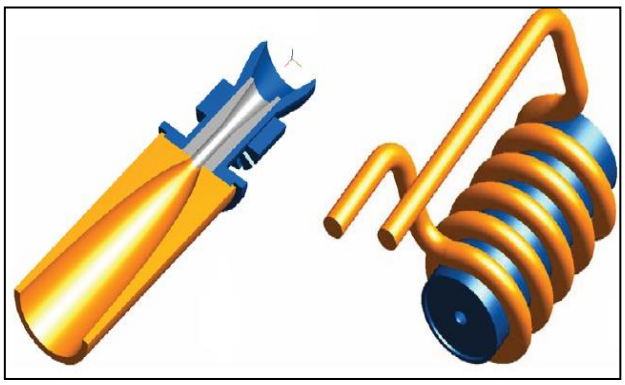


Fig. II- 6 Prototype de buse rallongée conçue dans le laboratoire du LERMPS.

Dans cette thèse, la buse rallongée est montée sur l'anode usuelle de la torche commercialisée (F4-VB). Le schéma de la buse rallongée et la photo assemblée sont présentés en figure II-7. Les paramètres de projection, tels que l'intensité de courant, la

tension, le débit de poudre et la pression de fonctionnement, sont optimisés pour bien chauffer et accélérer les matériaux. En outre, il est important d'optimiser les paramètres de projection afin d'éviter les contacts entre les particules et la paroi de cette buse, car ils peuvent causer le colmatage de la paroi intérieure de la buse rallongée.

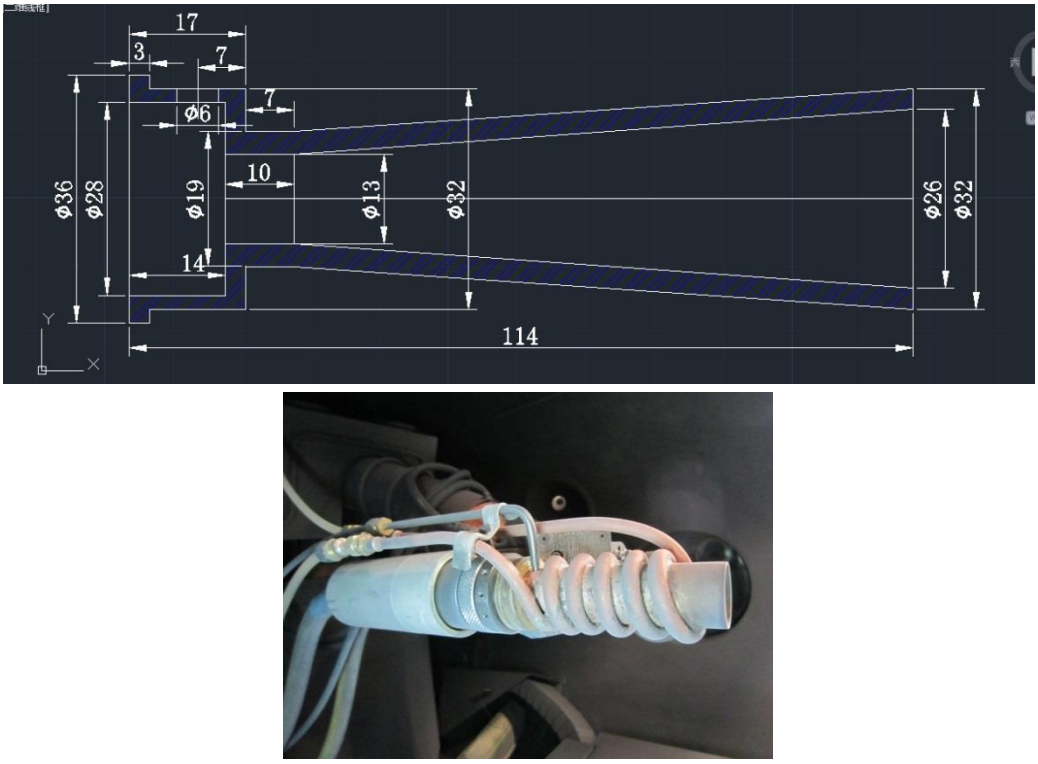


Fig. II- 7 Schéma de la buse rallongée et photo de la torche assemblée.

II.2 Dispositifs expérimentaux

La figure II-8 présente la configuration expérimentale du système VLPPS dans le laboratoire LERMPS. L'installation VLPPS est un équipement standard de production commercialisé sous la marque Advanced Materials Technology-AMT AG. Tout d'abord, un robot 6 axes programmables (ABB IRB 1400) est monté dans une chambre étanche au vide qui fait le vide par deux groupes de pompage. Une pression très faible, même inférieure à 5 mbar, peut être obtenue lors des travaux. La torche plasma est habituellement montée sur le poignet d'un robot qui permet une projection en dynamique. En outre, une table rotative est disponible, ce qui représente un axe supplémentaire. Le volume de l'enceinte atteint aujourd'hui 12 m^3.

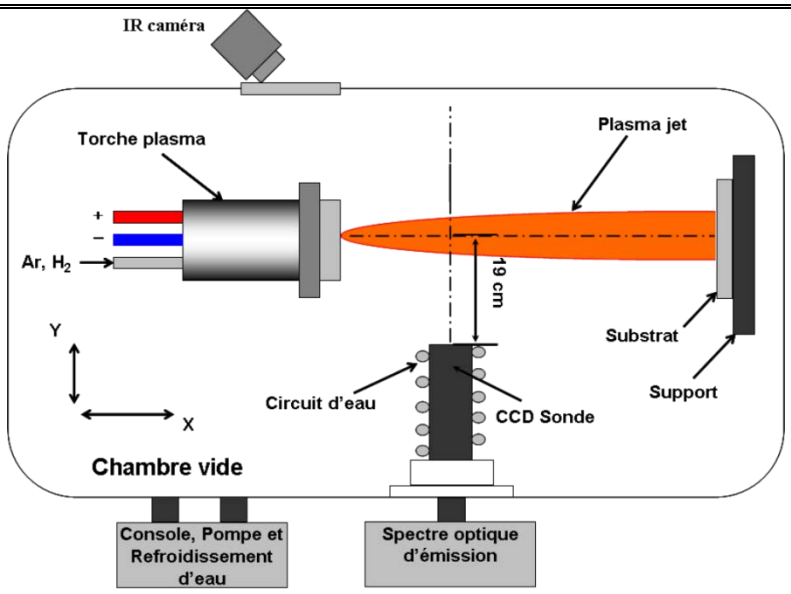


Fig. II- 8 Configuration expérimentale du système VLPPS.

II.3 Moyens de caractérisation

II.3.1 Spectroscopie à émission optique

La spectroscopie à émission optique (OES) est une méthode de diagnostic largement employée par de nombreux chercheurs [13,14] afin de caractériser les espèces chimiques présentes au sein des jets de plasma. Cette technique repose sur la détection de signaux lumineux émis par des corps excités, tels que les atomes excités ou les ions excités, lors de leur désexcitation par des mécanismes radiatifs. Ainsi, elle peut fournir des informations relatives à la composition chimique de corps solides, liquides ou gazeux.

Dans cette étude, la spectroscopie à émission optique de type Jobin-Yvon Triax 190 a été équipée d'une caméra CCD (Charge Coupled Devices) pour mettre en avant le processus de vaporisation des matériaux injectés dans le jet de plasma. La résolution du spectromètre est de 0,3 nm et sa distance focale est de 190 mm. Par conséquent, afin de mesurer les émissions optiques des espèces chimiques le long de l'axe du jet de plasma, la distance entre la lentille de focalisation et l'axe plasma a été fixée à 190 mm. Une gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm a été sélectionnée dans un premier temps. L'étalonnage de ce dispositif a été effectué grâce à une lampe à sodium avant de procéder à la manipulation. Les deux lignes d'émission de longueurs d'onde 588,995 nm et 589,592 nm peuvent être utilisées pour la calibration en longueur d'onde. Les longueurs d'onde spécifiques aux espèces excitées d'YSZ qui ont été choisies sont 508,82 nm et 566,63 nm pour Y et Zr, respectivement. Pour les espèces excitées de titane, afin de synthétiser les

revêtements composites, les longueurs d'onde considérées sont 468,2 nm, 521,0 nm et 838,3 nm.

II.3.2 Les microstructures

Les microstructures sont observées d'abord par microscopie optique durant le polissage, afin d'assurer la qualité de la surface à observer. Ce dispositif permet une observation rapide des échantillons et peut fournir des informations intéressantes à de faibles grossissements, jusqu'à mille fois. Et puis, de forts grossissements sont obtenus par microscopie électronique à balayage, qui est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces.

La caractérisation microstructurale des revêtements à forts grossissements, ainsi que l'observation de la morphologie de la poudre utilisée ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) JEOL JSM-7800F (Japon). La tension d'accélération peut être réglée entre 10 et 30 kV. Les observations des échantillons polis peuvent se faire à différents grossissements en électrons rétrodiffusés ; les morphologies de rupture d'échantillons peuvent se faire à différents grossissements en électrons secondaires. Ce dernier mode peut aussi être mis en œuvre pour l'observation de la morphologie des particules. En outre, le MEB est couplé à un détecteur de rayons X émis par un choc inélastique permettant de réaliser l'analyse chimique élémentaire (EDS) de la plupart des éléments de la classification périodique à partir du carbone. Ainsi, il est possible de réaliser des analyses qualitatives ou quantitatives en plein écran, en pointé, sur un profil linéaire, etc.

II.3.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode générale d'identification des phases cristallines. Elle donne accès à des informations relatives à la nature, à la pureté, à la cristallinité et à la valeur des paramètres cristallographiques d'un composé. Cette technique peut être utilisée sur des poudres, des couches (plus ou moins épaisses) et sur des matériaux massifs.

Soit une famille de plans (*hkl*) irradiés par un faisceau de rayons X sous un angle incident θ, la réflexion va changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions θ suivant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire et λ la longueur d'onde du rayonnement X.

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker AXS-D8 Focus (Allemagne) équipé d'une anticathode en cobalt (λ = 1,78897 Å). Ce diffractomètre est basé sur une géométrie Bragg Brentano (θ, 2θ), pour lequel la distance entre l'échantillon et le détecteur est constante, quel que soit l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants. Afin de calculer les paramètres cristallins de matériau, une vitesse lente de balayage, d'environ 0,02°/min, est mise en application.

II.3.4 Dureté des revêtements

1）**La dureté Vickers**

Il existe plusieurs manières de caractériser la dureté des revêtements minces, telles que les duretés de Mohs, de Brinell, de Vickers et de Knoop. Cependant, les méthodes de Vickers et Knoop sont souvent utilisées. La dureté Vickers est caractérisée par l'empreinte par un indenteur, qui a une forme pyramidale normalisée en diamant de base carrée dont l'angle au sommet entre les faces opposées est égal à 136°, sous une charge convenable durant 30 s. L'empreinte a la forme d'un carré conique. Les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré sont mesurées à l'aide d'un appareil optique (figure II-9). La valeur d moyenne de ces deux diagonales est utilisée pour calculer la dureté à l'aide de la formule suivante :

$$H_v = \frac{2F*sin(\frac{136^\circ}{2})}{g*d^2} \quad (2)$$

où F est la charge appliquée (N), d la valeur des diagonales de l'empreinte en moyenne (mm) et g l'accélération terrestre (m/s^2).

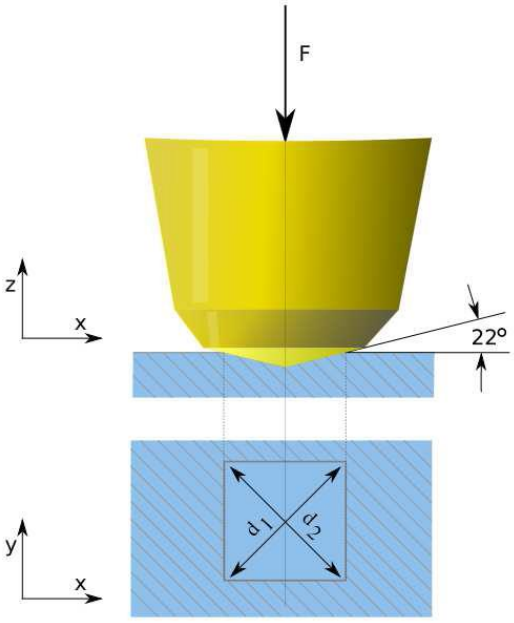


Fig. II- 9 Principe de la mesure de la dureté Vickers.

La dureté Vickers a été mesurée à l'aide d'un indenteur Vickers (Leitz, Allemagne). Les conditions d'essai correspondent à l'utilisation d'une charge de 100 g pendant 30 s. Dix-sept points de mesure ont été réalisés sur chaque revêtement poli, sans compter les deux valeurs extrêmes, puis la valeur moyenne est calculée, ainsi que la déviation. La figure II-10 présente un exemple de mesure de dureté Vickers.

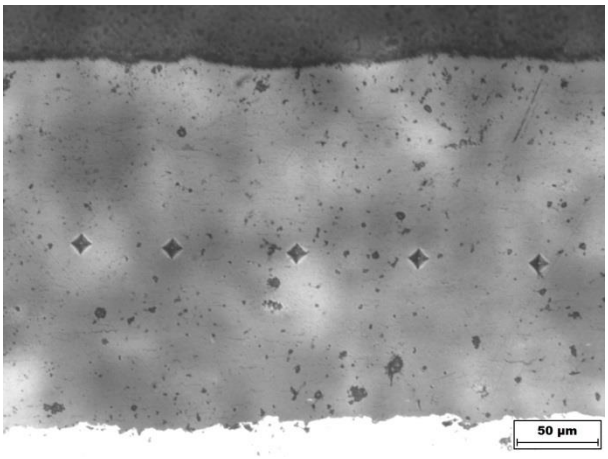


Fig. II- 10 Schéma de réalisation des mesures de dureté Vickers.

2）**Nano-indentation**

On ne peut pas mesurer le module d'élasticité des matériaux par la manipulation de Vickers. La procédure de nano-indentation, elle, permet de prendre connaissance de la propriété de dureté et du module d'élasticité grâce à la courbe de décharge. Cette technique consiste à enfoncer une pointe de géométrie connue perpendiculairement à la surface polie

à tester et à suivre de façon continue la profondeur de pénétration *h* en fonction de la charge appliquée. Une courbe caractéristique « force-pénétration » est alors obtenue après le cycle de charge-décharge, qui est présentée sur la figure II-11.

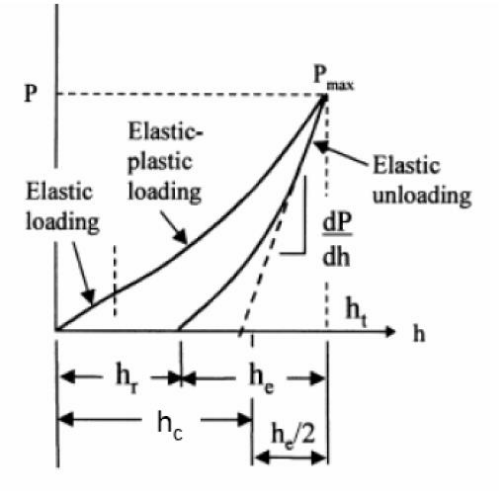


Fig. II- 11 Principe de nano-indentation.

où *P* est la charge appliquée (mN), *h* est la profondeur de pénétration (nm), h_t est la profondeur de pénétration maximale (nm), h_r est la déformation plastique après enlèvement de la charge (nm), h_e est le déplacement en surface avec contact (nm), h_c est l'ordonnée à l'origine de la tangente à une courbe de décharge.

L'indenteur de type de Berkovich est utilisé lors de l'étude pour les revêtements YSZ fabriqués par projection plasma de suspension sous très basse pression. En étudiant la phase de décharge sur la courbe, via des modèles dont le plus couramment utilisé est celui développé par Oliver et Pharr [15], il est possible de déterminer la dureté du matériau étudié, ainsi que son module d'Young.

La dureté de revêtement *H* est influencée par la charge maximale appliquée et par la surface de contact. Elle s'exprime ainsi :

$$H = \frac{F_{\mathrm{m}}}{A_p} \tag{3}$$

où F_m est la charge maximale appliquée (mN), A_p la surface de contact entre le pénétrateur et le substrat à la profondeur maximale (m^2).

Graphiquement, la rigidité *S* correspond à la pente de la courbe de décharge, où β est un facteur empirique de forme du pénétrateur. Le module d'élasticité *E* peut être calculé par l'équation (4) et (5) :

$$S = 2\beta E^* \sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \tag{4}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{5}$$

où ν est le coefficient de Poisson de revêtement (0,3, estimé pour le dépôt YSZ), E_i et ν_i sont le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du pénétrateur diamant, respectivement.

II.3.5 Frottement des revêtements

Le frottement des revêtements déposés par projection réactive sous très basse pression est mis en œuvre par essai BOD (*Ball On Disc*) avec un tribomètre CSM sous atmosphère ambiante, comme montré dans la figure II-12. Toutes les surfaces des revêtements ont été polies afin d'obtenir une rugosité moyenne (R_a) d'environ 0,05 μm préalablement à ces tests de frottement. La bille utilisée est une bille en WC-Co de diamètre 6 mm avec surface polie miroir. La force de frottement est mesurée en continu par un capteur et enregistrée sur l'ordinateur. Le coefficient de frottement est calculé en effectuant le rapport entre la force de frottement et la charge appliquée. La charge appliquée et la vitesse de glissement sont respectivement 2 N et 5 $cm \cdot s^{-1}$. Le nombre de tours de glissement et le rayon de la piste d'usure sont respectivement de 15000 et 6 mm.

Le taux d'usure est défini comme le volume d'usure par unité de charge appliquée et par distance de glissement. L'inverse du taux d'usure peut alors être considéré comme la résistance à l'usure. Dans ce travail, un profilomètre 3D (AltiSurf 500, Altimet) a été employé afin de mesurer les profondeurs des sections transversales des pistes d'usure après ce test de frottement. Le volume d'usure total (en mm^3) est calculé en multipliant la superficie des sections transversales des traces d'usure (en mm^2) et le périmètre de la piste de glissement (en mm).

En outre, la porosité des revêtements a été aussi estimée à l'aide de techniques d'analyse d'image sur les photos obtenues par MEB afin de vérifier les propriétés des revêtements.

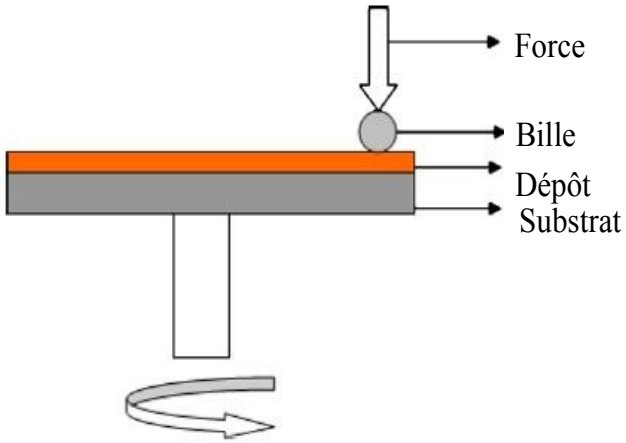


Figure. 3.10: Schéma d'essais du test de frottement.
Fig. II- 12 Schéma de l'essai du test de frottement.

II.3.6 Mesure de la taille des poudres

Les distributions granulométriques de la poudre ont pu être déterminées par le dispositif de granulométrie laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd. UK). Cet appareillage peut mesurer des tailles de particules dans la gamme de 0,04 à 500 μm.

Références

[1] Jeanine T. DeMasi-Marcin, Dinesh K. Gupta, Protective coatings in the gas turbine engine, *Surface and Coatings Technology* 68 (1994) 1-9.

[2] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, Thermal barrier coatings for gas-turbine engine apptications, *Science* 296 (2002) 280-284.

[3] M. Tamura, M. Takahashi, J. Ishii, K. Suzuki, M. Sato, K. Shimomura, Multilayered thermal barrier coating for land-based gas turbines, *Journal of Thermal Spray Technology* 8 (1999) 68–72.

[4] S. C. Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics* 135 (2000) 305-313.

[5] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1805-1811.

[6] F. Bordeaux, R.G. S. Jacques, C. Moreau, Study of surface preparation for enhanced resistance to thermal shocks of plasma-sprayed TiC coatings, *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 50-56.

[7] F. Bordeaux, R.G.S. Jacques, C. Moreau, S. Dallaire, J. Lu, Thermal shock resistance of TiC coatings plasma sprayed onto macroroughened substrates, *Surface and Coatings Technology* 53 (1992) 49-56.

[8] R.G. Saint-Jacques, F. Bordeaux, B. Stansfield, G. Veilleux, W.W. Zuzak, A. Lakhsasi, C. Boucher, C. Moreau, Enhanced resistance of plasma-sprayed TiC coatings to thermal shocks, *Journal of Nuclear Materials* 191–194, Part A (1992) 465-468.

[9] W. Mayr, R. Henne, Investigation of a VPSburner with laval nozzel using an automated laser doppler measuring system, *Proceedings 1st Plasma Technik Symposium* (1988) 87-97.

[10] M. Rahmane, G. Soucy, M. Boulos, R. Henne, Effect of nozzle profile on gas mixing in an atmospheric and low pressure DC plasma jet, *Thermal Spray Industrial Applications* (1994) 355-359.

[11] M. Rahmane, G. Soucy, M. Boulos, R. Henne, Diagnostics of DC plasma jets generated with Laval anodes, *Thermal Spray Science & Technology* (1995) 157-162.

[12] R. Bolot, D. Klein, C. Coddet, Influence of the nozzle design on the structure of a plasma jet under vacuum condition, *International Thermal Spray Conference* (2002) 938-943.

[13] K. von Niessen, M. Gindrat, Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of the Vapor Phase, *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 736-743.

[14] L. Zhu, N.N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, M.P. Planche, H.L. Liao, C. Coddet, Thin Yttria-Stabilized Zirconia Coatings Deposited by Low-Energy Plasma Spraying Under Very Low Pressure Condition, *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 1118-1124.

[15] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564-1583.

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS PREPARES PAR PROJECTION PLASMA DE SUSPENSION SOUS TRÈS BASSE PRESSION

CHAPITRE III Elaboration et caractérisation de revêtements préparés par projection plasma de suspension sous très basse pression

Ce troisième chapitre présente les résultats expérimentaux relatifs au diagnostic du jet de plasma et à l'élaboration des revêtements préparés par projection plasma de suspension sous très basse pression en utilisant la torche tri-cathode. Afin de bien chauffer et fondre les matériaux injectés dans le jet de plasma, puis de les évaporer le plus possible, les nano-poudres YSZ ont été choisies pour leur grande surface spécifique par rapport aux poudres micrométriques. La spectroscopie à émission optique a été employée pour caractériser les espèces chimiques présentes au sein des jets de plasma. Des phases et des microstructures des revêtements YSZ ont été caractérisées respectivement par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB FEG). Enfin, les propriétés telles que la dureté et le module d'élasticité sont estimées sur les surfaces polies par nano-indentation.

III.1 Introduction

La projection plasma sous très basse pression est une nouvelle technique de fabrication de revêtements sous très basse pression, semblant établir un pont entre la projection sous pression atmosphérique et les revêtements chimiques ou physiques en phase vapeur, et combler le fossé entre les deux technologies conventionnelles. En d'autres termes, cette nouvelle technique permet d'élargir l'application au-delà des limites traditionnelles de la projection plasma. Elle offre la possibilité de déposer rapidement une large gamme de matériaux, non seulement sous forme de gouttelettes en fusion, mais aussi en phase vapeur, en utilisant des matières solides, liquides et même gazeuses. Pour les particules fondues, les gouttelettes à vitesse élevée (environ de 400 $m \cdot s^{-1}$ à 800 $m \cdot s^{-1}$) [1] accélérées par l'énergie cinétique du jet de plasma sous très basse pression impactent la surface du substrat, permettant d'obtenir des revêtements denses présentant une faible porosité. Les revêtements obtenus par cette nouvelle technique en phase vapeur sont similaires à de nombreux égards à ceux produits par les procédés PVD ou CVD. Toutefois, le taux de croissance de ce procédé est d'environ un ordre de grandeur plus élevé que celui des deux autres procédés, par exemple environ 5 $\mu m \cdot min^{-1}$ par rapport à environ 0,5 $\mu m \cdot min^{-1}$ [2]. Ainsi, il offrira sans doute la possibilité de diminuer les coûts de revient.

La densité énergétique du jet de plasma sous très basse pression est faible du fait de la forte expansion de ce jet, à cause de l'atmosphère raréfiée, en comparaison avec celle du jet d'APS. Il est alors difficile de chauffer les particules injectées, puis de les évaporer sous très basse pression. Ainsi, afin de fournir l'énergie suffisante pour obtenir la phase vapeur, la torche O3CP (Sulzer Metco) d'une puissance jusqu'à 180 kW, est généralement choisie pour un fonctionnement sous très basse pression [3-5]. Cependant, cette torche consomme beaucoup d'énergie.

Afin de réaliser des revêtements de même structure et qualité, mais de façon plus économique, nous avons utilisé dans cette étude la torche tri-cathode à faible puissance, d'environ 50 kW, à mode d'injection axial, comme indiqué dans le chapitre II. Sa puissance est d'environ le tiers de celle de la torche O3CP. En outre, pour cette torche O3CP, il apparaît difficile d'injecter les matériaux sous forme de particules à mode d'injection axial, compte tenu de la configuration. La nano-poudre YSZ est employée pour faire cette manipulation sous très basse pression. Cependant, cette nano-poudre a une faible fluidité par rapport à la poudre micrométrique. Ainsi, l'éthanol est employé comme solvant pour transporter la nano-poudre vers le centre du jet de plasma. Le mode d'injection axial permet de bien injecter et chauffer la poudre après l'évaporation du solvant. Compte tenu de la torche F4-VB ou F100, comme mentionnée dans le chapitre I, la poudre injectée à mode d'injection axial via le mélange de gaz plasmagène de façon intensive perturbe la stabilité de l'arc plasma entre l'anode et la cathode. Ainsi, dans ce cas, la poudre doit être injectée en aval de l'endroit où le jet de plasma a été formé.

Dans cette étude, la nouvelle torche tri-cathode a été employée pour déposer les revêtements YSZ à faible pression. Les espèces chimiques dans le jet de plasma ont été évaluées par spectroscopie à émission optique (OES). Les caractérisations des revêtements, telles que les phases et les microstructures, ont été caractérisées respectivement par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, les propriétés des revêtements, telles que la dureté et le module d'élasticité, sont mesurées à l'aide de la nano-indentation sur les surfaces polies.

III.2 Fabrication de revêtements par projection plasma de suspension sous très basse pression

La projection plasma de suspension sous très basse pression consiste en l'injection d'une

suspension liquide dans le jet de plasma. Le liquide est fragmenté directement par les forces de cisaillement en gouttes. Et puis, la phase liquide de la suspension est vaporisée. Ensuite, les restes de particules sont à leur tour chauffées et simultanément accélérées dans un état semi-fondu ou fondu, voire gazeux, vers le substrat sous très basse pression.

III.2.1 Préparation de la suspension

La suspension consiste en des dispersions stables de nano-poudre YSZ au sein d'une phase liquide. Le solvant choisi dans cette étude est l'éthanol, grâce à sa plus faible énergie de vaporisation en comparaison avec celle de l'eau, par exemple 841 $kJ \cdot kg^{-1}$ dans le cas de l'éthanol contre 2257 $kJ \cdot kg^{-1}$ pour de l'eau. En outre, l'éthanol a une faible tension de surface, 22×10^{-3} $N \cdot m^{-1}$ contre 72×10^{-3} $N \cdot m^{-1}$ pour l'eau. Ainsi, le diamètre moyen des gouttelettes après la fragmentation, en utilisant de l'éthanol, est inférieur à celui lors de l'utilisation d'eau avec les mêmes paramètres d'injection. Par conséquent, l'énergie de vaporisation et le diamètre des gouttelettes après fragmentation, dans le cas de l'éthanol, sont le tiers de ceux de l'eau. Ainsi, le solvant éthanol est utilisé pour préparer la suspension.

Pour éviter l'agrégation ou l'agglomération des nano-poudres entre elles, un agent dispersant et stabilisant est ajouté dans cette suspension. Celui-ci développe des forces répulsives entre les particules de nature électrostatique, stérique ou mixte comme mentionné dans le chapitre I. Dans cette étude, l'agent dispersant Beycostat C213 [6-8] est utilisé pour disperser et stabiliser la suspension.

Les proportions de chaque élément sont choisies en fonction de travaux antérieurs au laboratoire, tels que la surface spécifique de poudre et la viscosité de suspension. Dans un premier temps, l'éthanol et le dispersant sont mélangés sous agitation magnétique pendant 5 minutes. Puis, les nano-poudres sont ajoutées dans ce liquide sous agitation magnétique continue jusqu'à la fin de la manipulation. Avant de procéder à cette manipulation, un test de sédimentation de suspension a été effectué dans les tubes à essai avec différentes concentrations de dispersant (figure III-1). Le pourcentage massique retenu correspond à la suspension ayant la meilleure stabilité dans le temps au bout de 24 h. Finalement, le pourcentage massique de la poudre par rapport à la masse totale de la suspension est de 5%. Le pourcentage massique du dispersant est fonction de la masse de poudre : environ 4% de la masse de poudre. En d'autres termes, le dispersant correspond à 0,2% en masse de la masse totale de la suspension.

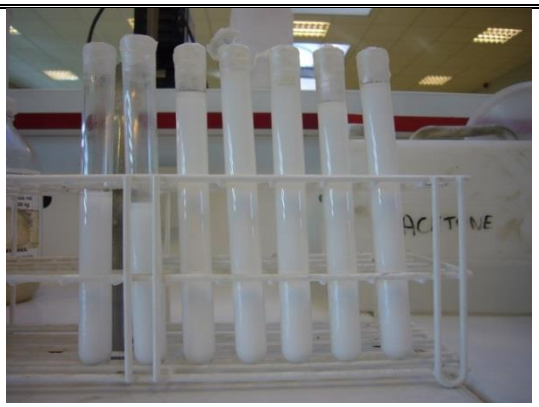


Fig. III- 1 Test de sédimentation.

III.2.2 L'injection axiale de la suspension

La constitution de l'injecteur de suspension dépend de la configuration de la torche tri-cathode. Celle-ci consiste en trois cathodes et une anode intégrée. Les trois torches sont alimentées séparément par des sources électriques distinctes produisant trois arcs, puis l'écoulement du plasma converge vers un seul point, comme mentionné dans le chapitre II. Les trois cathodes sont posées suivant une forme de cône à un angle de 17° par rapport de l'axe de cette torche, qui permet une injection axiale favorisant l'échange d'enthalpie entre les matériaux injectés et le jet de plasma. Un tube en acier ayant un diamètre intérieur de 0,3 mm est connecté à l'injecteur par soudage ; cet injecteur est souvent utilisé pour transporter les matériaux sous forme solide en poudre. Dans cette étude, la suspension a été envoyée par une pompe péristaltique et le débit de suspension, qui joue un rôle important dans la fabrication des revêtements, a été contrôlé en ajustant la vitesse de rotation de la pompe, qui se trouve en dehors de l'enceinte. Finalement, le débit de suspension a été réglé à 20 $mL \cdot min^{-1}$ pendant tout le processus. Le dispositif d'injection doit être nettoyé immédiatement après chaque utilisation afin d'éviter le blocage de la petite buse par la poudre après l'évaporation du solvant de suspension.

III.2.3 Le comportement de suspension dans le jet de plasma sous très basse pression

Le comportement de suspension dans le jet de plasma sous très basse pression dépend de la nature du jet de plasma et des trajectoires de suspension dans le jet de plasma. Les différences de jet de plasma entre cette basse pression et la pression atmosphérique normale sont la nature du jet de plasma, telles que la température électronique et l'intensité énergique, et la forme. Des recherches menées afin de comprendre les mécanismes de construction du

revêtement sous très basse pression consistent en l'étude de la nature du jet de plasma, l'étude de l'injection ou de la pénétration de la suspension dans le jet de plasma, l'étude de la fragmentation de la suspension, l'étude du traitement thermique des particules et l'étude de la formation du revêtement au final.

1）**La spectroscopie à émission optique**

La spectroscopie à émission optique (OES) est largement employée pour caractériser les espèces chimiques présentes au sein des jets de plasma. Elle repose sur la détection de signaux lumineux émis par des corps excités, par exemple des atomes ou des ions, lors de leur désexcitation par des mécanismes radiatifs, comme mentionné dans le chapitre II. Le dispositif de spectrométrie Jobin-Yvon Triax 190, équipé d'une caméra CCD, a été utilisé pour mesurer les émissions optiques des espèces chimiques le long de l'axe du jet de plasma, qui a été introduit dans l'enceinte à une distance entre la lentille de focalisation et l'axe du jet de plasma de 190 mm du fait de sa distance focale.

