



**HAL**  
open science

# Elaboration par projection plasma réactive sous très basse pression de dépôts de matériaux dans le système Aluminium-Titane-Azote

Béatrice Vautherin

► **To cite this version:**

Béatrice Vautherin. Elaboration par projection plasma réactive sous très basse pression de dépôts de matériaux dans le système Aluminium-Titane-Azote. Autre. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2014. Français. NNT : 2014BELF0239 . tel-01492933

**HAL Id: tel-01492933**

**<https://theses.hal.science/tel-01492933>**

Submitted on 20 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.

**École Doctorale "Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques"**

**Université de Franche-Comté**

**Université de Technologie de Belfort-Montbéliard**

# **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE  
DE BELFORT-MONTBELIARD EN SCIENCES DES MATERIAUX**

Par

**Béatrice VAUTHERIN**

---

**ELABORATION PAR PROJECTION PLASMA REACTIVE SOUS TRES BASSE PRESSION DE  
DEPOTS DE MATERIAUX DANS LE SYSTEME ALUMINIUM-TITANE-AZOTE**

---

Soutenue le 16 Octobre 2014 devant la commission d'examen composée de :

<b>Président</b>	Daniel MORVAN (PR)	2PM, Chimie ParisTech
<b>Rapporteurs</b>	Michel VARDELLE (PR)	SPCTS, Université de Limoges
	Alain GLEIZES (DR)	LAPLACE, Université Paul Sabatier
<b>Examineurs</b>	Ghislain MONTAVON (PR)	IRTES-LERMPS, UTBM
	Marie-Pierre PLANCHE (MDC HDR)	IRTES-LERMPS, UTBM
	Aurélie QUET (DR)	Laboratoire de Projection Thermique, CEA Le Ripault
	Luc BIANCHI (DR)	Responsable du Laboratoire de Projection Thermique, CEA Le Ripault
	Frédéric SCHUSTER	Directeur du Programme Transverse Matériaux Avancés, CEA Saclay
<b>Invité</b>	Christopher HOLLENSTEIN (DR)	



A ma famille,





## Remerciements

Ce travail de thèse a été mené au sein de l'Institut de Recherche sur les Transports, l'Energie et la Société (IRTES – EA7274), à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM). Je tiens à remercier son directeur, Monsieur Ghislain MONTAVON de m'avoir permis d'intégrer l'équipe de recherche sur les matériaux et les traitements de surface, ainsi que d'avoir dirigé mes recherches durant ces trois années. Egalement, j'adresse un grand merci à Madame Marie-Pierre PLANCHE pour son suivi et sa disponibilité au cours de projet de thèse, ses encouragements et ses conseils.

A l'ensemble des membres du jury, j'exprime toute ma gratitude. A Monsieur Daniel MORVAN, Professeur de Chimie ParisTech, j'adresse un grand merci pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse ainsi que pour ses commentaires. J'aimerais également remercier Professeur Michel VARDELLE de l'Université de Limoges ainsi que Monsieur Alain GLEIZES du laboratoire LAPLACE de l'Université Paul Sabatier pour avoir accepté de rapporter mes travaux. Je leur suis reconnaissante pour l'intérêt qu'ils ont porté aux différents travaux présentés dans ce manuscrit, leur rapport, ainsi que pour leurs remarques et corrections. Je remercie Monsieur Frédéric SCHUSTER, Directeur du Programme Transverse Matériaux Avancés du CEA, pour les financements apportés pour le bon déroulement des travaux ainsi que pour sa présence lors de la défense de cette thèse. Je remercie Monsieur Luc BIANCHI, Responsable de Laboratoire de Projection Thermique du CEA Le Ripault. A Monsieur Christopher HOLLENSTEIN j'aimerais adresser un grand merci pour son accueil au sein de son ancienne équipe de recherche sur les Plasmas Industriels, au Centre de Recherche pour la Physique des Plasmas, à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Il a su trouver le temps de m'accueillir à plusieurs reprises dans le cadre de campagnes d'essais, mettre à ma disposition le matériel nécessaire mais également me transmettre une infime partie de ses connaissances dans le domaine de la Physique des Plasmas. Enfin, un merci tout particulier à Madame Aurélie QUET, Ingénieur de Recherche au sein du Laboratoire de Projection Thermique du CEA Le Ripault, aux côtés de qui j'ai eu la chance de débiter ma thèse. Je la remercie pour le temps qu'elle a consacré à nos nombreux échanges téléphoniques, souvent tard le soir mais toujours riches en informations et en conseils, grâce auxquels j'ai pu remettre en question mon travail et ainsi progresser.

Evidemment, je remercie les collègues qui m'ont apporté leur aide et leurs conseils pour la caractérisation des revêtements, Odile RIBET, Sophie LAMY, Amina LAMRAOUI, Bruno NICOLAS. Un énorme merci pour mes collègues de la plateforme de projection, en commençant par Christian ADAM (dit « Chef !! ») pour toutes les connaissances techniques qu'il a pu me transmettre, ses conseils, son écoute dans les moments de doute, lorsque rien ne marche. Merci à Charles BERNAGE (dit « Charly »), Joël CHAUVELOT

(dit « Jojo »), Ferit BISKINER (dit « Ferit »), Vincent TISSOT (dit « Vincent ») et enfin Lucas DEMBINSKI (dit « Le Lulu ») pour leur bonne humeur quotidienne, leurs blagues, leurs coups de main fréquents et surtout pour leur volonté de nous aider chaque jour pour que nos travaux avancent au mieux. Je remercie aussi tous les autres collègues qui ont participé de près, de loin ou pas du tout à ce projet, car évidemment, ils ont contribué au bon déroulement de cette thèse. Merci aux sœurs BAADACHE, Samira et Farida, pour leur aide administrative, leur bonne humeur quotidienne et leur gentillesse.

J'aimerais adresser quelques mots à mes anciens professeurs de l'Université de Limoges, en particulier Monsieur Michel VARDELLE, Madame Armelle VARDELLE et également Monsieur Alain DENOIRJEAN, qui m'ont transmis leur passion pour le domaine de la projection thermique et une partie (tellement petite soit-elle) de leurs connaissances lors de mon cursus d'école d'ingénieurs et de Master « Recherche et Développement ». Un grand merci !

Bien sûr, mes chers collègues doctorants et maintenant amis je ne peux oublier, Delphine (dit « la Mor\*\* ») la folle des abradables, Emilie (dit « Bignouf »), chimiste folle des suspensions, Tiphaine (dit « Titie »), la laserwoman du labo. Sans oublier les garçons, Sébastien (dit « Seb »), le Cold Sprayer, Jean-Baptiste (dit « JB »), futur directeur d'une grande entreprise automobile, Rémi (dit « Rémi tout simplement »), notre jeune papa et Robin, notre Michael Phelps. Un grand merci je vous adresse, pour tous les moments que nous avons passés ensemble au labo et en dehors, pour nos fous rires. Les moments de doute il ne faut oublier, car toujours solidaires nous sommes restés. Mille mercis je vous adresse et que la force en vous s'imprègne, jeunes Padawans.

Un mot tout particulier à notre ancien camarade, Yann DURAMOU, qui nous a quittés il y a maintenant 9 mois. Une grande personne à qui j'aimerais adresser un grand « Salut SNECMA ! ». Je ne t'oublie pas.

Pour finir, un ENORME GRAND MERCI à mes parents sans qui je ne serais sans doute pas là aujourd'hui, à mon grand frère pour m'avoir montré le chemin à suivre et à Guillaume, pour son soutien, sa patience et sa présence à mes côtés.

*« La connaissance, c'est partager le savoir qui nous fait grandir »*

Olivier Lockert



# TABLE DES MATIERES

<b>PREAMBULE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I CONTEXTE DE L'ETUDE .....</b>	<b>7</b>
I) INTRODUCTION .....	13
II) LA PROJECTION PAR PLASMA SOUS TRES BASSE PRESSION .....	16
II 1. Motivation et développement de la projection thermique sous basse pression .....	16
II 2. Très basse pression : influence sur les caractéristiques du jet plasma et sur le traitement des particules .....	17
II 3. Dépôts, propriétés et applications .....	29
II 4. APS, PVD et CVD vs VLPPS .....	38
III) LES SYSTEMES NITRURES .....	40
III 1. Procédés d'obtention de couches nitrurées et propriétés .....	41
III 2. Les nitrures techniques .....	44
III 3. Projection plasma réactive pour la fabrication des dépôts nitrurés .....	50
CONCLUSION .....	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	55
<b>CHAPITRE II DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>63</b>
I) DISPOSITIF DE PROJECTION ET MATERIAUX UTILISES .....	69
I 1. Dispositif de projection sous très faible pression .....	69
I 1. Caractérisation du jet de plasma par spectroscopie à émission optique .....	69
I 2. Estimation des propriétés thermodynamiques du jet de plasma par modélisation numérique .....	70
I 3. Matériaux utilisés .....	71
I 4. Conditions plasmagènes.....	75
II) PREPARATION DES SUBSTRATS ET DES ECHANTILLONS .....	76
II 1. La préparation des substrats avant projection .....	76
II 2. La préparation des échantillons pour la caractérisation .....	77

III) TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....	79
III 1. Imagerie.....	79
III 2. Estimation des propriétés mécaniques .....	82
III 3. Evaluation du taux de porosité par diffusion de rayons X aux très petits angles (USAXS) .....	85
III 4. Diffraction des rayons X (DRX).....	87
III 5. Analyse chimique.....	88
CONCLUSION.....	91
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	93
<b>CHAPITRE III DEPOTS METALLIQUES PURS.....</b>	<b>97</b>
I) ESTIMATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU JET DE PLASMA.....	105
II) ELABORATION DES DEPOTS D'ALUMINIUM.....	111
II 1. Etude du comportement de la poudre d'aluminium dans la source chaude par spectrométrie à émission optique.....	111
II 2. Développement des dépôts – Paramètres opératoires .....	119
II 3. Caractérisation des dépôts .....	121
II 4. Conclusion sur l'élaboration des dépôts d'aluminium par projection VLPPS.....	135
III) ELABORATION DE DEPOTS DE TITANE .....	137
III 1. Etude du comportement de la poudre de titane dans la source chaude par spectrométrie à émission optique.....	137
III 2. Développement des dépôts – Paramètres opératoires .....	141
III 3. Caractérisation des dépôts .....	141
III 4. Conclusion sur l'élaboration des dépôts de titane par projection VLPPS .....	147
IV) ELABORATION DE DEPOTS DE TITANE/ALUMINIUM .....	149
IV 1. Développement des dépôts – Paramètres opératoires .....	149
IV 2. Caractérisation des dépôts .....	151
IV 3. Conclusions sur l'élaboration des dépôts composites TiAl par projection VLPPS et comparaison avec les dépôts TiAl élaborés par projection à froid.....	165
CONCLUSION.....	167
REFERENCES .....	169
<b>CHAPITRE IV DEPOTS COMPOSITES NITRURES.....</b>	<b>173</b>

I) INJECTION DE L'AZOTE PAR DIFFERENTS MOYENS.....	181
I 1. Injection de l'azote en sortie de torche.....	181
I 2. Utilisation de l'azote comme gaz plasmagène .....	190
I 3. Injection de l'azote au voisinage de la surface à revêtir .....	190
II) ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS PLASMA/AZOTE .....	191
II 1. Présentation du banc expérimental.....	191
II 2. Effets des paramètres opératoires sur le traitement de N <sub>2</sub> .....	194
II 3. Discussions des résultats .....	203
III) ELABORATION DE DEPOTS COMPOSITES NITRURES.....	205
III 1. Développement de dépôts Al-AIN .....	205
III 2. Développement de dépôts Ti-TiN .....	217
III 3. Développement de dépôts TiAl-TiAIN .....	233
CONCLUSION.....	245
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	249
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>251</b>
<b>RESUME .....</b>	<b>257</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>258</b>





## Liste des acronymes

APS	Atmospheric Plasma Spraying
ASTM	American Society for Testing and Materials
CRPP	Centre de Recherches en Physique des Plasmas
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX	Diffraction des Rayons X
EBPVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EPFL	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
HVAF	High Velocity Air-Fuel
HVOF	High Velocity Oxy-Fuel
ICDD	International Center for Diffraction Data
IPS	Inert Plasma Spraying
IRTES	Institut de Recherche sur les Transports, l'Energie et la Société
ISO	International Organization for Standardization
LERMPS	Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces
LPPS	Low Pressure Plasma Spraying
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEB FEG	Microscopie Electronique à Balayage à émission de champ
MO	Microscopie
OES	Optical Emission Spectroscopy
PECVD	Plasma-Enhanced Physical Vapor Deposition
PLD	Pulsed Laser Deposition
PS-CVD	Plasma Spraying-Chemical Vapor Deposition
PS-PVD	Plasma Spraying-Physical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
SDL	Spectroscopie à Décharge Luminescente
USAXS	Ultra Small Angles X-ray Scattering
VLPPS	Very Low Pressure Plasma Spraying
VPS	Vacuum Plasma Spraying



# Préambule

Inventée par M.U. SCHOOP en 1909 <sup>1</sup>, la projection thermique désigne une famille de procédés identiques dans leur principe visant à élaborer des dépôts de matière dits épais (d'une centaine de micromètres à quelques millimètres) résultant de l'écrasement et la solidification de particules d'une dizaine à quelques dizaines de micromètres de dimension caractéristique, fondues et accélérées au sein d'un jet de haute énergie (un jet de plasma thermique ou une flamme). La taxonomie des procédés de projection thermique est basée généralement sur la nature de la source d'énergie employée pour fondre et accélérer les particules constitutives des dépôts ainsi élaborés.

Basé sur un principe identique, ces procédés présentent plusieurs caractéristiques communes, au titre desquelles peuvent être relevées : **1)** la directionnalité des procédés (la matière est déposée dans la ligne de la torche de projection), **2)** une succession très rapide de l'état des particules : chauffage à une température supérieure à la température de fusion du matériau en quelques fractions de millisecondes (de l'ordre de 0,1 à 0,3 ms en fonction du matériau et du procédé) et solidification rapide par transfert conductif essentiellement une fois la particule fondue écrasée (de l'ordre de  $10^6 \text{ K.s}^{-1}$ ), **3)** la très grande variété de matériau pouvant être mis en œuvre par ces procédés.

Des contraintes majeures existent cependant quant à la nature des matériaux pouvant être mis en œuvre par ces procédés. La première d'entre elles est de pouvoir disposer des matériaux sous la forme de particules de poudre (dans la majorité des cas) ou sous la forme de fils (dans quelques cas). La deuxième est de ne pouvoir mettre en œuvre uniquement des matériaux présentant une fusion congruente, c'est-à-dire un état liquide stable, à la pression de travail considérée, sur une plage de quelques centaines de degrés. De ce fait, de nombreuses céramiques, entre autres matériaux, ne peuvent être mises en œuvre directement par ces procédés : les nitrures en général, certains carbures, etc.

Pour pallier cette limite, deux pistes principales ont été envisagées :

- La première de ces pistes, aujourd'hui très largement mise en œuvre à l'échelle industrielle, vise à projeter des poudres composites constituées de la phase à fusion non congruente

---

<sup>1</sup> M. U. Schoop, « *Process and mechanism for the production of electric heaters* », 19 février 1918.

associée à une phase à fusion congruente (présentant une température de fusion inférieure à celle de la phase non congruente). L'objectif dans ce cas est de ne fondre que la phase à fusion congruente et à former un dépôt composite. A titre d'exemple, on peut citer ici par exemple les matériaux céramo-métalliques, appelés communément cermets, à base de carbures de chrome (phase à fusion non congruente) et d'une matrice à base de nickel et de chrome (phase à fusion congruente), ou encore à base de carbure de tungstène (phase à fusion non congruente) et d'une matrice à base de cobalt ou de cobalt et de chrome (phase à fusion congruente). De tels matériaux sont le plus souvent projetés aujourd'hui au moyen d'un chalumeau supersonique (High Velocity Oxy-Fuel, HVOF) permettant un meilleur contrôle de l'état de fusion de la matrice. Cette alternative présente toutefois deux inconvénients majeurs : 1) le risque de décomposition d'une fraction des carbures pour former des carbures secondaires généralement plus fragiles et 2) une teneur toujours significative de la phase matrice pour permettre la cohésion du dépôt.

- La seconde piste, n'ayant jamais réellement débouché à l'échelle industrielle, consiste en l'utilisation d'une buse de gainage, appelée "*shroud*" (*to shroud* : envelopper) en sortie de la torche de projection, généralement plasma, en vue de limiter le mélange du jet énergétique avec l'atmosphère environnante (dans ce cas, de l'air) pour permettre celui avec un gaz réactif, renfermant de l'azote et / ou du carbone dans la majorité des cas, en vue de conduire à une réaction en vol des particules fondues avec ces espèces pour former des composés nitrurés et/ou carburés. Les inconvénients intrinsèques liés à cette approche n'ont jamais permis l'obtention de résultats probants : 1) la formation de composés nitrurés et / ou carburés résulte d'interactions liquide/gaz offrant de faibles avancements de la réaction, 2) les durées d'interactions restent faibles (jusqu'à 0,5 ms dans les cas les plus favorables), réduisant d'autant l'avancement de la réaction et 3) des difficultés technologiques comme la nécessité de refroidir le shroud (limitant l'enthalpie du jet d'énergie), la présence d'air dans la gaine par des recirculations se développant en raison des instabilités intrinsèques des jets, le colmatage du shroud lorsque la durée de projection devient significative (quelques minutes à quelques dizaines de minutes), etc.

Une nouvelle piste est apparue avec l'émergence d'un procédé de projection : la projection à la torche à plasma sous très basse pression (c'est-à-dire de l'ordre de 100 à 150 Pa), à la suite désignée par son acronyme anglais VLPPS (*very low pressure plasma spraying*). Cette piste n'a, à ce jour, pas encore été explorée et c'est là l'objet de ce travail de thèse.

De prime abord, le procédé VLPPS pourrait être considéré comme la simple extension du procédé de projection plasma sous pression réduite d'une atmosphère neutre développé au début des années 1970 par E. MULHBERGER aux Etats-Unis <sup>2</sup>. Ce procédé, appelé LPPS (*low pressure plasma spraying*), vise à empêcher la réaction en vol de particules fondues avec l'air ambiant (conduisant à la formation d'oxydes pénalisant les performances des dépôts métalliques) en immergeant la torche au sein d'une atmosphère d'un gaz neutre (de l'argon) et de permettre la fabrication de dépôt plus cohésif et moins poreux grâce à une plus grande quantité de mouvement des particules à l'impact en limitant leur freinage aérodynamique en réduisant significativement la pression de l'atmosphère environnante dans des proportions significatives : de l'ordre du cinquième de la pression atmosphérique. Il n'en est rien, le procédé VLPPS diffère très significativement du procédé LPPS dès lors que la très faible pression d'enceinte (de l'ordre de 100 Pa en comparaison à 20000 Pa pour le procédé LPPS) conduit, si les conditions énergétiques requises sont présentes, à vaporiser tout d'abord les particules du matériau précurseur, à les transporter au moyen du jet de plasma sur de grandes distances, à les condenser enfin à la surface du substrat à revêtir.

Jusqu'à présent, les travaux entrepris visent essentiellement à élaborer des couches d'oxydes, de zircone stabilisée à l'yttrine notamment, ou d'alliages métalliques. Il s'avère pourtant intéressant ici de le considérer pour élaborer des couches de matériaux à fusion non congruente en se basant sur le principe suivant :

- des particules d'un matériau métallique précurseur sont vaporisées au sein d'un jet de plasma,
- les vapeurs métalliques sont transportées sur une grande distance (en raison de la très forte expansion du jet de plasma, de l'ordre d'un mètre, longueur caractéristique) et peuvent réagir avec d'autres espèces gazeuses réactives, renfermant du carbone et ou de l'azote, en vue de former, in situ, des espèces carburées et / ou nitrurées,
- les vapeurs des espèces carburées et / ou déposées sont condensées à la surface du substrat à revêtir.

Cette approche permet des durées d'interaction supérieures à celles rencontrées avec l'emploi d'un *shroud*. Cette approche devrait permettre l'obtention d'avancements de réaction bien supérieurs en raison de réactions à l'état gazeux.

Si la description précédente, nécessairement sommaire, du principe général apparaît intéressante, de très nombreuses questions se font jour immédiatement. Quelques-unes sont listées ci-après :

- la réactivité est-elle possible et où survient-elle : en vol, au voisinage du substrat, etc. ?

---

<sup>2</sup> Erich Muehlberger, « *Method of forming uniform thin coatings on large substrates* », 29 décembre 1998.

- quelles conditions énergétiques sont-elles requises alors ?
- des couches peuvent-elles être élaborées dans ces conditions et, dans la positive, quelles sont leurs caractéristiques ?
- etc...

L'objectif de ce travail de thèse est d'appréhender ces questions et d'apporter de premiers éléments de réponse. En d'autres termes, l'objectif global de ce travail est d'explorer le potentiel du procédé VLPPS en mode réactif en vue de former des dépôts de matériaux présentant une fusion non congruente. Pour ce faire, l'aluminium et le titane ont été considérés comme matériaux métalliques précurseurs et l'azote comme élément réactif. Les matériaux qui pourraient résulter seraient alors des nitrures d'aluminium et de titane. Ces matériaux ont été sélectionnés avant tout comme matériaux démonstrateurs, dans le cadre d'une démarche s'inscrivant dans le Génie des Procédés, même si, bien entendu dans le cadre d'un travail en Sciences pour l'Ingénieur, des applications potentielles pourraient rapidement déboucher en cas de performances satisfaisantes : l'élaboration, sur de grandes surfaces, de couches de nitrures de titane et d'aluminium, présentant de bonnes résistances à l'oxydation ainsi que de bonnes propriétés tribologiques, notamment une résistance élevée à l'usure.

Les principaux objectifs du travail présenté ici sont donc :

- de comprendre le procédé et les mécanismes qui le régissent,
- de comprendre les interactions des particules de poudre avec le jet de plasma pour mieux appréhender la construction des dépôts,
- d'étudier les mécanismes interactionnels de précurseurs gazeux avec le jet de plasma,
- d'élaborer des dépôts céramiques type nitrures en mettant en jeu la réactivité chimique des poudres dans leur environnement de projection.

Ce manuscrit est articulé autour de cinq axes.

- Le premier chapitre décrit le contexte de l'étude. Le procédé de projection plasma sous très faible pression y est présenté ainsi que l'intérêt présenté par les matériaux nitrurés de type TiAlN.
- Dans un deuxième chapitre sont décrits les protocoles opératoires et expérimentaux : les équipements de projection, les matériaux utilisés et les appareils de caractérisation des couches élaborées.
- Le troisième chapitre décrit l'élaboration des dépôts métalliques purs. Dans un premier temps, une modélisation numérique du jet de plasma a été conduite de façon à mieux appréhender, malgré ses limites, sa structure et ses principales propriétés. Dans un second temps, le comportement de

chaque matériau dans le jet de plasma a été étudié par spectroscopie d'émissions optiques, cette étape ayant pour but la compréhension des mécanismes de vaporisation. Des dépôts ont alors été élaborés sous très basse pression (150 Pa) et les paramètres opératoires tels que la distance de projection, la taille des particules de poudre ou la température du substrat, ont été optimisés en vue de maximiser la densité des dépôts Al, Ti et TiAl, ainsi que leur dureté.

- Le quatrième chapitre considère la projection en mode réactif. Dans ce cadre, l'azote est apportée au système par plusieurs biais : comme gaz plasmagène, au moyen d'un anneau disposé en aval de la torche de projection ou en combinant les deux possibilités. Outre l'étude des mécanismes réactionnels, l'élaboration de dépôts et leurs caractérisations structurales sont décrites.
- La conclusion à ce travail et la proposition d'orientations futures, c'est-à-dire des perspectives à ce travail, sont présentées en dernière partie de ce manuscrit.





## Introduction

### La projection plasma sous très faible pression

*Motivation et développement du procédé*

*Très basse pression : influence sur les caractéristiques du jet plasma et sur le traitement des particules*

*Influence de la pression réduite sur la structure du*

*Moyens de diagnostics employés*

*Influence de la pression réduite sur le traitement des particules en vol*

*Dépôts, propriétés et applications*

*APS, PVD et CVD vs VLPPS*

### Les nitrures céramiques

*Procédés d'obtention de couches nitrurées et propriétés*

*Les nitrures techniques*

*Nitride de titane (TiN)*

*Nitride d'aluminium (AlN)*

*Nitride de titane/aluminium (TiAlN)*

*Projection plasma réactive pour la fabrication des dépôts nitrurés*



---

# **TABLE DES MATIERES – CHAPITRE I**

---

I) INTRODUCTION .....	13
II) LA PROJECTION PAR PLASMA SOUS TRES BASSE PRESSION.....	16
II 1. Motivation et développement de la projection thermique sous basse pression .....	16
II 2. Très basse pression : influence sur les caractéristiques du jet plasma et sur le traitement des particules .....	17
II 3. Dépôts, propriétés et applications .....	29
II 4. APS, PVD et CVD vs VLPPS .....	38
III) LES SYSTEMES NITRURES .....	40
III 1. Procédés d'obtention de couches nitrurées et propriétés .....	41
III 2. Les nitrures techniques .....	44
III 3. Projection plasma réactive pour la fabrication des dépôts nitrurés .....	50
CONCLUSION.....	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	55



# LISTE DES FIGURES – CHAPITRE I

Figure I. 1 : Familles de procédés de traitement de surface .....	14
Figure I. 2 : Chronologie de développement des procédés de projection thermique [(1)] .....	15
Figure I. 3 : Clichés de jets de plasma en expansion à différentes pressions (a) 95 kPa (950 mbar/APS), (b) 5 kPa (50 mbar/VPS-LPPS) et (c) 100 Pa (1 mbar/VLPPS) [(7)] .....	19
Figure I. 4 : a) Clichés d'un jet de plasma Ar en expansion à différentes pressions à 6 kPa (60 mbar), 3 kPa (30 mbar), 1 kPa (10 mbar) et 100 Pa (1 mbar) et b) diamètre d'impact du jet à 10 kPa et 100 Pa [(6)].....	19
Figure I. 5 : Mécanismes d'expansion et de compression dans un jet sur-détendu et réflexion de Mach [(7)] ..	20
Figure I. 6 : Simulation du profil axial de la pression locale d'un jet sous-détendu à une pression de sortie de 48 mbar dans une chambre à une pression de 20 mbar [(10)].....	20
Figure I. 7 : (a) Topologie d'un jet de plasma Ar (torche F4VB, 40 nlpm Ar, 400 A, buse conique 6/12 mm) sous différentes pressions [(9)] et (b) évolution de la pression de sortie [(8)].....	21
Figure I. 8 : Evolution du coefficient de raréfaction en fonction de la pression d'enceinte [(8)] .....	22
Figure I. 9 : Evolution de la température des « lourds » et des « légers » en fonction de la pression de travail [(11)] .....	23
Figure I. 10 : Profils radiaux de vitesse et de température de jet de plasma (torche O3CP) obtenus par sonde enthalpique pour un plasma 50Ar/110He sous 10 kPa à 300 mm de la sortie de torche (a) et à 150 Pa à 400 mm (A) et 800 mm (B) de la sortie de torche (b) et pour un plasma 100Ar/3H <sub>2</sub> sous 200 Pa et 1 kPa à 775 mm de la sortie de torche (c) [(9)].....	25
Figure I. 11 : Profils longitudinaux obtenus par sonde électrostatique, a) du nombre de Mach et de la densité électronique sous 1 kPa et b) de l'émission lumineuse et du nombre de Mach sous 200 Pa pour un plasma Ar (torche F4-VB) [(12)].....	25
Figure I. 12 : a) Profils axiaux et b) profils radiaux à 300 mm de la vitesse et de la température des particules de zircone yttrée pour un plasma Ar-He sous 100 mbar [(9)].....	27
Figure I. 13 : Profils radiaux de vitesse et température de particules à a) 100 et 1,5 mbar pour un plasma Ar-He à 300 et 450 mm, respectivement et b) 10 et 1,5 mbar pour un plasma Ar-H <sub>2</sub> à 975 mm [(9)].....	28
Figure I. 14 : Jets plasma Ar et Ar-H <sub>2</sub> sans poudre et Ar-H <sub>2</sub> avec injection de poudre de cuivre et spectres d'émissions optiques associés aux plasmas [(6)] .....	29
Figure I. 15 : Revêtement barrière thermique de zircone yttrée élaboré par LPPS <sup>TM</sup> -TF présentant un mode « splat » et spectre d'émissions optiques associé [(7)] .....	30
Figure I. 16 : Structure colonnaire type obtenue par PS-PVD, dépôt YSZ pour application barrière thermique [(25)] et spectre d'émissions optiques associé.....	31

Figure I. 17 : Revêtements YSZ révélant une structure mixte « splats » et colonnes [(15)] (a) et une structure colonnaire obtenue après 1 min à une distance de 300 mm [(16)] (b) .....	32
Figure I. 18 : Croissance « zigzag » colonnaire d'un dépôt YSZ due à une rotation lente du substrat (a), épaisseur constante de couche due au balayage de la torche (b) et revêtement dense par combinaison des deux paramètres (c) (distance de projection de 1 m) [(15)].....	33
Figure I. 19 : (a) Plasma argon et anneau d'injection utilisé en PS-CVD [(29)] et schéma d'un dispositif PS-CVD avec anneau d'injection et tube de gainage évitant les phénomènes de recirculation [(36)].....	35
Figure I. 20 : Cliché MEB d'un dépôt $\text{SiO}_x$ sur wafer de silicium élaboré sous 50 Pa, 300 A, 27,9 nlpm Ar, 40 g.h <sup>-1</sup> HMDSO et 1,9 nlpm O <sub>2</sub> [(29)][(37)] .....	35
Figure I. 21 : Images reconstruites à partir des intensités émises par les différentes espèces (plasma Ar 27,9 nlpm, 500 A, 150 Pa, injection de CH <sub>4</sub> à travers l'injecteur annulaire positionné à 26 cm de la sortie de torche) [(37)] .....	36
Figure I. 22 : Morphologie de surface d'un dépôt Si-Ti-N obtenu par HPPD [(36)].....	37
Figure I. 23 : Classification des composants des matériaux céramiques [(2)].....	41
Figure I. 24 : Réseau cubique à faces centrées du nitrure de titane .....	45
Figure I. 25 : Diagramme de phase Ti-N [(2)].....	46
Figure I. 26 : Structure hexagonale d'AlN [(77)] .....	47
Figure I. 27 : Diagramme de phase Al-N.....	48
Figure I. 28 : Diagramme de phases Ti-Al-N [(85)].....	49

## **LISTE DES TABLEAUX – CHAPITRE I**

Tableau I. 1 : Tableau comparatif des propriétés thermodynamiques des jets plasma à pression atmosphérique et sous pression réduite .....	38
Tableau I. 2 : Comparaison des propriétés des dépôts élaborés par projection plasma à pression atmosphérique, projection plasma sous très basse pression et procédé physique de dépôt en phase vapeur.	40
Tableau I. 3 : Propriétés et caractéristiques du nitrure de titane [(71)].....	46

*Ce premier chapitre introduit les notions de traitement de surface et plus particulièrement celles de la projection thermique. L'étude étant focalisée sur la projection plasma sous très faible pression (VLPPS, Very Low Pressure Plasma Spraying), ce procédé sera présenté en détail ainsi que les motivations liées à son développement et ses perspectives d'application. L'effet de la réduction de pression de travail sur la structure du jet plasma et sur le traitement des particules sera tout d'abord expliqué afin de mieux apprécier les caractéristiques des revêtements réalisables via ce procédé ainsi que leurs possibles applications. Un parallèle entre projection sous air à pression atmosphérique (APS, Air Plasma Spraying) et projection sous très faible pression (VLPPS) sera ensuite présenté. Pour conclure ce chapitre, une dernière partie portera sur les systèmes nitrures, leurs propriétés, leur mise en forme, avec un intérêt particulier accordé aux nitrures de titane, d'aluminium et aux nitrures de titane/aluminium qui sont élaborés dans cette thèse.*

## **I) Introduction**

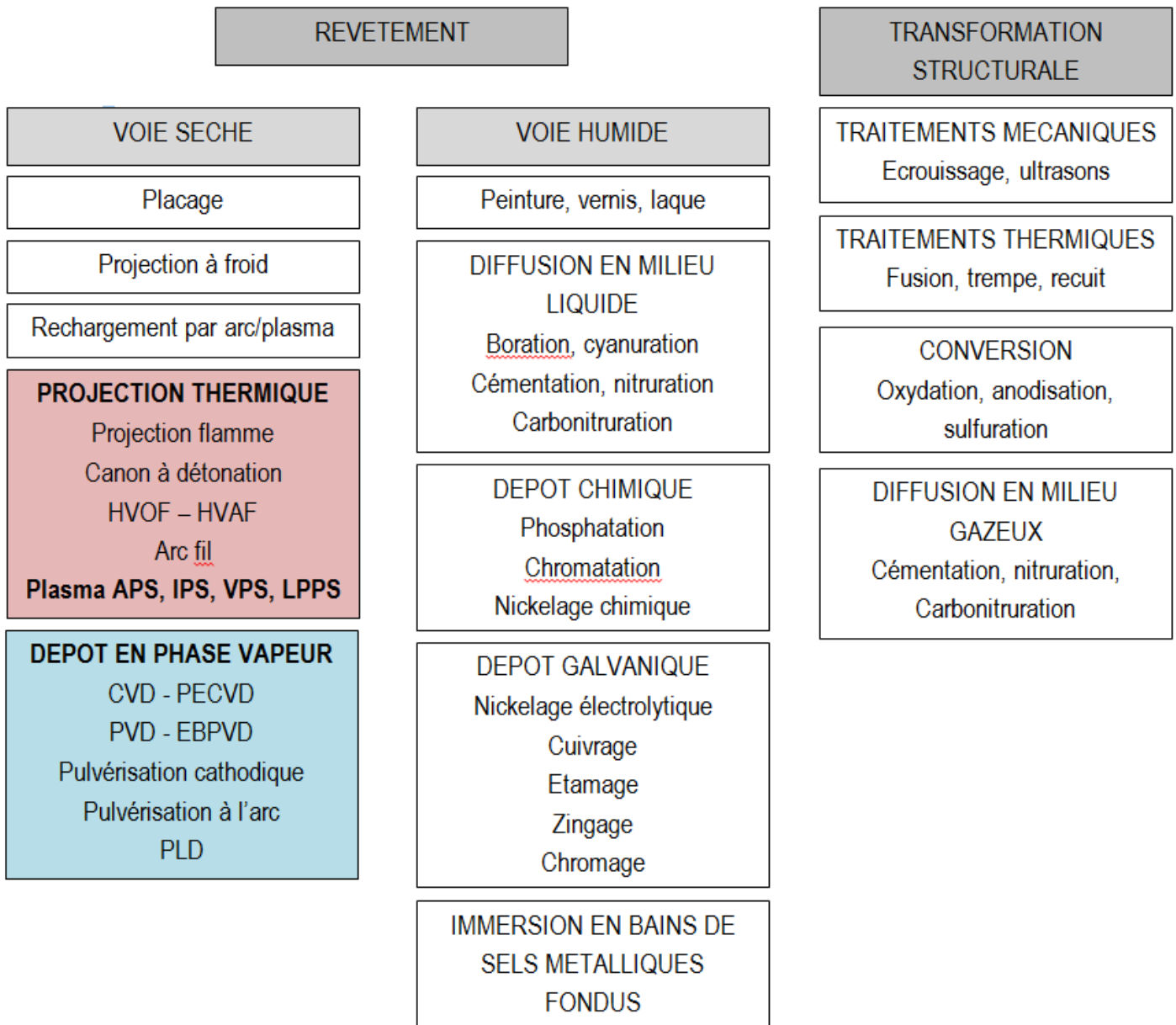
Depuis l'antiquité, dans les civilisations égyptienne, grecque ou encore romaine, les hommes sont très soucieux de la protection de leurs biens ou de la décoration de leurs maisons... A cette époque, les procédés relevaient essentiellement du savoir-faire empirique mais étaient présents au quotidien par la présence des peintures, vernis ou encore laques. Des matériaux nobles tels que l'or et l'argent pouvaient être plaqués sur des pièces en bois notamment (exemple des sarcophages égyptiens). Les couleurs données aux demeures posthumes, aux maisons, aux bijoux, ... provenaient de pigments naturels colorés issus du miel ou de fruits. Avec l'apparition des premières notions de physique et de chimie, les hommes ont porté un regard plus scientifique sur les procédés utilisés définissant ainsi une science à part entière, celle des traitements de surface [(1)][(2)].

Les techniques de traitements de surface sont utilisées dans divers domaines d'application : armement, médical, transport, bâtiment, mécanique, bijouterie et horlogerie, automobile... Nombreux et variés, leurs objectifs restent néanmoins identiques en termes de protection et de fonctionnalisation. La Figure I. 1 présente une classification des divers procédés de traitements de surface existants.

Parmi les procédés disponibles, ceux aboutissant à la construction d'un revêtement protecteur en surface de la pièce peuvent être réalisés par voie humide ou par voie sèche. De par son impact environnemental très néfaste, la voie humide est soumise à des réglementations environnementales de plus en plus drastiques visant à réduire l'utilisation de produits toxiques. Les procédés voie sèche, auxquels sont rattachés les techniques de projection thermique, présentent ainsi un avantage intéressant.



## TRAITEMENTS DE SURFACE



*Figure I. 1 : Familles de procédés de traitement de surface*

L'apparition des revêtements réalisés par projection thermique date de 1909 avec l'invention de Schoop [(1)]. Les premières applications sont apparues quelques années plus tard dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), dans celui de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium) ou encore dans celui de la décoration (dépôts de bronze). Après la Seconde Guerre Mondiale, les domaines d'application se sont élargis à l'industrie mécanique et aéronautique. Les conditions d'emploi de ces pièces revêtues étant de plus en plus sévères, de nouveaux procédés (canon à détonation, HVOF High Velocity Oxy Fuel, plasma...) et de nouveaux matériaux (céramiques, composites, superalliages...) ont été développés afin de conférer aux surfaces sollicitées des propriétés spécifiques haute performance (Figure I. 2).

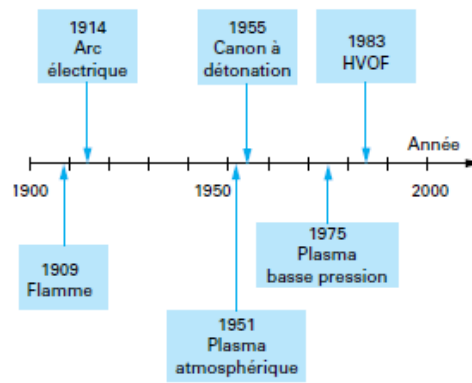


Figure 1. 2 : Chronologie de développement des procédés de projection thermique [(1)]

Les procédés de projection thermique confèrent aux pièces des propriétés qui leur permettent de résister face à différents types de sollicitations :

- les sollicitations mécaniques, fluage, fatigue...
- les sollicitations externes telles que le frottement, l'abrasion, la température, l'érosion...
- les sollicitations environnementales parmi lesquelles la corrosion, l'oxydation, l'attaque chimique...

Parmi ces procédés, la projection plasma soufflé est l'un de ceux les plus développés et les plus employés dans le monde industriel. Ce procédé touche de multiples champs d'application grâce à la diversité des dépôts réalisables. Les domaines de l'industrie automobile et de l'aéronautique sont les plus concernés, notamment pour pallier les problèmes d'usure, de corrosion, d'oxydation, de température ou encore de frottement pour ne citer que les principaux.

Les énergies thermique et cinétique disponibles au sein d'un jet plasma permettent la fusion de la plupart des matériaux et conduisent à la construction de revêtements d'adhérence supérieure à 40 MPa [(1)]. Les rendements de projection sont fonction des matériaux projetés et varient de 50 à 90%.

Les matériaux, sous forme de poudre, pouvant être mis en œuvre par ce procédé peuvent être classés en 5 grandes familles :

- les céramiques ( $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3...$ ),
- les carbures (WC, ...),
- les cermets ( $Cr_3C_2/NiCr$ , WC/Co,  $ZrO_2/NiAl...$ ),
- les métaux purs (Mo, Ti, Al, Zn)
- les alliages (NiCr, NiAl, NiCrAlY...).

## **II) La projection par plasma sous très basse pression**

### **II 1. Motivation et développement de la projection thermique sous basse pression**

Le procédé de projection par plasma d'arc soufflé repose sur la génération d'un plasma à partir de la création d'un arc électrique entre une cathode en tungstène thorié et une anode en cuivre servant de tuyère. L'arc est ensuite soufflé par un mélange de gaz injecté en amont. Les gaz plasmagènes (Ar, H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>) sont chauffés par effet Joule et partiellement ionisés, formant ainsi un plasma. En sortie de tuyère, le jet plasma en extinction s'écoule dans l'atmosphère ambiante.

La projection plasma conventionnelle consiste à injecter, par un gaz porteur, des particules de diamètres compris entre 5 et 100 µm, dans le jet plasma. L'injection des particules, souvent radiale, peut se faire à l'intérieur ou à la sortie de la tuyère. De par le transfert d'énergie thermo-cinétique entre le plasma et les particules, les particules subissent une fusion partielle ou totale, sont accélérées, et impactent le substrat. Le revêtement est constitué par l'empilement successif de lamelles fondues appelées splats et peut inclure des particules infondues. Les dépôts ainsi obtenus se caractérisent par une structure lamellaire, une porosité classiquement comprise entre 5 et 20%, des épaisseurs allant de quelques dizaines de microns à quelques millimètres.

Sous air à pression atmosphérique (APS), le plasma de faible densité pénètre dans l'air, plus dense, ce qui mène à la formation de tourbillons entraînant des engouffrements d'air au sein du jet plasma, de façon plus ou moins importante en fonction de la viscosité du plasma. L'APS se caractérise ainsi par une possible réactivité chimique des matériaux sensibles à l'oxydation avec l'oxygène ambiant. Pour s'affranchir de ces problèmes d'oxydation et favoriser l'obtention de dépôts métalliques purs exempts de phases oxydes, la projection plasma sous atmosphère inerte à pression atmosphérique (IPS, Inert Plasma Spraying) et la projection plasma sous pression réduite sont des alternatives.

Connu sous l'acronyme LPPS™ (Low Pressure Plasma Spraying) ou VPS (Vacuum Plasma Spray), la projection plasma sous basse pression a été développée par Muehlberger dans les années 70 [(3)][(4)] et se caractérise par des pressions d'enceinte de l'ordre de 3 à 30 kPa, même si la fourchette de pression reste relativement arbitraire.

Avec le développement et l'adaptation des compositions de poudres aux applications anti usure et anti corrosion, certaines industries telles que celles œuvrant dans la fabrication de turbines ont choisi le procédé de projection plasma sous basse pression comme technique de revêtement pour de nombreux composants de leurs turbines. Comparé à la technique APS et outre l'avantage d'élaborer des revêtements exempts d'oxydes, la différence de pression entre le col de la tuyère et la chambre engendre une accélération plus forte de l'écoulement des gaz du jet de plasma lui permettant d'atteindre un régime supersonique. En conséquence, la

vitesse des particules est plus importante et les densités de dépôts plus élevées. Un préchauffage des substrats peut être réalisé, les phénomènes de diffusion thermique entre les particules fondues et les substrats sont favorisés et les contraintes résiduelles sont minimisées.

Le concept des basses pressions s'est ensuite étendu et plusieurs groupes de recherche tels que le Centre de Recherche de la Physique des Plasmas (CRPP) à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) et l'Université de Jülich, se sont intéressés à des pressions d'enceinte de l'ordre de 100 à 1000 Pa. Même si la terminologie dans la littérature n'est pas arrêtée, l'ensemble des techniques de projection plasma opérant à de telles valeurs de pression peut être dénommé VLPPS (Very Low Pressure Plasma Spraying). En fonction des modes de construction des revêtements et des précurseurs utilisés, les articles font référence à différentes appellations : PS-TF™ (Plasma Spray- Thin Film) lorsque le mode de construction des revêtements est identique à la projection plasma classique mais sous des pressions de l'ordre de 100 à 1000 Pa, PS-PVD™ (Plasma Spray – Physical Vapor Deposition) [(5)] pour indiquer une construction des revêtements à partir d'une phase vapeur issue de la vaporisation de particules pulvérulentes, PS-CVD™ (« Plasma Spray – Chemical Vapor Deposition ») [(6)][(7)][(8)][(9)] dans les cas où le revêtement est formé à partir d'une phase vapeur en utilisant des précurseurs gazeux ou liquides. Les dépôts obtenus présentent des épaisseurs intermédiaires entre les épaisseurs déposées en APS (quelques centaines de micromètres) et PVD (quelques micromètres).

Un inconvénient majeur de ces procédés sous très basse pression réside dans le fait qu'ils requièrent des équipements lourds et onéreux : une enceinte de projection étanche est nécessaire pour garantir la faible pression et des systèmes de pompage performants doivent être installés pour atteindre les pressions souhaitées. Les robots de projection doivent être adaptés à ces pressions réduites ou alimentés en argon pour s'affranchir de tout problème lié à la cinématique. Ces équipements demandent un suivi et une maintenance rigoureuse afin d'éviter tout risque électrique, de filtration et de maintien en pression qui permet d'assurer la reproductibilité des résultats obtenus. En comparaison aux procédés PVD, la projection plasma sous très basse pression peut cependant présenter un avantage avec des coûts de fonctionnement réduits justifiés par des vitesses d'élaboration plus importantes pour des surfaces à traiter plus grandes.

## **II 2. Très basse pression : influence sur les caractéristiques du jet plasma et sur le traitement des particules**

Contrairement aux jets de plasma conventionnels rencontrés à pression atmosphérique, largement étudiés de manière expérimentale et théorique, l'intérêt porté aux jets plasma sous très faible pression est plus

récent [(3)]. Le développement du procédé a été principalement fondé sur des méthodes empiriques, et les mécanismes physiques le gouvernant restent encore mal compris et doivent être étudiés. L'optimisation et le contrôle du procédé nécessitent tout particulièrement une connaissance rigoureuse des propriétés physiques du plasma telles que sa température, sa vitesse ou encore sa densité.

La forte réduction de la pression de travail à l'intérieur de l'enceinte de projection réduit les interactions du plasma avec l'atmosphère ambiante et engendre des modifications considérables des caractéristiques du jet plasma, que ce soit d'un point de vue dimensionnel, physique ou chimique. Des travaux ont été menés sur ce sujet en particulier au sein du Centre de Recherche en Physiques des Plasmas (CRPP) à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) [(4)]. Un jet sous très faible pression se caractérise ainsi par des propriétés particulières parmi lesquelles on peut citer les expansions radiales et axiales importantes, des vitesses supersoniques, des turbulences moindres, de faibles fréquences de collision (raréfaction du milieu par effet Knudsen) et un écart par rapport à l'équilibre thermodynamique local (ETL).

#### *II 2 a. Influence de la diminution de pression sur la structure du jet plasma*

En fonction des pressions de travail, les jets plasma générés avec les mêmes paramètres opératoires (intensité, mélange et débit de gaz) présentent des dimensions longueur/diamètre différentes [(5)]. La Figure I. 3 montre l'effet de la pression d'enceinte sur les dimensions caractéristiques du jet de plasma pour des pressions allant de l'atmosphérique ( $10^5$  Pa, procédé APS) (a), à 5000 Pa (procédé LPPS ou VPS) (b), puis 100 Pa (procédé VLPPS) (c). Les travaux présentés jusqu'à présent dans la littérature ont été réalisés via l'utilisation de deux torches de puissance bien différente, la torche O3CP ( $P = 180$  kW) et la torche F4-VB ( $P = 50$  kW), toutes deux commercialisées par l'entreprise Sulzer Metco. Avec une torche O3CP, à pression atmosphérique, à 5000 Pa et 100 Pa, les couples longueur/diamètre du jet de plasma considéré, à 4 cm de la sortie de torche, sont 5/1 cm, 50/4 cm, 200/20 cm, respectivement. Les mêmes observations de changement de dimensions en fonction de la pression d'enceinte ont été faites par Sokolov *et al.* avec une torche F4-VB [(6)] (Figure I. 4).

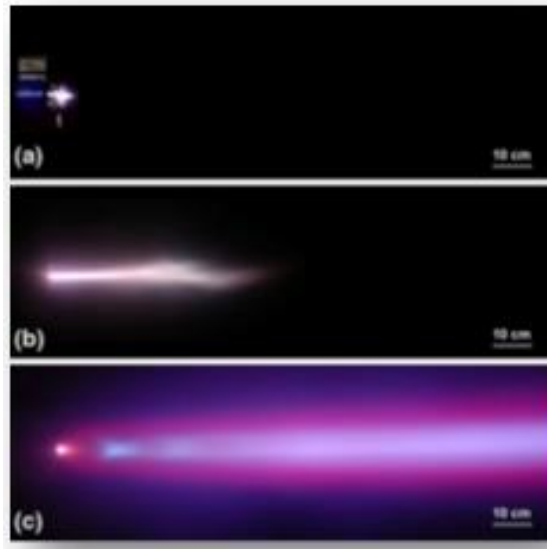


Figure I. 3 : Clichés de jets de plasma en expansion à différentes pressions (a) 95 kPa (950 mbar/APS), (b) 5 kPa (50 mbar/VPS-LPPS) et (c) 100 Pa (1 mbar/VLPPS) [(7)]

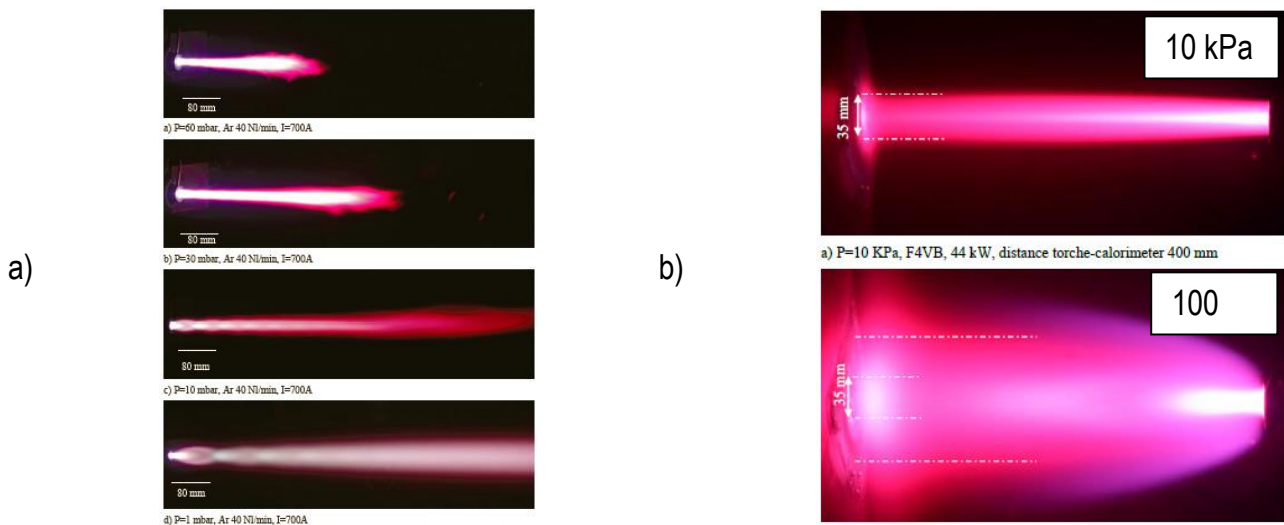


Figure I. 4 : a) Clichés d'un jet de plasma Ar en expansion à différentes pressions à 6 kPa (60 mbar), 3 kPa (30 mbar), 1 kPa (10 mbar) et 100 Pa (1 mbar) et b) diamètre d'impact du jet à 10 kPa et 100 Pa [(6)]

Ces expansions radiale et longitudinale des jets de plasma permettent de revêtir de grandes surfaces et de conserver les propriétés homogènes du jet de plasma sur de plus longues distances par rapport à la projection plasma à pression atmosphérique.

La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la torche donne lieu à la formation d'un jet supersonique, compressible, hors équilibres aérodynamique et thermodynamique. Cela se traduit par une alternance de zones de compression et d'expansion visibles en imagerie et correspondant à une variation de la pression locale, de la température, de la densité et de la vitesse [(8)].

Un flux supersonique sortant d'une tuyère à pression  $P_s$  et libéré dans une chambre à basse pression  $P_c$  peut présenter trois régimes différents : sur-détendu pour  $P_s < P_c$ , adapté pour  $P_s = P_c$  ou sous-détendu pour  $P_s > P_c$ . La formation d'ondes de choc obliques modifie la direction du flux, comme illustré en Figure I. 5.

Une succession de réflexions des ondes sur l'axe puis en périphérie dans la couche de cisaillement du jet est observée et s'accompagne de variations de pression, jusqu'à un retour à l'équilibre. Ainsi, un enchaînement de zones de compression et d'expansion apparaît jusqu'à ce que la pression locale du jet de plasma soit en équilibre avec la pression environnante dans l'enceinte de projection (Figure I. 6). La Figure I. 7 met en évidence la topologie d'un jet en fonction de la pression de la chambre [(8)] [(9)].

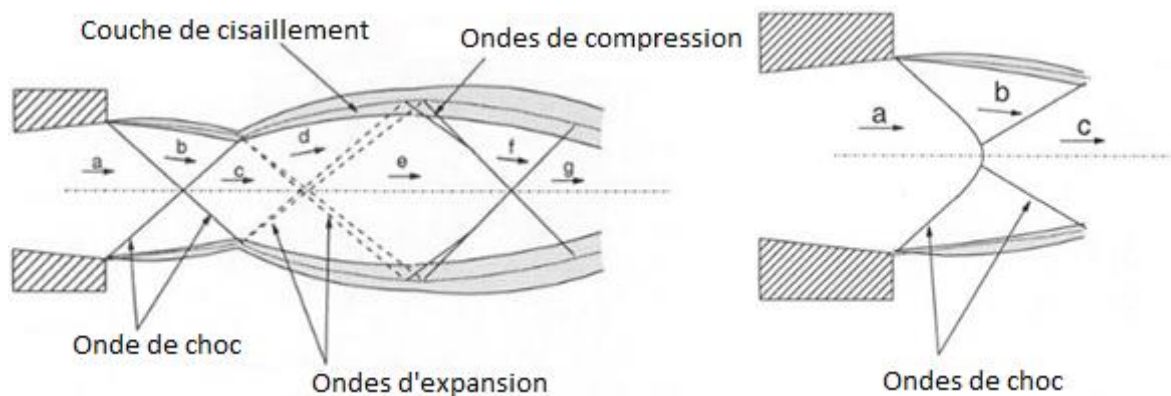


Figure I. 5 : Mécanismes d'expansion et de compression dans un jet sur-détendu et réflexion de Mach [(7)]

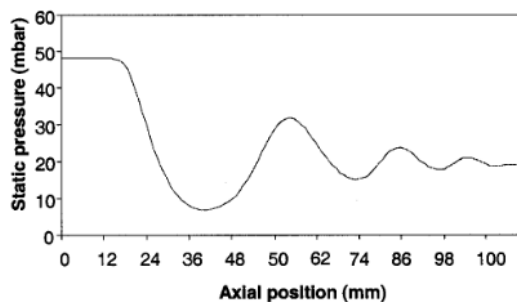


Figure I. 6 : Simulation du profil axial de la pression locale d'un jet sous-détendu à une pression de sortie de 48 mbar dans une chambre à une pression de 20 mbar [(10)]

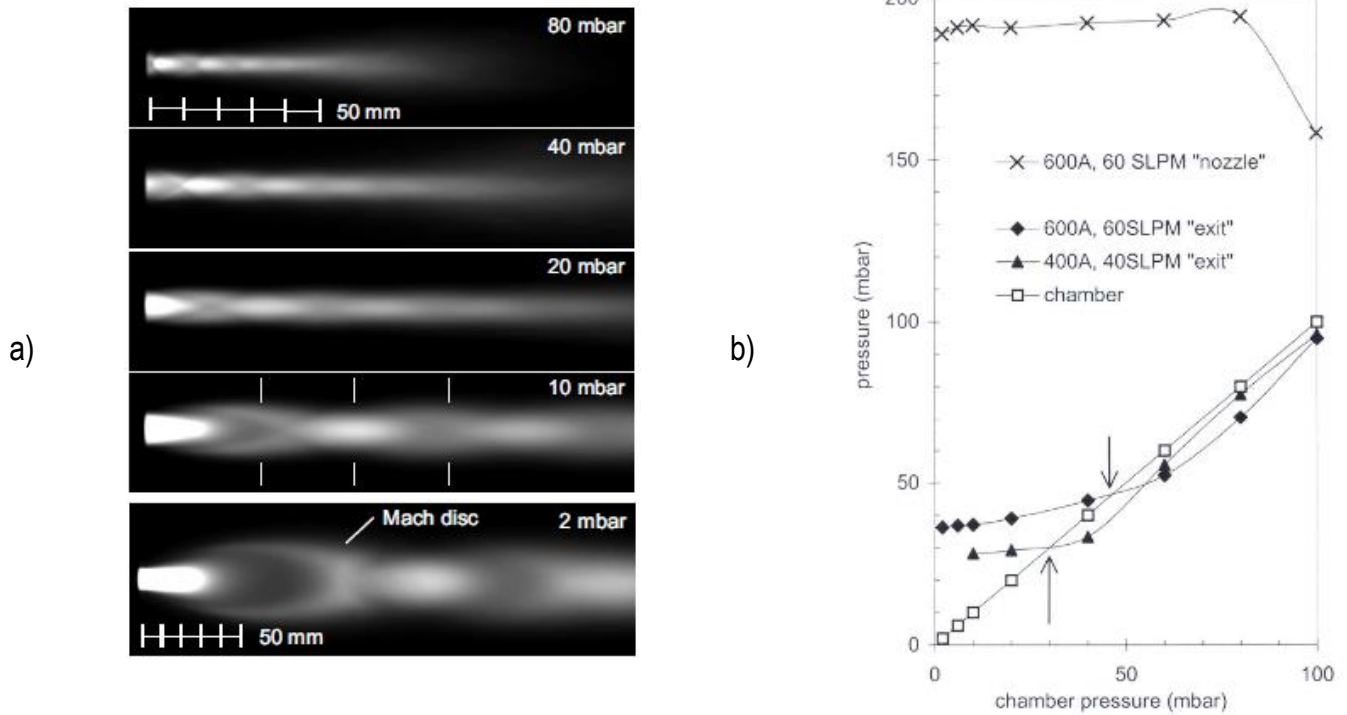


Figure I. 7 : (a) Topologie d'un jet de plasma Ar (torche F4VB, 40 nlpm Ar, 400 A, buse conique 6/12 mm) sous différentes pressions [(9)] et (b) évolution de la pression de sortie [(8)]

Pour les conditions plasma utilisées (40 nlpm Ar, 400A), à 80 mbar, le jet est sur-détendu. La pression en sortie de tuyère est inférieure à la pression de la chambre ( $P_s < P_c$ ) ce qui provoque une compression radiale du jet. Une zone de compression se développe, identifiée par l'augmentation de la luminosité du jet. La pression au sein du jet devient alors supérieure à la pression de l'enceinte ( $P_s > P_c$ ) menant ainsi à une zone d'expansion correspondant à une faible intensité lumineuse. Les cellules de compression et d'expansion se succèdent ainsi jusqu'à équilibre entre  $P_s$  et  $P_c$ .

Pour des pressions de chambre inférieures à 80 mbar (40 mbar), les zones décrites ci-dessous s'étirent et une distance plus longue est nécessaire pour que le jet atteigne une pression d'équilibre. A 30 mbar, le jet est en régime adapté ( $P_s = P_c$ ), ce qui se traduit par l'absence de zones de compression et d'expansion. Cette pression semble intéressante pour obtenir des propriétés homogènes du jet pour les conditions plasma utilisées et le design de la tuyère. Elle est la transition entre le régime sur-détendu et sous-détendu.

La diminution de la pression en-dessous de 30 mbar conduit à la formation d'un jet sous-détendu caractérisé, en sortie de torche, par un flux de détente de densité et de température élevées dont la longueur augmente avec la diminution de la pression. Une zone d'expansion est ensuite observée comme en témoigne l'augmentation du rayon du plasma et la diminution de l'intensité lumineuse correspondant à une chute de la pression et de la température sur l'axe du jet. La périphérie de cette zone est plus lumineuse, résultat de la réflexion des ondes d'expansion par le milieu environnant (« barrel shock »). Le flux est alors redirigé vers



l'axe et forme ainsi la première zone de compression avec une conversion d'une partie de l'énergie cinétique en énergie thermique et donc une augmentation de la densité et de la température. Les zones se succèdent ainsi jusqu'à l'équilibre de la pression.

La diminution de la pression vers de très faibles valeurs ( $< 10$  mbar) est associée à une stagnation de la pression en sortie de torche (Figure I. 7 b) ; entrent alors en jeu des phénomènes de raréfaction et le passage de l'écoulement d'un régime continu à un régime transitoire (Figure I. 8). Les zones de compression et d'expansion s'élargissent et le jet devient plus diffus. Un disque de Mach peut se former après la première zone d'expansion (Figure I. 7 a, 2 mbar).

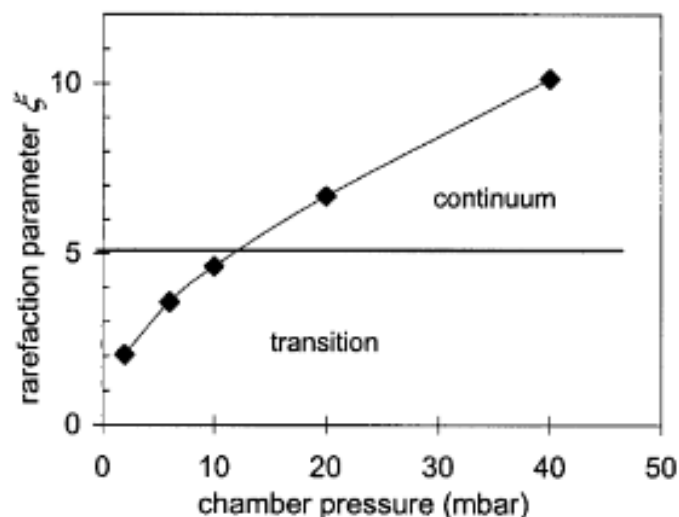


Figure I. 8 : Evolution du coefficient de raréfaction en fonction de la pression d'enceinte [(8)]

### II 2 b. Libre parcours moyen et écart par rapport à l'équilibre thermodynamique local

Sous pression atmosphérique, la densité électronique d'un jet de plasma est suffisamment élevée ( $> 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ) pour favoriser les collisions qui interviennent dans le transfert des énergies thermique et cinétique entre le plasma et les particules. Les électrons parcourent de faibles distances entre deux collisions, permettant, localement, la micro réversibilité des processus et donc la validation de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique et la vérification des lois de Maxwell, Boltzmann, Saha-Eggert...

En revanche, sous des pressions réduites, la faible densité électronique du flux provoque une diminution considérable des fréquences de collisions et une augmentation du libre parcours moyen des particules. Les transferts thermiques et cinétiques entre le plasma et les particules se font plus difficilement. Un jet plasma sous très faible pression se caractérise ainsi par un écart à l'équilibre thermodynamique local (ETL) (Figure I. 9). Cependant, dans les zones de compression à proximité de l'axe du jet de plasma, le flux se rapproche considérablement de l'ETL [(8)].

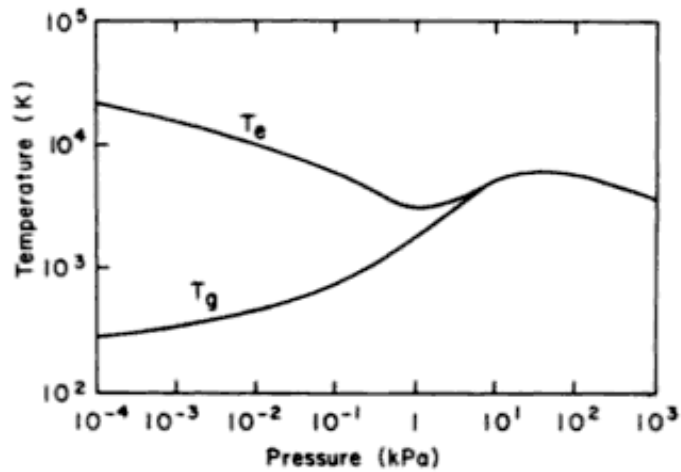


Figure I. 9 : Evolution de la température des « lourds » et des « légers » en fonction de la pression de travail  
 [(11)]

### II 2 c. Propriétés des jets plasma sous très basse pression et moyens de diagnostic employés

La caractérisation des jets plasma sous très basse pression est basée sur l'utilisation de la spectrométrie d'émission optique, de sondes enthalpiques [(12)][(13)] et de sondes électrostatiques. Ces moyens de diagnostics permettent d'accéder aux propriétés physiques du jet de plasma, température, vitesse et densité. Chacune de ces techniques présente avantages et inconvénients se complétant. Les pressions réduites de travail peuvent nécessiter une adaptation de ces moyens. Pour exemple, l'adaptation d'une sonde enthalpique réside dans l'augmentation du volume de prélèvement de gaz, l'amélioration du refroidissement de la sonde et la projection d'un revêtement de protection contre les hautes températures en bout de sonde [(4)]. De plus, les propriétés déduites des mesures doivent être considérées avec précaution du fait notamment de l'hypothèse admise de l'existence de l'équilibre thermodynamique local (ETL).

L'utilisation d'une sonde enthalpique modifiée permet d'accéder avec une résolution spatiale relativement satisfaisante à différentes propriétés du jet de plasma sous très faible pression. Les principaux inconvénients de cette méthode sont le manque de résolution temporelle ainsi que le fait que ce soit un diagnostic intrusif, et donc perturbateur du jet de plasma. Par exemple, en s'affranchissant des hypothèses d'équilibre aérodynamique et de gaz parfait et en conservant l'hypothèse de l'ETL, Blais *et al.* ont déterminé, à l'aide d'une sonde spéciale de pression statique post-choc placée à 29 mm de la sortie de torche, une vitesse de jet de  $3000 \text{ m.s}^{-1}$  et une température de  $10000\text{K}$  pour une pression de 40 mbar [(14)]. La Figure I. 10 montre l'évolution des propriétés d'un jet de plasma (vitesse et température déterminées par sonde enthalpique avec l'hypothèse de l'ETL) généré par une torche O3CP pour différentes conditions expérimentales [(4)][(9)][(7)]. La diminution de la pression de travail en dessous de 10 mbar (1 kPa) engendre une augmentation très nette des vitesses et températures de flux de plasma.

Des plasmas Ar, pour lesquels les phénomènes de compression et d'expansion sont particulièrement visibles, ont été étudiés pour des pressions variant entre 200 Pa et 4 kPa par d'autres outils de diagnostic ne nécessitant pas l'hypothèse de l'ETL. Des sondes électrostatiques doubles de Langmuir et des sondes de Mach ont été utilisées pour déterminer les propriétés d'un jet sous basse pression, à savoir le nombre de Mach, la densité et les températures électroniques [(12)]. Ainsi, en Figure I. 11 sont montrés les profils longitudinaux obtenus pour des pressions entre 1 kPa et 200 Pa. Les profils mettent en évidence de forts gradients des propriétés du jet correspondant aux zones de compression et d'expansion. A 1 kPa (10 mbar), les vitesses restent supersoniques, ce qui n'est pas le cas à la pression de 200 Pa (2 mbar) où le nombre de Mach peut atteindre 2,8 dans la première zone d'expansion puis chuter en dessous de la vitesse du son en aval du disque de Mach.

Autre outil de diagnostic utilisé, la spectrométrie à émission optique donne des informations sur les espèces excitées et ionisées et permet d'accéder à certaines propriétés du jet de plasma. Si les densités électroniques de jets sous-détendus déterminées à partir de l'élargissement des raies sont identiques aux valeurs obtenues par sonde électrostatique, la température d'excitation, obtenue par la méthode des diagrammes de Boltzmann qui suppose l'ETL, est inférieure à la température électronique. L'écart à l'ETL implique en effet que la température des lourds, la température des électrons, plus légers, et la température d'excitation sont différentes. Les diagrammes de Boltzmann peuvent ainsi être utilisés pour déterminer l'écart à l'ETL. Les basses pressions et les faibles fréquences de collisions se traduisent sur les spectres par une absence de fond continu et par une diminution de la largeur des raies.