Comme il est plus difficile de mesurer l'intensité absolue de l'émission des espèces chimiques que l'intensité relative dans le jet de plasma, l'intensité relative d'émission est largement utilisée pour évaluer la température d'électron T_e du jet de plasma [9]. Pour des jets de plasma à basse densité d'électron, un modèle coronal à l'état d'équilibre est mis en application. La décroissance radiative est égale à l'impact électronique d'excitation. La température d'électron dépend de la quantité des états excités dans l'hypothèse où la distribution de vitesse d'électron correspond à la distribution de Maxwell et la quantité des états excités suit la distribution de Boltzmann. Par conséquent, le rapport d'intensité des raies peut être utilisé pour évaluer la température d'électron dans le jet de plasma. Selon les résultats de Cui *et al.* [10], la température d'électron du jet de plasma dépend seulement du ratio d'intensité relative. Finalement, la température d'électron T_e du jet de plasma a été déterminée en fonction de l'intensité relative des raies spectrales d'atome H aux longueurs d'onde de 656,28 nm (H_α) et 486,13 nm (H_β). Les caractéristiques des raies de série H-Balmer sont présentes dans le tableau III-1.

Tableau III- 1 Caractéristiques des raies de série H-Balmer.

Raie	Longueur d'onde λ (nm)	Transition A (S^{-1})	Énergie basse (eV)	Énergie élevée (eV)
H_α	656,28	$4{,}4\times10^{7}$	10,199	12,088
H_β	486,13	$8{,}4\times10^{6}$	10,199	12,749

La température d'électron T_e du jet de plasma est présentée ci-dessous :

$$\frac{n_m}{n_n} = \frac{g_m}{g_n} exp\left[-\frac{E_m - E_n}{kT_e}\right] \quad (1)$$

où k est la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J·K^{-1}), n_m et n_n les densités des particules aux différents niveaux d'énergie m et n, g_m et g_n les poids statistiques, E_m et E_n l'énergie des raies spectrales d'émission.

L'intensité spectrale I peut être représentée selon l'équation ci-dessous :

$$I_m = h v_m n_m A_m \quad (2)$$

où A_m est la probabilité de transition, h la constante de Planck ($6{,}626\times10^{-34}$ J·s), v_m la fréquence de transition électronique spontanée

La température d'électron T_e du jet de plasma est proposée ci-dessous, issue des équations (1) et (2) :

$$T_e = -\frac{E_m - E_n}{k}\left[ln\left(\frac{A_n g_n I_m \lambda_m}{A_m g_m I_n \lambda_n}\right)\right]^{-1} \quad (3)$$

où λ_m et λ_n sont les longueurs d'onde à différents niveaux d'énergie.

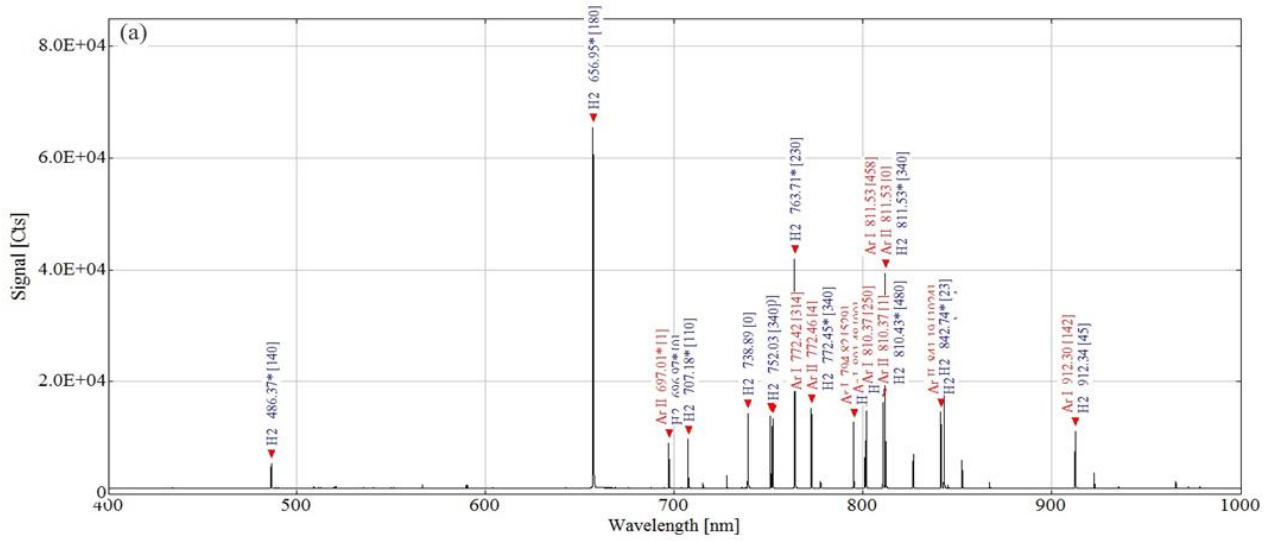
Théoriquement, la température électronique globale est différente de la température électronique sous condition d'équilibre thermique local. Cependant, lorsque la température électronique est dans la gamme de 4000 à 64000 K, l'excitation des électrons peut presque être considérée comme à l'équilibre thermique local [11]. En outre, l'état des matériaux correspond à la température électronique du jet de plasma. Quand la température électronique est faible, les matériaux injectés peuvent être fondus à l'état fondu ou semi-fondu vers le substrat dans le jet de plasma. Dans le cas où la température électronique est élevée, les matériaux injectés peuvent être fondus, puis évaporés à l'état liquide ou gazeux vers le substrat, pour finalement réaliser des revêtements spéciaux en phase liquide, gazeuse, ou les deux.

Les paramètres de projection plasma de suspension sous très basse pression sont présentés dans le tableau III-2. Le spectre du jet de plasma avec poudre injectée par suspension est présenté à la figure III-2. Les raies spectrales des atomes Ar et H sont principalement situées dans la gamme de longueurs d'onde de 650 nm à 950 nm. Cependant, pour les atomes Y et Zr, ils sont principalement situés dans la gamme de longueurs d'onde de 500 à 600 nm. La température électronique du jet de plasma est calculée et elle égale

approximativement 4470 K, ce qui est très faible à cause de la faible puissance de cette torche. En outre, l'intensité relative des raies spectrales des atomes Y et Zr est faible par rapport à l'intensité relative de H_α. En d'autres termes, seules quelques particules après évaporation du solvant sont fondues puis évaporées dans le jet de plasma.

Tableau III- 2 Paramètres de projection plasma de suspension sous très basse pression pour la mesure par OES.

Paramètres	Valeur
Pression (Pa)	100
Courant (A)	900
Tension (V)	59
Débit d'Ar (slpm)	120
Débit d'H_2 (slpm)	10
Débit de suspension (mL/min)	20
Distance détectée (mm)	400



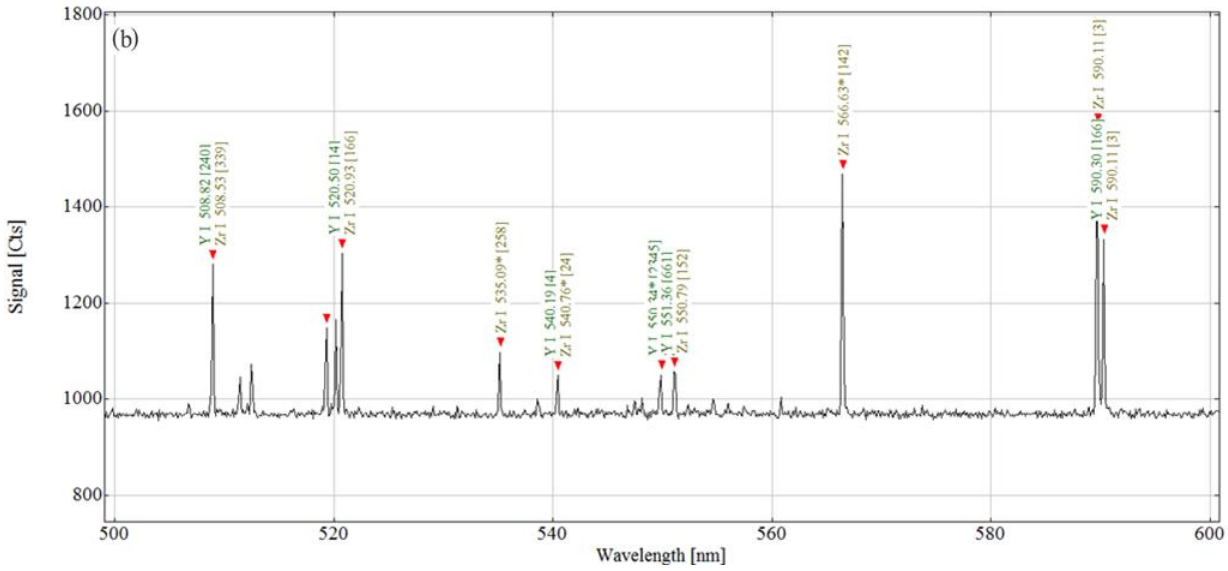


Fig. III- 2 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma avec poudre injectée (a) à une gamme de longueurs d'onde de 400 à 1000 nm ; (b) son image à fort grossissement à longueurs d'onde de 500 à 600 nm.

2）L'injection et la fragmentation de suspension

La suspension est envoyée à partir de l'extérieur de l'enceinte par la pompe péristaltique et le débit de suspension est facilement ajusté selon la vitesse de rotation de cette pompe. Dans le cas de l'injection de suspension dans le jet de plasma sous très basse pression, le liquide est fragmenté directement par les forces de cisaillement en gouttes, puis en gouttelettes dispersées. Le solvant de la suspension est ensuite vaporisé, libérant les particules. Les particules sont à leur tour chauffées et simultanément accélérées vers un substrat comme mentionné dans le chapitre I. Cependant, les caractéristiques du jet de plasma sous très basse pression sont différentes de celles du jet de plasma sous atmosphère, telles que la viscosité, la forme et la vitesse du jet de plasma, qui jouent des rôles clés dans le traitement thermique des particules.

Comme mentionné dans le chapitre I, le jet de plasma est plus large en diamètre et plus long sous très basse pression à cause d'un faible échange d'enthalpie entre le jet de plasma et l'atmosphère raréfiée. Ce faible échange d'enthalpie peut être bénéfique au traitement thermique des particules. En outre, il peut aussi augmenter la vitesse des particules sous très basse pression.

Généralement, la pénétration de la suspension dans le jet de plasma est contrôlée par la densité de quantité de mouvement (ρv^2, où ρ est la masse spécifique et v est la vitesse), qui doit être supérieure à celle du jet de plasma. La densité de dynamique du jet de plasma

sous très basse pression a été calculée à environ 0,18 MPa (ρ est de 0,045 kg·m^{-3}, proche de l'arc, à la température de 10000 K) en tenant compte du rapport de l'argon à l'hydrogène (12 : 1) et de la vitesse du jet de plasma (v est supposée de 2000 m·s^{-1}, proche de l'arc [12]). La densité de quantité de mouvement de suspension a été calculée : elle est d'environ 0,017 MPa en tenant compte de la vitesse de suspension de 4,7 m·s^{-1}, qui est fonction de la vitesse de rotation de la pompe péristaltique et du diamètre intérieur de l'injecteur. Finalement, la densité de quantité de mouvement de suspension est inférieure à celle du jet de plasma sous très basse pression par comparaison aux résultats calculés. Même s'il est difficile d'injecter la suspension dans le centre du jet de plasma, l'injection axiale permet de mieux faire pénétrer la suspension dans le jet de plasma par rapport à l'injection radiale.

Lors de l'injection, la suspension est fragmentée en gouttelettes dispersées de quelques micromètres de diamètre par les forces de cisaillement du jet de plasma. Ces gouttelettes sont alors accélérées et leur phase liquide rapidement vaporisée.

Le diamètre minimal de gouttelette d_{min} peut être calculé de la façon suivante [13,14] :

$$d_{\min} = \frac{8\sigma_{\ell}}{C_D \rho U^2} \tag{4}$$

où C_D est le coefficient de traînée de plasma (la valeur est de 0,532, ce qui est calculé pour la valeur maximale à nombre de Reynolds de 2000 dans la torche), U la différence de vitesse entre le jet de plasma et la gouttelette, ρ la masse volumique de plasma ($4{,}5\times10^{-2}$ kg·m^{-3}) et σ_{ℓ} la tension de surface de l'éthanol (0,022 N·m^{-1}). Il est raisonnable de calculer le diamètre des gouttelettes au moyen de la substitution de la suspension par l'éthanol, du fait du faible pourcentage en masse des nano-poudres solides dans ce liquide. Le diamètre minimal calculé des gouttelettes est d'environ 1,8 μm sous cette condition de fonctionnement, ce qui est plus petit que dans les conditions atmosphériques.

Simultanément, le temps de fragmentation à basse pression a été calculé par l'équation (5), en tenant compte de la théorie de Rayleigh-Taylor et du diamètre intérieur d'injecteur de 300 μm, sachant que le diamètre du jet liquide est effectué avec 1,5 fois plus que le diamètre d'injecteur. Elle s'exprime suivant :

$$\tau_f = \frac{8\sigma_\ell \left(\frac{d_\ell}{d_{\min}} \text{-1} \right)}{C_D \rho U^3} \tag{5}$$

Le temps de fragmentation à basse pression est d'environ 0,23 μs, ce qui correspondant généralement au résultat sous atmosphère normale.

Afin de calculer le temps d'évaporation, la gouttelette au diamètre minimal d'environ 1,8 μm comme calculé précédemment a été prise en considération du fait de la fragmentation rapide. Elle est exprimée de la façon suivante :

$$\tau_v = \frac{L_v \rho_\ell r_\ell^2}{\left(T - T_\ell\right) \kappa Nu} \tag{6}$$

où L_v est la chaleur latente de vaporisation de l'éthanol (800 kJ·kg^{-1}), ρ_ℓ sa masse volumique (789 kg·m^{-3}), r_ℓ le rayon de gouttelette minimale (0,9 μm), T la température du jet de plasma (10000 K), T_ℓ la température de la gouttelette, κ la conductivité thermique du jet de plasma ($3{,}73\times10^{-2}$ W·m^{-1}·K^{-1} à une pression atmosphérique) et le nombre de Nusselt Nu (2 sous atmosphère) qui est obtenu selon la corrélation Ranz-Marshall. Le temps d'évaporation calculé est d'environ 0,8 μs, ce qui correspond au résultat obtenu de 1,5 μs pour la gouttelette à diamètre 3 μm sous atmosphère normale [13]. Le temps d'évaporation réel à basse pression peut être plus long du fait de la conductivité thermique faible sous très basse pression. En outre, la gouttelette est composée du solvant et des nano-poudres d'YSZ. Ainsi, le temps d'évaporation réel peut être plus long.

La comparaison du comportement de suspension dans le jet de plasma sous atmosphère et sous très basse pression est présente sur le tableau III-3. La densité de quantité de mouvement du jet de plasma sous très basse pression est plus élevée que celle sous atmosphère (en tenant compte de la vitesse du jet de plasma de 2000 m·s^{-1} et avec 75% d'argon et 25% d'hydrogène [13]). Elle est attribuée à la vitesse élevée du jet de plasma sous très basse pression malgré la faible densité. Ainsi, la densité de quantité de mouvement est élevée dans ce cas. Le diamètre minimal des gouttelettes est plus petit que celle dans la condition atmosphérique grâce à la vitesse élevée, conduisant à un cisaillement élevée, d'environ la moitié du diamètre dans l'atmosphère. Ainsi, le temps d'évaporation correspond aussi à la moitié du temps, du fait de la petitesse de la gouttelette. Cependant, le temps de fragmentation est plus long que celui dans l'atmosphère. Il peut être attribué à la faible densité du jet de plasma sous très basse pression, bien que la vitesse

du jet de plasma soit élevée à basse pression. Bien que la constante de temps soit différente de l'un à l'autre, les comportements de fragmentation et vaporisation restent similaires. Dans cette étude, la suspension est axialement injectée dans le centre du jet de plasma, ce qui permet de bien chauffer et d'accélérer les particules en direction du substrat.

Tableau III- 3 Comparaison du comportement de la suspension dans le jet de plasma sous atmosphère et sous très basse pression.

	Densité de quantité de mouvement (MPa)	d_{min} (μm)	τ_f (μs)	τ_v (μs)
SPS sous l'air	0,13	3	0,15	1,5
SPS sous très basse pression	> 0,18	1,8	0,23	0,8

III.2.4 Préparation des revêtements par projection plasma de suspension sous très basse pression

Le traitement thermique des particules et gouttelettes dépend de leur trajectoire dans le jet de plasma et des caractéristiques de ce dernier. Les revêtements ont été réalisés sur un substrat en acier inoxydable qui a été sablé avec des particules d'alumine (d_{50} égale de 250 μm) ayant une rugosité de surface R_a 2,4 ± 0,2 μm. La distance de projection est de 150 à 250 mm. La suspension est transportée par une pompe péristaltique à partir de l'extérieur de l'enceinte vers l'injecteur fixé sur l'axe de la torche qui a été montée sur un bras du robot à six axes (ABB IRB 1400). Le débit de suspension est contrôlé en ajustant la vitesse de rotation de cette pompe. Au final, le débit de suspension a été fixé à environ 20 $mL \cdot min^{-1}$. La pompe à vide a été utilisée pour réduire la pression de travail jusqu'à 100 Pa. Le substrat a été préchauffé par le jet de plasma jusqu'à 1073 K, température détectée au moyen d'un pyromètre infrarouge. Les paramètres de projection plasma de suspension sous très basse pression sont présentés dans le tableau III-4. Il faut noter que les distances de projection étaient fixées entre 150 à 250 mm après quelques essais préliminaires ; cela est différent de la distance lors de la mesure par OES.

Tableau III- 4 Paramètres de projection plasma de suspension sous très basse pression.

Paramètres	Valeur
Pression (Pa)	100
Courant (A)	900
Tension (V)	59
Débit d'Ar (slpm)	120
Débit d'H_2 (slpm)	10
Débit de suspension ($mL \cdot min^{-1}$)	20
Diamètre intérieur de l'injecteur (mm)	0,3
Distance de projection (mm)	150-250
Température du substrat (K)	1073

1）**La diffraction de rayons X**

Les diffractogrammes DRX correspondant à la poudre YSZ et aux revêtements sont présentés dans la figure III-3. Les poudres originales et les revêtements présentent une combinaison de structure quadratique (PDF 48-0224) et monoclinique (PDF 37-1484). Cependant, il n'y a pas de différence évidente entre les revêtements déposés par SPS à différentes distances de projection. Les revêtements contiennent moins de structure monoclinique en comparaison avec les poudres originales. La transformation de phase peut être attribuée aux deux raisons suivantes. D'une part, il est connu que le ZrO_2 quadratique est en phase stable dans une température intermédiaire ou élevée. En outre, ZrO_2 et Y_2O_3 peuvent former une solution solide stable après ce processus de projection, ce qui conserve la structure quadratique YSZ jusqu'à la température ambiante. D'autre part, la vitesse de refroidissement élevée des particules impactant le substrat empêche la transformation de phase au cours du processus de projection. Le diffractogramme DRX, obtenu à une vitesse de balayage de 0,02° par minute à une gamme de 31° à 42°, est présenté dans la figure III-3(b). Un léger déplacement de pic vers le haut par rapport à celui de la poudre originale est clairement observé dans cette figure.

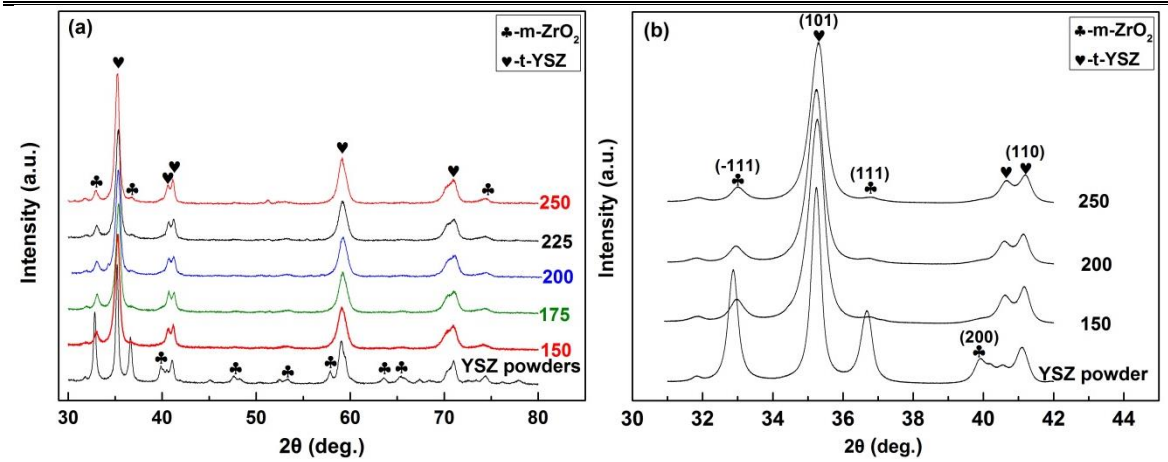


Fig. III- 3 Diffractogrammes DRX des revêtements déposés à différentes distances de projection et de la poudre originale : (a), diffractogramme DRX obtenu à une vitesse de balayage de 6° par minute à une gamme de 30° à 80° ; et (b), diffractogramme DRX obtenu à une vitesse de balayage de 0,02° par minute à une gamme de 31° à 42°.

Les données obtenues avec une vitesse de balayage lente pourraient être utilisées pour calculer la taille des cristallites et les paramètres du réseau cristallin. La taille des cristallites de poudre originale et de revêtement est calculée sur la base de l'équation Williamson-Hall suivante [15-17] :

$$\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + 2\varepsilon\sin\theta_{hkl} \qquad (7)$$

où K est le facteur de forme, λ la longueur d'onde de diffraction X (1,7889 Å), θ_{hkl} l'angle de Bragg, β_{hkl} la largeur complète à la moitié du maximum (FWHM) du pic de diffraction, D la taille des cristallites correspondant au plan de réflexion, et ε la microdéformation du paramètre de réseau. La valeur D peut être déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine en traçant $\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}$ contre $2\sin\theta_{hkl}$ à l'aide d'un certain nombre des pics de rayons X.

Pour les poudres originales, le pic le plus intense, par exemple le plan (101) à 35,182˚, a été utilisé pour calculer la taille de cristallite. Pour les revêtements, le même pic, le plus intense, le plan (101) à 35,18˚, a été utilisé. La taille de cristallite de la poudre est de 30,3 nm et celles des revêtements sont 19,5 nm, 19,7 nm et 19,5 nm à différentes distances de projection, respectivement 150 mm, 200 mm et 250 mm, comme indiqué ci-dessous dans le tableau III-5. La taille de cristallite des revêtements est inférieure à celles de la poudre originale du fait que la vitesse de refroidissement rapide empêche la croissance des grains pendant le processus de déposition. Cela signifie aussi que les particules ont passé les procédures fusion-solidification. Cependant, sur la base des résultats calculés, aucun

changement évident n'a été trouvé pour les revêtements obtenus aux différentes distances de projection.

Les paramètres de réseau *a* et *c* de structure quadratique ont été calculés selon les équations ci-dessous :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \mathrm{n}\,\lambda \tag{8}$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(h^2 + k^2\right)/a^2 + l^2/\mathrm{c}^2}} \tag{9}$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire correspondant au plan de réflexion. Les résultats calculés des paramètres de réseau sont présentés dans le tableau III-5. Cependant, il n'y a pas de changement évident de paramètres de réseau de structure quadratique des revêtements en comparaison avec les poudres originales, ce qui signifie qu'il n'y a pas beaucoup de contraintes résiduelles dans les revêtements.

Tableau III- 5 Paramètres de réseau (*a* et *c*), distance inter-réticulaire (*d*) correspondant au plan (101), et taille de cristallite (*D*) de la matière première et des revêtements correspondant au plan (101).

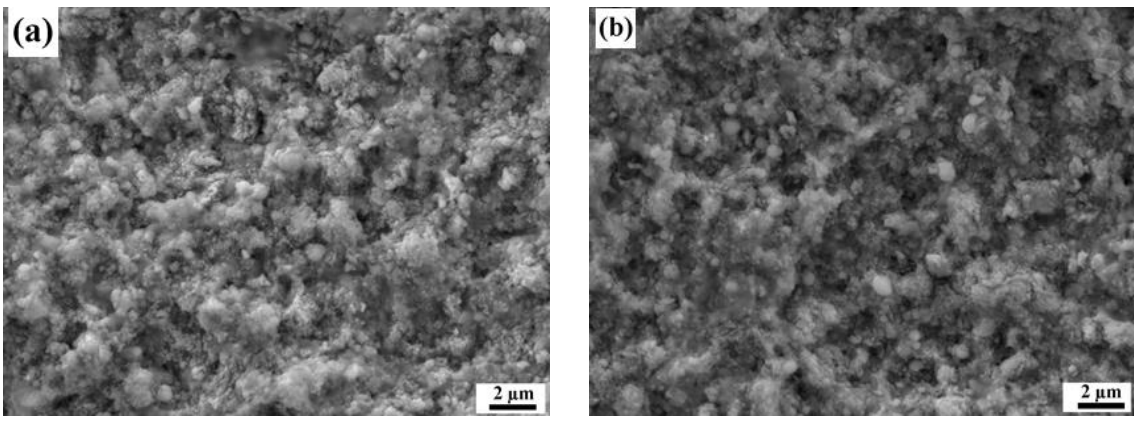
échantillons	*a* (Å)	*c* (Å)	*d* (nm)	*D* (nm)
poudre	3,6065	5,1612	2,9563	30,3
150 mm	3,5976	5,1655	2,9522	19,5
200 mm	3,6017	5,1626	2,9491	19,7
250 mm	3,5961	5,166	2,9514	19,5

2）III.2.4.2 Caractéristiques des revêtements déposés par projection plasma de suspension sous très basse pression

La figure III-4 présente les morphologies de surface des revêtements YSZ déposés à différentes distances, de 150 mm à 250 mm, sous très basse pression. La rugosité de la surface des revêtements déposés à la distance de projection 150 mm est de 2,4 ± 0,1 μm, ce qui est proche de celle du substrat sablé en acier inoxydable. Il a également été constaté qu'il n'y a pas de différence évidente parmi les revêtements déposés à différentes distances de projection.

La microstructure de la surface des revêtements YSZ est composée d'une combinaison de couche à microstructure fine et de particules sphériques. Ces particules sphériques montrent

que la fusion complète des particules après évaporation du solvant a lieu pendant le processus de déposition. Il a été découvert que les particules sphériques ont une dimension maximale de 1,5 µm à la distance de projection de 250 mm, comme indiqué par la flèche rouge dans la figure III-4(e). Les particules sphériques obtenues après ce processus sont plus grandes que celles de la matière première, les poudres YSZ nanostructurées. Par conséquent, d'après ces données, on peut déduire que la forte agglomération des particules à nanostructures s'est produite pendant le processus d'évaporation du solvant. On constate que de nombreuses particules sphériques ne sont pas déformées, ce qui signifie qu'il n'y avait pas trop d'écrasement de particules à l'impact, du fait de leur faible quantité de mouvement ou car elles se sont solidifiées avant leur impact. Compte tenu de la fine structure du film, la structure caractéristique en chou-fleur peut avoir été causée par de petites particules fondues ou en phase vapeur ; la phase vapeur est vérifiée par les résultats d'OES de Zr et Y comme mentionné ci-dessus. En outre, le réseau de fissures, qui est habituellement observé sur la surface des revêtements par projection conventionnelle, n'a pas pu être trouvé sur la vue du dessus du revêtement. Cela serait attribué à la vitesse de refroidissement lente du substrat à basse pression ou de ces nano-poudres. Quant au mécanisme de l'impact des nano-poudres bien fondues, il peut être différent de celui de l'impact des poudres micrométriques. Il a souvent été trouvé que les particules étaient aplaties dans les revêtements préparés par projection conventionnelle. Mais les particules aplaties n'ont pas été observées sur la morphologie de surface. Le mécanisme de l'impact des particules fondues est conditionné par leur quantité de mouvement et la nature du jet de plasma.



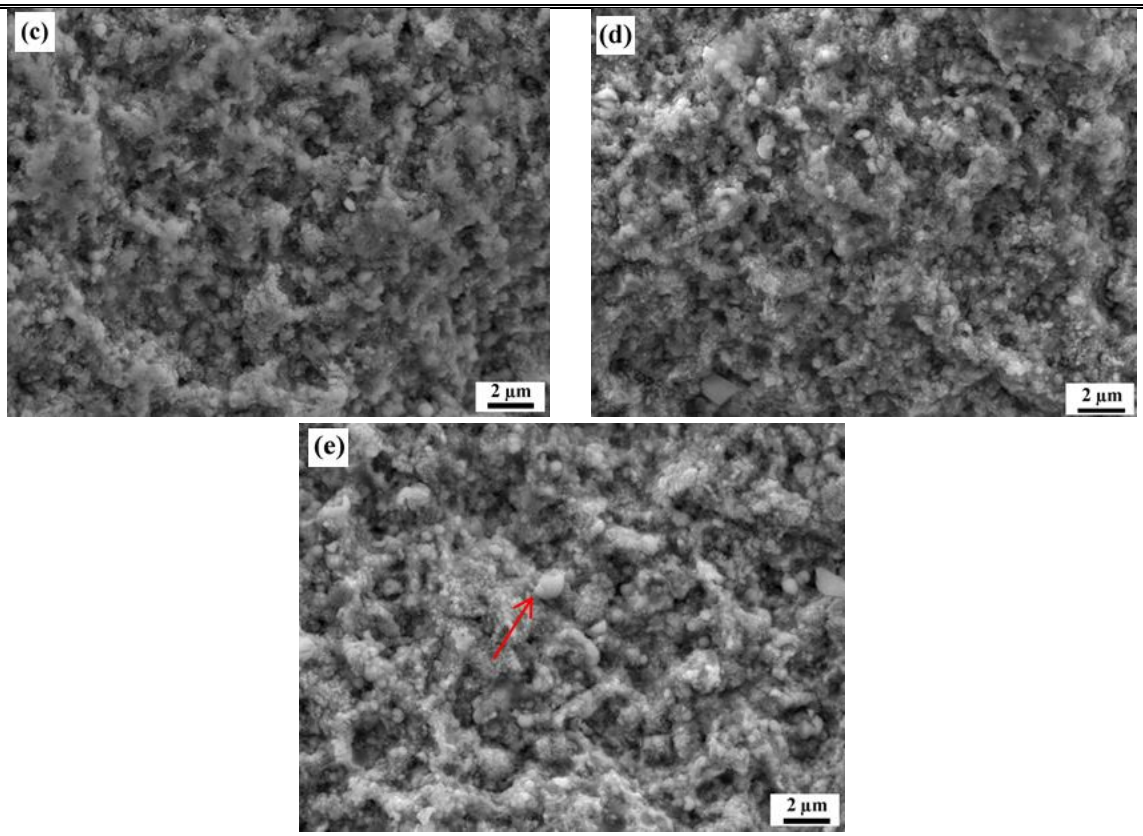
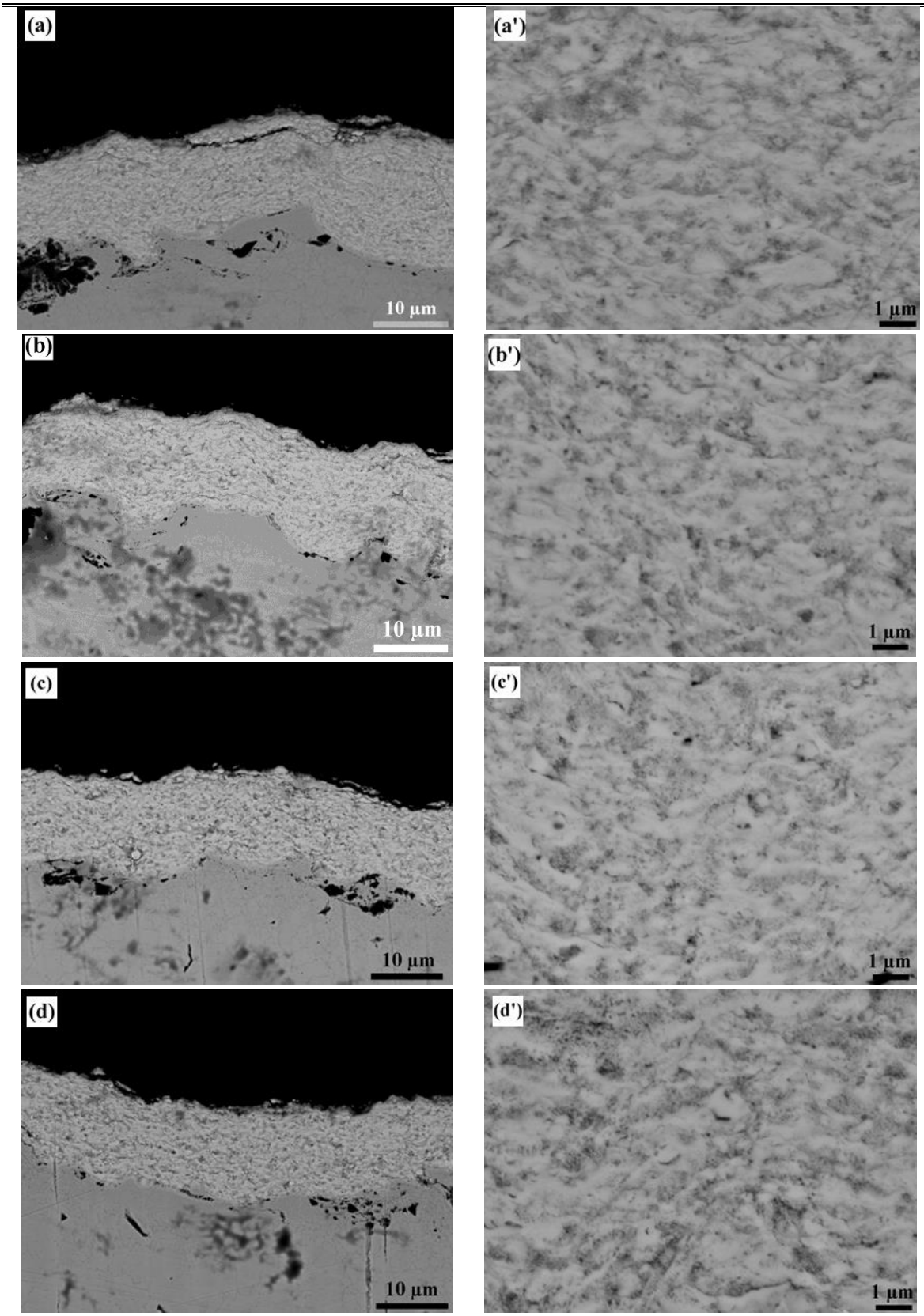


Fig. III- 4 Morphologies de surface des revêtements YSZ déposés à différentes distances de projection, de 150 mm à 250 mm, sous très basse pression.

Les morphologies en coupe transversale des revêtements YSZ sont présentées à la figure III-5. Il est à noter que l'on n'observe pas les fissures verticales généralement perpendiculaires à la surface des revêtements, souvent présentes dans les dépôts projetés par APS. Les revêtements sont composés de particules aplaties semblables à la structure en couche et de microstructure très fine. Compte tenu de la dimension des particules aplaties par rapport à celle de la matière première, un phénomène d'agglomération des nanoparticules s'est produit au cours de la période d'évaporation du solvant. Par conséquent, les revêtements sont composés de petites particules bien fondues et de grandes particules aplaties bien fondues issues de l'agglomération des nanoparticules et en phase vapeur. En outre, la porosité du revêtement joue aussi un rôle clé dans la détermination des propriétés mécaniques. Cependant, il est difficile de calculer la porosité à l'aide du logiciel ImageJ habituellement utilisé pour les revêtements, à cause de la difficulté de distinction des pores dans ces revêtements. En d'autres termes, des revêtements plus denses peuvent être réalisés par la procédure de projection plasma de suspension sous très basse pression. Dans le futur, la conductivité thermique de revêtements ayant des nano-pores devra être mise en œuvre.


(a)
10 µm
(a')
1 µm
(b)
10 µm
(b')
1 µm
(c)
10 µm
(c')
1 µm
(d)
10 µm
(d')
1 µm

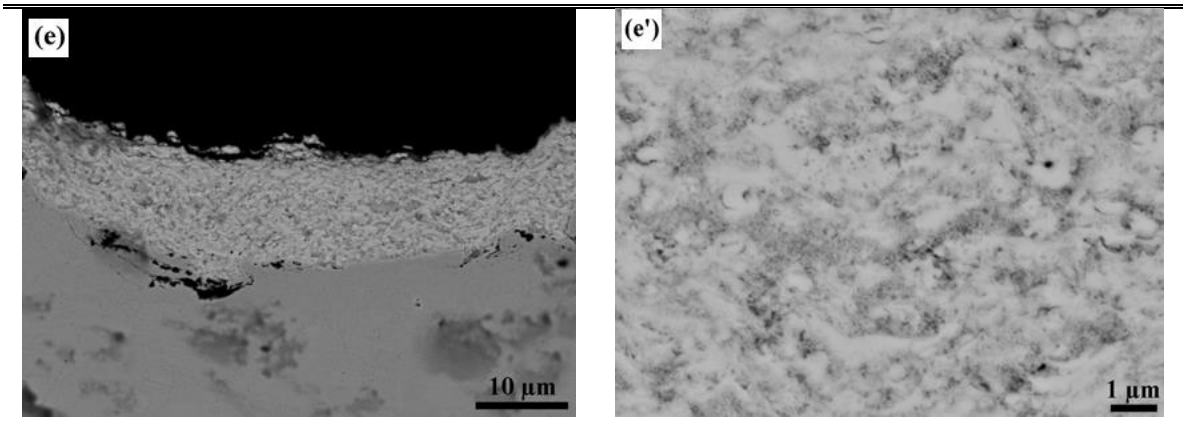
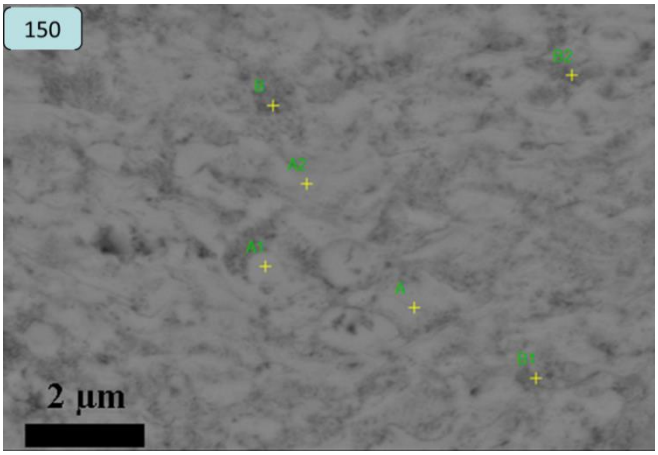
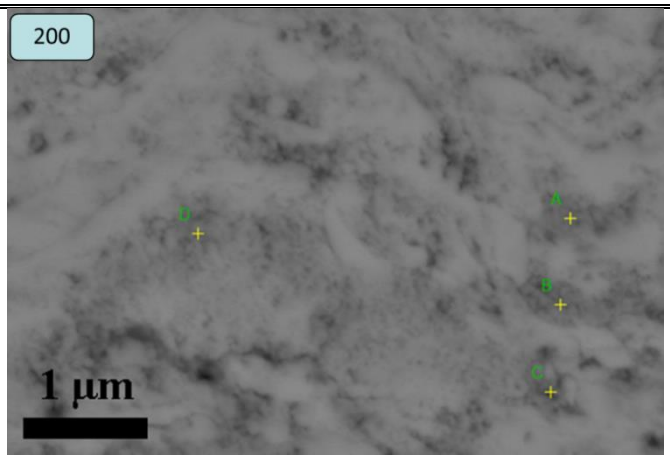


Fig. III- 5 Morphologies en coupe transversale des revêtements YSZ déposés à différentes distances de projection, de 150 mm à 250 mm. (a')-(e') sont les morphologies en coupe transversale à fort grossissement de (a)-(e), respectivement.

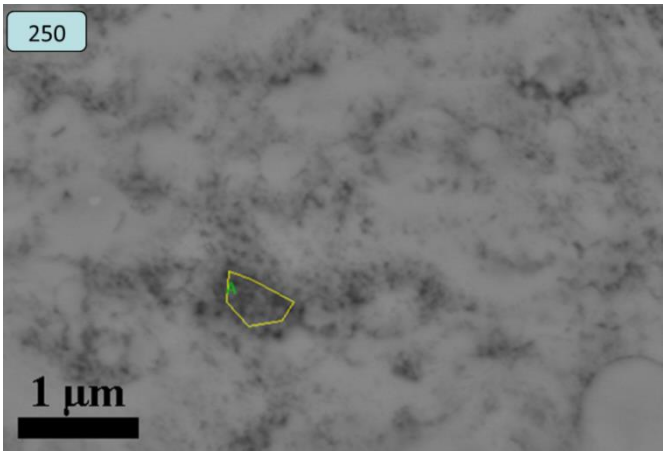
Comme mentionné plus haut, les revêtements sont composés d'une région dense issue de particules aplaties et d'une région à microstructure très fine issue de petites particules fondues ou en phase vapeur. Afin de déterminer les distributions élémentaires, des mesures ponctuelles et planes ont été effectuées par EDS. Les résultats montrent que la proportion atomique des éléments Zr et Y des revêtements est proche de celle de la matière première. La proportion atomique des éléments Zr et Y dans les régions denses A, A1 et A2 issues de particules aplaties est presque la même que celle des autres régions B, B1 et B2 à microstructure très fine, ce qui est présenté dans la figure III-6 sur le revêtement déposé à la distance de projection de 150 mm. Dans les revêtements déposés à la distance de projection de 200 mm et 250 mm, la proportion atomique des éléments Zr et Y dans les régions à microstructure très fine est identique. En d'autres termes, la composition des revêtements déposés à différentes distances de projection, de 150 mm à 250 mm, est la même, ce qui permet de déposer des revêtements sur des pièces de géométrie complexe sans tenir compte de l'influence de la distance de projection sur la composition des revêtements.



Atomic percent (%)		
	Y	Zr
A	5,85	94,15
A1	8,51	91,49
A2	4,5	95,5
Mean	6,29	93,71
B	5,43	94,57
B1	6,09	93,91
B2	6,52	93,48
Mean	6,01	93,99



Atomic percent (%)	Y	Zr
A	5,15	94,85
B	5,7	94,3
C	6,05	93,95
D	5,22	94,78
Mean	5,53	94,47



Atomic percent(%)	Y	Zr
A	5,41	94,59

Fig. III- 6 Morphologies MEB présentant la microstructure composite des revêtements déposés à différentes distances de projection, de 150 mm à 250 mm, et résultats EDS des atomes Y et Zr dans les différentes régions.

III.3 Propriétés des revêtements obtenus par projection plasma de suspension sous très basse pression

La présence de pores et de fissures dans les revêtements joue un rôle important dans les propriétés mécaniques des matériaux, et en particulier dans la mesure du module d'élasticité et la dureté des revêtements. La courbe de charge peut montrer une singularité lorsque le pénétrateur rencontre un pore lors de son déplacement à l'intérieur des revêtements, ce qui conduit à l'apparition d'une plaque horizontale en raison de l'augmentation de la profondeur de ce pénétrateur sous la même charge appliquée. Par conséquent, une courbe reconstruite en tenant compte de la dérive vers des déplacements élevés dans le cas des pores a été adoptée par Latka *et al.* [18] pour calculer la dureté réelle du matériau. En outre, la rugosité de la surface du revêtement peut également modifier considérablement la forme de la courbe de déplacement en charge, en particulier au début de cette charge. Par conséquent, il a été

prudent d'effectuer le polissage de surface afin d'éviter la modification de structure du revêtement.

Comme mentionné ci-dessus dans le chapitre I, la dureté de revêtement *H* est influencée par la charge maximale appliquée et par la surface de contact, et le module d'élasticité *E* peut être évalué à l'aide de la courbe de décharge. Dans cette étude, la rugosité moyenne R_a inférieure à 5% de la profondeur de pénétration maximale a été réalisée selon la norme internationale ISO 14577-4. Compte tenu de la charge appliquée de 10 mN, la profondeur de pénétration maximale d'environ 400 nm respecte cette règle. En outre, le polissage de surface au niveau de la coupe transversale du revêtement a été choisi en raison de la procédure de préparation. En particulier, le processus de coupe pourrait modifier la structure de revêtement, conduisant à un grand écart de la mesure du module d'élasticité et de la dureté. En outre, les valeurs les plus élevées ont été trouvées à la surface, par rapport à la coupe transversale du revêtement. Le module d'élasticité de la coupe transversale est passé de 210 à 60 GPa de la surface vers l'intérieur selon les résultats de Jang *et al.* [19]. La dureté présente la même tendance à la coupe transversale de 10 GPa, entre 8 et 3 GPa de la surface vers l'intérieur de revêtement. Cela pourrait être expliqué par le fait que la dureté et le module d'élasticité sont affectés par la structure du revêtement qui est déposé par EB-PVD, présentant de fortes propriétés anisotropiques.

La courbe de profondeur de la charge donnée obtenue par nano-indentation sur le revêtement préparé à la distance de projection de 150 mm est présentée en figure III-7. Le taux de chargement est de 5 mN/min, celui de déchargement est le même, et la durée est de 15 s sous la charge maximale (10 mN). Le temps de séjour a été sélectionné en fonction de la procédure normale de test d'indentation effectué via le test d'indentation classique. La charge et la profondeur de pénétration dans les revêtements ont été mesurées en continu pendant le processus de chargement et de déchargement. Il a été montré que la profondeur de pénétration varie en continu en fonction de la force lors du chargement et du déchargement. En d'autres termes, le déplacement de la courbe vers un niveau élevé résultant de ce phénomène lorsque le pénétrateur rencontre le pore n'a pas été détecté. Ainsi, les petits nano-pores du revêtement jouent un faible effet sur la procédure de nano-indentation. Au contraire, il a été démontré que les revêtements nano-poreux peuvent être réalisés par cette procédure sous très basse pression. En outre, la conductivité thermique de ces revêtements pourrait être mesurée dans le futur du fait que cette microstructure présente une faible conductivité thermique selon l'effet Knudsen, ce qui pourrait être utilisé comme TBCs.

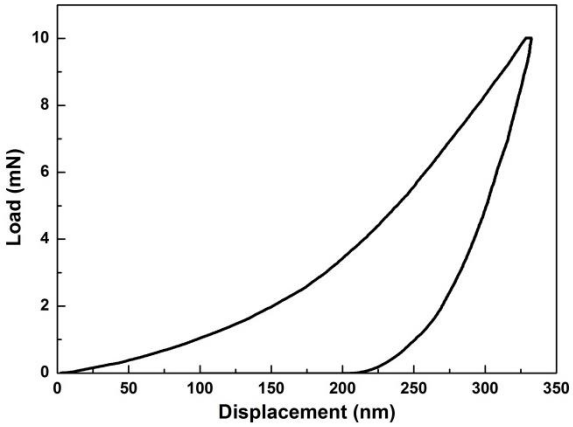


Fig. III- 7 Courbe de déplacement de la charge sur la surface de polissage du revêtement préparé à la distance de projection de 150 mm.

La dureté et le module d'élasticité des revêtements sont présentés à la figure III-8. Il a été constaté que la dureté du revêtement n'a pas connu de changement évident en fonction de la distance de projection, de 150 à 250 mm : 4,7 ± 0,9 GPa, 5,8 ± 0,3 GPa et 5,0 ± 1,2 GPa pour les distances de projection 150, 200 et 250 mm, respectivement. Il a été montré que les résultats obtenus à l'aide de la nano-indentation sont supérieurs à ceux reportés par Latka *et al.* [18] en utilisant le modèle de Li *et al.* (3,6 GPa) [20] et le modèle de Chicot *et al.* (2,5 GPa) [21]. Les revêtements déposés par projection plasma de suspension sous très basse pression sont plus denses que ceux déposés par Latka *et al.* par projection plasma de suspension sous atmosphère. Ainsi, la faible porosité du revêtement donne une dureté plus élevée. Cependant, le module d'élasticité présente une tendance à la baisse en fonction de la distance de projection, de 114,5 ± 8,6 GPa à 87 ± 6,3 GPa. La dureté 87 ± 6,3 GPa est comparable aux données rapportées par Latka *et al.* [18]. Cela pourrait être attribué au revêtement plus dense, donnant une valeur plus élevée. La dureté et le module d'élasticité augmentent respectivement de 61% et 31% en comparaison avec les valeurs obtenues sous atmosphère par Latka *et al.* en utilisant le modèle de Li *et al.* De plus, la dureté et le module d'élasticité présentent des valeurs plus homogènes en comparaison avec les résultats de Carpio *et al.* [22] représentant des valeurs différentes entre la région fondue et la région de grains frittées, ce qui pourrait être attribuée à la microstructure plus homogène de revêtements obtenus par projection plasma de suspension sous très basse pression. Enfin, la dureté et le module d'élasticité du revêtement sont supérieurs à ceux préparés par SPS sous atmosphère, du fait que la vitesse du jet de plasma sous très basse pression est plus élevée, conduisant les particules fondues à une vitesse élevée et à la condensation de vapeur.

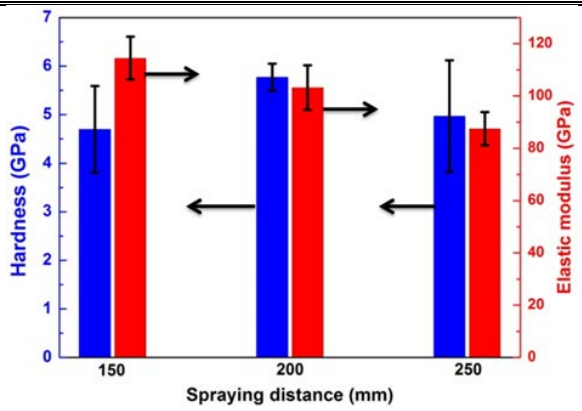


Fig. III- 8 Module d'élasticité et dureté des revêtements préparés à différentes distances de projection, de 150 à 250 mm, par SPS sous très basse pression.

Les revêtements à microstructure hybride ont été déposés par projection plasma de suspension sous très basse pression. Ils peuvent être utilisés comme électrolyte de SOFC grâce à leur faible porosité. Selon l'effet Knudsen, lorsque la dimension des pores diminue vers l'ordre de grandeur submicrométrique, la conductivité thermique de ces pores diminue fortement. Par conséquent, ces revêtements de structure fine doivent avoir une faible conductivité thermique, et peuvent être utilisés comme TBC. Enfin, la projection plasma de suspension sous très basse pression pourrait être utilisée comme nouvelle technique de fabrication de revêtements nano-poreux.

III.4 Bilan

Dans ce chapitre, le processus de projection plasma de suspension a été mis en œuvre sous très basse pression. Afin de bien chauffer les particules transportées par la suspension dans le jet de plasma sous très basse pression, une injection axiale a été effectuée selon la configuration d'une torche tri-cathode. Les caractéristiques du jet de plasma sous très basse pression, les comportements de suspension dans le jet de plasma sous très basse pression, les caractéristiques des revêtements ainsi que les propriétés des revêtements ont été évalués. Plusieurs conclusions peuvent être présentées ci-dessous :

a) Une injection axiale, au lieu d'une injection radiale, a été effectuée pour améliorer l'échange d'enthalpie entre du jet de plasma et les particules transportées par la suspension. Les propriétés de jet de plasma avec poudres injectées ont été caractérisées par OES. Il a été montré que la température électronique est de seulement 4469 K du fait de la faible puissance de la torche. Cependant, les intensités relativement faibles des raies spectrales des atomes Y et Zr par rapport à celle de la raie spectrale H_a peuvent aussi vérifier la phase vapeur dans le jet de plasma.

b) Le comportement de suspension dans le jet de plasma sous très basse pression peut être différent de celui dans l'atmosphère normale. Le diamètre calculé des gouttelettes minimales après fragmentation est d'environ 1,8 μm sous cette condition de fonctionnement, soit moins élevée que celui dans les conditions atmosphériques. En outre, le temps de fragmentation calculé est d'environ 0,23 μs et le temps d'évaporation calculé est d'environ 0,8 μs.

c) Enfin, il a été constaté que les revêtements élaborés présentent une microstructure composite, avec des particules aplaties semblables à la structure en couche venue de particules bien fondues et des microstructures très fines issues de petites particules fondues ou de la condensation de vapeur. La dureté du revêtement peut monter jusqu'à 5,8 GPa pour le dépôt, préparé à la distance de projection de 200 mm. Il a été montré que le module d'élasticité est relativement élevé jusqu'à 114,5 GPa. La dureté et le module d'élasticité augmentent respectivement de 61% et 31%, en comparaison avec les valeurs obtenues par SPS sous atmosphère par Latka *et al.* en utilisant le modèle de Li *et al.*

Références

[1] M. Gindrat, H.M. Hohle, 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, *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 882-887.

[2] 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* (2011).

[3] A. Refke, G. Barbezat, J.L. Dorier, M. Gindrat, Ch. Hollenstein, Characterization of LPPS processes under various spray conditions for potential application, *International Thermal Spray Conference* (2003).

[4] A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Characteristics of Ceramic Coatings Made by Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF), *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2012) 435-440.

[5] http://www.directindustry.com/prod/sulzer-metco/thermal-spray-guns-plasma-23581-1374459.html.

[6] G. Darut, Thèse, Université de Limoges, Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour application tribologiques par projection plasma de suspensions (2010).

[7] P. Sokolowski, L. Latka, S. Kozerski, A. Ambroziak, L. Pawlowski, B. Pateyron, A comparison of microstructure and of thermal transport properties of yttria and ceria stabilized zirconia coatings deposited by suspension plasma spraying, *ITSC* (2014) 263-267.

[8] G. Darut, H. Ageorges, A. Denoirjean, P. Fauchais, Tribological performances of YSZ composite coatings manufactured by suspension plasma spraying, *Surface and Coatings Technology* 217 (2013) 172-180.

[9] S. Semenov, B. Cetegen, Spectroscopic temperature measurements in direct current arc plasma jets used in thermal spray processing of materials, *Journal of Thermal Spray Technology* 10 (2001) 326-336.

[10] J. Cui, Z. Xu, J. Zhang, Q. Nie, G. Xu, L. Ren, Online diagnosis of electron excitation temperature in CH4+H2 discharge plasma at atmospheric pressure by optical emission spectra, *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy* 51 (2008) 1892-1896.

[11] Z.Y. Guo, W.H. Zhao, Arc and Thermal Plasma (Chinese), *Science Press* (1986) 202-203.

[12] B. Vautherin, M.P. Planche, R. Bolot, A. Quet, L. Bianchi, G. Montavon, Vapors and Droplets Mixture Deposition of Metallic Coatings by Very Low Pressure Plasma Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 23 (2014) 596-608.

[13] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Teneze, Parameters controlling liquid plasma spraying: Solutions, sols, or suspensions, *Journal of Thermal Spray Technology* 17 (2008) 31-59.

[14] P. Fauchais, V. Rat, U. Delbos, J. F. Coudert, T. Chartier, L. Bianchi, Understanding of suspension DC plasma spraying of finely structured coatings for SOFC, *IEEE Transactions on Plasma Science* 33 (2005) 920-930.

[15] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22-31.

[16] P. Grahle, E. Arzt, Microstructural development in dispersion strengthened NiAl produced by mechanical alloying and secondary recrystallization, *Acta Materialia* 45 (1997) 201-211.

[17] D. Zois, A. Lekatou, M. Vardavoulias, A microstructure and mechanical property investigation on thermally sprayed nanostructured ceramic coatings before and after a sintering treatment, *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 15-27.

[18] L. Łatka, D. Chicot, A. Cattini, L. Pawłowski, A. Ambroziak, Modeling of elastic modulus and hardness determination by indentation of porous yttria stabilized zirconia coatings, *Surface and Coatings Technology* 220 (2013) 131-139.

[19] B. K. Jang, H. Matsubara, Influence of porosity on hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD TBCs by nanoindentation, *Materials Letters* 59 (2005) 3462-3466.

[20] H. Li, R.C. Bradt, The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals, *Journal of Materials Science* 28 (1993) 917-926.

[21] D. Chicot, L. Gil, K. Silva, F. Roudet, E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, D.G. Teer, Thin filmhardness determination using indentation loading curve modeling, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5565-5571.

[22] P. Carpio, E. Rayón, L. Pawłowski, A. Cattini, R. Benavente, E. Bannier, M.D. Salvador, E. Sánchez, Microstructure and indentation mechanical properties of YSZ nanostructured coatings obtained by suspension plasma spraying, *Surface and Coatings Technology* 220 (2013) 237-243.

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS YSZ PREPARES PAR PROJECTION PLASMA SOUS TRÈS BASSE PRESSION

CHAPITRE IV Elaboration et caractérisation de revêtements YSZ préparés par projection plasma sous très basse pression

Ce quatrième chapitre présente les résultats relatifs aux revêtements YSZ préparés par projection plasma sous très basse pression en utilisant la torche F4-VB conventionnelle. Les revêtements à microstructure colonnaire ont été formés par condensation de vapeur derrière les échantillons en céramique, sans vis-à-vis du plasma. Afin de compresser le jet de plasma sous très basse pression et de bien chauffer et accélérer les particules injectées, une buse rallongée a été mise en œuvre. L'effet de cette buse rallongée sur les microstructures a été évalué. Les phases et microstructures des revêtements YSZ ont respectivement été caractérisées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Enfin, la dureté Vickers a été mesurée sur les surfaces polies.

IV.1 Introduction

Au cours de l'étude présentée dans le chapitre III, des revêtements YSZ ont été réalisés à l'aide d'une torche tri-cathode par projection plasma de suspension sous très basse pression avec injection axiale. Il a été montré que ces revêtements présentent une microstructure composite, constituée à la fois de particules aplaties et de petites particules ou de condensation de la vapeur. Cependant, le taux de croissance des revêtements par le processus SPS est moins faible que d'autres processus de projection plasma. En outre, l'évaporation du solvant aussi consomme l'énergie du jet de plasma. Ainsi, il est difficile d'évaporer les matériaux injectés et de réaliser des revêtements présentant une structure colonnaire à l'aide de la torche mentionnée dans le chapitre III à cause de la puissance insuffisante. Par ailleurs, il est connu que la densité d'énergie du jet de plasma sous très basse pression est plus faible que celle sous pression atmosphérique du fait que le jet de plasma subit une forte expansion. Par conséquent, afin d'améliorer l'échange d'enthalpie entre les poudres injectées et le jet de plasma sous cette faible pression, une buse rallongée est montée sur la torche F4-VB conventionnelle.

A l'occasion de travaux antérieurs dans le laboratoire LERMPS, une buse rallongée pour la torche F4-VB a également été proposée par Sokolov [1] pour diminuer la perte thermique du jet de plasma sous très basse pression. Des modélisations de distribution de température et de vitesse des particules ont été effectuées avec cette buse. Bolot *et al.* [2] ont utilisé un modèle

numérique basé sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local pour modéliser la distribution de pression et le nombre de Mach, à l'aide du logiciel Phoenics, sous l'écoulement d'un jet de plasma d'argon à 700 A d'intensité de courant.

Compte tenu des travaux antérieurs, une buse rallongée en cuivre est fabriquée, puis montée sur la torche F4-VB conventionnelle, refroidie par un serpentin de refroidissement comme mentionné dans le chapitre II. La photo de cette torche assemblée est présentée dans la figure II-7.

IV.2 Fabrication de revêtements par projection plasma sous très basse pression sans et avec la buse rallongée

Des revêtements YSZ ont été réalisés par la torche F4-VB sous très basse pression sans et avec la buse rallongée. L'effet de cette buse rallongée sur les revêtements est évalué.

IV.2.1 L'effet des poudres injectées sur la température électronique sans la buse rallongée

Comme mentionnée plus haut dans le chapitre III, la température électronique T_e du jet de plasma peut être déterminée en fonction de l'intensité relative des raies spectrales d'atomes H aux longueurs d'onde de 656,28 nm (H_α) et 486,13 nm (H_β). Les paramètres d'OES de projection plasma sous très basse pression sont présentés dans le tableau IV-1 pour la torche F4-VB.

Tableau IV- 1 Paramètres d'OES de projection plasma sous très basse pression.

Paramètres	Valeur
Pression (Pa)	100
Courant (A)	650
Tension (V)	77
Débit d'Ar (slpm)	45
Débit d'H_2 (slpm)	10

La spectroscopie à émission optique du jet de plasma par la torche sans la buse rallongée à la distance détectée de 200 mm est présente en figure IV-1 avec et sans poudres injectées. Les intensités relatives de raie spectrale H_β sont respectivement de 5915 et 5777 avec et sans poudres injectées. L'intensité relative de raie spectrale H_a est de 65535. Les

températures électroniques T_e du jet de plasma sont respectivement de 4339 K et 4398 K avec et sans poudres injectées, ce qui est comparable à celles obtenues en utilisant la torche tri-cathode (chapitre III). Les températures électroniques T_e du jet de plasma sous les conditions avec et sans poudres injectées sont presque identiques. Par conséquent, les poudres injectées dans le jet de plasma jouent un faible effet sur la température électronique. En d'autres termes, si les poudres sont injectées dans le centre du jet de plasma, elles peuvent bien être chauffées et accélérées vers un substrat.