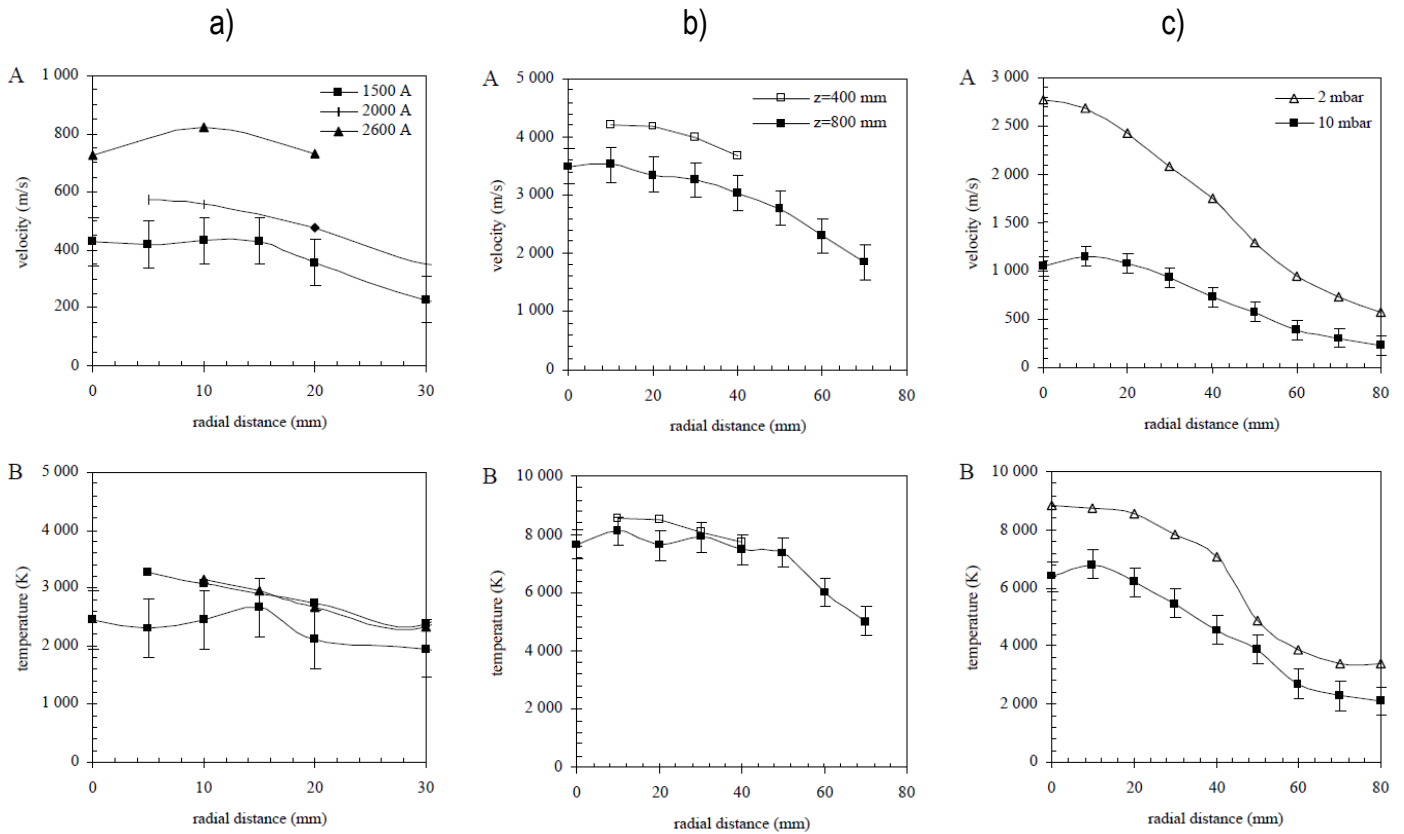


Figure I. 10 : Profils radiaux de vitesse et de température de jet de plasma (torche O3CP) obtenus par sonde enthalpique pour un plasma 50Ar/110He sous 10 kPa à 300 mm de la sortie de torche (a) et à 150 Pa à 400 mm (A) et 800 mm (B) de la sortie de torche (b) et pour un plasma 100Ar/3H<sub>2</sub> sous 200 Pa et 1 kPa à 775 mm de la sortie de torche (c) [(9)]

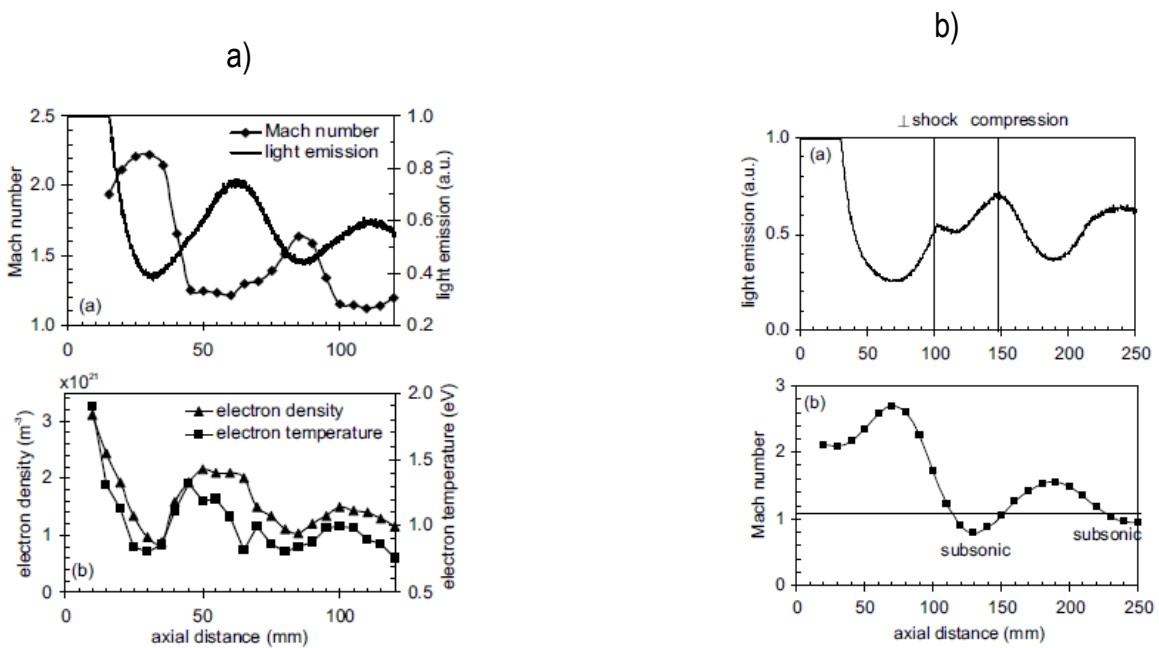


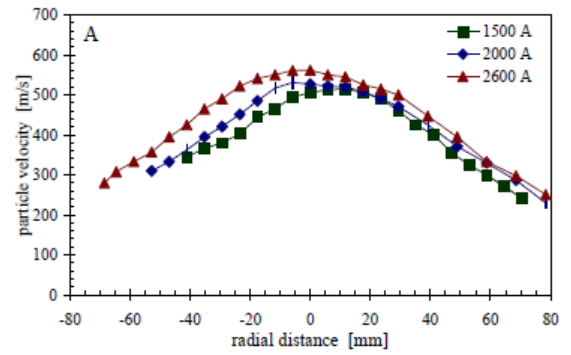
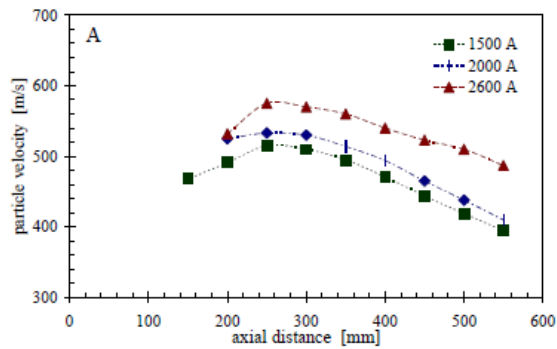
Figure I. 11 : Profils longitudinaux obtenus par sonde électrostatique, a) du nombre de Mach et de la densité électronique sous 1 kPa et b) de l'émission lumineuse et du nombre de Mach sous 200 Pa pour un plasma Ar (torche F4-VB) [(12)]

## II 2 d. Influence de la diminution de pression sur le traitement des particules en vol

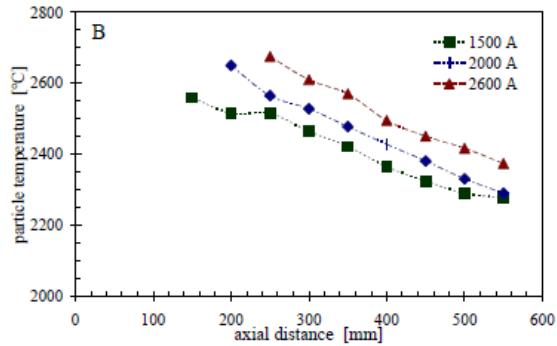
Les particules pulvérulentes utilisées en VLPPS se caractérisent par une granulométrie fine et resserrée afin de favoriser l'obtention de dépôts minces et denses à partir de l'empilement de lamelles (mode « splats », procédé LPPS-TF [(15)] ou à partir de la vaporisation des particules solides (mode vapeur) [(15)][(16)]. Niessen *et al.* préconisent dans le cas des céramiques type zircone yttrée (YSZ), des diamètres de particules inférieurs à 25  $\mu\text{m}$  [(7)]. Muehlberger confirme ce besoin de finesse des particules afin de tirer profit des ondes de choc du jet de plasma, les particules fines donc légères auraient ainsi tendance à suivre l'écoulement et à être mieux intégrées dans le mélange plasmagène [(17)].

L'utilisation du DPV2000 commercialisé par Tecnar permet l'obtention simultanée de la température et de la vitesse du flux de particules injectées au sein du jet de plasma ainsi que le diamètre des particules. Ces propriétés ont été évaluées par Refke *et al.* pour des plasmas Ar-He et Ar-H<sub>2</sub> via l'utilisation d'une torche haute puissance O3CP pour une poudre de zircone yttrée (8%YSZ) (5-22  $\mu\text{m}$ ) [(10)]. La Figure I. 12a montre les profils axiaux de la vitesse et de la température des particules de poudre le long de l'axe du jet de plasma pour trois intensités de courant et une pression d'enceinte de 100 mbar. La vitesse maximum se situe entre 500 et 600 m/s à 250 mm de la sortie de torche, quelle que soit l'intensité de courant. La vitesse diminue ensuite de manière linéaire ce qui indique la fin de la zone d'accélération des particules.

Sur la Figure I. 12b, les profils radiaux de vitesse obtenus à 300 mm de la sortie de torche montrent des profils relativement gaussiens. La largeur des jets de particules tend à diminuer avec la réduction d'intensité, tout comme la vitesse et la température des particules.



a)



b)

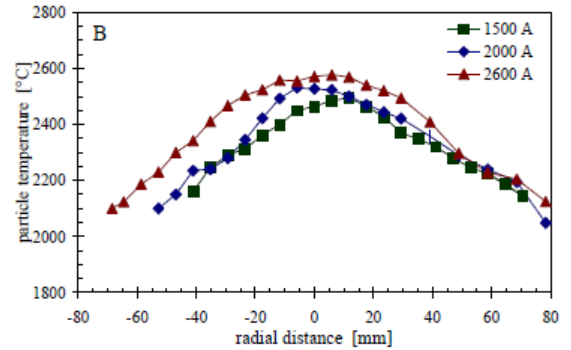
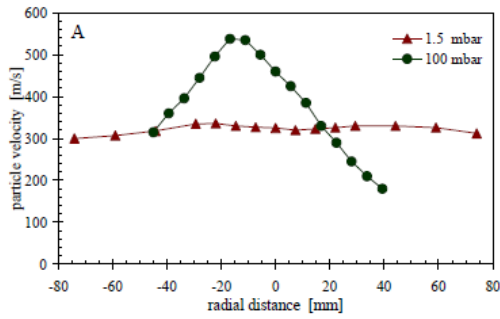
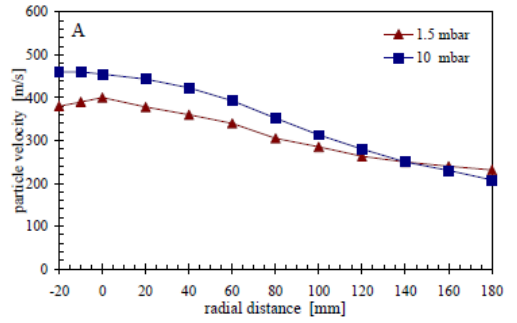
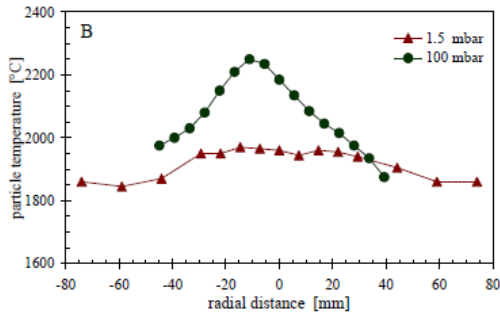


Figure I. 12 : a) Profils axiaux et b) profils radiaux à 300 mm de la vitesse et de la température des particules de zircone yttrée pour un plasma Ar-He sous 100 mbar [(9)]

Sous des conditions de pression réduites de 150 Pa (1,5 mbar), les profils radiaux de vitesse et température des particules sont fortement aplatis comparés à ceux mesurés à 100 mbar (Figure I. 13a) et montrent un traitement quasi homogène des particules sur un rayon deux fois plus large. Les valeurs de vitesse et température sont nettement plus faibles à 1,5 mbar alors que celles du jet de plasma correspondant aux mêmes conditions sont plus élevées (Figure I. 10a et b). Cela est expliqué par le phénomène de raréfaction prenant place aux très faibles pressions, en dessous de 10 mbar.



a)



b)

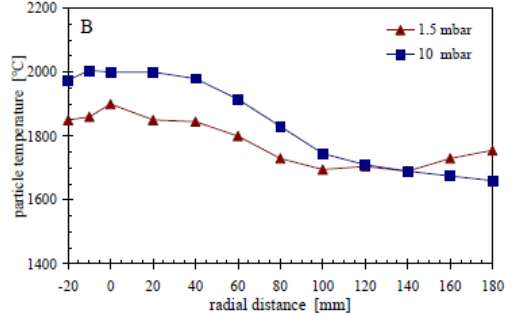


Figure I. 13 : Profils radiaux de vitesse et température de particules à a) 100 et 1,5 mbar pour un plasma Ar-He à 300 et 450 mm, respectivement et b) 10 et 1,5 mbar pour un plasma Ar-H<sub>2</sub> à 975 mm [(9)]

La comparaison des deux profils radiaux de vitesse et température mesurés à 1,5 et 10 mbar (Figure I. 13b), indique que le traitement des particules est quasiment similaire alors que les propriétés du jet de plasma sont significativement différentes (Figure I. 10c). Par ailleurs, les températures obtenues (1900-2000 °C) sont inférieures à la température de fusion de la zircone yttrée (environ 2700 °C) mais les observations des dépôts montrent un empilement de particules fondues comme mode de construction. Ces valeurs sont à considérer avec précaution car une part importante de la granulométrie des particules utilisées en VLPPS se situe en dehors des limites de détection du DPV2000.

Un autre outil de diagnostic, la spectrométrie à émission optique, apparaît comme un outil pertinent dans l'évaluation de la vaporisation des particules de poudre en considérant l'émission des raies correspondantes aux précurseurs [(18)]. La Figure I. 14 donne un exemple de mesures effectuées sur un plasmaensemencé de particules de cuivre. Les spectres donnent les émissions des différents éléments excités présents.

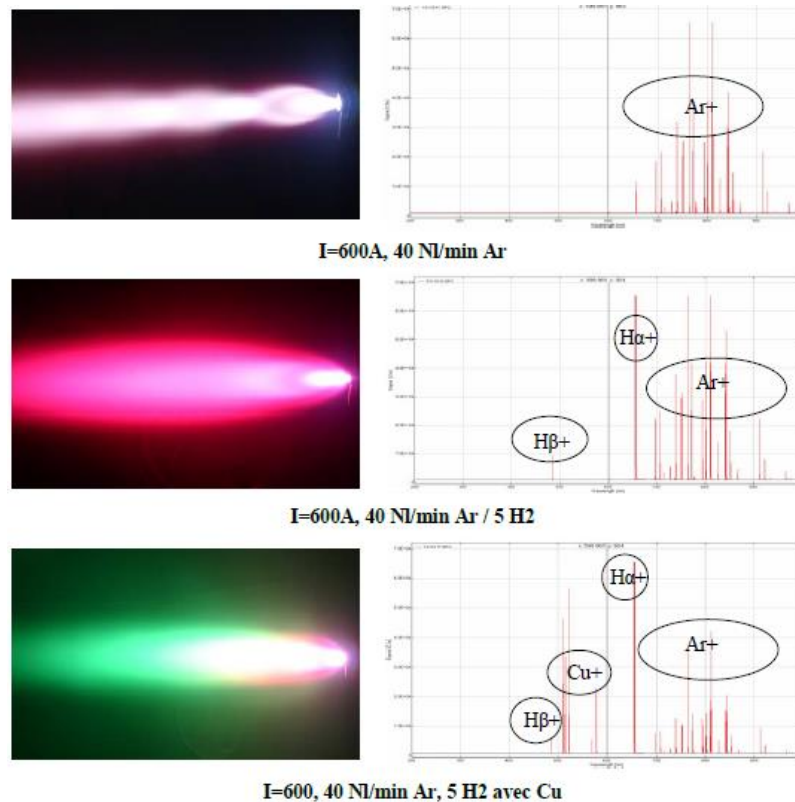


Figure I. 14 : Jets plasma Ar et Ar-H<sub>2</sub> sans poudre et Ar-H<sub>2</sub> avec injection de poudre de cuivre et spectres d'émissions optiques associés aux plasmas [(6)]

### II 3. Dépôts, propriétés et applications

Les procédés VLPPS se caractérisent par l'utilisation de précurseurs de différentes natures, solide, liquide et gazeuse qui sont associés à des modes différents de construction des dépôts. Trois modes sont définis dans la littérature : mode « splat », mode mixte « splat »/vapeurs et mode vapeurs.

#### II 3 a. Précurseurs solides pulvérulents – mode « splat »

L'association de pressions inférieures à 10 mbar et d'une torche plasma de puissance élevée, type O3CP, permet de réaliser des couches minces et denses, d'épaisseurs variables (5 à 50 μm voire supérieures) à partir de particules fondues impactant le substrat à des vitesses plus élevées par rapport au procédé LPPS™. Ce procédé est référencé dans la littérature sous l'appellation LPPS™-TF, donnée par Sulzer Metco.

Comme commenté précédemment, la diminution de la pression dans la chambre donne lieu à de grandes dimensions de jet. Les particules injectées de granulométrie inférieures à 25 μm se dispersent alors dans un large volume de jet engendrant des épaisseurs déposées par passe réduites à 0,1-0,5 μm et des



rugosités moyennes de surface inférieures à 2-3  $\mu\text{m}$ . Dans ces conditions, l'étalement des particules est amélioré, tout comme la densité des dépôts qui approche la densité théorique. Refke et al. ont ainsi pu réaliser une couche mince  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, sur une surface de 700x700  $\text{mm}^2$ , en moins d'une heure [(9)].

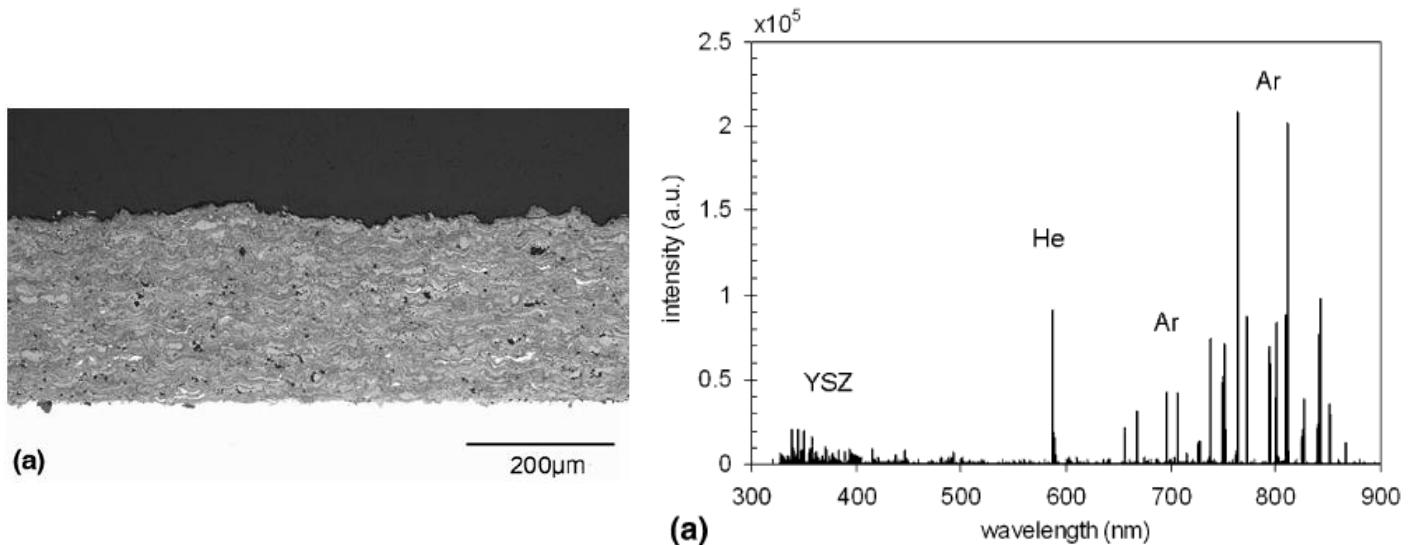


Figure 1. 15 : Revêtement barrière thermique de zircone yttrée élaboré par LPPS<sup>TM</sup>-TF présentant un mode « splat » et spectre d'émissions optiques associé [(7)]

### II 3 b. Précurseurs solides pulvérulents – mode vapeurs et mode mixte

Le procédé alliant pression réduite de l'ordre de 1 mbar et torche de puissance élevée (environ 120 kW) est trouvé dans la littérature sous l'appellation PS-PVD [(7)][(19)][(20)][(21)]. Cette technologie repose sur l'injection de précurseurs solides sous forme de poudre et le mode de construction des revêtements est basé sur la condensation de vapeurs. L'intérêt de ce procédé PS-PVD est d'allier les avantages des procédés physiques en phase vapeur, type PVD, à savoir un dépôt constitué de vapeurs et de microstructures denses, à ceux de la projection plasma, à savoir des vitesses de croissance élevées des revêtements.

Suite à des travaux publiés par Sulzer Metco, des centres de recherche, tel que celui de Jülich en Allemagne [(15)][(16)] et celui de la NASA aux Etats-Unis [(22)][(23)] s'intéressent à ce procédé pour l'élaboration de structures colonnaires.

Le matériau le plus couramment étudié dans la littérature est la zircone yttrée (YSZ) pour des applications de barrières thermiques. Il a été montré, qu'en injectant une poudre YSZ dans un jet plasma de haute énergie, les dépôts obtenus présentent une structure colonnaire similaire à celle obtenue par le procédé EB-PVD [(7)][(24)] pour lequel les couches élaborées se caractérisent par une grande résistance aux

contraintes et à l'érosion, un meilleur état de surface, une durée de vie supérieure, mais par contre, une conductivité thermique plus élevée par rapport à des revêtements APS. Des revêtements d'épaisseur 200-300  $\mu\text{m}$  peuvent être obtenus avec des vitesses de croissance de l'ordre de 20  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La modification des paramètres de projection permet la transition du mode « splat » (Figure I. 15) au mode vapeurs (Figure I. 16 et Figure I. 17b) avec la possibilité de créer des structures hybrides « splats »/colonnes (Figure I. 17a). Dans les travaux concernant la zircone yttrée, la structure colonnaire est obtenue par combinaison d'un faible débit d'injection de poudre dans un plasma Ar-He et une distance de projection torche-substrat assez importante (environ 1 m). L'utilisation de l'hélium comme gaz plasmagène est préconisée afin de favoriser la vaporisation des particules de zircone yttrée. Il apparaît que la vitesse du flux plasma ainsi que la vitesse de croissance du revêtement soient des critères déterminants conduisant à la formation d'une structure colonnaire. Par ailleurs, la vitesse de rotation de l'échantillon et la vitesse de balayage de la torche plasma peuvent donner lieu à une croissance « zigzag » colonnaire (Figure I. 18a et b, respectivement) [(15)]. Parmi les autres paramètres influents, la température et la rugosité de surface du substrat jouent également un rôle important : des températures supérieures à 1000°C et des rugosités inférieures à 2  $\mu\text{m}$  favorisent une croissance colonnaire homogène des dépôts d'YSZ.

En spectrométrie d'émission optique, l'obtention de structure colonnaire est associée à une intensité importante des raies correspondant aux éléments de la poudre, qui traduit le fort taux de vaporisation de la poudre. Les structures « splat », qui font intervenir des particules fondues, sont associées en spectrométrie à émission optique (OES) à des raies beaucoup moins intenses. L'OES apparaît ainsi être un indicateur qualitatif de la vaporisation de la poudre.

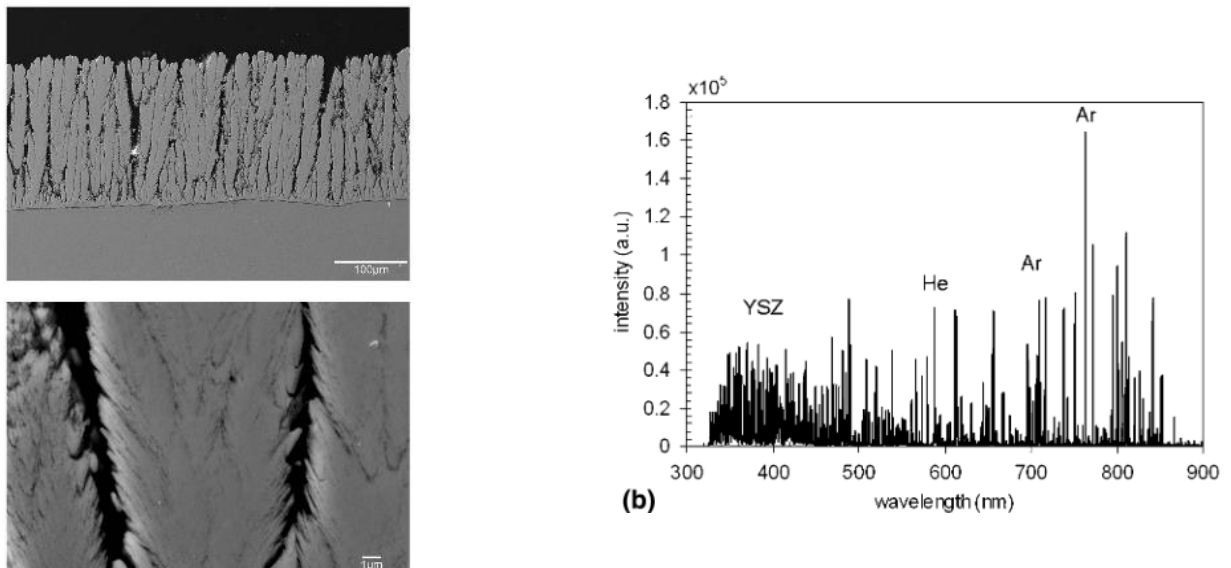


Figure I. 16 : Structure colonnaire type obtenue par PS-PVD, dépôt YSZ pour application barrière thermique [(25)] et spectre d'émissions optiques associé

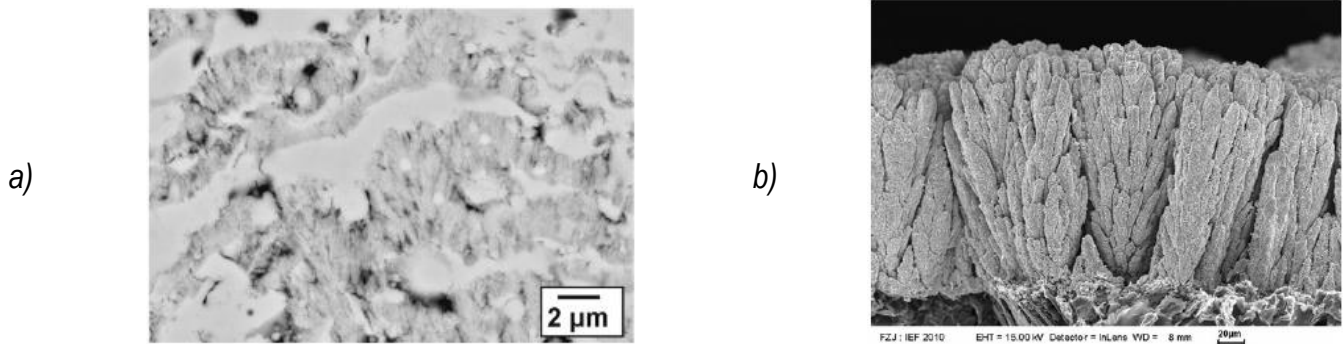


Figure I. 17 : Revêtements YSZ révélant une structure mixte « splats » et colonnes [(15)] (a) et une structure colonnaire obtenue après 1 min à une distance de 300 mm [(16)] (b)

D'un point de vue fonctionnel, les revêtements PS-PVD pour applications barrières thermiques présentent une moins bonne résistance à l'érosion que les dépôts élaborés par EB-PVD. En revanche, leur résistance au cyclage thermique semble dépasser celle des dépôts EB-PVD et leur conductivité thermique reste plus faible [(13)]. Enfin, contrairement aux procédés conventionnels de la projection plasma, la non-directionnalité du procédé PS-PVD, c'est-à-dire la capacité à revêtir des zones de la pièce qui ne sont pas situées face au flux plasma, a été démontrée [(7)]. Les colonnes situées dans les zones d'ombre ne présentent cependant pas les mêmes caractéristiques que celles obtenues sur les faces faisant face au flux.

Au fil de la variation des différents paramètres de projection dans les études paramétriques, des dépôts métalliques ont même été obtenus à partir d'une poudre YSZ sur de courtes distances de projection [(15)]. L'enrichissement en oxygène du jet de plasma permet de compenser la perte en oxygène et donc l'écart à la stœchiométrie dans le réseau  $ZrO_2$ . L'ajout de gaz type  $N_2$  ou  $CO_2$  peut donc potentiellement mener à la formation de revêtements  $ZrO_xN_y$  ou  $ZrO_xC_y$  [(15)]. Ces constats ouvrent la voie à la projection plasma réactive sous très basse pression.

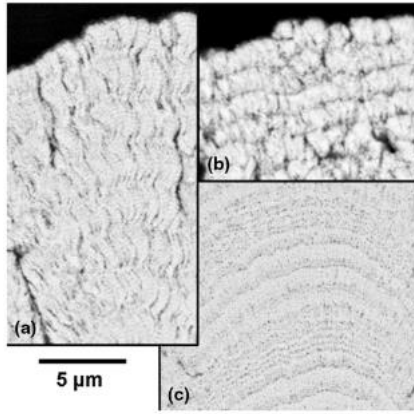


Figure I. 18 : Croissance « zigzag » colonnaire d'un dépôt YSZ due à une rotation lente du substrat (a), épaisseur constante de couche due au balayage de la torche (b) et revêtement dense par combinaison des deux paramètres (c) (distance de projection de 1 m) [(15)]

Le laboratoire IRTES-LERMPS s'intéresse depuis une dizaine d'années maintenant à ce procédé sur lequel quatre thèses ont déjà été soutenues [(6)][(26)][(27)][(28)]. La réalisation de dépôts de cuivre et de zircone yttrée à partir de vapeurs a été étudiée. Contrairement aux travaux publiés par les autres équipes de recherche, une torche de puissance moyenne F4-VB associée à une buse d'arc transféré a été utilisée pour l'élaboration de ces revêtements. Les résultats ont montré la difficulté d'une vaporisation complète de la poudre YSZ traitée dans cette configuration expérimentale. Des microstructures mixte « splats »/vapeurs sont observées sur ces revêtements. Concernant la poudre de cuivre, les mesures OES ont indiqué une vaporisation plus importante au vu des spectres OES mais les micrographies des dépôts ont affiché une structure mixte formée par la condensation des vapeurs de cuivre et l'empilement des particules fondues. Les dépôts métalliques restent peu représentés dans la littérature par rapport aux revêtements céramiques.

### II 3 c. Précurseurs liquides et/ou gazeux – mode vapeurs

Le procédé PS-CVD, plus récent, met à profit les températures élevées et le potentiel de réactivité chimique d'un jet de plasma pour produire des couches minces et denses de quelques micromètres d'épaisseur [(29)]. La nature des précurseurs change par rapport à la PS-PVD : des précurseurs liquides et/ou gazeux sont injectés dans le jet de plasma au sein duquel ils sont dissociés en éléments atomiques. Des torches de puissance classique type F4 semblent être adaptées pour l'obtention des revêtements. La température du substrat étant inférieure à la celle de la source chaude du plasma, l'étape limitant la vitesse de croissance du dépôt se situe dans la couche limite plasma/substrat. A la différence du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) basé sur la seule réaction en surface, la principale caractéristique de la PS-CVD est le transport des précurseurs dans un flux de gaz d'énergies cinétique et thermique élevées

conduisant à la formation de dépôt de clusters. Les hautes vitesses de croissance de ces dépôts sont attribuées à la formation de clusters de taille nanométrique et à un effet de thermophorèse au niveau de la couche limite plasma/substrat [(30)].

Yoshida *et al.* portent un intérêt particulier à ce procédé en utilisant une torche hybride RF-DC. Par ailleurs, des précurseurs liquides et/ou gazeux ont également été injectés dans des plasmas RF menant à l'obtention de revêtements par une technologie appelée TP-CVD (Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition) [(19)][(31)][(32)][(33)]. Les dépôts obtenus sont du type SiBCN, SiC, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le procédé HPPD (Hypersonic Plasma Particle Deposition) évoqué par l'Université du Minnesota se rapproche également de ce concept [(35)][(36)]. Plus récemment, l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), associée à l'entreprise Sulzer Metco a travaillé sur la technique PS-CVD pour l'élaboration de revêtements SiO<sub>x</sub> et carbone amorphe [(29)][(37)].

- *Couches SiO<sub>x</sub> et carbone amorphe réalisées par projection plasma réactive sous très basse pression*

Au Centre de Recherche sur la Physique des Plasmas de l'EPFL, comme au laboratoire IRTES-LERMPS, les travaux ont été menés à partir de torches DC standards de type F4. Le jet de plasma généré est large et diffus du fait des puissances et des débits de gaz plasmagènes utilisés relativement faibles (< 10 kW et < 30 L.min<sup>-1</sup>) [(38)]. Un plasma argon est utilisé et le substrat est positionné à une distance d'environ 1 m de la sortie de torche. Les précurseurs liquides et gazeux sont injectés directement dans le flux plasma ou de façon annexe par l'intermédiaire d'un anneau positionné le long de l'axe du jet plasma, comme illustré en Figure I. 19. Cependant, en raison des basses pressions provoquant la solidification des liquides, l'injection des précurseurs liquides n'est possible qu'à l'intérieur de la torche.

Des couches minces SiO<sub>x</sub> ont été réalisées à partir de l'injection de HMDSO (hexamethyldisiloxane, C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>) à l'état gazeux par l'anneau d'injection associé à l'oxygène injecté en sortie de torche. Un cliché type du dépôt SiO<sub>x</sub> est présenté en Figure I. 20.

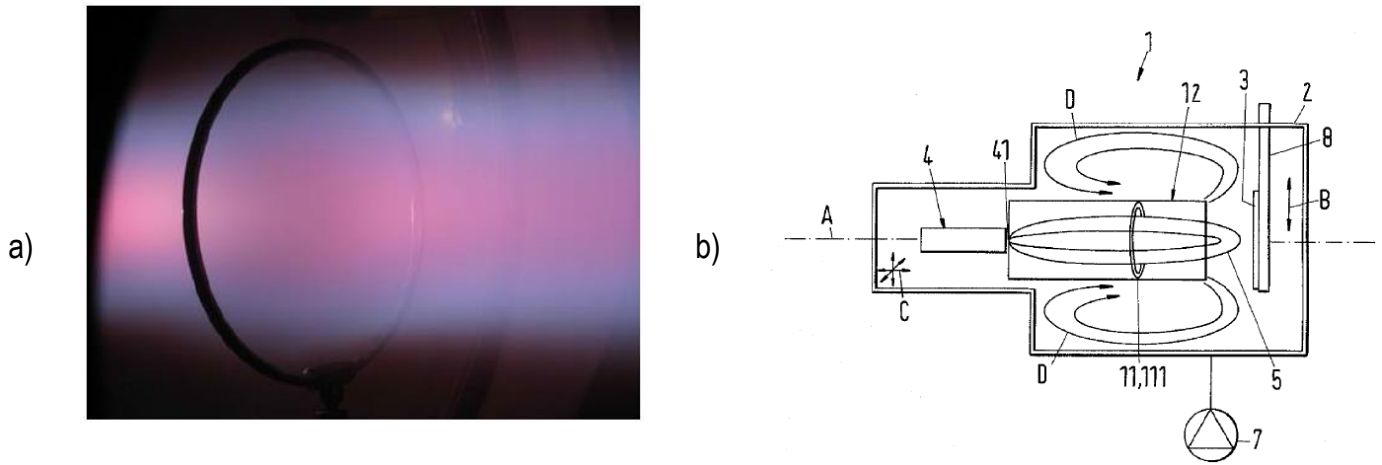


Figure I. 19 : (a) Plasma argon et anneau d'injection utilisé en PS-CVD [(29)] et schéma d'un dispositif PS-CVD avec anneau d'injection et tube de gainage évitant les phénomènes de recirculation [(36)]

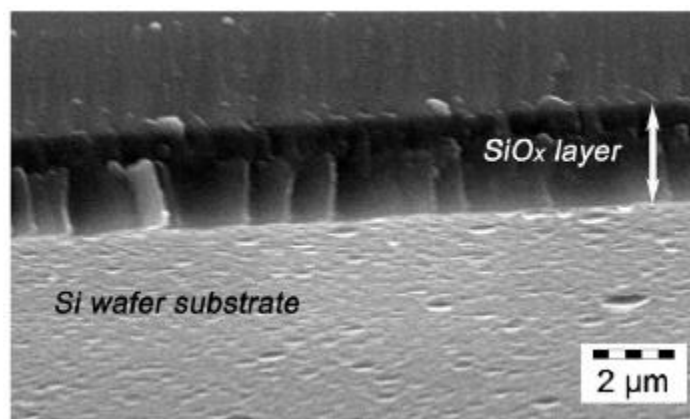


Figure I. 20 : Cliché MEB d'un dépôt SiO<sub>x</sub> sur wafer de silicium élaboré sous 50 Pa, 300 A, 27,9 nlpm Ar, 40 g.h<sup>-1</sup> HMDSO et 1,9 nlpm O<sub>2</sub> [(29)] [(37)]

Des revêtements de carbone amorphe ont également été obtenus à partir de l'injection de méthane ou d'acétylène. Aucune micrographie ne montre de dépôt carbone amorphe. Par contre, sont présentées des mesures par spectrométrie à émission optique, réalisées sur un plasma d'argon (27,9 nlpm, 500 A, 150 Pa), dans lequel du méthane CH<sub>4</sub> est introduit via un injecteur annulaire placé à 26 cm de la sortie de torche (Figure I. 21). Les cartographies des intensités issues des mesures radiales et axiales donnent des résultats permettant d'évaluer les mélanges de gaz, les réactions chimiques et le transport des espèces. Les mécanismes d'excitation impliquent des réactions d'échange de charges entre les ions Ar<sup>+</sup> et les produits issus de la dissociation de CH<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>, CH<sub>x</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>).

La Figure I. 21 montre dans un premier temps, via la représentation spatiale des émissions d'argon, la caractéristique d'un jet plasma supersonique sous-détendu, pour lequel des émissions optiques plus intenses sont observables dans les zones de compression. Dans un second temps, il est montré que les espèces CH

sont localisées en aval de l'anneau d'injection et que les émissions de  $H_\gamma$  sont issues des produits découlant de la dissociation de  $CH_4$  ou de réactions secondaires. Les phénomènes de recirculation sont mis en évidence par la présence de ces espèces en amont de l'injecteur annulaire. Concernant le carbone, la localisation de ses émissions est similaire à celle de  $CH$  à l'exception d'un retard à l'apparition des espèces sur l'axe du jet. Ce délai d'apparition peut être considéré comme le temps de séjour nécessaire aux espèces  $CH$  pour être dissociées et former  $C$ . Enfin, le profil des émissions liées à  $C_2$  montre des émissions décalées par rapport à l'anneau d'injection. Ces dernières sont issues de la recombinaison des produits de dissociation de  $CH_4$ . A nouveau, des phénomènes de recirculation de composés stables  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sont mis en évidence par la présence de  $C_2$  en amont du point d'injection.

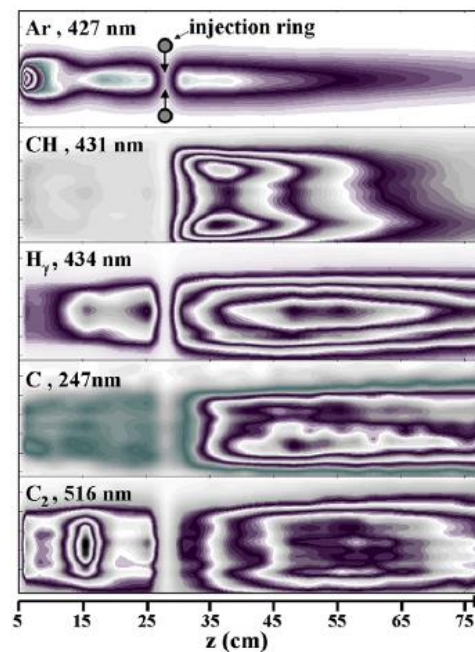


Figure I. 21 : Images reconstruites à partir des intensités émises par les différentes espèces (plasma Ar 27,9 nlpm, 500 A, 150 Pa, injection de  $CH_4$  à travers l'injecteur annulaire positionné à 26 cm de la sortie de torche) [(37)]

Les travaux publiés jusqu'à présent pour démontrer le potentiel du procédé PS-CVD concernent essentiellement des revêtements  $SiO_x$  et carbone amorphe. Des tests de caractérisation de ces dépôts seraient à réaliser pour évaluer leur performance et juger de leur intérêt. Par ailleurs, des travaux sur des dépôts Al, Ag, Cu,  $Al_2O_3$ , ZnO et  $SnO_2$  obtenus à partir de vapeurs et de réactions avec un flux d'oxygène ont été évoqués par Gindrat *et al.* [(29)], les résultats n'ont pas été publiés. Dans ce cas, les vapeurs métalliques sont obtenues à partir de cellules de Knudsen ou en utilisant des sels ou des précurseurs organométalliques.

- Couches obtenues par HPPD

Le procédé HPPD (Hypersonic Plasma Particle Deposition) développé par l'Université du Minnesota se rapproche du concept de la PS-CVD puisqu'il est basé sur l'injection de précurseurs gazeux dans un plasma DC [(39)]. Les puissances de torche utilisées sont faibles, de l'ordre de 10 kW. Ce procédé diffère de la technique PS-CVD par le mécanisme d'obtention du revêtement, ce dernier résultant de la combinaison, sur le substrat, de réactions entre nanoparticules et mécanismes de type CVD. La formation des particules nanométriques a lieu à une pression de 60 kPa à l'intérieur d'une tuyère, appelée tuyère d'expansion placée en bout de torche. La pression en sortie est de l'ordre de 200 Pa. Les particules nanométriques formées sont accélérées par le jet supersonique et déposées sur le substrat placé à une vingtaine de mm de la sortie de la tuyère d'expansion. Des revêtements Si-Ti-C-N ont ainsi été élaborés à partir de  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CH}_4$  ou  $\text{NH}_3$  [(39)].

Des températures de substrat élevées ( $> 750\text{ }^\circ\text{C}$ ) sont préférées pour favoriser la formation de dépôts denses. Des applications requérant des revêtements de dureté élevées sont visées. Néanmoins, en raison du mécanisme de construction des dépôts, les revêtements présentent des densités et des duretés moins élevées que celles obtenues par le procédé CVD [(40)].

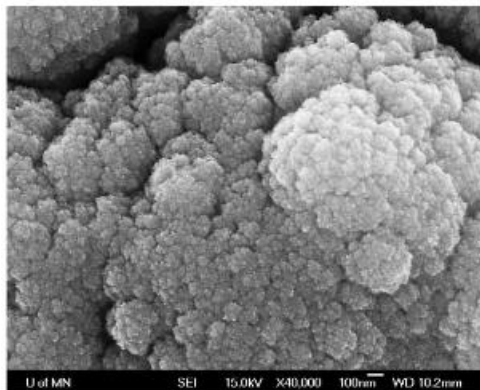


Figure 1. 22 : Morphologie de surface d'un dépôt Si-Ti-N obtenu par HPPD [(36)]

Du fait des caractéristiques particulières de revêtements obtenus, plusieurs applications potentielles des procédés sous très basse pression peuvent être citées :

- les barrières de diffusion ou les électrolytes solides, denses et imperméables au gaz, dans les piles à combustibles (pérovskites, spinelles) [(41)] [(42)],
- les barrières thermiques type YSZ [(41)][(43)][(16)],
- les revêtements céramiques résistants à l'usure [(44)] ou isolants électriques type  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [(45)],  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , compositions spinelles,
- les membranes céramiques pour séparateurs de gaz,



- les couches transparentes pour applications photovoltaïques [(46)],
- les revêtements métalliques anti-corrosion,
- les couches métalliques de liaison type MCrAlY
- les revêtements conducteurs Cu, NiCr.

#### II 4. APS, PVD et CVD vs VLPPS

Le Tableau I. 1 présente quelques points comparatifs des jets plasma à pression atmosphérique et sous des conditions de pression réduite (LPPS<sup>TM</sup> et VLPPS). Comme il a été détaillé dans le paragraphe II 2, la réduction de la pression d'enceinte engendre des modifications des structures de jets plasma en termes de dimensions et de propriétés thermodynamiques. Les jets sont fortement allongés et élargis et les vitesses d'écoulement deviennent supersoniques. L'équilibre thermodynamique local n'est plus considéré dans le cadre de pressions de l'ordre de 100 Pa et un effet de raréfaction par effet Knudsen est à considérer.

Tableau I. 1 : Tableau comparatif des propriétés thermodynamiques des jets plasma à pression atmosphérique et sous pression réduite

	Propriétés thermodynamiques des jets plasma			
	Pression	Vitesse de l'écoulement	Propriétés thermodynamiques	Dimensions
APS	1 bar $\equiv$ 10 <sup>5</sup> Pa	subsonique	ETL	Longueur : 5 cm Largeur : 1 cm
LPPS <sup>TM</sup>	10 <sup>-1</sup> bar $\equiv$ 10 <sup>4</sup> Pa	supersonique	ETL	Longueur : 50 cm Largeur : 4 cm
VLPPS	10 <sup>-3</sup> bar $\equiv$ 100 Pa	supersonique	Ecart de l'ETL Effet de raréfaction par effet Knudsen	Longueur : > 1 m [(3)] Largeur : 20 cm

La projection plasma atmosphérique est un procédé très flexible qui permet l'obtention de revêtements utilisés dans de nombreux domaines d'applications. Cette technologie présente cependant des limites. De

manière générale, les dépôts élaborés par APS présentent une densité importante de caractéristiques : des taux de porosité relativement élevés (de 5 à 20 %), des oxydes dans le cas de dépôts métalliques, des particules partiellement fondues ou infondues, des fissures pouvant fragiliser les revêtements. Ces caractéristiques peuvent être problématiques dans les applications qui nécessitent des revêtements étanches, de faibles taux de porosité, des revêtements métalliques exempts d'oxydes... Par ailleurs, la projection plasma atmosphérique, dont le principe de construction des revêtements est basé sur l'empilement de particules fondues, est inadaptée à la projection de matériaux à fusion non congruente tels que les nitrures (AlN), matériaux se décomposant avant d'atteindre leur point de fusion.

La projection plasma sous très basse pression démontre, à travers les travaux présentés ci-avant, son large potentiel d'élargissement des compositions, des microstructures et ainsi des applications du procédé de projection plasma.

Cette technologie se caractérise par une importante flexibilité en termes d'architectures des dépôts. L'association des différents procédés (PS-TF, PS-PVD, PS-CVD), pourrait convenir pour produire rapidement des revêtements multicouches denses et minces avec des microstructures « splats » et/ou vapeurs (système TBC, cellule pour SOFC). Son principal atout par rapport aux procédés de dépôt physique ou chimique en phase vapeur résiderait essentiellement dans des vitesses de croissance de dépôts plus élevées. A l'heure actuelle, les caractérisations visent à évaluer si les performances des dépôts obtenus par VLPPS égalent celles des dépôts réalisés par EB-PVD.

Les procédés PS-PVD et plus encore PS-CVD en sont actuellement au stade de développement et les essais réalisés jusqu'à présent ont pour objectif de démontrer le potentiel de ces techniques et d'étudier l'influence des différents paramètres sur la microstructure des dépôts. Des travaux supplémentaires sont encore nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du traitement des précurseurs, les modes de construction des revêtements, pour envisager ensuite de nouveaux domaines d'applications.

Le Tableau I. 2 établit un comparatif des dépôts élaborés par projection plasma atmosphérique, sous très basse pression et des couches minces fabriquées par procédé physique en phase vapeur. Le procédé VLPPS est souvent présenté comme étant une technique alternative aux deux autres, de par les épaisseurs déposées et le taux de porosité résiduelle dans les revêtements.

Tableau I. 2 : Comparaison des propriétés des dépôts élaborés par projection plasma à pression atmosphérique, projection plasma sous très basse pression et procédé physique de dépôt en phase vapeur

Type de dépôt		Principe	Adhérence sur le substrat	Epaisseur (mm)	Porosité moyenne (%)
Projection thermique	APS	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,1 à 1	5 à 20
	VLPPS	Fusion + évaporation partielle ou totale du matériau d'apport + projection	Mécanique (et diffusion dans certains cas)	0,01 à 1	< 2
Phase vapeur	PVD	Evaporation métal d'apport	Diffusion	0,01	0

### III) Les systèmes nitrures

Les céramiques représentent une famille de matériaux particulièrement utilisée dans l'industrie pour diverses applications, telles que les barrières thermiques, les bio-implants ou les outils de coupe [(47)]. Deux familles de céramiques sont définies : les oxydes et les non-oxydes, la seconde famille regroupant les métalloïdes, les combinaisons de métalloïdes et les combinaisons métalloïde/métal (Figure I. 23). Les nitrures peuvent être classés dans les combinaisons de métalloïdes ou dans les combinaisons métalloïde/métal incluant en particulier le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de titane (TiN), ou les nitrures de titane-aluminium (TiAlN).

Composants		Exemples	
Oxydes	oxydes purs .....	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , MgO, CaO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , BeO,	
	combinaisons d'oxydes.....		
	silicates		
	binaires.....	<ul style="list-style-type: none"> <li>2SiO<sub>2</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mullite)</li> <li>SiO<sub>2</sub>, 2MgO (forstérite)</li> <li>SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> (zircon)</li> <li>SiO<sub>2</sub>, CaO (wollastonite)</li> </ul>	
	complexes.....	<ul style="list-style-type: none"> <li>6SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O (albite)</li> <li>4SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O (leucite)</li> <li>2SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO (anorthite)</li> <li>5SiO<sub>2</sub>, 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2MgO (cordiérite)</li> </ul>	
	autres		
	aluminates.....	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO (spinnelle)	
	phosphates.....	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	titanates.....	TiO <sub>2</sub> , BaO	
	ferrites.....	6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO	
	chromites.....	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	
	zirconates.....	ZrO <sub>2</sub> , CaO	
Non-oxydes	métalloïdes.....	C, B, Si	
	combinaisons de métalloïdes.....	BN, B <sub>4</sub> C, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC	
	combinaisons métalloïde/métal	carbures.....	TiC
		nitrides.....	AlN
		siliciures.....	MoSi <sub>2</sub>
borures.....		TiB <sub>2</sub>	
fluorures.....	CaF <sub>2</sub>		
Combinaisons oxydes/non-oxydes		Sialons (système AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	

Figure I. 23 : Classification des composants des matériaux céramiques [(2)]

### III 1. Procédés d'obtention de couches nitrurées et propriétés

La nitruration représente un ensemble de traitements thermo-chimiques au cours desquels l'azote interagit avec un matériau en formant naturellement ou par l'intermédiaire d'éléments d'alliage des nitrides responsables de l'augmentation des propriétés mécaniques du matériau.

Lorsque ces traitements sont réalisés à partir d'une phase gazeuse ou d'un bain de sels fondus susceptibles de libérer de l'azote, les réactions sont régies par les lois de la thermodynamique relatives aux équilibres : la quantité d'azote, sa vitesse de transfert dans le solide et la nature des phases obtenues dépendent des équilibres thermodynamiques susceptibles d'exister dans la phase solide et dans le milieu réactionnel ainsi que des conditions de transfert à l'interface gaz/solide et des vitesses de transport dans le solide.

Les plasmas à base d'azote moléculaire apportent une alternative intéressante à ces milieux conventionnels de nitruration. Ils augmentent en particulier les possibilités de diversifier les structures métallurgiques de surface, car les réactions mises en jeu y sont indépendantes des équilibres thermodynamiques habituels.

Différents procédés peuvent être utilisés pour générer sur une épaisseur de 2 à 40  $\mu\text{m}$  une couche de nitrures appelée couche de combinaison ou couche blanche. C'est cette couche qui présentera des propriétés intéressantes, notamment en termes de dureté et de propriétés tribologiques [(48)].

Les différents procédés de nitruration mettent en jeu une réaction thermochimique de diffusion de l'azote, générant un gradient de dureté en profondeur. La diffusion de l'azote dans la matière est contrôlée par les lois de diffusion (loi de Fick), définissant les coefficients et vitesses de diffusion. Le gradient de dureté est accompagné d'un gradient de contraintes de compression influant sur les propriétés mécaniques en fatigue des pièces traitées. La fonctionnalisation des pièces nitrurées dépend alors fortement de la nature de matériaux traités.

Si quelques applications intéressantes ont été décrites pour le titane et ses alliages [(49)], plus rares sont celles concernant l'aluminium, les traitements de nitruration s'appliquent, dans la pratique industrielle, presque exclusivement aux aciers et aux fontes [(48)].

### *III 1 a. Techniques de mise en œuvre*

Les techniques de nitruration les plus courantes sont :

- la nitruration gazeuse,
- la nitruration ionique
- la nitruration par ablation laser.

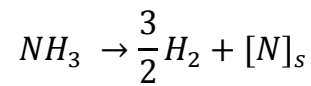
Avec les mêmes objectifs d'amélioration des propriétés de surface que la nitruration gazeuse, la nitruration liquide se fait dans des bains à base de sels de chlorures et cyanates alcalins activés entre 550 et 620 °C. Cette technique a principalement pour but d'obtenir des couches de combinaison d'épaisseur 10 à 20  $\mu\text{m}$  aux propriétés tribologiques intéressantes. Elle n'est pas destinée à obtenir des couches de diffusion profondes. Les inconvénients résident dans l'emploi de sels fondus qui engendre la mise en place d'un système de récupération des rejets liquides et gazeux et le nettoyage des pièces traitées. De par la mise en place de normes environnementales drastiques concernant les sels de chlorures et les cyanates, cette pratique tend à se raréfier.

- **La nitruration gazeuse**

La nitruration gazeuse, très largement répandue industriellement, est un traitement thermochimique de surface à faible déformation [(50)][(51)]. Elle est utilisée pour améliorer les propriétés superficielles telles que la dureté, l'endurance et la résistance à l'usure et à la corrosion. Trois étapes peuvent être distinguées au cours du processus de construction de la couche de combinaison à savoir (1) la diffusion de l'azote à travers

la surface, (2) l'adsorption de l'azote et sa dissociation à la surface, (3) l'absorption de l'azote et sa diffusion dans l'échantillon, étape limitante.

Ce traitement fait appel à la dissociation chimique de l'ammoniac suivant la réaction :



Il nécessite un débit de gaz important de façon à minimiser la réaction de dissociation de l'ammoniac en azote moléculaire et hydrogène. Très souvent, un ajout d'azote y est associé afin d'enrichir l'environnement de traitement.

Par cette technique, la couche de nitrures se compose généralement de deux zones : la couche de combinaison (couche nitrurée) en surface et en-dessous, la couche de diffusion composée d'azote dissous et de précipités de nitrures durs. C'est la couche de combinaison superficielle qui est responsable des hautes performances tribologiques des pièces, à savoir haute résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion et au grippage. La couche de diffusion contribue quant à elle à l'amélioration de la résistance à la fatigue et peut être considérée comme une couche support pour la couche de combinaison dure.

La durée de traitement dépend de la concentration de l'atmosphère de traitement en espèces nitrurantes. C'est un paramètre clé du procédé de nitruration. En contrôlant et en ajustant l'atmosphère de nitruration, la couche de combinaison peut être modifiée en épaisseur. Ainsi, la plage de température de travail étendue et la capacité de variation de l'épaisseur des couches nitrurées pour ajuster au mieux les propriétés des pièces traitées, permettent à la nitruration gazeuse d'être utilisée pour un large champ d'applications [(48)].

- **Nitruration par implantation ionique par immersion plasma**

Cette technique se pratique sous vide dans un plasma issu d'une décharge électrique luminescente. La fonction du plasma est de créer, à partir d'azote moléculaire ou d'un mélange gazeux contenant de l'azote, des espèces chimiquement actives qui vont agir comme contrôleurs des réactions susceptibles de se développer à la surface du métal ou de l'alliage à nitrurer.

Dans ce milieu totalement hors équilibre et partiellement ionisé, les espèces actives sont difficilement caractérisables. Leur nature, concentration et énergie dépendent, dans un mélange gazeux déterminé, de la densité, de la distribution et de l'énergie des électrons.

D'un point de vue pratique, une différence de potentiel est appliquée entre la pièce et les parois de l'enceinte. Sur la zone de la surface qui est directement chargée par les ions, des nitrures riches en azote sont formés et se décomposent, libérant l'azote actif à la surface. En raison de ce mécanisme, la protection est

facilement réalisable en recouvrant les zones concernées avec un masque métallique. La nitruration ionique permet la modification de la surface en fonction des propriétés souhaitées. En adaptant le mélange le gaz, des couches possédant des niveaux de dureté très précis peuvent être obtenues, allant d'une surface sans couche de combinaison avec de faibles teneurs en azote jusqu'à une couche de combinaison de 20 microns grâce à des teneurs en azote élevées.

Les applications visées sont les mêmes que dans le cas de la nitruration gazeuse : vilebrequins, arbres à cames, outils de moulage sous pression, axes, pièces de moteur, embrayages... La nitruration ionique est souvent préférée au procédé gazeux si un masquage de pièce est nécessaire. De plus, du fait des hautes énergies des ions, la profondeur de pénétration de l'azote dans les échantillons est plus importante et la surface à traiter est moins sensible aux contaminations telles que celles provenant des oxydes. Les basses températures de traitement n'entraînent ni de distorsion des pièces et de dégradation des propriétés du substrat, ni de modifications de leurs dimensions. La couche nitrurée ne constituant pas un dépôt, il n'y a donc pas d'interface substrat/revêtement susceptible de fragiliser les performances de la pièce.

Des travaux ont montré l'application de cette technique aux aciers inoxydables et à l'aluminium pur [(49)][(53)][(54)][(55)].

- **Nitruration par ablation laser**

La nitruration laser correspond à l'irradiation par de courts pulses laser de surfaces métalliques placées dans une atmosphère riche en azote. Cela conduit à la diffusion de l'azote dans le métal et à la formation d'une couche nitrurée en surface [(56–63)]. La nitruration laser a été étudiée pour différents matériaux tels que le titane [(64)] où la formation de couches stœchiométriques adhérentes a été mise en évidence [(65)]. La nitruration de l'aluminium et des alliages AlSi est rapportée par Barnikel *et al.* [(66)][(67)]. Meneau *et al.* ont montré quant à eux la formation d'une couche d'AlN par irradiation de laser excimère sous azote [(68)]. Des travaux ont également été menés sur le traitement des céramiques par Laude *et al.* [(22)].

En comparaison avec les méthodes dites conventionnelles, la nitruration laser présente certains avantages comme celui par exemple, de limiter la zone affectée thermiquement, que ce soit en profondeur ou en dimensions surfaciques. Ainsi, le traitement de pièces sensibles à la chaleur ou de géométrie complexe est rendu possible.

## III 2. Les nitrures techniques

Les nitrures techniques sont des céramiques dont les propriétés physiques (mécaniques, électriques, magnétiques, optiques, piézoélectriques, supraconductrices,...) sont optimisées à des fins industrielles.

### III 2 a. Cas du système TiN

D'un point de vue structural, le nitrure de titane cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc), de type NaCl. Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées et les atomes d'azote sont en insertion dans les sites octaédriques (Figure I. 24). Le diagramme de phase du système Ti-N est présenté sur la Figure I. 25. Les solutions solides de titane avec l'azote en insertion basse température (Ti- $\alpha$ , structure hexagonale compacte) et haute température (Ti- $\beta$ , structure cubique centrée) présentent de larges domaines de composition. La phase TiN se caractérise par un domaine d'existence entre  $TiN_{0,6}$  et  $TiN_{1,1}$ . La couleur du nitrure de titane est liée à la teneur en azote de celui-ci. A l'équilibre stœchiométrique, il présente une couleur dorée et en dehors de la stœchiométrie, lorsque  $x < 1$ , sa couleur est argentée tandis que sa teinte devient cuivrée pour  $x > 1$ .

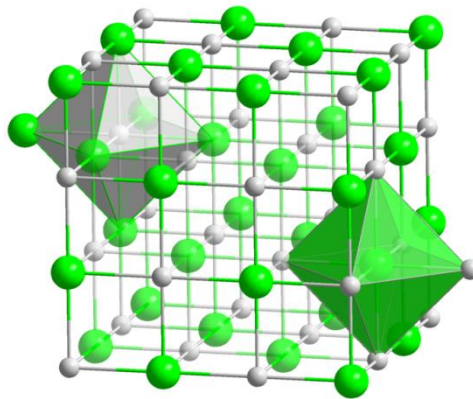


Figure I. 24 : Réseau cubique à faces centrées du nitrure de titane

Ses propriétés, telles que sa dureté et son point de fusion, sont fortement liées à l'énergie de liaison Ti-N. Le domaine de composition ainsi que la présence de défauts au sein du réseau expliquent les différences de valeurs pour les propriétés présentées dans le Tableau I. 3. La présence d'oxygène (impureté) dans le réseau peut également expliquer la diversité des valeurs reportées dans la littérature.



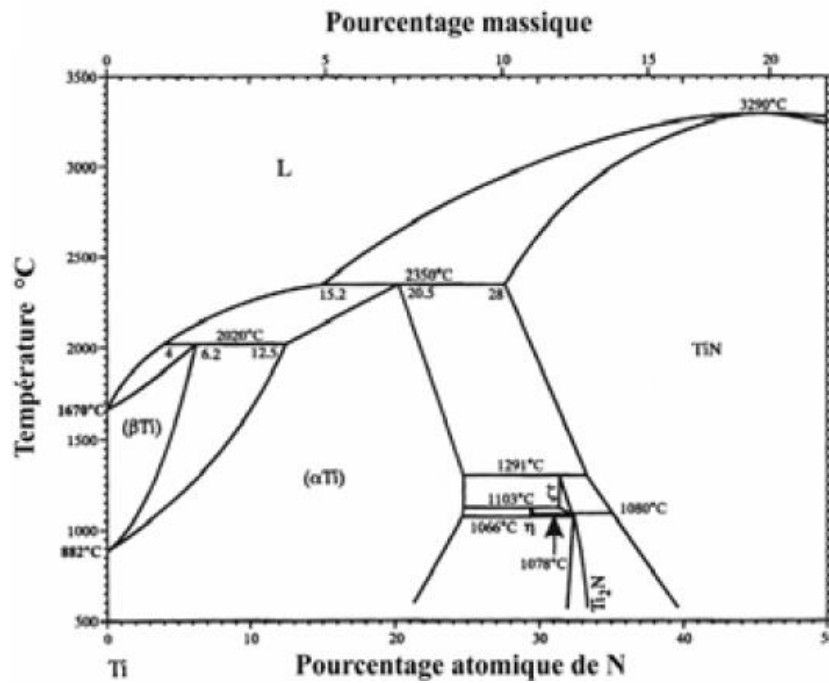


Figure I. 25 : Diagramme de phase Ti-N [(2)]

Tableau I. 3 : Propriétés et caractéristiques du nitrure de titane [(71)]

Caractéristiques et propriétés	TiN
Structure cristalline et paramètre de maille	cfc de type NaCl a = 0,424 nm
Composition	TiN <sub>0,6</sub> à TiN <sub>1,1</sub>
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	64,95
Densité	5,40
Point de fusion (°C)	2950
Energie de liaison E <sub>0</sub> (eV)	13,24
Chaleur de formation -à 298 K (kJ/g)	338
Conductivité thermique (W/m.°C)	19,2
Coefficient de dilatation thermique (x10 <sup>-6</sup> /°C)	9,35
Dureté Vickers (GPa)	25
Module d'élasticité (GPa)	251
Coefficient de Poisson	0,191
Résistance à l'oxydation	Jusqu'à 800 °C sous air
Résistance chimique	Légère attaque par solutions acides

De par ses propriétés, le nitrure de titane présente un fort potentiel industriel, notamment en termes de résistance à l'usure. Il est largement utilisé dans le domaine de l'outillage, pour les outils de coupe et de préforme [(72–75)]. Il est présent dans le domaine biomédical pour ses qualités de propriétés tribologiques, sa résistance au frottement et ses caractéristiques antiadhésives [(71)]. Grâce à sa bonne stabilité thermique et chimique, il est aussi couramment utilisé comme barrière de diffusion pour les carbures cémentés (WC-Co) afin d'éviter leur décarburation. Il joue également ce même rôle dans les dispositifs semi-conducteurs et notamment dans les systèmes Si/TiN/(Al, Ti, Pt) et Ag/TiN/Si [(74)] pour empêcher l'interdiffusion de Si et Al provoquant un endommagement des dispositifs.

### III 2 b. Cas du système AlN

Le nitrure d'aluminium est un nitrure du groupe-III tout comme le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN) et leurs alliages. Sa haute énergie de liaison (11,5 eV) le rend très stable sous sa forme stœchiométrique, même à haute température. Le composé peut cristalliser selon deux phases : zinc-blende (ZB) de symétrie cubique (c-AlN) et wurtzite (WZ) de symétrie hexagonale (h-AlN) (Figure I. 26). Le nitrure d'aluminium hexagonal est la phase stable dans les conditions ambiantes. D'après le diagramme de phases du système Al-N donné en Figure I. 27, le nitrure d'aluminium fait partie de la famille des matériaux à fusion non congruente, il se décompose avant d'atteindre sa température de fusion. La phase zinc-blende qui cristallise en cubique à faces centrées semble présenter d'intéressantes propriétés, notamment une conductivité thermique, une vitesse de propagation des ondes acoustiques et une résistivité électrique plus élevées que la structure wurtzite ( $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivement) [(76)]. Cependant, les publications traitant de cette phase restent très largement minoritaires par rapport à celles qui concernent la phase wurtzite.