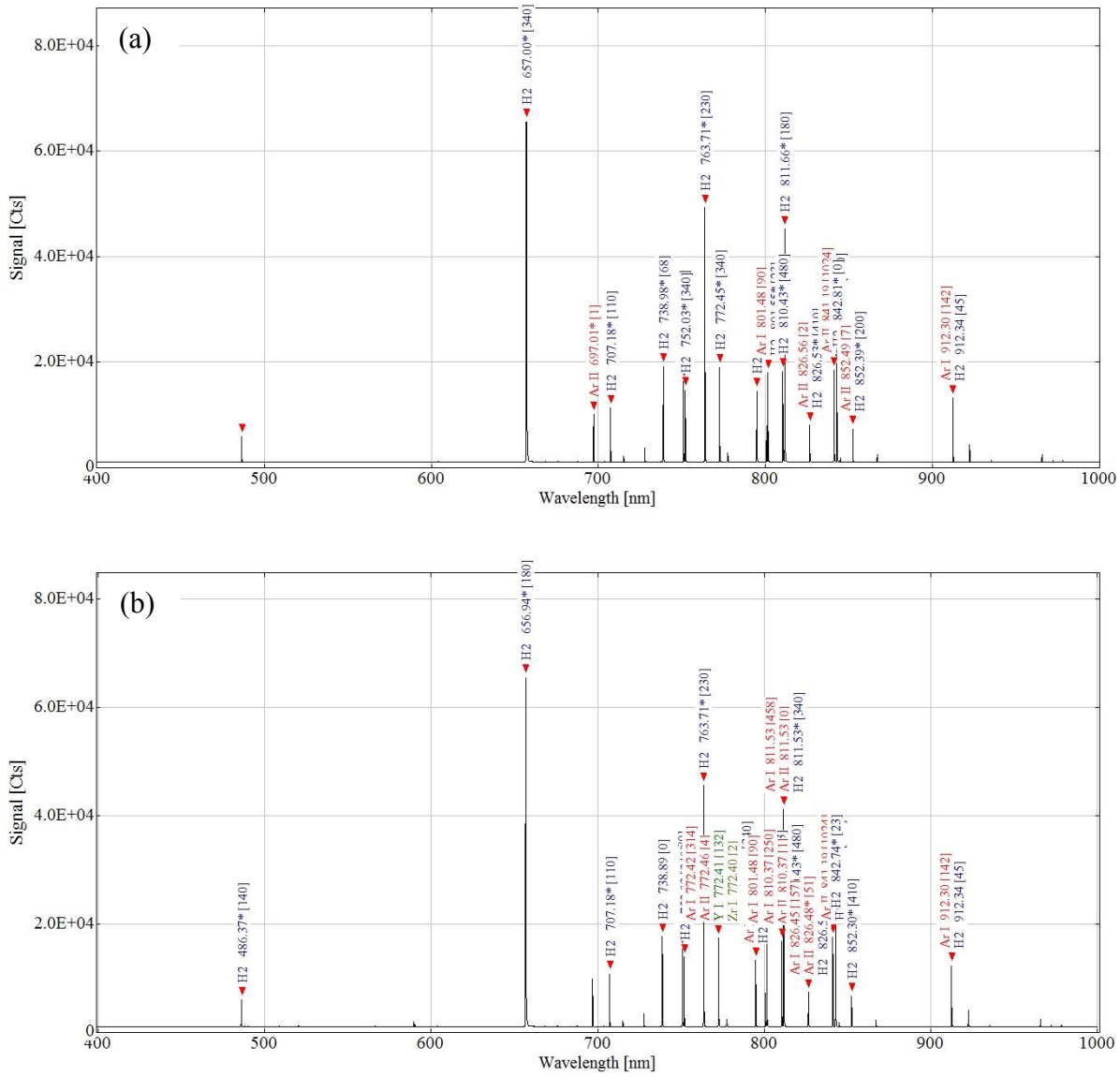
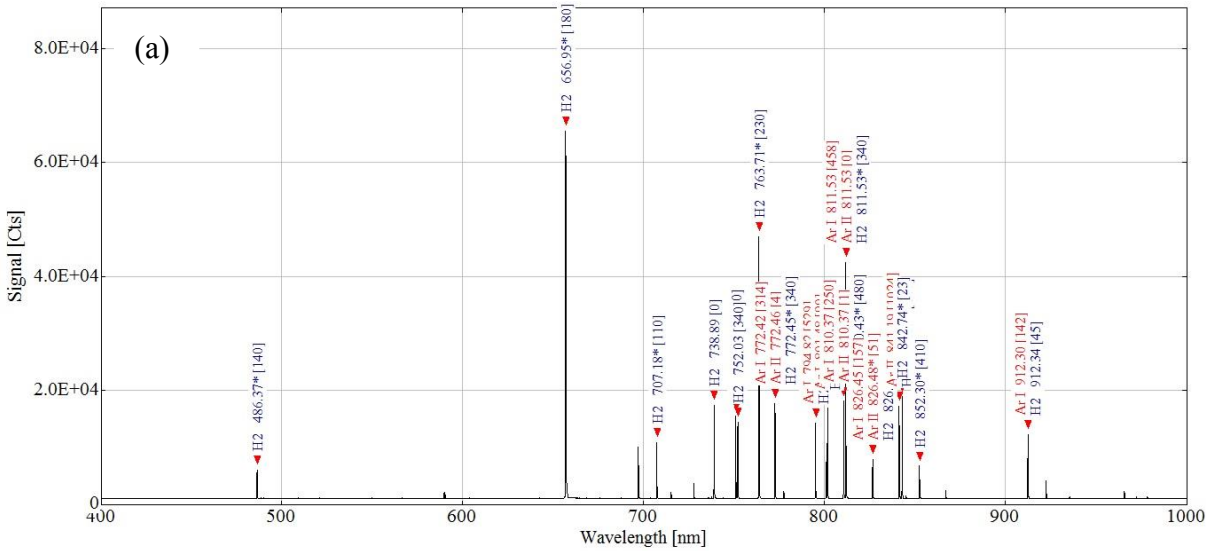
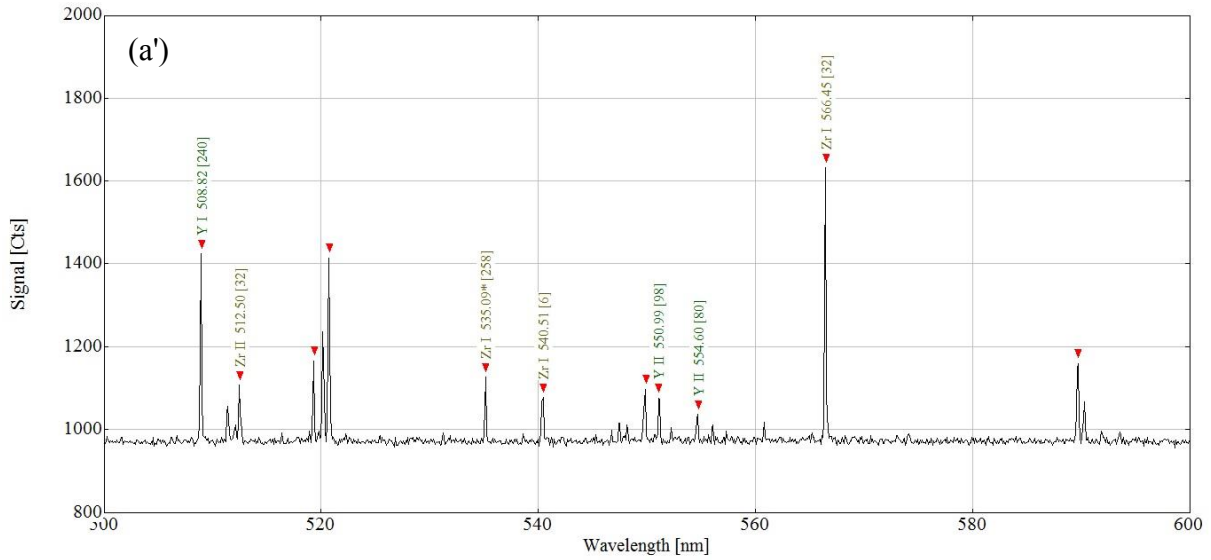


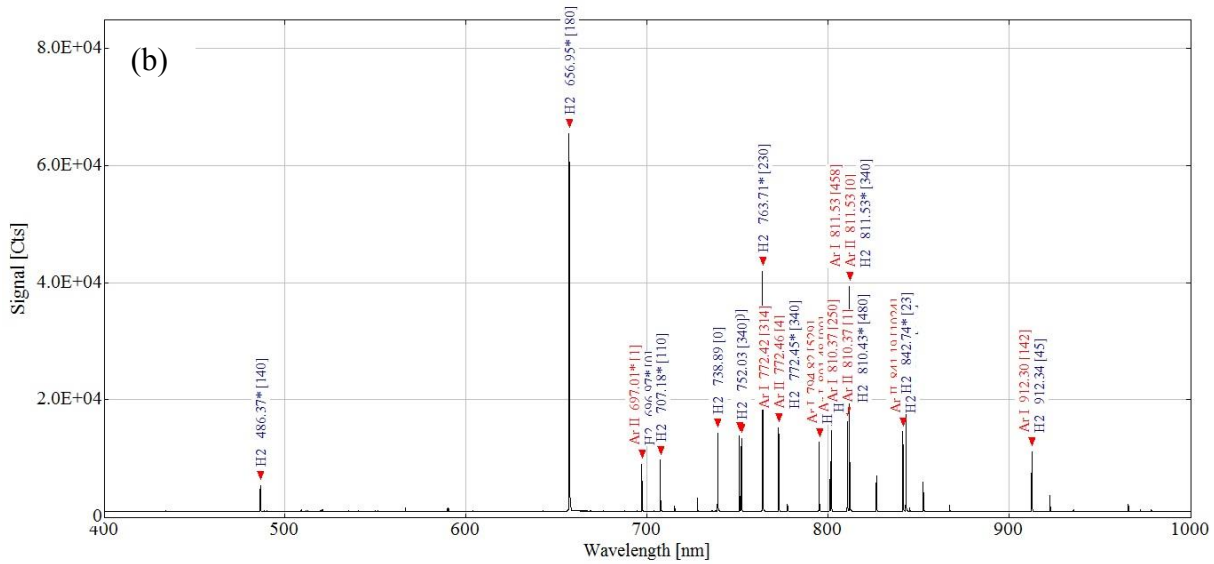
Fig. IV- 1 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma par la torche sans la buse rallongée à la distance détectée de 200 mm (a) sans poudres injectées ; (b) avec poudres injectées.

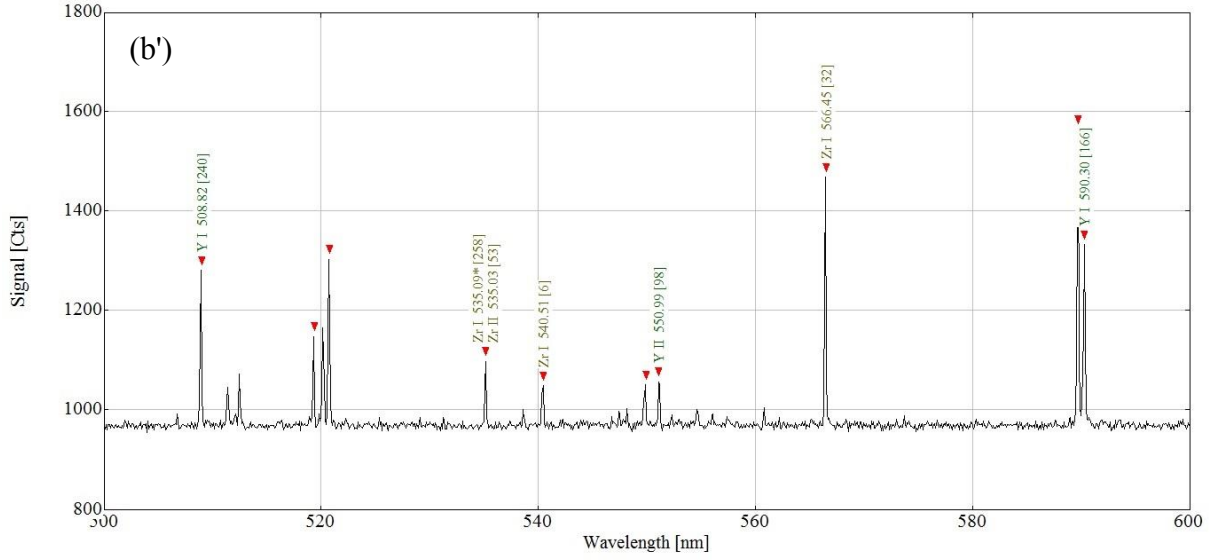
IV.2.2 L'effet de distance détectée sur la température électronique sans la buse rallongée

Les caractéristiques du jet de plasma de la torche F4-VB conventionnelle sans la buse rallongée ont aussi été évaluées à différentes distances, de 200 à 350 mm. La spectroscopie à émission optique du jet de plasma avec poudres injectées est présentée dans la figure IV-2. Les figures IV-2 (a') et (b') présentent des images à fort grossissement des raies spectrales des atomes Zr et Y à longueur d'onde de 500 à 600 nm de (a) et (b), respectivement. L'intensité des raies spectrales d'YSZ est plutôt faible relativement aux émissions concernant les pics d'Ar et H, ce qui montre qu'il y a très peu de vapeur issue d'YSZ. La température électronique T_e du jet de plasma présente une tendance à la baisse de 4339 à 4064 K en fonction de la distance de 200 à 350 mm. Cependant, la tendance à la diminution est plus faible que le processus de projection plasma sous pression atmosphérique, du fait du faible échange d'enthalpie entre le jet de plasma et l'atmosphère ambiante sous très basse pression.




(a')
Signal [Cts]
Wavelength [nm]
Y I 508.82 [240]
Zr II 512.50 [32]
Zr I 535.09* [258]
Zr I 540.51 [6]
Y II 550.99 [98]
Y II 554.60 [80]
Zr I 566.45 [32]


(b)
Signal [Cts]
Wavelength [nm]
H2 656.95* [180]
H2 486.37* [140]
Ar II 697.01* [1]
H2 707.18* [110]
H2 738.89 [0]
H2 752.03 [340]
H2 763.71* [230]
Ar I 772.42 [314]
Ar II 772.46 [4]
H2 772.45* [340]
Ar I 811.53 [458]
Ar II 811.53 [0]
H2 811.53* [340]
Ar I 810.37 [250]
Ar II 810.37 [1]
H2 810.43* [480]
H2 842.74* [23]
Ar I 912.30 [142]
H2 912.34 [45]


(b')
Signal [Cts]
Wavelength [nm]
Y I 508.82 [240]
Zr I 535.09* [258]
Zr II 535.03 [53]
Zr I 540.51 [6]
Y II 550.99 [98]
Zr I 566.45 [32]
Y I 590.30 [166]

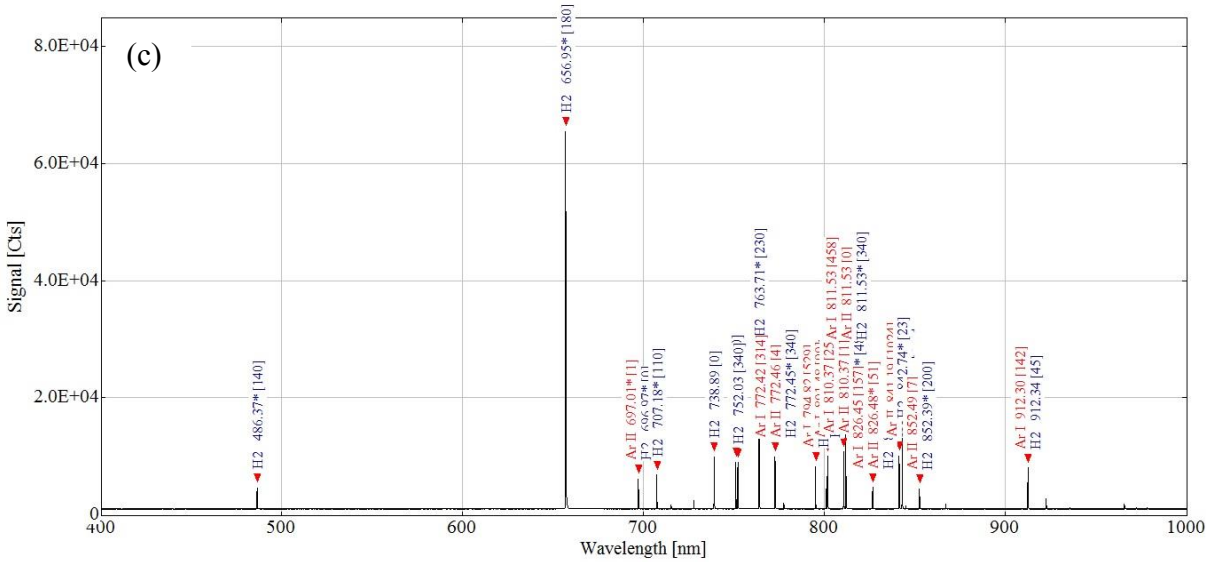


Fig. IV- 2 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma par la torche sans la buse rallongée avec poudres injectées à différentes distances détectées : (a) 250 mm, (b) 300 mm et (c) 350 mm, (a') image à fort grossissement de (a) à longueur d'onde de 500 à 600 nm, et (b') image à fort grossissement de (b) à longueur d'onde de 500 à 600 nm.

IV.2.3 Préparation de revêtements sous très basse pression par la torche F4-VB sans la buse rallongée

En liaison avec les mesures d'OES effectuées, les conditions des opérations de projection plasma sous très basse pression correspondent à celles précédemment étudiées. L'effet de la distance de projection a été étudié sur les microstructures dans un premier temps avec un faible débit de poudre, de 1,5 $g \cdot min^{-1}$. Les paramètres de projection utilisés sont présents dans le tableau IV-2. Tout d'abord, les substrats sont préchauffés jusqu'à 1073 K par le jet de plasma sans poudres injectées avant de déposer les revêtements YSZ. Puis, les revêtements sont réalisés sur des tubes en céramique d'alumine de diamètre 16 mm et d'épaisseur 2 mm, ce qui permet d'éviter les fissures dues aux contraintes thermiques du fait de la différence de coefficient de dilatation thermique entre les revêtements et les substrats. Une plage de distance de projection de 200 à 450 mm est fixée pour les substrats des tubes en céramique d'alumine.

Tableau IV- 2 Paramètres de projection plasma sous très basse pression par la torche F4-VB sans la buse rallongée.

Paramètres	Valeur
Pression (Pa)	100
Courant (A)	650
Tension (V)	77
Débit d'H_2 (slpm)	10
Débit d'Ar (slpm)	45
Débit de poudre ($g \cdot min^{-1}$)	1,5
Débit de gaz porteur d'Ar (slpm)	3
Température du substrat (K)	1073

Après la projection, on a constaté que les tubes en céramique ont été recouverts de dépôt autour des pièces, c'est-à-dire qu'il y a des dépôts en face de la torche, mais aussi des dépôts derrière le tube. Les diffractogrammes des revêtements sur ces tubes sont présentés dans la figure IV-3, ce qui est obtenu à une vitesse de balayage de 6° par minute à une plage d'angles de 20° à 80°. Il a été constaté que la poudre présente une structure monoclinique (PDF : 37-1484) et que les revêtements présentent une structure mixte quadratique (PDF : 48-0224) et monoclinique. Cependant, les phases de structuration des revêtements de côté, devant et derrière ne présentent pas de différences évidentes d'après ces résultats. Mais, il a été observé que les pics du revêtement sont légèrement plus larges que ceux de la poudre originale. La taille des cristallites de poudre originale et de revêtement est aussi calculée sur la base de l'équation Williamson-Hall comme mentionnée plus haut, dans le chapitre III. Pour les poudres fondues et broyées, le pic le plus intense, par exemple le plan (-111) à 32,836˚, a été utilisé pour calculer la taille de la cristallite, qui est égale à 43,7 nm. Pour les revêtements, le plan (101) à 35,182˚ a été utilisé. La taille calculée de la cristallite est présente dans le tableau IV-3. La taille des cristallites des revêtements est inférieure à celle des poudres, par comparaison avec les résultats calculés. En d'autres termes, la taille des cristallites des poudres originales diminue après ce processus de projection plasma sous très basse pression, du fait du refroidissement rapide des particules fondues, ce qui empêche la croissance de grain. Pour la taille des cristallites des revêtements déposés en face et à l'arrière de la pièce à différentes distances de projection, aucune différence évidente n'a été trouvée selon les résultats calculés.

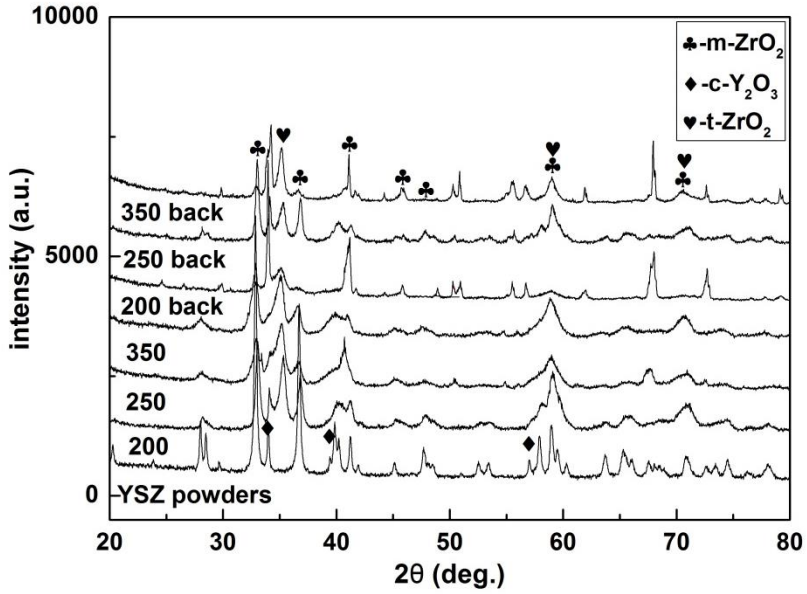


Fig. IV- 3 Diffractogramme DRX des revêtements YSZ déposés à différentes distances de projection sur les tubes céramiques et des poudres originales.

Tableau IV- 3 Taille de cristallite des poudres originales et des revêtements déposés sur la surface des tubes céramiques.

	La taille de cristallite (nm)	
Metco 6700	43,7	
	Devant les tubes	Derrière les tubes
200 mm	21,1	17,1
250 mm	15,4	19,5
350 mm	14,3	23

Nous le savons, les particules fondues ou semi-fondues volent en ligne droite dans le jet de plasma et ne peuvent pas arriver à la surface arrière des tubes. Ainsi, on peut déduire que les revêtements derrière les tubes issus de la condensation de phase vapeur. Les morphologies de surface des revêtements YSZ déposés à l'arrière de la pièce à différentes distances, de 200 à 350 mm, sont présentés en figure IV-4. Ces revêtements peuvent être seulement réalisés par condensation de vapeur du fait que les particules fondues ou semi-fondues volent en ligne droite dans le jet de plasma et ne peuvent pas arriver à la surface arrière des tubes céramiques. Afin d'obtenir une phase vapeur suffisante pour les revêtements à microstructure colonnaire comme les processus de PVD ou CVD, la torche O3CP à haute puissance, jusqu'à 180 kW, a souvent été employée sous très basse pression [3-5]. Cependant, elle consomme plus d'énergie que la torche F4-VB. Les surfaces du revêtement présentent une microstructure en chou-fleur ; cette microstructure est certainement formée

de la condensation de vapeur d'YSZ. Il peut en être déduit l'existence de la phase vapeur d'YSZ dans le jet de plasma sous très basse pression.

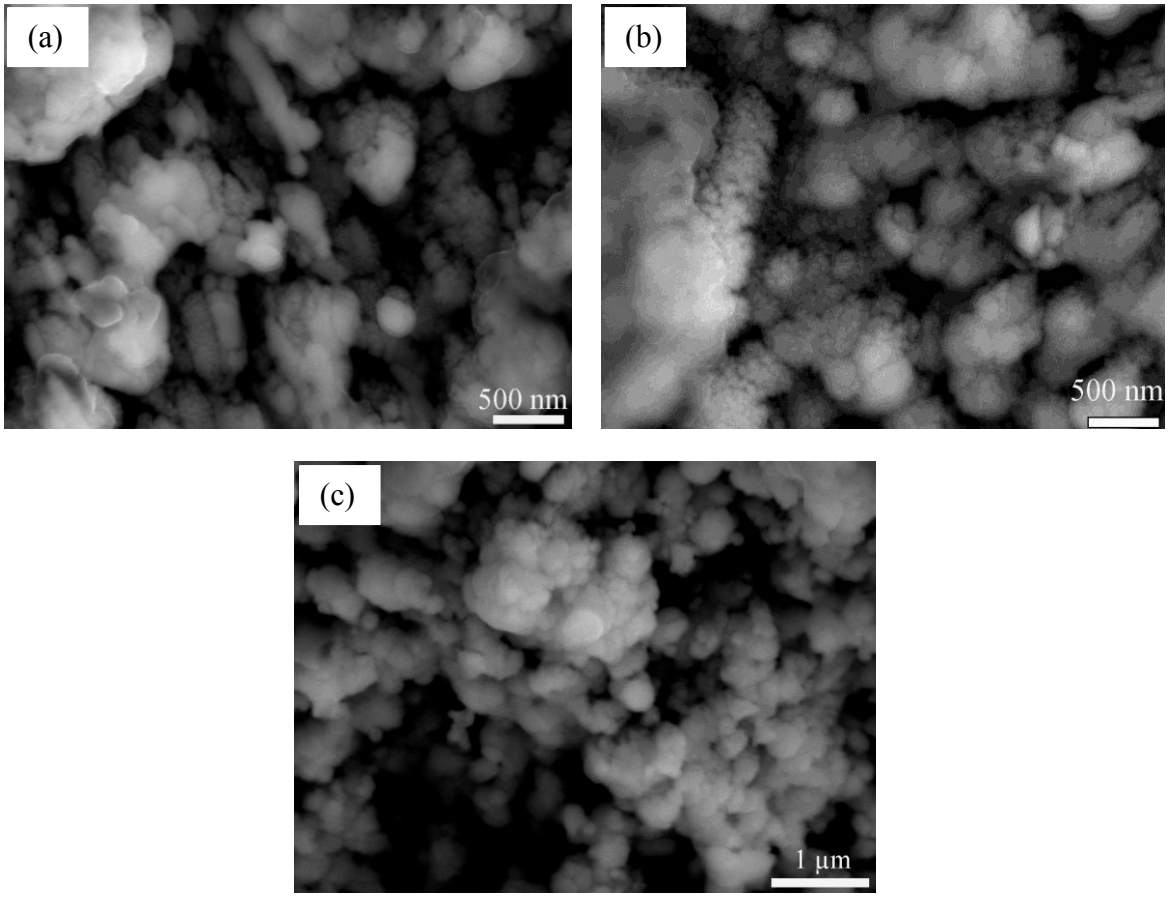


Fig. IV- 4 Morphologies de surface des revêtements YSZ élaborés derrière les tubes à différentes distances : (a) 200 mm ; (b) 250 mm et (c) 350 mm.

Les morphologies de coupe transversale des revêtements YSZ déposés à l'arrière de la pièce sont présentées sur la figure IV-5. Comme mentionné ci-dessus, les revêtements peuvent être seulement réalisés par condensation de la phase vapeur. Il a été trouvé que les revêtements possèdent une microstructure colonnaire proche de celle de films PVD. Mais l'épaisseur de ces revêtements est très mince, environ 1 à 3 µm. Compte tenu de la puissance de torche F4-VB et du dispositif expérimental, le débit de poudre est diminué à 1,5 $g \cdot min^{-1}$ pour augmenter la phase vapeur dans le jet de plasma. Avec ce faible débit de poudre, il y a encore beaucoup de particules fondues dans le jet de plasma.

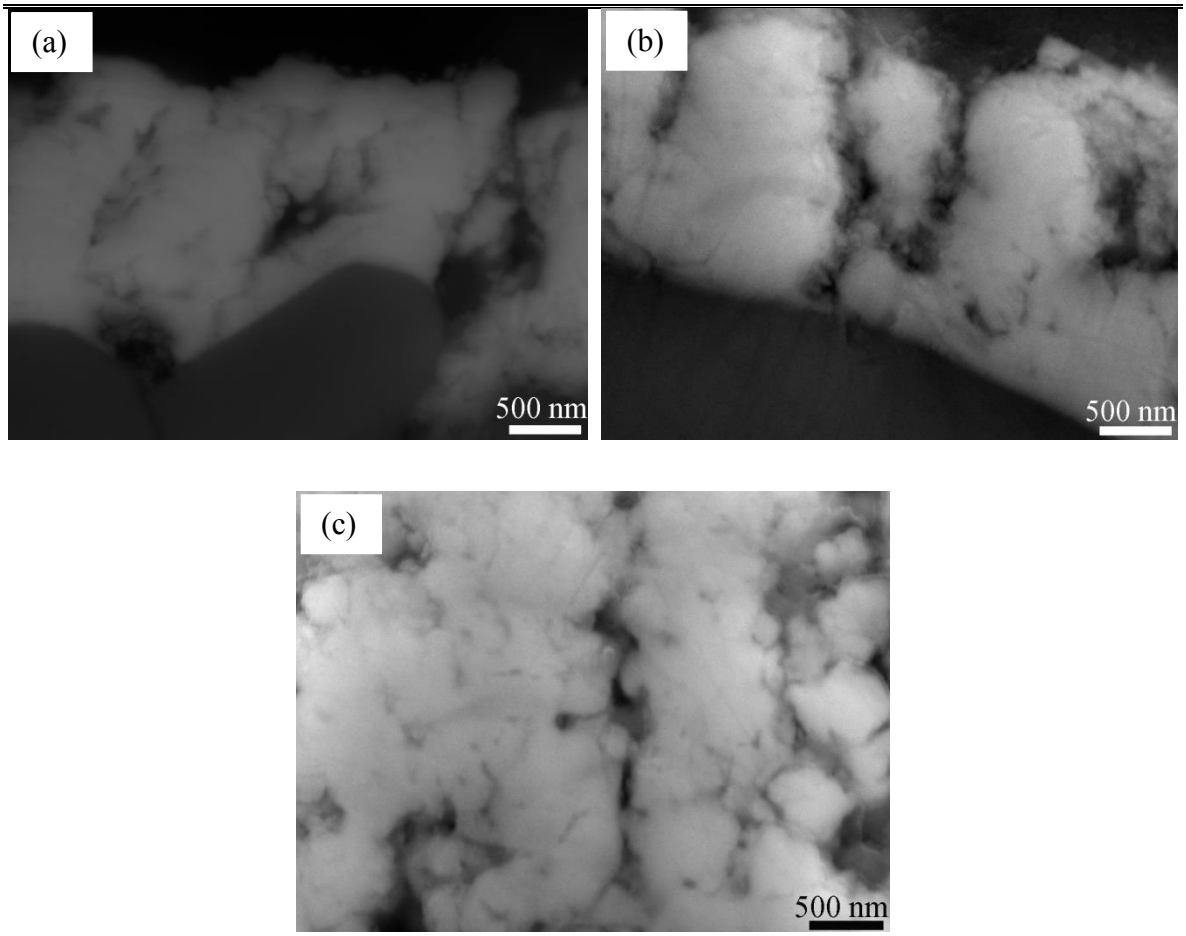


Fig. IV- 5 Morphologies en coupe transversale des revêtements YSZ élaborés derrière les pièces à différentes distances : (a) 200 mm ; (b) 250 mm et (c) 350 mm.

Les morphologies de surface des revêtements YSZ déposés en face de la pièce à différentes distances, de 200 à 450 mm, sont présentées dans la figure IV-6. Il a été constaté que la quantité de grandes particules aplaties augmente en fonction de la distance de projection. Ces particules peuvent être continuellement chauffées avec l'augmentation de la distance de projection, dans les distances concernées. Les revêtements déposés à la distance de 450 mm ont été réalisés par une grande quantité de particules complètement fondues. Comme mentionné ci-dessus, l'YSZ a été évaporé dans le jet de plasma. Ainsi, les grandes particules aplaties peuvent être des particules fondues, et de petites particules se forment de la condensation de vapeur d'YSZ, ou des particules agglomérées semi-fondues. Cependant, il est difficile de distinguer les petites particules issues des particules semi-fondues ou de la condensation de la phase vapeur d'YSZ sur les morphologies de surface. Pour le moment, le mécanisme de dépôt mixte par les deux types de particules fondues et de la condensation de la phase vapeur n'est pas très clair.

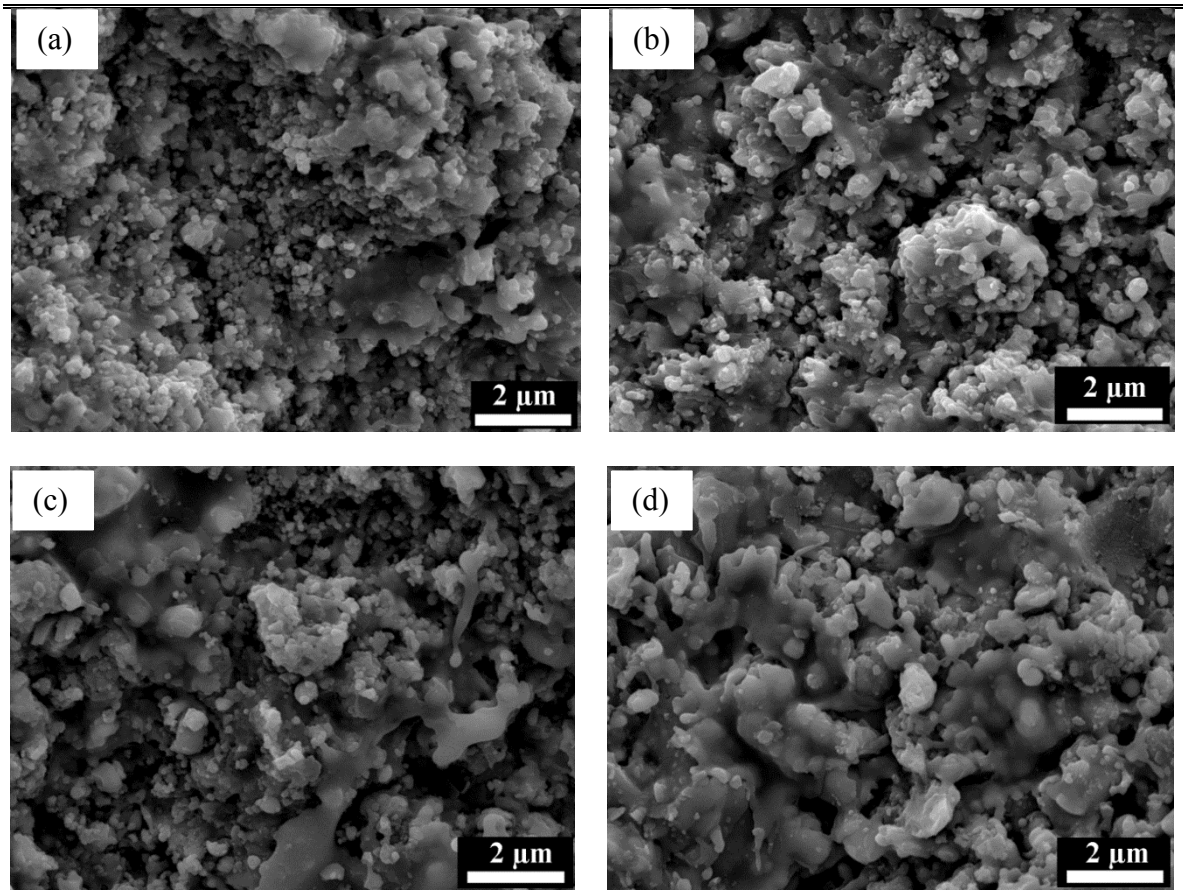


Fig. IV-6 Morphologies de surface des revêtements YSZ élaborés en face des pièces à différentes distances : (a) 200 mm, (b) 250 mm, (c) 350 mm et (d) 450 mm.

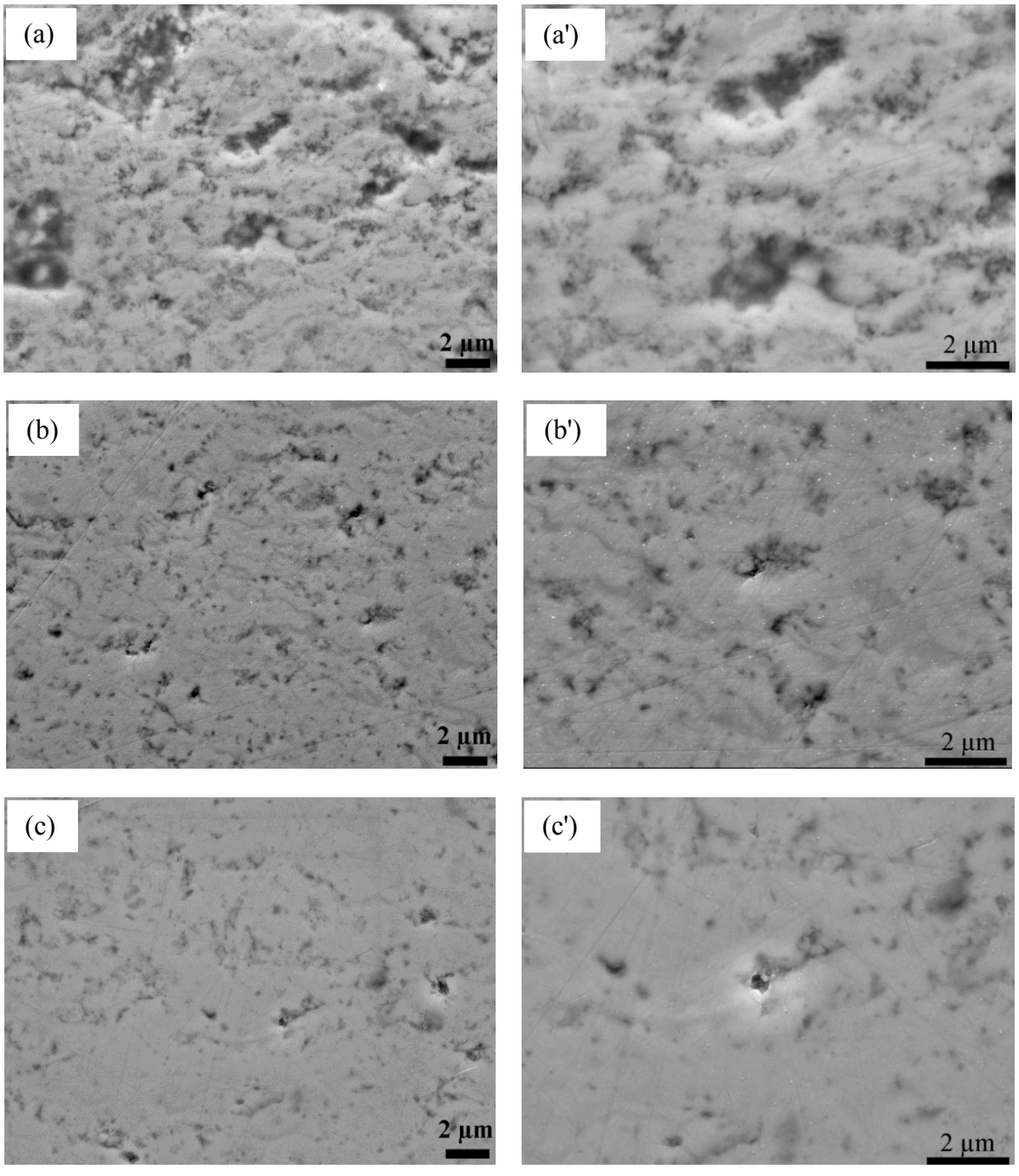
Les morphologies en coupe transversale des revêtements YSZ déposés en face des pièces aux différentes distances de 200 à 450 mm sont présentées en figure IV-7. Les revêtements présentent une microstructure mixte, comme observé ci-dessus sur la figure IV-6. Selon l'explication dessus, la phase vapeur YSZ existe dans le centre du jet de plasma. En outre, avec l'augmentation de la distance de projection, les particules volant dans le même jet de plasma peuvent être continuellement chauffées. Par conséquent, des microstructures plus fines peuvent résulter des particules semi-fondues ou de la condensation de la phase vapeur. Cependant, il est difficile de distinguer les deux microstructures. Lorsque les particules sont injectées dans le jet de plasma, les processus de fusion et d'évaporation ont lieu simultanément. Le mécanisme de déposition du revêtement peut donc être expliqué par les particules fondues, par les particules semi-fondues et par la condensation de la phase vapeur.

Dans le cas de la projection à courte distance, il a été constaté que le revêtement présente des régions denses, des régions à microstructure fine et de grands pores. Ces grands pores peuvent se former lors de l'impact des particules semi-fondues sur les substrats, conduisant à

une faible adhésion entre les particules adjacentes. Lors du processus de polissage pour l'observation au microscope, les particules de faible adhésion peuvent être retirées de la surface, laissant ces grands pores, ce qui est présenté en figure IV-7(a'). Selon les résultats présentés dans la figure IV-5(a), on peut déduire que les phases vapeur YSZ ont été réalisées dans le jet de plasma, mais il est difficile de mesurer la quantité absolue de la phase vapeur par rapport à la phase solide et liquide d'YSZ dans ce jet de plasma. La figure IV-5(a) présente des revêtements qui ont été déposés complètement par la phase vapeur YSZ à l'arrière du tube céramique. Généralement, plus la quantité de phase vapeur YSZ dans le jet de plasma est importante, plus il y a de revêtement déposé par la condensation de cette phase vapeur. Mais le dépôt des particules fondues influence certainement celui de la condensation de la phase vapeur. Selon Spindirne *et al.* [6], la croissance de la majeure partie de la condensation de la phase vapeur est probablement empêchée par la force du jet de plasma et l'impact des particules fondues. Cependant, dans le cas de l'utilisation de la torche à haute puissance, par exemple la torche O3CP, les poudres injectées dans le jet de plasma sont complètement évaporées. Ainsi, dans ce cas-là, il est inutile de tenir compte de l'effet de l'impact des particules fondues sur la condensation de la phase vapeur. En outre, selon Yoshida *et al.* [7], une courte distance de projection est bénéfique à l'amélioration de l'efficacité du dépôt et un faible débit de poudre joue un rôle clé sur l'obtention du revêtement par la condensation de la phase vapeur. Ainsi, la distance de projection est choisie à partir de 200 mm et le débit de la poudre est fixé à 1,5 $g \cdot min^{-1}$ pour augmenter l'évaporation des particules injectées.

Dans le cas de la projection à longue distance, par exemple 450 mm, les dépôts présentent une microstructure mixte, composée de régions denses, de microstructures lamellaires et de pores. Les grands pores peuvent se former lors du processus de polissage. En comparaison avec le dépôt de la figure IV-7(a), le dépôt produit à cette longue distance de projection (figure IV-7(d)) présente une faible porosité. Cela pourrait être expliqué par le fait que les particules volant dans le jet de plasma peuvent être continuellement chauffées avec l'augmentation de la distance de projection dans ces distances. Par conséquent, afin de répondre à l'exigence industrielle, des dépôts à différentes microstructures peuvent être réalisés avec cette technique de projection. Par exemple, pour le dispositif de piles à oxydes solides, l'anode et la cathode doivent être poreux pour permettre le parcours des gaz réactifs, et au contraire l'électrolyte doit être plus dense pour permettre le parcours des ions et éviter le contact direct entre les gaz réactifs.

S'agissant des autres distances de projection, par exemple 250 mm et 350 mm, aucune différence évidente n'a été trouvée sur la surface polie. Les pores dans ces revêtements peuvent aussi avoir été formés lors du processus de polissage.



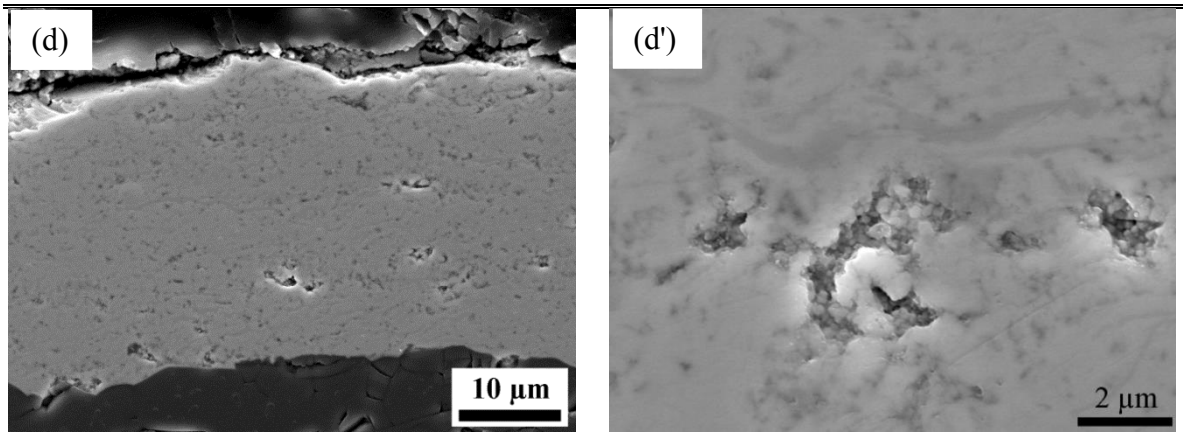
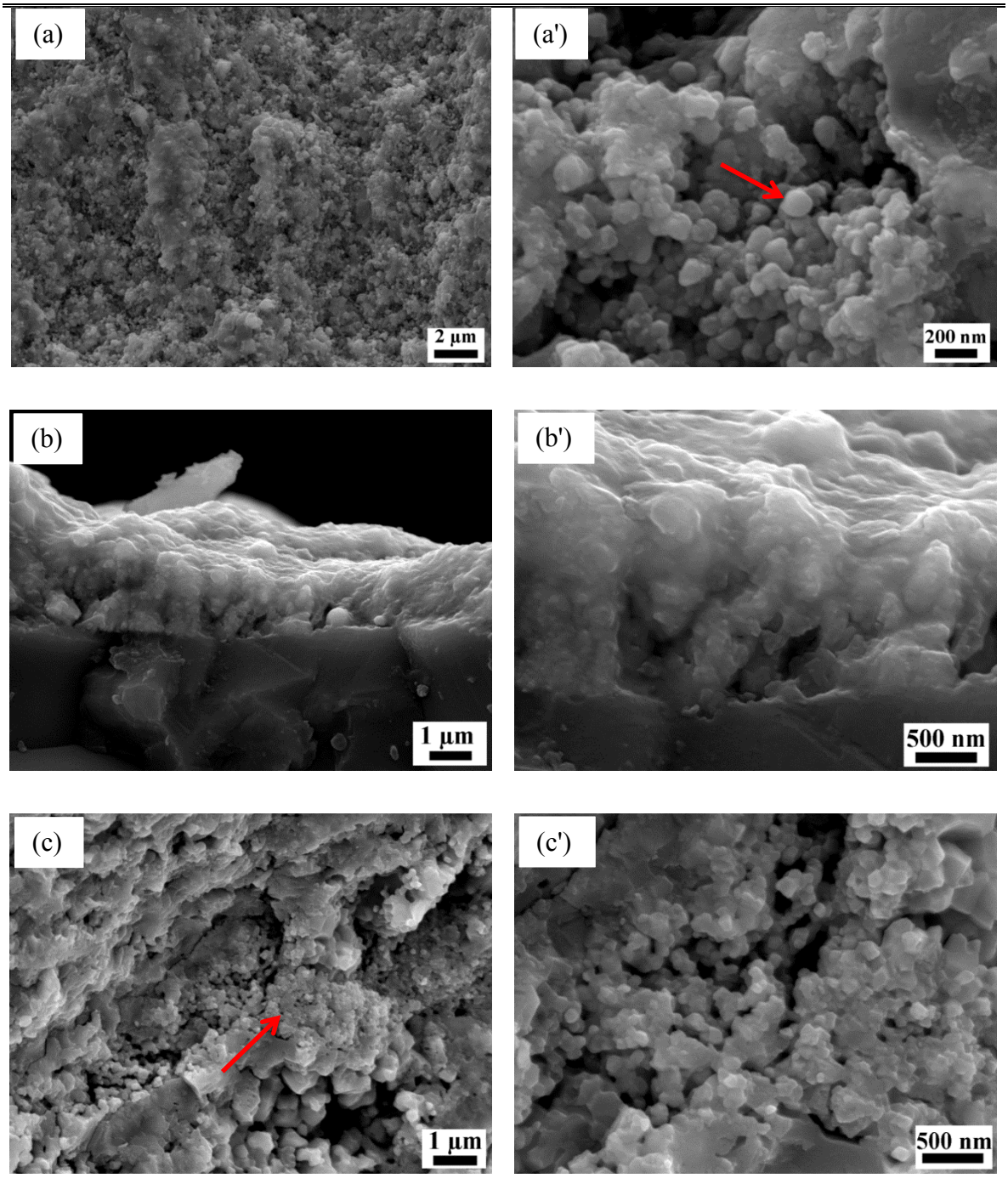


Fig. IV- 7 Morphologies en coupe transversale des revêtements YSZ élaborés en face des pièces à différentes distances : (a) 200 mm, (b) 250 mm, (c) 350 mm et (d) 450 mm ; (a'), (b'), (c') et (d') correspondent à un plus fort grossissement des figures (a), (b), (c) et (d), respectivement.

Les morphologies de rupture des revêtements YSZ déposés en face de la pièce à différentes distances sont présentées sur la figure IV-8. Les revêtements présentent un faciès de rupture fragile, une structure lamellaire, et de petites particules. Dans le cas d'une courte distance de projection, par exemple 200 mm, il a été constaté que les petites particules sphériques restent près des grandes particules fondues. Le diamètre des particules sphériques est d'environ 150 nm, comme indiqué dans la figure IV-8(a'), ce qui peut avoir été formé par une petite particule fondue. Mais il est difficile de distinguer la condensation de la phase vapeur et les petites particules sphériques. Dans le cas de la longue distance de projection, on constate que beaucoup de particules fondues restent sur la surface de rupture sur la figure IV-8(d'), ce qui correspond aux résultats présentés dessus. En outre, les revêtements déposés à la distance de 250 mm présentent un état fondu. Il semble que les particules injectées dans le jet de plasma sont bien chauffées, puis à l'état fondu lors de l'impact sur le substrat. Dans le cas de la distance de projection de 350 mm, on trouve beaucoup de petites particules auprès de grandes particules, ce qui peut venir des particules agglomérées à l'état semi-fondu. En conclusion, le dépôt est composé de particules fondues, de particules semi-fondues et de la condensation de la phase vapeur sous cette condition de fonctionnement.


(a)
2 µm
(a')
200 nm
(b)
1 µm
(b')
500 nm
(c)
1 µm
(c')
500 nm

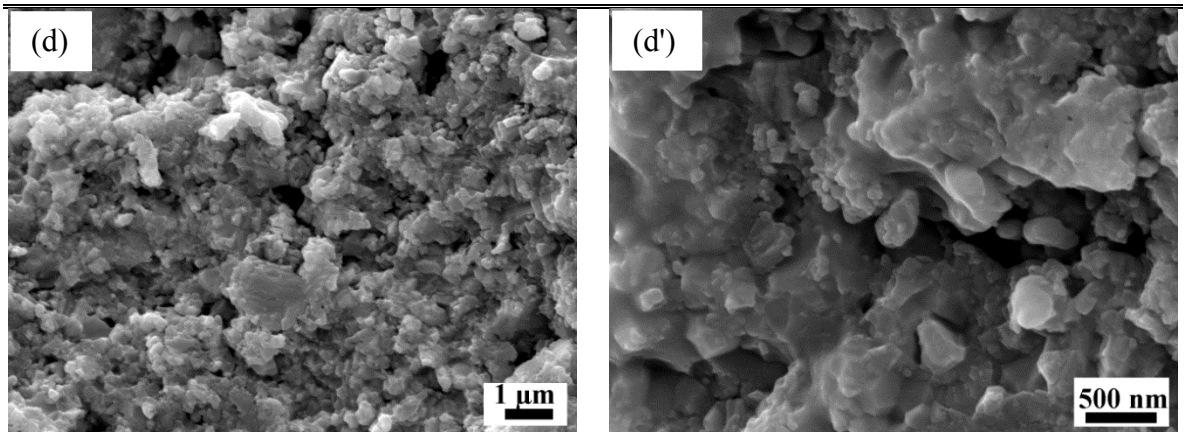


Fig. IV- 8 Morphologies de rupture des revêtements YSZ élaborés en face des pièces à différentes distances : (a) 200 mm, (b) 250 mm, (c) 350 mm et (d) 450 mm ; (a'), (b'), (c') et (d') correspondent à plus un fort grossissement des figures (a), (b), (c) et (d), respectivement.

Les microstructures au microscope optique des revêtements YSZ déposés en face des pièces à différentes distances sont présentées en figure IV-9. Il a été constaté que l'épaisseur de revêtements présente une tendance à la baisse en fonction de la distance de projection (Tableau IV-4).

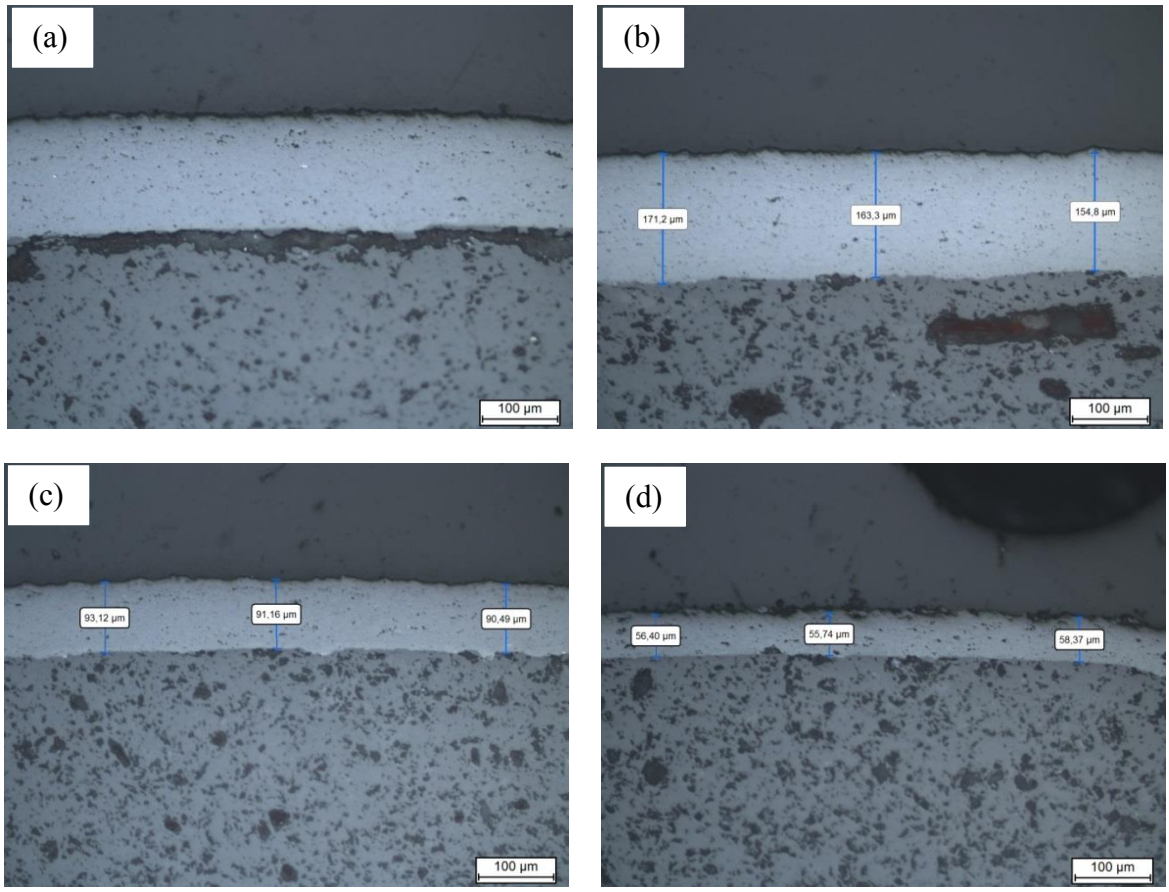
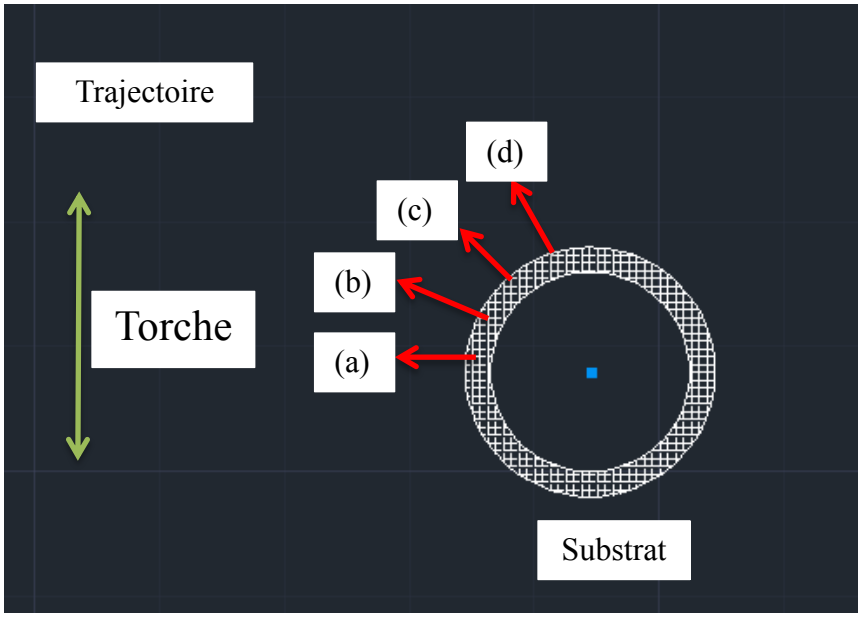


Fig. IV- 9 Microstructures au microscope optique en coupe transversale des revêtements YSZ élaborés en face des pièces à différentes distances : (a) 200, (b) 250, (c) 350 et (d) 450 mm.

Tableau IV- 4 L'épaisseur de revêtement obtenu en face des pièces à différentes distance.

Distance de projection (mm)	L'épaisseur (µm)
250 mm	163,1
350 mm	91,6
450 mm	56,8

La figure IV-10 présente un exemple de l'évolution du revêtement sur le tube céramique. En face de la torche, l'épaisseur du dépôt est très grande, comme l'endroit (a) dans la figure IV-10. A l'endroit (d), l'épaisseur du dépôt est plus faible. On le sait, les dépôts sont composés de particules fondues, semi-fondues et de la condensation de la phase vapeur. En outre, les particules dans le jet de plasma volent en ligne droite vers le substrat. Ainsi, pour les particules fondues et semi-fondues, la direction du dépôt joue un rôle clé sur le rendement de projection. On peut en déduire que la condensation de la phase vapeur a un faible effet sur la formation du revêtement. Les dépôts sont principalement composés de particules fondues ou semi-fondues. Cela peut être attribué à la faible puissance de la torche pour l'évaporation complète des particules injectées. Par conséquent, la plus faible quantité de la phase vapeur d'YSZ dans le jet de plasma correspond aux dépôts minces à l'arrière du substrat.



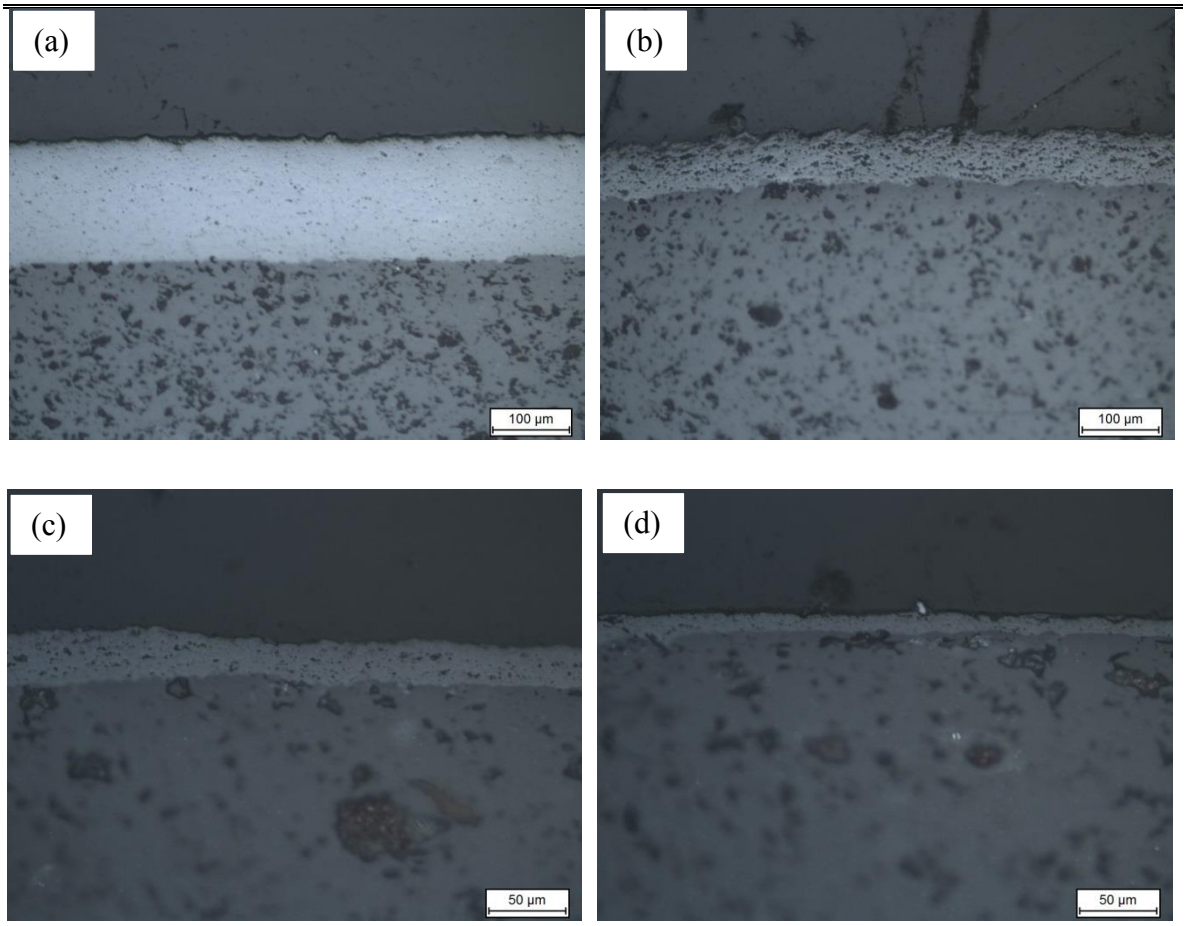


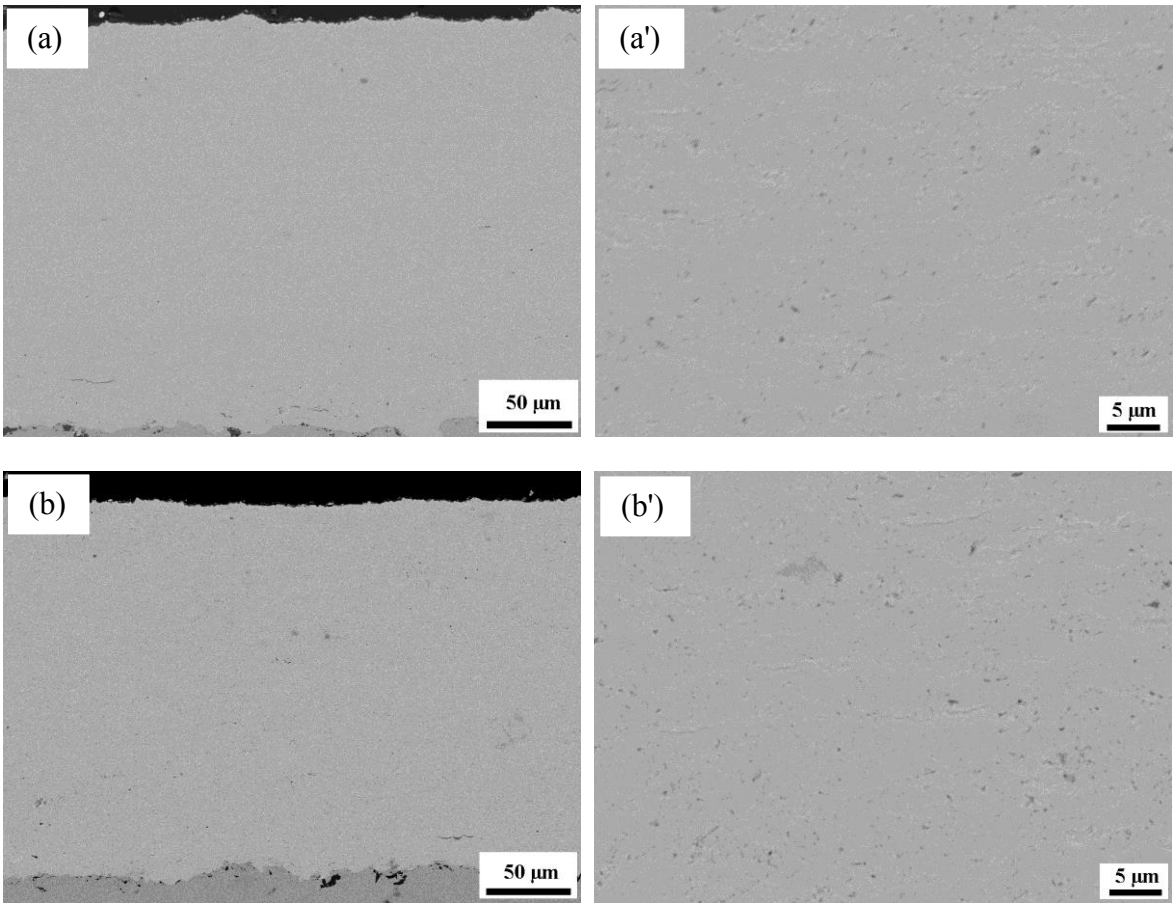
Fig. IV- 10 Modifications de l'épaisseur du revêtement sur le tube céramique déposé en face des pièces à la distance de projection de 250 mm.

IV.2.4 Préparation de revêtements sous très basse pression par la torche F4-VB avec la buse rallongée

Le jet de plasma est plus large en diamètre et plus grand en longueur du fait de la basse pression, conduisant à une faible intensité d'énergie, comme mentionné dans le chapitre I. Afin de compresser le jet de plasma et d'améliorer l'échange d'enthalpie entre le jet de plasma et les particules injectées, une buse rallongée est montée sur la torche F4-VB. Cette buse rallongée est refroidie par un tube de serpentin de refroidissement brasé. Le mode d'injection de la poudre avec cette buse rallongée est le même que celui sans la buse rallongée, l'objectif étant de diminuer les pertes thermiques. Les paramètres de projection sont les mêmes que ceux sans la buse rallongée, ce qui est présenté dans le tableau IV-2. Le débit de poudre est également faible : 1,5 $g \cdot min^{-1}$.

Les morphologies en coupe transversale des revêtements YSZ déposés en face de la torche sur le substrat en acier inoxydable avec la buse rallongée à différentes distances sont

présentées sur la figure IV-11. Il est observé que les revêtements déposés par la torche F4-VB avec cette buse rallongée sont plus denses. En comparaison avec les dépôts fabriqués sans la buse rallongée, les dépôts présentent une faible porosité. Cela peut être attribué à l'augmentation de la vitesse de particules par la buse rallongée, qui a compressé le large jet de plasma sous très basse pression, conduisant à l'augmentation de la quantité de mouvement. Dans cette situation, les revêtements denses d'YSZ sont très intéressants pour l'application d'électrolyte dans les piles à combustible d'oxydes solides.



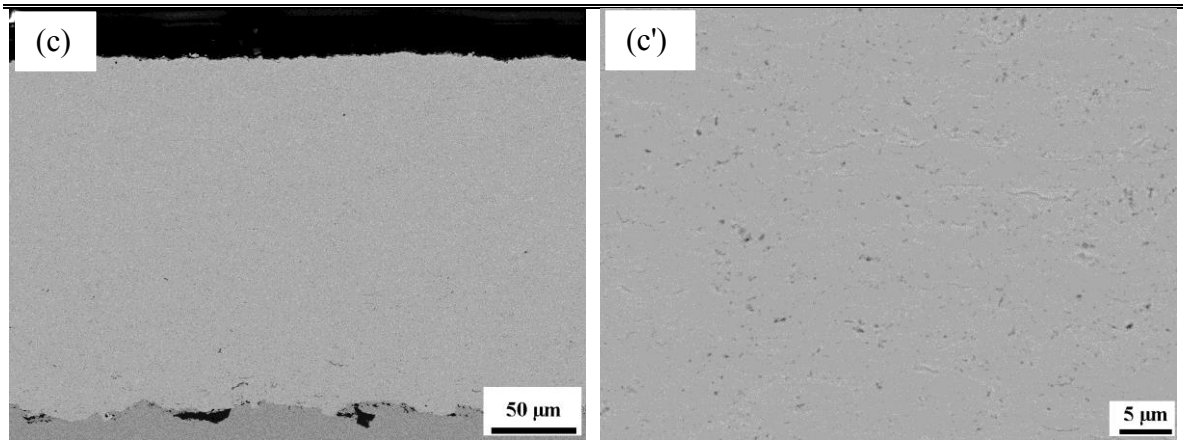


Fig. IV- 11 Morphologies en coupe transversale de revêtements YSZ élaborés en face des pièces par la torche F4-VB en utilisant la buse rallongée à différentes distances : (a) 350 mm, (b) 400 mm et (c) 450 mm ; (a'), (b') et (c') correspondent à un plus fort grossissement des figures (a), (b) et (c), respectivement.