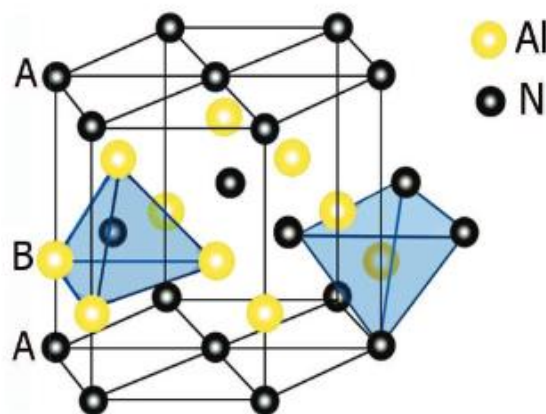


Figure I. 26 : Structure hexagonale d'AlN [(77)]

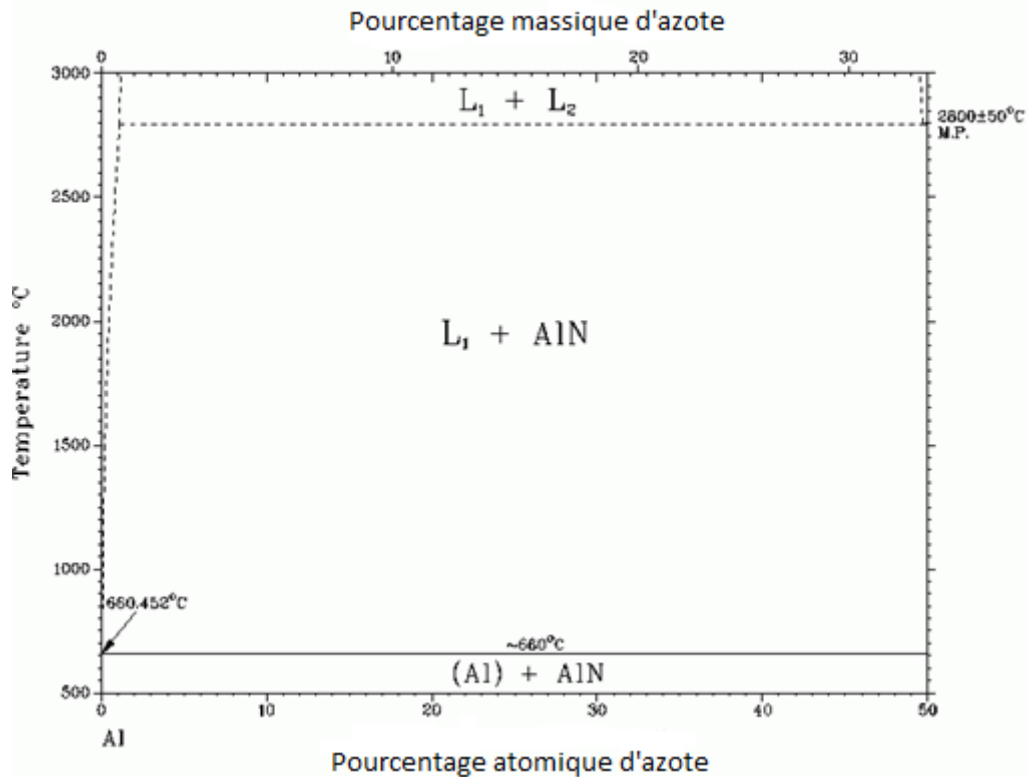


Figure I. 27 : Diagramme de phase Al-N

L'aluminium et ses alliages présentent des propriétés très attractives comme un rapport résistance mécanique/poids très élevé, une bonne résistance à la corrosion, ce qui les rend très présents dans les secteurs industriels de l'automobile et de l'aéronautique [(55)]. Cependant, leur faible dureté et résistance à l'usure restreignent le champ des applications mécaniques. Il a cependant été montré que la formation d'une couche AlN en surface, présentant une haute dureté (1400 HV) [(78)] et une bonne résistance à l'usure [(53)], sert à améliorer de manière significative les propriétés tribologiques et la résistance à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages.

Cette céramique technique est très employée dans les secteurs de la microélectronique, de l'électronique de puissance et des circuits intégrés en partie pour ses propriétés diélectriques et son comportement d'isolant électrique [(79)]. Le composé possède également une excellente combinaison entre une haute conductivité thermique (jusqu'à 320 W/mK pour un mono cristal pur et 180-220 W/mK pour une pièce pressée à chaud), une haute résistivité diélectrique et un coefficient moyen d'expansion thermique convenable ( $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) [(78,80)]. Matériau semi-conducteur, il est utilisé comme matériau de base pour la fabrication de détecteurs UV sous forme de solution solide avec le nitride de gallium. Alors que d'un point de vue électrique il se comporte comme un isolant, sa conductivité thermique est comparable à celles de métaux (de 200 à 300 W/m.K selon sa nature mono ou polycristalline). Ainsi, il est couramment utilisé comme substrat dans le domaine de l'électronique de puissance à l'inverse de l'alumine qui ne permet pas une dissipation de la chaleur. De par ses bonnes propriétés piézoélectriques et ses vitesses de propagation des ondes

acoustiques élevées, le nitrure d'aluminium est un excellent candidat pour les dispositifs à ondes acoustiques de surface et de volume. AlN est également utilisé pour la fabrication de diodes laser UV où il sert de couche tampon pour la croissance de films minces de nitrures de gallium. Parce qu'il possède un indice de réfraction élevé (entre 1,8 et 2,2 à 632,8 nm, selon sa nature cristalline) et qu'il se comporte comme un élément transparent dans le visible et dans le proche infrarouge, il est un bon candidat dans les applications de protection optique ou de fabrication de fenêtres infrarouges.

### III 2 c. Cas du système TiAlN

Ces dernières années, un intérêt considérable a été porté à la compréhension des propriétés mécaniques et structurales des nitrures de métaux de transition dans le but d'applications technologiques pour l'industrie et l'ingénierie. Des différentes études, il peut être dégagé que les nitrures de titane-aluminium ( $Ti_{1-x}Al_xN$ ) sont des matériaux attractifs par leur dureté très élevée (4000 HV), leur température de fusion de l'ordre de 3000 °C, leur neutralité chimique, leur excellente résistance à l'oxydation et leur bonne stabilité thermodynamique [(81,82)]. Le nitrure de titane-aluminium est très utilisé comme revêtement optique, comme barrière de diffusion en microélectronique et comme revêtement anti-usure dans le domaine de l'outillage [(83,84)]. Le diagramme de phases du système Ti-Al-N est donné en Figure I. 28.

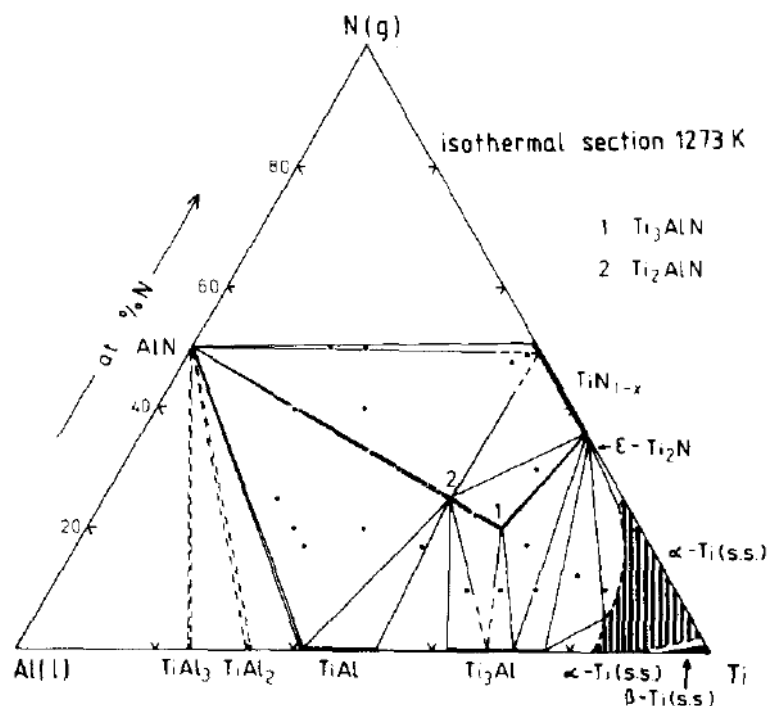


Figure I. 28 : Diagramme de phases Ti-Al-N [(85)]

### III 3. Projection plasma réactive pour la fabrication des dépôts nitrurés

Hormis les procédés thermochimiques de nitruration, les procédés utilisés jusqu'à maintenant pour l'élaboration de films TiN, AlN [(79)] et  $Ti_{1-x}Al_xN$  sont des procédés de dépôt physique et chimique en phase vapeur (PVD et CVD, respectivement) (*i.e.*, pulvérisation magnétron réactive et évaporation cathodique par arc, implantation ionique) [(86–91)]. En CVD, les dépôts sont réalisés à partir de précurseurs de type chlorure métallique ( $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ) ou à partir d'organométalliques associés à  $N_2$  ou  $NH_3$ ,  $H_2$  et Ar. L'utilisation de précurseurs organométalliques au lieu des chlorures métalliques permet de réduire les températures de réaction.

La projection plasma sous atmosphère réactive est évaluée depuis quelques années pour l'élaboration de revêtements à base de carbures, de nitrures et de siliciures à partir de gaz contenant du carbone (comme  $CH_4$ ), de l'azote comme  $NH_3$ ,  $N_2$  et du silicium comme  $SiH_4$ . Ces gaz sont chauffés, dissociés et ionisés pour former les espèces C, N et Si qui vont réagir avec les particules métalliques fondues et/ou vaporisées. Ces réactions conduisent à la formation de composés céramiques dispersés ( $TiC$ ,  $TiN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $MoSi_2$ ) dans la matrice métalliques projetée. Les dépôts sont formés sous atmosphère riche en azote et en espèces nitrurantes. La matière déposée au cours de la projection peut également réagir avec les espèces excitées et ionisées présentes dans le jet de plasma [(92,93)]. Plusieurs travaux se sont consacrés à l'étude de dépôts composites à base de nitrures de titane  $TiN$  [(94–98)].

Les mécanismes de nitruration peuvent intervenir :

- en vol, au cours de l'interaction entre les particules et le jet plasma : un phénomène de convection régit la nitruration des particules dans le cœur du plasma alors que dans son panache, il s'agit d'un phénomène de diffusion. Une couche nitrurée se forme à la surface des particules à l'état liquide du fait de réactions chimiques entre la surface de la gouttelette et l'azote et par diffusion de l'azote au cœur de la particule. La couche formée à la surface de la particule liquide et l'azote absorbé sont alors entraînés vers le cœur de la particule par convection. Le renouvellement permanent de la surface du métal liquide augmente la réactivité des particules. Ce phénomène de convection est le mécanisme dominant lorsque la particule traverse le cœur du plasma. Plus en aval, dans le panache du jet, la vitesse du plasma et sa température décroissent progressivement du fait de son expansion, engendrant une diminution graduelle du mouvement convectif de la matière au sein de la particule. La réaction chimique principale est alors pilotée par le phénomène classique de diffusion. Une couche nitrurée se forme à la surface et les nitrures entraînés au sein de la particule se solidifient.

- lors de la construction du dépôt : il s'agit d'un mécanisme de diffusion dépendant de la température du revêtement en cours de construction, une température élevée favorisant la nitruration. Les coefficients de diffusion diffèrent selon la nature du système nitruré (TiN, AlN ou TiAlN). Au cours de l'étalement de la lamelle, sa surface supérieure est exposée aux gaz chauds du plasma qui provoquent le phénomène de nitruration. Le temps de solidification de la lamelle (de l'ordre de quelques microsecondes) est supérieur à celui nécessaire à son étalement (de l'ordre de la microseconde). Dans ce cas, la réaction est essentiellement de type gaz-solide et survient avant l'arrivée d'une nouvelle lamelle. Après étalement des lamelles, le dépôt continue à se nitrurer jusqu'à un nouveau passage de la torche plasma devant le substrat. . Toutefois, le taux de nitruration d'une lamelle au cours de son étalement reste négligeable par rapport au taux de nitruration après impact sur le substrat ou sur une autre lamelle. En effet, chaque lamelle n'est soumise à l'environnement de projection que durant quelques microsecondes (10-20  $\mu$ s) avant d'être recouverte par une autre lamelle tandis que le temps entre deux passes de projection consécutives est nettement plus élevé, quelques secondes.



## Conclusion

La projection plasma sous des conditions de pression réduite est présentée comme une technologie alternative aux procédés de dépôt physique ou chimique en phase vapeur et aux procédés de projection plasma atmosphérique. Le potentiel de ce procédé émergent sous faibles et très faibles pressions est démontré par les études menées par différents instituts de recherche au travers, en particulier, des résultats obtenus sur des dépôts céramiques de type zircone. L'un de ses principaux atouts vis-à-vis de la projection plasma conventionnelle réside dans l'élimination des phénomènes d'oxydation des particules métalliques en vol.

Un jet plasma sous très basse pression présente des caractéristiques différentes par rapport à celles observées sous pression atmosphérique. Le jet présente une structure hétérogène composée d'une alternance de zones de compression et d'expansion. Chaque zone est caractérisée par des ruptures brusques des propriétés thermodynamiques du fait des fortes différences de pression régnant entre l'enceinte et le flux plasma. Le flux plasma atteint des vitesses supersoniques, des ondes de choc peuvent être observées aux abords des zones de compression, les fréquences de collisions au sein du jet plasma sont réduites en raison des phénomènes de raréfaction engendrés par les basses pressions de projection.

Basés sur l'utilisation du procédé de projection plasma sous très basses pressions, trois types de procédés peuvent être distingués :

- Le LPPS-TF travaille avec une torche de puissance élevée (type O3CP) pour obtenir des revêtements minces et denses, révélant des microstructures lamellaires caractéristiques de la projection plasma conventionnelle,
- La PS-PVD procède avec des torches de puissance élevée (> 100 kW). Elle permet de vaporiser les particules solides injectées dans le flux plasma et de générer des microstructures colonnaires comparables à celle obtenues par EB-PVD.
- La PS-CVD fonctionne avec des torches DC de puissance standard (45 kW) et est basée sur l'injection de précurseurs liquides et/ou gazeux. Ainsi, des dépôts type  $\text{SiO}_x$  ont pu être développés à partir d'un précurseur HMDSO sous forme liquide et d'oxygène gazeux.

Une des limites du procédé de projection plasma atmosphérique est la projection de poudres de matériaux à fusion non congruente tels que les nitrures d'aluminium, qui se décomposent avant d'atteindre leur point de fusion. Les deux moyens mis en œuvre jusqu'à présent pour pallier ce problème sont la projection de poudres cermets type WC-Co-Cr et l'utilisation d'un « shroud », chacun étant limité par la teneur



en phase dure au sein des revêtements. La projection plasma sous très basse pression en mode réactif est donc envisagée pour l'élaboration de dépôts nitrurés type AlN, TiN et TiAlN.

La thèse présentée dans ce manuscrit a pour objectif le développement des dépôts nitrurés de type  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Ce travail se compose d'une première étape générale de compréhension du comportement des poudres d'aluminium et de titane dans les jets plasma sous très basse pression. S'ensuit une deuxième étape de développement et d'optimisation des conditions d'élaboration de revêtements métalliques d'Al et de Ti. La troisième étape se focalise sur l'emploi d'azote comme gaz plasmagène afin de rendre l'environnement de projection réactif et amorcer les mécanismes de nitruration. Différents systèmes d'injection de l'azote au sein du jet plasma ont été pensés pour enrichir l'environnement en espèces nitrurantes et ainsi favoriser les mécanismes réactionnels de nitruration des particules de poudre.

## Références Bibliographiques

1. Proner A. Revêtements par projection thermique. Ed. Techniques Ingénieur; 1999.
2. Lécivain L. Céramiques. Généralités. Tech Ing Plast Compos. 1987;
3. Muehlberger E, Meyer P. LPPS - Thin Film Processes : Overview of Origin and Future Possibilities. ASM International; 2009. p. 737-740.
4. Dorier J-L, Gindrat M, Hollenstein C, Loch M, Refke A, Salito A, et al. Plasma jet properties in a new spraying process at low pressure for large area thin film deposition. Singapore; 2001.
5. Smith MF, Hall AC, Fleetwood JD, Meyer P. Very Low Pressure Plasma Spray—A Review of an Emerging Technology in the Thermal Spray Community. Coatings. 20 déc 2011;1(2):117-132.
6. Sokolov D. Contribution au développement de la projection plasma à très faible pression. Université de Technologie de Belfort Montbéliard; 2009.
7. Von Niessen K, Gindrat M. Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of the Vapor Phase. J Therm Spray Technol. juin 2011;20(4):736-743.
8. Gindrat M, Dorier J-L, Hollenstein C, Loch M, Refke A, Salito A, et al. Effect of specific operating conditions on the properties of LPPS plasma jets expanding at low pressure. Essen, Allemagne; 2002.
9. Refke A, Barbezat G, Dorier J-L, Gindrat M, Hollenstein C. Characterization of LPPS processes under various spray conditions for potential applications. Orlando, Floride, USA; 2003.
10. Jodoin B, Gindrat M, Dorier J-L, Hollenstein C, Loch M, Barbezat G. Modelling and diagnostics of a supersonic DC plasma jet expanding at low pressure. Essen, Allemagne; 2002.
11. Boulos MI, Fauchais P, Pfender E. Thermal Plasmas - Fundamentals and Applications Volume 1. Plenum Publishing Corporation. New York, USA; 1994.
12. Gindrat M, Dorier JL, Hollenstein C, Refke A, Barbezat G. Characterization of supersonic low pressure plasma jets with electrostatic probes. Plasma Sources Sci Technol. 2004;13(3):484.
13. Zhang N, Sun F, Zhu L, Planche MP, Liao H, Dong C, et al. Measurement of Specific Enthalpy Under Very Low Pressure Plasma Spray Condition. J Therm Spray Technol. juin 2012;21(3-4):489-495.
14. Blais A, Jodoin B, Dorier J-L, Gindrat M, Hollenstein C. Inclusion of Aerodynamic Non-Equilibrium Effects in Supersonic Plasma Jet Enthalpy Probe Measurements. J Therm Spray Technol. 1 sept 2005;14(3):342-353.
15. Hospach A, Mauer G, Vaßen R, Stöver D. Characteristics of Ceramic Coatings Made by Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF). J Therm Spray Technol. juin 2012;21(3-4):435-440.
16. Hospach A, Mauer G, Vaßen R, Stöver D. Columnar-Structured Thermal Barrier Coatings (TBCs) by

- Thin Film Low-Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF). *J Therm Spray Technol.* janv 2011;20(1-2):116-120.
17. Muehlberger E. Method of forming uniform thin coatings on large substrates. US005853815 A, 1998.
  18. Zhu L, Zhang N, Zhang B, Sun F, Bolot R, Planche M-P, et al. Very low pressure plasma sprayed alumina and yttria-stabilized zirconia thin dense coatings using a modified transferred arc plasma torch. *Appl Surf Sci.* déc 2011;258(4):1422-1428.
  19. Wang XH, Eguchi K, Iwamoto C, Yoshida T. Ultrafast thermal plasma physical vapor deposition of thick SiC films. *Sci Technol Adv Mater.* 1 janv 2003;4(2):159-165.
  20. Mauer G, Hospach A, Vaßen R. Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD. *Surf Coat Technol.* avr 2013;220:219-224.
  21. Goral M, Kotowski S, Nowotnik A, Pytel M, Drajewicz M, Sieniawski J. PS-PVD deposition of thermal barrier coatings. *Surf Coat Technol.* déc 2013;237:51-55.
  22. Harder B, Zhu D. Plasma Spray - Physical Vapor Deposition of Thermal and Environmental Protection Systems. Houston, Texas, USA; 2012.
  23. Harder B, Zhu D. Plasma Spray - Physical Vapor Deposition (PS-PVD) of ceramics for protective coatings. 2011;
  24. Refke A, Gindrat M, Von Niessen K, Damani R. LPPS thin film: a hybrid coating technology between thermal spray and PVD for functional thin coatings and large area applications. *Therm Spray 2007 Glob Coat Solut.* 2007;14-6.
  25. Von Niessen K, Gindrat M. Vapor Phase Deposition Using a Plasma Spray Process. *J Eng Gas Turbines Power.* 2011;133(6):061301.
  26. Salhi Z. Développement de techniques pour le diagnostic des procédés de projection thermique à très faible pression. Université de Technologie de Belfort Montbéliard; 2004.
  27. Zhang N. Diagnostics d'un jet de plasma d'arc soufflé sous très faible pression. Université de Technologie de Belfort Montbéliard; 2010.
  28. Zhu L. Etude de la projection thermique à la torche à plasma sous très faible pression. Université de Technologie de Belfort Montbéliard; 2011.
  29. Gindrat M, Höhle H-M, Niessen K, Guittienne P, Grange D, Hollenstein C. Plasma Spray-CVD: A New Thermal Spray Process to Produce Thin Films from Liquid or Gaseous Precursors. *J Therm Spray Technol.* juin 2011;20(4):882-887.
  30. Yoshida T. Toward a new era of plasma spray processing. *Pure Appl Chem.* 1 janv 2006;78(6).
  31. Kolman D, Heberlein J, Pfender E. A three-dimensional two-phase model for thermal plasma chemical vapor deposition with liquid feedstock injection. *Plasma Chem Plasma Process.* 1998;18(1).
  32. Bouyer E, Schiller G, Müller M, Henne RH. Thermal plasma chemical vapor deposition of Si-based

- ceramic coatings from liquid precursors. *Plasma Chem Plasma Process.* 2001;21(4):523-46.
33. Wilden J, Wank A, Bykava A. DC thermal plasma CVD synthesis of coatings from liquid single source SiBCN and SiCNTi precursors. *Surf Coat Technol.* oct 2005;200(1-4):612-615.
  34. Neuman A, Blum J, Tymiak N, Wong Z, Rao NP, Gerberich W, et al. Thermal plasma deposition of nanostructured films. *Plasma Sci IEEE Trans On.* 1999;27(1):46-7.
  35. Neuman A, Blum J, Tymiak N, Wong Z, Rao NP, Gerberich W, et al. Thermal plasma deposition of nanostructured films. *Plasma Sci IEEE Trans On.* 1999;27(1):46-7.
  36. Hafiz J, Wang X, Mukherjee R, Mook W, Perrey CR, Deneen J, et al. Hypersonic plasma particle deposition of Si-Ti-N nanostructured coatings. *Surf Coat Technol.* nov 2004;188-189:364-370.
  37. Dorier J-L, Guittienne P, Hollenstein C, Gindrat M, Refke A. Mechanisms of films and coatings formation from gaseous and liquid precursors with low pressure plasma spray equipment. *Surf Coat Technol.* mai 2009;203(15):2125-2130.
  38. Gindrat M. Plasma coating system and method for coating or treating the surface of a substrate.
  39. Hafiz J, Mukherjee R, Wang X, McMurry PH, Heberlein JVR, Girshick SL. Hypersonic Plasma Particle Deposition—A Hybrid between Plasma Spraying and Vapor Deposition. *J Therm Spray Technol.* 1 déc 2006;15(4):822-826.
  40. Girshick SL, Hafiz J. Thermal plasma synthesis of nanostructured silicon carbide films. *J Phys Appl Phys.* 2007;40(8):2354.
  41. Refke A, Barbezat G, Hawley D, Schmid RK. Low pressure plasma spraying (LPPS) as a tool for the deposition of functional SOFC components. 2004.
  42. Zotov N, Hospach A, Mauer G, Sebold D, Vaßen R. Deposition of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  Coatings with Different Phase Compositions and Microstructures by Low-Pressure Plasma Spraying-Thin Film (LPPS-TF) Processes. *J Therm Spray Technol.* juin 2012;21(3-4):441-447.
  43. Refke A, Hawley D, Doesburg J, R.K. Schmid. LPPS thin film technology for the application of TBC systems. 2005.
  44. Murakami T, Sasaki S. Microstructure and tribological properties of Fe-Mo alloy-coated steel specimens prepared by low-pressure plasma spraying. *Intermetallics.* déc 2011;19(12):1873-1877.
  45. Young EJ, Mateeva E, Moore JJ, Mishra B, Loch M. Low pressure plasma spray coatings. *Thin Solid Films.* 2000;377:788-92.
  46. Jackson DD, Sereda M, Gansert R. Microstructure of thermal sprayed silicon coatings using various particle sizes and spray conditions. Singapore; 2010. p. 426-430.
  47. Lévêque R. *Matériaux Pour Outils de Coupe.* Ed. Techniques Ingénieur; 2009.

48. Leroux C. Nitration et carbonituration - Matériaux mis en oeuvre et propriétés d'emploi. Tech Ing. 2012;
49. Bell T, Sohi MH, Betz JR, Bloyce A. Energy Beams in Second Generation Surface Engineering of Aluminium and Titanium Alloys. Key Eng Mater. 1990;46-47:69-86.
50. Baranowska J, Wysiecki M. Influence of surface pretreatment on case formation during gaseous nitriding. Surf Coat Technol. 2000;125(1-3):30-34.
51. Leroux C. Nitration et nitrocarburation - Procédés et pratiques industrielles. Tech Ing Trait Therm Superf Thermochim. 2012;
52. Möller W, Parascandola S, Telbizova T, Günzel R, Richter E. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium. Surf Coat Technol. 2001;136(1-3):73-79.
53. Telbizova T, Parascandola S, Prokert F, Barradas NP, Richter E, Möller W. Ion nitriding of Al: growth kinetics and characterisation of the nitride layer. Surf Coat Technol. 2001;142:1028-33.
54. Mändl S, Günzel R, Richter E, Möller W. Nitriding of austenitic steels using plasma immersion ion implantation. Surf Coat Technol. 1998;100-101:372-376.
55. Richter E, Günzel R, Parascandola S, Telbizova T, Kruse O, Möller W. Nitriding of stainless steel and aluminium alloys by plasma immersion ion implantation. Surf Coat Technol. 2000;128:21-7.
56. Mridha S, Baker TN. Crack-free hard surfaces produced by laser nitriding of commercial purity titanium. Mater Sci Eng A. 1994;188(1-2):229-239.
57. Hu C, Xin H, Watson LM, Baker TN. Analysis of the phases developed by laser nitriding Ti6Al4V alloys. Acta Mater. 1997;45(10):4311-22.
58. Ignatiev M, Kovalev E, Melekhin I, Smurov IY, Sturlese S. Investigation of the hardening of a titanium alloy by laser nitriding. Wear. 1993;166(2):233-6.
59. Schaaf P. Iron nitrides and laser nitriding of steel. Hyperfine Interact. 1998;111(1-4):113-9.
60. Schaaf P, Emmel A, Illgner C, Lieb KP, Schubert E, Bergmann HW. Laser nitriding of iron by excimer laser irradiation in air and N<sub>2</sub> gas. Mater Sci Eng A. 1995;197(2):L1-L4.
61. Schaaf P. Laser nitriding of metals. Prog Mater Sci. 2002;47(1):1-161.
62. Fu Y, Batchelor AW. Laser nitriding of pure titanium with Ni, Cr for improved wear performance. Wear. 1998;214(1):83-90.
63. Bäuerle D. Laser-chemical processing: recent developments. Appl Surf Sci. 1996;106:1-10.
64. Galiev AL, Krapivin LL, Mirkin L. I., Uglov AA. Synthesis of titanium nitride in a nitrogen atmosphere at high pressures and with laser irradiation. Sov Phys Dokl. 1980;25:208.
65. D'Anna E, De Giorgi ML, Leggieri G, Luches A, Martino M, Perrone A, et al. Oxidation interference in

- direct laser nitridation of titanium: relative merits of various ambient gases. *Thin Solid Films*. 1992;213(2):197-204.
66. Barnikel J, Schutte K, Bergmann HW. Nitriding of aluminium by UV-laser radiation. *HTM Häterei-Tech Mitteilungen*. 1997;52(2):91-93.
67. Barnikel J, Seefeld T, Schutte K, Bergmann HW. Enhancing the corrosion resistance of the aluminium by excimer laser radiation. *HTM Häterei-Tech Mitteilungen*. 52(2):94-96.
68. Meneau C, Andrezza P, Andrezza-Vignolle C, Goudeau P, Villain J-P, Boulmer-Leborgne C. Laser surface modification : structural and tribological studies of AlN coatings. *Surf Coat Technol*. 1998;100-101:12-16.
69. Laude LD, Kolev K, Brunel M, Deleter P. Surface properties of excimer-laser-irradiated sintered alumina. *Appl Surf Sci*. 1995;86(1):368-81.
70. Okamoto H. *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*. ASM International. 2000. 828 p.
71. Pierson HO. *Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications*. Noyes Publications. New Jersey, USA; 1996.
72. Vandierendonck K, Van Stappen M. Study of the performance of PVD and PCVD coated cermets for different cutting applications. *Surf Coat Technol*. 1997;97(1):218-23.
73. Kohlscheen J, Stock H-R, Mayr P. Substoichiometric titanium nitride coatings as machinable surfaces in ultraprecision cutting. *Surf Coat Technol*. 1999;120:740-5.
74. Zhang S, Zhu W. TiN coating of tool steels : a review. *J Mater Process Technol*. 1993;39:165-177.
75. Sproul WD. Physical vapor deposition tool coatings. *Surf Coat Technol*. 1996;81(1):1-7.
76. Shahien M, Yamada M, Yasui T, Fukumoto M. Cubic Aluminum Nitride Coating Through Atmospheric Reactive Plasma Nitriding. *J Therm Spray Technol*. mars 2010;19(3):635-641.
77. Bouchkour Z. Croissance et caractérisation de nanostructures de nitrure d'aluminium par PECVD. Université de Limoges; 2013.
78. Shahien M, Yamada M, Yasui T, Fukumoto M. In Situ Fabrication of AlN Coating by Reactive Plasma Spraying of Al/AlN Powder. *Coatings*. 3 oct 2011;1(2):88-107.
79. Selvaduray G, Sheet L. Aluminium nitride: review of synthesis methods. *Mater Sci Technol*. 1993;9(6):463-473.
80. Yim WM, Paff RJ. Thermal expansion of AlN, sapphire and silicon. *J Appl Phys*. 1974;45(3):1456.
81. Chen Y-I, Duh J-G. TiN coatings on mild steel substrates with electroless nickel as an interlayer. *Surf Coat Technol*. 1991;48(2):163-8.
82. Münz W-D. Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings. *J Vac Sci Technol A*.

1986;4(6):2717.

83. PalDey S, Deevi SC. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review. *Mater Sci Eng A*. 2003;342(1):58-79.
84. Kim KH, Lee SH. Ti 1- x Al x N coatings by plasma-assisted chemical vapour deposition using a TiCl<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar gas mixture. *J Mater Sci Lett*. 1995;14(21):1531-3.
85. Schuster JC, Bauer J. The ternary system titanium-aluminum-nitrogen. *J Solid State Chem*. 1984;53(2):260-5.
86. Posti E, Nieminen I. Coating thickness effects on the life of titanium nitride PVD coated tools. *Mater Manuf Process*. 1989;4(2).
87. Nolan D, Huang SW, Leskovsek V, Braun S. Sliding wear of titanium nitride thin films deposited on Ti-6Al-4V alloy by PVD and plasma nitriding processes. *Surf Coat Technol*. mai 2006;200(20-21):5698-5705.
88. Matthews A. Titanium nitride PVD coating technology. *Surf Eng*. 1985;1(2):93-104.
89. Shum P., Li K., Zhou Z., Shen Y. Structural and mechanical properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering. *Surf Coat Technol*. juill 2004;185(2-3):245-253.
90. Leutenecker R, Fröschle B, Cao-Minh U, Ramm P. Titanium nitride films for barrier applications produced by rapid thermal CVD and subsequent in-situ annealing. *Thin Solid Films*. 1995;270(1-2):621-626.
91. Kashani H, Heydarzadeh Sohi M, Kaypour H. Microstructural and physical properties of titanium nitride coatings produced by CVD process. *Mater Sci Eng A*. 2000;286(2):324-30.
92. G. Tibbetts G. Role of nitrogen atoms in « ion-nitriding ». *J Appl Phys*. 1974;45(11):5072.
93. Hudis M. Study of ion-nitriding. *J Appl Phys*. 1973;44(4):1489.
94. Ingo GM, Kaciulis S, Mezzi A, Valente T, Casadei F, Gusmano G. Characterization of composite titanium nitride coatings prepared by reactive plasma spraying. *Electrochimica Acta*. août 2005;50(23):4531-4537.
95. Valente T, Galliano FP. Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings. *Surf Coat Technol*. 2000;127(1):86-92.
96. Travitzky NA, Zhitomirsky VN. Hardness of titanium nitride coatings fabricated by vacuum arc deposition. *J Mater Sci Lett*. 1996;15(20):1818-20.
97. Feng W, Yan D, He J, Li X, Dong Y. Reactive plasma sprayed TiN coating and its tribological properties. *Wear*. févr 2005;258(5-6):806-811.
98. Bacci T, Bertamini L, Ferrari F, Galliano FP, Galvanetto E. Reactive plasma spraying of titanium in nitrogen containing plasma gas. *Mater Sci Eng A*. 2000;283(1):189-95.







## Dispositifs de projection & matériaux

*Dispositif de projection sous très faible pression*

*Caractérisation du jet de plasma par spectroscopie à émission optique*

*Estimation des propriétés thermodynamiques du jet de plasma par modélisation numérique*

*Matériaux utilisés*

*Elutriation*

*Mesure de la distribution en taille des particules par granulométrie laser*

## Préparation des substrats et des échantillons

*Préparation des substrats*

*Préparation des échantillons pour caractérisation*

*Préparation des échantillons aux observations microscopiques en coupe et*

*Préparation des échantillons aux observations de morphologie de surface et aux analyses DRX*

*Préparation des échantillons aux analyses de porosité par diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS)*

## Moyens de caractérisation

*Imagerie*

*Microscopie optique*

*Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB FEG)*

*Evaluation des phases par diffraction des rayons X (DRX)*

*Détermination de la résistance à la pénétration par microdureté Vickers*

*Evaluation du taux global de porosité par diffraction de rayons X aux très petits angles (USAXS)*

*Analyse chimique*

*Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)*

*Analyse dispersive en énergie (EDS)*



---

## **TABLE DES MATIERES – CHAPITRE II**

---

I) DISPOSITIF DE PROJECTION ET MATERIAUX UTILISES .....	69
I 1. Dispositif de projection sous très faible pression .....	69
I 1. Caractérisation du jet de plasma par spectroscopie à émission optique .....	69
I 2. Estimation des propriétés thermodynamiques du jet de plasma par modélisation numérique .....	70
I 3. Matériaux utilisés .....	71
I 4. Conditions plasmagènes.....	75
II) PREPARATION DES SUBSTRATS ET DES ECHANTILLONS.....	76
II 1. La préparation des substrats avant projection .....	76
II 2. La préparation des échantillons pour la caractérisation .....	77
III) TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....	79
III 1. Imagerie.....	79
III 2. Estimation des propriétés mécaniques .....	82
III 3. Evaluation du taux de porosité par diffusion de rayons X aux très petits angles (USAXS) .....	85
III 4. Diffraction des rayons X (DRX).....	87
III 5. Analyse chimique.....	88
CONCLUSION.....	91
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	93



## **LISTE DES FIGURES – CHAPITRE II**

Figure II. 1 : Enceinte de projection plasma sous très faible pression, IRTES-LERMPS .....	70
Figure II. 2 : Morphologie de la poudre d'aluminium atomisée sous jet gazeux .....	72
Figure II. 3 : Morphologie de la poudre de titane atomisée par plasma.....	72
Figure II. 4 : Diffractogrammes de la poudre d'aluminium et de la poudre de titane.....	73
Figure II. 5 : Photos de buses employées pour des mélanges plasmagènes azotés et Ar/H <sub>2</sub> .....	76
Figure II. 6 : Schéma des interactions électrons - atome .....	79
Figure II. 7 : Schéma des interactions électrons-matière .....	80
Figure II. 8 : Principe de mesure de la micro dureté.....	83
Figure II. 9 : Processus de charge-décharge lors d'un essai de nano-indentation [(18)].....	84
Figure II. 10 : Allure typique d'une courbe de charge-décharge [(17)] .....	85
Figure II. 11 : Schéma détaillé de l'anneau utilisé par Argonne National Laboratory [(25)] .....	86
Figure II. 12 : Loi de Bragg .....	87
Figure II. 13 : Exemple de spectre EDS obtenu sur un échantillon minéralogique [(16)].....	89

## **LISTE DES TABLEAUX – CHAPITRE II**

Tableau II. 1 : Granulométries de la poudre d'aluminium et de titane .....	75
Tableau II. 2 : Paramètres opératoires de sablage des substrats .....	77
Tableau II. 3 : Gamme de polissage employée pour le polissage des échantillons enrobés des revêtements Al et Ti.....	78

## **LISTE DES EQUATIONS – CHAPITRE II**

Equation II. 1.....	83
Equation II. 2.....	85
Equation II. 3.....	87



*Ce second chapitre présente les moyens utilisés dans l'étude présentée dans ce manuscrit. Dans un premier temps, le procédé de projection plasma sous très basse pression développé au laboratoire IRTES-LERMPS, ainsi que les matériaux concernés par l'étude seront abordés. Dans un second temps, seront détaillés les différents moyens de diagnostic employés pour l'étude du jet de plasma puis les techniques de préparation et de caractérisation des échantillons.*

## **I) Dispositif de projection et matériaux utilisés**

### **I 1. Dispositif de projection sous très faible pression**

Il y a une douzaine d'années, les premiers travaux au laboratoire IRTES-LERMPS portant sur la projection plasma sous vide (VPS) ont - débuté [(1)][(2)]. L'installation VPS, équipement standard de production commercialisé sous la marque PLASMA-TECNIK AG, a été adaptée au fur et à mesure du temps dans le but de travailler sous très basse pression (<500 Pa) [(1)]. Le volume de l'enceinte a été doublé et atteint aujourd'hui 12 m<sup>3</sup>.

L'enceinte, étanche au vide, est reliée à deux groupes de pompage (pompes Roots et pompe à palettes) par une conduite munie de filtres à particules. La pression limite atteinte est  $6 \cdot 10^{-3}$  Pa. La mise en marche et l'arrêt des groupes de pompage ainsi que la régulation de pression sont commandées par un pupitre de commande. L'étanchéité de l'enceinte est assurée par une bride spécialement conçue pour l'application. La partie ajoutée est posée sur des rails et permet l'ouverture et la fermeture de l'enceinte (Figure II. 1). Une double paroi en acier inoxydable permet le refroidissement de l'enceinte via un circuit d'eau interne. Un pyromètre externe infrarouge monochromatique IRCON de longueur d'onde  $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$  positionné à l'extérieur de l'enceinte permet le contrôle de la température des substrats en cours de projection. Plusieurs brides sont présentes sur les parois, il est ainsi possible d'installer des équipements de diagnostics comme un spectromètre à émission optique par exemple.

A l'intérieur de la chambre de projection, une torche à plasma F4-VB est montée sur un robot 6 axes programmable (ABB IRB 1400) qui permet la projection en dynamique. Une table rotative est également disponible, ce qui représente un axe supplémentaire.

### **I 2. Caractérisation du jet de plasma par spectroscopie à émission optique**

La spectrométrie à émission optique (OES) est une méthode de diagnostic qui est largement employée pour caractériser les espèces chimiques présentes au sein des jets plasma. Cette technique repose sur la détection de signaux lumineux émis par des corps excités (atomes ou ions) lors de leur désexcitation par des



mécanismes radiatifs. C'est une technique non intrusive de contrôle non destructif. Elle fournit des informations relatives à la composition chimique de corps solides, liquides ou gazeux en particulier sur des milieux non accessibles, comme c'est le cas pour les plasmas ou encore les flammes [(3)].

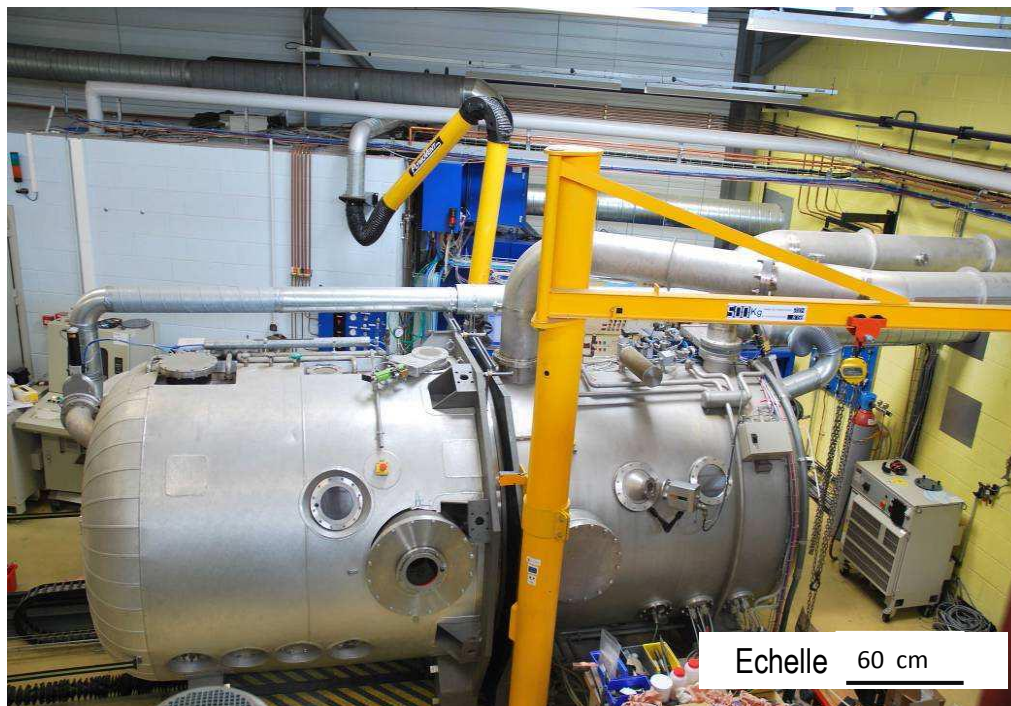


Figure II. 1 : Enceinte de projection plasma sous très faible pression, IRTES-LERMPS

Dans ce travail, la spectroscopie à émission optique a été utilisée comme aide à la mise en évidence du phénomène de vaporisation des particules solides de poudre injectées dans le jet de plasma [(4)]. Le spectromètre TRIAX190 (JOBIN-YVON, UK) équipé d'une caméra CCD (1024x128 pixels) a été employé. La résolution du spectromètre est de 0,3 nm, sa distance focale de 190 mm. Une gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm a été sélectionnée initialement, correspondant aux longueurs d'onde spécifiques des espèces excitées d'aluminium, à savoir 877,9 nm et 882,9 nm et des espèces excitées de titane, à savoir 468,2 nm, 521,0 nm et 838,3 nm. Le temps d'exposition pour ces deux poudres est de 0,1 s.

### **I 3. Estimation des propriétés thermodynamiques du jet de plasma par modélisation numérique**

La modélisation numérique (Computational Fluid Dynamic modeling) des jets de plasma a été réalisée avec le logiciel ANSYS FLUENT (version 13.0). Les conditions opératoires modélisées ainsi que les conditions limites seront détaillées dans le chapitre III. Il s'agit de mettre en évidence la structure hétérogène des jets de plasma sous très basse pression, de déterminer les propriétés thermodynamiques du flux plasma et permettre ainsi d'apporter un éclairage complémentaire aux mesures faites par spectroscopie à émission optique. Le

domaine axisymétrique modélisé a été restreint à la zone d'expansion du jet de plasma et des profils de vitesse et de température en sortie de torche ont été considérés. Le modèle repose sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL) et la source de chaleur est supposée volumique [(5)] [(6)]. De telles hypothèses ne correspondent pas à la physique de plasmas thermiques générés sous de telles pressions (le plasma ne se trouve pas à l'ETL) mais elles permettent néanmoins dans une approche globale de comprendre la structure des jets de plasma. Les propriétés thermodynamiques des gaz chauds plasmagènes ainsi que les coefficients de transport sont déterminés à partir du calcul des équilibres chimiques par minimisation de l'énergie de Gibbs [(7)] [(8)] [(9)] [(10)]. Pour les espèces individuelles, les propriétés des substances individuelles de Gurvich ont été utilisées [(10)].

#### **I 4. Matériaux utilisés**

Successivement, une poudre d'aluminium et une poudre de titane ont été utilisées au cours des travaux de thèse. La première est une poudre d'aluminium 1050 (Al et traces de silicium) utilisée est fabriquée au sein du laboratoire IRTES-LERMPS par procédé d'atomisation sous jet gazeux. La poudre initiale présentant une distribution granulométrique trop dispersée pour une projection sous très basse pression (0-45  $\mu\text{m}$ ), celle-ci a été élutrée à deux reprises, selon différentes conditions opératoires afin de réduire le diamètre moyen des particules ainsi que la dispersion de la distribution. Les particules de poudre présentent une morphologie sphérique irrégulière et sont pleines (Figure II. 2).

La poudre de titane pur est fabriquée et fournie par l'entreprise RAYMOR AP&C REVETEMENTS ET POUDRES AVANCEES INC. (Québec, CANADA) et présente une pureté supérieure à 99,99% selon le fournisseur. Tout comme la poudre d'aluminium, sa morphologie est sphérique et les particules sont pleines, Figure II. 3.

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur ces poudres afin de vérifier leur pureté. Les diffractogrammes obtenus sont donnés en Figure II. 4. Aucune phase oxyde n'est mise en évidence. Concernant la poudre d'aluminium, le silicium n'étant pas détecté, celui-ci peut être considéré présent sous forme de traces.

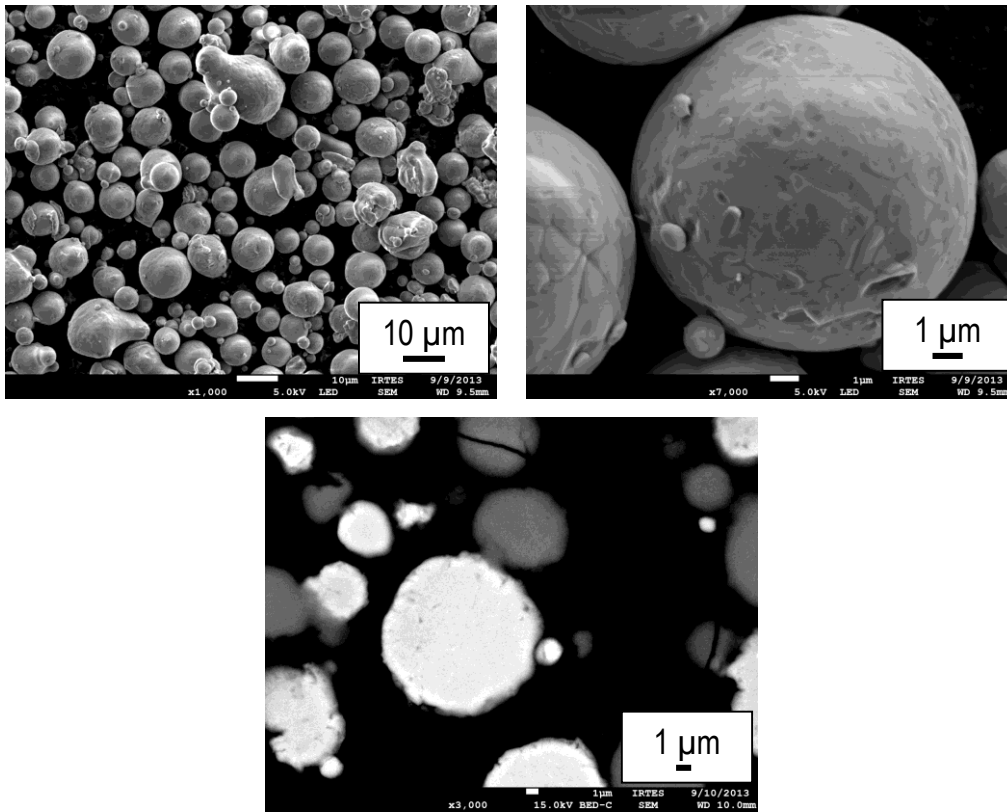


Figure II. 2 : Morphologie de la poudre d'aluminium atomisée sous jet gazeux

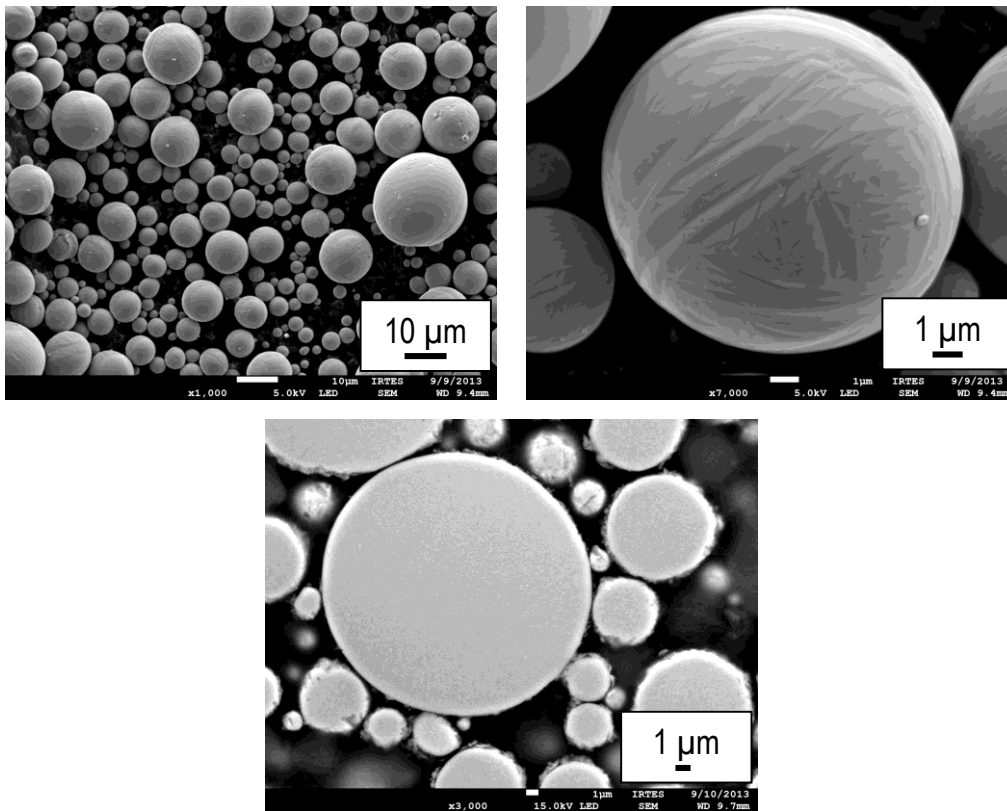


Figure II. 3 : Morphologie de la poudre de titane atomisée par plasma

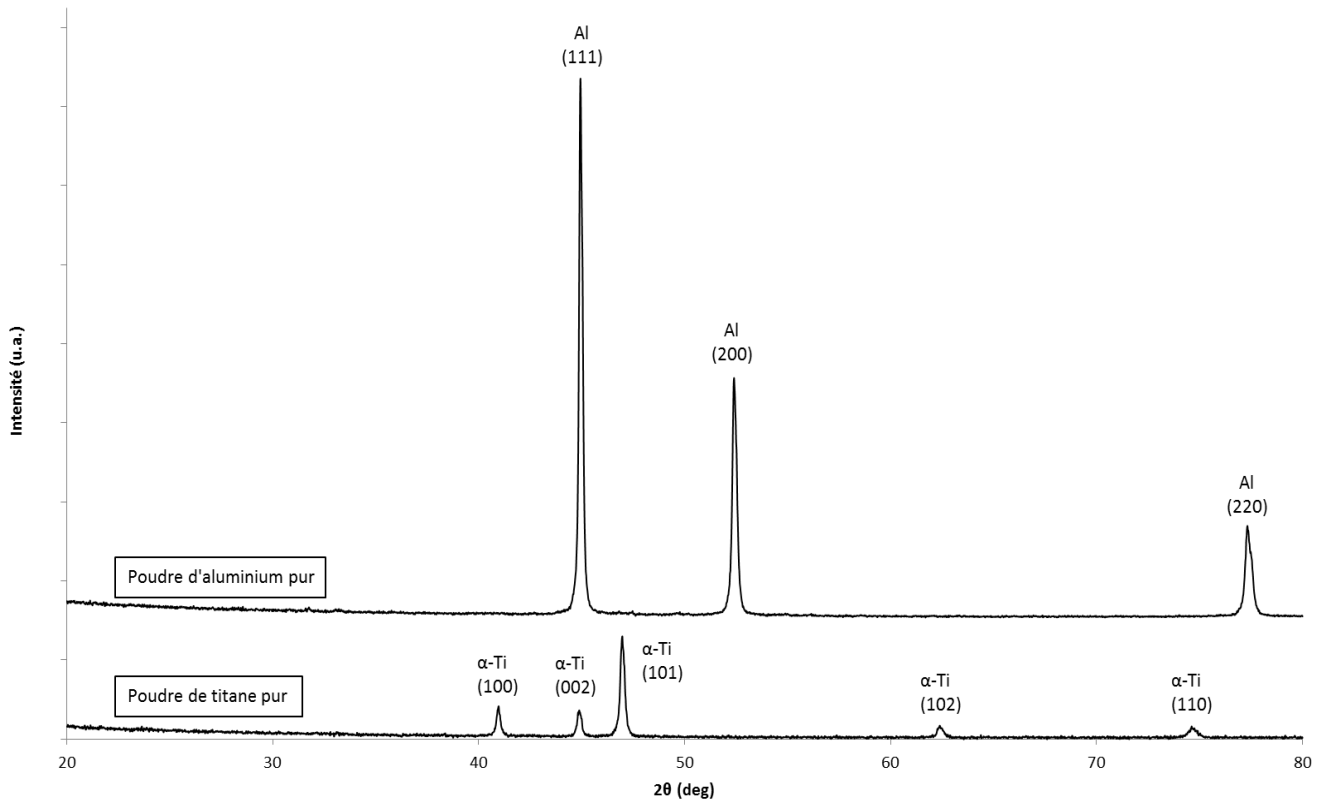


Figure II. 4 : Diffractogrammes de la poudre d'aluminium et de la poudre de titane

#### 1 4 a. L'élutriation

- **Principe de l'élutriation**

L'élutriation est une technique permettant de séparer les particules de poudre en fonction de leur taille. Le principe de fonctionnement repose sur la loi de Stokes.

La poudre est placée dans un entonnoir qui, mis en vibration, permet l'écoulement de la poudre à une vitesse déterminée par le contrôle de la fréquence de vibration. La poudre s'écoule alors dans un séparateur puis dans un vortex de gaz qui sert de conduite aux particules solides. Le débit de gaz détermine la vitesse du vortex et le diamètre de coupure. En fonction de leur masse, donc de leur diamètre, les particules solides les plus légères sont entraînées par le vortex alors que les plus lourdes tombent. Ainsi, deux classes de granulométries sont collectées. Les facteurs à prendre en considération lors de l'élutriation de poudre sont :

- la nature de la poudre : si celle-ci présente une réactivité élevée à l'air (inflammabilité, explosivité, oxydation...), ce qui est le cas de l'aluminium et du titane, il est préconisé de procéder sous atmosphère contrôlée en plaçant l'élutriateur sous cloche et en utilisant l'argon ou l'azote comme gaz de compression. Ainsi, les risques d'incendie ou d'explosion sont minimisés. Si aucun risque de ce genre n'est encouru, l'élutriation peut être réalisée sous air.

- la nature du gaz de compression : pour un même débit de gaz de compression, la vitesse du vortex diffère en fonction de la nature du gaz donc de sa masse volumique. Par conséquent, le diamètre de coupure et les classes granulométriques obtenues diffèrent.
- le débit de poudre arrivant dans le vortex : ce paramètre est régulé grâce à la fréquence de vibration de l'entonnoir et du séparateur. Un débit trop important peut engendrer une mauvaise séparation des particules « lourdes » et des particules « légères » et donc modifier les granulométries.

Dans certains cas, plusieurs élutriations peuvent être réalisées successivement afin de resserrer la distribution en taille des particules et/ou réduire les diamètres médians.

#### *1 4 b. Mesure de la distribution en taille des particules par granulométrie laser*

La granulométrie laser permet de mesurer la répartition statistique des tailles de particules d'un échantillon de poudre. Cette mesure est très rapide, fiable et automatisée ce qui représente des avantages considérables en comparaison du tamisage ou de la sédimentation [(12)].

Cette mesure est basée sur la diffraction de la lumière et sur la théorie de Fraunhofer : lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction à l'infini. L'intensité et l'angle de diffraction sont alors fonction de la taille des particules. Lorsque les particules sont disposées de manière aléatoire et bien dispersées, la figure de diffraction obtenue est formée par la somme des figures de diffraction de chaque particule.

La théorie de Fraunhofer suppose que la lumière incidente soit totalement interceptée par la particule. Cependant, lorsque la taille de la particule est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, l'onde lumineuse traverse la particule. Elle subit alors d'une part l'effet des variations d'indice de réfraction entre le fluide porteur et la particule et d'autre part l'effet d'absorption du milieu entourant la particule. La théorie de Mie prend en compte tous les phénomènes optiques de diffusion, absorption, réfraction et transmission. Cette théorie doit obligatoirement être considérée pour des diamètres de particule inférieurs au micromètre [(13)].

Afin de connaître la distribution en taille et le diamètre médian des particules de poudre, le granulomètre laser MASTERSIZER 2000 (MALVERN INSTRUMENTS Ltd., UK) pouvant mesurer des tailles de particules allant de 0,02  $\mu\text{m}$  à 2000  $\mu\text{m}$ , a été utilisé. Deux sources de lumière sont utilisées : une lumière bleue générée par une diode pour la diffusion aux grands angles et une lumière rouge générée par un laser He-Ne.

Les valeurs de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  peuvent ainsi être directement connues. Elles correspondent au diamètre pour lequel 10% en volume de la poudre présentent un diamètre inférieur à  $d_{10}$ , au diamètre médian  $d_{50}$  et au

diamètre en dessous duquel 90% en volume de la poudre présentent un diamètre inférieur à  $d_{90}$ , respectivement.

#### 14 c. Granulométries des poudres utilisées

Suite à l'étape d'élutriation, les deux poudres présentent une granulométrie relativement similaire, comme présenté dans le Tableau II. 1. Elles ont été choisies afin d'augmenter le taux de vaporisation des particules de poudre sachant que des granulométries plus fines nécessiteraient une injection en phase liquide.

Tableau II. 1 : Granulométries de la poudre d'aluminium et de titane

	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	Morphologie
Aluminium	7	15	23	Sphérique et pleine
Titane	5	13	25	Sphérique et pleine

#### 15. Conditions plasmagènes

La nature des gaz plasmagènes ainsi que leur débit conditionnent en grande partie la morphologie des dépôts obtenus, leur composition chimique et la nature des phases cristallines qui les composent. L'utilisation de mélanges argon/hydrogène est très courante, l'hydrogène apportant une forte conductivité thermique au jet de plasma. Concernant les mélanges argon/hydrogène/hélium, l'hélium contribue prioritairement à modifier la viscosité du jet de plasma. Ces mélanges seront utilisés dans ce travail, notamment pour la projection de la poudre métallique d'aluminium.

Afin de rendre le flux plasma réactif et amorcer des mécanismes de nitruration, l'azote sera utilisé comme gaz plasmagène. D'un point de vue technique, cela se traduit par l'utilisation d'électrodes dédiées. Ces dernières présentent des dimensions particulières, l'anode pour le plasma azote est alors plus courte et la cathode a un rayon de courbure plus important comparativement au jeu d'électrodes employé pour le mélange plasmagène standard, Figure II. 5. Il faut noter par ailleurs que les buses spéciales pour plasma azoté n'existent pas pour des conditions de projection plasma sous très basse pression, elles ne sont conçues que pour des conditions APS. Il n'y a donc pas d'orifice d'injection de poudre en sortie de buse. L'anode a donc été modifiée, un prolongement a été brasé en sortie de buse pour injecter la poudre en sortie de torche. Buse et cathode sont en cuivre, la partie interne est en tungstène.

D'un point de vue revêtement, l'enrichissement du plasma en gaz réactif azote permet la formation de phases nitrurées en cours de projection, et donc le renforcement des dépôts. De tels plasmas seront mis en œuvre pour l'élaboration de revêtements nitrurés du type Ti/TiN, Al/AlN et TiAl/TiAlN.

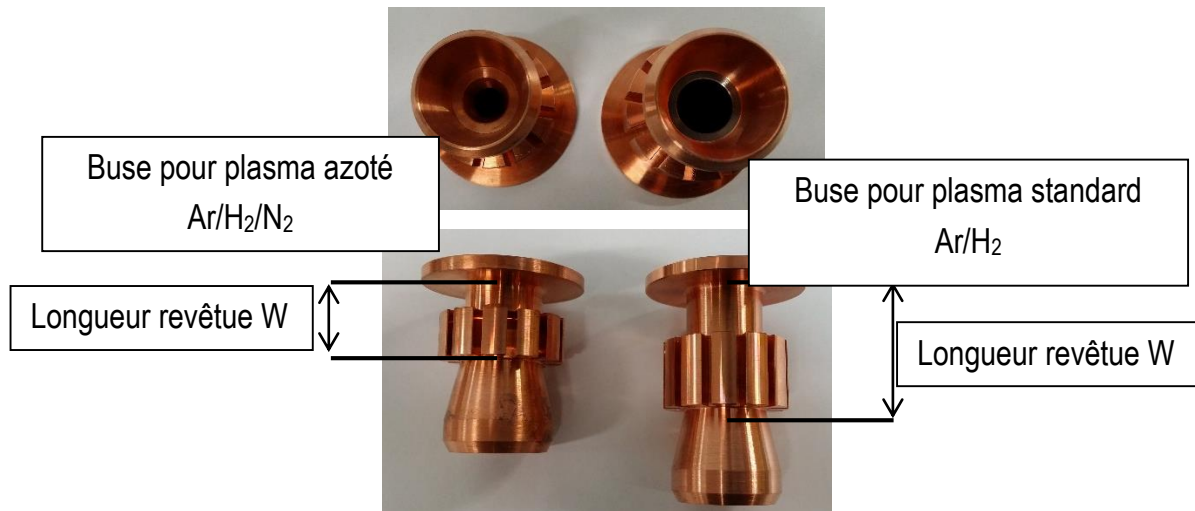


Figure II. 5 : Photos de buses employées pour des mélanges plasmagènes azotés et Ar/H<sub>2</sub>

## II) Préparation des substrats et des échantillons

### II 1. La préparation des substrats avant projection

Les substrats utilisés sont des plaques de cuivre de dimensions 35x90x2 mm<sup>3</sup>. Le cuivre a été retenu pour ces essais en raison de sa forte conductivité thermique (390 W/m.K) permettant une évacuation efficace des calories issues du plasma et donc son meilleur refroidissement.

La préparation de la surface est une étape importante puisqu'elle conditionne en grande partie l'adhérence des revêtements à la surface des substrats. Elle constitue donc un travail méthodique et précautionneux [(14)].

Afin que les dépôts élaborés aient une adhérence suffisante pour assurer la préparation des échantillons pour leurs caractérisations, la surface à revêtir est soigneusement nettoyée avant la projection. Dans cette étude, la préparation de surface comprend deux étapes :

- Dans un premier temps, la surface est nettoyée aux vapeurs éthanoïques et décapée aux ultrasons. Une fois cette première étape réalisée, l'échantillon doit être manipulé avec précaution afin d'éviter au maximum un re-contamination de sa surface.

- Dans un second temps, la surface est sablée pour augmenter l'adhérence du dépôt sur le substrat. Cette étape consiste en la création d'une rugosité de surface conduisant à un accrochage mécanique du dépôt sur le substrat. Une rugosité moyenne de surface du substrat du même ordre de grandeur que l'épaisseur moyenne des particules fondues projetées doit être assurée. A l'impact, les lamelles s'étalent en suivant le contour des aspérités et lors du refroidissement, se contractent autour. Les paramètres opératoires du sablage des substrats sont présentés dans le Tableau II. 2.

Tableau II. 2 : Paramètres opératoires de sablage des substrats

Nature de l'abrasif	Corindon
Diamètre des particules	200-300 $\mu\text{m}$ ( $d_{50} = 250 \mu\text{m}$ )
Diamètre de la buse de sablage	9 mm
Pression de sortie de l'abrasif	0.3 MPa
Distance buse/substrat	$\approx 200$ mm

## II 2. La préparation des échantillons pour la caractérisation

### II 2 a. Préparation aux observations microscopiques en coupe et aux mesures de dureté

Suite à la projection, les échantillons sont découpés à l'aide d'une macro tronçonneuse pour l'étape de dégrossissement. Puis, pour les coupes observées en microscopies optique et électronique, une micro tronçonneuse est employée pour réduire au maximum les contraintes de coupe pouvant engendrer des dommages préjudiciables sur les dépôts tels que des arrachements de matière, beurrage des surfaces ou encore fissuration et délamination des revêtements. Une vitesse de découpe inférieure à 0,100 mm/sec est préconisée dans le cas de dépôts céramiques comme il sera vu dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

Une fois les découpes réalisées, les échantillons sont enrobés à chaud ou à froid, en fonction de la nature du matériau étudié, puis polis. Un exemple de gamme de polissage pour matériaux métalliques purs est donné, Tableau II. 3. Cette étape doit être réalisée le plus rigoureusement possible pour permettre une bonne qualité d'observation microscopique. Cette opération vise à la fois à aplanir la surface et à la rendre polie miroir, signifiant exempte de toute rayure ou tout autre artéfact de préparation. Il est cependant important de noter qu'en fonction des matériaux projetés, la gamme de polissage doit être adaptée: l'aluminium et le titane ne sont pas polis avec les mêmes draps, les mêmes temps ou encore avec la même pression de travail que les matériaux céramiques tels que les carbures ou les oxydes. En effets, pour des pressions et/ou des temps de polissages trop importants, une dégradation des surfaces peut être engendrée [(15)].



Tableau II. 3 : Gamme de polissage employée pour le polissage des échantillons enrobés des revêtements Al et Ti

Papier SiC/Drap	Lubrifiant/Suspension	Temps
SiC P320	Eau (continu)	Jusqu'à planéité
SiC P600	Eau (continu)	1 min
SiC P800	Eau (continu)	1 min
SiC P1200	Eau (continu)	1 min
Texmet	Diamant 3 $\mu$ m	1min30s
Texmet	Diamant 1 $\mu$ m	1min30s
Chemomet	SiO <sub>2</sub> OP-U	1 min30s

*II 2 b. Préparation aux observations de morphologie de surface, aux analyses DRX*

Dans le cas de l'observation des morphologies de surface et de l'analyse chimique par diffraction des rayons X, ni enrobage ni polissage ne sont nécessaires. Les échantillons bruts de projection peuvent être directement observés. Cependant, dans le cas de dépôts isolants, il est indispensable de métalliser les surfaces à observer au microscope électronique à balayage. L'or ou le carbone peuvent être employés pour la métallisation.

*II 2 c. Préparation aux analyses de porosité par diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS)*

La mesure de diffusion des rayons X aux très faibles angles correspond à une mesure en transmission. Elle nécessite que les revêtements soient autoportés. Pour cela, les dépôts ont été projetés sur des pastilles de KBr afin de faciliter leur décollement. Un simple passage dans l'eau tiède permet une désolidarisation délicate des revêtements et des substrats, sans endommagement de la microstructure. Une surface d'analyse minimale de 5x5 mm<sup>2</sup> est nécessaire pour une épaisseur des dépôts n'excédant pas 100  $\mu$ m. Les dépôts désolidarisés de leur substrat sont ensuite passés à l'étuve durant quelques heures afin de désorber les traces d'eau résiduelles dans la microstructure. Enfin, ils sont placés entre deux morceaux de ruban adhésif. Une fenêtre avec ruban adhésif sans dépôt est utilisée comme référence (blank) pour les analyses.

### III) Techniques de caractérisation

#### III 1. Imagerie

##### III 1 a. Microscopie optique (MO)

La microscopie optique est généralement employée pendant et après le polissage pour contrôler la qualité de la surface à observer. Elle permet une observation rapide des échantillons et fournit des informations intéressantes quant à la microstructure du dépôt, même en travaillant à de faibles grossissements (de x50 à x1000). Cette étape permet d'envisager l'intérêt ou non d'une observation plus poussée au microscope électronique à balayage (MEB). Le microscope optique utilisé est le modèle EPIPHOT (NIKON FRANCE S.A) équipé d'une caméra SONY.

##### III 1 b. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation précise de la topographie des surfaces. Elle fait intervenir un faisceau d'électrons qui vient interagir avec la matière de l'échantillon [(16)]. Deux phénomènes d'interaction électron-matière sont possibles :

- Les électrons peuvent interagir inélastiquement avec la matière sans importante perte d'énergie mais avec changement de leur direction.
- Les électrons peuvent interagir de façon inélastique avec les électrons des atomes, ils perdent alors une partie de leur énergie et émettent un rayonnement X. Ces différents phénomènes sont représentés en Figure II. 6.