IV.3 Propriétés des revêtements obtenus par projection plasma sous très basse pression

La microdureté Vickers a été mesurée avec une charge de 100 g et un temps de 30 s par l'indenteur Vickers, comme mentionné dans le chapitre II. L'histogramme de la microdureté des revêtements obtenus en face des pièces en fonction de la distance de projection est présenté dans la figure IV-12. Les valeurs moyennes de la microdureté Vickers sont 1243, 1223, 1273 et 1182 Hv_{100g} correspondant à la distance de projection 350, 400, 450 et 500 mm, respectivement, dans le cas avec buse rallongée. Il présente une valeur élevée par rapport à celle sans buse rallongée grâce à l'utilisation de buse rallongée qui compresse évidemment le jet de plasma puis améliore l'échange d'enthalpie entre le jet de plasma et les poudres injectées. De plus, les valeurs moyennes de la microdureté Vickers dans le cas avec buse rallongée sont supérieures à celles rapportées par Lin *et al.* [8] en utilisant la torche F100 faible puissance (la puissance maximale de 23 kW). Cela peut être attribué aux revêtements denses ayant une faible porosité.

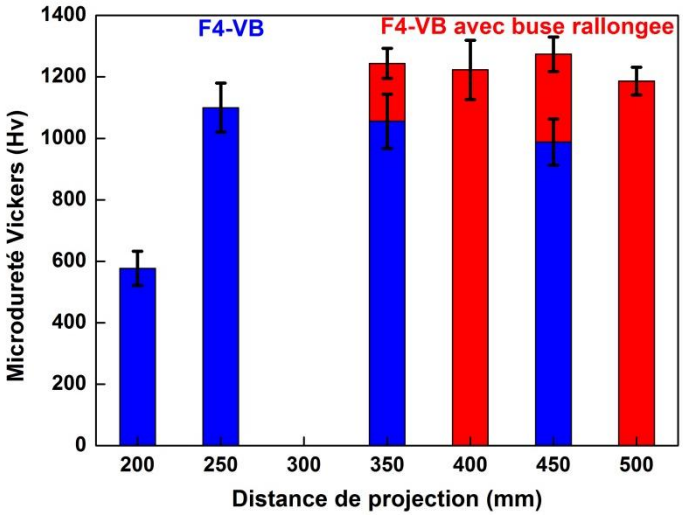


Fig. IV- 12 Microdureté Vickers des revêtements déposés en face des pièces par la torche F4-VB à différentes distances.

IV.4 Bilan

Dans ce chapitre, le processus de projection plasma sous très basse pression a été mis en œuvre en utilisant la torche F4-VB. Pour améliorer la quantité de la phase vapeur dans le jet de plasma, un type de poudres agglomérées, un faible débit de poudre et une buse rallongée sont employés. Les caractéristiques du jet de plasma avec poudres injectées, et le mécanisme de dépôt et l'effet de la buse rallongée sur les microstructures des revêtements ont été évalués. Plusieurs conclusions importantes sont présentées ci-dessous :

a) selon les résultats d'OES, les températures électroniques T_e du jet de plasma sous les conditions sans et avec poudres sont presque identiques. En d'autres termes, les poudres injectées dans le jet de plasma ont un faible effet sur la température électronique ;
b) avec un faible débit de poudres agglomérées, les revêtements peuvent être réalisés par condensation de la phase vapeur derrière le substrat en tube céramique ;
c) le mécanisme de dépôt en face de la torche sur le substrat peut être composé de particules fondues, semi-fondues, et de la condensation de la phase vapeur ;
d) les revêtements plus denses sont réalisés par la torche F4-VB avec la buse rallongée du fait de l'augmentation de la vitesse des particules, et la valeur maximale de la microdureté Vickers atteint 1273 $Hv_{100\ g}$.

Références

[1] D. E. Sokolov, Contribution au développement de la projection plasma thermique à très faible pression, *Thèse d'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard* (2009).

[2] R. Bolot, D. Klein, C. Coddet, Visualization and modelling of the structure of a plasma jet under very low pressure conditions, *Proceedings of the 4th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing* (2003).

[3] A. Hospach, G. Mauer, R. Vassen, D. Stover, Columnar-Structured Thermal Barrier Coatings (TBCs) by Thin Film Low-Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF), *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 116-120.

[4] K. von Niessen, M. Gindrat, A. Refke, Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD (TM), *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2010) 502-509.

[5] G. Mauer, A. Hospach, R. Vassen, Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD, *Surface & Coatings Technology* 220 (2013) 219-224.

[6] 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).

[7] T. Yoshida, Toward a new era of plasma spray processing, *Pure and Applied Chemistry* 78 (2006) 1093-1107.

[8] L. Zhu, N.N. Zhang, F. Sun, R. Bolot, M.P. Planche, H.L. Liao, C. Coddet, Thin Yttria-Stabilized Zirconia Coatings Deposited by Low-Energy Plasma Spraying Under Very Low Pressure Condition, *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 1118-1124.

CHAPITRE V

ELABORATION ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS PREPARES PAR PROJECTION PLASMA REACTIVE SOUS TRÈS BASSE PRESSION

CHAPITRE V Elaboration et caractérisation de revêtements préparés par projection plasma réactive sous très basse pression

Le cinquième chapitre présente les revêtements TiC/Ti préparés par projection plasma réactive sous très basse pression en utilisant la torche F4-VB conventionnelle et le gaz méthane comme gaz porteur. Des revêtements composites ont été réalisés par projection plasma réactive sous très basse pression. La même buse rallongée a été utilisée sous très basse pression pour compresser le jet de plasma et améliorer la réaction chimique entre le titane et le gaz méthane dans le jet de plasma. L'effet de cette buse rallongée sur les microstructures de revêtement composite a été évalué. Les phases et microstructures des revêtements composites ont respectivement été caractérisées par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage. Enfin, la microdureté Vickers a été mesurée sur les surfaces polies et un test de frottement des revêtements composites a été effectué.

V.1 Introduction

Le carbure de titane (TiC) possède un point de fusion élevée, une grande dureté, une bonne résistance à l'usure, un faible coefficient de frottement et une haute résistance aux chocs thermiques [1-2], comme mentionné dans le chapitre I. Compte tenu de ses propriétés excellentes, il peut être utilisé comme revêtement ultra-dur pour protéger des outils de coupe et comme composant de réacteur de fusion Tokamak [3]. Le TiC est commercialement synthétisé par la réaction carbothermique de l'oxyde de titane en utilisant le carbone [4], dans une atmosphère réductrice d'hydrogène en utilisant un précurseur liquide de tétrachlorure de titane en présence d'un hydrocarbure, méthane ou propane [5-6]. Cependant, le coût de revient est élevé et le rendement est faible ; en outre, peu d'études sur le revêtement TiC ont été réalisées.

La projection thermique a récemment été mise en œuvre pour synthétiser le carbure de titane afin d'améliorer la réaction chimique et le taux de croissance. Les deux tailles de poudre de TiC (1-2 μm et 0,1-0,2 μm) sont synthétisées par Murakami *et al.* [7] en utilisant des poudres agglomérées composées de poudre de titane (inférieur à 44 μm) et de carbone (de particule moyenne de 6 μm). Selon les travaux de Tong [8], les nano-poudres TiC ont été synthétisées en utilisant la poudre de titane pure et le gaz méthane, la taille moyenne de ces nano-poudres est inférieure à 100 nm. L'évolution de la composition équilibrée en fonction de la

température pour le rapport molaire de CH_4 à Ti de 1:1 est présentée sur la figure V-1. Il montre que le TiC est principalement synthétisé dans la gamme entre 3273 K et 4273 K dans les conditions d'équilibre.

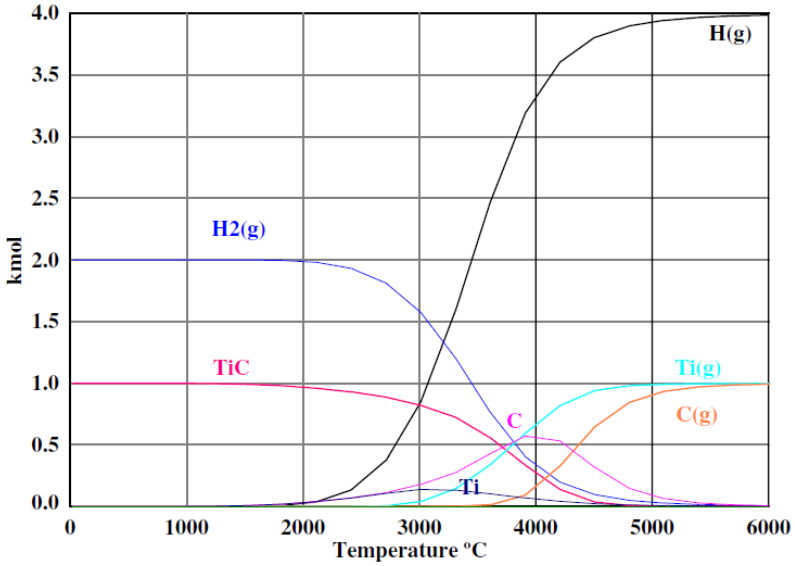


Fig. V- 1 Composition équilibrée en fonction de la température pour le rapport molaire de CH_4 à Ti de 1:1 [8].

Dans cette étude, on a tenté de synthétiser le TiC. Afin d'arriver à cet objectif, la projection plasma sous très basse pression a été choisie car la faible pression favorise la dissociation ou ionisation de CH_4, la vaporisation de Ti et la réaction entre Ti et C. Le gaz méthane est introduit dans le jet de plasma comme gaz porteur pour transporter la poudre de titane vers le jet de plasma et pour fournir une source de carbone. Pour compresser le large jet de plasma et améliorer l'échange d'enthalpie entre la poudre et le jet de plasma, en d'autres termes pour améliorer la réaction chimique entre la poudre de titane et le gaz méthane, la même buse rallongée que celle utilisée dans le chapitre IV a été employée. L'effet de cette buse sur les revêtements obtenus a été évalué. La quantité volumique de carbure de titane est calculée en fonction du résultat de DRX. Le frottement des revêtements a été mis en œuvre, puis le coefficient de frottement est mesuré. La microdureté Vickers a aussi été mesurée à l'aide d'un indenteur Vickers sous une charge de 100 g et durant 30 s. Pour comparaison, le dépôt Ti a été projeté avec les mêmes conditions, sans méthane.

V.2 Fabrication des revêtements par projection plasma réactive sous très basse pression

Les revêtements Ti et TiC/Ti sont réalisés sous très basse pression par la torche F4-VB sans et avec la buse rallongée. Afin d'évaluer l'effet du gaz méthane sur la synthèse du carbure de titane, des essais de projection plasma réactive sous très basse pression sans et avec le gaz méthane ont été effectués. En outre, l'effet de la buse rallongée sur la réaction chimique entre le gaz méthane et la poudre de titane a été évalué.

V.2.1 Revêtements Ti et TiC/Ti préparés par la torche F4-VB sans la buse rallongée

Premièrement, les revêtements sont déposés par la torche F4-VB, respectivement sans et avec le gaz méthane. Les paramètres de projection plasma réactive sous très basse pression par la torche F4-VB sans la buse rallongée sont présentés dans le tableau V-1. Le débit de la poudre est fixé à 3,9 $g \cdot min^{-1}$, ce qui est contrôlé par la vitesse de rotation du disque de la machine d'alimentation en poudre. Dans le cas de la synthèse du TiC, le méthane est utilisé comme gaz porteur au lieu d'Ar, pour fournir les ressources en carbone nécessaires à la réaction chimique dans le jet de plasma. En outre, pour augmenter la quantité de TiC dans les revêtements composites, un débit supplémentaire de gaz méthane est injecté dans le jet de plasma, qui a été fixé à 8 $L \cdot min^{-1}$. Ce gaz supplémentaire est injecté juste à côté de l'injecteur de poudre, ce qui peut fournir une quantité plus élevée de ressources en carbone. Les substrats sont préchauffés jusqu'à 1073 K par le jet de plasma sans injection de poudre. Le substrat céramique est choisi en tenant compte des coefficients de dilatation du revêtement et du substrat.

Tableau V- 1 Paramètres de projection plasma réactive sous très basse pression par la torche F4-VB sans la buse rallongée.

Paramètres	Sans méthane	Avec méthane
Pression (Pa)	100	100
Courant (A)	650	650
Tension (V)	68	68
Débit d'H_2 (slpm)	10	10
Débit d'Ar (slpm)	45	45
Débit de poudre ($g \cdot min^{-1}$)	3,9	3,9
Débit de gaz porteur d'Ar (slpm)	2,5	/
Débit de gaz porteur de CH_4 (slpm)	/	3,8
Débit supplémentaire de gaz CH_4 (slpm)	/	8
Température du substrat (K)	1073	1073

Tout d'abord, le revêtement Ti est réalisé sur le substrat en acier dans le cas sans le gaz méthane. La morphologie des revêtements Ti est montrée dans la figure V-2 (a). Il a été constaté que ce revêtement a une faible porosité. La morphologie du revêtement obtenu avec le gaz méthane est présentée sur la figure V-2 (b). On observe que ce revêtement présente une porosité importante et une microstructure hétérogène. Il semble qu'une grande quantité de titane reste dans ce revêtement et que la phase TiC se produise probablement juste autour des particules de titane. La figure V-3 présente un diffractogramme DRX des revêtements et de la poudre originale. Aucune différence n'a été trouvée entre la poudre et le revêtement dans le cas sans le gaz méthane. Cependant, on trouve les pics de TiC sur ce revêtement dans le cas avec le gaz méthane. Ainsi, il a été constaté que TiC a été synthétisée (voir PDF 32-1383) et que la matière originale de Ti (voir PDF 44-1294) reste aussi dans ces revêtements.

Lorsque les particules sont injectées dans le jet de plasma, elles peuvent être chauffées et accélérées simultanément. Le gaz méthane est aussi dissocié ou ionisé en même temps. La matière de TiC peut d'abord être formée sur la surface de particules fondues. La quantité molaire de carbone est six fois plus grande que celle de titane. En théorie, la quantité de carbone est suffisante pour la réaction avec le titane. Cependant, on a trouvé très peu de TiC sous forme de ligne dans ce revêtement. Il peut en être déduit que la formation de TiC empêche la diffusion de carbone vers l'intérieur des particules de Ti. En outre, le TiC a une

faible valeur de conductivité thermique (5,64 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à la température de 1273 K [9]), ce qui réduit sans doute cette réaction chimique. Par conséquent, la microstructure poreuse peut être attribuée au dépôt de particules non-fondues complètement du fait de la formation de TiC.

La microdureté Vickers est effectuée sur les surfaces polies sous une charge de 100 g et durant 30 s, comme mise en œuvre précédemment. La microdureté Vickers de TiC présente une valeur jusqu'à 3500 [10]. Bien que le matériau TiC présente une dureté plus élevée, le dépôt composite TiC/Ti présente une faible valeur de microdureté Vickers. Ainsi, dans ce cas, la porosité joue un rôle important sur la microdureté Vickers, conduisant à une faible valeur.

Le TiC est un matériau qui a une faible conductivité thermique à haute température ; c'est probablement pour cette raison que la poudre n'était pas bien fondue dans le cas avec le gaz méthane. Il est donc nécessaire d'améliorer cette situation.

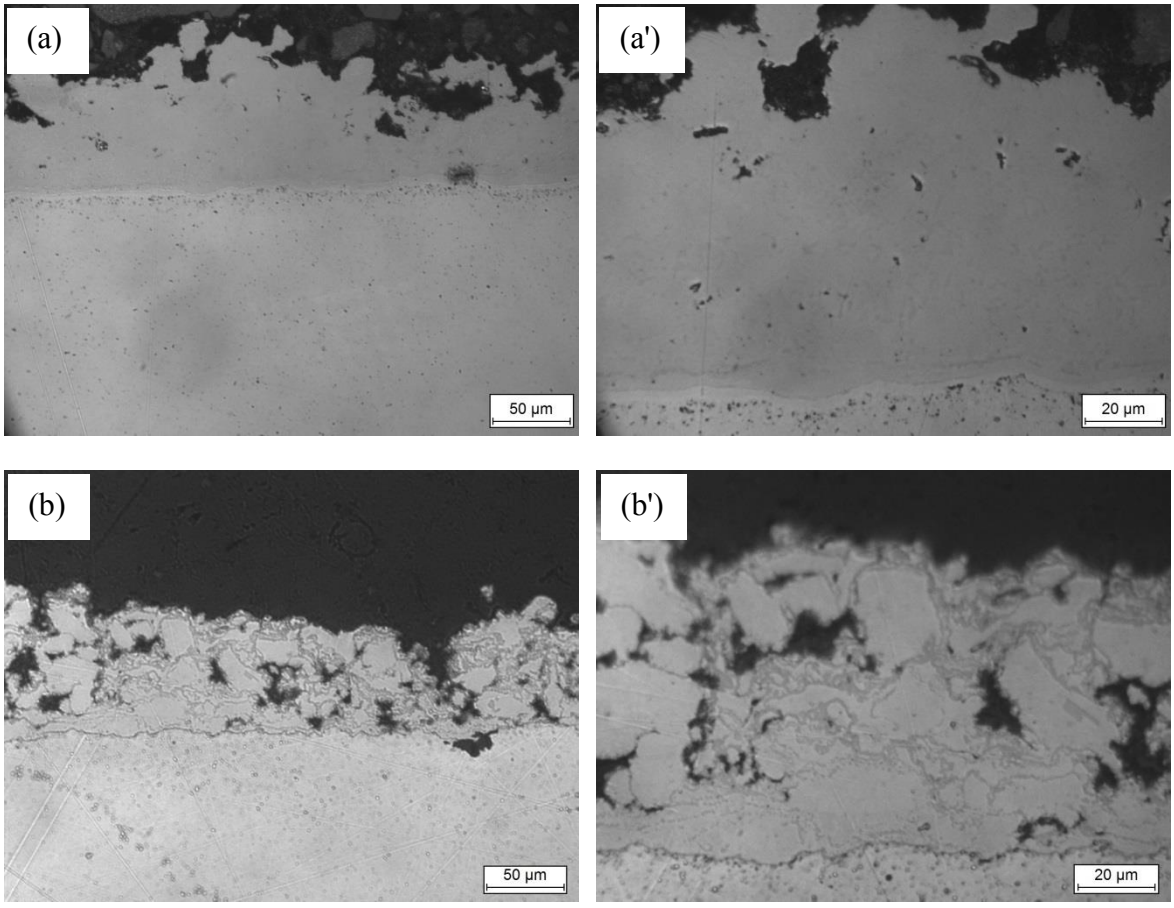


Fig. V- 2 Morphologies en coupe transversale de revêtements observées en microscopie optique, obtenus par la torche F4-VB ; (a) sans le gaz méthane, (b) avec le gaz méthane ; (a') et (b') sont à un plus fort grossissement de (a) et (b), respectivement.

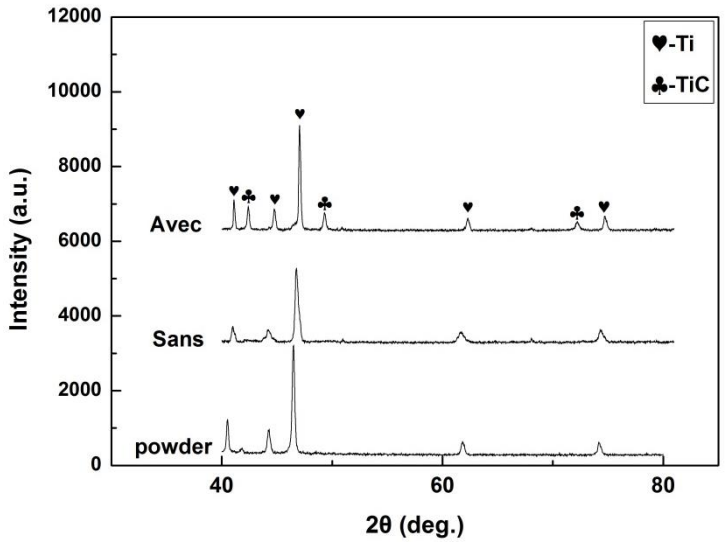


Fig. V- 3 Diffractogramme DRX de revêtements déposés à la distance de projection de 550 mm, préparés sans et avec le gaz méthane, et de la poudre de Ti.

V.2.2 Les revêtements TiC/Ti préparés par la torche F4-VB avec la buse rallongée

Les caractéristiques du jet de plasma de la torche F4-VB avec la buse rallongée ont été présentées plus haut, dans le chapitre IV. La température électronique T_e diminue légèrement en fonction de la distance de projection en comparaison avec celle de projection dans l'atmosphère ambiante. Les poudres injectées avec un faible débit, par exemple un débit de poudre de 1,5 $g \cdot min^{-1}$ dans le cas d'YSZ, ont un faible effet sur la température électronique. Le Ti a besoin de moins d'énergie que la céramique. En d'autres termes, il sera plus facile de fondre les poudres injectées, puis de les évaporer. Les paramètres de projection plasma réactive sous très basse pression par la torche F4-VB avec la buse rallongée sont présents dans le tableau V-2. Le débit de gaz porteur de méthane est alors fixé à 3,8 $L \cdot min^{-1}$, et le débit supplémentaire de gaz méthane augmente jusqu'à 8 $L \cdot min^{-1}$, comme dans le cas précédent sans la buse rallongée.

Tableau V- 2 Paramètres de projection plasma réactive sous très basse pression par la torche F4-VB avec la buse rallongée.

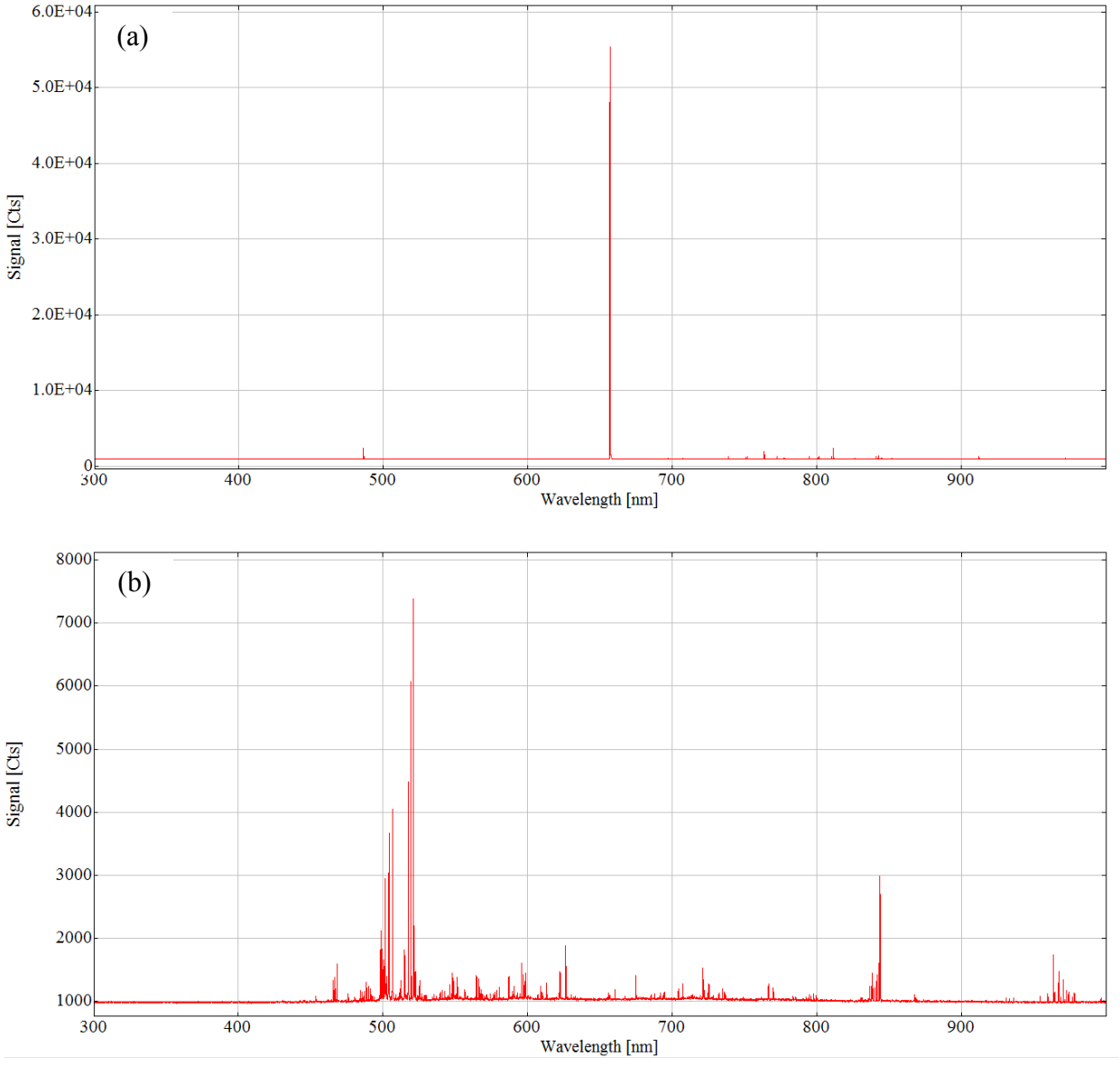
Paramètres	Méthane (4,7)	Méthane (3,8+4)	Méthane (3,8+8)
Pression (Pa)	100	100	100
Courant (A)	650	650	650
Tension (V)	68	68	68
Débit d'H_2 (slpm)	10	10	10
Débit d'Ar (slpm)	45	45	45
Débit de poudre ($g \cdot min^{-1}$)	3,9	3,9	3,9
Débit de gaz porteur de CH_4 (slpm)	4,7	3,8	3,8
Débit supplémentaire de gaz CH_4 (slpm)	/	4	8
Température du substrat (K)	1073	1073	1073

Tout d'abord, les revêtements sont réalisés par la torche F4-VB avec le gaz méthane mais sans le débit supplémentaire de ce gaz. Afin d'étudier les comportements du gaz méthane et de la poudre de titane dans le jet de plasma, l'OES est effectuée à la distance de 400 mm de la sortie de la torche. Les paramètres d'OES de projection plasma réactive sous très basse pression sont présentés dans le tableau V-3.

La spectroscopie à émission optique du jet de plasma par la torche F4-VB comportant la buse rallongée avec la poudre de titane est présentée sur la figure V-4. Selon les intensités relatives des pics H_α et H_β de 56278 et 2223 sur la figure V-4(a), la température électronique T_e calculée avec l'équation III-3 est d'environ 6228 K sans le gaz méthane et sans la poudre de titane. Cette température électronique est plus élevée que celle à courte distance détectée, de 200 à 350 mm, sans la buse rallongée, comme mentionné dans le chapitre IV. Cela peut être attribué au jet de plasma compressé par cette buse rallongée. Dans le cas de l'injection de la poudre de titane par le gaz porteur méthane, la spectroscopie d'émission optique du jet de plasma est présentée sur la figure V-4(b) et (b'). Il a été constaté que l'intensité des pics H_α et H_β est très faible dans ce cas. Cependant, l'intensité du titane à longueur d'onde de 521 nm est plus forte. En d'autres termes, beaucoup de poudre de titane a été évaporée, ce qui peut améliorer la réaction chimique et augmenter la quantité de TiC dans ces revêtements.

Tableau V- 3 Paramètres d'OES de projection plasma réactive sous très basse pression.

Paramètres	Valeur
Pression (Pa)	100
Courant (A)	650
Tension (V)	68
Débit de gaz porteur CH_4 (slpm)	3,8
Débit d'Ar (slpm)	45
Débit d'H_2 (slpm)	10
Distance détectée (mm)	400



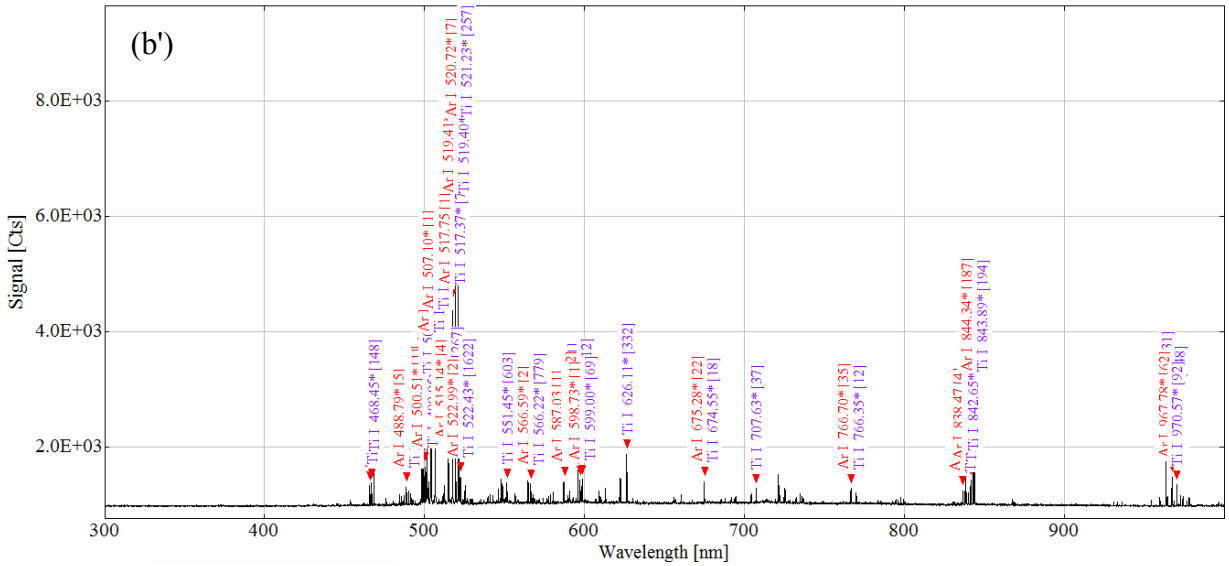


Fig. V- 4 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma par la torche F4-VB avec la buse rallongée. Les poudres de titane ont été transportées par le gaz porteur méthane vers le centre du jet de plasma. (a) sans les poudres et sans le gaz méthane ; (b) avec les poudres de titane et le gaz méthane ; (b') pics marqués correspondant à la figure (b).

La figure V-5 présente les résultats DRX des revêtements et de la matière première, qui sont obtenus à une vitesse de balayage de 6° par minute à une gamme d'angle de 40° à 80°. On constate clairement que le TiC a aussi été synthétisé. Ainsi, les revêtements composites TiC/Ti sont finalement réalisés. La teneur de phase est fonction de l'intensité relative des pics [11-12]. Par exemple, pour le revêtement déposé à la distance de 600 mm, le pourcentage en volume de TiC est d'environ 20%. En comparaison avec les pics des revêtements obtenus à courte distance, ces revêtements possèdent une quantité plus importante de TiC. Ainsi, la réaction chimique va continuer à la plage de distance de projection de 500 à 600 mm dans ces conditions avec la buse rallongée. Mais à la gamme de distance de projection de 600 à 700 mm, la quantité de TiC dans ces revêtements est presque identique. En d'autres termes, le TiC est synthétisé principalement jusqu'à 600 mm de distance dans ce cas. En comparaison avec les pics de la poudre de Ti originale, les pics des revêtements se trouvent légèrement vers l'angle plus élevé, conduisant à une faible réduction des valeurs d'espacement interplanaire, ce qui est probablement dû aux contraintes résiduelles.

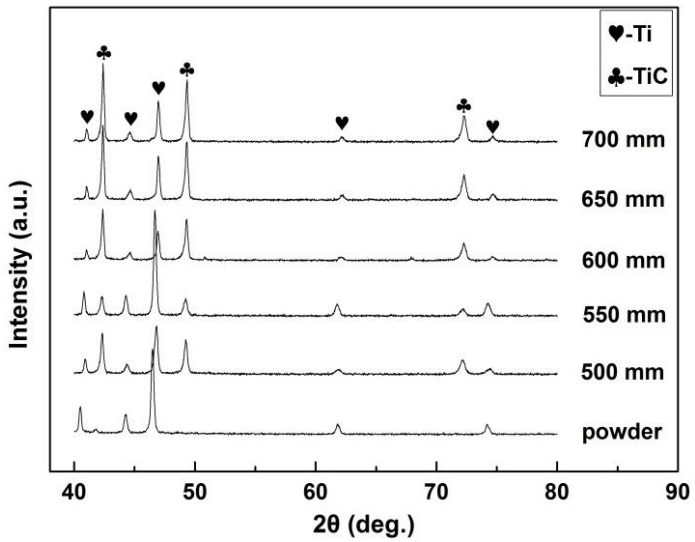


Fig. V- 5 Diffractogramme DRX des revêtements déposés à différentes distances de projection et de la poudre originale.