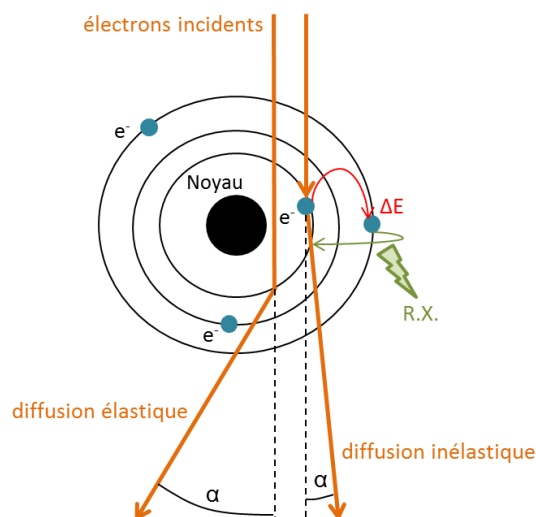


Figure II. 6 : Schéma des interactions électrons - atome

La microscopie électronique à balayage (MEB) met en jeu un faisceau d'électrons qui balaie la surface de l'échantillon. Ce balayage est synchronisé avec le signal reçu et permet ainsi d'obtenir une image de la surface analysée. Des émissions de nature différente sont amorcées suite à l'interaction du faisceau d'électrons avec la matière (Figure II. 7).

L'émission d'électrons secondaires provient du choc entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon. Ces électrons sont issus de la surface et sont donc sensibles aux variations de relief de cette dernière ; ils donnent une information sur la topographie de l'échantillon.

- Les électrons rétrodiffusés proviennent de l'interaction quasi élastique du faisceau d'électrons avec le noyau des atomes. Ces électrons sont sensibles à la masse atomique des éléments présents dans l'échantillon ce qui se traduit par des différences de contraste à l'observation.
- Enfin les rayons X émis par un choc inélastique permettent de réaliser l'analyse de la composition chimique de l'échantillon.

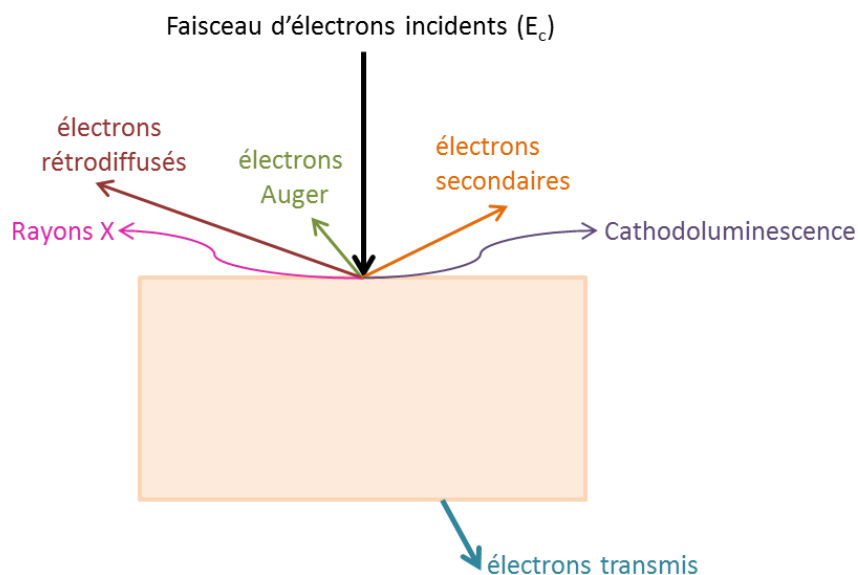


Figure II. 7 : Schéma des interactions électrons-matière

Cette technique est très largement employée car rapide et non destructive à condition que la surface polie de l'échantillon soit conductrice. Aussi, dans le cas d'une analyse sur isolant, une métallisation de la surface à l'aide d'une cible Au/Pd ou C doit être réalisée au préalable des observations afin de rendre conductrice ladite surface et ainsi éviter les effets de charge. Pour un appareil MEB classique, la source d'électrons primaires est soit un filament de tungstène soit une pointe  $LaB_6$ , tous deux thermo-émissifs. Ces cathodes de brillance modeste permettent une résolution de quelques centaines de nanomètres.

Pour un MEB à canon à émission de champ (MEB-FEG), la cathode métallique est en forme de pointe très fine à laquelle est appliquée une forte tension (plusieurs kV). Les électrons sont alors extraits de la cathode par effet tunnel. Cette cathode permet d'obtenir des brillances importantes et des résolutions plus hautes, de l'ordre de quelques nanomètres.

La caractérisation microstructurale des dépôts à fort grossissement ainsi que l'observation de la morphologie initiale des poudres 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. Une tension d'accélération des électrons de 5 ou 15 kV a été choisie. Les observations des échantillons peuvent se faire à différents grossissements en électrons secondaires ou rétrodiffusés. Un grossissement x100000 peut être utilisé pour la mise en évidence de particules très fines, à une échelle inférieure au nanomètre.

Pour les observations de surface, le mode électrons secondaires est utilisé et pour les observations en coupe polie, le mode électrons rétrodiffusés (BED) est préféré, en particulier lorsque plusieurs phases composant le dépôt sont à révéler.

La résolution latérale des images est de 100 nm. Un détecteur de rayons X émis par la surface sous l'impact du rayonnement électronique incident permet une analyse chimique élémentaire (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, 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... et réaliser des cartographies élémentaires. Néanmoins, il est à noter que l'oxygène et l'azote sont des éléments trop légers pour pouvoir être quantifiés par analyse EDS.

Dans le cas des dépôts isolants ou des poudres céramiques, il est nécessaire de rendre les échantillons conducteurs. Pour cela et comme dans le cas d'observations MEB, une étape de métallisation à l'or ou au carbone est réalisée au préalable des observations grâce au métalliseur SCD005/CEA035, BALTEC.

Cette caractérisation microscopique permet de mettre en lumière la microstructure des dépôts, en coupe polie attaquée ou non, la morphologie de surface des échantillons, les faciès de rupture, la présence d'artéfacts, de porosité, de particules non fondues ou semi fondues au sein des dépôts. Une estimation de l'épaisseur des dépôts est également possible grâce aux outils de mesure mis à disposition par le logiciel d'acquisition des images.

## III 2. Estimation des propriétés mécaniques

Dans cette étude, les propriétés mécaniques des revêtements élaborés par VLPPS ont été estimées via des mesures de micro dureté Vickers et de nano indentation. Ces méthodes d'indentation quasi statiques sont différenciées par la charge mise en jeu lors de l'indentation. Dans le cas de la micro dureté, les charges sont comprises entre 0,1 et 10 N alors que pour la nano indentation, elles sont inférieures au Newton [(17)] [(18)].

### III 2 a. Micro dureté Vickers

La dureté Vickers permet d'obtenir des informations intéressantes concernant les petits échantillons, les couches superficielles, les matières dures et fragiles susceptibles de se fissurer sauf sous très faible charge [(17)]. Plusieurs normes internationales (ISO), européennes (EN) et américaines (ASTM) relatives à la méthode d'essai peuvent être citées :

- EN ISO 6507-1 : *Matériaux métalliques – Essai de dureté Vickers – Partie 1 : méthode d'essai*
- E92 : *Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials*
- C1327 : *Standard Test Method for VICKERS Indentation Hardness of Advanced Ceramics*

L'indenteur Vickers est une pyramide normalisée en diamant, de base carrée et d'angle au sommet égal à 136 °. L'avantage d'un pénétrateur pyramidal repose sur le fait que la loi de similitude est respectée de manière automatique. De plus, dans le cas où la charge est modifiée, des empreintes géométriquement semblables entre elles sont obtenues, donc des valeurs identiques pour la dureté. La longueur des deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de l'empreinte de forme carrée laissée sur l'échantillon est mesurée à l'aide d'un système optique (Figure II. 8). La dureté Vickers HV peut être exprimée suivant l'Equation II. 1 [(17)].

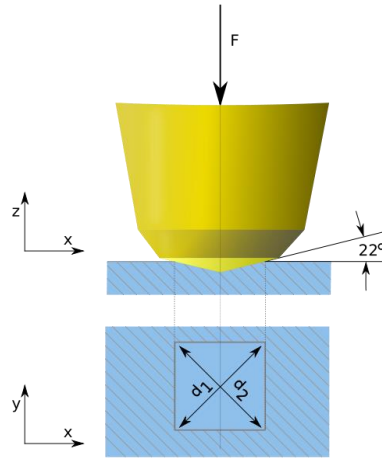


Figure II. 8 : Principe de mesure de la micro dureté

$$HV \cong 0,189 \times \frac{F}{d^2} \quad \text{Equation II. 1}$$

avec HV la dureté Vickers, F la force appliquée (N) et d la moyenne des diagonales de l'empreinte (mm).

Avant le test, il est important de vérifier certains éléments :

- Comme il est précisé plus haut, la surface d'étude doit être exempte d'impuretés et d'artéfacts de polissage. Un polissage de finition peut être nécessaire pour s'affranchir de toute aspérité.
- La distance entre le centre de l'empreinte et le bord de l'échantillon ou les côtés d'une autre empreinte ne doit pas être inférieure à 2,5 fois la diagonale.
- L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale de l'empreinte.
- L'échantillon doit être posé sur un support stable pour éviter son déplacement lors de la mesure et ainsi la déformation de l'empreinte lors de la pénétration de l'indenteur.
- L'état du diamant doit être fréquemment contrôlé.

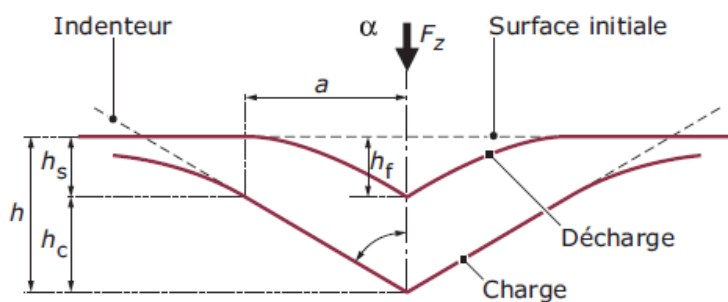
Les duretés des dépôts d'aluminium, de titane, de titane/aluminium et des dépôts nitrurés réalisés par VLPPS ont été mesurées par micro dureté Vickers sur les coupes polies des échantillons pour éliminer les aspérités présentes en surface. La force appliquée est de 25 g (0,25 N) durant 30 s. Une série d'une vingtaine de mesures en moyenne a été réalisée pour chaque échantillon à partir de laquelle le maximum et le minimum ont été éliminés pour le calcul de la moyenne et des écarts-type.

### III 2 b. Nano-indentation

La nano-indentation est adaptée à la mesure des propriétés mécaniques locales (dureté et module d'élasticité) de couches minces. Cette technique consiste à enfoncer une pointe de géométrie connue perpendiculairement à la surface à tester et à suivre en continu la profondeur de pénétration  $h$  en fonction de la charge appliquée. Ces deux paramètres sont enregistrés lors de la phase de charge et de la phase de décharge schématisées sur la Figure II. 9. Le résultat est une courbe force-profondeur de pénétration représentant le cycle charge-décharge, Figure II. 10.

En étudiant la phase de décharge de la courbe, il est possible de déterminer la dureté du matériau étudié ainsi que son module d'Young via des modèles dont le plus couramment utilisé est celui développé par Oliver et Pharr [(19)]. Il est important de noter que, quelle que soit la charge appliquée à l'échantillon, les courbes de charge doivent se superposer. La phase de décharge est, quant à elle, dépendante de la charge.

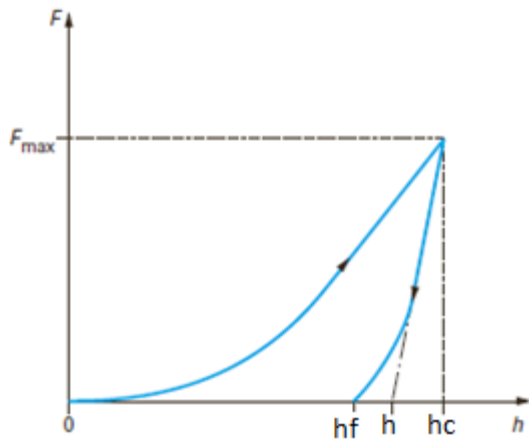
Les mesures nécessitent néanmoins certaines précautions. Les appareils de mesures doivent être installés dans des salles dont la température et l'hygrométrie sont strictement contrôlées afin de s'affranchir de la dérive thermique de l'équipement. De plus, considérant les faibles charges appliquées aux échantillons, il est important d'isoler l'appareil de toute pollution sonore et vibratoire en l'installant sur un système qui amortit les basses fréquences. Les échantillons testés doivent présenter une planéité parfaite ainsi qu'une rugosité extrêmement faible au regard des profondeurs de pénétration. Dans le cas de matériaux présentant des propriétés visco-élastiques non négligeables, une indentation dynamique sera plus adaptée.



Avec :

- $h$  : déplacement normal, profondeur de pénétration (m)
- $h_s$  : déplacement de surface au périmètre du contact (m)
- $h_c$  : profondeur de contact (m)
- $h_f$  : profondeur de l'empreinte après déchargement (m)
- $a$  : arête d'un indenteur pyramidal à 4 faces (m)

Figure II. 9 : Processus de charge-décharge lors d'un essai de nano-indentation [(18)]



Avec :

- h : déplacement normal, profondeur de pénétration (m)
- $h_c$  : profondeur de contact (m)
- $h_f$  : profondeur de l'empreinte après déchargement (m)

Figure II. 10 : Allure typique d'une courbe de charge-décharge [(17)]

### III 3. Evaluation du taux de porosité par diffusion de rayons X aux très petits angles (USAXS)

Exploitée pour quantifier la teneur en porosité au sein de structures nanométriques [(20)][(21)][(22)] grâce à ses très hautes résolutions énergétique et angulaire de l'ordre de  $10^{-4}$  [(23)], la diffusion des rayons X aux très faibles angles est utilisée ici pour quantifier la porosité des dépôts réalisés par VLPPS.

La diffusion aux très faibles angles (Ultra Small Angle X-ray Scattering, USAXS) est une technique d'analyse non-destructive dans laquelle la diffusion élastique du rayonnement X est enregistrée aux très petits angles. Cette diffusion a pour origine les contrastes chimiques dans le matériau. Ainsi, dans le cas de la porosité, il s'agit d'un contraste entre la phase solide et le gaz contenu dans les porosités. Le contraste des rayons X est proportionnel à la densité des électrons dans le matériau, elle-même directement liée à la densité du matériau [(24)].

L'intensité des rayons X diffractés est évaluée à partir du vecteur de diffusion  $q$ , lui-même relié à l'angle de diffraction  $2\theta$  et à la longueur d'onde de la radiation incidente notée  $\lambda$  (m) par l'Equation II. 2 :

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

Equation II. 2

Cette technique permet d'obtenir des informations relatives à la taille, la forme, le volume et la surface totale des éléments diffusant ainsi que leur distribution spatiale. Elle permet donc d'analyser le taux de porosité des dépôts [(22)]. La diffusion des rayons X aux très faibles angles se concentre exclusivement sur l'interface entre la matrice solide et le pore contenant le gaz. La courbe de l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction du vecteur de diffusion  $q$  est ensuite déterminée par la géométrie de l'interface pore/matrice et l'intensité diffusée est alors reliée à la distribution en taille des particules diffusantes.



En comparaison avec les autres méthodes d'analyse, la diffusion des rayons X aux très faibles angles permet d'obtenir des informations sur la structure sur une grande échelle de taille (de 10 Å à 10 µm).

Les mesures USAXS ont été réalisées au sein du laboratoire Advanced Photon Source (Secteur 32), à Argonne National Laboratory (Argonne, Illinois, USA) sur un faisceau synchrotron. Une telle source a pour but d'accélérer des électrons jusqu'à des énergies proches de la dizaine de GeV et de les stocker dans un anneau en conservant leur vitesse élevée grâce à la présence d'aimants de courbure. En plus, des éléments d'insertion, appelés onduleurs sont situés sur le faisceau d'électrons entre les aimants de courbure et permettent aux électrons de subir de fortes accélérations successives, qui d'après la théorie de l'électromagnétisme, se traduisent alors par un rayonnement synchrotron. Ce rayonnement polychromatique de photons est émis tangentiellement à la trajectoire des électrons. Les « lignes de lumière » sont donc situées au niveau de chaque élément d'insertion (Figure II. 11). Le rayonnement issu de l'onduleur délivre approximativement  $10^{13}$  photons.s<sup>-1</sup> sur une surface irradiée d'environ 0,4x2,5 mm<sup>2</sup>.

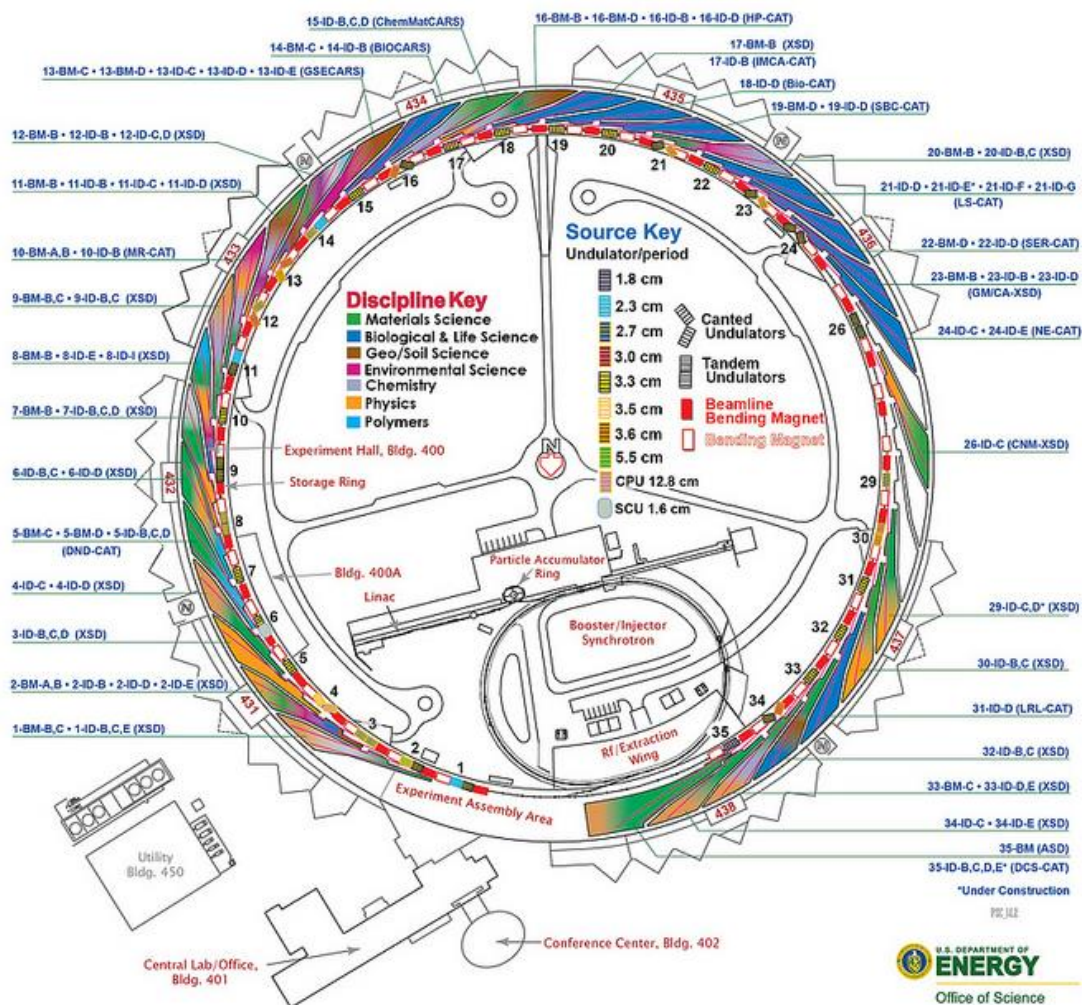


Figure II. 11 : Schéma détaillé de l'anneau utilisé par Argonne National Laboratory [(25)]

### III 4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est couramment utilisée pour analyser les phases cristallines présentes au sein d'un échantillon. Elle donne accès aux informations relatives à la nature, à l'état de cristallinité et à la cristallographie des phases. Cette technique peut être utilisée sur des poudres, des revêtements d'épaisseur variable ainsi que sur des matériaux massifs.

Un cristal est composé d'un empilement tri-périodique de mailles cristallines et la répétition de ces mailles forme le réseau cristallin. Le solide ainsi décrit comporte des plans réticulaires nommés selon les indices de Miller (hkl).

Un matériau polycristallin comporte des particules diffractantes orientées de manière aléatoire. Ainsi pour chaque orientation du porte-échantillon, une réflexion répondant à la loi de Bragg sera observée pour chaque famille de plans (hkl) [(26)] comme illustré sur la Figure II. 12.

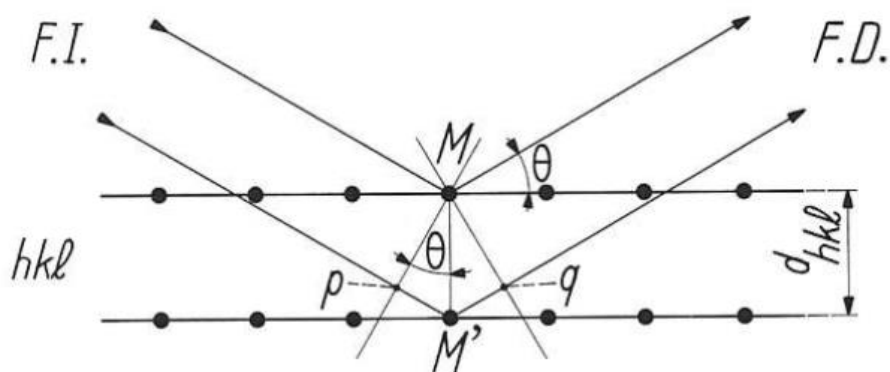


Figure II. 12 : Loi de Bragg

Soit une famille de plans (hkl) irradiés par un faisceau de rayons X sous un angle incident  $\theta$ , la réflexion va changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions  $\theta$  suivant la loi de Bragg (Equation II. 3):

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Equation II. 3

$d_{hkl}$  représentant la distance inter-réticulaire à la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement X (Å).

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre BRUKER AXS-D8 Focus (Allemagne) équipé d'une anti cathode en cobalt ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ). Ce diffractomètre est basé sur une géométrie Bragg Brentano ( $\theta, 2\theta$ )

pour lequel la distance échantillon/détecteur est constante, quel que soit l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants. Les paramètres d'analyse sont les suivants :

- Plage d'analyse : 20 – 80 °
- Longueur d'onde utile :  $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$
- Pas de balayage angulaire = 0,02 °
- Durée d'intégration à chaque pas : 0,2 s.

Les diffractogrammes ainsi obtenus sont ensuite indexés grâce au logiciel DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA (BRUKER AXS, Allemagne) et aux fiches JCPDS relatives à l'aluminium, au titane et aux composés nitrurés étudiés dans le cadre de ce travail. Une correction est apportée afin de supprimer le fond continu de l'appareil et les artefacts provenant de la raie  $K_{\alpha 2}$  de la source des rayons X (cobalt).

Malgré le fait que cette technique fournisse un grand nombre d'informations quant à la composition cristalline des revêtements étudiés, la quantification des phases reste quant à elle sujet de discussion. Dans certains cas, l'affinement de Rietveld peut être appliqué, mais lorsque les pics de diffraction des différentes phases sont difficilement discriminables, les valeurs calculées sont alors critiquables car entachées d'une erreur importante.

### **III 5. Analyse chimique**

Afin de quantifier la composition chimique des échantillons, il est possible d'avoir recours à des techniques de quantification telles que l'analyse chimique par analyse dispersive en énergie (EDS) ou la spectroscopie à décharge lumineuse (SDL). Ces deux méthodes viennent en complément de la diffraction des rayons X et sont décrites ci-après.

#### *III 5 a. Analyse chimique élémentaire par analyse dispersive en énergie (EDS)*

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS ou EDXS pour « Energy Dispersive X-ray Spectrometry ») utilise les rayons X générés au sein d'un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification de ses éléments chimiques [(27)]. La résolution en énergie de cette méthode étant relativement faible (de l'ordre de 1% à 100 keV), il n'est pas possible de mettre en évidence les effets des liaisons atomiques. Seule la détermination de la composition chimique élémentaire des échantillons étudiés est possible. Les seuils de concentration minimums sont de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ , la résolution spatiale est de l'ordre du nanomètre et l'incertitude des résultats est de l'ordre de 10%.

Un exemple de spectre obtenu est donné en Figure II. 13. Ce dernier est constitué d'un fond continu de faible intensité auquel est superposée une famille de pics (appelés « raies »). Les raies visualisées sur les spectres X sont caractéristiques des transitions électroniques entre les couches K, LI, LII,... Le temps d'acquisition pour ce genre de spectre est relativement court, quelques secondes suffisent.

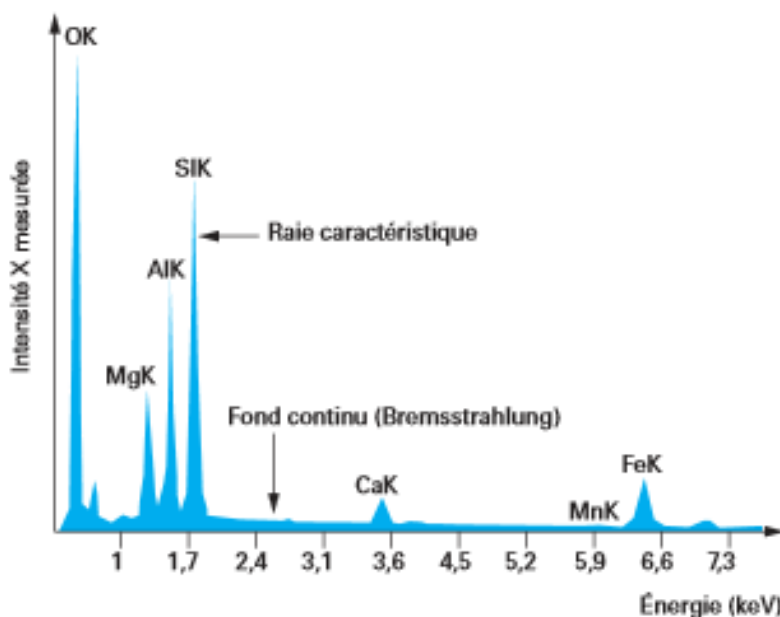


Figure II. 13 : Exemple de spectre EDS obtenu sur un échantillon minéralogique [(16)]

Des cartographies élémentaires sont également réalisables par balayage d'une zone sélectionnée par la sonde électronique. Les signaux enregistrés par ce biais sont alors représentés en cartes de distribution des coups collectés pour chaque position de la sonde. L'intensité est alors reportée en niveaux de gris ou niveaux de couleur différente pour chaque élément. Le temps d'acquisition est plus long que pour un spectre EDS et peut être de plusieurs minutes à quelques heures en fonction du nombre de pixels recherché.

Cette technique d'analyse a été utilisée dans cette étude afin de mettre en évidence des zones de diffusion aux interfaces dépôt/substrat et pour visualiser la cartographie donnant la répartition des éléments chimiques au sein des dépôts.

### III 5 b. Quantification de la composition chimique par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

La spectrométrie à décharge lumineuse repose sur la pulvérisation cathodique de l'échantillon à analyser [(28)]. C'est une technique d'analyse destructive, directe, employée pour l'analyse de concentrations élémentaires et la réalisation de profils de concentrations en profondeur d'échantillons solides. L'équipement

comprend une lampe à décharge connectée à une alimentation électrique, un spectromètre optique et un système d'acquisition et de stockage des données.

L'échantillon à analyser (qui doit être plan) est plaqué contre une électrode en cuivre (anode). La décharge appliquée entre les deux électrodes provoque une érosion de la surface de l'échantillon (cathode). Les atomes éjectés sont alors excités par un plasma d'argon, et leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons d'énergie caractéristique.

Les espèces pulvérisées dans la lampe à décharge peuvent être identifiées par leur spectre d'émission lumineuse, c'est le principe de l'analyse par spectroscopie optique de décharge lumineuse (SDL ou GDOES pour « Glow Discharge Optical Emission Spectrometry »). Ces espèces peuvent aussi être identifiées via leur spectre de masse, on parle alors de spectroscopie massique de décharge lumineuse (GDMS pour « Glow Discharge Mass Spectrometry »).

Il existe deux types d'analyses SDL :

- L'analyse de surface pour laquelle un suivi temporel des intensités lumineuses relatives à chaque élément est effectué,
- L'analyse élémentaire qui donne la quantification de la composition élémentaire de l'échantillon.

Dans cette étude, l'analyse élémentaire par SDL a été réalisée sur les échantillons nitrurés afin d'estimer le pourcentage atomique d'azote au sein des revêtements. Pour cela, un spectromètre GD-Profilier 2 (HORIBA JOBIN-YVON) a été utilisé. Après étalonnage de l'appareil et optimisation des conditions d'analyse, la pression de travail a été maintenue à 730 Pa et la puissance à 35 W.

## Conclusion

Dans l'étude présentée dans ce manuscrit, le procédé de projection plasma sous très basse pression (VLPPS) est utilisé dans le but d'élaborer des dépôts d'aluminium, de titane, de titane/aluminium et des dépôts nitrurés. Deux poudres métalliques pures ont été employées pour la projection. La première est une poudre d'aluminium de granulométrie initiale inférieure à 45  $\mu\text{m}$ , qui sera élutriée à plusieurs reprises afin de resserrer la distribution granulométrique et diminuer le diamètre médian des particules. La seconde est une poudre de titane pur, présentant une granulométrie resserrée, réduite (5-25  $\mu\text{m}$ ) et un diamètre moyen plus petit (13  $\mu\text{m}$ ).

Les revêtements élaborés sous pression réduite seront ensuite caractérisés par différents moyens nécessitant des préparations particulières. Les échantillons sont dans un premier temps découpés puis dans un second temps enrobés à chaud ou froid et enfin polis. La microscopie optique a été utilisée pour contrôler la qualité du polissage des échantillons et également confirmer la nécessité d'observations à forts grossissements par microscopie électronique à balayage à canon à émissions de champ (MEB-FEG). Cette dernière technique permet la mise en évidence de particules micrométriques à nanométriques présentes au sein des dépôts. La diffraction des rayons X et la spectroscopie à décharge lumineuse sont les deux techniques employées pour la détermination des phases cristallines composant les dépôts et la quantification de la composition chimique, respectivement. L'analyse chimique élémentaire par EDS est mise en œuvre pour l'observation de diffusion sur certains échantillons élaborés dans des conditions opératoires particulières. Les propriétés mécaniques des dépôts ont été estimées via des mesures de microdureté Vickers sur les échantillons en coupe polie. Une charge de 25 g et un temps de charge 30 s sont les paramètres de mesure retenus pour lesquels une série d'une vingtaine de mesures a été réalisée sur chaque échantillon. La nano-indentation a été utilisée dans le cas des dépôts nitrurés pour estimer la dureté des différentes phases résultantes dans les dépôts.

Le second chapitre de ce manuscrit va maintenant présenter les conditions opératoires d'élaboration des revêtements par VLPPS et la caractérisation de ces revêtements.



## Références Bibliographiques

1. Salhi Z, Klein D, Gougeon P, Coddet C. Development of coating by thermal plasma spraying under very low-pressure condition &lt;1mbar. Vacuum. janv 2005;77(2):145-150.
2. Sokolov D. Contribution au développement de la projection plasma à très faible pression. Université de Technologie de Belfort Montbéliard; 2009.
3. Gindrat M, Höhle H-M, Niessen K, Guittienne P, Grange D, Hollenstein C. Plasma Spray-CVD: A New Thermal Spray Process to Produce Thin Films from Liquid or Gaseous Precursors. J Therm Spray Technol. juin 2011;20(4):882-887.
4. Vautherin B, Planche M-P, Bolot R, Quet A, Bianchi L, Montavon G. Vapors and Droplets Mixture Deposition of Metallic Coatings by Very Low Pressure Plasma Spraying. J Therm Spray Technol. avr 2014;23(4):596-608.
5. Gindrat M. Characterization of supersonic low pressure plasma jets. [Suisse]: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne; 2004.
6. Bolot R. Modeling of Thermal Plasma Flows: Application to the Processing of Powdery Materials. [France]: Université de Franche-Comté; 1999.
7. Smith WR, Missen RW. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. Chichester, UK: Wiley; 1982.
8. Hirschfelder JO, Curtiss CF. Molecular Theory of Gases and Liquids. 4th. ed. Chichester, UK: Wiley; 1967.
9. Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE. The Properties of Gases and Liquids. 4th. ed. New York: McGraw-Hill; 1987.
10. Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. Transport Phenomena. New York, NY, USA: Wiley; 1970.
11. Gurvich LV, Veyts IV, Alcock CB. Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4th. ed. New York: Hemisphere Publishing Corporation; 1989.
12. Kleitz A, Boulaud D. Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols. Ed. Techniques Ingénieur; 1995.
13. Chatelet J. Systèmes optroniques semi-actifs. Techniques de l'ingénieur. Eletronique; 1996.
14. Deruelle J. Préparation des surfaces. Ed. Techniques Ingénieur; 1998.
15. Tournier R. Polissage mécanique. Ed. Techniques de l'ingénieur. 1982.
16. Paqueton H, Ruste J. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. Ed. Techniques Ingénieur; 2004.



17. François D. Essais mécaniques des métaux - Essais de dureté. Tech Ing Tech Anal Obs Appliquées À Tribol. 2005;(M4160).
18. Aubert P, Maciejak O. Mesure de dureté par nano-indentation. Ed. Techniques Ingénieur; 2007.
19. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J Mater Res. 1992;7(6):1564 - 1583.
20. Guiner A, Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. Ed. John Wiley and sons. New York; 1955.
21. Bacciochini A, Montavon G, Ilavsky J, Denoirjean A, Fauchais P. Porous Architecture of SPS Thick YSZ Coatings Structured at the Nanometer Scale (~50 nm). J Therm Spray Technol. janv 2010;19(1-2):198-206.
22. Bacciochini A, Ilavsky J, Montavon G, Denoirjean A, Ben-ettouil Fadhel, Valette S, et al. Quantification of void network architectures of suspension plasma-sprayed (SPS) yttria-stabilized zirconia (YSZ) coatings using Ultra-small-angle X-ray scattering (USAXS). Mater Sci Eng A. nov 2010;528(1):91 - 102.
23. Ilavsky J, Jemian PR, Allen AJ, Zhang F, Levine LE, Long GG. Ultra-small-angle X-ray scattering at the Advanced Photon Source. J Appl Crystallogr. 2009;42(3):469 - 79.
24. McCarthy JF, Ilavsky J, Jastrow JD, Mayer LM, Perfect E, Zhuang J. Protection of organic carbon in soil microaggregates via restructuring of aggregate porosity and filling of pores with accumulating organic matter. Geochim Cosmochim Acta. oct 2008;72(19):4725 - 4744.
25. [http://www.aps.anl.gov/Beamlines/Beamlines\\_Map/index.html](http://www.aps.anl.gov/Beamlines/Beamlines_Map/index.html) [Internet]. [cité 8 avr 2014]. Disponible sur: <zotero://attachment/7/>
26. Parnière P. Métallographie par diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons. Ed. Techniques de l'ingénieur. 1983.
27. Karlik M, Jouffrey B. Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Analyse chimique locale. Tech Ing Essais Métallographiques Métaux Alliages. 2008;(M4136).
28. Laude J-P, Chapon P. Spectrométrie de Décharge Luminescente (GDOS et GDMS). Ed. Techniques Ingénieur; 2006.





**Estimation des propriétés thermodynamiques du jet de plasma**

**Elaboration des dépôts d'aluminium**

**Elaboration des dépôts de titane**

*Etude du comportement de la poudre d'aluminium dans le jet de plasma par spectrométrie à émission optique*

*Etude du comportement de la poudre de titane dans le jet de plasma par spectrométrie à émission optique*

*Fabrication des dépôts*

*Fabrication des dépôts*

*Caractérisation des dépôts*

*Caractérisation des dépôts*

*Conclusion sur l'élaboration des dépôts d'aluminium par projection VLPPS*

*Conclusion sur l'élaboration des dépôts de titane par projection VLPPS*

**Elaboration des dépôts de titane/aluminium**

*Développement des dépôts*

*Caractérisation des dépôts*

*Conclusion sur l'élaboration des dépôts composites TiAl par projection VLPPS et comparaison à ceux projetés par cold spray*



---

# **TABLE DES MATIERES – CHAPITRE III**

---

I)	ESTIMATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU JET DE PLASMA.....	105
II)	ELABORATION DES DEPOTS D'ALUMINIUM.....	111
II 1.	Etude du comportement de la poudre d'aluminium dans la source chaude par spectrométrie à émission optique.....	111
II 2.	Développement des dépôts – Paramètres opératoires .....	119
II 3.	Caractérisation des dépôts .....	121
II 4.	Conclusion sur l'élaboration des dépôts d'aluminium par projection VLPPS.....	135
III)	ELABORATION DE DEPOTS DE TITANE .....	137
III 1.	Etude du comportement de la poudre de titane dans la source chaude par spectrométrie à émission optique.....	137
III 2.	Développement des dépôts – Paramètres opératoires .....	141
III 3.	Caractérisation des dépôts .....	141
III 4.	Conclusion sur l'élaboration des dépôts de titane par projection VLPPS .....	147
IV)	ELABORATION DE DEPOTS DE TITANE/ALUMINIUM .....	149
IV 1.	Développement des dépôts – Paramètres opératoires .....	149
IV 2.	Caractérisation des dépôts .....	151
IV 3.	Conclusions sur l'élaboration des dépôts composites TiAl par projection VLPPS et comparaison avec les dépôts TiAl élaborés par projection à froid.....	165
	CONCLUSION.....	167
	REFERENCES .....	169



# LISTE DES FIGURES – CHAPITRE III

Figure III. 1 : Champs modélisés pour un plasma argon à 150 Pa, considérant $C_p$ constante .....	107
Figure III. 2 : Champs modélisés pour un plasma argon à 150 Pa, considérant $C_p$ fonction de la température .....	108
Figure III. 3 : Champs modélisés pour un plasma argon à 1000 Pa, considérant $C_p$ fonction de la température .....	109
Figure III. 4 : Champs modélisés pour un plasma argon-hydrogène à 150 Pa, considérant $C_p$ constante .....	110
Figure III. 6 : Spectres OES 300-900 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> , entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche.....	113
Figure III. 7 : Spectres OES 300-900 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> /He entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche.....	113
Figure III. 8 : Spectres OES 300-900 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche, comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre ...	114
Figure III. 9 : Spectre OES 500-600 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre ....	115
Figure III. 10 : Spectre OES 800-900 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre ....	116
Figure III. 11 : Evolution des intensités des émissions optiques des espèces d'aluminium le long de l'axe du jet de plasma pour le plasma Ar/H <sub>2</sub> .....	117
Figure III. 12 : Spectre OES 500-600 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> /He, avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre ...	118
Figure III. 13 : Spectre OES 500-600 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> /He avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre ....	118
Figure III. 14 : Evolution de la température de surface du substrat non refroidi en cours de projection .....	120
Figure III. 15 : Evolution de la température de surface du substrat refroidi en cours de projection .....	120
Figure III. 16 : Observations MEB-FEG des morphologies de surface et des coupes polies des dépôts d'aluminium élaborés à 800 mm de la sortie de torche, (a) sans refroidissement ( $T = 1000K$ ) et (b) avec refroidissement ( $T = 400 K$ ) .....	122
Figure III. 17 : (a) Coupe polie d'un dépôt d'aluminium élaboré par VLPPS sans refroidissement, (b) zone de diffusion à l'interface substrat/dépôt et cartographies EDS de l'aluminium (c) et du cuivre (d) dans la zone de diffusion .....	123
Figure III. 18 : Coupe polie attaquée chimiquement d'un dépôt d'aluminium projeté sur substrat non refroidi	124



Figure III. 19 : Morphologies de surface des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS pour une granulométrie de poudre de a) 25-65 $\mu\text{m}$ , b) 18-63 $\mu\text{m}$ , c) 9-28 $\mu\text{m}$ et d) 7-23 $\mu\text{m}$ .....	125
Figure III. 20 : Morphologies de surface des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS pour une granulométrie de poudre de a) 25-65 $\mu\text{m}$ et b) 7-23 $\mu\text{m}$ et à une distance de sortie de torche de 800 mm .....	126
Figure III. 21 : Observations MEB-FEG des coupes polies des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS à partir d'une poudre de granulométrie (a) 25-65 $\mu\text{m}$ et (b) 7-23 $\mu\text{m}$ .....	127
Figure III. 22 : Observations MEB-FEG des coupes polies et des morphologies de surface des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS sur substrats refroidis à (a) 650 mm, (b) 800 mm et (c) 900 mm de la sortie de torche.....	129
Figure III. 23 : Cinématique de balayage de la torche et empreintes du flux de particules à 650 mm et 800 mm de la sortie de torche .....	131
Figure III. 24 : Diffractogramme type des revêtements d'aluminium élaborés par VLPPS .....	132
Figure III. 25 : Micro dureté Vickers des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS à 800 mm de la sortie de torche, en fonction de la température de surface du substrat, 730 °C et 130 °C .....	133
Figure III. 26 : Micro dureté Vickers des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS sur substrats refroidis ( $T^{\circ}\text{surf} = 130\text{ °C}$ ) à 800 mm, en fonction de la distribution granulométrique des particules de poudre .....	134
Figure III. 27 : Micro dureté Vickers des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS sur substrats refroidis, en fonction de la distance de projection, 650 mm, 800 mm et 900 mm .....	135
Figure III. 28 : Spectre OES 300-900 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> avec injection de poudre entre 700 et 900 mm de la sortie de torche et comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre ..	139
Figure III. 29 : Spectre OES 400-600 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> avec injection de poudre entre 700 et 900 mm de la sortie de torche et comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre ..	139
Figure III. 30 : Spectre OES 800-900 nm acquis sur un plasma Ar/H <sub>2</sub> avec injection de poudre entre 700 et 900 mm de la sortie de torche et comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre ..	140
Figure III. 31 : Evolution des émissions optiques des espèces de titane le long de l'axe du jet de plasma pour le mélange binaire Ar-H <sub>2</sub> .....	140
Figure III. 32 : Observations au MEB-FEG des coupes polies (grandissement x1000) et des morphologies de surface (grandissement x500) des dépôts de titane en fonction de la pression d'enceinte, pour un débit de poudre de 1,7 g.min <sup>-1</sup> .....	142
Figure III. 33 : Observations au MEB-FEG (x25000) des coupes polies et des morphologies de surface des dépôts de titane en fonction de la pression d'enceinte pour un débit de poudre de 1,7 g.min <sup>-1</sup> .....	144
Figure III. 34 : Observations au MEB-FEG de la coupe polie et de la morphologie de surface de dépôts de titane élaborés à 150 Pa pour un débit de poudre de a) 1,0 g.min <sup>-1</sup> et b) 1,7 g.min <sup>-1</sup> .....	144
Figure III. 35 : Diffractogramme typique des revêtements de titane pur élaborés par VLPPS.....	145

Figure III. 36 : Microdureté Vickers des dépôts de titane élaborés par VLPPS sur substrats refroidis ( $T^{\circ}\text{surf} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en fonction de la pression d'enceinte et du débit de poudre .....	147
Figure III. 37 : Injection a) double et b) unique du mélange de poudres titane et aluminium.....	151
Figure III. 38 : Observations au MEB-FEG de la coupe polie des dépôts TiAl pour un rapport atomique Al/Ti de a) 3,0, b) 2,0, c) 1,0 et d) 0,5 .....	152
Figure III. 39 : Observations au MEB-FEG (x500) des morphologies de surface des dépôts TiAl en fonction du rapport atomique Al/Ti.....	154
Figure III. 40 : Observations au MEB-FEG (x20000) des morphologies de surface des dépôts TiAl pour un rapport atomique Al/Ti de a) 3,0, b) 2,0, c) 1,0 et d) 0,5.....	155
Figure III. 41 : Analyse EDS réalisée sur un dépôt TiAl élaboré à partir d'un rapport atomique Al/Ti de 1,0, montrant l'interdiffusion de Ti et Al .....	156
Figure III. 42 : Analyse EDS réalisée sur un dépôt TiAl élaboré à partir d'un rapport atomique Al/Ti de 0,5 montrant la présence d'une phase intermédiaire (encadré jaune) .....	156
Figure III. 43 : Diffractogrammes des dépôts TiAl élaborés par VLPPS à partir des quatre rapports atomiques Al/Ti (3,0 ; 2,0 ; 1,0 ; 0,5) .....	157
Figure III. 44 : Evolution de la composition chimique par analyse SDL en fonction de l'épaisseur du dépôt élaboré par VLPPS avec un rapport atomique Al/Ti de a) 3,0, b) 2,0, c) 1,0 et d) 0,5.....	162
Figure III. 45 : Micro dureté Vickers des dépôts de titane/aluminium élaborés par VLPPS, en fonction du ratio Al/Ti .....	164
Figure III. 46 : Evolution de la microdureté Vickers des dépôts TiAl élaborés à partir d'une injection simple des poudres, en fonction de leur teneur en titane .....	164

## **LISTE DES TABLEAUX – CHAPITRE III**

Tableau III. 1 : Conditions opératoires modélisées .....	106
Tableau III. 2 : Conditions opératoires .....	112
Tableau III. 3 : Conditions plasmagènes employées pour le développement des dépôts d'aluminium .....	119
Tableau III. 4 : Distributions granulométriques de la poudre d'aluminium .....	121
Tableau III. 5 : Rugosité de surface et ratio pic/vallée des revêtements d'aluminium élaborés sur substrats non refroidis et refroidis par VLPPS à 800 mm de la sortie de torche .....	123
Tableau III. 6 : Rugosité de surface et hauteur pic/vallée des revêtements d'aluminium élaborés sur substrats refroidis par VLPPS pour les quatre granulométries de poudre (distance de projection = 800 mm).....	127

<i>Tableau III. 7 : Rugosité de surface et hauteur pic/vallée des revêtements d'aluminium élaborés sur substrats refroidis par VLPPS à 650 mm, 800 mm et 950 mm de la sortie de torche</i> .....	130
<i>Tableau III. 8 : Paramètres opératoires préconisés pour l'élaboration par VLPPS de dépôts d'aluminium denses et homogènes</i> .....	137
<i>Tableau III. 9 : Conditions opératoires</i> .....	138
<i>Tableau III. 10 : Paramètres de projection de la poudre de titane</i> .....	141
<i>Tableau III. 11 : Paramètres opératoires préconisés pour l'élaboration par VLPPS de dépôts de titane homogènes, de dureté élevée</i> .....	149
<i>Tableau III. 12 : Conditions opératoires - développement des dépôts de titane/aluminium</i> .....	150
<i>Tableau III. 13 : Phases cristallines présentes dans les dépôts TiAl, angles de diffraction et plans atomiques correspondant</i> .....	158
<i>Tableau III. 14 : Quantification de la phase Ti<sub>3</sub>Al par affinement de Rietveld</i> .....	159
<i>Tableau III. 15 : Estimation par EDS de la composition chimique de la poudre avant projection et des dépôts après projection, avec injection simple</i> .....	160
<i>Tableau III. 16 : Estimation de la composition chimique de la poudre avant projection et des dépôts après projection par EDS, avec double injection en vis-à-vis</i> .....	160
<i>Tableau III. 17 : Paramètres opératoires préconisés pour l'élaboration par VLPPS de dépôts Ti/Al homogènes et de dureté élevée</i> .....	166

Ce troisième chapitre aborde le premier axe des travaux développés dans le cadre de cette thèse à savoir l'estimation des propriétés thermodynamiques du jet de plasma par modélisation numérique et l'élaboration des dépôts métalliques. Les caractérisations des dépôts d'aluminium, de titane et de titane/aluminium sont présentées selon trois aspects :

- Les microstructures observées par microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG)
- La structure cristalline des dépôts mise en évidence par diffraction des rayons X (DRX)
- L'estimation de la composition chimique par analyse dispersive en énergie (EDS) et spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)
- L'estimation des propriétés mécaniques via les mesures de micro dureté Vickers

Une comparaison des dépôts TiAl élaborés par VLPPS et cold spray est établie et fait état de conclusion à ce chapitre.

## **I) Estimation des propriétés thermodynamiques du jet de plasma**

Comme il a été montré dans divers travaux de recherche, les jets plasma sous très faible pression présentent des particularités en termes de structures [(1)][(2)][(3)]. Celles-ci peuvent être considérées comme étant les conséquences des gradients des propriétés thermodynamiques du flux gazeux induits par la très basse pression dans l'enceinte de travail.

Afin de mieux comprendre ces phénomènes et donc d'appréhender au mieux le procédé, une simulation de deux jets de plasma a été réalisée grâce au logiciel ANSYS FLUENT, en supposant un gaz ou mélange de gaz parfaits. Plusieurs hypothèses ont été émises afin de rendre le modèle exploitable. Le domaine modélisé axisymétrique, a été restreint à la zone d'expansion du flux et des profils prédéterminés de vitesse et température en sortie de torche ont été considérés. Le modèle stationnaire, 2 dimensions, considère l'équilibre thermodynamique local (ETL) et une source de chaleur volumique. De telles hypothèses ne correspondent pas à la physique des plasmas sous très basse pression, étant donné que pour de telles conditions de pression, le plasma est considéré hors ETL. Il peut cependant aider à la compréhension de la structure des flux plasmas. Les propriétés thermodynamiques du gaz ou du mélange de gaz ainsi que les coefficients de transport sont déterminés à partir du calcul des équilibres chimiques par minimisation de l'énergie de Gibbs. Pour chaque espèce chimique, les propriétés thermodynamiques des substances individuelles de Gurvich ont été employées.

Les paramètres opératoires modélisés sont détaillés en Tableau III. 1. Deux mélanges de gaz plasmagènes sont étudiés, un plasma argon et un mélange binaire Ar/H<sub>2</sub>. Les champs de pression, température et vitesse ont été modélisés. Ils sont présentés respectivement en Figure III. 1, Figure III. 2 et Figure III. 3 pour le plasma argon, Figure III. 4 pour le mélange Ar/H<sub>2</sub>.

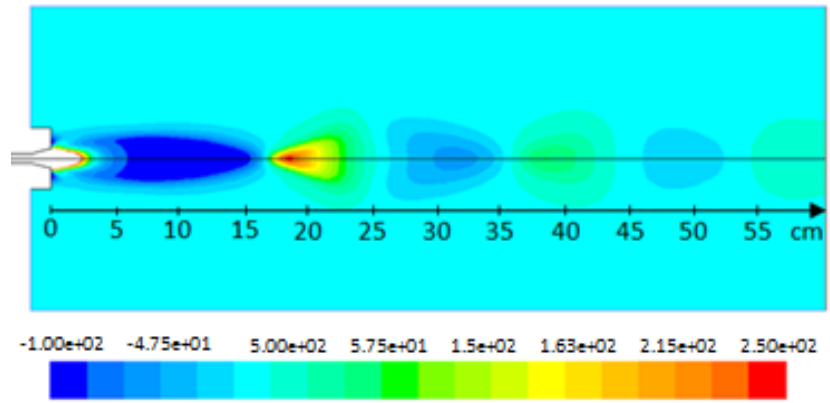
Tableau III. 1 : Conditions opératoires modélisées

Paramètres modélisés	Condition 1	Condition 2
Diamètre interne de l'anode en sortie de torche (mm)	6	
Pression d'enceinte (Pa)	150 et 1000	
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	30	45
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	/	10
Hélium (L.min <sup>-1</sup> )	/	/
Courant d'arc électrique (A)	500	650
Tension (V)	33	80
Enthalpie massique (MJ/kg)	9	15

Concernant le jet de plasma Ar (condition 1), la chaleur spécifique  $C_p$  de l'écoulement gazeux a, dans un premier temps, été fixée à 520 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> puis a été considérée comme fonction de la température. La même méthodologie a été suivie pour le mélange Ar-H<sub>2</sub> (condition 2) pour lequel  $C_p$  a tout d'abord considérée comme une constante égale à 7015 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> puis comme une variable.

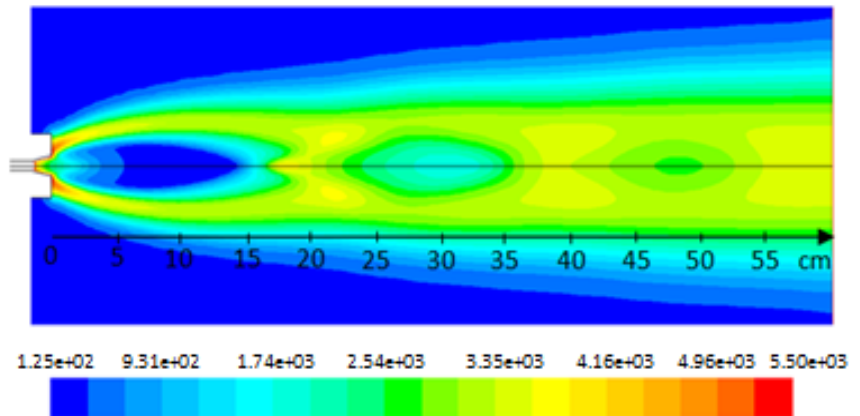
a)

**Champs modélisés de  
pression (Pa),**



b)

**Champs modélisés de  
température (K),**



c)

**Champs modélisés de  
vitesse ( $m.s^{-1}$ )**

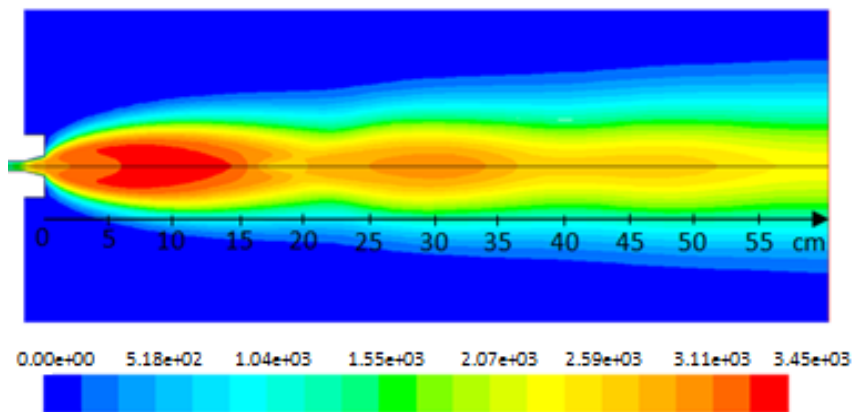


Figure III. 1 : Champs modélisés pour un plasma argon à 150 Pa, considérant  $C_p$  constante

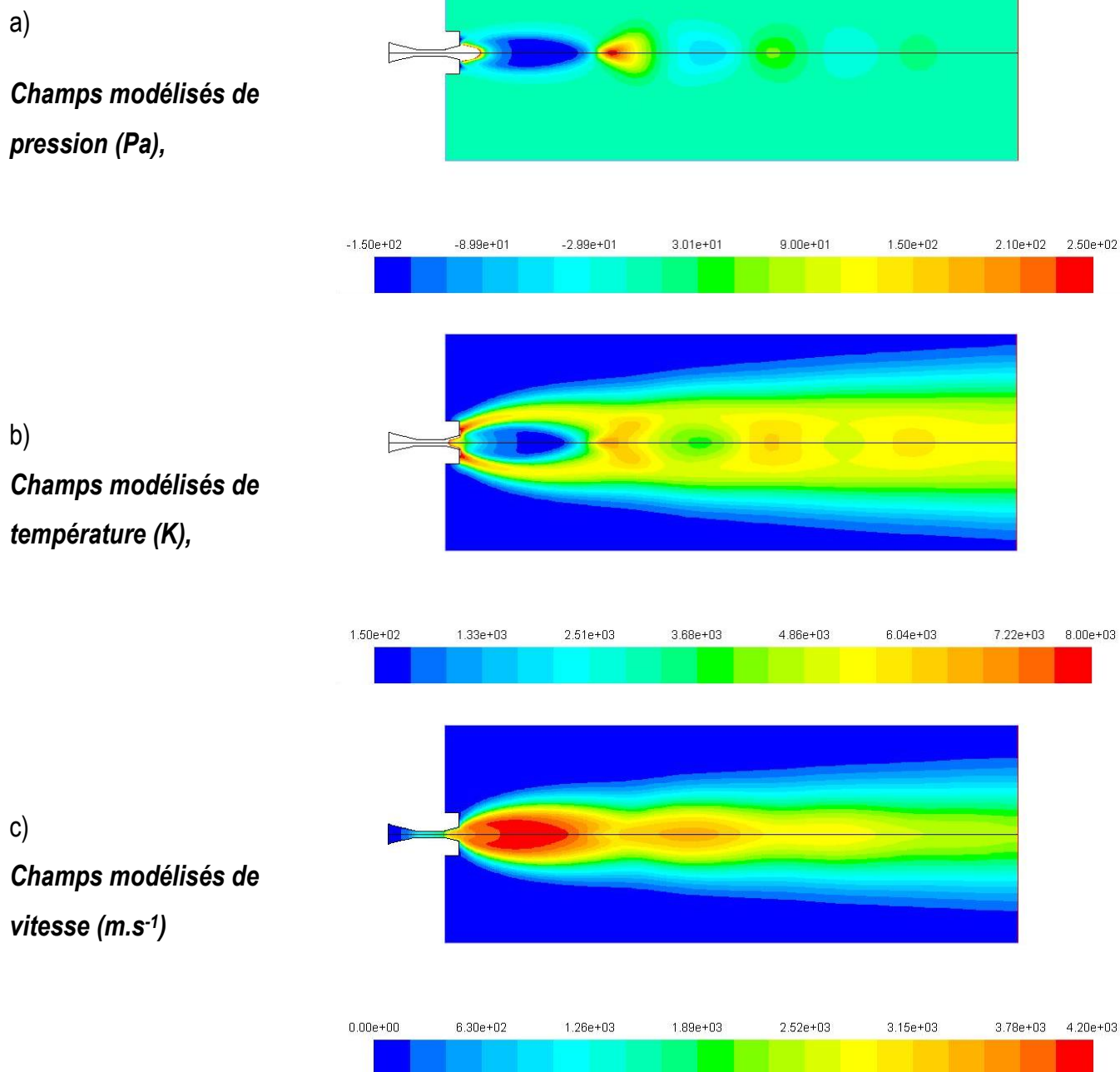


Figure III. 2 : Champs modélisés pour un plasma argon à 150 Pa, considérant  $C_p$  fonction de la température

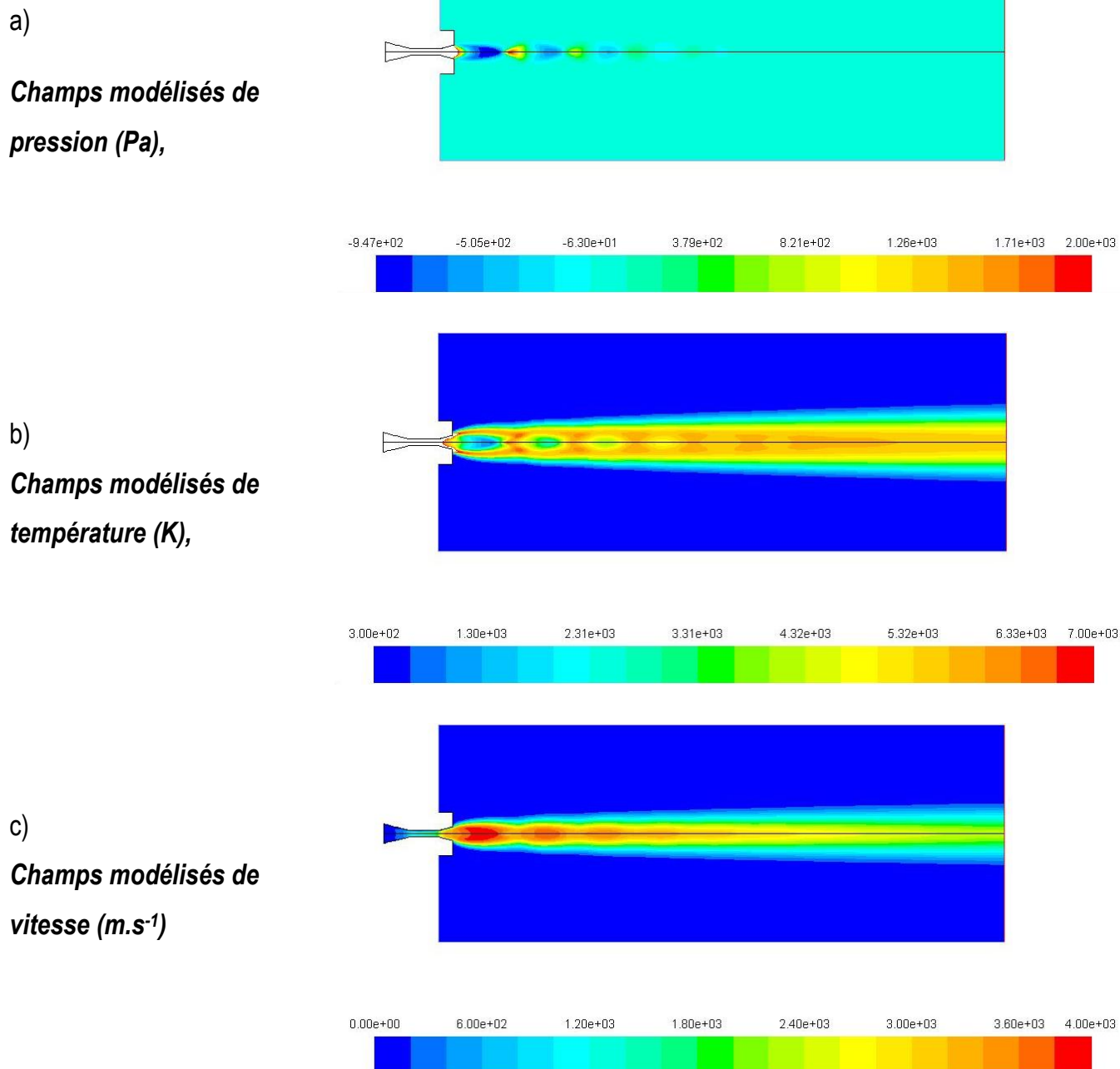
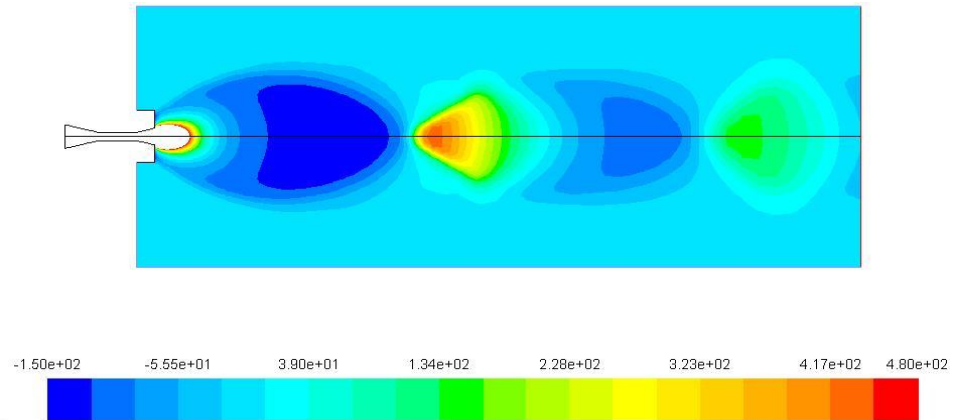


Figure III. 3 : Champs modélisés pour un plasma argon à 1000 Pa, considérant  $C_p$  fonction de la température



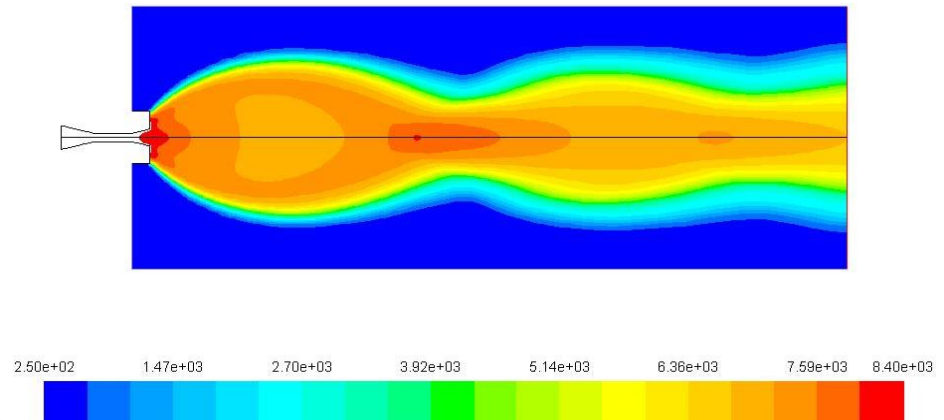
a)

**Champs modélisés  
de pression (Pa),**



b)

**Champs modélisés  
de température (K),**



c)

**Champs modélisés  
de vitesse (m.s<sup>-1</sup>)**

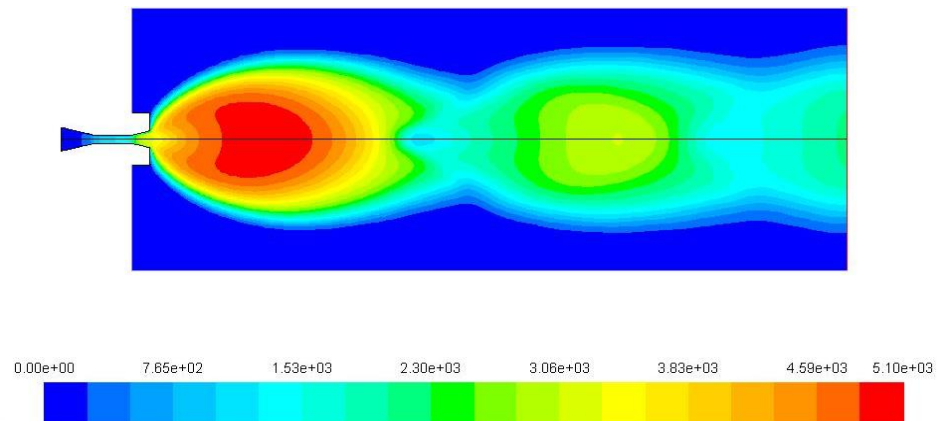


Figure III. 4 : Champs modélisés pour un plasma argon-hydrogène à 150 Pa, considérant  $C_p$  constante

D'après les champs modélisés, la nature de la composition chimique du flux plasma n'a pas d'effet significatif sur la structure du jet mais joue un rôle sur les propriétés thermodynamiques elles-mêmes.

Quelle que soit la composition chimique du plasma, le jet se trouve hautement affecté par la pression réduite de l'enceinte de travail. Il présente une succession de zones de compression et d'expansion, typique des jets plasma supersoniques. Comme il a été expliqué par Jodoin *et al.* [(4)], ce phénomène est dû aux différences de pression entre l'environnement et les gaz du flux plasma.

Les zones d'expansion caractérisent une prise de volume du jet de plasma et peuvent être reliées à une diminution des propriétés thermodynamiques, notamment la température et la pression. Dans les zones

de compression, le flux gazeux est soumis à une pression plus importante que celle qui y règne, ainsi ces zones sont synonymes de fortes augmentations des propriétés thermodynamiques, à l'exception des champs de vitesses qui diminuent. A ces localisations, les émissions optiques des gaz plasmagènes sont très intenses, ce qui est dû à la compression sous l'effet de la pression environnante du flux de plasma dans un volume réduit.

De plus, la diminution de pression porte à l'expansion longitudinale et radiale des jets de plasma, cette dernière pouvant être observée d'après la Figure III. 2 et Figure III. 3. Ces constats sont en accord avec les références bibliographiques.

Les modélisations ont été réalisées à partir d'un modèle considérant une chaleur spécifique de gaz ou de mélange de gaz constante puis fonction de la température, comme montré en Figure III. 1 et Figure III. 2. Hormis une augmentation des valeurs des champs de pression, vitesse et température, la variation de  $C_p$  en fonction de la température modifie sensiblement la morphologie du jet de plasma. Les zones de compression ne sont pas situées exactement aux mêmes distances de sortie de torche.

L'hypothèse de l'ETL ainsi que la supposition du gaz parfait engendrent des erreurs sur les champs modélisés. Pour de telles pressions d'enceinte, les jets de plasma générés sont hors ETL. L'écart à cet équilibre peut alors être estimé par le biais des diagrammes de Boltzmann.

## **II) Elaboration des dépôts d'aluminium**

### **II 1. Etude du comportement de la poudre d'aluminium dans la source chaude par spectrométrie à émission optique**

Le comportement de la poudre d'aluminium au sein du jet de plasma a été étudié grâce à la spectrométrie à émission optique. Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau III. 2. Deux jeux de paramètres plasma ont été sélectionnés à savoir un mélange ternaire Ar/H<sub>2</sub>/He et un mélange binaire Ar/H<sub>2</sub>, les autres paramètres d'intensité de courant, de pression et d'injection de poudre restant fixes. La poudre d'aluminium utilisée est celle présentée dans le premier chapitre. Sa distribution granulométrique est resserrée (7-23  $\mu\text{m}$ ) et le diamètre moyen est réduit (15  $\mu\text{m}$ ) afin de favoriser la vaporisation des particules et donc les émissions optiques de l'aluminium. Les mesures sont effectuées sur l'axe du flux de plasma, entre 600 et 1200 mm de la sortie de torche. De telles distances ont été choisies afin que le temps de séjour des particules de poudre dans la source chaude soit suffisamment long pour que la vaporisation des particules soit amorcée. En effet, pour des distances plus courtes (inférieures à 600 mm), à un taux de vapeurs d'aluminium encore faible

vient s'ajouter le rayonnement du plasma très intense rendant toute émission optique de l'aluminium impossible à détecter. De surcroît à ces distances « courtes », les hétérogénéités de la structure du jet en termes de propriétés thermodynamiques existent, entraînant des difficultés de détection.

L'acquisition des spectres se fait dans un premier temps sans injection de poudre, sur une échelle en longueur d'onde de 300 à 900 nm, ce qui permet une observation globale des raies caractéristiques des gaz plasmagènes comme le montrent la Figure III. 5 et Figure III. 6. Sur ces spectres, l'intensité des émissions optiques et leur nombre sont plus importants lorsque la distance diminue. La distance de 900 mm correspond, pour ces deux conditions plasmagènes, à l'entrée dans la zone d'extinction de la plume plasma caractérisée par les très faibles intensités des émissions optiques des gaz.

Tableau III. 2 : Conditions opératoires

Paramètres	Condition plasma 1	Condition plasma 2
Torche plasma	F4-VB	
Diamètre interne de l'anode (mm)	6	
Intensité courant électrique (A)	650	
Pression d'enceinte (Pa)	150	
Débit gaz porteur Ar (L.min <sup>-1</sup> )	2,5	
Distribution granulométrique de la poudre (µm)	7-23 (d <sub>50</sub> = 15 µm)	
Distance de mesure (mm)	De 600 à 1200 mm	
Tension arc électrique (V)	80	50
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45	17
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10	5
Hélium (L.min <sup>-1</sup> )	0	33
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,4	21,1

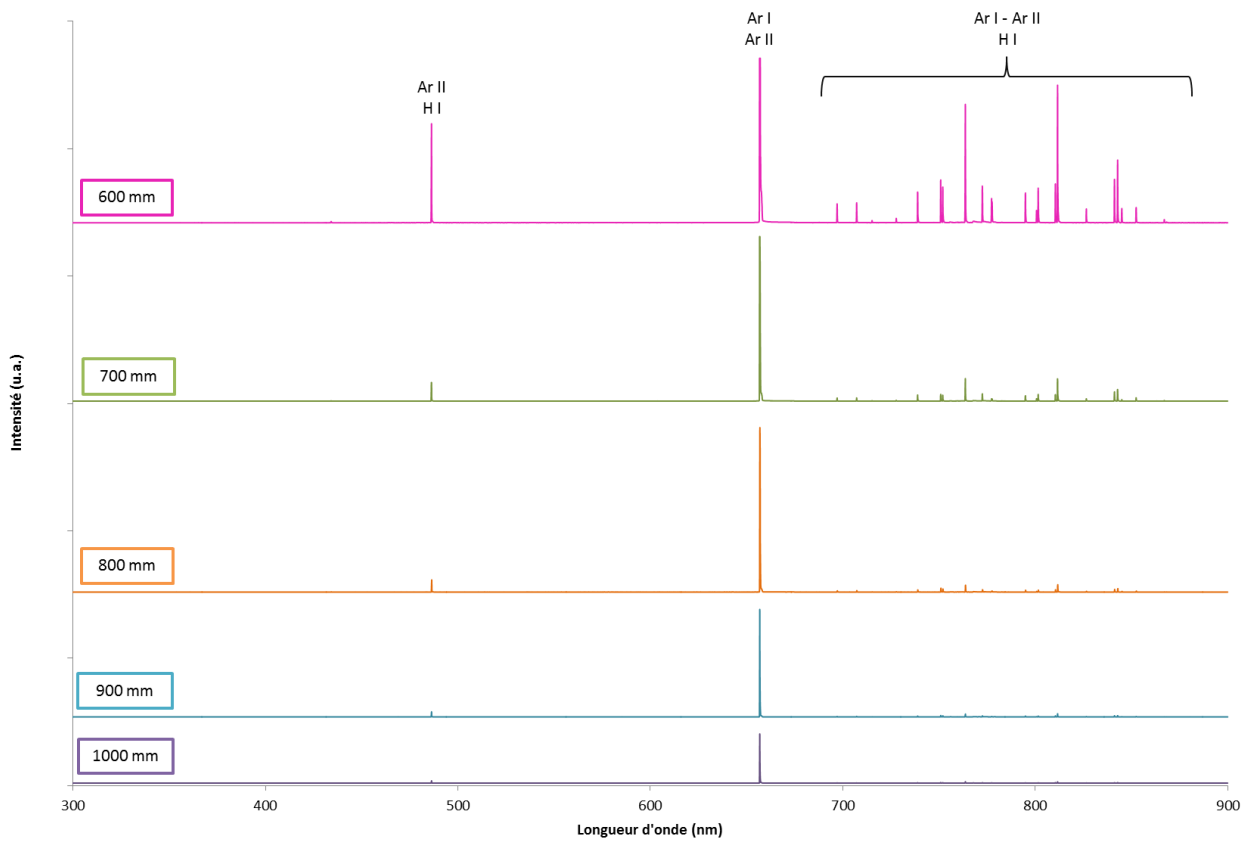


Figure III. 5 : Spectres OES 300-900 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub>, entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche

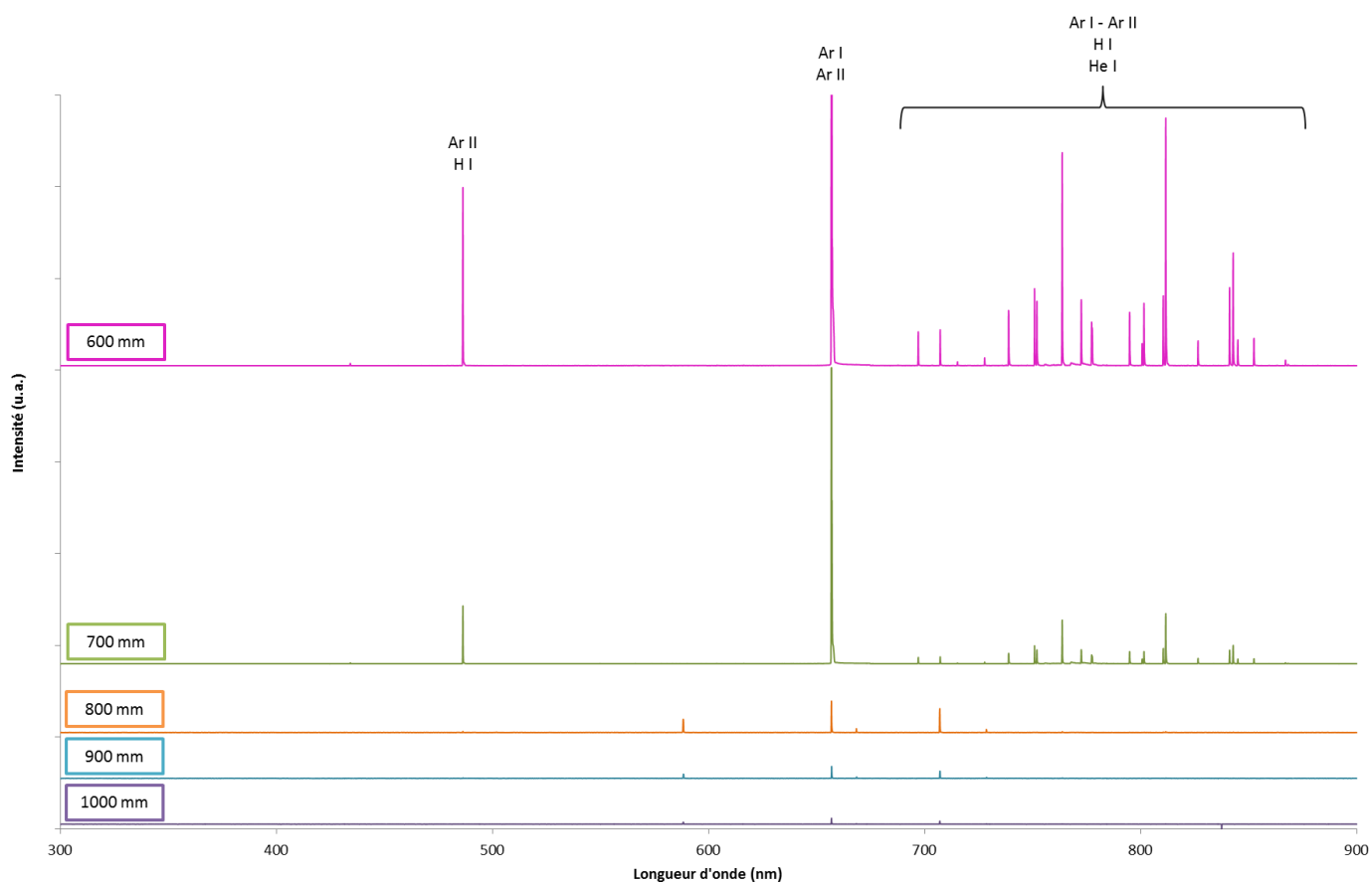


Figure III. 6 : Spectres OES 300-900 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub>/He entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche

### II 1 a. Emissions optiques de la poudre d'aluminium dans un plasma 45Ar/10H<sub>2</sub>

En présence de la poudre d'aluminium au sein de la source chaude, les observations mettent en évidence l'apparition d'émissions optiques relatives aux espèces excitées et ionisées d'aluminium. Les mesures entre 600 et 1000 nm sont présentées en Figure III. 7. Les zooms sur les plages entre 500 et 600 nm puis entre 800 et 900 nm permettent d'améliorer la qualité des observations des émissions d'aluminium (Figure III. 8 et Figure III. 9, respectivement).

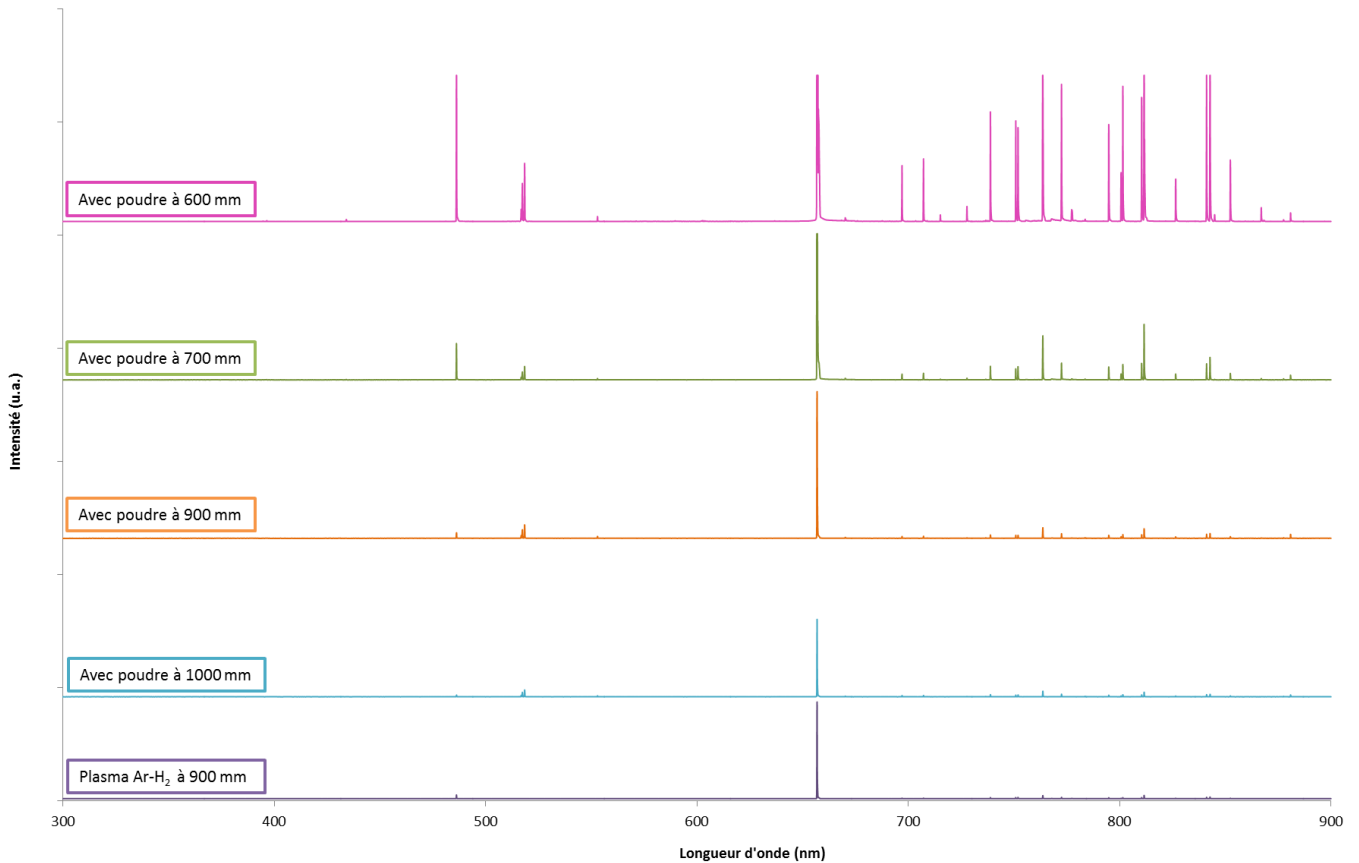


Figure III. 7 : Spectres OES 300-900 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub> avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche, comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre

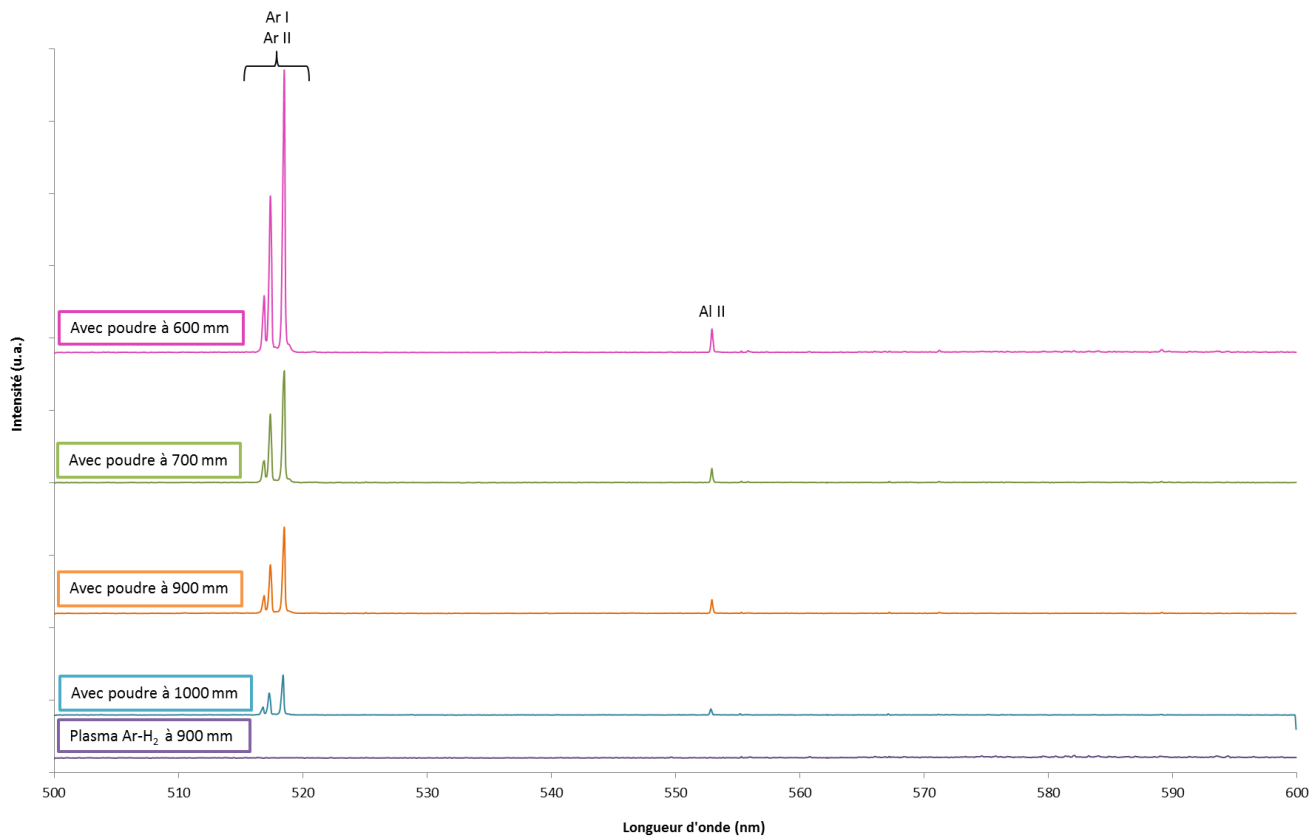


Figure III. 8 : Spectre OES 500-600 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub> avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre

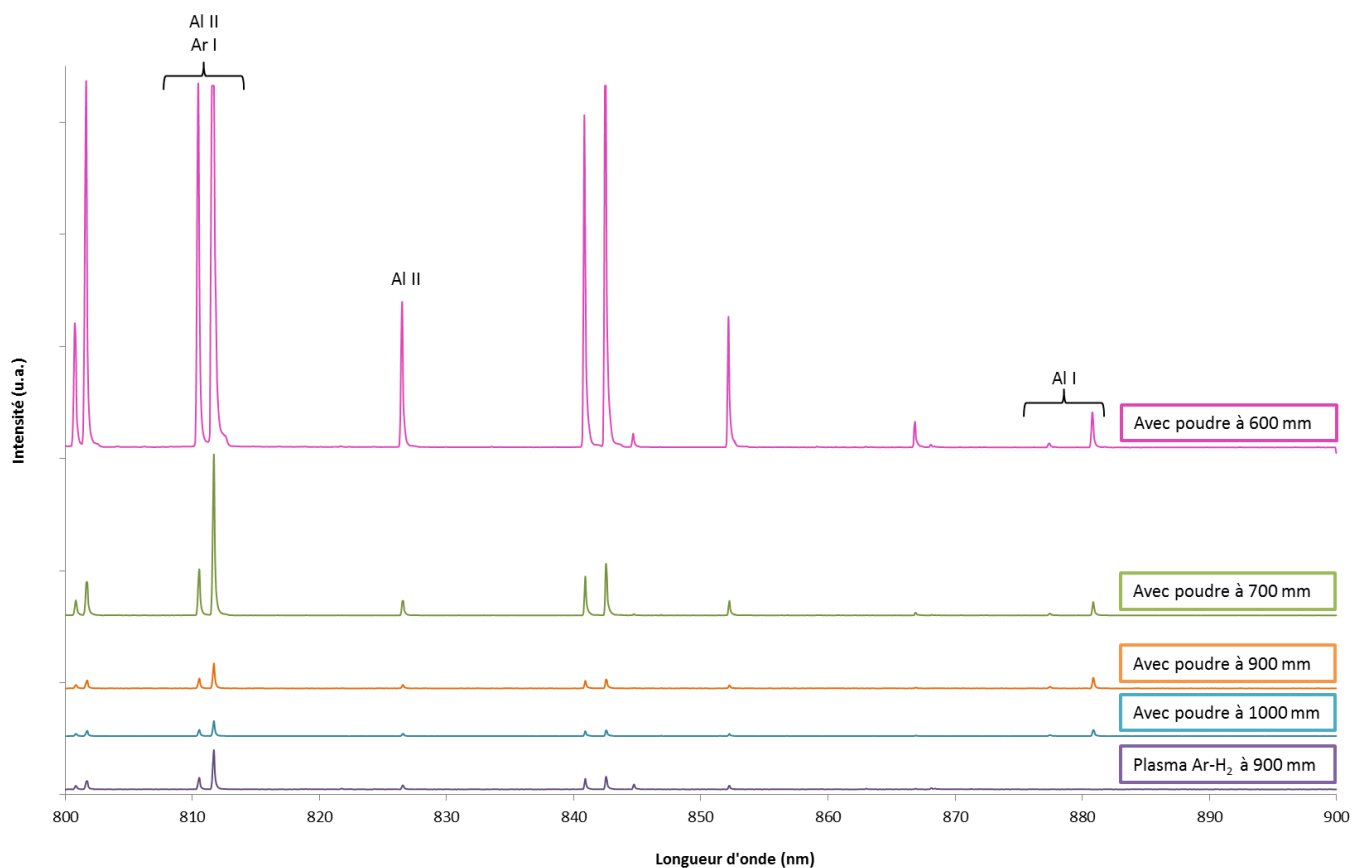


Figure III. 9 : Spectre OES 800-900 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub> avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre

Les spectres obtenus montrent l'apparition de raies caractéristiques de l'espèce ionisée Al II (Al<sup>+</sup>) à 552,9 nm et de l'espèce excitée Al I (Al\*) à 877,9 nm et 882,9 nm. Ces observations appuient l'hypothèse de la vaporisation de la poudre d'aluminium au sein du jet de plasma. Malgré tout, il est à noter que les émissions ne présentent pas une intensité importante, ce qui pourrait être synonyme d'un taux de vaporisation faible.

Le but de ce travail étant, l'élaboration de dépôts métalliques denses et finement structurés, les vapeurs métalliques sont recherchées en priorité. L'évolution de l'intensité des émissions optiques le long du jet de plasma à partir de 600 mm est donnée en Figure III. 10. Elle montre qu'à 900 mm de la sortie de torche, quelle que soit l'espèce considérée (atome excité ou ion), les émissions optiques sont les plus intenses. En deçà de cette distance, deux effets peuvent expliquer la forte atténuation des émissions optiques. Le premier effet peut provenir du rayonnement plasma très intense absorbant les émissions optiques des particules de poudre. Le second facteur est le temps de séjour des particules encore trop faible pour que celles-ci soient portées à l'état de vapeurs. Au-delà de cette distance, la diminution des intensités peut être expliquée par l'extinction du plasma et par conséquent, le refroidissement des particules et leur absence de rayonnement.

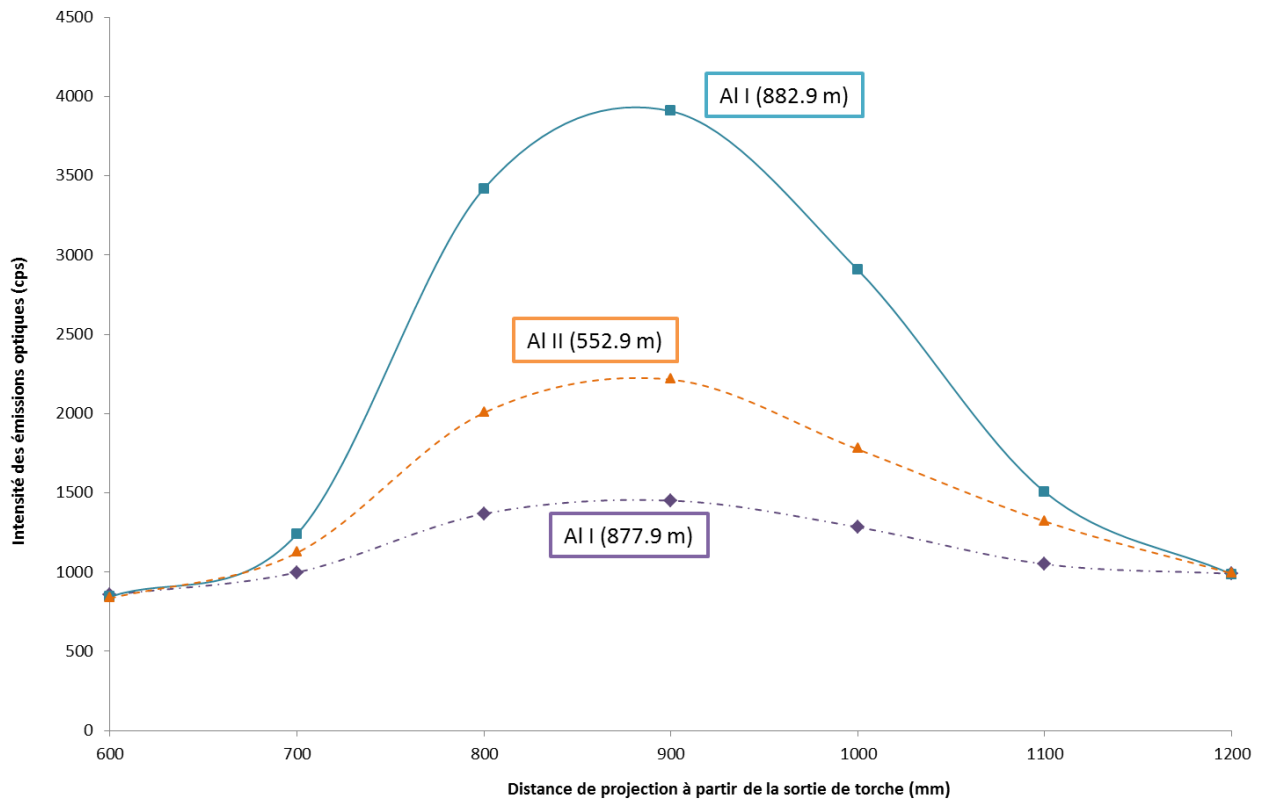


Figure III. 10 : Evolution des intensités des émissions optiques des espèces d'aluminium le long de l'axe du jet de plasma pour le plasma Ar/H<sub>2</sub>

Dans le cas du mélange binaire Ar-H<sub>2</sub>, il est montré que la poudre d'aluminium est vaporisée avec un maximum d'émissions atteint à 900 mm de la sortie de torche. Ainsi, cette distance sera retenue dans la suite du travail, notamment en ce qui concerne l'élaboration des dépôts d'aluminium.

### II 1 b. Emissions optiques de la poudre d'aluminium dans un plasma 17Ar/5H<sub>2</sub>/33He

Dans le cas d'un mélange Ar/H<sub>2</sub>/He, les spectres obtenus ne laissent pas apparaître d'émissions optiques d'aluminium, sous forme excitée ou ionisée. Les zooms sur les plages en longueur d'onde 500-600 nm et 800-900 nm présentées en Figure III. 11 et Figure III. 12 respectivement, montrent que les raies d'aluminium observées précédemment pour le mélange Ar/H<sub>2</sub> n'apparaissent plus pour le mélange ternaire.

Il semblerait donc que, pour ce mélange plasmagène de plus haute enthalpie massique ( $E_m = 21,2$  MJ/kg) comparée à celle obtenue pour le mélange binaire 45Ar/10H<sub>2</sub> ( $E_m = 15,4$  MJ/kg), la vaporisation des particules de poudre soit minimisée. Ce constat peut être en partie expliqué par la formation d'une couche isolante en périphérie des particules prévenant d'une conduction thermique homogène sur la globalité du volume des particules [(5)]. De plus, dans le cas du mélange ternaire Ar/H<sub>2</sub>/He, la teneur en H<sub>2</sub> est plus faible que pour le mélange binaire de sorte que les particules d'aluminium naturellement oxydées à température ambiante et qui ont une couche isolant et réfractaire ne sont pas fondues dans le jet de plasma, d'autant plus



que la diminution de la fraction d'H<sub>2</sub> dans le mélange (de 18 % à 9 % pour Ar/H<sub>2</sub>/He et Ar/H<sub>2</sub>, respectivement) diminue la conductivité thermique de ce dernier.

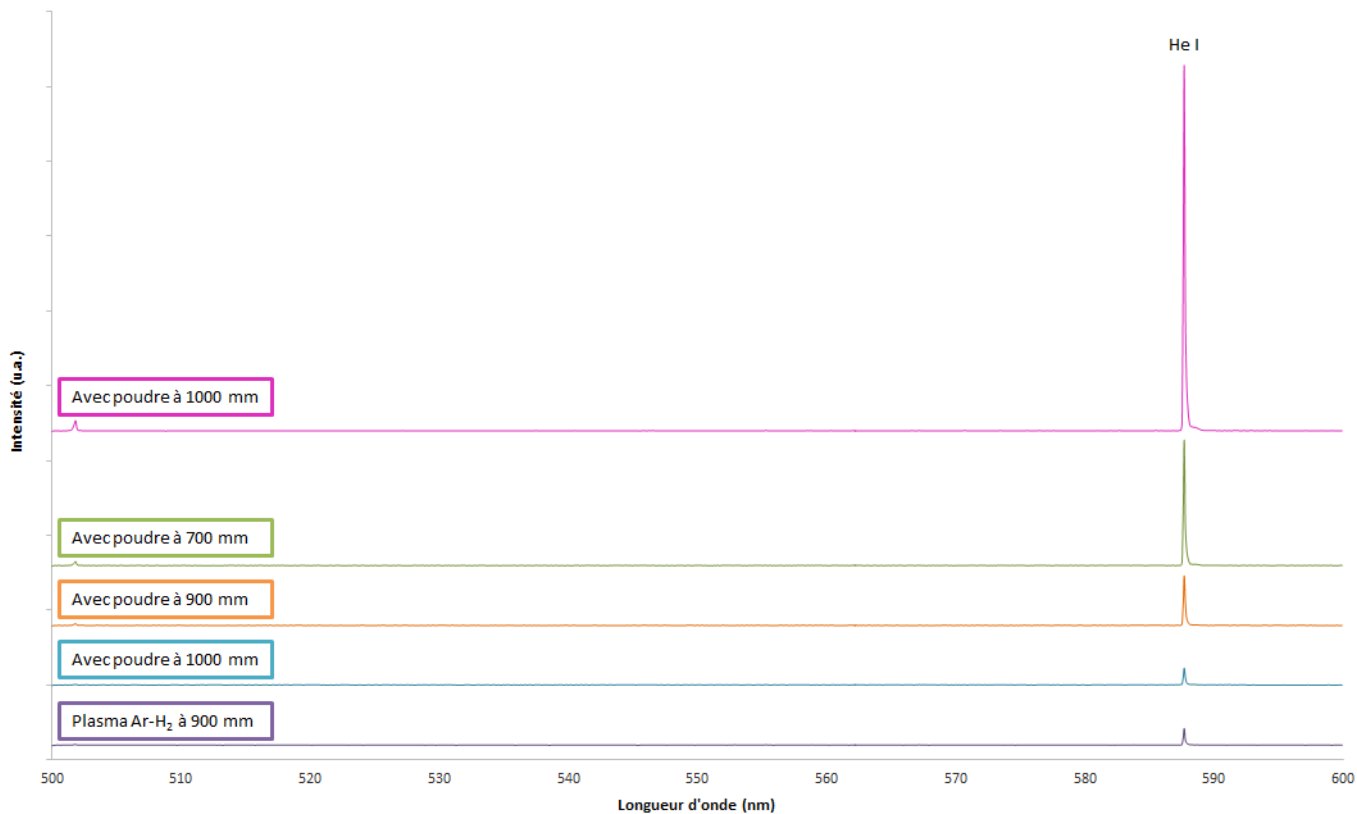


Figure III. 11 : Spectre OES 500-600 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub>/He, avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre

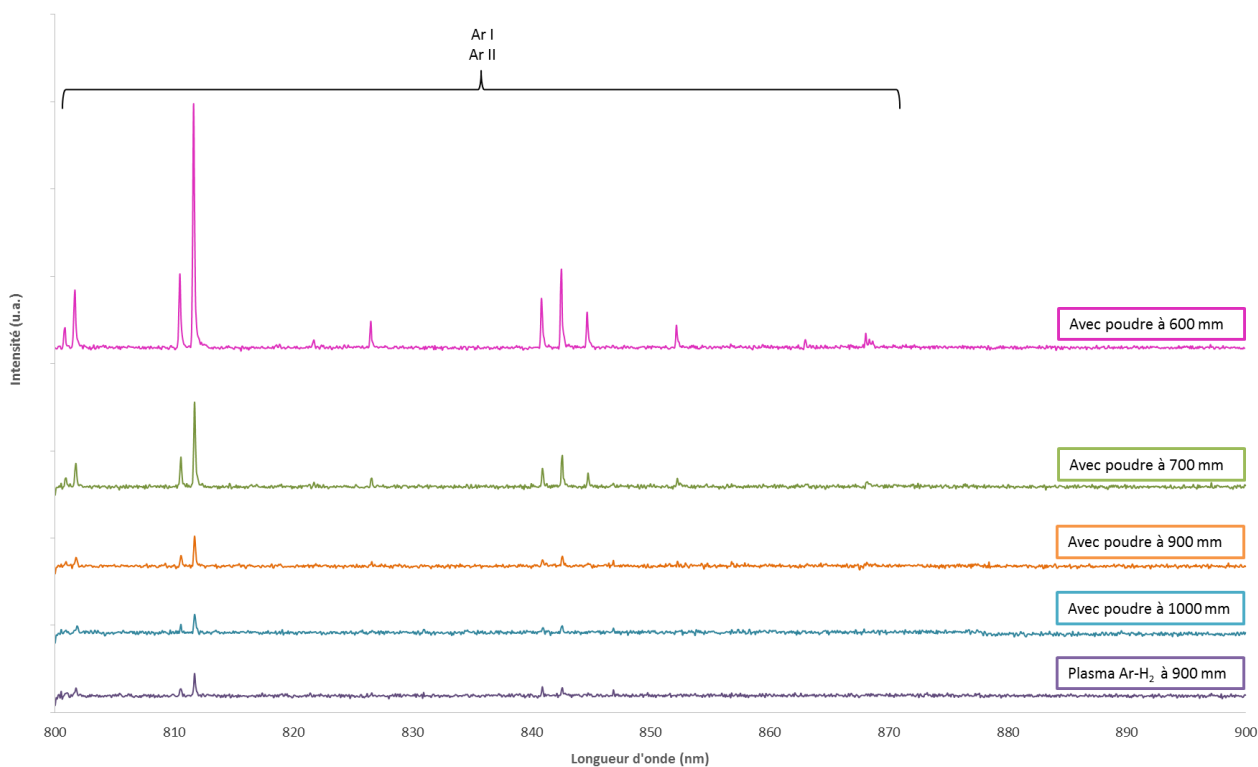


Figure III. 12 : Spectre OES 500-600 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub>/He avec injection de poudre entre 600 et 1000 mm de la sortie de torche comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre

## II 2. Développement des dépôts – Paramètres opératoires

Dans l'objectif de comprendre le comportement de la poudre lors de son interaction avec le flux plasma et les mécanismes de construction des dépôts, l'influence de trois facteurs sur la microstructure des dépôts et sur les propriétés mécaniques de ces derniers a été étudiée. Ces trois paramètres sont la température du substrat, la distribution granulométrique de la poudre et la distance de projection. Les paramètres plasma détaillés dans le Tableau III. 3 ont été gardés constants.

Tableau III. 3 : Conditions plasmagènes employées pour le développement des dépôts d'aluminium

Paramètres	Condition 1
Torche plasma	F4-VB
Diamètre interne de l'anode (mm)	6
Intensité courant électrique (A)	650
Tension arc électrique (V)	80
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,21
Pression d'enceinte (Pa)	150
Débit gaz porteur (L.min <sup>-1</sup> )	2,5
Diamètre d'injection de poudre (mm)	1,5

### II 2 a. Influence de la température du substrat

Afin de s'affranchir des hautes températures atteintes en surface des substrats lors de la projection, un refroidissement via une boîte à eau a été envisagé. Les températures en surface des substrats sont mesurées grâce à un thermocouple de type K brasé à la surface des échantillons. Ainsi, il est constaté que sans refroidissement, la température en surface atteint 1000 K ( $\approx 730$  °C) durant le procédé, température supérieure à la température de fusion de l'aluminium (660 °C), Figure III. 13.

L'utilisation du refroidissement via la boîte à eau prévient une telle hausse de température de surface et permet de rester en dessous de cette valeur critique. Ainsi, les échantillons ont pu être maintenus à 700 K ( $\approx 430$  °C) et 400 K ( $\approx 130$  °C) (Figure III. 14).

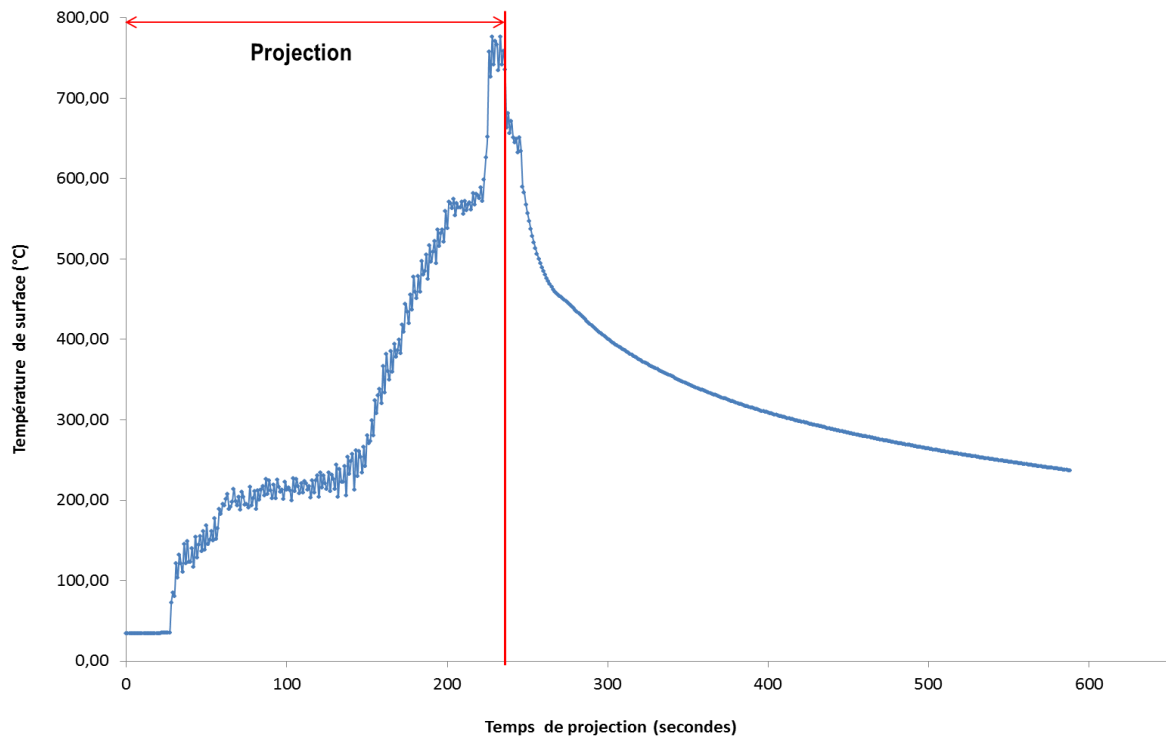


Figure III. 13 : Evolution de la température de surface du substrat non refroidi en cours de projection

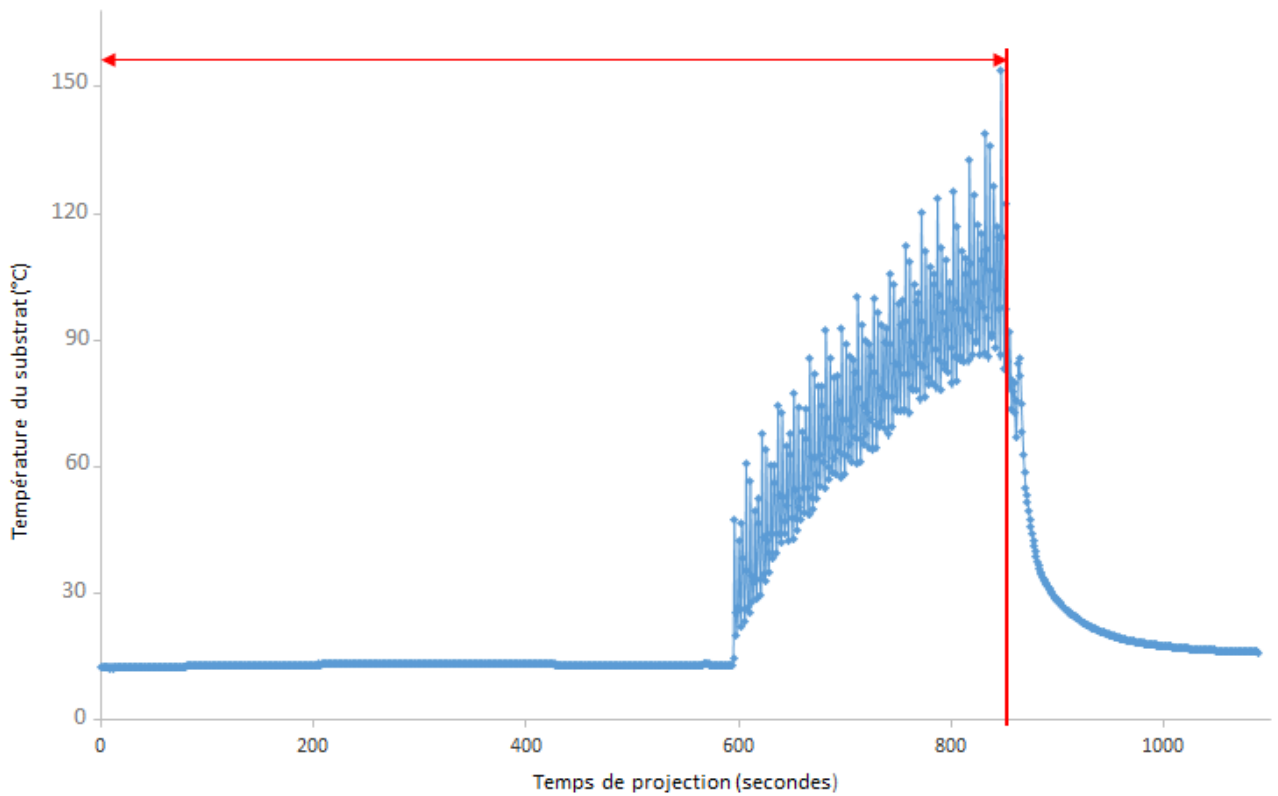


Figure III. 14 : Evolution de la température de surface du substrat refroidi en cours de projection

### *II 2 b. Influence de la distribution granulométrique*

Quatre distributions en taille sont étudiées dans ce travail ; elles sont présentées dans le Tableau III.

4. La température de substrat en cours de projection est de 400K ( $\approx 130\text{ °C}$ ) pour une distance de projection fixée à 800 mm.

*Tableau III. 4 : Distributions granulométriques de la poudre d'aluminium*

Diamètres caractéristiques ( $\mu\text{m}$ )	Distribution 1	Distribution 2	Distribution 3	Distribution 4
$d_{10}$	25	18	9	7
$d_{50}$	40	35	17	13
$d_{90}$	65	63	28	23

### *II 2 c. Influence de la distance de projection*

Trois distances de projection 650 mm, 800 mm et 900 mm sont sélectionnées afin d'estimer l'impact de ce facteur sur la construction des dépôts et donc sur leur microstructure. La première correspond à une zone à l'intérieur du jet de plasma, tandis que les deux dernières sont localisées dans sa zone d'extinction. Les substrats sont refroidis et la température de surface en cours de projection est de 400 K.

## **II 3. Caractérisation des dépôts**

Les dépôts élaborés avec les différents paramètres sont tout d'abord observés au MEB-FEG afin de révéler l'impact des différents facteurs sur la construction des dépôts. Ensuite, afin de déterminer la nature des phases cristallines composant les revêtements, ces derniers sont analysés par DRX. Enfin, leurs propriétés mécaniques sont estimées via des mesures de dureté réalisées par microdureté Vickers. La charge utilisée est 25 g.f. et le temps d'application de cette charge a été fixé à 30 secondes.

### *II 3 a. Observations des revêtements au MEB-FEG*

- **Influence de la température de substrat**

Des dépôts ont été élaborés sur des substrats non refroidis à 800 mm. La température en cours de projection atteint dans ce cas-là 1000 K (cf Figure III. 13), soit environ 730 °C, température supérieure à la température de fusion de l'aluminium qui est de 660 °C.

Les observations MEB-FEG des surfaces laissent alors apparaître une structure refondue en cours de projection (Figure III. 15 a) et la coupe polie montre une zone de diffusion à l'interface substrat/dépôt (Figure III. 16). Une analyse EDS a confirmé cette observation et met en évidence l'inter diffusion de l'aluminium et du cuivre (Figure III. 16 c et d). Le dépôt projeté sur substrat non refroidi présente également d'importantes porosités d'environ 10  $\mu\text{m}$  de diamètre laissant penser à des reflux de matière causés par les hautes températures de projection.

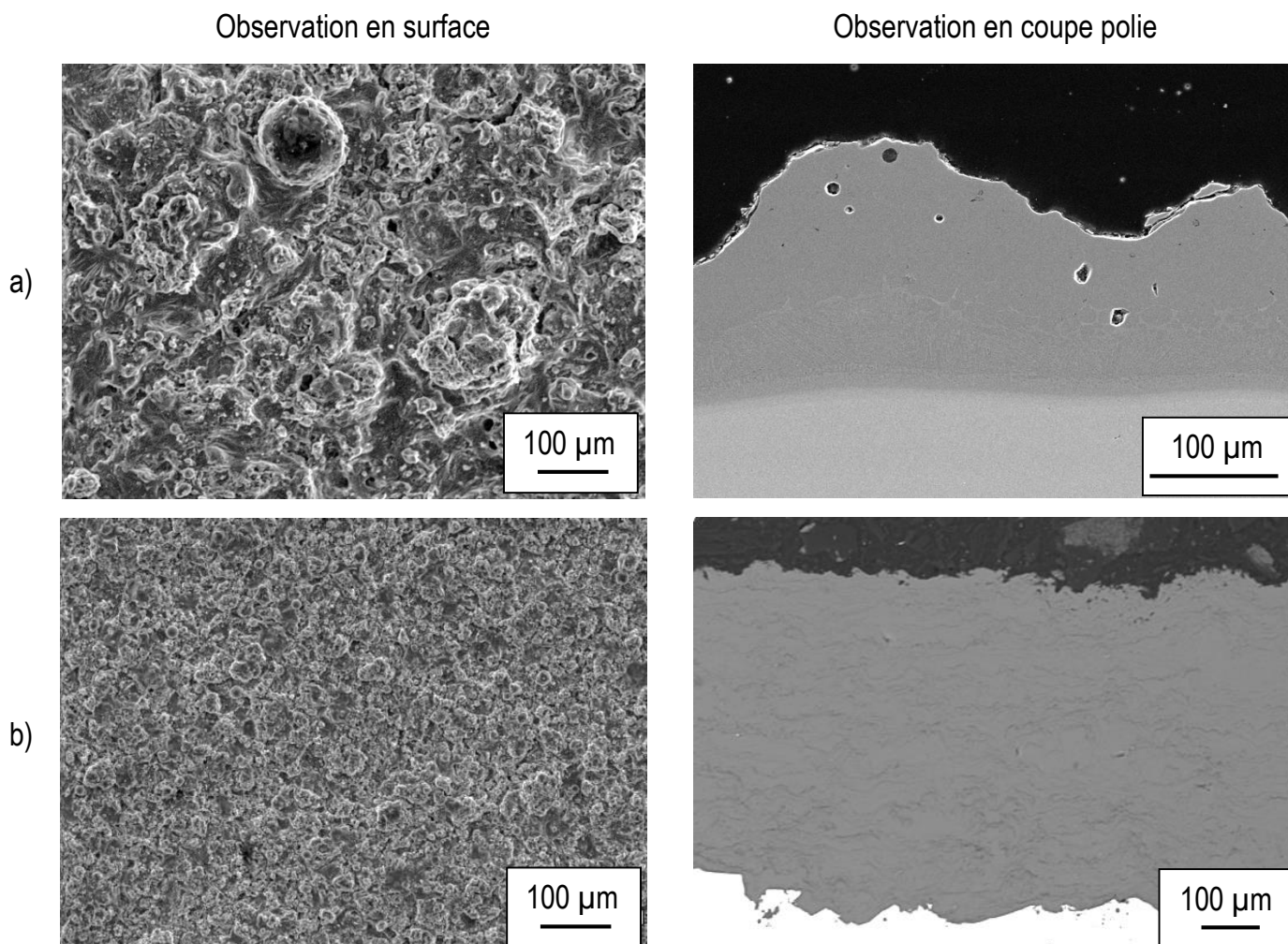


Figure III. 15 : Observations MEB-FEG des morphologies de surface et des coupes polies des dépôts d'aluminium élaborés à 800 mm de la sortie de torche, (a) sans refroidissement ( $T = 1000\text{K}$ ) et (b) avec refroidissement ( $T = 400\text{K}$ )

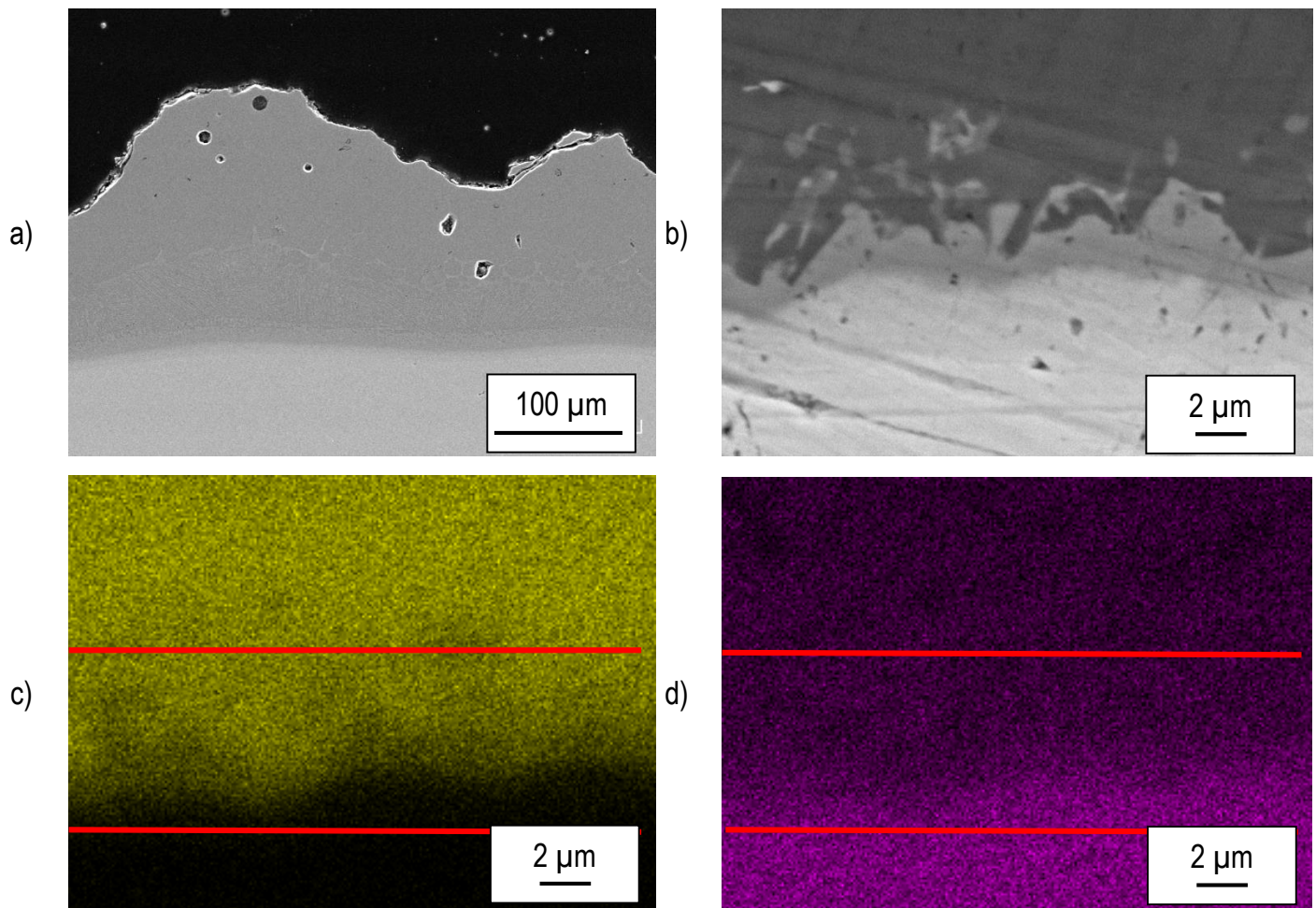


Figure III. 16 : (a) Coupe polie d'un dépôt d'aluminium élaboré par VLPPS sans refroidissement, (b) zone de diffusion à l'interface substrat/dépôt et cartographies EDS de l'aluminium (c) et du cuivre (d) dans la zone de diffusion

Les mesures de rugosité de surface sur les dépôts refroidis et non refroidis sont données dans le Tableau III. 5. Les phénomènes engendrés par la refusion des dépôts sous haute température créent une rugosité de surface atteignant 15 μm, la surface est alors accidentée puisque la hauteur pic/vallée maximum est de 128 μm.

Tableau III. 5 : Rugosité de surface et ratio pic/vallée des revêtements d'aluminium élaborés sur substrats non refroidis et refroidis par VLPPS à 800 mm de la sortie de torche

Température de surface (°C)	Rugosité moyenne de surface $R_a$ (μm)	Hauteur pic/vallée max (μm)
730	15	128
130	5	58

Ces expériences montrent l'importance du paramètre température du substrat lors de la projection VLPPS. Les conditions de pression réduite modifient fortement les dimensions du jet de plasma, et en particulier sa longueur. Ainsi, à 800 mm de la sortie de torche, les substrats sont encore soumis à de fortes contraintes thermiques. Sans refroidissement du substrat, il a été montré qu'une refusion partielle des éléments en surface existe ainsi qu'un phénomène d'interdiffusion du cuivre (substrat) et de l'aluminium (dépôt) à l'interface substrat/dépôt. De plus, comme le montre la Figure III. 17, la haute température de surface s'accompagne de la création de deux microstructures différentes au sein du revêtement : l'une dendritique à l'interface directement liée au gradient de vitesse de refroidissement de la matière dû la diffusion chimique dans cette zone [(6)][(7)] et l'autre granulaire/globulaire favorisée par la refusion partielle du revêtement en cours de projection. Ainsi, il est préconisé d'avoir recours à un refroidissement des échantillons pour éviter cette différence de structure internes.

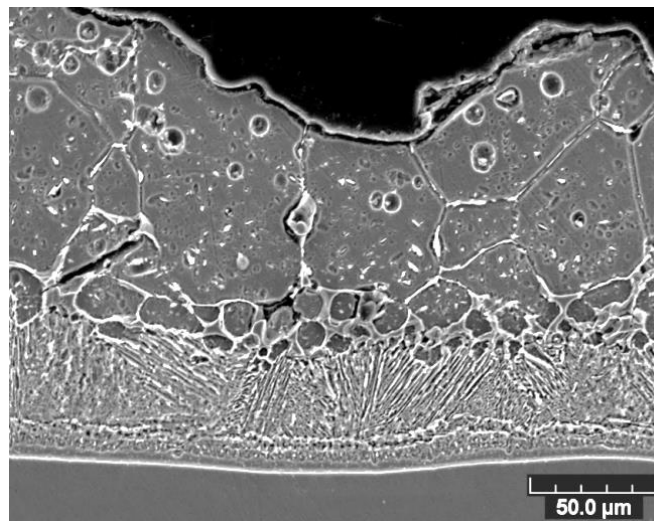


Figure III. 17 : Coupe polie attaquée chimiquement d'un dépôt d'aluminium projeté sur substrat non refroidi

- **Influence de la distribution granulométrique de la poudre**

Sont présentées en Figure III. 18 les observations au MEB-FEG des morphologies de surface des dépôts élaborés à partir des quatre distributions granulométriques (cf. Tableau III. 4). La Figure III. 19 compare les morphologies de surface des deux revêtements obtenus sur les distributions extrêmes (poudre la plus fine et poudre la plus grossière).



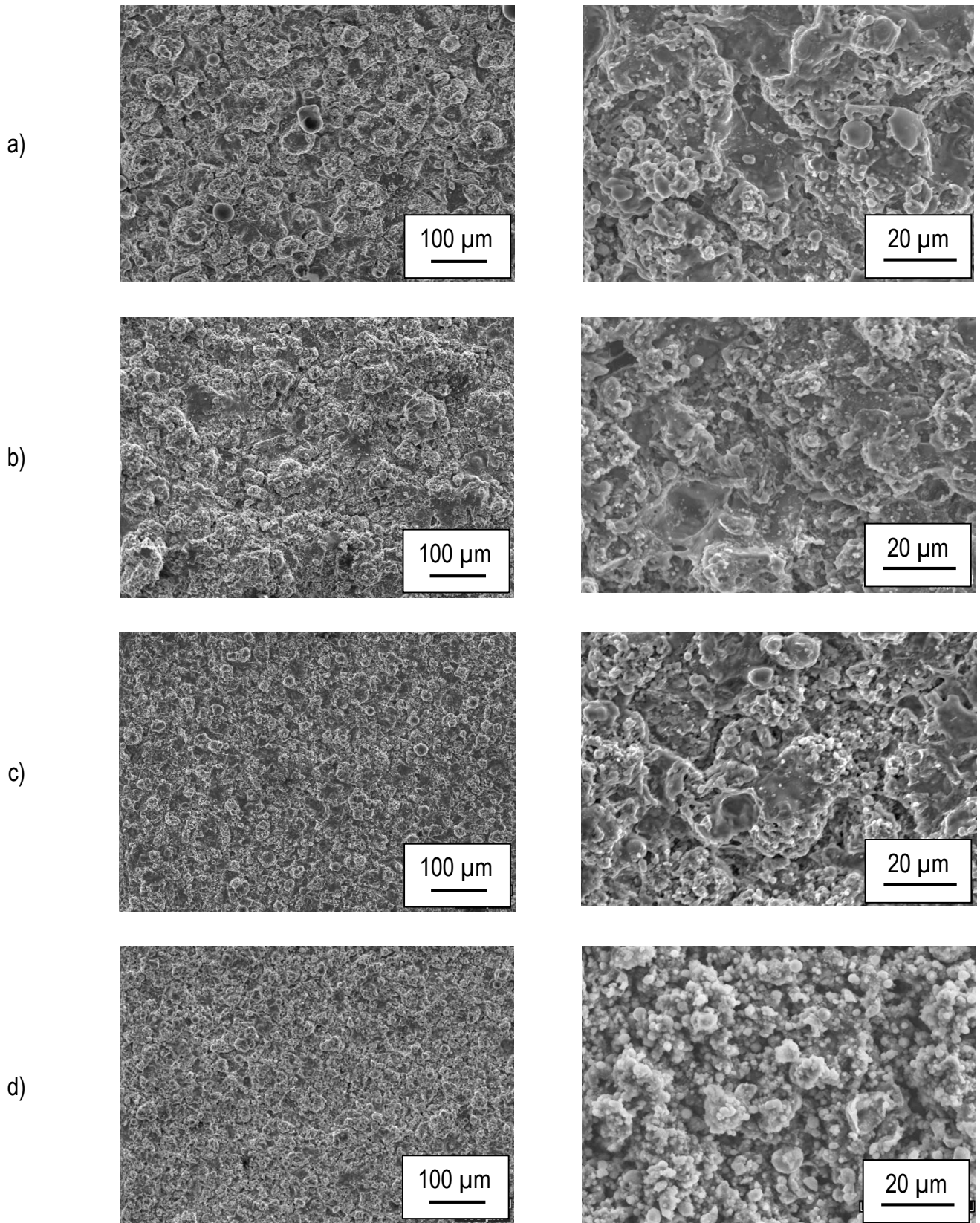
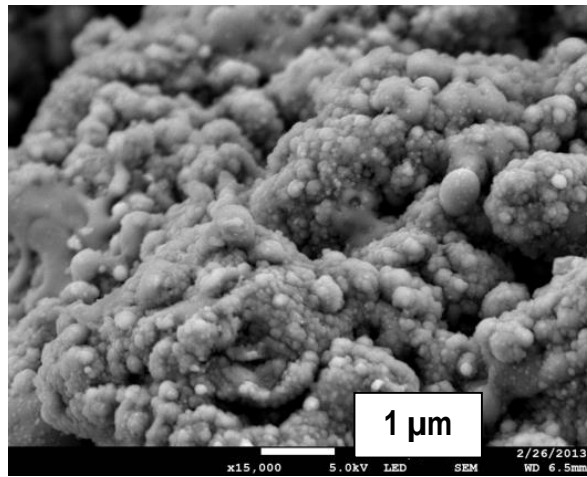


Figure III. 18 : Morphologies de surface des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS pour une granulométrie de poudre de a) 25-65 μm, b) 18-63 μm, c) 9-28 μm et d) 7-23 μm



a)



b)

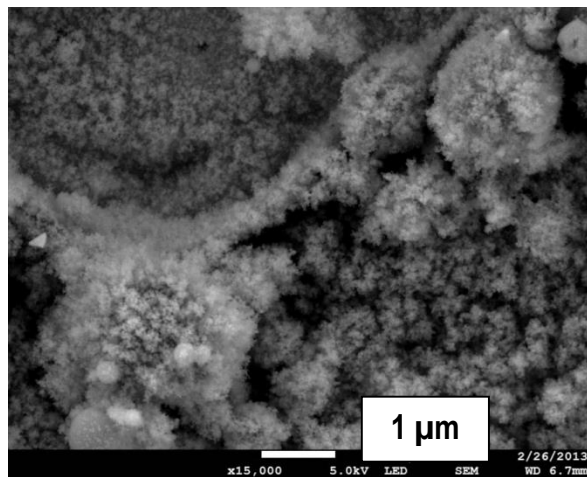


Figure III. 19 : Morphologies de surface des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS pour une granulométrie de poudre de a) 25-65  $\mu\text{m}$  et b) 7-23  $\mu\text{m}$  et à une distance de sortie de torche de 800 mm

Ces figures révèlent la présence de particules fondues et de particules de taille sub-micrométrique à la surface des dépôts laissant supposer une vaporisation de la poudre projetée. Il est également important de constater qu'un effet d'échelle sur les tailles des particules constituant le dépôt apparaît par réduction de la taille de la poudre permettant aussi de supposer le meilleur traitement de celles-ci. Cette réduction de taille agit comme un facteur favorisant la vaporisation desdites particules. La morphologie de surface des revêtements paraît affinée, observation confirmée par la mesure des rugosités de surface des échantillons (Tableau III. 6).

Tableau III. 6 : Rugosité de surface et hauteur pic/vallée des revêtements d'aluminium élaborés sur substrats refroidis par VLLPS pour les quatre granulométries de poudre (distance de projection = 800 mm)

Distribution granulométrique ( $\mu\text{m}$ )	Rugosité moyenne de surface $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	Hauteur pic/vallée max ( $\mu\text{m}$ )
25-65	12	120
18-63	11	115
9-25	7	70
7-23	5	58

Les observations des revêtements en coupe polie laissent apparaître deux microstructures bien distinctes pour les granulométries 25-65  $\mu\text{m}$  (distribution 1, Figure III. 20 a) et 7-23  $\mu\text{m}$  (distribution 4, Figure III. 20 b).

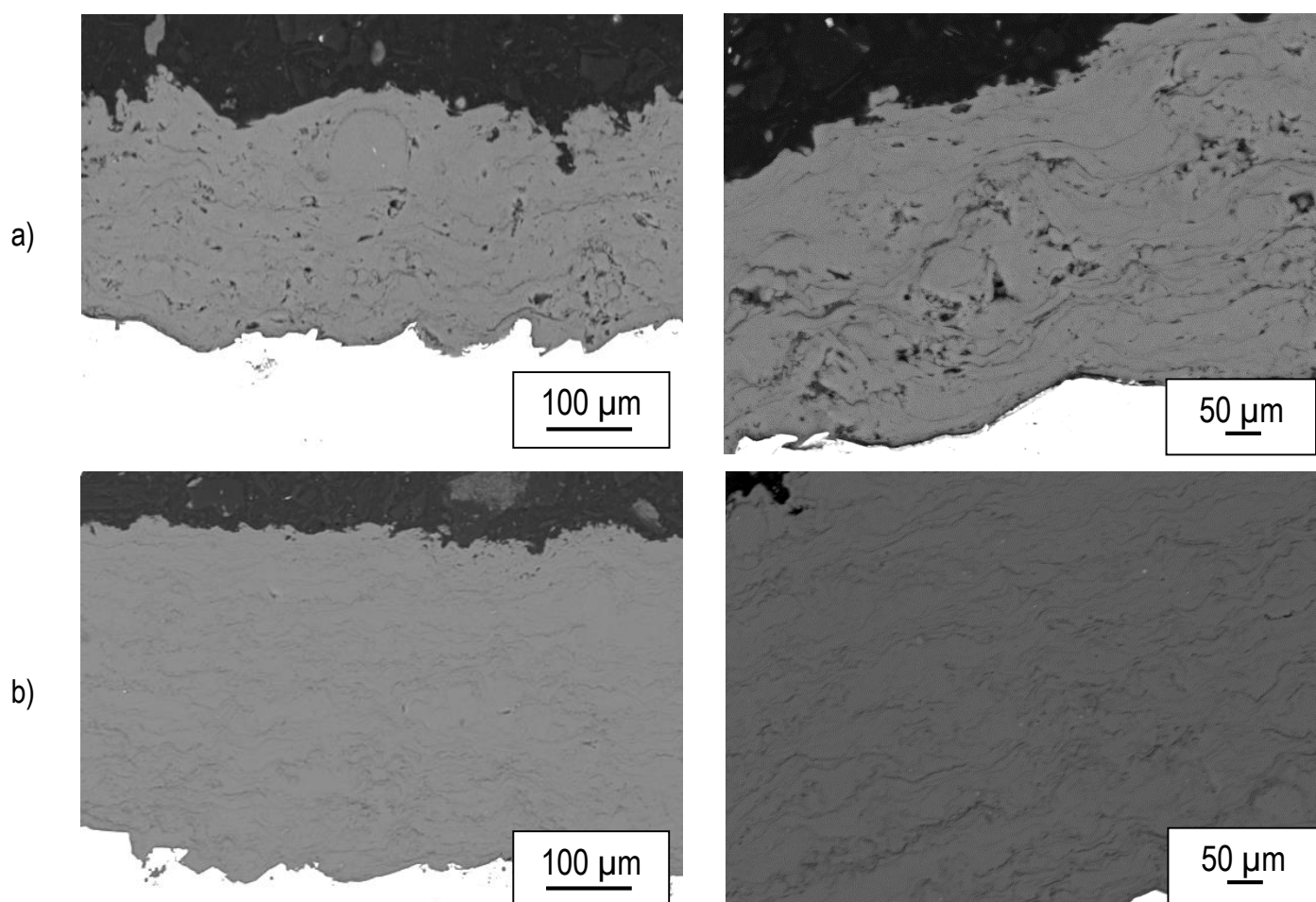


Figure III. 20 : Observations MEB-FEG des coupes polies des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS à partir d'une poudre de granulométrie (a) 25-65  $\mu\text{m}$  et (b) 7-23  $\mu\text{m}$

Dans le cas de la distribution 1, le revêtement est construit à partir d'un empilement de particules fondues et de particules sphériques qui, d'après l'échelle d'observation, ont un diamètre de l'ordre du diamètre moyen de la poudre projetée. Ainsi, les particules sphériques observées peuvent être le résultat d'une fusion très partielle des particules initiales ou peuvent être considérées comme des particules non fondues. Ces constats sont en accord avec les observations faites sur les morphologies de surfaces de cette même granulométrie. Le terme de « particules sphériques » sera employé dans la suite de ce manuscrit pour définir les particules partiellement traitées ou non traitées.