La figure V-6 présente les morphologies de surface des revêtements obtenus aux distances de 500 à 700 mm. Selon les résultats d'OES, d'une part, la température électronique du jet de plasma atteint 6228 K, ce qui est supérieur au point d'évaporation de Ti ; d'autre part, on observe le pic de titane sur la figure V-4(b'), ce qui peut être utilisé pour déduire l'existence de la phase vapeur de titane dans le jet de plasma. Dans le cas sans gaz méthane supplémentaire, la quantité molaire de carbone est deux fois plus importante que celle de Ti, ce qui peut fournir suffisamment de carbone pour la réaction. Quant aux morphologies de surface des revêtements, aucune différence évidente n'a été trouvée. Dans le cas de la courte distance de projection, on voit des splats sur la surface du revêtement dans la figure V-6(a), (c) et (d), ce qui provient peut-être de particules fondues complètement, comme montré par la flèche blanche. On peut aussi trouver des particules sphériques, indiquées par la flèche noire dans la figure V-6(a), (b) et (d). Ces petites particules sphériques sont aussi le résultat de particules fondues complètement. D'une part, elles se solidifient avant d'impacter le substrat dans la périphérie du jet de plasma ; d'autre part, la vitesse des petites particules fondues est très basse lors de l'impact sur le substrat. Dans la figure V-6(e), on voit une grande particule indiquée par la flèche bleue, d'un diamètre de 4 μm, ce qui peut être dû à une grande particule fondue complètement. Mais dans l'autre région, les microstructures fines peuvent être dues de la condensation de vapeur, tel que sur la figure V-6(e'). En conclusion, les revêtements composites TiC/Ti sont composés de splats et de particules sphériques ou déformées et de condensation de vapeur de Ti.

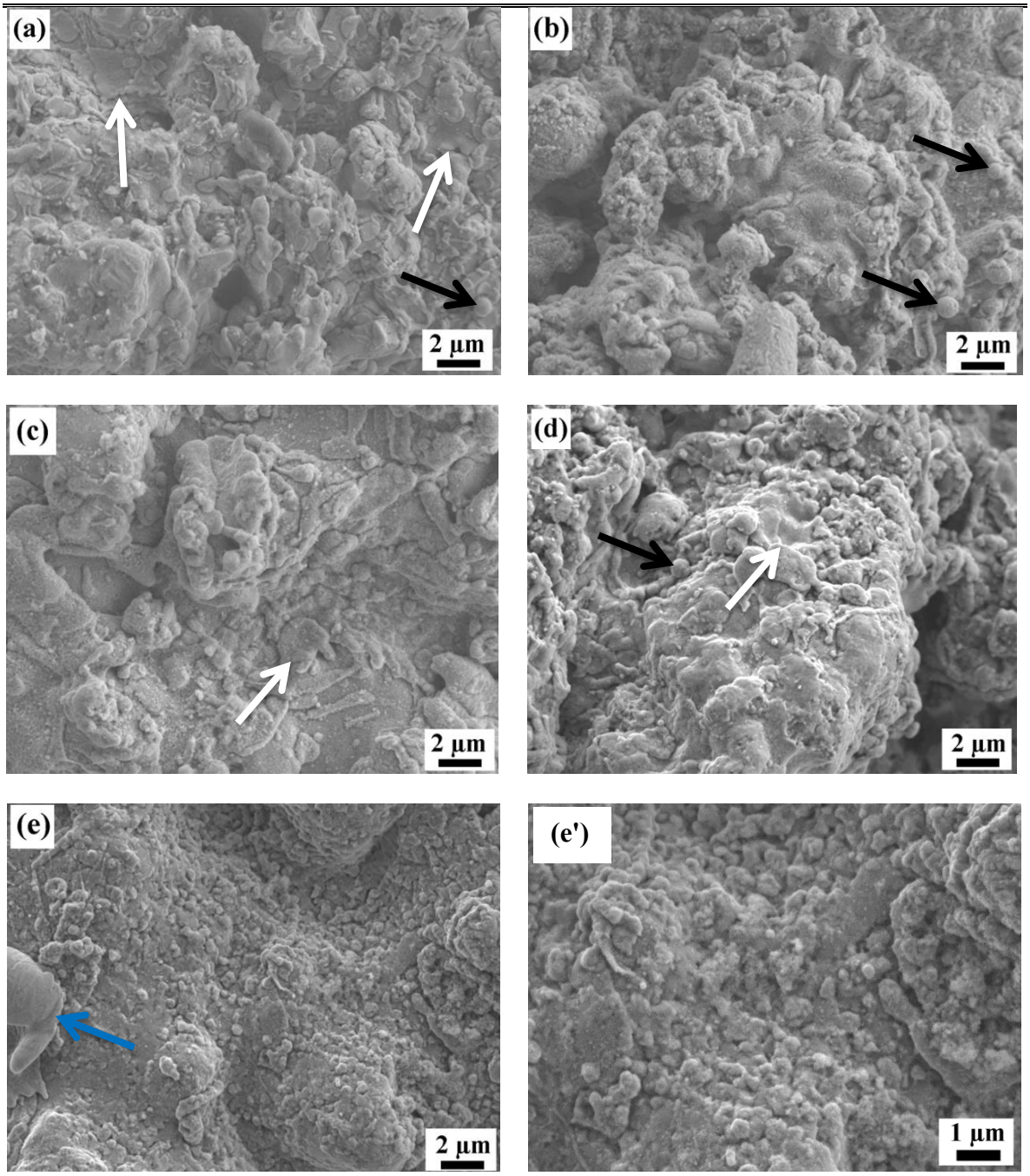


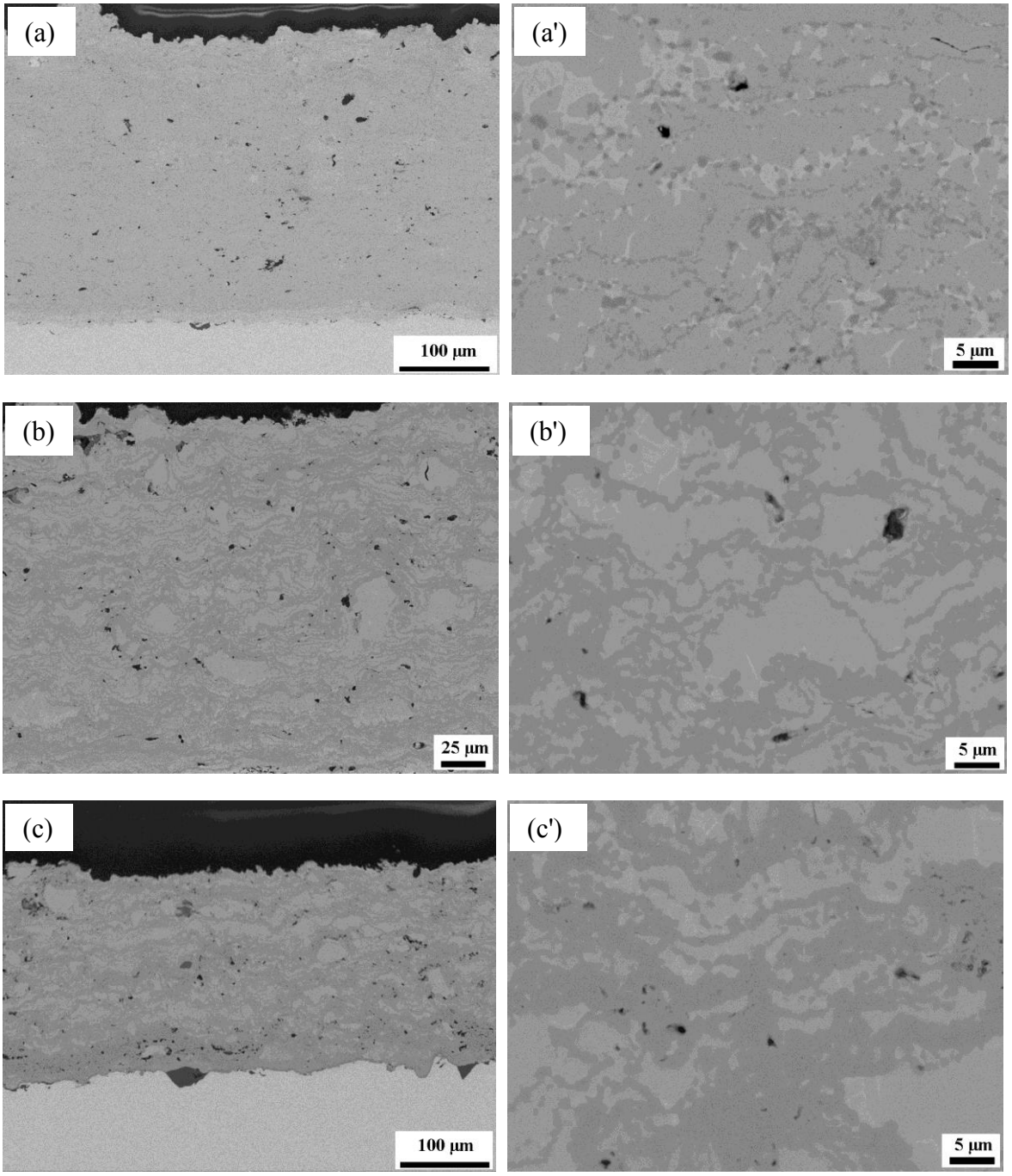
Fig. V- 6 Morphologies de surface des revêtements obtenus à différentes distances de projection avec la buse rallongée sans le gaz supplémentaire : (a) 500 mm, (b) 550 mm, (c) 600 mm, (d) 650 mm et (e) 700 mm ; (e') est à un plus fort grossissement de (e).

La figure V-7 présente les morphologies de coupe transversale de revêtements obtenus aux distances de projection de 400 à 700 mm. Selon les résultats de DRX, le matériau de TiC a été synthétisé par le plasma réactif sous très basse pression. On voit que les revêtements sont plus denses et présentent une microstructure lamellaire. Comme mentionné dans le chapitre IV, les revêtements YSZ denses ont été réalisés en utilisant la buse rallongée du

fait que la vitesse de particules est plus élevée. Cette vitesse élevée à l'impact des particules permet de combler parfaitement les interstices. Selon les résultats de Jones *et al.* [13], la vitesse aplatie des particules est à peu près la moitié de celle d'impact. Plus la vitesse d'impact est élevée, plus la vitesse d'aplatissement est élevée. Ainsi, l'épaisseur de splat est plus mince du fait d'une vitesse élevée à l'impact en utilisant cette buse rallongée. La surface de contact entre les splats adjacents ou le splat et le substrat au-dessous pourrait être grande. Cela permet d'améliorer l'adhésion du revêtement.

Dans le cas de la courte distance de projection, par exemple 400 mm, on constate que la morphologie en coupe transversale du revêtement est composée de régions grises, blanches, noires et de pores. Il semble que les particules de couleur noire n'ont pas de caractère continu et se distribuent dans l'interface des splats. En d'autres termes, ce caractère peut être utilisé pour présenter les microstructures des revêtements. La mesure EDS est aussi effectuée sur les différentes régions. La figure V-8 présente la morphologie à plus fort grossissement et EDS sur la totalité de la surface. Les pourcentages de titane et de carbone sont d'environ 96 wt.% et 4 wt.%, respectivement. En comparaison avec la valeur calculée selon les pics de DRX sur le revêtement déposé à une distance de 600 mm, la quantité de carbone est moins importante que dans le cas d'une distance plus grande. Avec l'augmentation de la distance de projection, on trouve que la surface de la région grise diminue et que la surface de région noire augmente. Comme mentionné ci-dessus, de plus en plus de quantité de TiC va être synthétisé dans la gamme de distance de 400 à 600 mm. Selon les résultats de DRX, la quantité maximale de TiC est d'environ 20 vol.%. Dans le cas de la distance de 600 mm, le pourcentage de régions noires est d'environ 46 vol.% d'après le logiciel Image J. Par conséquent, la quantité réelle de TiC dans le revêtement peut être supérieure à celle obtenue par DRX. Dans le cas de la distance de 700 mm, on trouve moins de régions noires dans ce revêtement, en comparaison avec celui obtenu à la distance de 600 mm, mais ce revêtement présente une structure lamellaire. Normalement, dans le jet de plasma, la température électronique T_e augmente d'abord, puis diminue avec l'augmentation de la distance de projection. La quantité de TiC synthétisée diminue avec la diminution de la température électronique. Cependant, la quantité de TiC totale dans le revêtement doit augmenter. Or, au contraire, selon la morphologie en coupe transversale du revêtement, on trouve moins de régions noires. Il semble que moins de quantité de TiC reste dans le revêtement. Cela peut être attribué au phénomène de solidification des

particules avant l'impact sur le substrat conduisant au rebond lors de l'impact, puis à moins de quantité de TiC dans le revêtement.



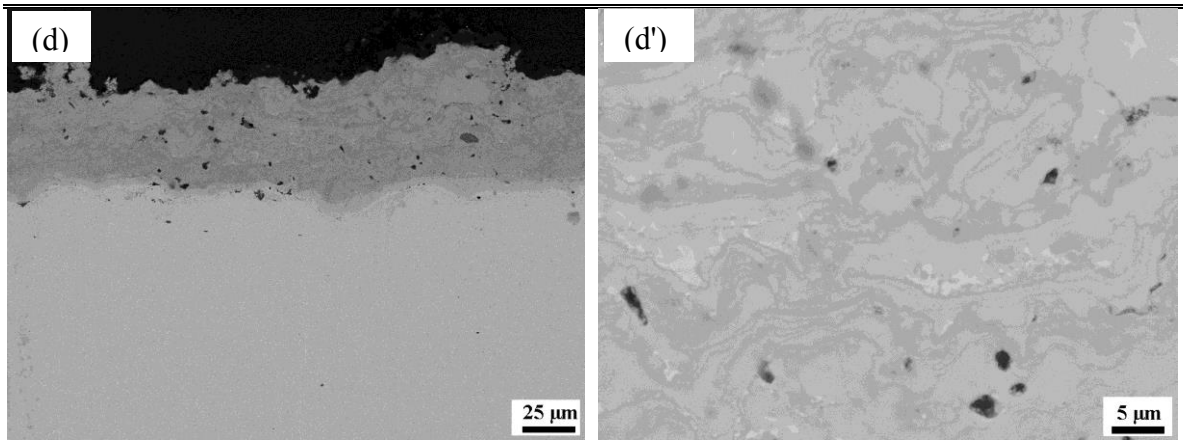


Fig. V- 7 Morphologies en coupe transversale de revêtements obtenus à différentes distances de projection sans le gaz supplémentaire : (a) 400 mm, (b) 500 mm, (c) 600 mm et (d) 700 mm ; (a'), (b'), (c') et (d') sont à un plus fort grossissement de (a), (b), (c) et (d), respectivement.

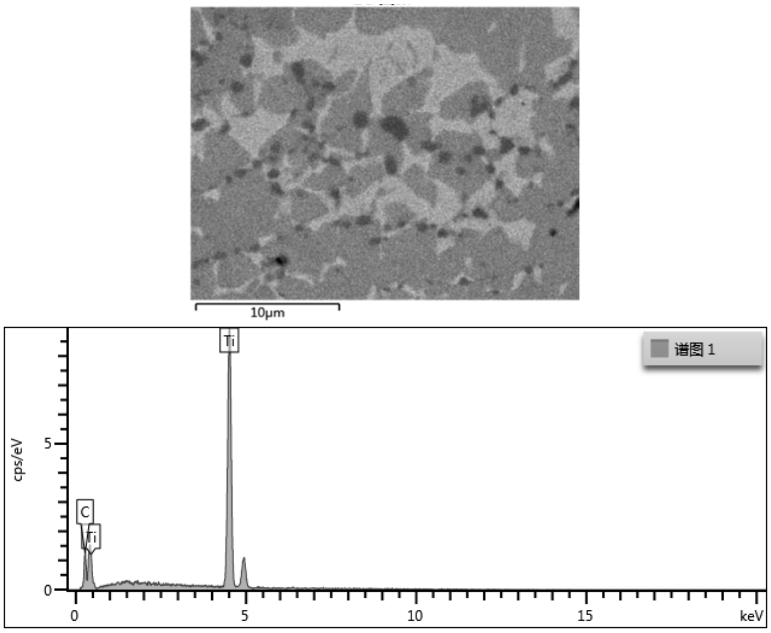


Fig. V- 8 Morphologies en coupe transversale de revêtement obtenu à la distance de projection 400 mm et EDS sur la totalité de l'image.

La figure V-9 présente la microdureté Vickers (charge de 100 g durant 30 s) sur les coupes transversales de polissage des revêtements déposés aux différentes distances de 550 à 700 mm. On observe que la microdureté Vickers des revêtements est plus élevée par rapport au dépôt de titane normal (vers 300 Hv [14]) et qu'elle diminue légèrement en fonction de la distance de projection, mais avec une valeur constante en fonction de la distance de projection de 600 à 700 mm. Ceci est principalement attribué à la synthèse de TiC dans le revêtement et aussi à la vitesse élevée des particules grâce à l'utilisation de la buse rallongée.

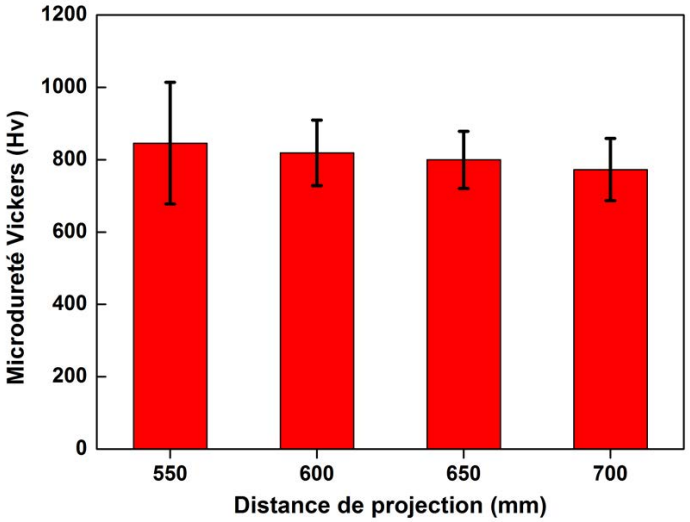
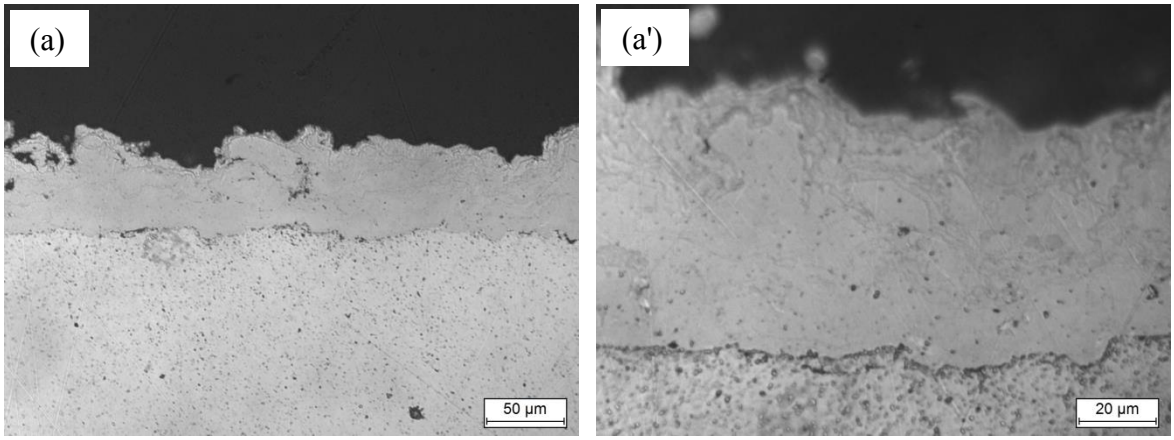


Fig. V- 9 Microdureté Vickers de revêtements sur les coupes transversales de polissage.

Afin de synthétiser une quantité plus élevée de TiC dans les revêtements, des essais avec un débit de gaz méthane supplémentaire plus important ont été effectués. Le débit de gaz a été augmenté jusqu'à 8 litres normalisés par minute. En d'autres termes, la quantité de carbone est encore plus importante dans ce cas.

Les morphologies en coupe transversale des revêtements sont présentées sur la figure V-10. On observe dans les revêtements une microstructure lamellaire. Ces revêtements sont plus denses et présentent une diminution de leur épaisseur en fonction de l'augmentation du débit de gaz supplémentaire de méthane en utilisant la buse rallongée.



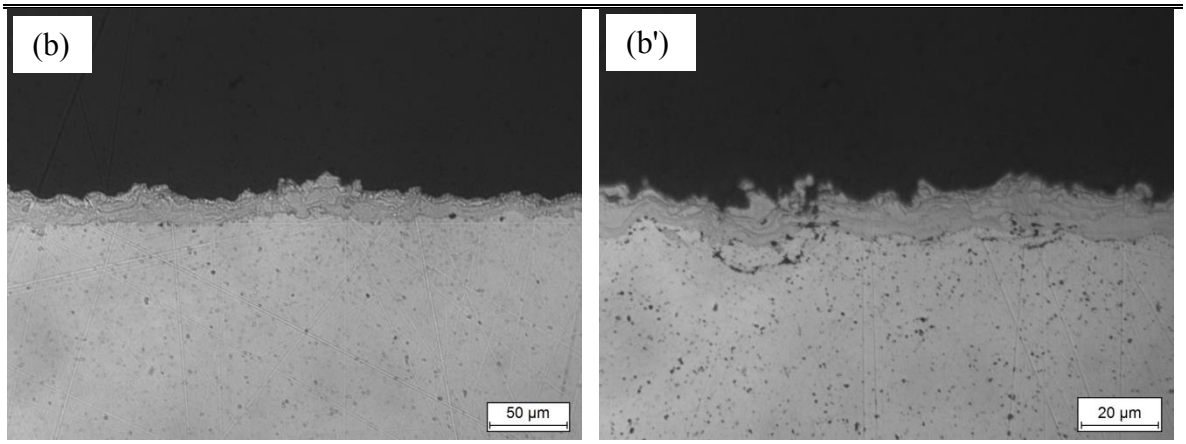


Fig. V- 10 Morphologies en coupe transversale de revêtements obtenus à différents débits de gaz supplémentaire de méthane : (a) 4 litres normalisés par minute, (b) 8 litres normalisés par minute ; (a') et (b') sont à un plus fort grossissement de (a) et (b), respectivement.

La figure V-11 présente le diffractogramme DRX des revêtements TiC/Ti et de la poudre originale. Avec l'augmentation de débit de gaz, la quantité de TiC augmente selon le rapport entre les pics de TiC et Ti. Même si beaucoup de TiC est synthétisé lors de l'augmentation de débit de gaz, l'épaisseur du revêtement est mince ; cela signifie un plus faible rendement. Ceci peut être attribué au rebond des particules solidifiées avant l'impact sur le substrat et surtout, probablement, à la faible température de plasma du fait de l'introduction d'une grande quantité de gaz méthane. Pour obtenir une plus grande quantité de TiC dans le revêtement, une haute puissance est nécessaire.

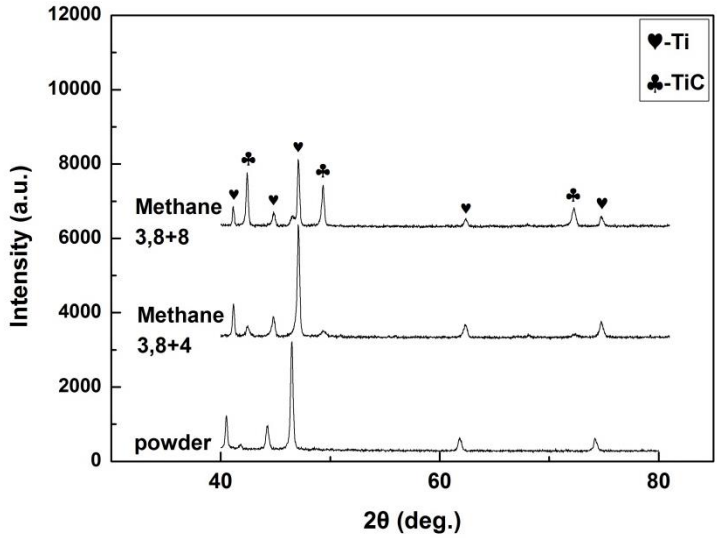


Fig. V- 11 Diffractogramme DRX des revêtements TiC/Ti déposés à la distance de projection de 550 mm et de poudre Ti (revêtement TiC/Ti déposé à différents débits de gaz supplémentaire, 4 et 8 litres normalisés par minute).

V.3 Comportement de frottement des revêtements obtenus par projection plasma réactive sous très basse pression avec la buse rallongée

Les revêtements projetés avec la buse rallongée et sans le gaz méthane supplémentaire ont été utilisés pour faire ces essais. Le matériau utilisé comme contre-pièce dans l'essai tribologique est une bille en WC-6wt.%Co qui présente une dureté de l'ordre de 1500 à 1600 Hv, un module d'élasticité de 620 GPa, relativement élevé ; ce matériau a une bonne résistance à l'abrasion [15]. Après de nombreux tests, la balle en WC/Co n'a présenté aucune trace d'usure évidente par rapport à celle des dépôts.

La figure V-12 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de tour de glissement sous une charge de 2 N et une vitesse linéaire de 0,05 m/s. Les courbes montrent une tendance globalement similaire. Il atteint une valeur de 0,8 en raison de l'augmentation de la surface de contact, puis arrive à un état stable grâce à une surface plus lisse après le processus de friction. Pour le revêtement obtenu à la distance de projection de 550 mm, qui a une plus faible teneur en TiC, le coefficient de frottement augmente continuellement en fonction de la distance de glissement. Pour les deux autres revêtements, la quantité de TiC est supérieure à celle du revêtement obtenu à 550 mm. La gamme de valeur du coefficient de frottement est de 0,78-0,85, ce qui est comparable à la valeur de 0,5-0,85 pour le revêtement NiCrMo-60 vol.% TiC sous une charge de 10 N et une vitesse ligne de 0,88 m/s [16, 17]. Le coefficient du frottement dans ce cas est assez élevé, ce qui peut conduire à une usure plus importante.

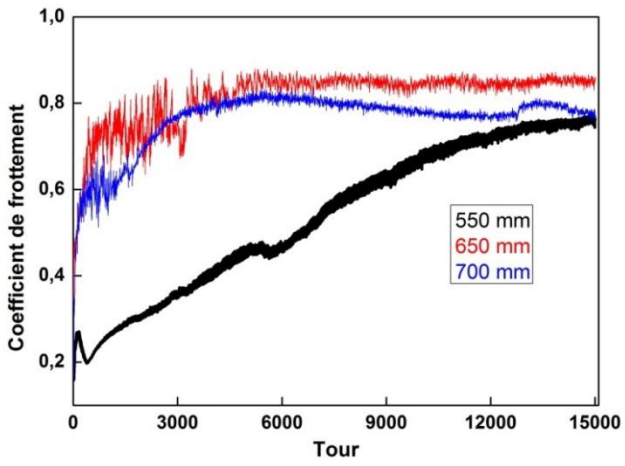


Fig. V- 12 Evolution du coefficient de frottement en fonction du tour de glissement sous une charge de 2 N et une vitesse ligne de 5 cm/s.

Pour connaître le comportement de frottement, la morphologie de surface des traces d'usure a été observée au MEB, ce qui est montré sur la figure V-13 pour le revêtement déposé à la distance de projection de 650 mm. La largeur des traces est d'environ 600 μm après 15000 tours de glissement (565 m dans le cas en distance parcourue). La morphologie des traces d'usure présente des surfaces denses et lisses et des surfaces de rupture fragile (voir les grains angulaires indiqués par les flèches de couleur blanche). Les régions denses et lisses peuvent être le métal Ti et les autres régions peuvent être les interfaces entre la matière de Ti et la matière de TiC.

Le mécanisme d'usure du revêtement est composé de l'usure par adhésion et de l'usure par abrasion. Parfois, les deux modes jouent un rôle simultané sur l'usure selon les natures des matériaux antagonistes, les conditions de contact et les procédés de fabrication des matériaux composites. Pour les matériaux céramiques, les ruptures fragiles jouent aussi un rôle important sur l'usure. Par exemple, Economou *et al.* [16-17] ont montré que l'usure assistée par la rupture fragile est le mode le plus important, et que son rôle surpasse les deux autres modes d'usure. Sur les morphologies de surface d'usure, on trouve les grains angulaires comme mentionné ci-dessus, ce qui peut être dû à une faible adhésion à l'interface entre la matière de Ti et la matière de TiC, conduisant au délaminage lors de la glisse sous charge. En se basant sur la théorie du délaminage, les forces induites à la surface contrôlent la génération des fissures et la vitesse de propagation. Lorsque les deux surfaces se mettent en contact, les charges normales et tangentielles sont transmises par l'intermédiaire des points de contact. La déformation plastique de cisaillement cumulée sous les charges répétées provoque des fissures dans les interfaces ayant une faible adhésion entre la matière de titane et celle de carbure de titane. Ces fissures s'étendent et se propagent, puis se rejoignent. Enfin, ces fissures s'étendent à la surface via certains points faibles pour former des écailles délaminées. L'usure par le délaminage pourrait être le mécanisme dominant pour ce dépôt. L'augmentation de l'adhésion d'interface entre le matériel métallique et le matériel céramique pourra augmenter la propriété anti-usure.

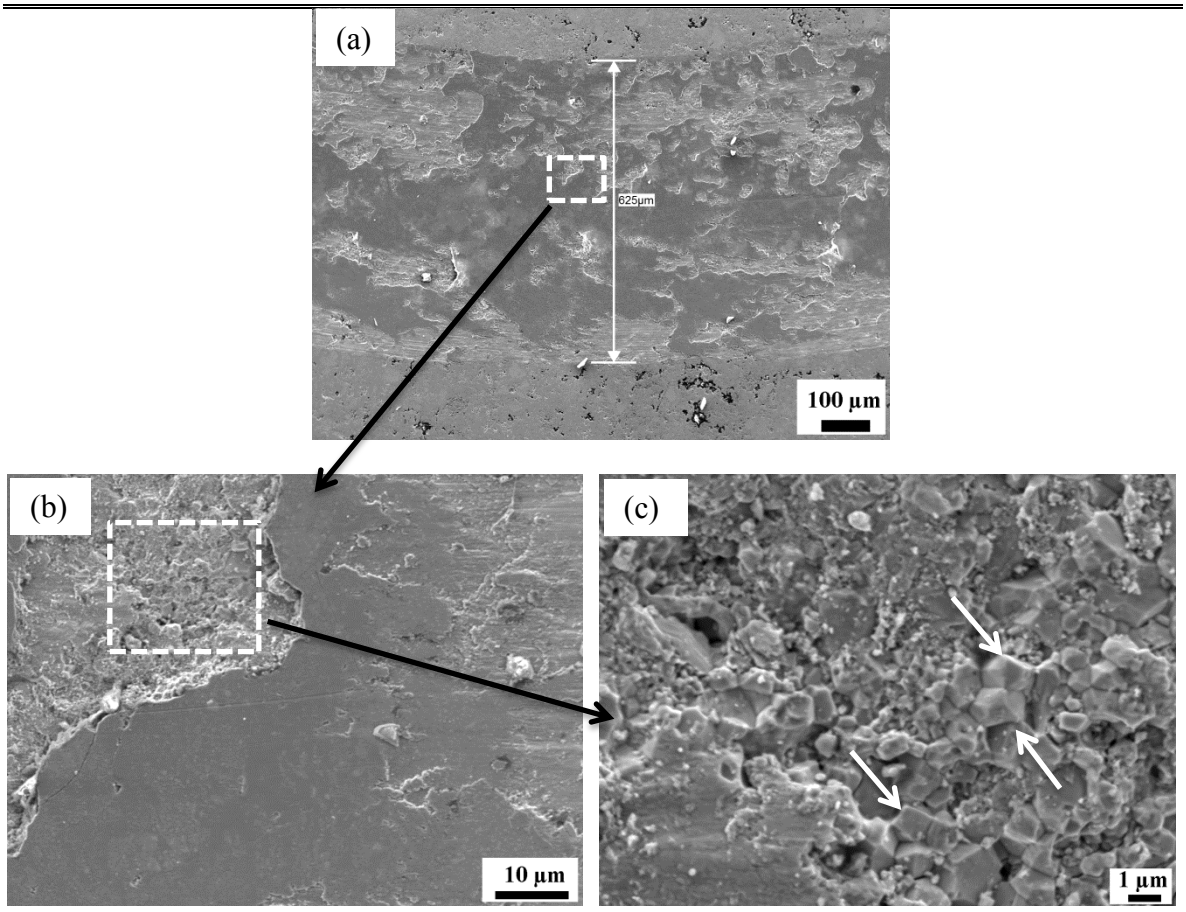


Fig. V- 13 Morphologie des traces d'usure du revêtement déposé à la distance de 650 mm; le grossissement (a) x 100, (b) x 1500 et (c) x 6500.