Dans le cas de la granulométrie la plus fine, distribution 4, les dépôts obtenus sont très dense. La haute teneur des dépôts en vapeurs métalliques peut expliquer la haute densité des revêtements pour cette distribution granulométrique. Malgré tout, la présence de particules fondues au sein des revêtements est toujours observable.

Il ressort de ce paragraphe des différences significatives de microstructure des dépôts en fonction de la taille des particules. Le mode mixte liquide /vapeur a été mis en évidence pour lequel le phénomène de vaporisation est favorisé par une granulométrie de poudre plus faible. La présence de particules sphériques dans les dépôts est favorisée par des distributions granulométriques étendues dans lesquelles des particules de poudre de diamètre supérieur à 20  $\mu\text{m}$  sont présentes. Lors des projections, il a été mis en évidence un manque de coulabilité de la poudre et un problème de colmatage du point d'injection pour des granulométries trop faibles. Ainsi, les particules de diamètre important permettent de conserver une coulabilité satisfaisante et d'éviter le colmatage. Un compromis doit être trouvé entre une distribution resserrée et fine pour favoriser la vaporisation des particules et des particules de diamètre plus important (environ 25  $\mu\text{m}$ ) afin de conserver une bonne coulabilité de la poudre et sa bonne injection dans le jet plasma.

- **Influence de la distance de projection**

Comme observé précédemment sur les spectres d'émission optique, la distance de projection est un facteur influent vis-à-vis du taux de vaporisation des poudres et par conséquent, influent sur la construction des dépôts. Une distance de projection importante est synonyme d'une augmentation du temps de séjour des particules dans le jet de plasma. Ainsi, les transferts thermiques et cinétiques du plasma aux particules sont améliorés. Les revêtements peuvent alors apparaître plus denses, plus homogènes, et le taux de particules infondues devrait diminuer. Les caractérisations au MEB-FEG réalisées sur les dépôts élaborés par VLPPS sont présentées en Figure III. 21 pour différentes distances de projection.

Observation en coupe polie

Observation en rupture

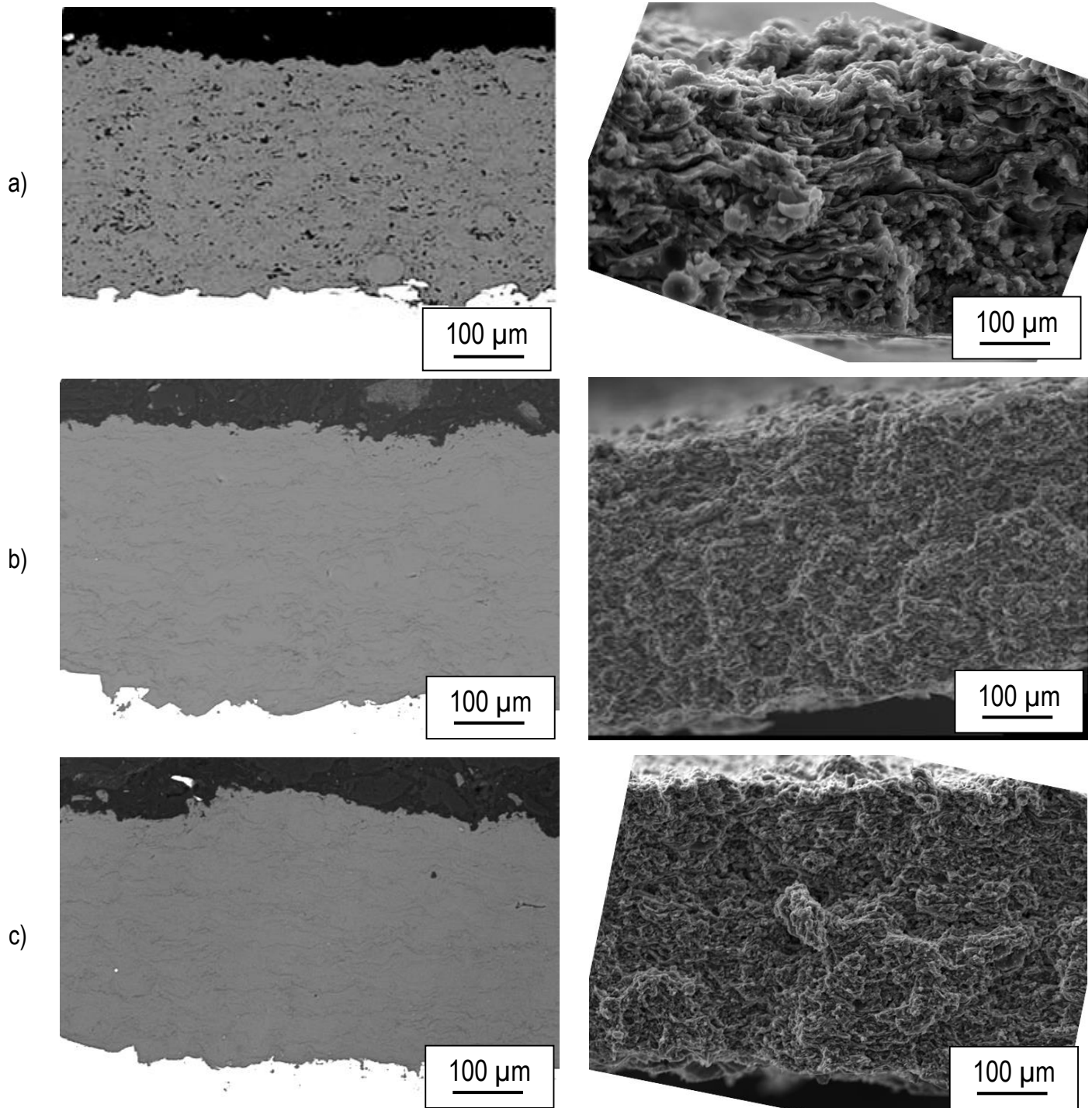


Figure III. 21 : Observations MEB-FEG des coupes polies et des morphologies de surface des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS sur substrats refroidis à (a) 650 mm, (b) 800 mm et (c) 900 mm de la sortie de torche

Pour une distance de 650 mm (Figure III. 21 a), les observations en coupe polie révèlent une microstructure relativement poreuse, avec présence d'infondus. La fractographie montre clairement un mode mixte de construction du dépôt basé majoritairement sur l'empilement de particules fondues. Aux distances supérieures, 800 mm et 900 mm (Figure III. 21 b et Figure III. 21 c, respectivement), les coupes polies et les fractographies montrent des dépôts plus denses toujours formés à partir du mode de construction mixte mais

avec une plus forte concentration de vapeurs métalliques. Il apparaît aussi que les zones inter lamellaires soient comblées par la présence de vapeurs.

Les rugosités de surface des dépôts diminuent pour une augmentation de la distance projection de 650 mm à 900 mm (Tableau III. 7). Cela peut être expliqué par un nombre moins important de particules infondues et un taux de vapeurs plus conséquent dans les dépôts pour de grandes distances de projection.

*Tableau III. 7 : Rugosité de surface et hauteur pic/vallée des revêtements d'aluminium élaborés sur substrats refroidis par VLPPS à 650 mm, 800 mm et 950 mm de la sortie de torche*

Distance de projection (mm)	Rugosité moyenne de surface $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	Hauteur pic/vallée max ( $\mu\text{m}$ )
650	11	119
800	5	58
900	4	45

Pour compléter ces observations, une analyse sur le diamètre du flux reçu par le substrat a été menée. La Figure III. 22 présente le schéma de la largeur de ce flux pour les deux distances de 650 et 800 mm. La largeur du substrat étant beaucoup plus petite que celle du flux de particules à de telles distances de projection, seule une fraction de ce flux est interceptée par la surface du substrat. En supposant une densité de particules non fondues constante, la divergence du flux de particules conduit alors à diminuer le taux d'infondues lorsque la distance de projection augmente. En conséquence, moins de particules sphériques sont observées à 800 mm et 900 mm qu'à 650 mm.

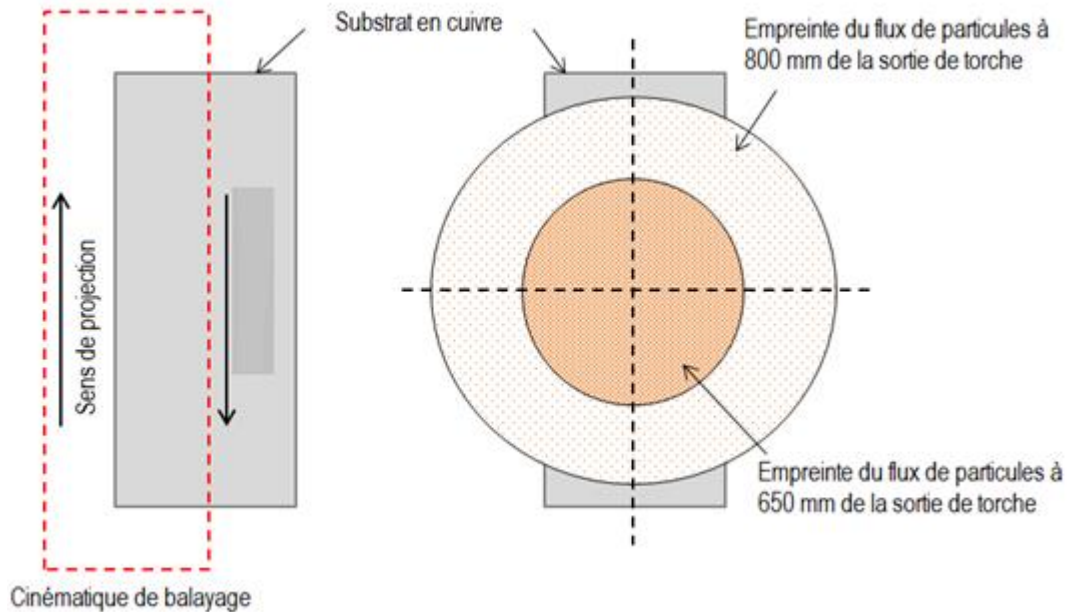


Figure III. 22 : Cinématique de balayage de la torche et empreintes du flux de particules à 650 mm et 800 mm de la sortie de torche

Afin de minimiser la présence de particules non fondues et favoriser celle des vapeurs métalliques dans les dépôts, la distance de projection ne doit pas être inférieure à 800 mm. En deçà de cette distance, les dépôts présentent les caractéristiques de dépôts APS, à savoir infondus, porosité et délamination. A partir de 800 mm, ces caractéristiques sont retrouvées dans des proportions moindres, les dépôts sont plus denses, homogènes car les vapeurs métalliques comblent les zones inter lamellaires.

### II 3 b. Analyse des phases cristallines par DRX

Quelles que soient les conditions de projection, les analyses DRX réalisées sur les dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS révèlent l'absence de phase oxyde au sein des revêtements, comme le montre le diffractogramme type obtenu en Figure III. 23. Celui-ci met en évidence les trois principaux pics de diffraction de l'aluminium (cfc) à  $44,988^\circ$ ,  $52,455^\circ$  et  $77,376^\circ$  correspondant respectivement aux plans atomiques (111), (200) et (220).

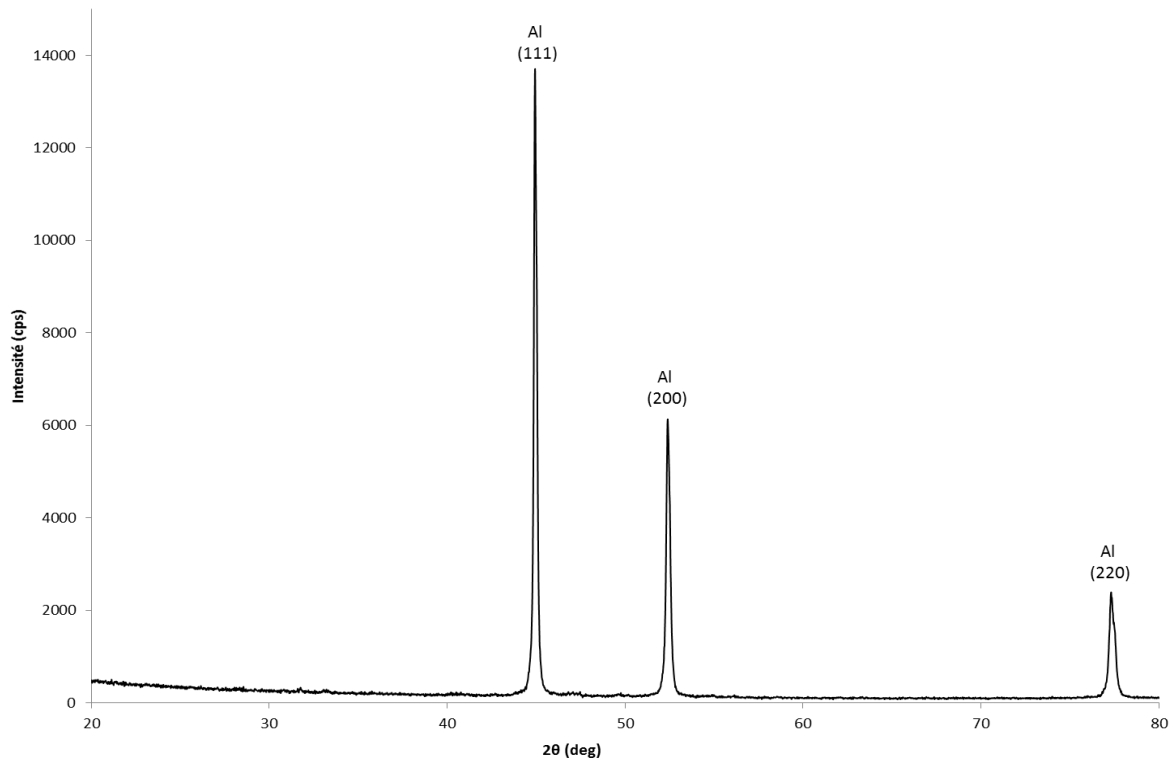


Figure III. 23 : Diffractogramme type des revêtements d'aluminium élaborés par VLPPS

Ces observations démontrent l'intérêt du procédé de projection plasma sous très basse pression dans l'élaboration de dépôts métalliques. En effet, les conditions de travail sous pression réduite préviennent de l'oxydation en vol des particules de poudre métallique.

### II 3 c. Estimation des propriétés mécaniques

- **Influence de la température de substrat**

Sans refroidissement du substrat en cours de projection, les dépôts subissent une refusion partielle en surface engendrant une microstructure mixte, dendritique et granulaire/globulaire (cf paragraphe II 3 a). Les mesures de microdureté réalisées sur ces échantillons montrent une nette dégradation de leur dureté par rapport aux revêtements réalisés dans les mêmes conditions opératoires, avec refroidissement du substrat (Figure III. 24). De plus, l'écart-type standard moyen calculé sur une vingtaine de mesures non refroidis est comparativement élevé, montrant la dispersion des résultats due à la mixité de microstructure de ces dépôts.

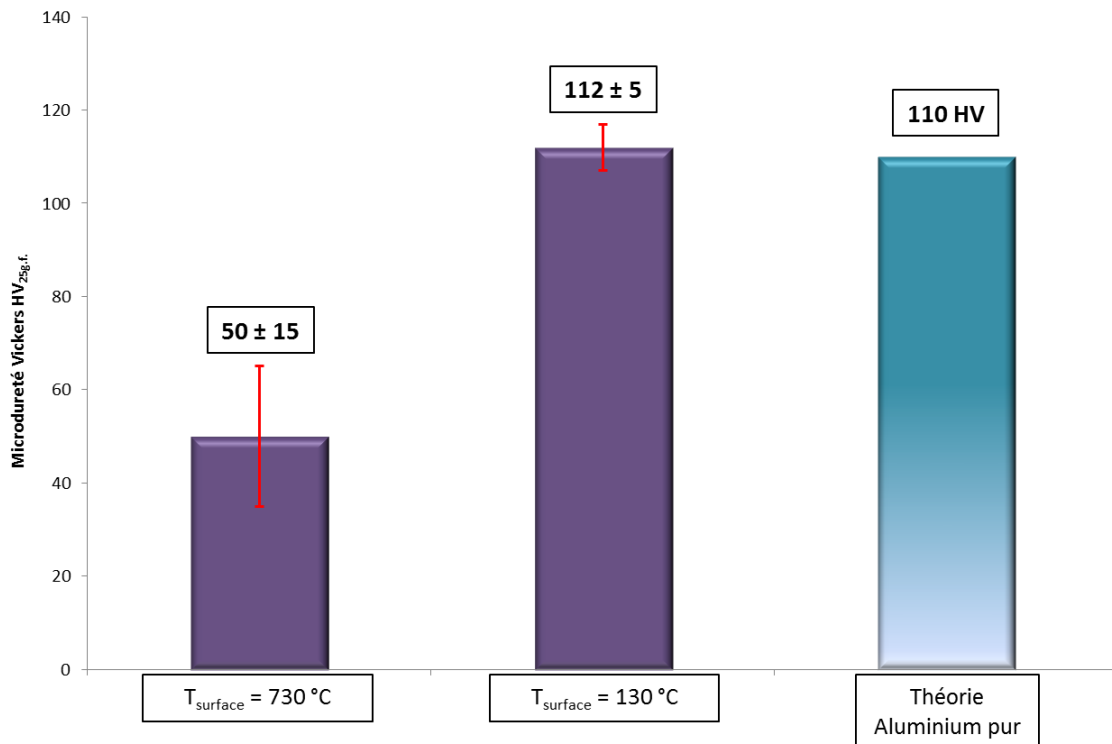


Figure III. 24 : Micro dureté Vickers des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS à 800 mm de la sortie de torche, en fonction de la température de surface du substrat, 730 °C et 130 °C

- **Influence de la distribution granulométrique de la poudre**

Les résultats des mesures de microdureté Vickers effectuées sur les dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS à partir des 4 distributions de poudre sont présentés en Figure III. 25. Les valeurs obtenues montrent clairement que la distribution granulométrique modifie la dureté des revêtements.

Comme il a été présenté dans le paragraphe II 3 a, l'utilisation d'une poudre de granulométrie étendue (Distribution 1, 25-65 µm et Distribution 2, 18-63 µm) et de diamètre moyen important (Distribution 1, 45 µm et Distribution 2, 40 µm) conduit à la formation de dépôts poreux (de l'ordre de 10%), peu homogènes avec présence de particules sphériques. Toutes ces caractéristiques ont pour conséquence des valeurs de dureté faibles (63 HV<sub>25g.f.</sub>), inférieures à la dureté théorique de l'aluminium de l'ordre de 110 HV.

Le resserrage de la distribution conjugué à la réduction du diamètre médian des particules (Distribution 3 et Distribution 4) permet l'élaboration de dépôts relativement denses, homogènes au sein desquels le taux de vapeurs métalliques est notable. Il s'ensuit une augmentation significative de la micro dureté des dépôts. Les valeurs atteignent et dépassent la dureté théorique de l'aluminium pour la distribution 3 de 9-28 µm et 112 HV<sub>25g.f.</sub> pour la distribution 4 de 7-23 µm.



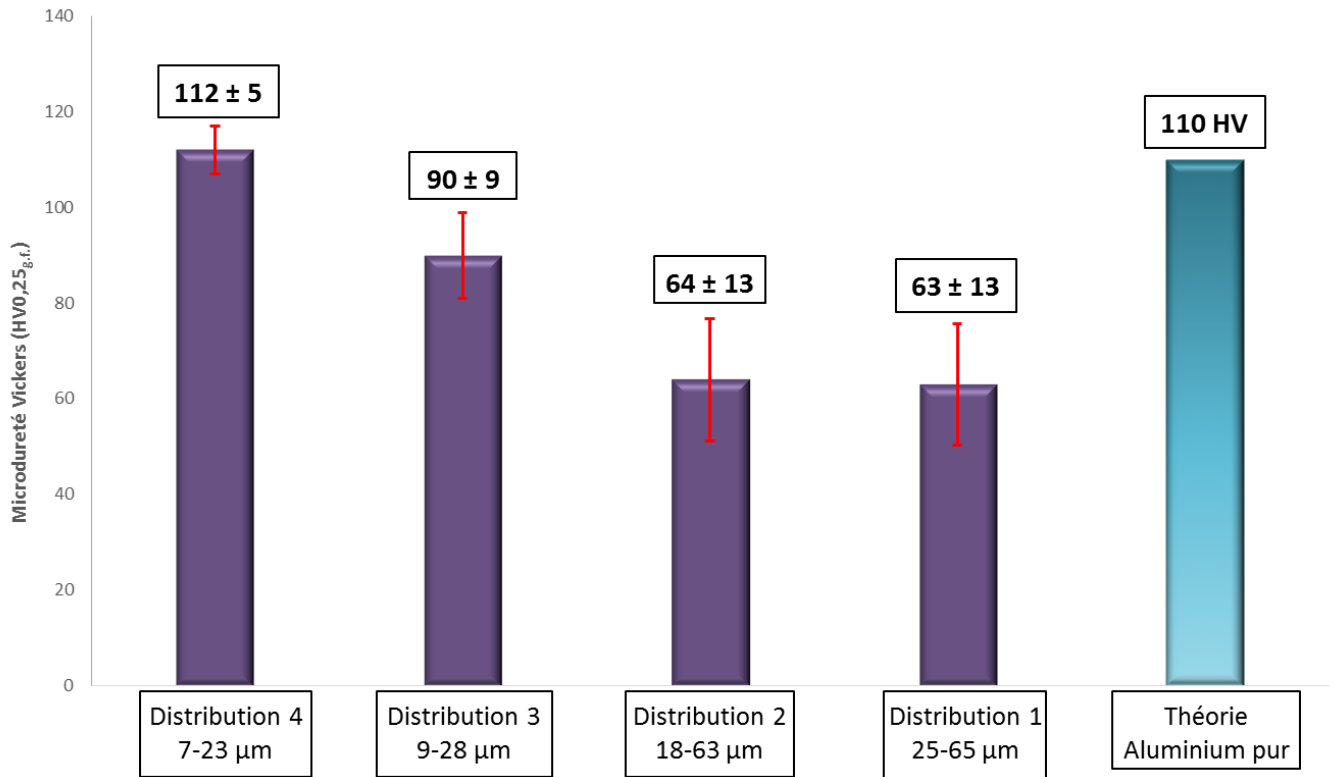


Figure III. 25 : Micro dureté Vickers des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS sur substrats refroidis ( $T_{surf} = 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) à 800 mm, en fonction de la distribution granulométrique des particules de poudre

- **Influence de la distance de projection**

Les valeurs de microdureté obtenues sur les dépôts projetés à différentes distances sont présentées en Figure III. 26. La figure montre une nette augmentation de la dureté des dépôts pour les plus grandes distances de projection. En accord avec les conclusions apportées précédemment, cette évolution provient de la densification des revêtements avec la distance de projection. Il est constaté par ces résultats que le nombre diminué de particules sphériques solides à cœur, compensé par un taux de vapeurs métalliques plus important dans ces revêtements contribuent ensemble à améliorer le comportement mécanique sous indentation.

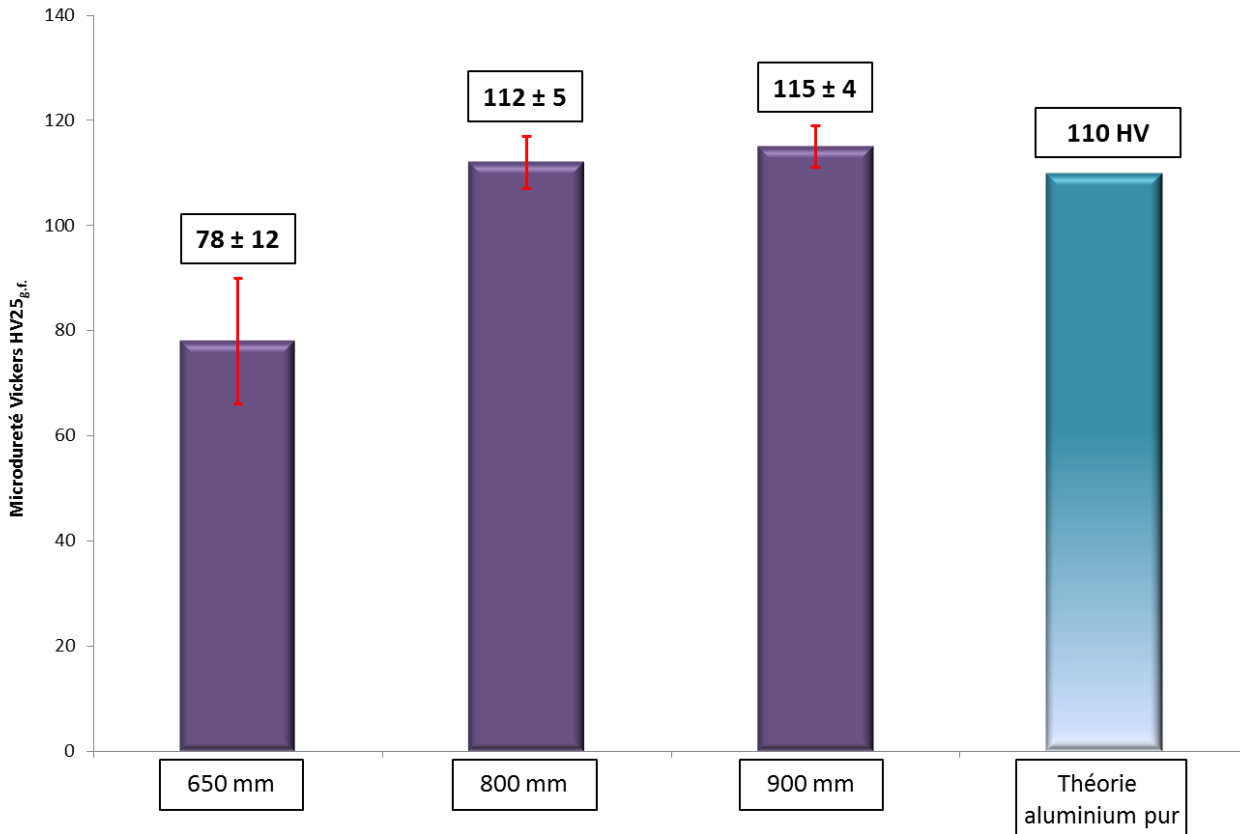


Figure III. 26 : Micro dureté Vickers des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS sur substrats refroidis, en fonction de la distance de projection, 650 mm, 800 mm et 900 mm

#### **II 4. Conclusion sur l'élaboration des dépôts d'aluminium par projection VLPPS**

Des dépôts d'aluminium 1050 ont été élaborés avec succès par projection plasma sous très basse pression. Afin de mieux comprendre le comportement de la poudre dans le jet de plasma et la construction des dépôts, trois paramètres ont été considérés (la température de surface du substrat, la distribution granulométrique de la poudre, la distance de projection) et ont été successivement optimisés au fil des expériences afin de déterminer leur influence sur la morphologie des revêtements. La pression dans l'enceinte aurait pu être un autre facteur à étudier, mais le but étant d'élaborer des dépôts sous très basse pression, celle-ci a été maintenue à 150 Pa (1,5 mbar).

Une synthèse des résultats est donnée ci-après :

- Concernant l'influence de la température du substrat : un passage d'une microstructure globulaire/granulaire provoquée par la refusion partielle de la surface amorçant aussi un phénomène d'interdiffusion de l'aluminium et du cuivre (substrat) à une microstructure dense et homogène est observée entre les conditions de projection sur substrat non refroidi de température supérieure à la température de fusion de l'aluminium (660°C) et celles sur substrat

refroidi par circulation d'eau affichant une température de 400 °C. Cette différence de structure s'accompagne d'une augmentation significative de la dureté de 50 HV<sub>25g.f</sub> à plus de 110 HV<sub>25g.f</sub>.

- Concernant l'influence de distribution granulométrique : alors que la présence de particules sphériques partiellement fondues, potentiellement infondues, de porosité et de délamination est observée dans les dépôts élaborés à partir de poudre de forts diamètres et de distributions granulométriques larges, les dépôts présentent ces mêmes caractéristiques mais en nombre réduit lorsque la taille des poudres diminue et que la distribution granulométrique se resserre. Ces revêtements, tous construits à partir d'un mode mixte (empilement de particules fondues et condensation de vapeurs métalliques) présentent dans ce dernier cas un taux de vapeur alors plus important qui conduit à les densifier, donc à diminuer le taux de porosité (<2%) et augmenter la dureté (112 HV<sub>25g.f</sub>).
- Concernant l'influence de la distance de projection : ceux élaborés à 650 mm de la sortie de torche montrent les caractéristiques de porosité, particules sphériques et délamination. A 800 mm et 900 mm, la proportion de ces particules dans les dépôts est moindre. Les vapeurs métalliques sont plus facilement mises en évidence.

Quelles que soient les conditions opératoires employées, les analyses DRX ne révèlent pas de phase oxyde dans les dépôts d'aluminium.

En conclusion de ces caractérisations, l'élaboration de dépôts d'aluminium denses, homogènes et présentant de bonnes propriétés mécaniques nécessite l'utilisation de poudre de distributions granulométriques resserrées et de diamètres médians de particules inférieurs à 20 µm. Au-delà de cette valeur, les mécanismes de vaporisation sont ralentis voire impossibles à obtenir. Finalement, une synthèse des paramètres opératoires requis pour l'élaboration des dépôts d'aluminium denses, homogènes et de dureté satisfaisante sont détaillés dans le Tableau III. 8.

Tableau III. 8 : Paramètres opératoires préconisés pour l'élaboration par VLPPS de dépôts d'aluminium denses et homogènes

Paramètres	Condition 1
Torche plasma	F4-VB
Diamètre interne de l'anode (mm)	6
Intensité courant électrique (A)	650
Tension arc électrique (V)	80
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,21
Pression d'enceinte (Pa)	150
Débit gaz porteur Ar (L.min <sup>-1</sup> )	2,5
Diamètre d'injection de poudre (mm)	1,5
<b>Distance de projection (mm)</b>	<b>900</b>
<b>Température de surface (°C)</b>	<b>≈ 130</b>
<b>Distribution granulométrique de la poudre (µm)</b>	<b>7-23</b>

### III) Elaboration de dépôts de titane

#### III 1. Etude du comportement de la poudre de titane dans la source chaude par spectrométrie à émission optique

Comme pour les analyses de la poudre d'aluminium, la spectrométrie à émission optique a été employée afin d'observer le comportement de la poudre de titane au sein du jet plasma. Le détail des paramètres expérimentaux est présenté dans le Tableau III. 9. Un seul mélange plasmagène est considéré correspondant à un mélange binaire Ar-H<sub>2</sub>, le même que celui utilisé pour la projection d'aluminium. Les distances de mesure repérées par rapport à la sortie de torche varient de 600 à 1200 mm. La poudre a une granulométrie de 5-25 µm et le diamètre médian des particules est 13 µm.

La démarche de l'étude est identique à celle présentée dans le paragraphe II. L'analyse du jet seul conduit logiquement aux mêmes résultats que ceux donnés en Figure III. 5, les résultats ne sont donc pas repris ici.

Tableau III. 9 : Conditions opératoires

Paramètres	Condition 1
Torche plasma	F4-VB
Diamètre interne de l'anode (mm)	6
Intensité courant électrique (A)	650
Pression d'enceinte (Pa)	150
Débit gaz porteur Ar (L.min <sup>-1</sup> )	1,5
Distribution granulométrique de la poudre (μm)	5-25 (d <sub>50</sub> = 13 μm)
Distance de mesure (mm)	De 600 à 1200 mm
Tension arc électrique (V)	80
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10
Hélium (L.min <sup>-1</sup> )	0
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,21

Lorsque la poudre est injectée dans le flux de plasma, les spectres obtenus sont ceux présentés en Figure III. 27. Des émissions optiques des espèces excitées et ionisées de titane sont détectées entre 400 et 600 nm (Figure III. 28) et entre 800 et 900 nm (Figure III. 29). Il est à noter une diminution de ces intensités avec une diminution de la distance de mesure ce qui laisse penser qu'un taux de vaporisation de la poudre plus conséquent est obtenu pour les distances les plus longues.

L'évolution de l'intensité des émissions optiques de Ti en fonction de la distance de mesure repérée par rapport à la sortie de torche (Figure III. 30) montre, comme dans le cas de la poudre d'aluminium, que les émissions optiques de ce matériau sont plus intenses pour une distance à la sortie de torche de 900 mm. Tout comme précédemment, pour des distances supérieures à 900 mm, les intensités diminuent. Cependant, concernant le titane, elles tendent à s'annuler. Cela est encore une fois dû au refroidissement drastique des particules dans la zone d'extinction du plasma, et donc à l'absence de leur rayonnement. Pour la suite, la distance de projection pour l'élaboration des revêtements de titane pur sera fixée à 900 mm.

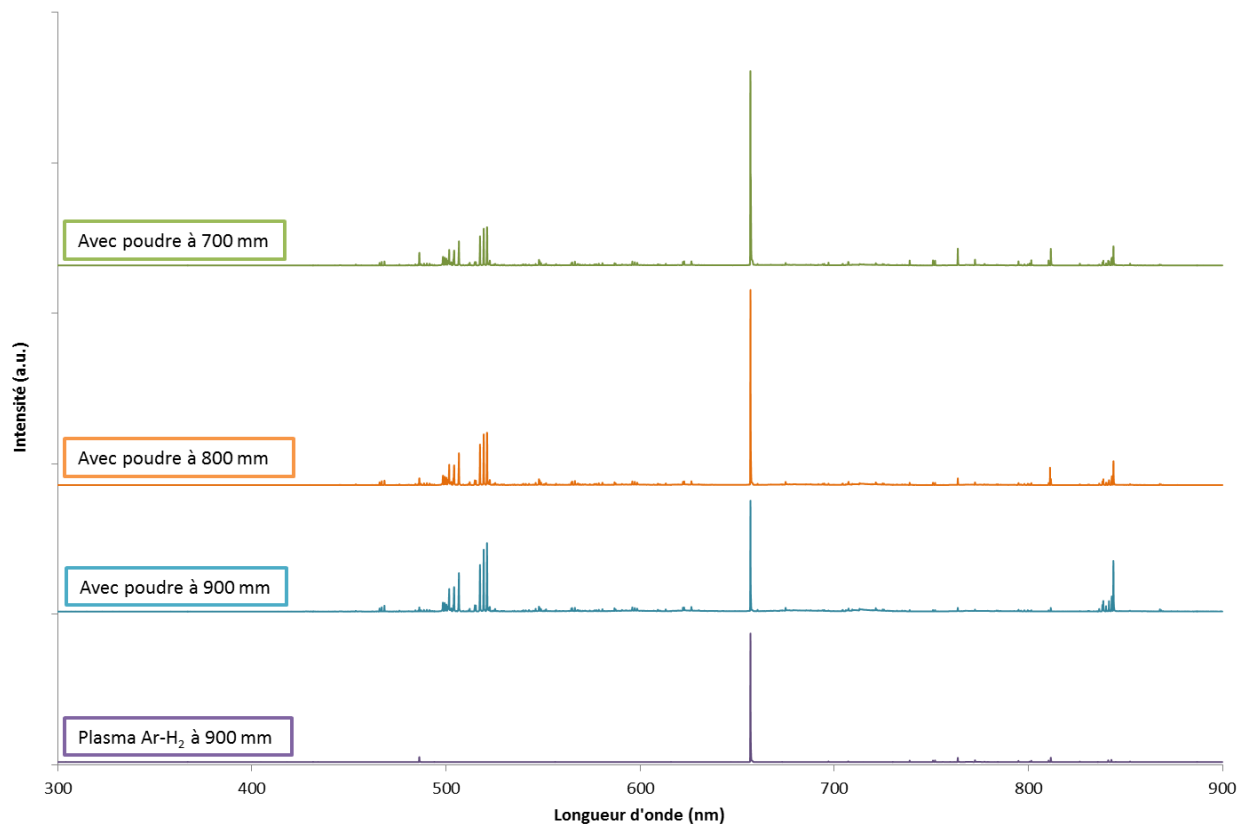


Figure III. 27 : Spectre OES 300-900 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub> avec injection de poudre entre 700 et 900 mm de la sortie de torche et comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre

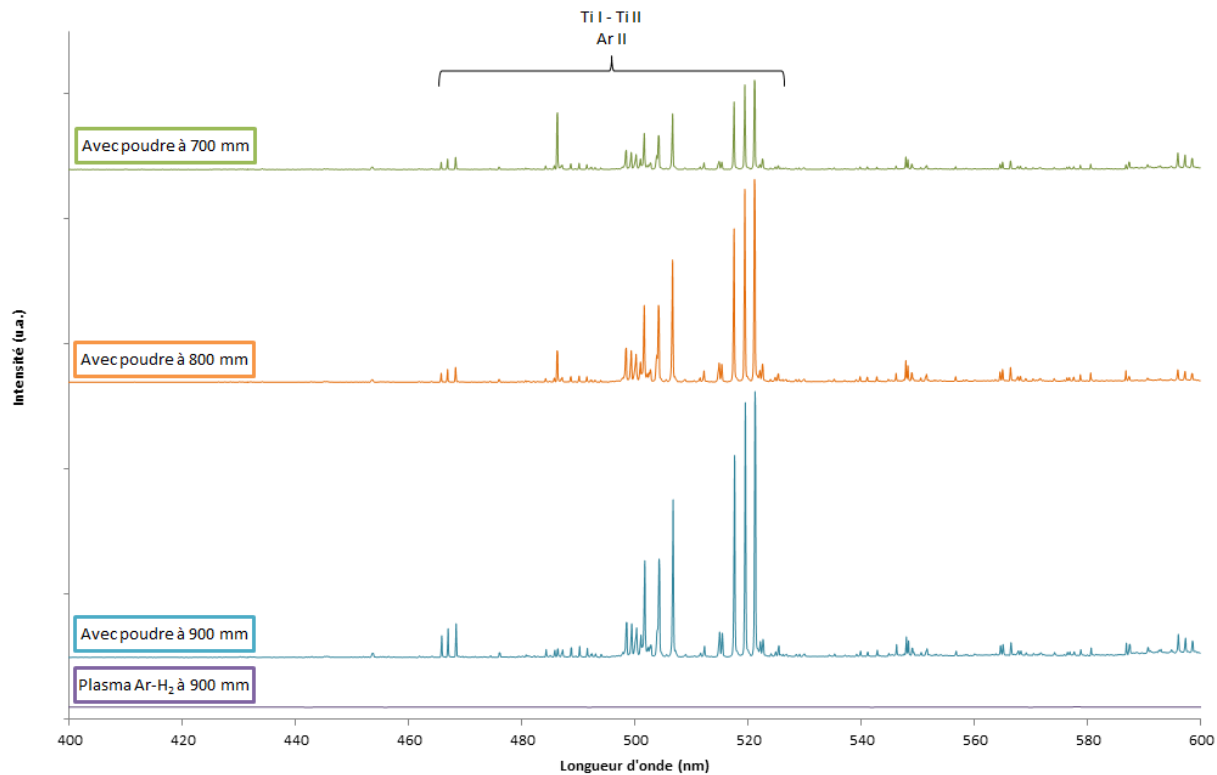


Figure III. 28 : Spectre OES 400-600 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub> avec injection de poudre entre 700 et 900 mm de la sortie de torche et comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre

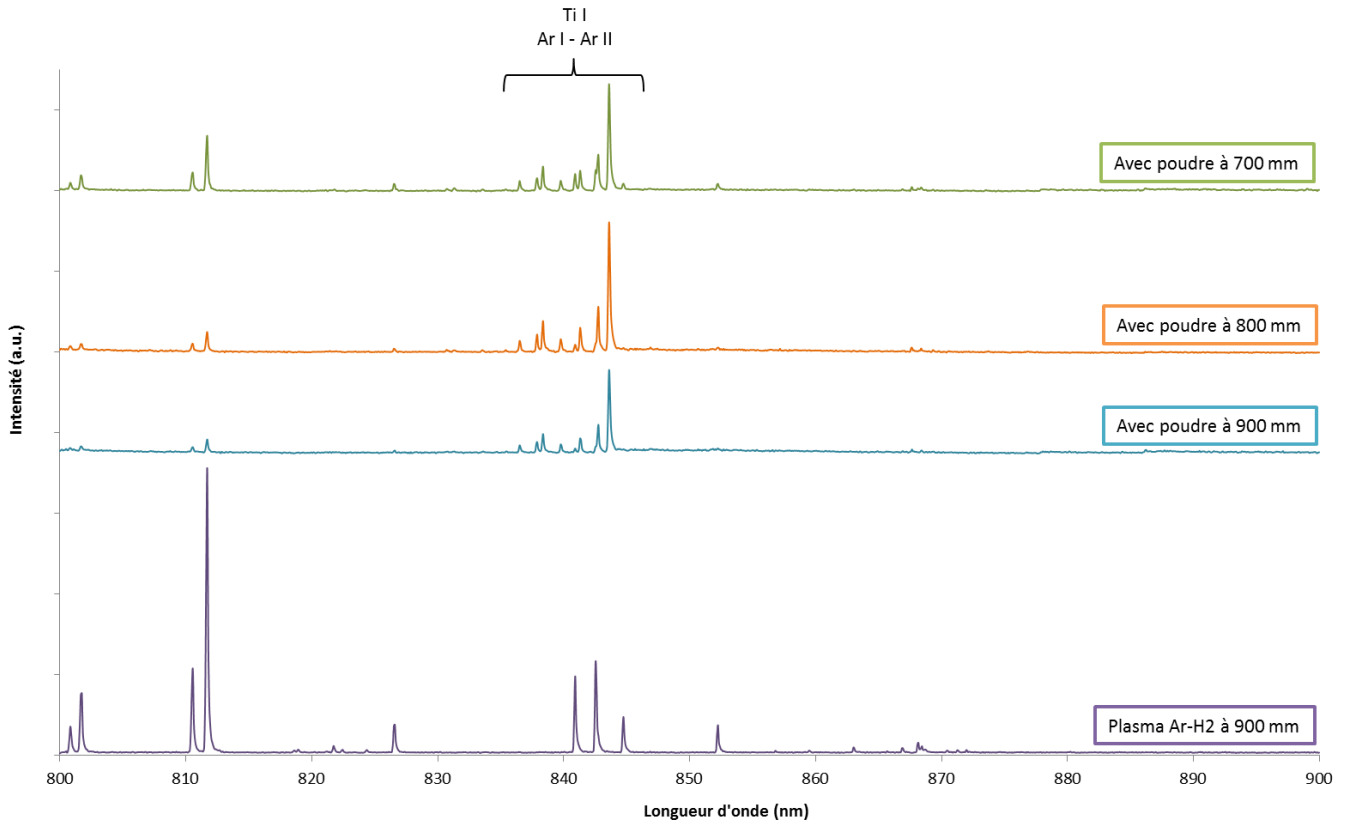


Figure III. 29 : Spectre OES 800-900 nm acquis sur un plasma Ar/H<sub>2</sub> avec injection de poudre entre 700 et 900 mm de la sortie de torche et comparaison avec le spectre obtenu à 900 mm sans injection de poudre

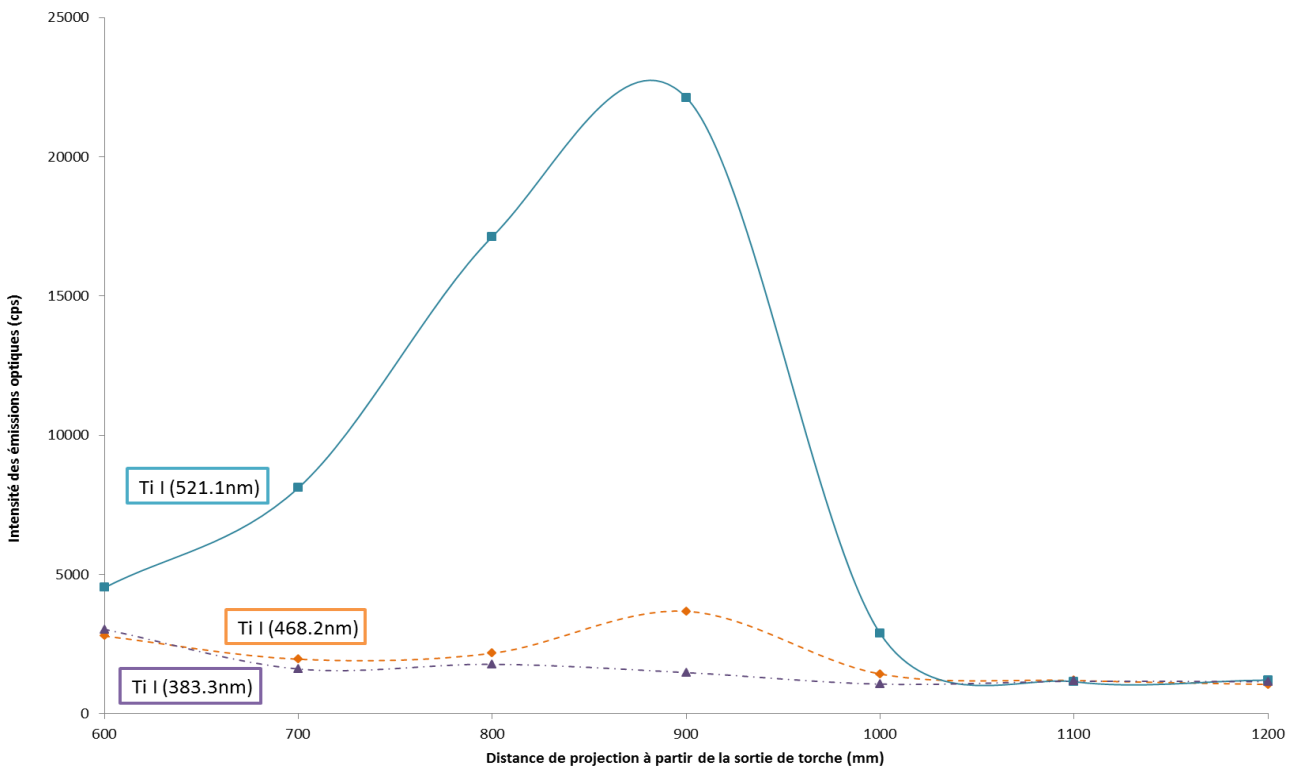


Figure III. 30 : Evolution des émissions optiques des espèces de titane le long de l'axe du jet de plasma pour le mélange binaire Ar-H<sub>2</sub>

## III 2. Développement des dépôts – Paramètres opératoires

Le détail des paramètres expérimentaux concernant l'élaboration des revêtements de titane est présenté dans le Tableau III. 10. Afin de réduire le débit de poudre, les racleurs de type L sont utilisés ainsi qu'une rotation minimum du disque doseur est préconisée. Les racleurs de type L sont utilisés dans le cas de poudres de bonne coulabilité. La gorge est de profondeur 0,8 mm tandis que celle des racleurs NL utilisés pour les poudres de moindre coulabilité comme l'aluminium est de 1,2 mm.

Tableau III. 10 : Paramètres de projection de la poudre de titane

Paramètres			
Torche plasma	F4-VB		
Diamètre interne de l'anode (mm)	6		
Intensité courant électrique (A)	650		
Tension arc électrique (V)	80		
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45		
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10		
Hélium (L.min <sup>-1</sup> )	0		
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,21		
Distance de projection (mm)	900		
Pression d'enceinte (Pa)	150	300	600
Débit de poudre (g.min <sup>-1</sup> )	1,7		1,0
Granulométrie de la poudre (µm)	5-25		

## III 3. Caractérisation des dépôts

### III 3 a. Observations des revêtements au MEB-FEG

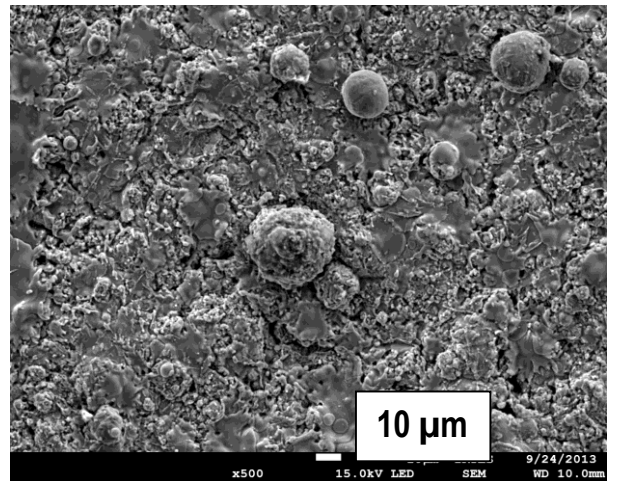
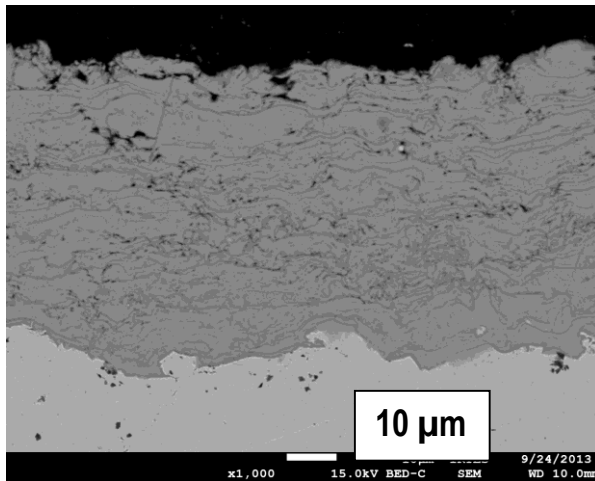
Les revêtements élaborés pour différentes pressions d'enceinte (150 Pa, 300 Pa et 600 Pa) et un débit de poudre de 1,7 g.min<sup>-1</sup> ont d'abord été observés au MEB-FEG. Les clichés des coupes polies ainsi que des morphologies de surface des revêtements à sont montrés en Figure III. 31.



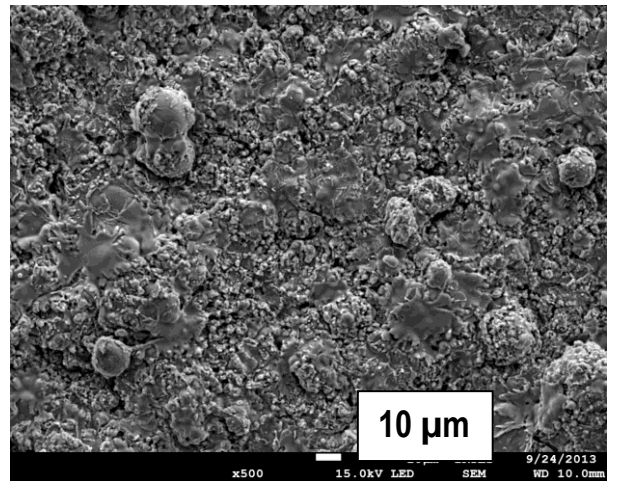
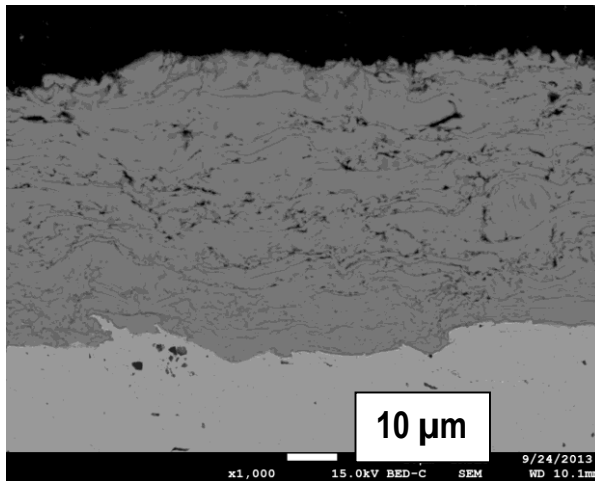
Observation en coupe polie

Observation en surface

a) 150 Pa



b) 300 Pa



c) 600 Pa

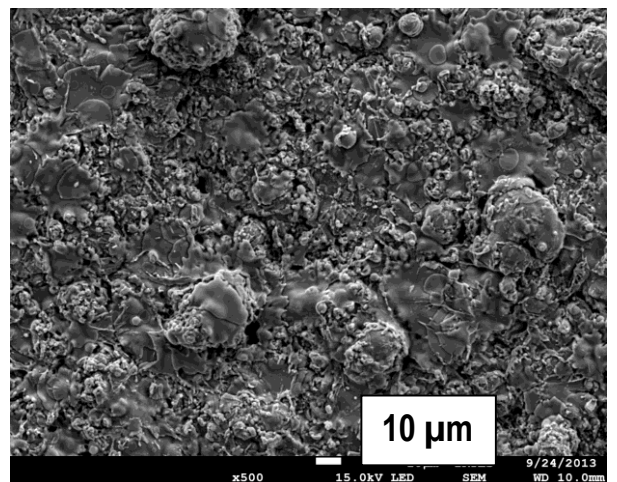
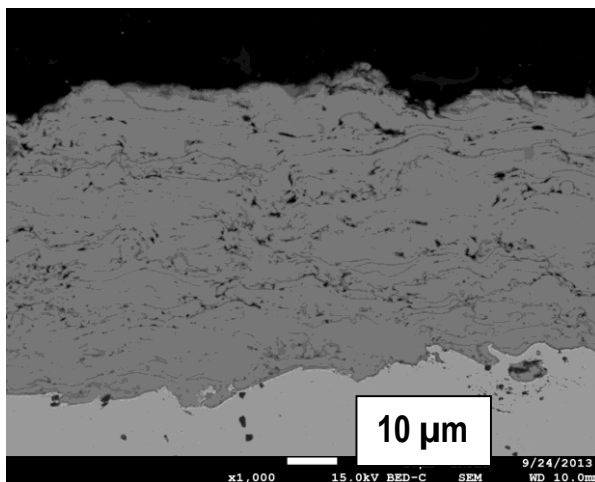


Figure III. 31 : Observations au MEB-FEG des coupes polies (grandissement x1000) et des morphologies de surface (grandissement x500) des dépôts de titane en fonction de la pression d'enceinte, pour un débit de poudre de  $1,7 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$

Ces observations font ressortir une microstructure homogène, restant cependant relativement poreuse et contenant des particules non fondues. La porosité des dépôts a été estimée par stéréologie comme étant inférieure à 10%. L'échelle des clichés (10  $\mu\text{m}$ ) correspondant approximativement au diamètre médian de la poudre initiale utilisée (13  $\mu\text{m}$ ), confirme l'hypothèse d'une fusion partielle de particules, celles sphériques visibles sur les coupes polies. Les microscopies de surface laissent apparaître, pour le grandissement x500, des particules non fondues et particules fondues sous forme de lamelles. Pour un grandissement plus fort x25000 (Figure III. 32), des particules micrométriques à sub-micrométriques peuvent aussi être mises en évidence. Celles-ci apportent la preuve de la vaporisation partielle de la poudre de titane, certainement les particules les plus fines. La structure des dépôts présente une bonne homogénéité pour le débit de poudre de  $1,7 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Concernant l'effet de la pression de chambre sur la construction des dépôts, aucun changement notable peut être fait. Les dépôts élaborés à partir des trois pressions sont similaires en termes de microstructure. Une augmentation plus significative de la pression de travail aurait pu apporter des changements structuraux mais le but étant d'élaborer des revêtements métalliques sous très basse pression, cela n'a pas été réalisé. La pression retenue pour l'élaboration de dépôts de titane est donc 150 Pa.

En considérant un débit de poudre plus faible ( $1,0 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ ), les observations sont similaires. Comme le montre la Figure III. 33, le revêtement reste poreux et présente toujours des particules sphériques d'un diamètre de l'ordre du diamètre médian de la poudre. A plus fort grandissement (x50000), des particules sub-micrométriques à nanométriques sont à nouveau observables.

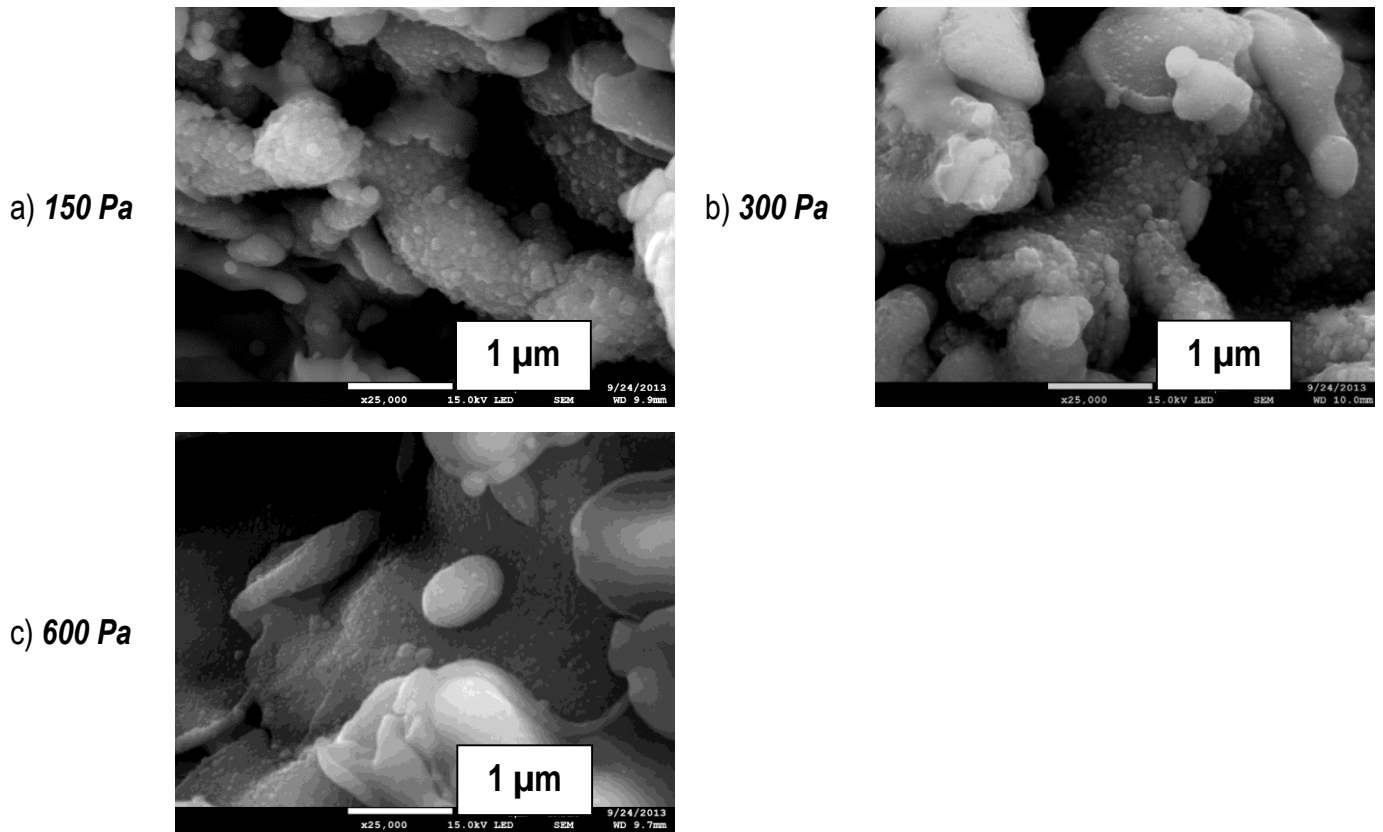


Figure III. 32 : Observations au MEB-FEG (x25000) des coupes polies et des morphologies de surface des dépôts de titane en fonction de la pression d'enceinte pour un débit de poudre de  $1,7 \text{ g.min}^{-1}$

Observation en coupe polie

Observation en surface

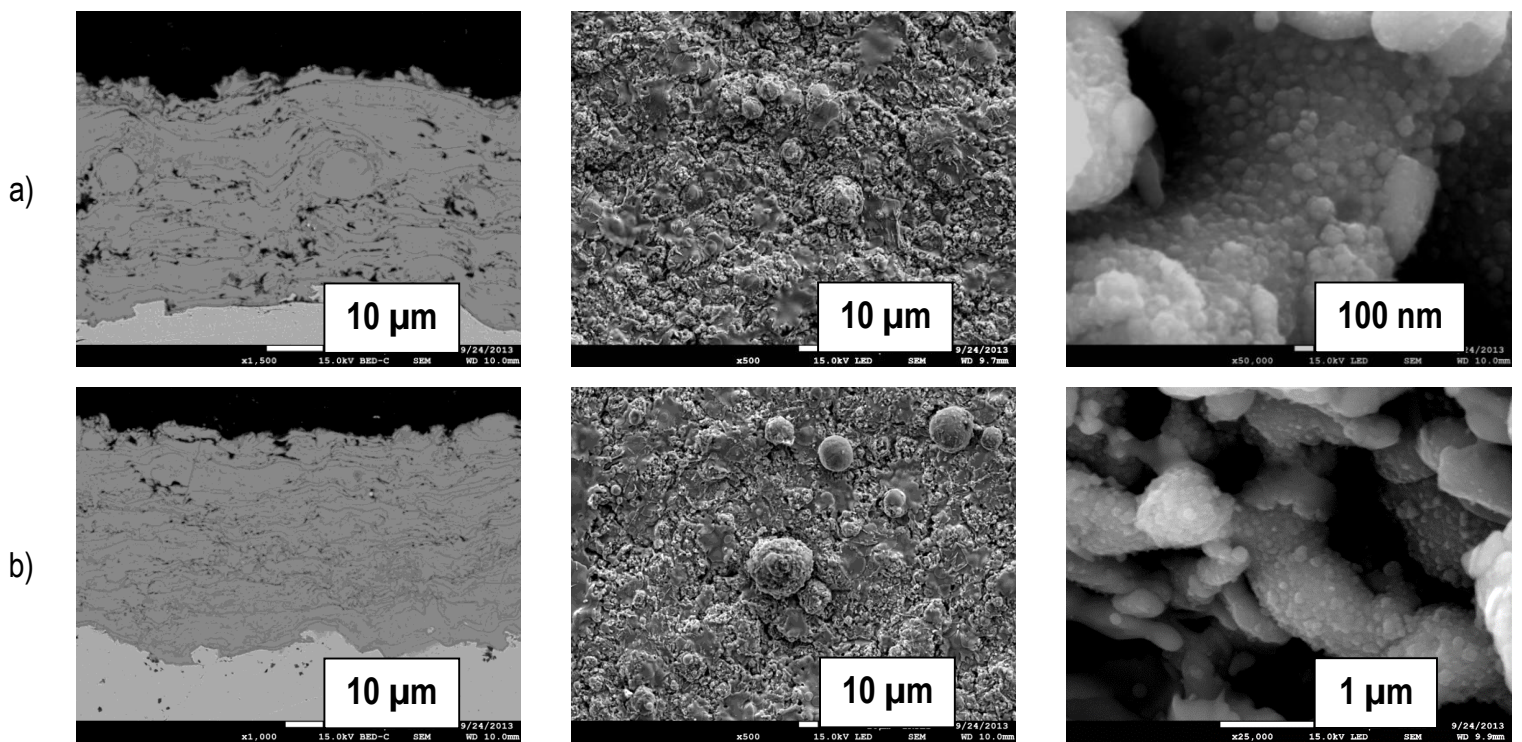


Figure III. 33 : Observations au MEB-FEG de la coupe polie et de la morphologie de surface de dépôts de titane élaborés à 150 Pa pour un débit de poudre de a)  $1,0 \text{ g.min}^{-1}$  et b)  $1,7 \text{ g.min}^{-1}$

### III 3 b. Analyse des phases cristallines par DRX

La diffraction des rayons X a permis de déterminer les phases cristallines composant les revêtements de titane, en fonction des conditions opératoires utilisées. Quels que soient la pression d'enceinte et le débit de poudre, les résultats obtenus par analyse DRX sont similaires. Le diffractogramme typique est montré en Figure III. 34. Aucune phase oxyde n'est mise en évidence, confirmant à nouveau l'intérêt de la projection sous très basse pression dans l'élaboration des dépôts métalliques.

La présence de la phase alpha du titane, correspondant à la phase basse température, est due au refroidissement rapide des substrats en projection. En effet, la température de surface, mesurée grâce à un thermocouple de type K, est évaluée en moyenne à 200 °C au cours de la projection ce qui permet de favoriser la formation de la phase  $\alpha$  du Ti.

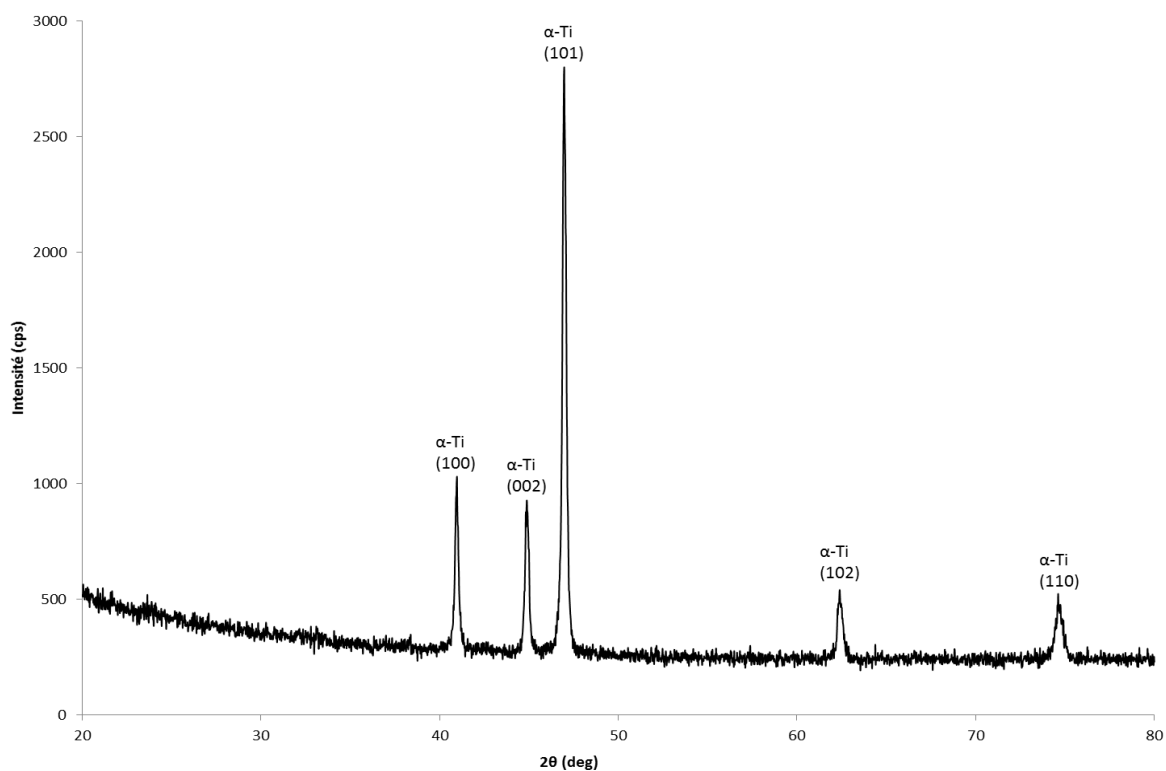


Figure III. 34 : Diffractogramme typique des revêtements de titane pur élaborés par VLPPS

### III 3 c. Estimation des propriétés mécaniques

Les mesures de microdureté Vickers, effectuées sur les coupes polies des échantillons, avec une charge de 25 g, ont donné les résultats de la Figure III. 35. Les valeurs moyennées (de l'ordre de 220 HV<sub>25g.f.</sub>) sont très supérieures à la valeur théorique de dureté du titane de grade 1 (titane pur commercialisé) qui est d'environ 160 HV. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence non négligeable, la première étant une oxydation des particules de titane, portant à une augmentation de la dureté moyenne des revêtements. La pureté élevée de la poudre de titane employée (<99,9%), la faible teneur en oxygène résiduel dans la cabine

placée sous très basse pression (<600 ppm) ainsi que la pureté des gaz plasmagènes employés discréditent cette hypothèse. La seconde explication, qui semble être la plus plausible, est l'apparition de contraintes mécaniques et thermiques lors de l'étalement des particules de titane fondues à la surface du substrat refroidi à 130 °C (il y a alors formation de la phase basse température du type Ti- $\alpha$ ), portant à l'augmentation de la dureté moyenne des dépôts. Ces duretés moyennes expérimentales sont comparées à la dureté du titane à l'état métallurgique normalisé, après recuit de relaxation de contraintes. La présence ou absence de contraintes internes aux dépôts peut expliquer cette différence notable de dureté expérimentale et « théorique ».

Le dépôt élaboré avec un débit de poudre de 1,0 g.min<sup>-1</sup> présente une dureté légèrement plus faible que les autres revêtements. Les observations en coupe polie ont montré un dépôt plus poreux que pour les autres conditions de projection à 1,7 g.min<sup>-1</sup> de poudre. Les mesures de dureté en sont donc légèrement affectées et l'écart-type standard moyen sur la série de mesures est plus important. Cependant, d'après la Figure III. 35, les écarts-type standards moyens calculés sur chaque série de mesures ne permettent pas de discriminer une condition par rapport aux autres. La différence de dureté sur les différents dépôts n'est pas significative et reste très supérieure à la dureté théorique.

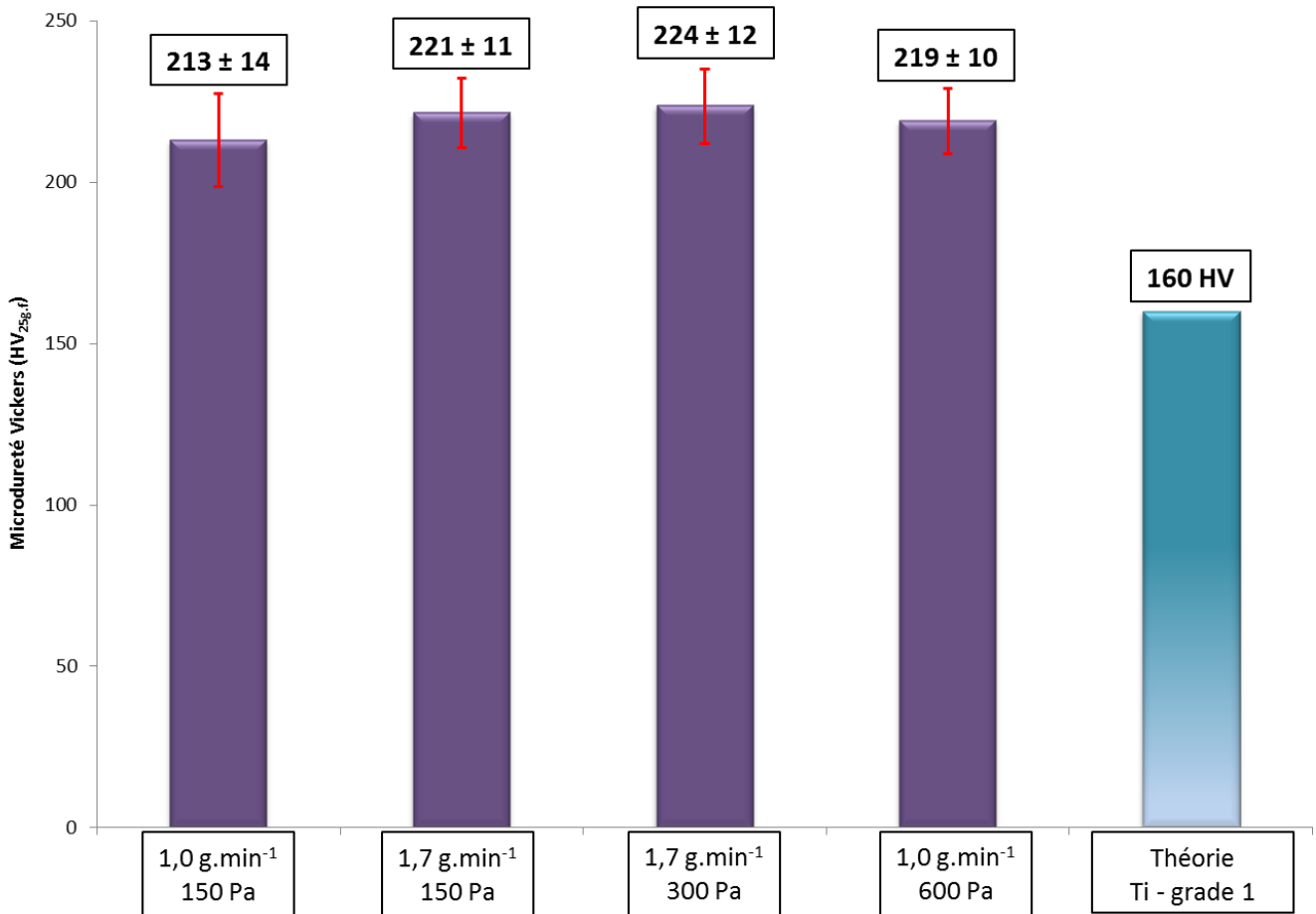


Figure III. 35 : Microdureté Vickers des dépôts de titane élaborés par VLPPS sur substrats refroidis ( $T^{\circ}_{surf} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en fonction de la pression d'enceinte et du débit de poudre

#### III 4. Conclusion sur l'élaboration des dépôts de titane par projection VLPPS

Les dépôts de titane élaborés par VLPPS à 900 mm de la sortie de torche ont été obtenus pour différents jeux de paramètres opératoires :

- Concernant l'influence de la pression d'enceinte : dans l'intervalle de pression de travail étudié (150-600 Pa), aucune différence significative de la morphologie des dépôts n'a été notée.
- Concernant l'influence du débit de poudre : une légère dégradation de la microstructure est observée pour un débit de poudre plus faible donnant aussi lieu à un taux de porosité plus important et une micro dureté plus faible.

De manière générale, les dépôts sont tous construits à partir d'un mode mixte basé sur un empilement de particules fondues et de condensation de vapeurs métalliques. La vaporisation partielle de la poudre métallique initiale a été mise en évidence à la fois à travers les analyses par spectrométrie à émission optique et à travers les observations MEB-FEG à forts grossissements des surfaces des dépôts. Des particules infondues sont observables en coupe polie correspondant à une fusion incomplète de ces dernières. Les

dépôts présentent des microstructures homogènes légèrement poreuses (<10 %). Les analyses DRX mettent en évidence la pureté des dépôts métalliques par l'absence de formation de phase oxyde dans le dépôt montrant ainsi le potentiel du procédé VLPPS pour l'élaboration de dépôts métalliques. Enfin, les valeurs expérimentales de microdureté mesurées sur ces dépôts atteignent en moyenne 220 HV<sub>25g.f.</sub> tandis que les valeurs de dureté théoriques pour ce même type de grade de titane sont de l'ordre de 160 HV.

Pour finir, ces dépôts de titane peuvent être comparés à ceux élaborés par deux autres techniques :

- Le procédé HVOF modifié par J. Kawakita *et al.* [(8)] : les dépôts de titane « HVOF » sont relativement denses mais les analyses DRX ont mis en évidence la présence d'oxydes TiO et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, phases non présentes dans les dépôts VLPPS.
- Le procédé de projection plasma sous vide développé par E. Lugscheider *et al.* [(9)]. : les revêtements fabriqués par VPS sont relativement denses (porosité comprise entre 0 et 3%) et ne présentent pas de particules infondues. Ils sont constitués de la phase α-Ti. Leur dureté moyenne est comparable à celle des dépôts VLPPS, 218 ± 38 HV<sub>0,0 5g.f.</sub> et 219 ± 5 HV<sub>25g.f.</sub>, respectivement.

En regard des résultats obtenus sur la projection de titane, les paramètres opératoires préconisés pour l'élaboration de dépôts de titane homogènes et de dureté élevée sont donnés dans le Tableau III. 11. La pression d'enceinte est fixée à 150 Pa, d'une part parce que cette valeur correspond aux conditions de la projection plasma sous très basse pression et d'autre part parce qu'elle est adaptée à la projection du titane et de l'aluminium. De ce fait, les dépôts TiAl seront donc élaborés à cette pression.

Tableau III. 11 : Paramètres opératoires préconisés pour l'élaboration par VLPPS de dépôts de titane homogènes, de dureté élevée

Paramètres	Condition 1
Torche plasma	F4-VB
Diamètre interne de l'anode (mm)	6
Intensité courant électrique (A)	650
Tension arc électrique (V)	80
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,21
Pression d'enceinte (Pa)	150
Débit gaz porteur (L.min <sup>-1</sup> )	2,5
Diamètre d'injection de poudre (mm)	1,5
<b>Distance de projection (mm)</b>	<b>900</b>
<b>Température de surface (°C)</b>	<b>≈ 130</b>
<b>Distribution granulométrique de la poudre (µm)</b>	<b>7-25</b>

## IV) Elaboration de dépôts de titane/aluminium

### IV 1. Développement des dépôts – Paramètres opératoires

L'élaboration de dépôts nitrurés de titane/aluminium nécessite au préalable une compréhension du système poudreux titane/aluminium. La première étape consiste donc en l'étude de la projection non réactive simultanée d'aluminium et titane dans un plasma Ar/H<sub>2</sub>. Les conditions expérimentales utilisées sont détaillées dans le Tableau III. 12.



Tableau III. 12 : Conditions opératoires - développement des dépôts de titane/aluminium

Paramètres	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4
Torche plasma	F4-VB			
Diamètre interne de l'anode (mm)	6			
Intensité courant électrique (A)	650			
Tension arc électrique (V)	80			
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45			
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10			
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,21			
Pression d'enceinte (Pa)	150			
Distance de projection (mm)	900			
<b>Rapport atomique Al/Ti</b>	<b>3,0</b>	<b>2,0</b>	<b>1,0</b>	<b>0,5</b>
%at. Titane	25	33	50	68
%at. Aluminium	75	66	50	34

Les paramètres plasma sont gardés constants tandis que quatre rapports atomiques Al/Ti ont été testés dans le but de mettre en évidence le comportement combiné de chacun des matériaux dans le jet et la conséquence de ce comportement sur la microstructure des dépôts.

Deux types d'injection ont été employés pour cette projection simultanée:

- une injection double, en vis-à-vis (Figure III. 36 a).
- une injection simple (Figure III. 36 b),

L'effet du pourcentage atomique d'Al et Ti et du mode d'injection sur la microstructure des dépôts est évalué grâce aux observations MEB-FEG. Une estimation de la composition chimique est faite par analyse EDS et par SDL. Les différentes phases cristallines composant les dépôts et la formation d'intermétalliques sont déterminées par analyse DRX.

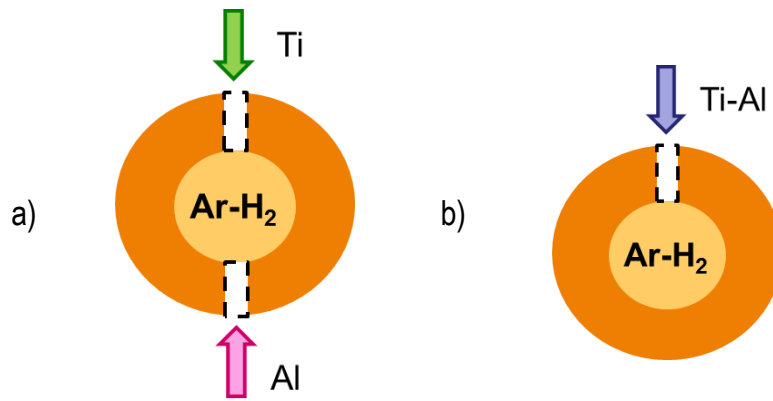


Figure III. 36 : Injection a) double et b) unique du mélange de poudres titane et aluminium

## IV 2. Caractérisation des dépôts

### IV 2 a. Observations des revêtements Ti/Al au MEB-FEG

Les caractérisations au MEB-FEG portent sur les dépôts élaborés à partir des deux types d'injection du mélange de poudres.

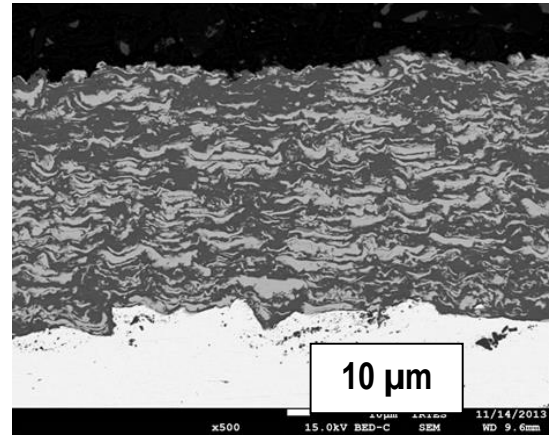
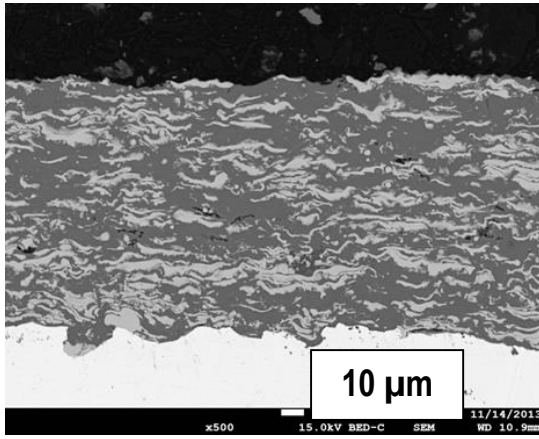
Les observations des coupes polies des dépôts TiAl pour les quatre compositions initiales (Figure III. 37a pour le rapport atomique de 3, Figure III. 37 b pour le rapport atomique de 2, Figure III. 37 c pour le rapport atomique de 1, Figure III. 37 d pour le rapport atomique de 0,5) révèlent des microstructures denses présentant des taux de porosité très faibles (< 2%) et cela quel que soit le rapport atomique Al/Ti

Les dépôts TiAl élaborés à partir des rapports atomiques Al/Ti de 3,0, 2,0 et 1,0 ne présentent que peu voire aucune particule sphérique de titane. Les différentes structures apparaissent lamellaires et l'aluminium (phase grise foncée) semble former une matrice dans laquelle les particules de titane fondues (phase grise claire) sont incluses. Une telle structuration peut s'expliquer par la différence de ductilité entre les deux matériaux. En effet, l'aluminium 1050 présente une ductilité plus élevée que le titane dans un rapport d'environ 2. On peut alors penser qu'une déformation plus importante de ce matériau permet de favoriser l'élaboration d'une matrice telle qu'observée sur les analyses et conduire alors à une plus haute densité des dépôts par rapport à celle mesurée pour les dépôts de titane pur. En revanche, lorsque le titane est majoritaire dans le mélange de poudre (rapport atomique de 0,5, Figure III. 36 d), les dépôts contiennent un certain nombre de particules sphériques. Cette évolution de structuration peut être expliquée par l'apport d'énergie supplémentaire dans le jet provenant du rayonnement thermique des particules d'aluminium.

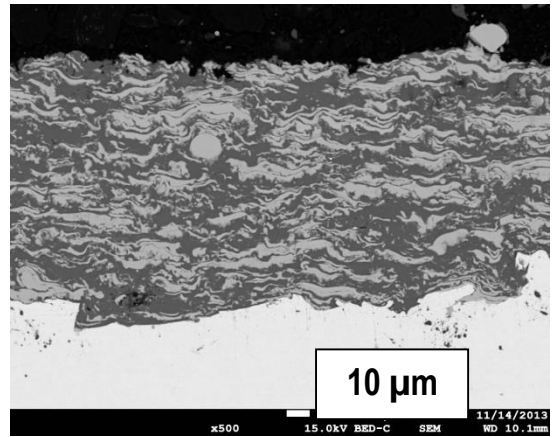
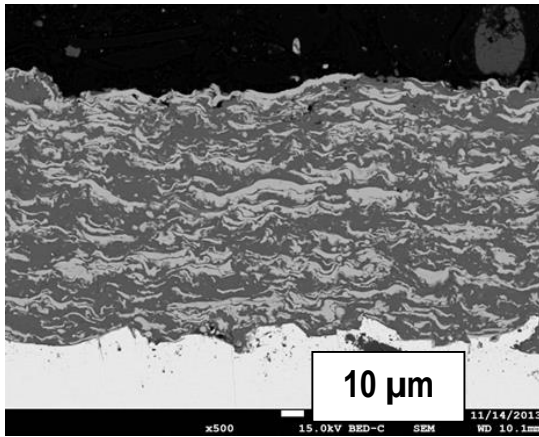
Injection simple

Injection double en vis-à-vis

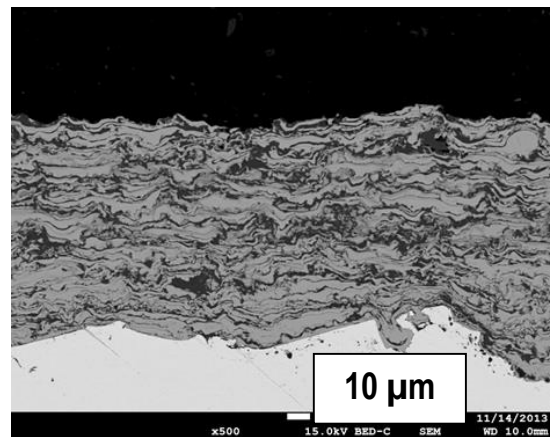
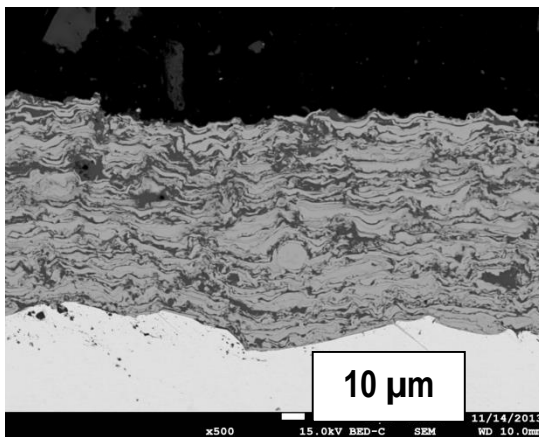
a)



b)



c)



d)

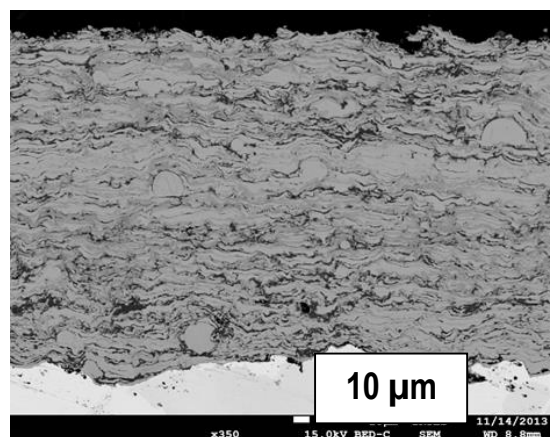
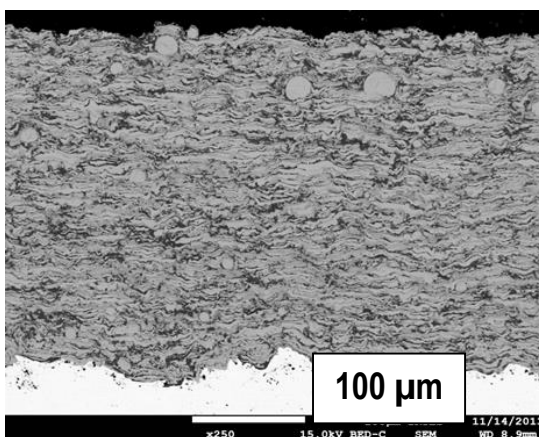
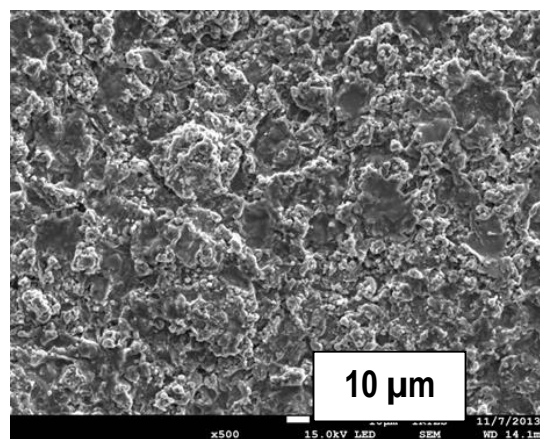
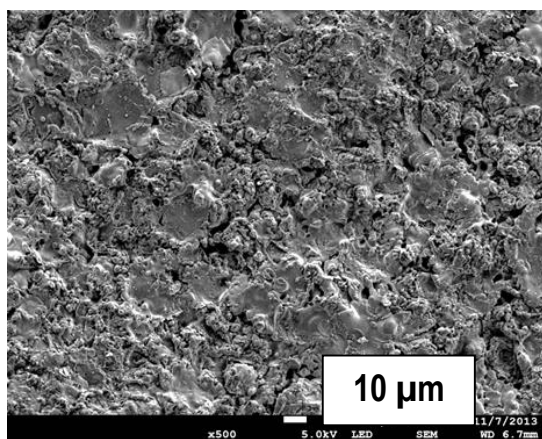


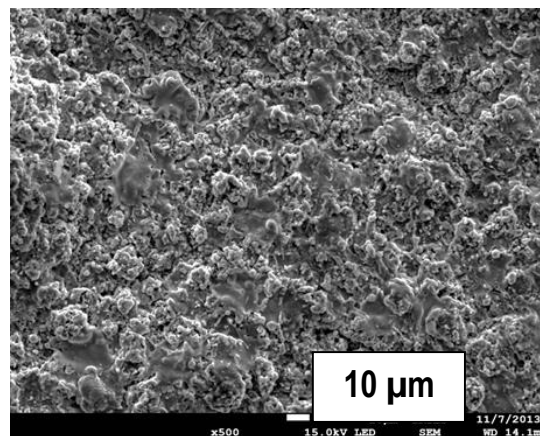
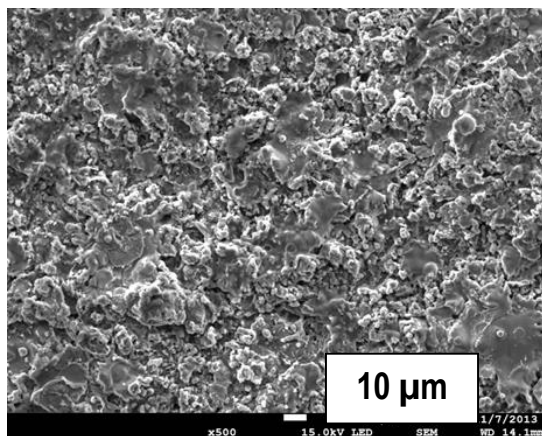
Figure III. 37 : Observations au MEB-FEG de la coupe polie des dépôts TiAl pour un rapport atomique Al/Ti de a) 3,0, b) 2,0, c) 1,0 et d) 0,5

Les morphologies de surface mettent en évidence l'existence de lamelles à faible grossissement (x500, Figure III. 38) et la présence de vapeurs métalliques à plus fort grossissement (x20000, Figure III. 38). Le mode de construction des revêtements n'est pas fonction de la composition du mélange de poudre, ces dépôts restent élaborés sur le mode mixte avec empilement de lamelles et condensation de vapeurs métalliques. La proportion des vapeurs métalliques reste dans tous les cas minoritaire par rapport à celle des particules fondues.

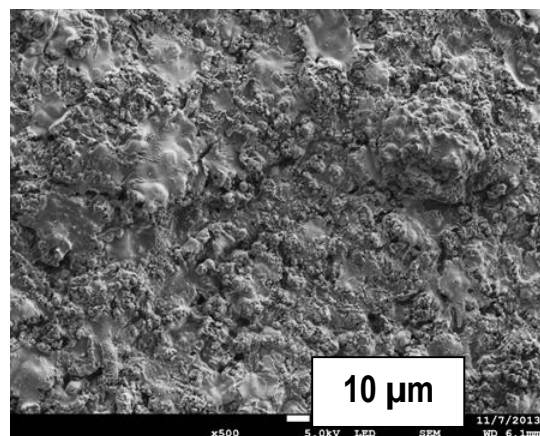
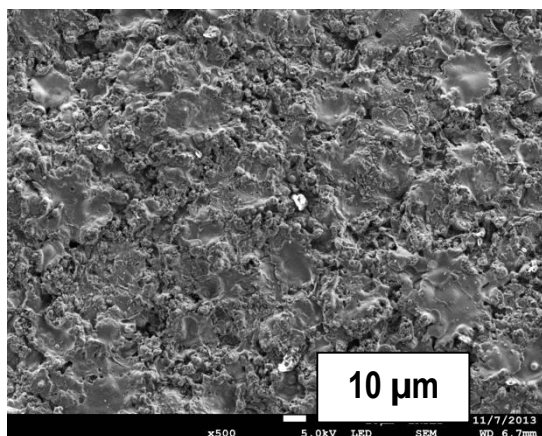
a) 3,0



b) 2,0



c) 1,0



d) 0,5

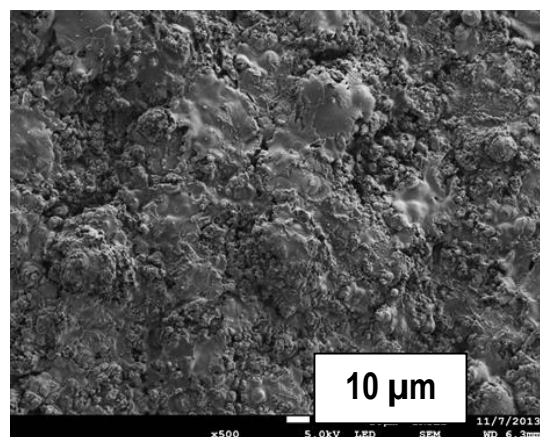
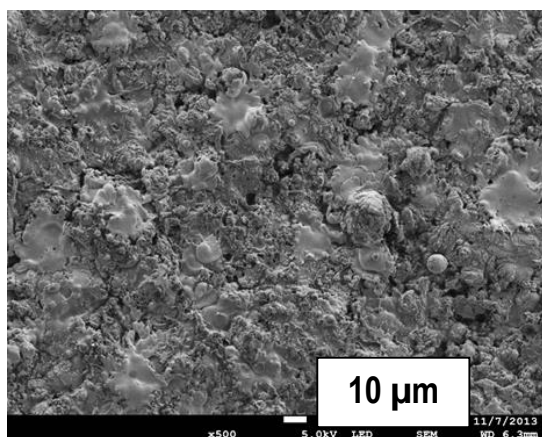


Figure III. 38 : Observations au MEB-FEG (x500) des morphologies de surface des dépôts TiAl en fonction du rapport atomique Al/Ti

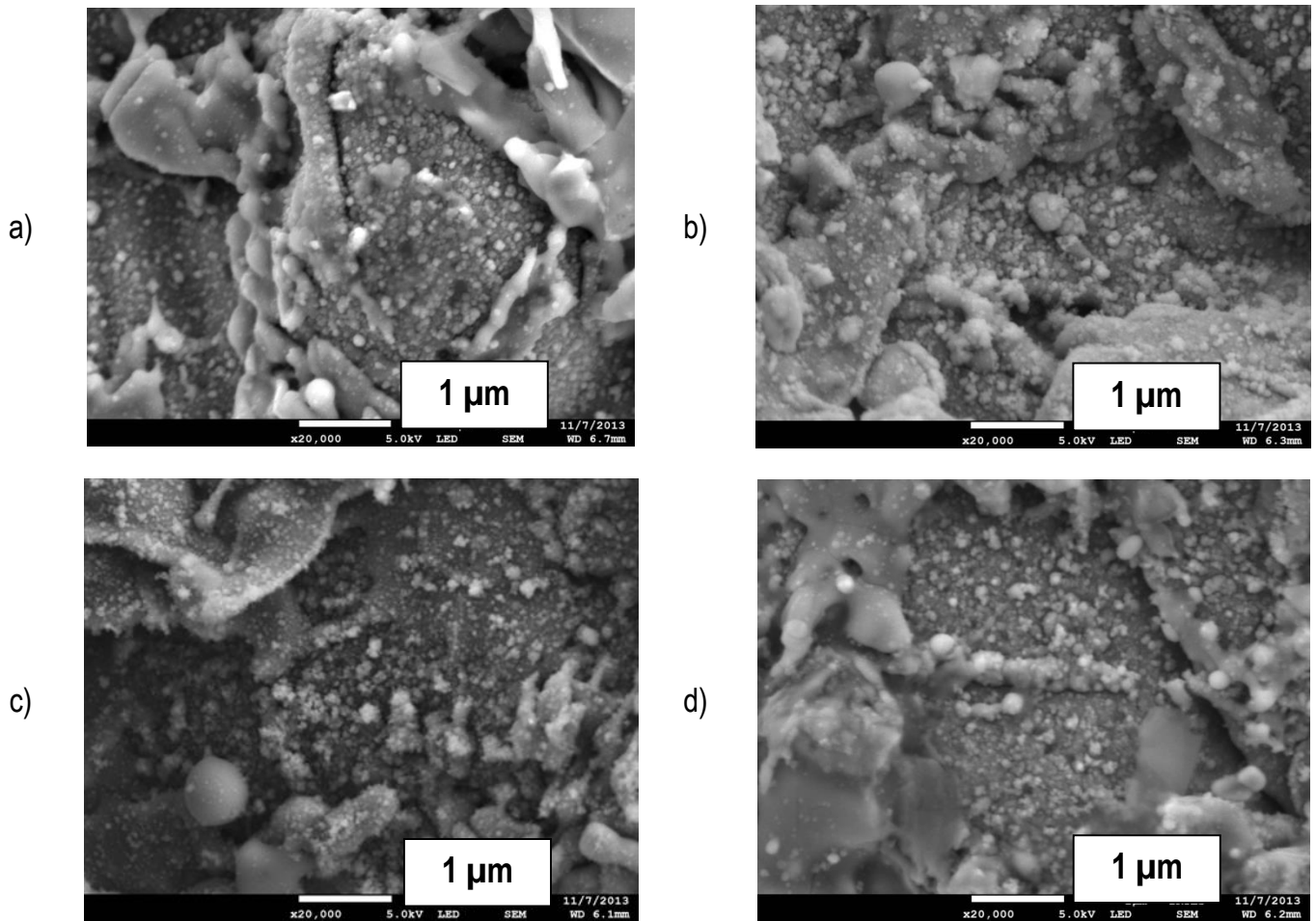


Figure III. 39 : Observations au MEB-FEG (x20000) des morphologies de surface des dépôts TiAl pour un rapport atomique Al/Ti de a) 3,0, b) 2,0, c) 1,0 et d) 0,5

A fort grandissement, pour les dépôts élaborés à partir des rapports atomiques Al/Ti de 1,0 et 0,5, des zones d'interdiffusion de Ti et Al sont localisées en périphérie des lamelles de titane comme le montre l'analyse EDS, Figure III. 40. Une phase composite de titane/aluminium finement dispersée dans la matrice peut être observée, comme défini par l'encadré jaune en Figure III. 41, laissant penser à la formation d'un intermétallique de type  $Ti_xAl_y$  pendant la projection. Ce constat est fait sur les dépôts élaborés à partir des deux modes d'injection de la poudre. Seuls les résultats obtenus sur le mode d'une injection unique sont présentés ici. Des analyses DRX viendront confirmer la formation de cette phase.



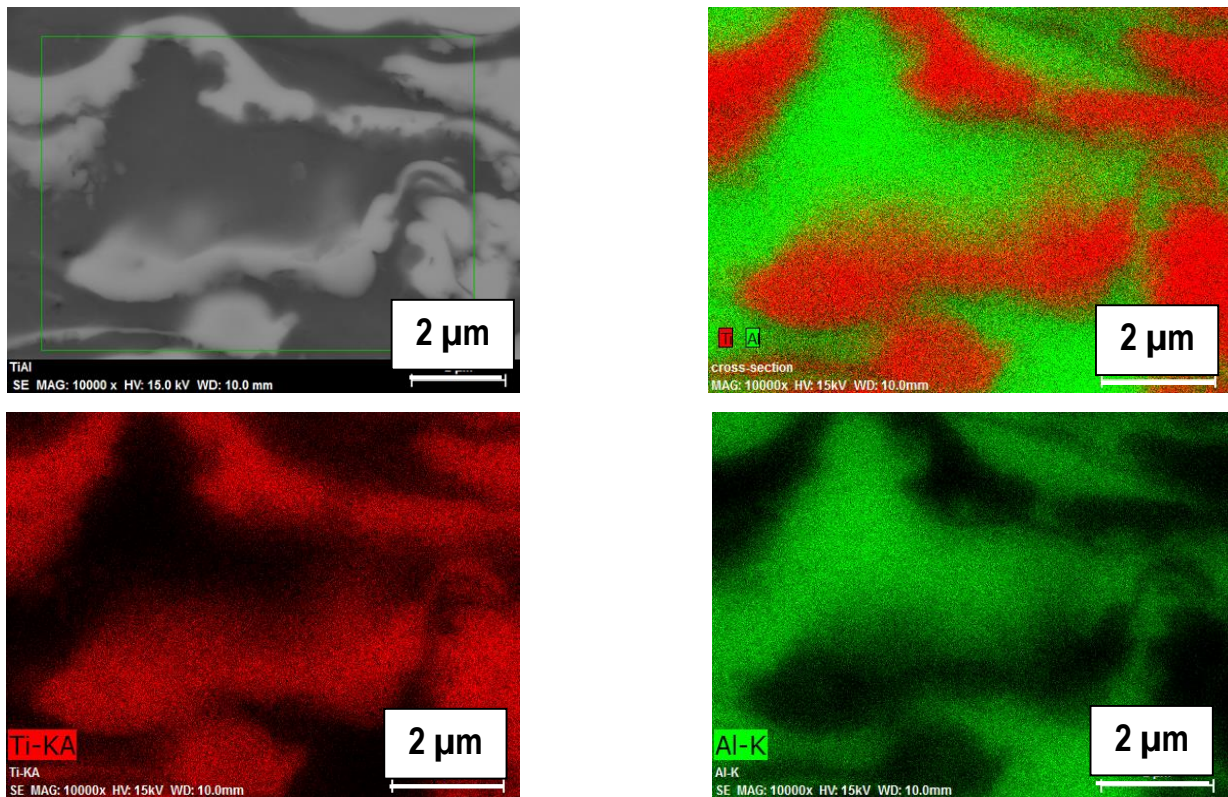


Figure III. 40 : Analyse EDS réalisée sur un dépôt TiAl élaboré à partir d'un rapport atomique Al/Ti de 1,0, montrant l'interdiffusion de Ti et Al

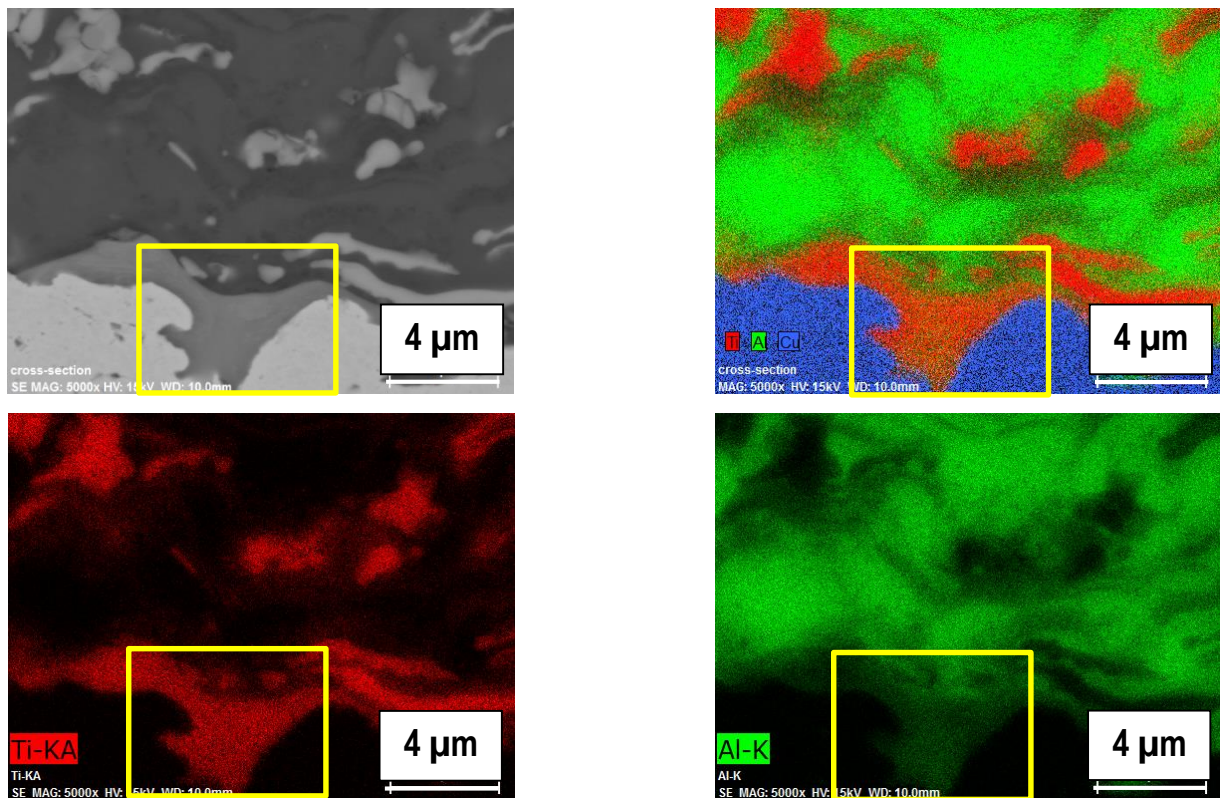


Figure III. 41 : Analyse EDS réalisée sur un dépôt TiAl élaboré à partir d'un rapport atomique Al/Ti de 0,5 montrant la présence d'une phase intermédiaire (encadré jaune)

#### IV 2 b. Analyse des phases cristallines par DRX

Les analyses DRX menées sur les dépôts TiAl mettent en évidence la présence de trois phases cristallines : Al,  $\alpha$ -Ti et  $Ti_3Al$  (Figure III. 42), quel que soit le mode d'injection de la poudre sélectionné. Les diffractogrammes étant similaires, seuls ceux obtenus sur les dépôts élaborés par une injection unique d'Al et Ti sont montrés. Pour chacune des phases présentes, les angles de diffraction et les plans atomiques correspondant sont donnés dans le Tableau III. 13.

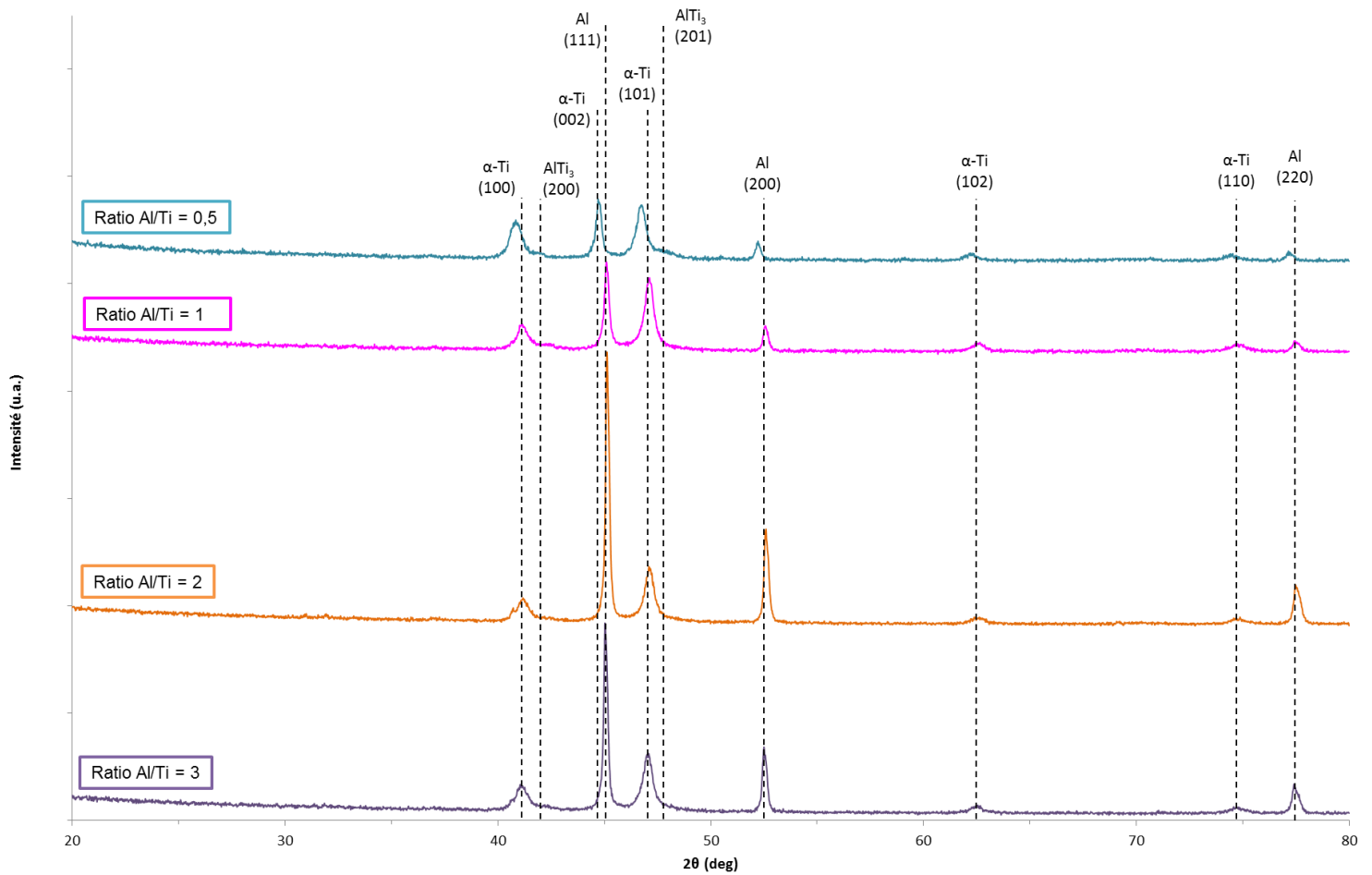


Figure III. 42 : Diffractogrammes des dépôts TiAl élaborés par VLPPS à partir des quatre rapports atomiques Al/Ti (3,0 ; 2,0 ; 1,0 ; 0,5)



Tableau III. 13 : Phases cristallines présentes dans les dépôts TiAl, angles de diffraction et plans atomiques correspondant

Phase cristalline	Angle de diffraction 2 $\theta$ (°)	Plan atomique (hkl)
Al	44,988	(111)
	52,455	(200)
	77,376	(220)
$\alpha$ -Ti	40,978	(100)
	44,892	(002)
	46,994	(101)
	62,393	(102)
	74,640	(110)
Ti <sub>3</sub> Al	41,783	(200)
	47,805	(201)

Les diffractogrammes révèlent l'apparition de deux pics à 41,783° et 47,805° correspondant aux deux angles de diffraction les plus intenses du composé intermétallique Ti<sub>3</sub>Al, de structure hexagonale compacte (super maille D0<sub>19</sub>). La formation de cette phase est favorisée par l'augmentation du taux de titane dans le mélange de poudre initial, elle commence à être visible pour un taux atomique de titane de 50% et 68% dans le mélange, soit un rapport atomique Al/Ti de 1,0 et 0,5, respectivement. Cette observation est en accord avec le diagramme de phase du système Ti-Al [(10)][(11)] qui montre l'existence de cette phase pour des taux de titane compris entre 65 et 80% atomique. Cette analyse est aussi à corrélérer aux zones d'interdiffusion de Ti et Al et à la phase intermédiaire Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub> mises en évidence par analyse EDS.

En revanche, les deux pics de diffraction de cet intermétallique sont difficilement discriminables en raison de la présence des pics de la phase  $\alpha$ -Ti à des angles de diffraction très proches. Ceci rend le calcul de sa proportion par affinement de Rietveld [(12)][(13)] relativement délicat. Les résultats obtenus varient de 12% à 29% en volume (Tableau III. 14), la quantification du taux de Ti<sub>3</sub>Al dans les revêtements s'avère impossible par le biais de cette méthode.

Tableau III. 14 : Quantification de la phase  $Ti_3Al$  par affinement de Rietveld

	Pourcentage en volume de $Ti_3Al$ (%vol.)
Affinement Rietveld 1	12
Affinement Rietveld 2	26
Affinement Rietveld 3	14
Affinement Rietveld 4	16
Affinement Rietveld 5	29

IV 2 c. Estimation de la composition chimique des dépôts après projection

Une estimation de la composition chimique des dépôts après projection a été réalisée par analyse EDS et SDL afin de mettre en évidence une éventuelle perte de matière de l'une des deux poudres, en fonction du mode d'injection utilisé.

- Concernant l'injection simple : les résultats EDS sont présentés dans le Tableau III. 15. Les évolutions de la composition chimique des dépôts en fonction de l'épaisseur sont données en Figure III. 43 a, pour le rapport atomique de 3,0, en Figure III. 43 b pour le rapport atomique de 2,0, en Figure III. 43 c pour le rapport atomique de 1,0 et en Figure III. 43 d pour le rapport atomique de 0,5.
- Concernant l'injection double : la composition chimique des dépôts après projection, estimée par EDS est donné dans le Tableau III. 16. Les analyses SDL ont donné des résultats similaires à ceux obtenus par EDS. Ils ne sont donc pas détaillés dans ce manuscrit.

Tableau III. 15 : Estimation par EDS de la composition chimique de la poudre avant projection et des dépôts après projection, avec injection simple

Rapport atomique avant projection	<b>3,0</b>	<b>2,0</b>	<b>1,0</b>	<b>0,5</b>
%at. Al	75	67	50	34
%at. Ti	25	33	50	66
Rapport atomique après projection	<b>2,8</b>	<b>2,2</b>	<b>1,1</b>	<b>0,6</b>
%at. Al	74	68	53	38
%at. Ti	26	32	47	62

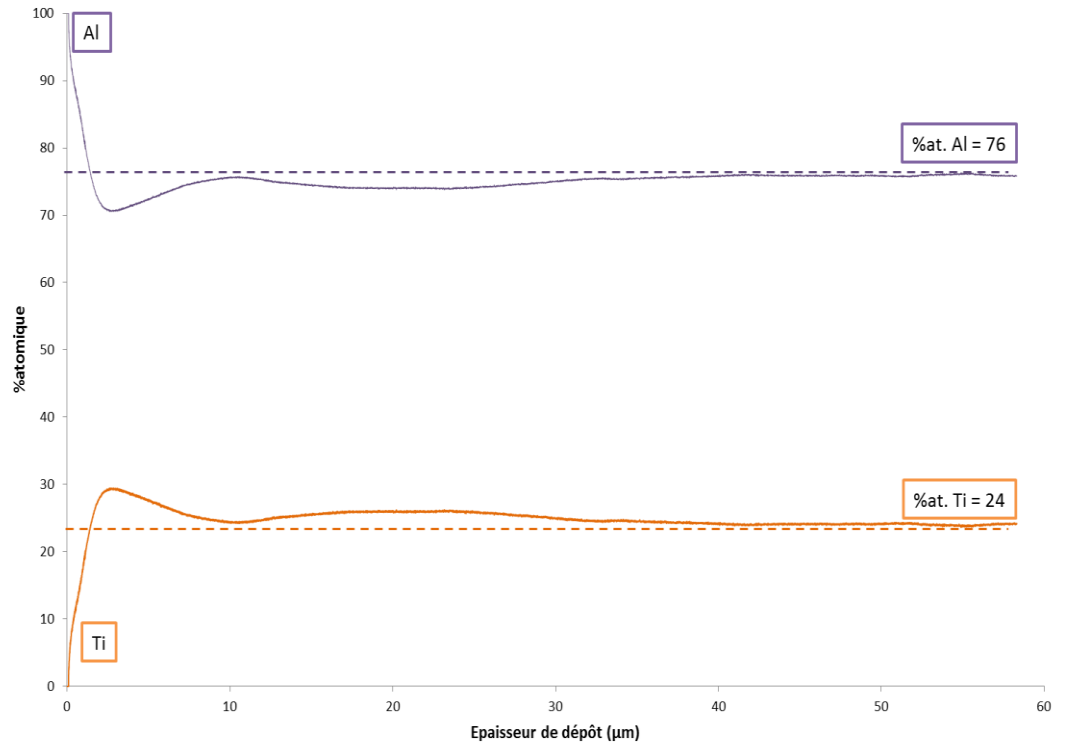
Tableau III. 16 : Estimation de la composition chimique de la poudre avant projection et des dépôts après projection par EDS, avec double injection en vis-à-vis

Ratio atomique avant projection	<b>3,0</b>	<b>2,0</b>	<b>1,0</b>	<b>0,5</b>
%at. Al	75	67	50	34
%at. Ti	25	33	50	66
Ratio atomique après projection	<b>2,1</b>	<b>1,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,4</b>
%at. Al	68	60	41	29
%at. Ti	32	40	59	71

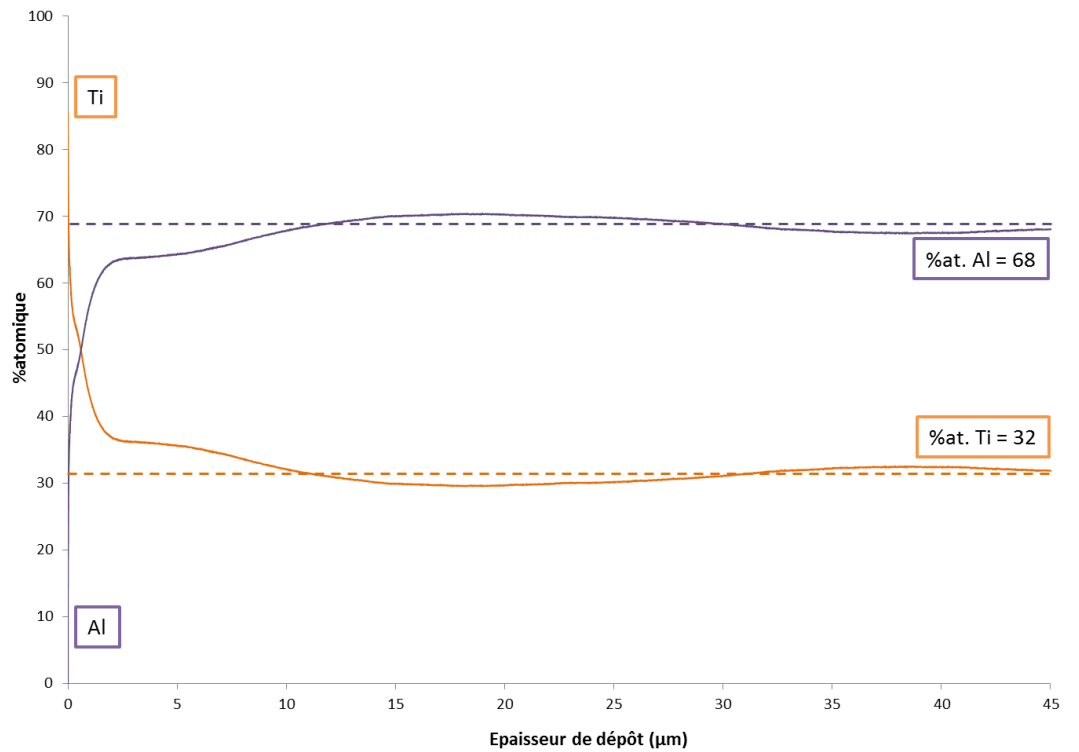
# Rapport atomique

Al/Ti

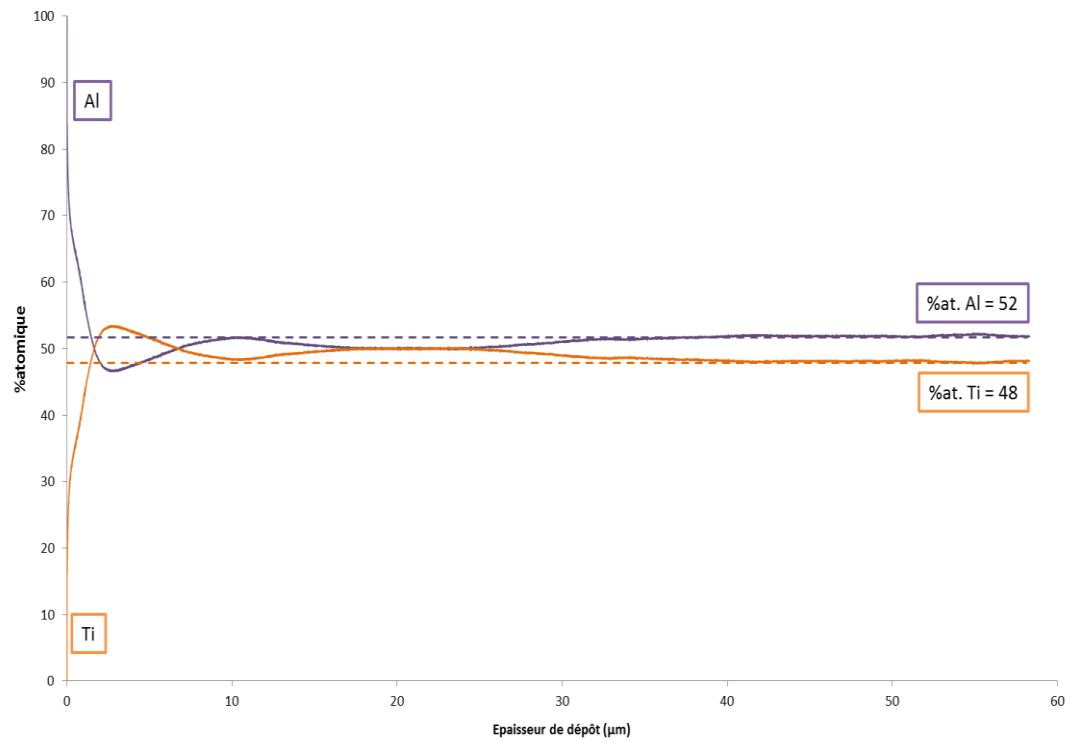
a) 3,0



b) 2,0



c) 1,0



d) 0,5

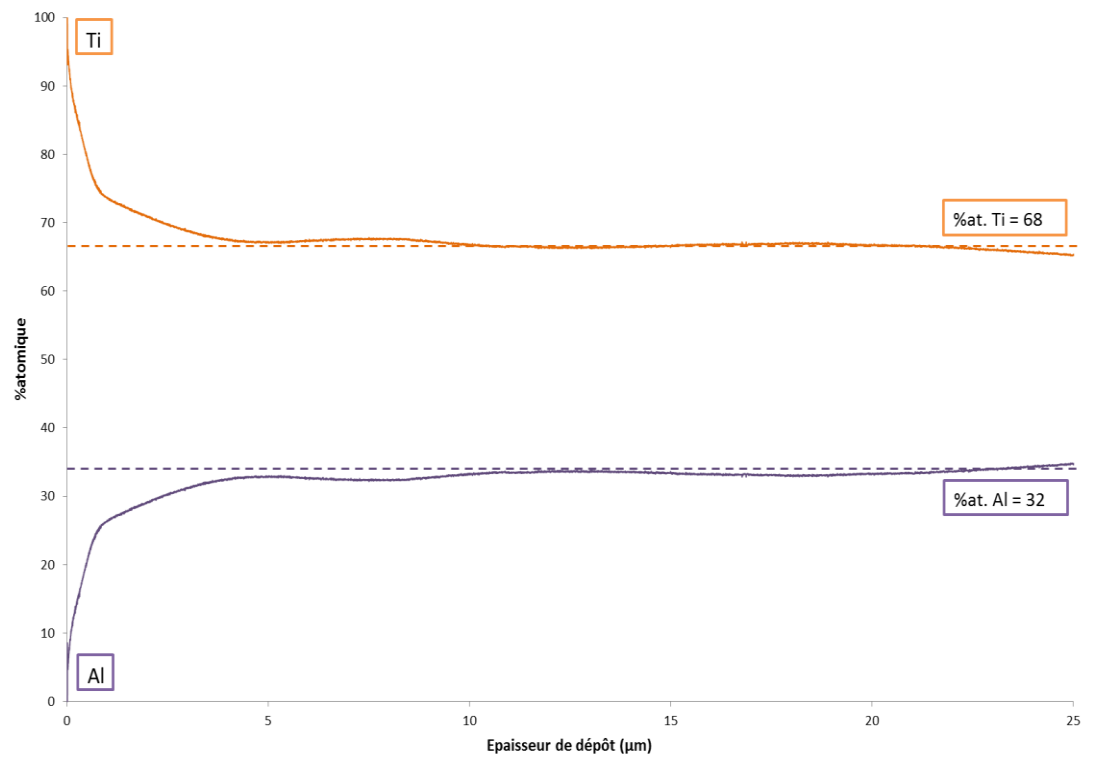


Figure III. 43 : Evolution de la composition chimique par analyse SDL en fonction de l'épaisseur du dépôt élaboré par VLPPS avec un rapport atomique Al/Ti de a) 3,0, b) 2,0, c) 1,0 et d) 0,5

Quel que soit le mode d'injection de la poudre, les résultats obtenus par EDS et SDL sont du même ordre de grandeur. Les dépôts présentent une composition chimique relativement similaire à la composition du mélange de poudre avant projection, ce qui traduit une bonne pénétration des deux poudres dans le jet de plasma et un traitement homogène de ces deux poudres.

Cependant, les résultats montrent que le mode d'injection modifie la composition chimique des dépôts. En effet, une importante perte d'aluminium est constatée pour une injection double, en moyenne égale à 7% at. Cette constatation peut s'expliquer par le fait que l'injection de l'aluminium étant réalisée de façon ascendante ne favorise pas la pénétration des particules dans le jet, un effet de gravité peut donc être mis en cause (Figure III. 36). Les particules d'aluminium possèdent une énergie cinétique et thermique plus faible que celle de titane injectées du haut vers le bas. Lorsque celles-ci arrivent à la surface du substrat, elles subissent de brusques changements de vitesse et de pression, conséquences de la couche limite présente à cet endroit, sont déviées de leur trajectoire et n'impactent pas à la surface de l'échantillon. Une partie de la poudre est alors perdue lors de la projection. L'inversion de l'injection des deux poudres n'a pas été testée car le choix du matériau à injecter de manière ascendante s'est porté sur celui de plus faible masse volumique à savoir l'aluminium. Ainsi, les résultats sont obtenus dans le contexte le plus critique.

Tout comme dans le cas de l'injection simple, les résultats SDL concordent avec les données EDS. Elles ne sont donc pas présentées ici.

#### *IV 2 d. Estimation des propriétés mécaniques*

Les valeurs de dureté moyenne mesurées pour les dépôts TiAl sont présentées en Figure III. 44.

Une évolution croissante de la dureté des dépôts, tendant vers celle des dépôts de titane, peut être observée en fonction du pourcentage atomique de titane dans le mélange initial. Comme il a été vu précédemment, la proportion croissante de titane dans le mélange de poudre s'accompagne de la formation de la phase intermétallique  $Ti_3Al$  de dureté plus élevée. Néanmoins, au vu des diffractogrammes obtenus sur ces dépôts et l'intensité des pics de diffraction de cette phase, il est difficile de conclure quant à son effet sur la dureté. L'origine d'une telle augmentation de la dureté des revêtements réside très certainement dans la nature du mélange de poudre initial composé majoritairement de titane pour les ratios Al/Ti de 1,0 et 0,5 (Figure III. 45). La Figure III. 45 permet d'observer la significative augmentation de la dureté en fonction du pourcentage atomique de l'élément Ti.

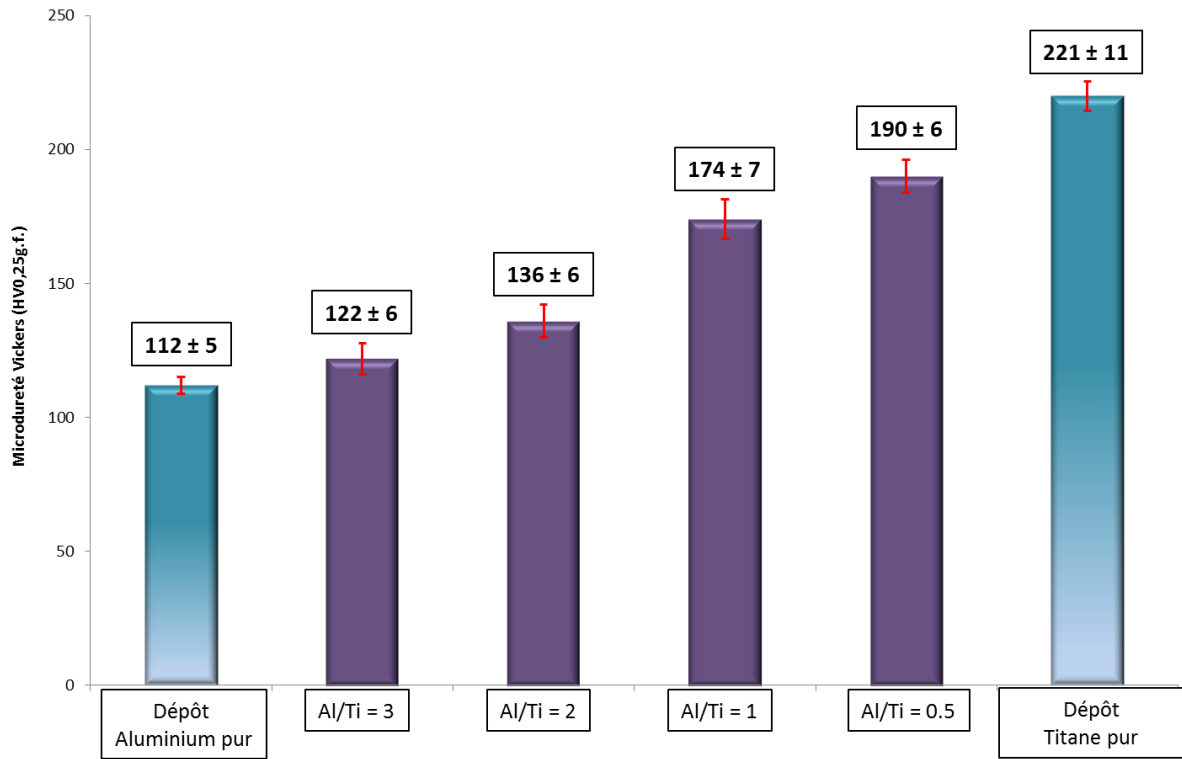


Figure III. 44 : Micro dureté Vickers des dépôts de titane/aluminium élaborés par VLPPS, en fonction du ratio Al/Ti

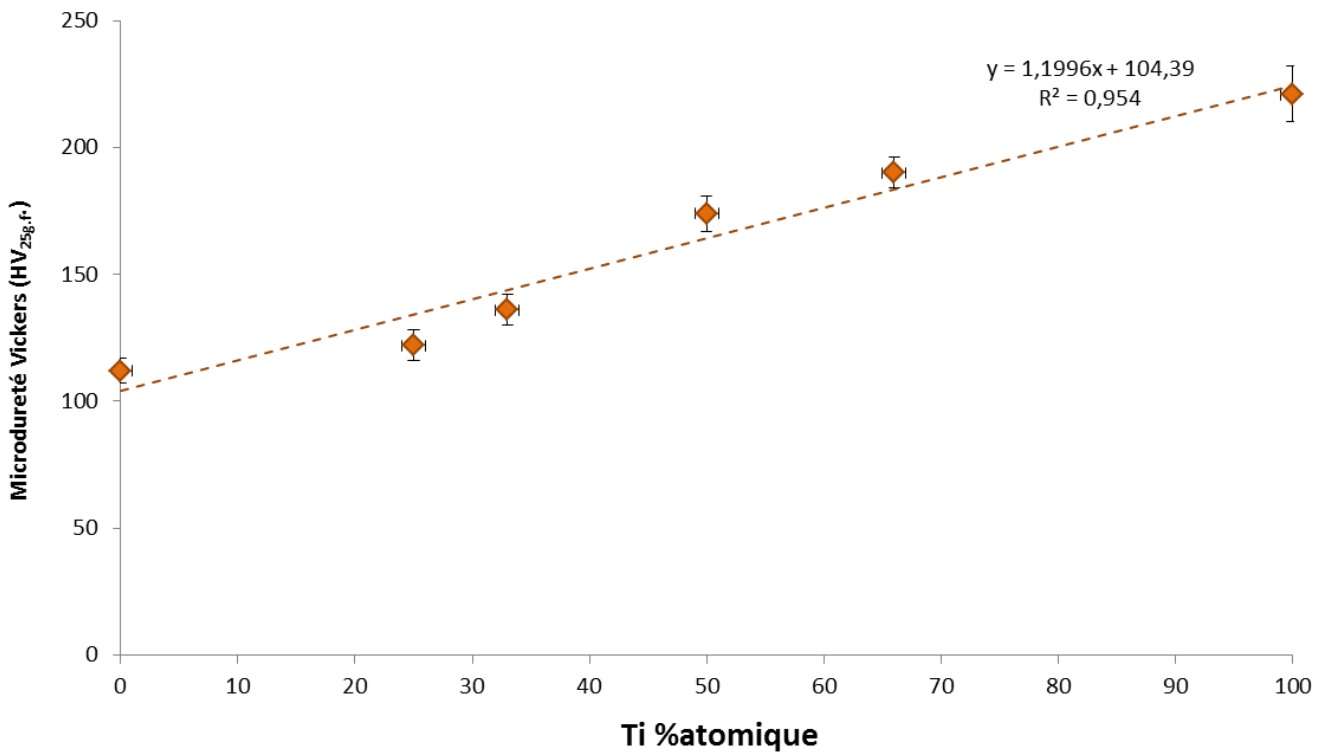


Figure III. 45 : Evolution de la microdureté Vickers des dépôts TiAl élaborés à partir d'une injection simple des poudres, en fonction de leur teneur en titane

### IV 3. Conclusions sur l'élaboration des dépôts composites TiAl par projection VLPPS et comparaison avec les dépôts TiAl élaborés par projection à froid

Des dépôts denses et épais de titane/aluminium ont pu être élaborés par VLPPS, sur substrats refroidis, à 900 mm de la sortie de torche, à partir de quatre rapports atomiques Al/Ti et deux types d'injection. Les observations MEB-FEG montrent la haute densité des dépôts et leur homogénéité, quelles que soient les proportions d'aluminium et de titane dans le mélange initial de poudre.

A forts grossissements, des zones d'interdiffusion de Ti et Al et des phases métalliques intermédiaires sont mises en évidence pour des pourcentages atomiques de titane supérieurs à 50% quel que soit le type d'injection du mélange de poudre dans le plasma. Les analyses DRX réalisés sur ces revêtements confirment la formation d'une phase intermétallique de type  $Ti_3Al$  finement dispersée dans la matrice.

Une estimation de la composition chimique des dépôts a été réalisée par EDS et SDL. Dans le cas de l'injection unique, cette composition est semblable à la composition du mélange de poudre. Les courbes SDL de composition chimique des dépôts, obtenues sur l'épaisseur, confirment les résultats obtenus par EDS. En revanche, dans le cas d'une injection double, l'aluminium, injecté dans la partie inférieure de la buse, présente une perte moyenne de 7%at par rapport à sa proportion dans le mélange. Ce type d'injection est donc critique en termes de composition chimique et perte de matière.

Les microduretés Vickers des dépôts Ti/Al sont comprises entre les duretés moyennes d'un revêtement VLPPS d'aluminium 1050 ( $112 \pm 5 HV_{25g.f.}$ ) et d'un revêtement VLPPS de titane pur ( $221 \pm 11 HV_{25g.f.}$ ). Elles présentent une croissance quasi linéaire avec la proportion de titane au sein des revêtements.

En résumé, les paramètres opératoires pouvant être employés pour l'élaboration de dépôts TiAl denses, épais et homogènes ont été donnés dans le Tableau III. 17. Sur ces paramètres viennent se greffer d'une part le choix d'un mode d'injection unique pour prévenir la perte de matière et optimiser le rendement de projection et d'autre part la nécessité du refroidissement des substrats pour éviter la dégradation de l'interface substrat/dépôt et limiter la formation de la phase intermétallique  $Ti_3Al$ .