V.4 Autre revêtement de carbure préparé par projection plasma réactive sous très basse pression avec la buse rallongée

Comme indiqué auparavant, les revêtements de carbure de titane ont été réalisés par projection plasma réactive sous très basse pression avec la buse rallongée en utilisant le gaz méthane comme gaz porteur. Cette technique permet de synthétiser et déposer simultanément les dépôts de carbure. On présentera par la suite les essais effectués pour obtenir le carbure de chrome. Le carbure de chrome est employé comme un matériau résistant à la corrosion et résistant à l'usure à température élevée [18-20]. Trois types de carbure de chrome, Cr_3C_2, Cr_7C_3 et $Cr_{23}C_6$, sont des composés intermétalliques dans le système de C-Cr. Ainsi, dans cette thèse, les revêtements de carbure de chrome sont aussi synthétisés par projection plasma réactive sous très basse pression en utilisant la poudre de chrome et le gaz méthane.

Une poudre commerciale de chrome (Sulzer-Metco) a été utilisée pour cette étude. La

morphologie de la poudre de chrome est présentée sur la figure V-14 avec une distribution de taille de 4 à 40 μm (la taille médiane d_{50} est de 18,4 μm). Les paramètres de projection plasma réactive pour l'OES et les revêtements sont présentés dans le tableau V-4. La quantité molaire de carbone est 1,5 fois plus importante que celle de chrome. En d'autres termes, il y a assez de carbone pour cette réaction chimique dans le jet de plasma pour la synthèse de carbure de chrome.

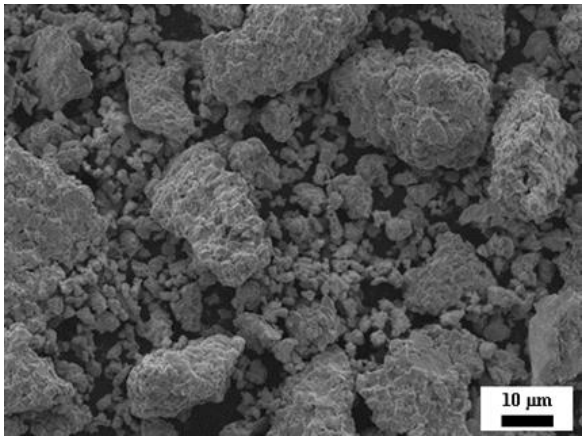


Fig. V- 14 Morphologie de la poudre de chrome.

Tableau V- 4 Paramètres de projection plasma réactive sous très basse pression par la torche F4-VB avec la buse rallongée pour l'OES et les dépôts composites de Cr_xC_y /Cr.

Paramètres	OES	Dépôt
Pression (Pa)	100	100
Courant (A)	700	700
Tension (V)	68	68
Débit d'H_2 (slpm)	10	10
Débit d'Ar (slpm)	45	45
Débit de poudre ($g \cdot min^{-1}$)	6,7	6,7
Débit de gaz porteur CH_4 (slpm)	3,8	3,8
Température du substrat (K)	/	1073
Distance de sortie de la torche (mm)	400	400-600

La figure V-15 présente la spectroscopie à émission optique du jet de plasma avec la poudre de chrome. Les pics d'argon sont similaires à ceux présentés dans la figure V-4(b'). Selon les pics de chrome, il a été déduit que les matériaux de chrome ont été évaporés par le jet de plasma.

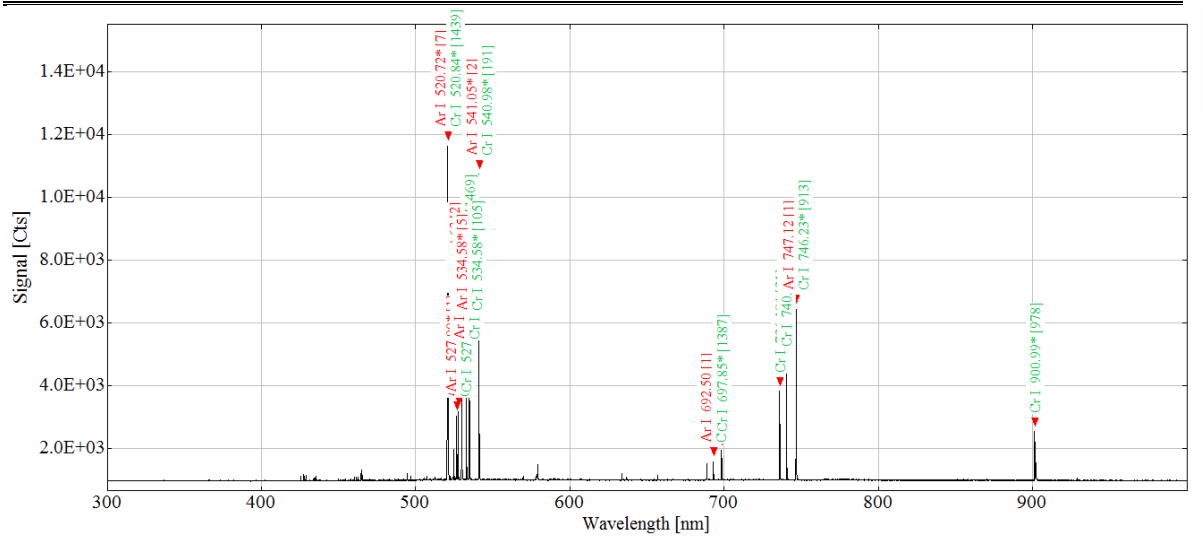
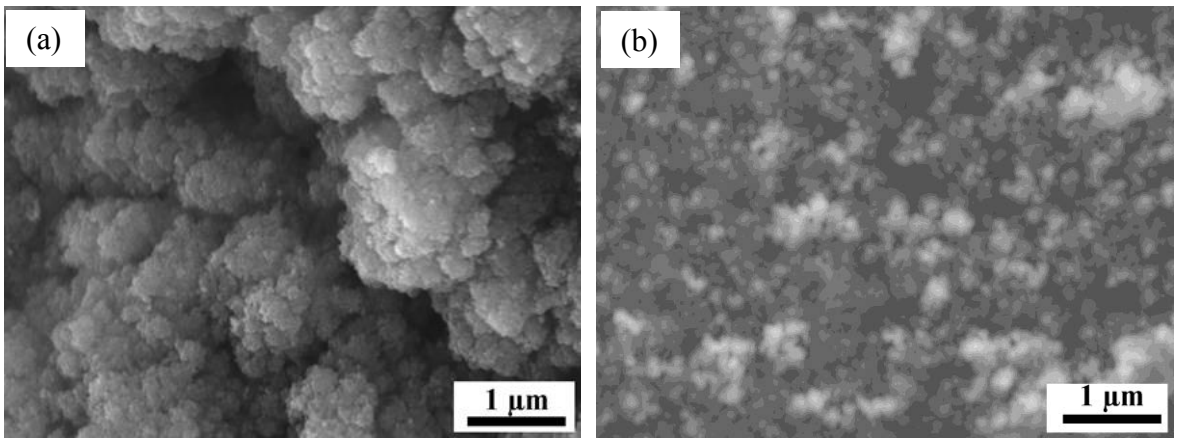


Fig. V- 15 Spectroscopie à émission optique du jet de plasma sous très basse pression avec la poudre de chrome transportée par le gaz méthane.

Les morphologies de surface des revêtements déposés par la torche F4-VB avec la buse rallongée sous très basse pression sont présentées sur la figure V-16. On constate que les revêtements présentent une structure caractéristique en chou-fleur, ce qui peut être dû à la condensation de vapeur à partir de particules évaporées. Aucun splat n'a été trouvé sur la surface des revêtements. Dans la plage de distance de projection de 400 à 600 mm, aucune différence évidente n'a été notée.



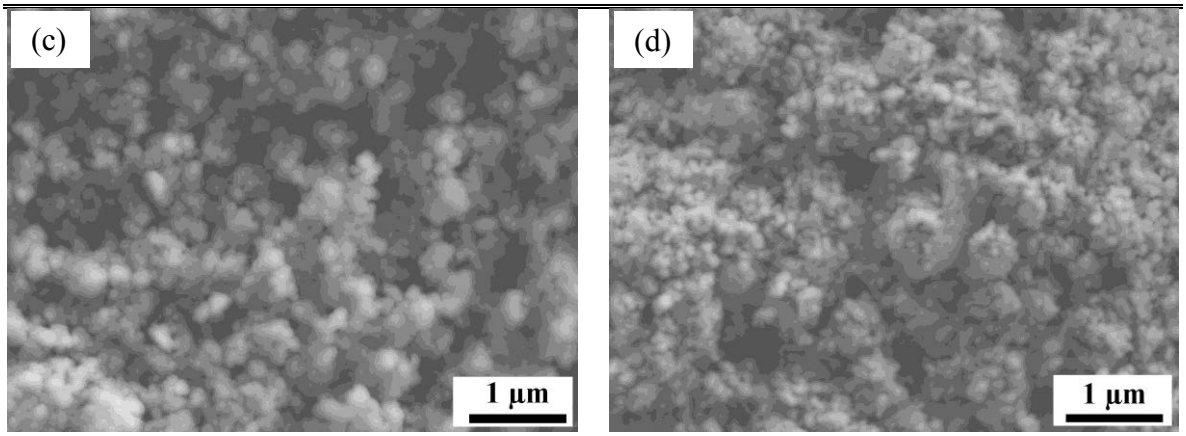
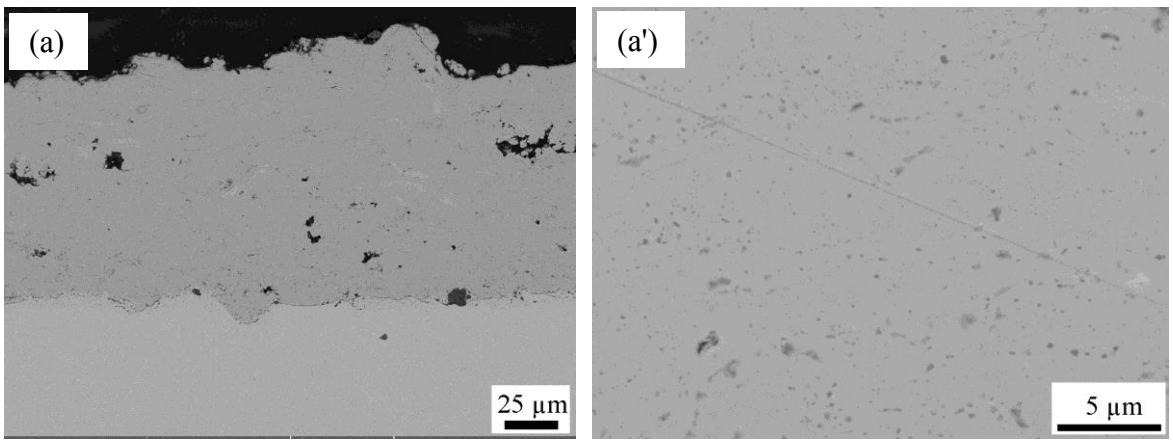


Fig. V- 16 Morphologies de surface de revêtements composites de carbure de chrome et de chrome déposés à différentes distances de projection sous très basse pression avec la buse rallongée : (a) 400 mm, (b) 470 mm, (c) 540 mm et (d) 600 mm.

La figure V-17 présente les morphologies en coupe transversale des revêtements mentionnés ci-dessus. Avec l'augmentation de la distance de projection, l'épaisseur de revêtement diminue et, au contraire, la porosité présente une tendance à l'augmentation. On n'observe pas de structure lamellaire, structure typique des revêtements d'APS. Compte tenu de la morphologie de surface sur la figure V-16, les revêtements pourraient être formés principalement par condensation de la vapeur. Ainsi, les grands pores peuvent résulter du processus de préparation de métallographie, lors du polissage en particulier. Les structures du revêtement sont différentes de celles obtenues par PVD ou CVD. Mais le taux de croissance est plus élevé que celui de PVD ou CVD.



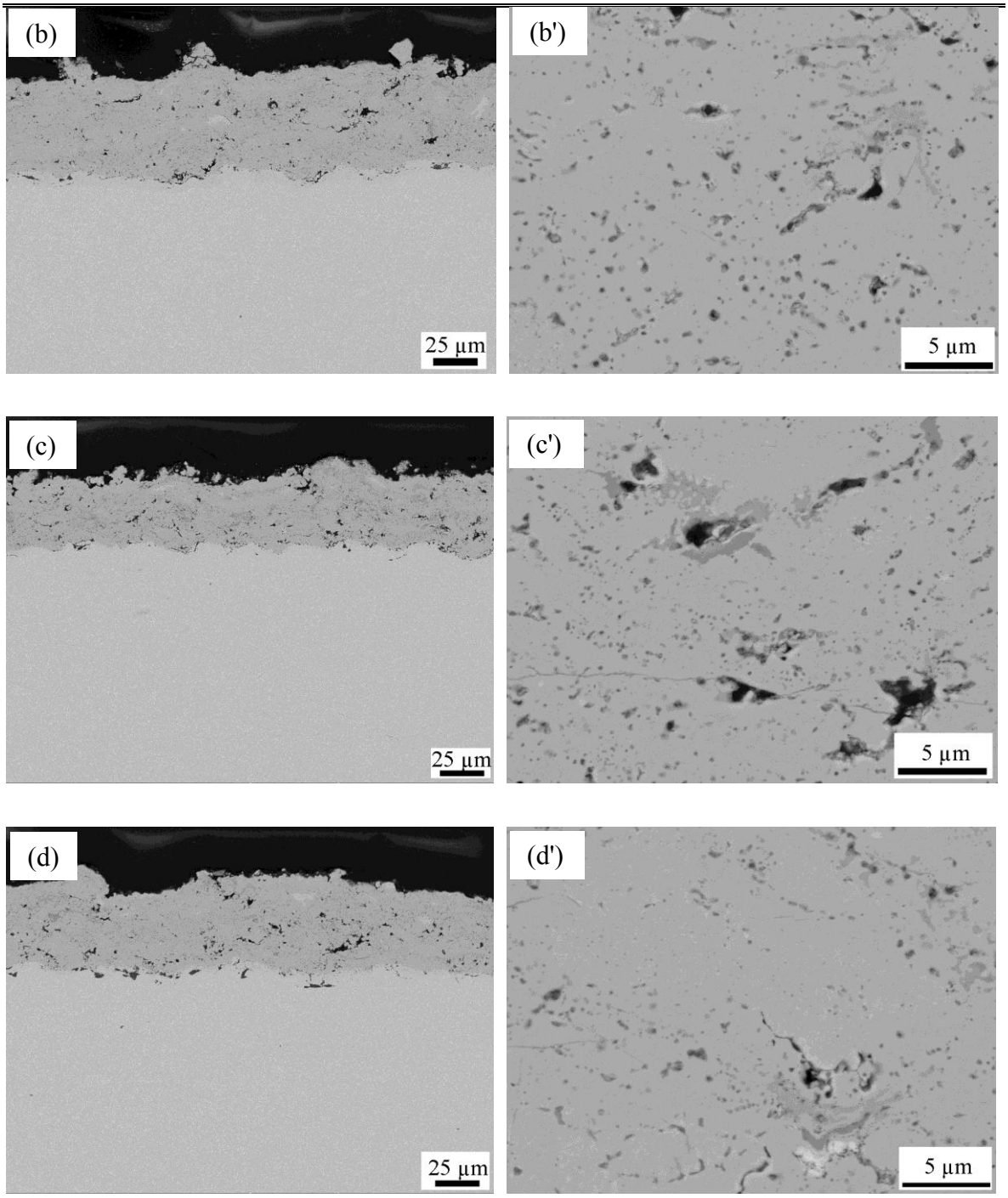


Fig. V- 17 Morphologies en coupe transversale de revêtements composites de carbure de chrome et de chrome déposés à différentes distances de projection sous très basse pression avec la buse rallongée : (a) 400 mm, (b) 470 mm, (c) 540 mm et (d) 600 mm ;(a'), (b'), (c') et (d') sont à un plus fort grossissement de (a), (b), (c) et (d), respectivement.

La figure V-18 présente les diffractogrammes DRX des revêtements et de la poudre de chrome. On trouve des pics de Cr_7C_3 (voir PDF : 36-1482) dans les revêtements en comparaison avec ceux de la poudre de chrome. Après ce processus de projection plasma réactive, les carbures de chrome sont synthétisés. Cependant, on ne peut pas distinguer la

phase de carbure de chrome de la phase de chrome sur la morphologie de coupe transversale.

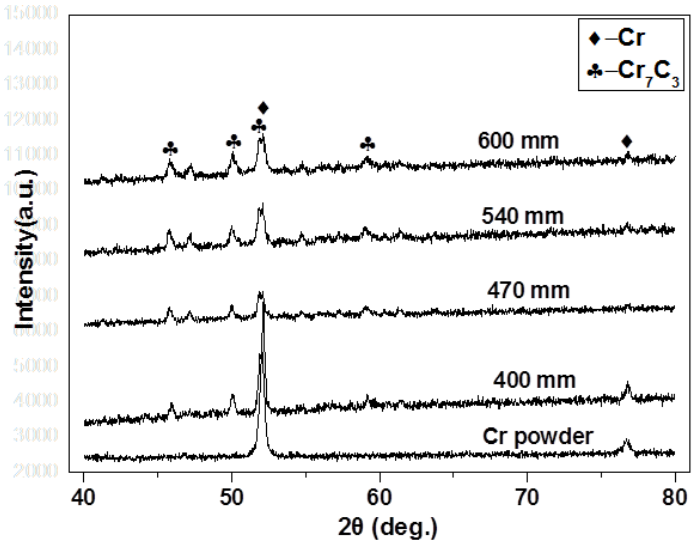


Fig. V- 18 Diffractogramme DRX des revêtements composites de carbure de chrome et de chrome préparés par la torche F4-VB avec la buse rallongée et le gaz méthane, et de la poudre de chrome.

V.5 Bilan

Dans ce chapitre, les revêtements carbure sont réalisés par projection plasma réactive sous très basse pression en utilisant la torche F4-VB et le gaz méthane. Ce gaz méthane est utilisé comme gaz porteur pour transporter la poudre de Ti et fournir le carbone. En conclusion, plusieurs points notables sont présentés ci-dessous :

1) sans la buse rallongée, les revêtements composites de TiC/Ti sont déposés sous très basse pression et présentent une microstructure lamellaire, mais le revêtement de Ti présente une microstructure dense.
2) avec la buse rallongée, la température électronique T_e calculée est d'environ 6228 K.
3) avec la buse rallongée, les revêtements composites de TiC/Ti présentent aussi une microstructure lamellaire et dense grâce à la haute vitesse des particules fondues. Ces revêtements composites TiC/Ti sont composés de particules fondues, de particules fondues entourées par le film de TiC, et de condensation de vapeur de Ti et TiC.
4) la quantité de TiC est d'environ 20 vol.% dans le revêtement obtenu à la distance de projection de 600 mm.
5) la microdureté Vickers des revêtements composites présente une tendance à la baisse de 846±152 à 773±86 Hv_{100g} correspondant aux microstructures des revêtements.

6) les revêtements présentent une valeur élevée du coefficient de frottement de 0,78-0,85.
7) le gaz méthane supplémentaire perturbe la stabilité du jet de plasma et joue un effet néactif sur la qualité du dépôt. Aussi, afin de synthétiser une quantité plus importante de TiC dans le dépôt, une torche de plus haute puissance devra être utilisée.
8) le carbure de chrome est aussi synthétisé par projection plasma réactive sous très basse pression par la torche F4-VB avec la buse rallongée.

Références

[1] Y. Shin, X.S. Li, C. Wang, J.R. Coleman, G.J. Exarhos, Synthesis of Hierarchical Titanium Carbide from Titania‐Coated Cellulose Paper, *Advanced Materials* 16 (2004) 1212–1215.

[2] N. Durlu, Titanium carbide based composites for high temperature applications, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 2415-2419.

[3] R.G. Saint-Jacques, F. Bordeaux, B. Stansfield, G. Veilleux, W.W. Zuzak, A. Lakhsasi, C. Boucher, C. Moreau, Enhanced resistance of plasma-sprayed TiC coatings to thermal shocks, *Journal of Nuclear Materials* 191–194, Part A (1992) 465-468.

[4] P. Huber, D. Manova, S. Mändl, B. Rauschenbach, Formation of TiN, TiC and TiCN by metal plasma immersion ion implantation and deposition, *Surface and Coatings Technology* 174–175 (2003) 1243-1247.

[5] Y. Zhu, W. Wang, X. Jia, T. Akasaka, S. Liao, F. Watari, Deposition of TiC film on titanium for abrasion resistant implant material by ion-enhanced triode plasma CVD, *Applied Surface Science* 262 (2012) 156-158.

[6] T.T. Lin, J.f. Chang, M.h. Hon, The growth and characteristics of CVD SiC TiC in-situ composites, *Ceramics International* 24 (1998) 265-272.

[7] K. Murakami, A. Yoshimoto, T. Okamoto, Y. Miyamoto, Plasma spray synthesis of composite materials with fine titanium carbide particles, *Materials Science and Engineering: A* 160 (1993) 137-142.

[8] L.R. Tong, R.G. Reddy, Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma, *Scripta Materialia* 52 (2005) 1253-1258.

[9] J.F. Shackelfort, W. Alexander, CRC Materials Science and Engineering Handbook, (2000) P279.

[10] L.-Y. Kuo, H.-S. Chung, Y.-S. Shueh, P. Shen, Excess carbon and microhardness of vapor deposited TiC coating, Materials Science and Engineering: A 237 (1997) 121-125.

[11] S. Hillier, Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation, *Clay Minerals* 35 (2000) 291-302.

[12] Q. Johnson, R.S. Zhou, Advances X-ray Analysis 42 (2000) 287-296.

[13] H. Jones, Cooling, freezing and substrate impact of droplets formed by rotary atomization, *Journal of Physics D: Applied Physics* 4 (1971) 1657.

[14] S.S. Rocha, G.L. Adabo, Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments, *Brazilian Dental Journal* 17 (2006) 126-129.

[15] D.G.F. O'Quigley, S. Luyckx, M.N. James, An empirical ranking of a wide range of WC-Co grades in terms of their abrasion resistance measured by the ASTM standard B 611-85 test, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 15 (1997) 73-79.

[16] S. Economou, M. De Bonte, J.P. Celis, J.R. Roos, R.W. Smith, E. Lugscheider, A. Valencic, Tribological behavior of TiC/TaC-reinforced cermet plasma sprayed coatings tested against sapphire, *Wear* 185 (1995) 93-110.

[17] S. Economou, M. De Bonte, J.P. Celis, R.W. Smith, E. Lugscheider, Processing, structure and tribological behaviour of TiC-reinforced plasma sprayed coatings, *Wear* 220 (1998) 34-50.

[18] I. Hussainova, I. Jasiuk, M. Sardela, M. Antonov, Micromechanical properties and erosive wear performance of chromium carbide based cermets, *Wear* 267 (2009) 152-159.

[19] M.M. Stack, M.M. Antonov, I. Hussainova, Some views on the erosion–corrosion response of bulk chromium carbide based cermets, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 3165.

[20] A. Zikin, I. Hussainova, C. Katsich, E. Badisch, C. Tomastik, Advanced chromium carbide-based hardfacings, *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 4270-4278.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Au cours de cette étude, la projection plasma de suspension sous très basse pression a d'abord été testée. Des revêtements formés en phase vapeur ont été retrouvés derrière les substrats lors de la projection plasma sous très basse pression. Avec la buse rallongée, un revêtement plus dense a été obtenu. Enfin, des revêtements de carbure ont été réalisés en utilisant la buse rallongée et le gaz méthane. Les travaux effectués nous amènent aux conclusions suivantes :

1) C'est la première fois qu'une projection de suspension a été réalisée sous très faible pression. Une torche tri-cathode a été utilisée et la suspension a été axialement injectée. La température électronique T_e calculée est égale à environ 4469 K, ce qui correspond à la puissance de cette torche. On trouve les raies spectrales d'atomes d'Y et Zr dans le jet de plasma, ce qui peut être utilisé pour vérifier l'existence de la phase vapeur. Les revêtements denses sont réalisés par projection plasma de suspension sous très basse pression. Ce dépôt a été formé par des particules fondues, des particules agglomérées et de la condensation de vapeur. Il est constaté que la taille cristallite du dépôt est de 20 nm, ce qui est plus petite que celle de la poudre originale de 30 nm. La microdureté du revêtement peut atteindre 5,8 GPa et le module d'élasticité peut atteindre 114,5 GPa ; ce sont des résultats en hausse respectivement 61% et 31%, en comparaison avec les valeurs obtenues par SPS sous atmosphère ambiante.
2) Compte tenu de la faible puissance de la torche F4-VB, une buse rallongée a été utilisée afin de mieux fondre et évaporer la poudre. A la distance de projection de 200 mm, la température électronique T_e du jet de plasma est respectivement de 4339 K et 4398 K avec et sans poudre injectée. La poudre injectée dans le jet de plasma a un faible effet sur la température électronique du jet de plasma. En outre, on observe une faible diminution de la température électronique, de 4339 à 4064 K, en fonction de la distance de projection de 200 à 350 mm. Par conséquent, la poudre injectée peut être bien chauffée et accélérée par le jet de plasma dans ces conditions. Des revêtements formés par la condensation de vapeur ont été constatés à l'arrière du substrat. Avec la buse rallongée, la vitesse des particules injectées dans le jet de plasma est fortement améliorée, conduisant à un revêtement plus dense. La microdureté Vickers de dépôt peut atteindre 1273 Hv_{100g}.

3) Les revêtements composites de TiC/Ti sont réalisés par projection plasma réactive sous très basse pression en utilisant le gaz méthane comme gaz porteur. Selon les résultats d'OES, la température électronique T_e calculée est d'environ 6228 K, ce qui est supérieur à l'ébullition de Ti, permettant de l'évaporer afin de réaliser la condensation de vapeur. Les dépôts composites présentent une microstructure lamellaire et dense. Les revêtements sont composés des particules fondues, de particules fondues entourées par le film de TiC, et de condensation de vapeur. La quantité de TiC est d'environ 20 vol.% dans le revêtement obtenu à la distance de projection de 600 mm. La microdureté Vickers des revêtements composites présente une tendance à la baisse de 846±152 à 773±86 Hv_{100g}.

Perspectives

De nombreuses perspectives et voies de recherche sont envisageables, et notamment :

Améliorer le système tri-cathode pour la projection de suspension à basse pression et essayer de former des dépôts comportant des nano-porosités. Selon l'effet Knudsen, la conductivité thermique effective de l'air emprisonné dans les pores a tendance à diminuer avec la réduction de la dimension des pores. Pour un diamètre de pore de 0,7 µm, la valeur est de 90% de celle dans l'atmosphère. Pour les pores observables les plus fins, elle diminue à 0,016 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

Améliorer les conditions de projection plasma réactive pour déposer les revêtements de carbure. La quantité de carbure doit être augmentée dans les dépôts composites.

Ainsi, une torche de puissance plus élevée doit être envisagée pour déposer les revêtements à microstructure composite avec plus de carbure.

Enfin, les caractérisations des dépôts doivent être approfondies pour mieux comprendre la corrélation entre les conditions de projection et les propriétés de dépôts.

Résumé

La technologie de projection plasma sous très basse pression a attiré l'attention de nombreux chercheurs en tant que nouvelle technique permettant d'établir un pont entre la projection thermique conventionnelle et le dépôt physique en phase vapeur. Ainsi, cette technologie étend les limites de la projection thermique classique et augmente également la vitesse de croissance des dépôts par rapport aux procédés PVD ou CVD classiques. Cette technique permet d'évaporer totalement ou partiellement la poudre injectée et de réaliser de revêtements à microstructure colonnaire ou plus denses, difficiles à réaliser avec des procédés de projection thermique conventionnelle.

La projection plasma de suspension a été effectuée pour la première fois sous très basse pression. L'injection axiale de la suspension avec une torche tri-cathode permet d'augmenter l'échange enthalpique entre le jet de plasma et la poudre après l'évaporation du solvant. La spectroscopie d'émission optique (OES) a été utilisée pour estimer la température électronique et vérifier l'existence de la phase vapeur d'YSZ dans le jet de plasma. Finalement, des revêtements plus denses ont été réalisés, comparés à ceux préparés par projection plasma de suspension à pression atmosphérique, présentant des particules fondues, agglomérées et de la condensation de vapeur. Des tests de nano-indentation instrumentée ont été effectués sur la surface polie des dépôts réalisés. Les résultats montrent des valeurs de 5,8 GPa pour la microdureté et de 114,5 GPa pour le module d'élasticité, respectivement en hausse de 61% et 31%, en comparaison avec les valeurs obtenues par SPS sous atmosphère ambiante.

Les essais de projection de poudre YSZ agglomérée ont été réalisés avec une torche F4-VB dans le but de réaliser une phase vapeur d'YSZ. On observe que les dépôts peuvent se former derrière les échantillons en céramique, sans vis-à-vis du plasma, par condensation de vapeur. En face de la torche, des revêtements composites ont été obtenus par un mélange de poudre fondue et de condensation de vapeur, simultanément. Cependant, la quantité de phase vapeur est très faible dans le jet de plasma. Pour comprimer ce jet de plasma sous très basse pression et améliorer l'échange d'enthalpie entre le jet de plasma et la poudre injectée, une buse rallongée a été mise en place sur la torche F4-VB. Les revêtements présentent ainsi une microstructure plus dense. Ceci est attribué à la haute vitesse des particules fondues vers le substrat, suite à l'utilisation de la buse rallongée. Ce type de revêtement montre une valeur maximale de microdureté Vickers de 1273 Hv_{100g}.

Par ailleurs, la réalisation de dépôts de carbures a été effectuée. Les résultats montrent la possibilité de former des carbures par projection plasma réactive sous très basse pression. Les revêtements composites TiC/Ti sont déposés par projection plasma réactive sous très basse pression en utilisant le méthane comme gaz porteur. La température électronique T_e calculée est d'environ 6228 K selon les résultats d'OES, ce qui est supérieur à la température d'ébullition de Ti et de TiC. Le revêtement de Ti pur présente une microstructure dense, alors que TiC/Ti présente une microstructure lamellaire. Cependant, la quantité de TiC dans les revêtements est d'environ 20 vol.%. La microdureté Vickers, effectuée sur surface polie, a tendance à diminuer de 846±152 à 773±86 Hv_{100g} avec l'augmentation de la distance de projection.

Mots clés : projection plasma de suspension sous très basse pression, spectroscopie d'émission optique, microstructure composite, projection plasma réactive sous très basse pression, nano-indentation, microdureté.

Abstract

As a new technology, the very low pressure plasma spraying has attracted attentions of many researchers, making it possible to establish a bridge between the conventional atmospheric plasma spraying (APS) and the vapor deposition (PVD or CVD). As a result, this new technology enlarges the limitation of APS and increases the deposition rate in comparison with the PVD or CVD. It is possible to evaporate partially the injected material and even evaporate completely and finally realize the columnar or dense coatings from the vapor or the mixture of vapor and liquid.

The suspension plasma spraying is performed for the first time at low pressure. Taking consideration of the configuration of the three-cathode torch, the axial injection of the suspension is conducted which can increase the enthalpy change between the plasma jet and the sprayed material. The data of optical emission spectroscopy (OES) could be used to calculate the electron temperature and verify the existence of vapor of YSZ in the plasma jet. Finally, the dense coating was prepared by suspension plasma spraying at low pressure, which is composed of the melted particles, the agglomerated particles and the vapor deposition. The test of nano-indentation is conducted on the polished surface. It shows a value of 5.8 GPa for the microhardness and 114.5 GPa for the elastic modulus, increasing 61% and 31%, respectively, compared with the values obtained by SPS in the ambient atmosphere.

In this study, another torch F4-VB is also conducted even of it has a low power in compared with that of O3CP torch. The powder feed rate is reduced to about 1.5 $g \cdot min^{-1}$ to achieve the vapor of YSZ taking the low power input of the torch into consideration. The columnar structure coating is realized from vapor deposition out of line of sight of projection upon the ceramic tubes. The composite structure coating is deposited by the mixture of melted particles and the vapor deposition simultaneously in front of this torch. But the quantity of vapor of YSZ is low in plasma jet. In order to compress the larger plasma jet and then improve the enthalpy change between the plasma jet and sprayed particles, an extended nozzle is prepared. It shows that the coating has a dense structure, which can be attributed to higher velocity of the melted powders. The coating shows a maximum value of microhardness Vickers up to 1273 $Hv_{100\ g}$.

The composite coating of TiC/ Ti is realized by reactive plasma spraying using the methane as the carrier gas. The electron temperature T_e is calculated to be 6228 K, which is over the

boiling point of TiC and Ti. The coating Ti shows a dense structure and the composite coating TiC/Ti shows a lamellar structure. But the quantity of TiC in the composite coating is very low, about 20 vol.%. The Vickers microhardness is performed on the polished surface. It shows a decreasing tendency from 846±152 to773±86 Hv_{100g} with the increase of spraying distance. The tribological test is also implemented showing a high value of the coefficient of friction of 0.78 to 0.85, which can lead to a high abrasion. In order to synthesize a larger quantity of TiC in the composite coating, a higher power input torch should be put into action in the future.

Keywords: suspension plasma spraying at low pressure, optical emission spectroscopy, composite microstructure, reactive plasma spraying at low pressure, nano-indentation, microhardness, friction.