Des dépôts TiAl élaborés par projection à froid (Cold Gas Dynamic Spray, CGDS) ont été présentés par T. Novoselova *et al.* [(14)]. Ces revêtements présentent une microstructure comparable à celle trouvée dans ce travail : une matrice d'aluminium dans laquelle sont incrustées les particules de titane. Des pertes de matière ont également été observées en projection à froid. En revanche, la porosité de ces revêtements Cold spray (environ 20%) est largement supérieure à celle mesurée dans les dépôts VLPPS. Comme dans ce travail de thèse, aucun oxyde de titane et/ou d'aluminium dans les dépôts cold spray n'est mis en évidence par DRX. En revanche, alors qu'un intermétallique est formé durant la projection VLPPS, les dépôts réalisés par



projection à froid ne présentent pas de trace d'interaction entre le titane et l'aluminium pouvant favoriser les composés  $Ti_xAl_y$  et les duretés mesurées sur ces dépôts sont très inférieures à celles des revêtements VLPPS. Suite à des traitements thermiques, les auteurs ont mis en évidence la formation de la phase  $Ti_3Al$ , présente dans les dépôts VLPPS après projection.

Tableau III. 17 : Paramètres opératoires préconisés pour l'élaboration par VLPPS de dépôts Ti/Al homogènes et de dureté élevée

Paramètres	Condition 1
Torche plasma	F4-VB
Diamètre interne de l'anode (mm)	6
Intensité courant électrique (A)	650
Tension arc électrique (V)	80
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,21
Pression d'enceinte (Pa)	150
Diamètre d'injection de poudre (mm)	1,5
<b>Distance de projection (mm)</b>	<b>900</b>
<b>Température de surface (°C)</b>	<b>≈ 130</b>
<b>Distribution granulométrique de la poudre Ti (µm)</b>	<b>7-25</b>
<b>Distribution granulométrique de la poudre Al (µm)</b>	<b>7-23</b>

## Conclusion

Des modélisations de jets de plasma ont été réalisées grâce au logiciel ANSYS FLUENT. Les cartographies des champs de vitesse, température, pression et conductivité thermique montrent une structure hétérogène des flux gazeux. L'écoulement est composé d'une succession de zones de compression et d'expansion, provenant des fortes différences de pression entre le plasma et l'enceinte de travail et engendrant des différences de propriétés thermodynamiques importantes.

Afin de mieux comprendre les interactions entre le plasma et les particules de poudre dans le procédé VLPPS, la spectrométrie à émissions optiques a été employée. La visualisation des espèces excitées et ionisées des éléments Al et Ti a été réalisée permettant de conclure à l'existence du phénomène de vaporisation de ces matériaux. Les espèces excitées d'aluminium ont été observées à 877,9 nm et 882,9 nm et les ions Al<sup>+</sup> à 552,9 nm. Les émissions sont très peu intenses, les particules de poudre sont vaporisées en périphérie, une couche isolante est formée à la surface et limite les transferts thermiques au cœur des particules. Les espèces excitées et ionisées de titane sont quant à elles observées entre 400-600 nm et 800-900 nm

En liaison avec les analyses déduites des modélisations et des études OES, des dépôts d'aluminium, de titane et de titane/aluminium ont été élaborés avec succès par VLPPS à la distance optimale de 900 mm. Les caractérisations réalisées sur les dépôts consistent en observations MEB-FEG mettant en évidence un mode mixte de construction des dépôts, basé sur l'empilement de particules fondues et condensation de vapeurs métalliques. Les analyses DRX ont permis la détermination des phases cristallines constituant les revêtements et les mesures de microdureté Vickers l'estimation des propriétés mécaniques des dépôts.

Les dépôts d'aluminium élaborés sur substrats refroidis, à partir d'une poudre de granulométrie resserrée (7-23  $\mu\text{m}$ ), à 900 mm de la sortie de torche, révèlent la microstructure la plus dense (> 98%) et des microduretés Vickers moyennes supérieures à la valeur théorique, ( $115 \pm 5$ ) HV pour 110 HV, respectivement. Les détails expérimentaux sont présentés dans le Tableau III. 8.

Pour les dépôts de titane, les conditions opératoires préconisées pour l'élaboration de revêtements de titane sont détaillées dans le Tableau III. 11. Ces dépôts de titane ont été élaborés sur substrats refroidis, à 900 mm de la sortie de torche. Ils restent poreux (porosité < 10%) et laissent apparaître des particules infondues. D'après les observations MEB-FEG à forts grossissements, le taux de vapeurs condensées au sein des dépôts de titane est moindre en comparaison des dépôts d'aluminium, du fait de la plus haute enthalpie de vaporisation du titane ( $53,09 \text{ kJ.cm}^{-3}$  pour  $38,23 \text{ kJ.cm}^{-3}$  pour Al). Les microduretés Vickers moyennes

calculées atteignent ( $224 \pm 12$ ) HV et sont largement supérieures à celle du le titane pur commercialisé, 160 HV.

Enfin, les dépôts TiAl ont été réalisés sur substrats refroidis, à 900 mm de la sortie de torche, à partir de quatre rapports atomiques Al/Ti (3,0, 2,0, 1,0 et 0,5). Le mode de construction de ces dépôts est mixte. Contrairement aux revêtements de titane, les dépôts TiAl sont très denses et homogènes. Pour les mélanges de poudre pauvres en titane (25 %at. et 33 %at.), les couches ne présentent que très peu de particules infondues. Les vapeurs métalliques sont principalement issues de la vaporisation partielle de la poudre d'aluminium. Pour les rapports atomiques supérieurs de 1,0 et 0,5 (50%at. Ti et 68%at. Ti, respectivement), les analyses DRX mettent en évidence la formation d'un composé intermétallique de type  $Ti_3Al$  (structure HC, super maille  $D0_{19}$ ). La présence d'une telle phase peut comporter des avantages d'un point de vue mécanique puisqu'elle présente une faible densité, une haute résistance mécanique, une faible ductilité à haute température et une grande ténacité ainsi qu'un faible taux de fissuration sous contrainte de fatigue [(15)][(16)][(17)].

Les analyses DRX effectuées sur les dépôts métalliques d'Al, de Ti et de TiAl ne révèlent aucune phase oxyde. Ce constat montre le potentiel du procédé VLPPS pour l'élaboration de dépôts métalliques purs, denses et de dureté égalant les valeurs théoriques.

Cette première partie du travail a permis de mieux comprendre le comportement de précurseurs solides pulvérulents au sein du jet de plasma et d'analyser les mécanismes de construction des dépôts élaborés par VLPPS. Le chapitre suivant s'intéresse aux travaux portant sur le développement de dépôts d'aluminium, de titane et de titane/aluminium nitrurés.

## References

1. Dorier J-L, Gindrat M, Hollenstein C, Loch M, Refke A, Salito A, et al. Plasma jet properties in a new spraying process at low pressure for large area thin film deposition. Singapore; 2001.
2. Smith MF, Hall AC, Fleetwood JD, Meyer P. Very Low Pressure Plasma Spray—A Review of an Emerging Technology in the Thermal Spray Community. *Coatings*. 20 déc 2011;1(2):117-132.
3. Gindrat M, Dorier J-L, Hollenstein C, Loch M, Refke A, Salito A, et al. Effect of specific operating conditions on the properties of LPPS plasma jets expanding at low pressure. Essen, Allemagne; 2002.
4. Jodoin B, Gindrat M, Dorier J-L, Hollenstein C, Loch M, Barbezat G. Modelling and diagnostics of a supersonic DC plasma jet expanding at low pressure. Essen, Allemagne; 2002.
5. Vardelle M, Trassy C, Vardelle A, Fauchais P. Experimental investigation of powder vaporization in thermal plasma jets. *Plasma Chem Plasma Process*. 1991;11(2):185-201.
6. Flemings MC. Solidification processing. *Metall Trans*. 1974;5(10):2121-2134.
7. Young KP, Kerkwood DH. The dendrite arm spacings of aluminum-copper alloys solidified under steady-state conditions. *Metall Trans A*. 6(1):197-205.
8. Kawakita J, Kuroda S, Fukushima T, Katanoda H, Matsuo K, Fukanuma H. Dense titanium coatings by modified HVOF spraying. *Surf Coat Technol*. oct 2006;201(3-4):1250-1255.
9. Lugscheider E, Lu P, Haeuser B, Jäger D. Optimized vacuum plasma-sprayed titanium coatings. *Surf Coat Technol*. 1987;32(1):215-26.
10. Murray JL. Calculation of the titanium-aluminum phase diagram. *Metall Trans A*. 1988;19(2):243-7.
11. Ohnuma I, Fujita Y, Mitsui H, Ishikawa K, Kainuma R, Ishida K. Phase equilibria in the Ti–Al binary system. *Acta Mater*. 2000;48(12):3113-23.
12. Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr*. 1969;5:65-71.
13. McCusker LB, Von Dreele RB, Cox DE, Louër D, Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J Appl Crystallogr*. 1999;32:36-50.
14. Novoselova T, Fox P, Morgan R, O'Neill W. Experimental study of titanium/aluminium deposits produced by cold gas dynamic spray. *Surf Coat Technol*. janv 2006;200(8):2775-2783.
15. Sornadurai D, Panigrahi BK, Shashikala K, Raj P, Sastry VS. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry investigations on high-pressure hydrogen gas charged Ti<sub>3</sub>Al. *J Alloys Compd*. 2000;312(1):251-6.

16. Dudina DV, Korchagin MA, Zlobin SB, Ulianitsky VY, Lomovsky OI, Bulina NV, et al. Compositional variations in the coatings formed by detonation spraying of Ti<sub>3</sub>Al at different O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ratios. *Intermetallics*. oct 2012;29:140-146.
17. Imayev R, Gabdullin N, Salishchev G. Effect of grain size on superplasticity of an intermetallic Ti<sub>3</sub>Al compound. *Intermetallics*. 1997;5:22-236.





## Injection de l'azote par différents moyens

## Etude des mécanismes réactionnels plasma/azote

## Elaboration des dépôts composites nitrurés

*Injection de l'azote en sortie de torche*

*Banc expérimental*

*Développement de dépôts Al-AlN*

*Utilisation de l'azote comme gaz plasmagène*

*Effets des paramètres opératoires sur le traitement de l'azote*

*Développement de dépôts Ti-TiN*

*Injection de l'azote au voisinage de la surface à revêtir*

*Effet de la composition chimique plasma*

*Développement de dépôts TiAl-TiAlN*

*Effet de la pression*

*Effet du débit d'azote*

*Effet de la distance torche/injection*





---

# **TABLE DES MATIERES – CHAPITRE IV**

---

I) INJECTION DE L'AZOTE PAR DIFFERENTS MOYENS.....	181
I 1. Injection de l'azote en sortie de torche.....	181
I 2. Utilisation de l'azote comme gaz plasmagène .....	190
I 3. Injection de l'azote au voisinage de la surface à revêtir .....	190
II) ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS PLASMA/AZOTE .....	191
II 1. Présentation du banc expérimental.....	191
II 2. Effets des paramètres opératoires sur le traitement de N <sub>2</sub> .....	194
II 3. Discussions des résultats .....	203
III) ELABORATION DE DEPOTS COMPOSITES NITRURES.....	205
III 1. Développement de dépôts Al-AIN .....	205
III 2. Développement de dépôts Ti-TiN .....	217
III 3. Développement de dépôts TiAl-TiAlN .....	233
CONCLUSION.....	245
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	249



# LISTE DES FIGURES – CHAPITRE IV

Figure IV. 1 : Utilisation de l'azote comme gaz porteur de la poudre d'aluminium, injection en sortie de torche .....	182
Figure IV. 2 : Observations MEB et au microscope optique des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS, comparaison entre un gaz porteur d'argon (a) et un gaz porteur d'azote pour trois débits b) 4,0 L.min <sup>-1</sup> , c) 5,0 L.min <sup>-1</sup> et d) 5,5 L.min <sup>-1</sup> .....	183
Figure IV. 3 : Observations à forts grossissements de la surface des dépôts élaborés par VLPPS, à partir d'une poudre de granulométrie 7-23 μm, comparaison entre le gaz porteur a) d'argon et b) d'azote .....	184
Figure IV. 4 : Diffractogrammes obtenus sur les dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS, à partir d'un gaz porteur Ar et N <sub>2</sub> .....	185
Figure IV. 5 : Injection de l'azote en vis à vis de l'injection de poudre, en sortie de buse .....	186
Figure IV. 6 : Observations MEB des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS a) sans injection d'azote et avec injection d'azote en vis-à-vis de l'injection de poudre à b) 0,5 L.min <sup>-1</sup> et c) 1,5 L.min <sup>-1</sup> .....	187
Figure IV. 7 : Diffractogrammes obtenus sur les dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS, avec injection d'azote en vis-à-vis de l'injection de poudre .....	188
Figure IV. 8 : Anneau d'injection de l'azote .....	190
Figure IV. 9 : Schéma du système de l'anneau d'injection .....	191
Figure IV. 10 : Schéma du banc expérimental disponible à l'EPFL-CRPP [(1)] .....	192
Figure IV. 11 : Cartographies de Ar I, Ar II et H pour un plasma Ar et un plasma Ar-H <sub>2</sub> , sans injection d'azote, à 150 Pa .....	194
Figure IV. 12 : Cartographies des espèces chimiques le long du jet pour un plasma Ar et un mélange Ar-H <sub>2</sub> .....	196
Figure IV. 13 : Cartographies des espèces chimiques le long du jet pour un plasma Ar-H <sub>2</sub> à 150 et 300 Pa .....	198
Figure IV. 14 : Cartographies pour un plasma Ar-H <sub>2</sub> et une distance torche/injecteur de 200 et 500 mm .....	200
Figure IV. 15 : Cartographies pour un plasma Ar-H <sub>2</sub> et un débit d'azote de 0,5 et 2,0 L.min <sup>-1</sup> .....	202
Figure IV. 16 : Spectre des émissions optiques de N <sub>2</sub> entre 370 nm et 390 nm .....	204
Figure IV. 17 : Observations MEB-FEG des coupes polies et des morphologies de surface des dépôts Al-AIN élaborés par VLPPS, pour les trois conditions expérimentales .....	206
Figure IV. 18 : Observations MEB-FEG d'une porosité à grossissement x50000 sur un dépôt Al-AIN élaboré à partir de la condition 1 .....	207
Figure IV. 19 : Analyse EDS réalisée sur le dépôt Al-AIN élaboré à partir de la condition 2 (E <sub>m</sub> = 38 MJ.kg <sup>-1</sup> ) .....	208
Figure IV. 20 : Observations MEB-FEG d'une porosité à grossissement x50000 sur un dépôt Al-AIN élaboré à partir de la condition 3 (E <sub>m</sub> = 38 MJ.kg <sup>-1</sup> , sans refroidissement du substrat) .....	209
Figure IV. 21 : Analyse par DRX des dépôts Al-AIN élaborés avec un plasma Ar-H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> .....	209

<i>Figure IV. 22 : Observations MEB-FEG en coupe polie et morphologies de surface des dépôts Al-AIN élaborés à partir d'un plasma Ar-H<sub>2</sub> avec une position d'injection secondaire d'azote variable .....</i>	<i>211</i>
<i>Figure IV. 23 : Analyse EDS des phases claires et foncées des dépôts Al-AIN élaborés avec plasma Ar-H<sub>2</sub> et injection secondaire d'azote .....</i>	<i>212</i>
<i>Figure IV. 24 : Analyses DRX des dépôts Al-AIN élaborés avec plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et différentes distances d'injection secondaire d'azote, en comparaison au dépôt d'aluminium pur (45Ar - 10H<sub>2</sub>, 650 A).....</i>	<i>213</i>
<i>Figure IV. 25 : Observations MEB-FEG du dépôt Al-AIN élaboré à partir d'un plasma ternaire Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et injection secondaire d'azote.....</i>	<i>214</i>
<i>Figure IV. 26 : Courbes de composition chimique en profondeur obtenues sur le dépôt Al-AIN élaboré à partir de la combinaison de plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et injection secondaire d'azote .....</i>	<i>215</i>
<i>Figure IV. 27 : Observations MEB-FEG en coupe polie et en surface des dépôts Ti-TiN élaborés sans injection secondaire d'azote.....</i>	<i>218</i>
<i>Figure IV. 28 : Résultats de spectrométrie à émission optique menée sur un plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> avec et sans poudre de titane .....</i>	<i>219</i>
<i>Figure IV. 29 : Analyses DRX des dépôts Ti-TiN élaborés sans injection secondaire d'azote, en comparaison du dépôt de titane pur (45Ar – 10H<sub>2</sub>, 650 A) .....</i>	<i>220</i>
<i>Figure IV. 30 : Observations MEB-FEG en coupe polie et en surface des dépôts Ti-TiN élaborés avec injection secondaire d'azote pour quatre différentes conditions d'élaboration.....</i>	<i>224</i>
<i>Figure IV. 31 : Courbes de composition chimique en profondeur obtenues sur les dépôts Ti-TiN pour une distance injection secondaire/substrat de a) 20 mm et b) 8 mm .....</i>	<i>225</i>
<i>Figure IV. 32 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ti-TiN élaborés avec injection secondaire d'azote à 20 mm de la surface de substrat (condition 1) et 8 mm de la surface (condition 2), 2 L.min<sup>-1</sup> d'azote .....</i>	<i>225</i>
<i>Figure IV. 33 : Fragilisation du dépôt Ti-TiN élaboré à partir de la condition 2.....</i>	<i>226</i>
<i>Figure IV. 34 : Défaut des dépôts Ti-TiN élaborés sur substrat refroidi (130 °C) (a) et non refroidi (600 °C) (b) .....</i>	<i>227</i>
<i>Figure IV. 35 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ti-TiN élaborés avec injection secondaire à 8 mm de la surface de substrat, 2 L.min<sup>-1</sup> d'azote, sur substrat froid (130 °C, condition 2) et chaud (800 °C, condition 3) .....</i>	<i>227</i>
<i>Figure IV. 36 : Courbes de composition chimique obtenues sur les dépôts Ti-TiN élaborés sur substrat refroidi (a) et non refroidi (b) .....</i>	<i>228</i>
<i>Figure IV. 37 : Courbes de composition chimique obtenues sur les dépôts Ti-TiN élaborés sur substrat non refroidi avec injection secondaire d'azote en surface à 2 L.min<sup>-1</sup> (a) et 5 L.min<sup>-1</sup> (b).....</i>	<i>229</i>

Figure IV. 38 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ti-TiN élaborés sur substrat chaud (800 °C) avec injection secondaire à 8 mm de la surface de substrat, 2 L.min <sup>-1</sup> d'azote (condition 3) et 5 L.min <sup>-1</sup> d'azote (condition 4).....	229
Figure IV. 39 : Analyse de Weibull réalisée sur le dépôt Ti-TiN élaboré sans injection secondaire, (condition 4).....	231
Figure IV. 40 : Analyse de Weibull réalisée sur le dépôt Ti-TiN élaboré avec injection secondaire, (condition 4).....	231
Figure IV. 41 : Micrographies en coupe polie et en surface des dépôts TiAl-TiAlN élaborés sans injection secondaire.....	235
Figure IV. 42 : Analyses DRX réalisées sur les dépôts TiAl-TiAlN élaborés sans injection secondaire d'azote, en comparaison au dépôt métallique de titane-aluminium (45Ar – 10H <sub>2</sub> , 650 A).....	236
Figure IV. 43 : Evolution de la température de surface de substrat non refroidi en cours de projection.....	237
Figure IV. 44 : Analyse EDS portant sur le dépôt TiAl-TiAlN élaboré sur substrat non refroidi, sans injection secondaire.....	238
Figure IV. 45 : Courbes de composition chimique en profondeur obtenues sur les dépôts TiAl-TiAlN élaborés sur substrat refroidi (a) et non refroidi (b).....	238
Figure IV. 45 : Micrographies en coupe polie et en surface des dépôts TiAl-TiAlN élaborés avec injection secondaire.....	240
Figure IV. 46 : Diffractogrammes obtenus sur les dépôts TiAl-TiAlN élaborés sur substrats refroidis et non refroidis, avec injection secondaire d'azote à 2 L.min <sup>-1</sup> .....	241
Figure IV. 47 : Diffractogrammes obtenus sur les dépôts TiAl-TiAlN élaborés sur substrats refroidis et non refroidis, avec injection secondaire d'azote à 5 L.min <sup>-1</sup> .....	241
Figure IV. 49 : Analyse de Weibull réalisée sur la série de mesure de dureté du dépôt TiAl-TiAlN projeté sur substrat refroidi avec injection d'azote à 2 L.min <sup>-1</sup> .....	243

## **LISTE DES TABLEAUX – CHAPITRE IV**

Tableau IV. 1 : Paramètres opératoires, utilisation de l'azote comme gaz porteur.....	182
Tableau IV. 2 : Phases cristallines présentes dans les dépôts d'aluminium, angles de diffraction et plans atomiques correspondants – gaz porteur N <sub>2</sub> .....	185
Tableau IV. 3 : Paramètres opératoires, azote injecté en vis-à-vis de l'injection de poudre.....	186
Tableau IV. 4 : Epaisseur moyenne des dépôts élaborés avec et sans injection d'azote.....	188

<i>Tableau IV. 5 : Phases cristallines présentes dans les dépôts d'aluminium, angles de diffraction et plans atomiques correspondant – injection d'azote en vis-à-vis de l'injection de poudre .....</i>	<i>189</i>
<i>Tableau IV. 6 : Espèces chimiques et longueurs d'onde caractéristiques [(2)][(3)] étudiées.....</i>	<i>193</i>
<i>Tableau IV. 7 : Jeux de paramètres plasma utilisés pour l'étude du comportement de l'azote .....</i>	<i>193</i>
<i>Tableau IV. 8 : Effet de la composition chimique du plasma – conditions opératoires .....</i>	<i>195</i>
<i>Tableau IV. 9 : Effet de la pression d'enceinte – conditions opératoires .....</i>	<i>197</i>
<i>Tableau IV. 10 : Effet de la distance torche/injecteur – conditions opératoires .....</i>	<i>199</i>
<i>Tableau IV. 11 : Effet du débit d'azote – conditions opératoires .....</i>	<i>201</i>
<i>Tableau IV. 12 : Conditions opératoires considérées pour le calcul de la température de rotation de N<sub>2</sub> .....</i>	<i>204</i>
<i>Tableau IV. 13 : Conditions opératoires considérées pour le calcul de la température de rotation de N<sub>2</sub> .....</i>	<i>205</i>
<i>Tableau IV. 14 : Premières conditions opératoires mettant en jeu l'injecteur annulaire .....</i>	<i>210</i>
<i>Tableau IV. 15 : Conditions opératoires mettant en jeu un plasma azoté et l'injecteur secondaire .....</i>	<i>214</i>
<i>Tableau IV. 16 : Dureté des dépôts Al-AIN élaborés à partir d'un plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, avec et sans injection secondaire .....</i>	<i>216</i>
<i>Tableau IV. 17 : Conditions opératoires d'élaboration des dépôts composites Ti-TiN, sans injection secondaire .....</i>	<i>217</i>
<i>Tableau IV. 18 : Courbes SDL de composition chimique en profondeur de Ti, Cu et N dans les dépôts Ti-TiN élaborés sans injection secondaire d'azote.....</i>	<i>221</i>
<i>Tableau IV. 19 : Conditions opératoires d'élaboration des dépôts Ti-TiN avec injection secondaire.....</i>	<i>223</i>
<i>Tableau IV. 20 : Dureté moyenne des dépôts Ti-TiN élaborés sur substrats chauds avec et sans injection secondaire .....</i>	<i>230</i>
<i>Tableau IV. 21 : Conditions opératoires d'élaboration des dépôts TiAl-TiAlN, sans injection secondaire .....</i>	<i>234</i>
<i>Tableau IV. 22 : Conditions opératoires d'élaboration des dépôts TiAl-TiAlN, avec injection secondaire .....</i>	<i>239</i>

Ce quatrième chapitre aborde le développement de dépôts composites nitrurés de type Al-AlN, Ti-TiN et TiAl-TiAlN. L'azote est employé ici comme précurseur gazeux pour rendre l'environnement de projection réactif et amorcer les mécanismes de nitruration des particules de poudre. La spectroscopie à émission optique a été employée afin de mettre en évidence les espèces azotées produites par les interactions plasma/azote. Les spectres obtenus ont permis de déterminer les mécanismes réactionnels à l'origine des espèces azotées présentes dans le jet plasma. Différentes configurations d'injection de l'azote ont été testées pour l'élaboration des dépôts nitrurés. L'azote a été injecté en sortie de torche en tant que gaz porteur et en tant que précurseur injecté en vis-à-vis de la poudre. Il a été également utilisé comme gaz plasmagène primaire puis injecté dans le flux via une injection secondaire disposée le long du jet de plasma. Les dépôts élaborés à partir de ces conditions ont été caractérisés, notamment par DRX et SDL pour déceler la présence de phases nitrurées au cœur des dépôts et quantifier la teneur en azote des revêtements.

## **I) Injection de l'azote par différents moyens**

La formation de phases nitrurées est amorcée et favorisée par la présence d'azote dans des proportions plus ou moins conséquentes. Différents systèmes d'injection de l'azote ont été envisagés. Dans un premier temps, le précurseur gazeux a été injecté en sortie de buse, comme gaz porteur de la poudre et en vis-à-vis de l'injection de poudre. Dans un deuxième temps, il a été employé comme gaz plasmagène. Enfin, une injection de N<sub>2</sub> via un injecteur annulaire placé proche de la surface du substrat à revêtir a été ajoutée.

### **I 1. Injection de l'azote en sortie de torche**

Dans l'objectif de former des phases nitrurées, deux configurations d'injection d'azote en sortie de torche ont été testées. Un plasma binaire Ar-H<sub>2</sub> a été utilisé pour souligner au mieux l'effet de l'injection d'azote sur la nature des phases cristallines au sein des dépôts. Ces deux configurations n'ont été testées que sur la poudre d'aluminium.

#### *I 1 a. Azote comme gaz porteur de la poudre d'aluminium*

Les paramètres opératoires sont détaillés dans le Tableau IV. 1, seul le débit de gaz porteur N<sub>2</sub> varie au cours des expériences. La Figure IV. 1 schématise cette configuration.



Tableau IV. 1 : Paramètres opératoires, utilisation de l'azote comme gaz porteur

Paramètres	Condition 1		
Torche plasma	F4-VB		
Diamètre interne de l'anode (mm)	6		
Intensité courant électrique (A)	650		
Tension arc électrique (V)	80		
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45		
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10		
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,21		
Pression d'enceinte (Pa)	150		
<b>Débit gaz porteur N<sub>2</sub> (L.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>4,0</b>	<b>5,0</b>	<b>5,5</b>
Diamètre d'injection de poudre (mm)	1,5		
Distance de projection (mm)	900		
Température de surface (°C)	≈ 130		
Distribution granulométrique de la poudre (µm)	7-23		

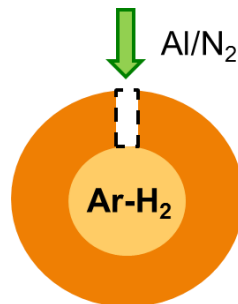


Figure IV. 1 : Utilisation de l'azote comme gaz porteur de la poudre d'aluminium, injection en sortie de torche

L'apport d'azote comme gaz porteur de la poudre d'aluminium permet la mise en présence des particules de poudre avec des espèces nitrurées, potentiellement nitrurantes. Cependant, les trois débits sont très faibles en comparaison du débit total des gaz plasmagènes (55 L.min<sup>-1</sup>) ce qui peut laisser envisager un échec de cette configuration. Les dépôts obtenus sont présentés en Figure IV. 2 et Figure IV. 3.

Observation en surface

Observation en coupe polie

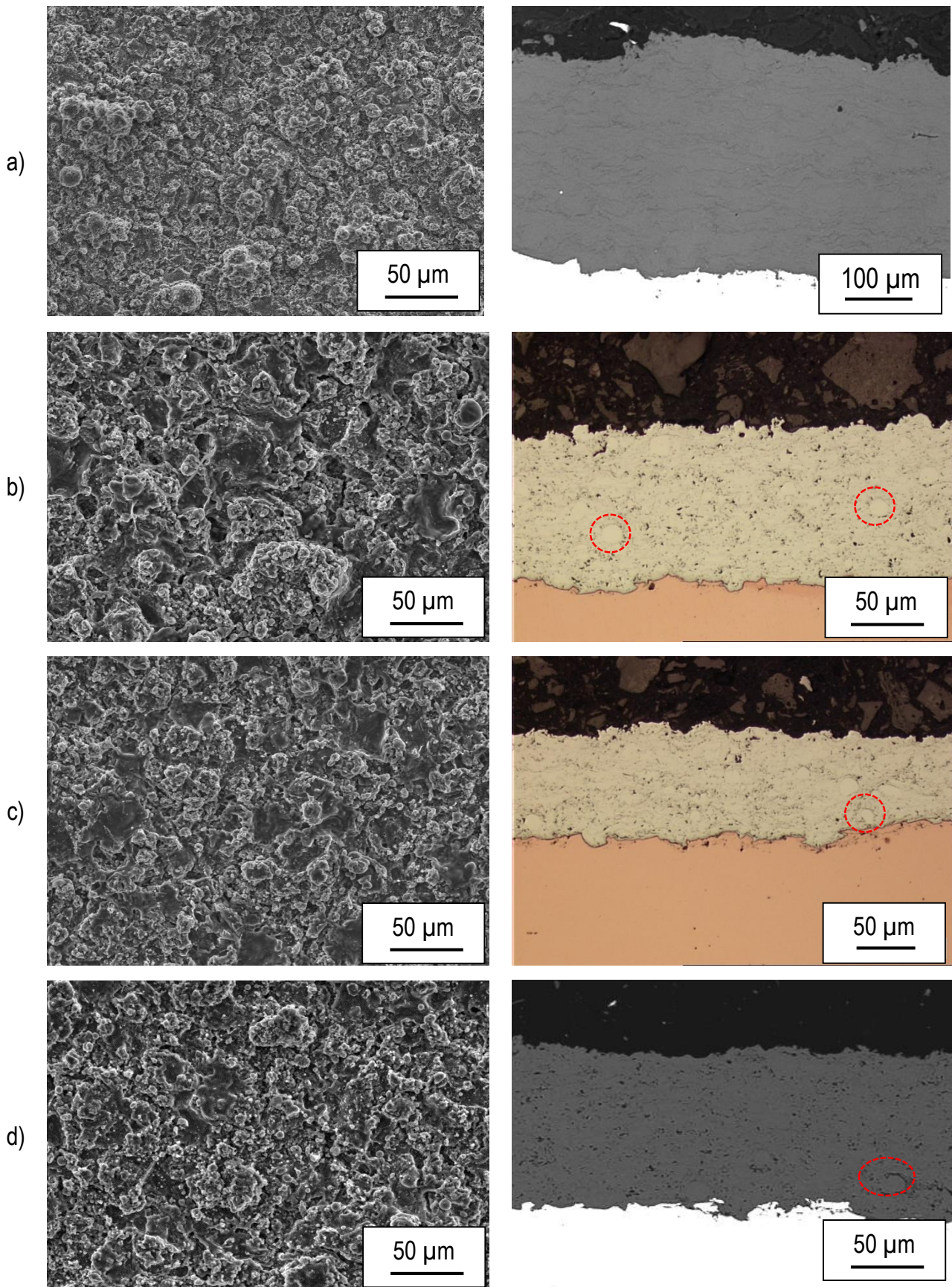


Figure IV. 2 : Observations MEB et au microscope optique des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS, comparaison entre un gaz porteur d'argon (a) et un gaz porteur d'azote pour trois débits b) 4,0 L.min<sup>-1</sup>, c) 5,0 L.min<sup>-1</sup> et d) 5,5 L.min<sup>-1</sup>

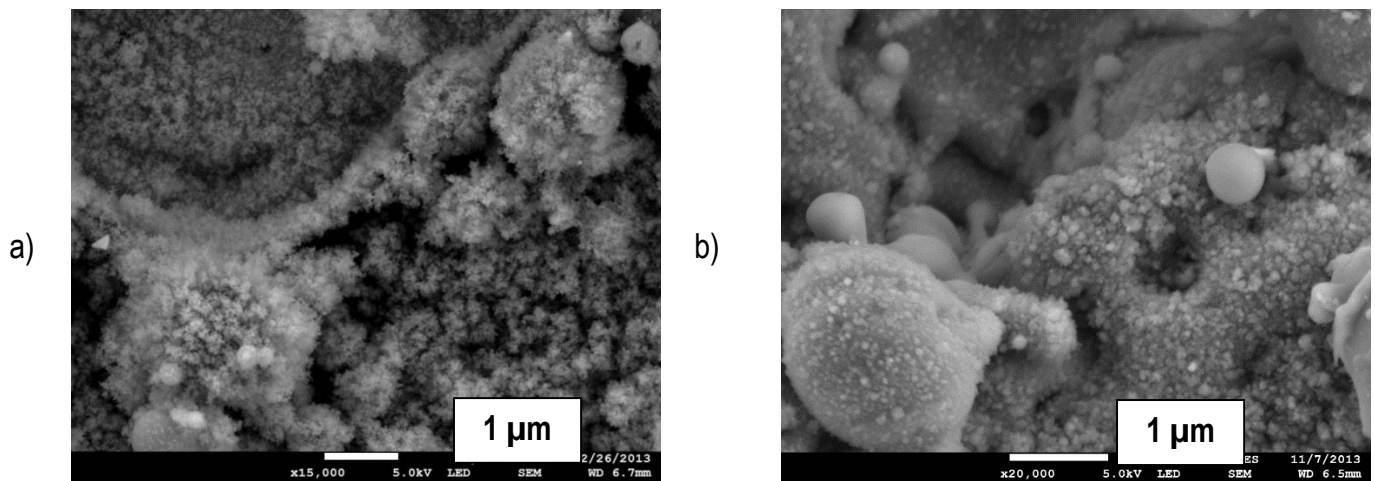


Figure IV. 3 : Observations à forts grossissements de la surface des dépôts élaborés par VLPPS, à partir d'une poudre de granulométrie 7-23  $\mu\text{m}$ , comparaison entre le gaz porteur a) d'argon et b) d'azote

D'après les clichés en coupes polies (Figure IV. 2), les dépôts d'aluminium élaborés révèlent des microstructures poreuses (< 10%) ainsi que des particules sphériques qui, d'après l'échelle d'observation, proviennent probablement d'une fusion partielle de la poudre initiale. Ce type de microstructure de dépôt d'aluminium ainsi que la présence de ces particules semi-fondues ont déjà été rencontrés dans le chapitre III. Tous deux avaient été expliqués par la distribution granulométrique large (26-65  $\mu\text{m}$ ) et le diamètre médian de particule important (45  $\mu\text{m}$ ). Ici, la taille moyenne des particules étant plus fine (13  $\mu\text{m}$ ), ce constat peut être explicité par le changement de gaz porteur, argon remplacé par l'azote. En effet, son injection dans la source chaude conduit à l'introduction d'un élément diatomique dans le jet pouvant provoquer son refroidissement par diminution de son enthalpie et par conséquent entraîner un affaiblissement du traitement thermique fourni à la poudre. De manière plus générale, les revêtements sont construits à partir d'un empilement de lamelles malgré la présence dispersée de vapeurs métalliques condensées, comme montré en Figure IV. 3 à forts grossissements (x10000 et x15000).

Les analyses menées par DRX ont donné les résultats de la Figure IV. 4. Les diffractogrammes obtenus sur les dépôts d'aluminium élaborés à partir du gaz porteur  $\text{N}_2$  sont comparés à celui obtenu sur un dépôt d'aluminium pur dans le cas où le gaz porteur est Ar. Les phases cristallines mises en évidence sont explicitées dans le Tableau IV. 2.

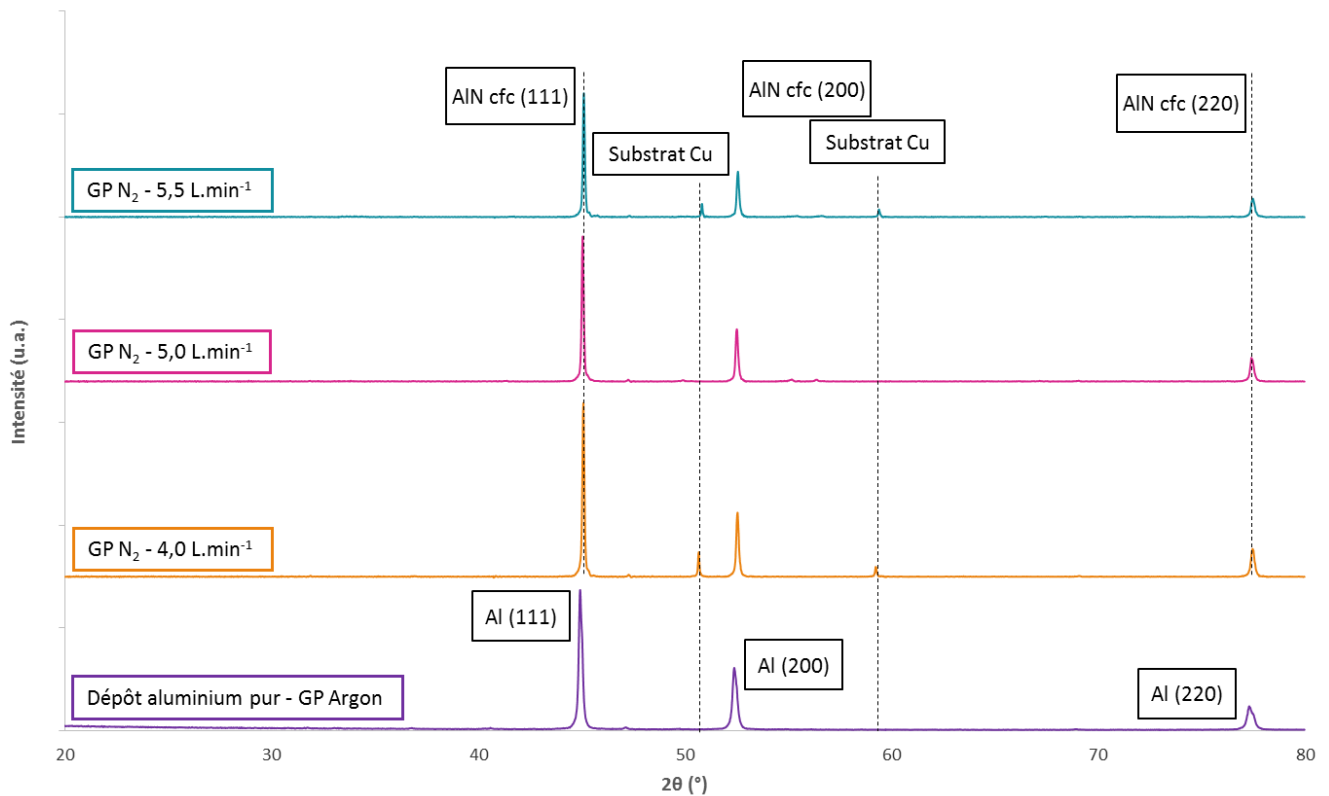


Figure IV. 4 : Diffractogrammes obtenus sur les dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS, à partir d'un gaz porteur Ar et  $N_2$

Tableau IV. 2 : Phases cristallines présentes dans les dépôts d'aluminium, angles de diffraction et plans atomiques correspondants – gaz porteur  $N_2$

Phase cristalline	Angles de diffraction $2\theta$ (°)		Plan atomique (hkl)
	mesurés	théoriques	
Al (cfc)	44,942	44,987	(111)
	52,399	52,432	(200)
	77,321	77,327	(220)
AlN $\beta$ (cfc)	45,062	45,057	(111)
	52,538	52,494	(200)
	77,461	77,440	(220)

Les résultats des analyses DRX montrent un léger décalage des pics de diffraction de l'aluminium (cfc) vers des valeurs plus élevées d'angle de diffraction, correspondant aux pics de diffraction de la phase métastable  $\beta$  du nitrure d'aluminium cristallisant en cfc. Comme montré dans le Tableau IV. 2, les angles de diffraction mesurés correspondent aux valeurs théoriques, à  $0,023^\circ$  près, en moyenne.



11 b. Azote injecté en vis-à-vis de l'injection de poudre

La Figure IV. 5 schématise cette nouvelle configuration. L'injection d'azote en vis-à-vis de l'injection de poudre peut s'avérer critique pour la pénétration des particules solides dans le jet plasma. En effet, le flux d'azote étant diamétralement opposé au flux de particules, ces dernières peuvent être déviées de leur trajectoire. Un débit trop important d'azote irait à l'encontre d'un bon traitement thermique et cinétique des particules de poudre et un débit trop faible ne permettrait pas la création d'espèces nitrurantes en quantité suffisante pour amorcer la formation de phases AlN. Deux débits d'azote ont donc été testés, 0,5 L.min<sup>-1</sup> et 1,5 L.min<sup>-1</sup>. Les conditions expérimentales sont inchangées par rapport à celles utilisées précédemment, les paramètres modifiés sont explicités dans le Tableau IV. 3.

Les observations des morphologies de surface et des coupes polies des dépôts sont montrées en Figure IV. 6.

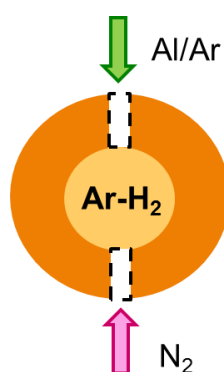


Figure IV. 5 : Injection de l'azote en vis à vis de l'injection de poudre, en sortie de buse

Tableau IV. 3 : Paramètres opératoires, azote injecté en vis-à-vis de l'injection de poudre

Paramètres	Condition 1	
Torche plasma	F4-VB	
Diamètre interne de l'anode (mm)	6	
Intensité courant électrique (A)	650	
Tension arc électrique (V)	80	
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45	
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10	
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15,21	
Pression d'enceinte (Pa)	150	
<b>Débit gaz porteur Ar (L.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>2,5</b>	
Diamètre d'injection de poudre (mm)	1,5	
<b>Débit d'azote injecté (L.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>0,5</b>	<b>1,5</b>

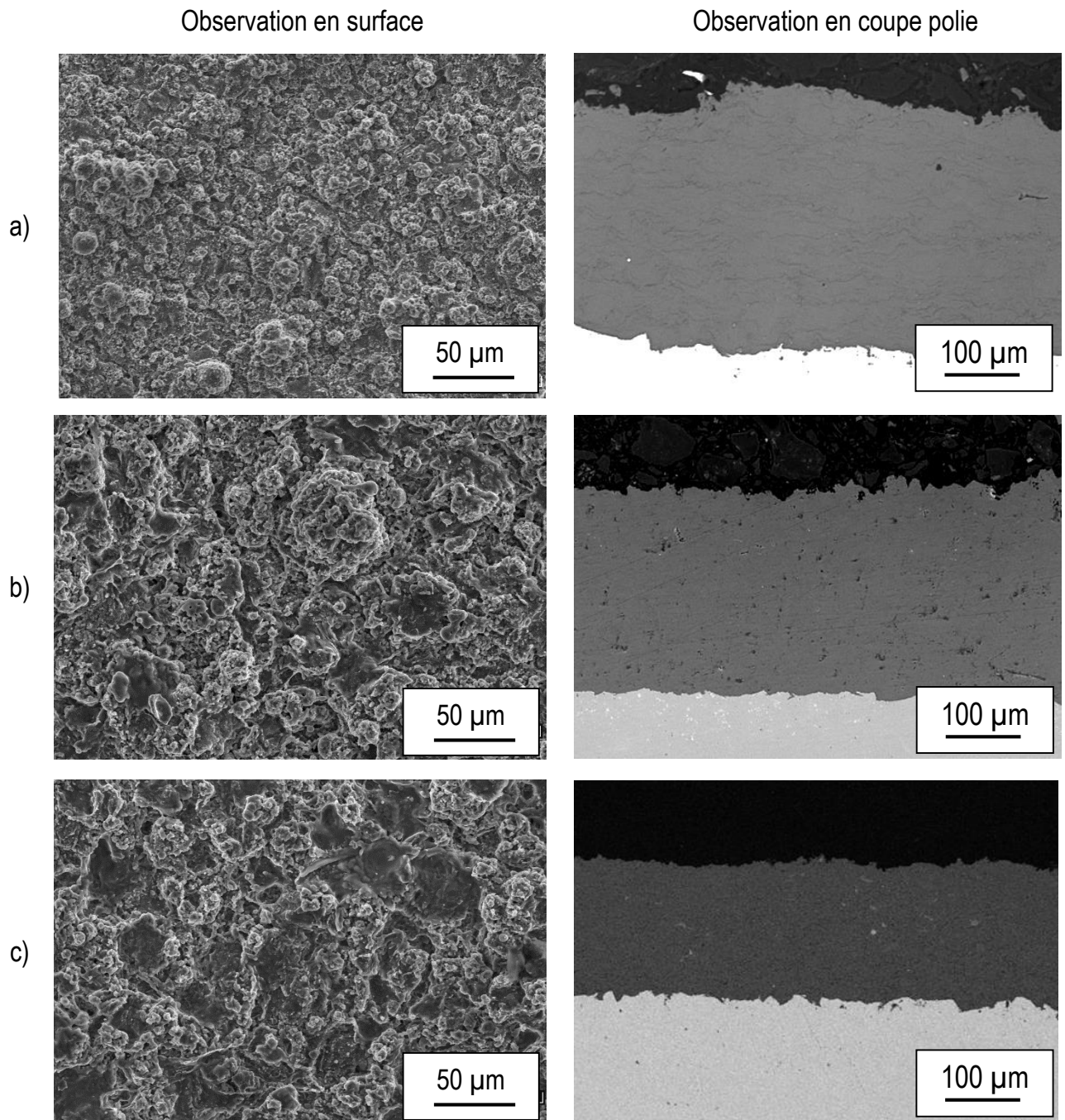


Figure IV. 6 : Observations MEB des dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS a) sans injection d'azote et avec injection d'azote en vis-à-vis de l'injection de poudre à b)  $0,5 \text{ L.min}^{-1}$  et c)  $1,5 \text{ L.min}^{-1}$

Les dépôts élaborés avec la présence de cette seconde injection révèlent sur les clichés MEB des surfaces de morphologie grossière (Figure IV. 6 b et c) par rapport à la condition initiale (Figure IV. 6 a). Les structures révèlent des particules fondues dont le diamètre d'écrasement est légèrement inférieur à  $50 \mu\text{m}$ , ce qui n'est pas le cas pour la simple injection (les particules observées sont largement inférieures à  $50 \mu\text{m}$ , de l'ordre de la dizaine de micromètres). Les coupes polies quant à elles, ne présentent pas de différence significative, les microstructures sont denses quelle que soit la condition d'injection employée. Pour des temps de projection similaires (20 minutes environ), les épaisseurs des dépôts varient en fonction du débit d'azote

injecté en sortie de torche, comme montré dans le Tableau IV. 4. Les résultats indiquent qu'avec le débit d'azote le plus élevé, une perte d'épaisseur du dépôt est notée pouvant s'expliquer par la déviation des particules de poudre induit par l'injection secondaire d'azote.

Tableau IV. 4 : Epaisseur moyenne des dépôts élaborés avec et sans injection d'azote

Dépôt d'aluminium sans N <sub>2</sub>	Dépôt d'aluminium avec N <sub>2</sub> 0,5 L.min <sup>-1</sup>	Dépôt d'aluminium avec N <sub>2</sub> 1,5 L.min <sup>-1</sup>
350 ± 4 μm	300 ± 6 μm	200 ± 4 μm

Les diffractogrammes obtenus sur ces dépôts sont donnés en Figure IV. 7 et les angles de diffraction des phases cristallines présentes dans les revêtements sont détaillés dans le Tableau IV. 5.

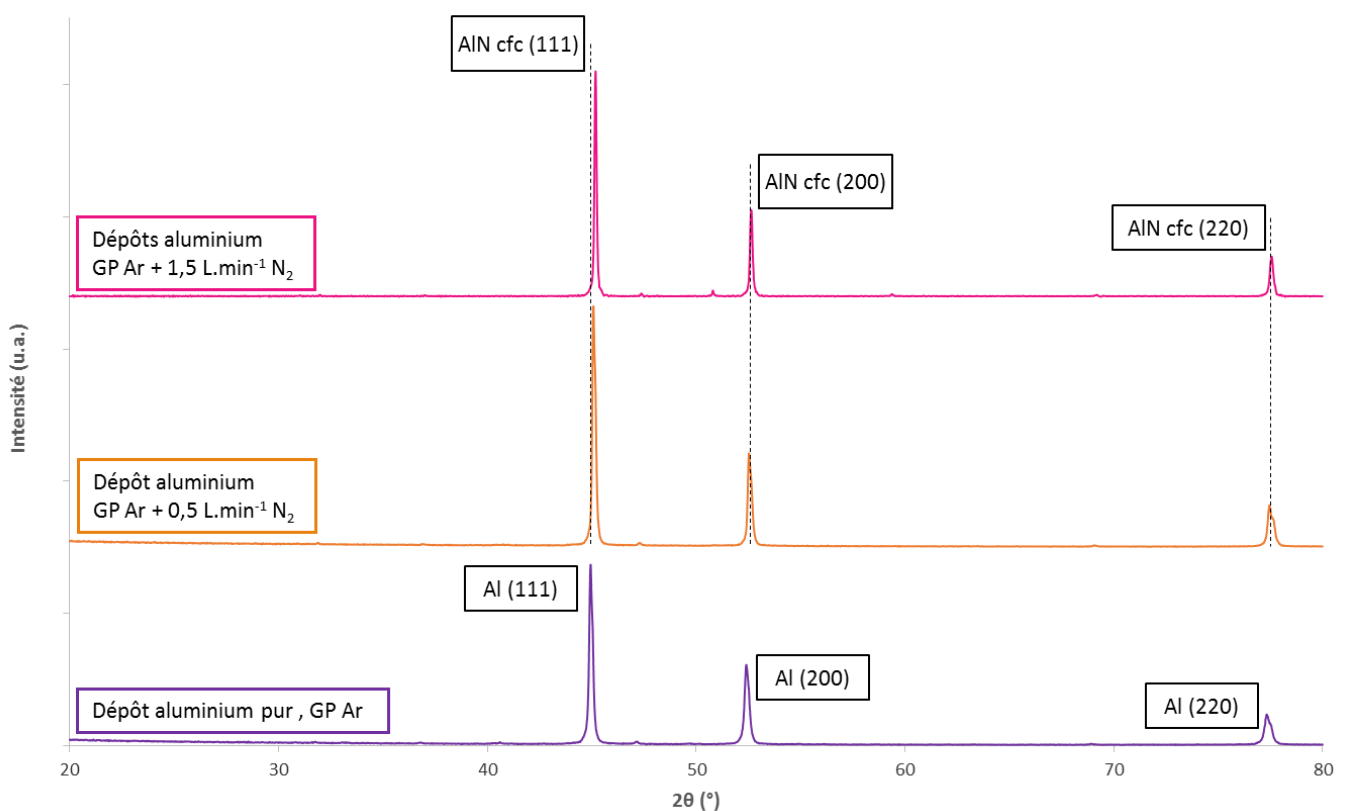


Figure IV. 7 : Diffractogrammes obtenus sur les dépôts d'aluminium élaborés par VLPPS, avec injection d'azote en vis-à-vis de l'injection de poudre

Tableau IV. 5 : Phases cristallines présentes dans les dépôts d'aluminium, angles de diffraction et plans atomiques correspondant – injection d'azote en vis-à-vis de l'injection de poudre

Phase cristalline	Angles de diffraction $2\theta$ (°)		Angle de diffraction $2\theta$ (°)	Plan atomique (hkl)
	mesurés		théoriques	
Al (cfc)	44,942		44,987	(111)
	52,399		52,432	(200)
	77,321		77,327	(220)
AlN (cfc)	0,5 L.min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub>	1,5 L.min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub>		
	45,082	45,182	45,057	(111)
	52,519	52,639	52,494	(200)
	77,441	77,561	77,440	(220)

De façon identique à ce qui a pu être observé avec l'utilisation de l'azote comme gaz porteur, les analyses DRX laissent apparaître un décalage des pics de diffraction de la phase Al vers ceux de la phase métastable AlN- $\beta$ , Tableau IV. 5. Ici encore, la formation de la phase AlN métastable est mise en évidence.

Les caractérisations des dépôts élaborés sous ces dernières conditions d'injection montrent que ceux-ci sont construits à nouveau à partir d'un empilement de lamelles, avec présences de particules sphériques partiellement fondues.

En revanche, les analyses DRX révèlent la formation de la phase de transition métastable AlN- $\beta$  grâce à l'injection de N<sub>2</sub> quelle que soit la configuration utilisée. Cette interprétation des diffractogrammes obtenus est rendue délicate puisque la phase AlN- $\beta$  requiert des conditions thermodynamiques particulières. Il est difficile de savoir si, dans les conditions thermodynamiques de projection sous très basse pression, cette phase est susceptible d'être formée.

Grâce aux observations faites à forts grossissements, on peut alors vérifier qualitativement que le taux de vaporisation de l'aluminium dans le cas du gaz porteur azoté (simple et double injection) est plus faible que pour l'argon. Ces observations peuvent vraisemblablement être liées à la formation d'une couche de nitrure d'aluminium en périphérie des particules qui limite la vaporisation de celles-ci. Les résultats obtenus ne s'avèrent pas concluants. Pour renforcer les mécanismes de nitruration de la poudre, il a été décidé d'utiliser l'azote comme gaz plasmagène.



## **I 2. Utilisation de l'azote comme gaz plasmagène**

Comme il a été présenté dans le chapitre I, la nitruration des particules de poudre intervient en partie lors de leur séjour dans le jet plasma. L'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène se trouve donc être intéressante pour rendre le flux suffisamment riche en espèces nitrurantes et amorcer alors les mécanismes réactionnels. Les paramètres opératoires étant différents pour l'aluminium et le titane, ils seront détaillés dans la partie élaboration des dépôts. Les caractérisations des dépôts Al-AlN, Ti-TiN et TiAl-TiAlN sont présentées dans les paragraphes III 1, III 2 et III 3, respectivement.

## **I 3. Injection de l'azote au voisinage de la surface à revêtir**

Hormis la nitruration des particules en vol, les mécanismes de nitruration interviennent également à la surface du substrat, lors de leur impact et de leur étalement. Pour mettre en évidence ces mécanismes, l'azote a été injecté via un injecteur annulaire (Figure IV. 8) placé entre la torche et le substrat, le long du jet plasma, comme schématisé en Figure IV. 9. La distance anneau/substrat ainsi que le débit d'azote injecté sont les deux facteurs étudiés ici. Les conditions sont détaillées dans le paragraphe III 1, III 2 et III 3, pour les dépôts Al-AlN, Ti-TiN et TiAl-TiAlN, respectivement.



*Figure IV. 8 : Anneau d'injection de l'azote*

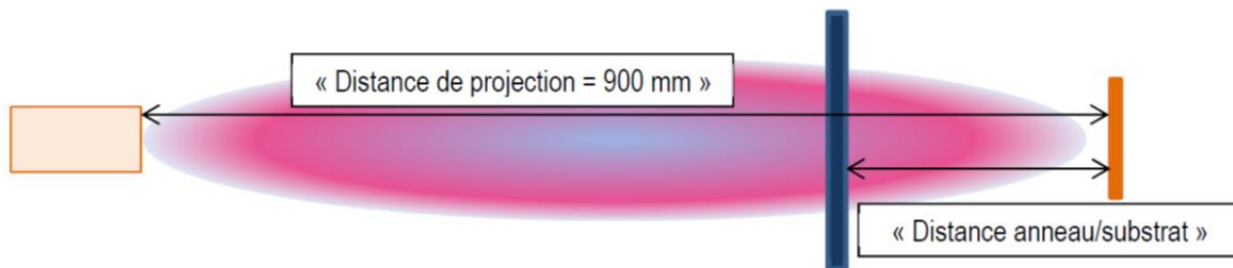


Figure IV. 9 : Schéma du système de l'anneau d'injection

## II) Etude des mécanismes réactionnels plasma/azote

Afin de comprendre au mieux les mécanismes réactionnels prenant place entre le plasma et l'azote injecté via l'injecteur annulaire, la spectroscopie à émission optique a été utilisée. Les différentes espèces issues des réactions sont mises en évidence par l'analyse des spectres et les mécanismes réactionnels donnant lieu à ces espèces chimiques sont identifiés.

Les expériences ont été menées à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), au sein du Centre de Recherche de Physique des Plasmas (CRPP). Le banc à disposition diffère en quelques points de celui utilisé pour l'élaboration des dépôts réalisés au laboratoire LERMPS. Ainsi, les conditions expérimentales de projection des revêtements n'ont pas pu être reproduites exactement pour des raisons techniques.

### II 1. Présentation du banc expérimental

Le montage expérimental est un système SULZER MECTO Multicoat équipé d'une torche F4-VB montée sur système de déplacement 2 axes, à l'intérieur d'une enceinte de projection de 3 m<sup>3</sup>. Un ensemble de pompage permet un vide limite de 5 Pa et le travail sous 35 Pa, valeur basse. Un porte-échantillon refroidi est positionné à 1 m de la sortie de torche (Figure IV. 10).

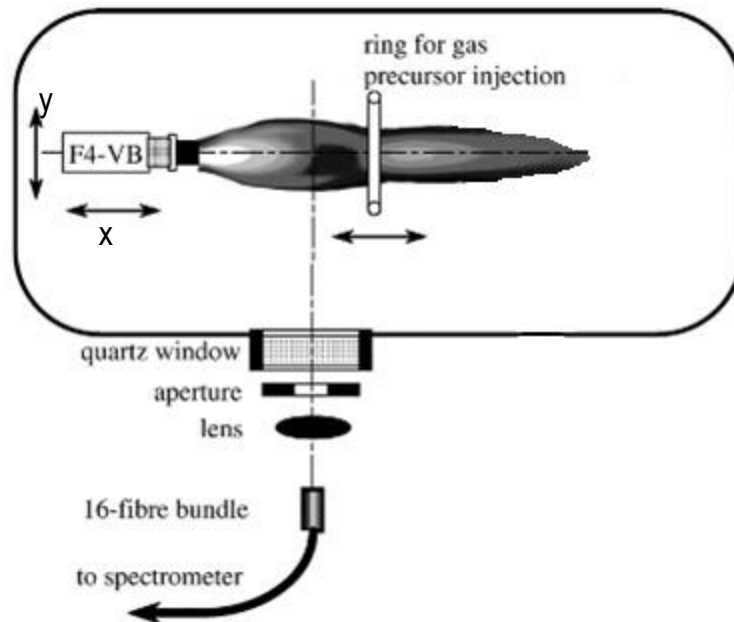


Figure IV. 10 : Schéma du banc expérimental disponible à l'EPFL-CRPP [(1)]

Des mesures par spectrométrie à émission optique sont rendues possibles grâce à une fenêtre en quartz. L'utilisation de 16 fibres optiques superposées permet l'expertise du jet plasma sur tout son diamètre. Le mouvement de l'injecteur annulaire étant solidaire à celui de la torche, un déplacement de la torche sur l'axe  $x$ , par pas de 25 mm, permet la construction de cartographies axiales et radiales des espèces chimiques présentes dans le jet plasma. Les longueurs d'onde analysées correspondantes aux espèces chimiques sont détaillées dans le Tableau IV. 6.

Deux compositions chimiques de plasma ont été utilisées dans cette étude, un plasma argon et un mélange binaire Ar-H<sub>2</sub>, Tableau IV. 7. Pour des raisons techniques et de sécurité, le débit d'hydrogène a été limité à 5 L.min<sup>-1</sup>, plus faible que celui utilisé pour l'élaboration des dépôts métalliques de 10 L.min<sup>-1</sup>. Une comparaison du comportement de N<sub>2</sub> a pu être ainsi établie avec et sans H<sub>2</sub>.

Les cartographies d'Ar I, Ar II et H sans injection d'azote sont montrées en Figure IV. 11, le trait rouge schématisant l'injecteur annulaire. Les cartographies fournissent des informations quant à la localisation de ces espèces dans le jet de plasma, par rapport à l'injection d'azote. Le dégradé de couleur est défini par les intensités des émissions optiques des espèces, des plus fortes au plus faibles, du rouge ou bleu, respectivement. Il est à noter toutefois que les couleurs froides ne sont pas synonymes d'absence d'émission optique mais traduisent de faibles intensités. Deux approches peuvent être utilisées pour expliquer l'intensité des émissions :

- une approche quantitative : une population importante d'une espèce  $\lambda$  augmente l'intensité des émissions émises par ladite espèce  $\lambda$ .
- une approche énergétique : une enthalpie importante dans le jet plasma favorise les transferts énergétiques aux molécules, atomes et ions qui seront susceptibles d'émettre plus.

Dans cette étude, les différentes espèces n'ont pas été quantifiées, l'approche énergétique a été retenue.

Pour des raisons techniques, les mesures ont été réalisées entre 17,5 cm et 70 cm de la sortie de torche, 17,5 cm correspondant à la sortie du cœur plasma et 70 cm étant le début de la zone d'extinction du jet plasma sous ces conditions.

Tableau IV. 6 : Espèces chimiques et longueurs d'onde caractéristiques [(2)][(3)] étudiées

Espèce chimique	Longueur d'onde (nm)	Système correspondant et transition
Ar I	483,6	
Ar II	458,9	Transition vers état métastable
H	565,3	
N <sub>2</sub>	380,5	Second système positif (2+) C <sup>3</sup> Π → B <sup>3</sup> Π
N <sub>2</sub>	891,2	Premier système positif (1+) B <sup>3</sup> Π → A <sup>3</sup> Σ
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	391,4	Système principal N <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>2</sup> Σ → <sup>2</sup> Σ, état fondamental
N	575,3	

Tableau IV. 7 : Jeux de paramètres plasma utilisés pour l'étude du comportement de l'azote

Paramètres	Plasma 1 Argon pur	Plasma 2 Mélange Ar/H <sub>2</sub>
Torche plasma	F4-VB	
Diamètre interne de l'anode (mm)	6	
Intensité courant électrique (A)	500	650
Tension arc électrique (V)	31	57,1
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	30	45
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	0	5
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	9,01	11,09
Pression d'enceinte (Pa)	150	

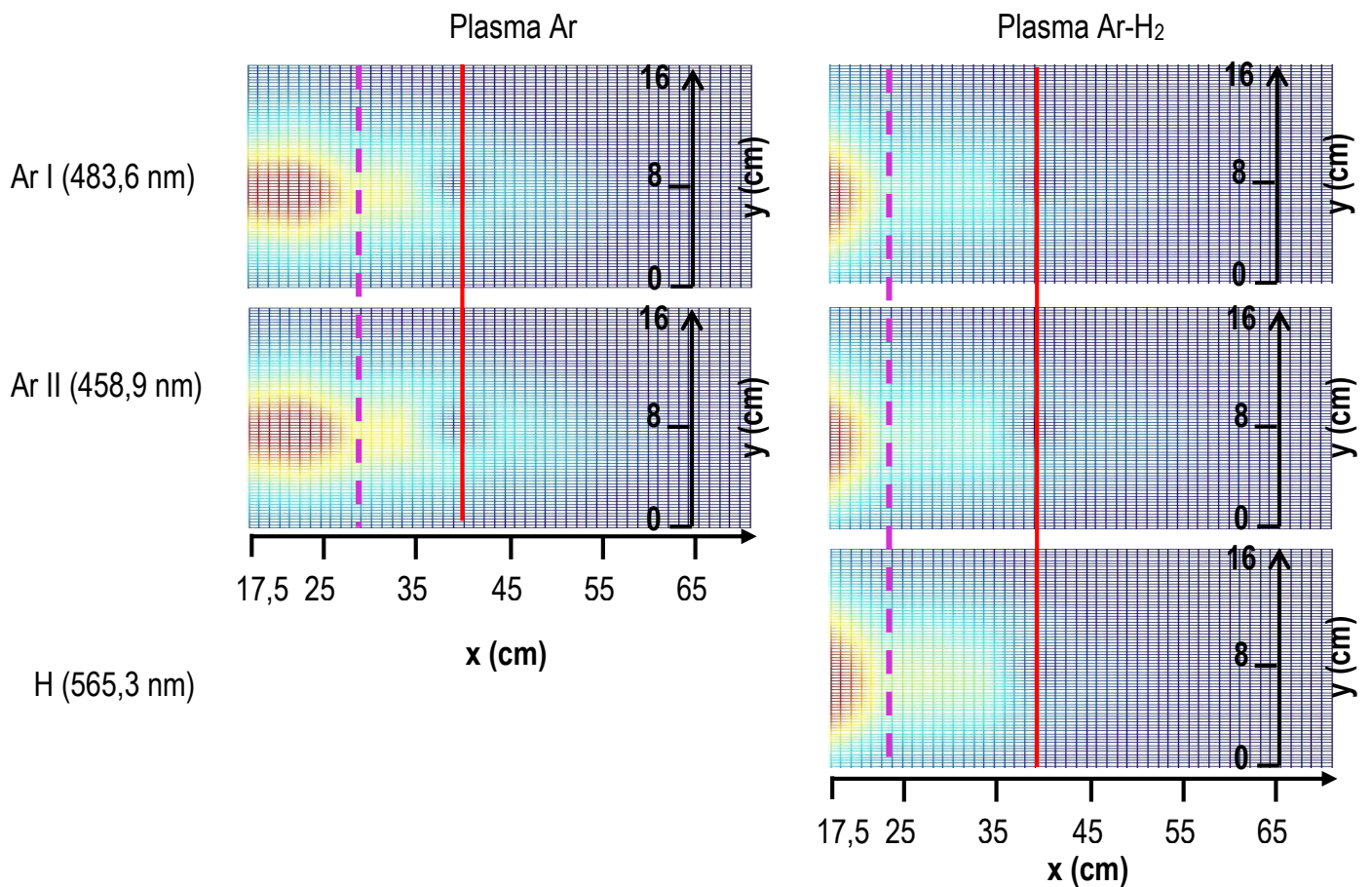


Figure IV. 11 : Cartographies de Ar I, Ar II et H pour un plasma Ar et un plasma Ar-H<sub>2</sub>, sans injection d'azote, à 150 Pa

Les espèces Ar I, Ar II et H sont observées sur des distances comprises entre 17,5 cm et 35 cm, correspondant à la zone la plus chaude du plasma sur l'échelle de mesure. Une explication à ce constat peut être que l'énergie fournie aux espèces est suffisamment importante pour que celles-ci émettent aux longueurs d'onde sélectionnées, Tableau IV. 6.

Les pointillés violets indiquent la présence d'une zone de compression du flux plasma à environ 30 cm pour le plasma Ar et 25 cm pour le mélange Ar-H<sub>2</sub>. A ces distances, l'expansion totale du jet plasma est presque atteinte et la zone de compression observée est considérée comme étant une des dernières. Les modélisations réalisées sur un plasma Ar et Ar-H<sub>2</sub>, présentées dans le chapitre III, confirment cette explication puisqu'elles montrent que les zones les plus chaudes des flux plasmas sont situées en amont de ces distances, à environ 20 cm de la sortie de torche. Cela explique également pourquoi, sur les cartographies, les espèces chimiques sont localisées en majorité en deçà de 35 cm.

## II 2. Effets des paramètres opératoires sur le traitement de N<sub>2</sub>

Les effets de la composition chimique du plasma, de la pression d'enceinte, de la distance torche/anneau et du débit d'azote sont recherchés dans ce paragraphe. Pour les différentes conditions

opératoires, les cartographies des espèces chimiques présentes dans le jet plasma sont reproduites. Elles informent quant à la localisation de ces espèces dans le flux et les spectres à partir desquels sont construites ces cartographies permettent de déterminer la température de rotation de la molécule  $N_2$  pour en déduire la température du gaz. Les mécanismes réactionnels plasma/azote peuvent ainsi être définis.

Les cartographies obtenues pour chaque variation de paramètre opératoire seront présentées dans un premier temps sans commentaire associé. La discussion sera faite sous forme de synthèse dans un deuxième temps (paragraphe II 3).

### *II 2 a. Effet de la composition chimique du plasma*

Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau IV. 8. L'injecteur annulaire a été placé à 500 mm de la sortie de torche et le débit d'azote est maintenu à  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les cartographies des espèces le long des jets plasma sont présentées en Figure IV. 12.

*Tableau IV. 8 : Effet de la composition chimique du plasma – conditions opératoires*

Paramètres	Condition 1	Condition 2
Torche plasma	F4-VB	
Diamètre interne de l'anode (mm)	6	
Intensité courant électrique (A)	500	650
Tension arc électrique (V)	31	57,1
Argon ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	30	45
Hydrogène ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0	5
Enthalpie massique ( $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	9,01	11,09
Pression d'enceinte (Pa)	150	
Distance torche/injecteur (mm)	500	
Débit d'azote injecté ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	5	



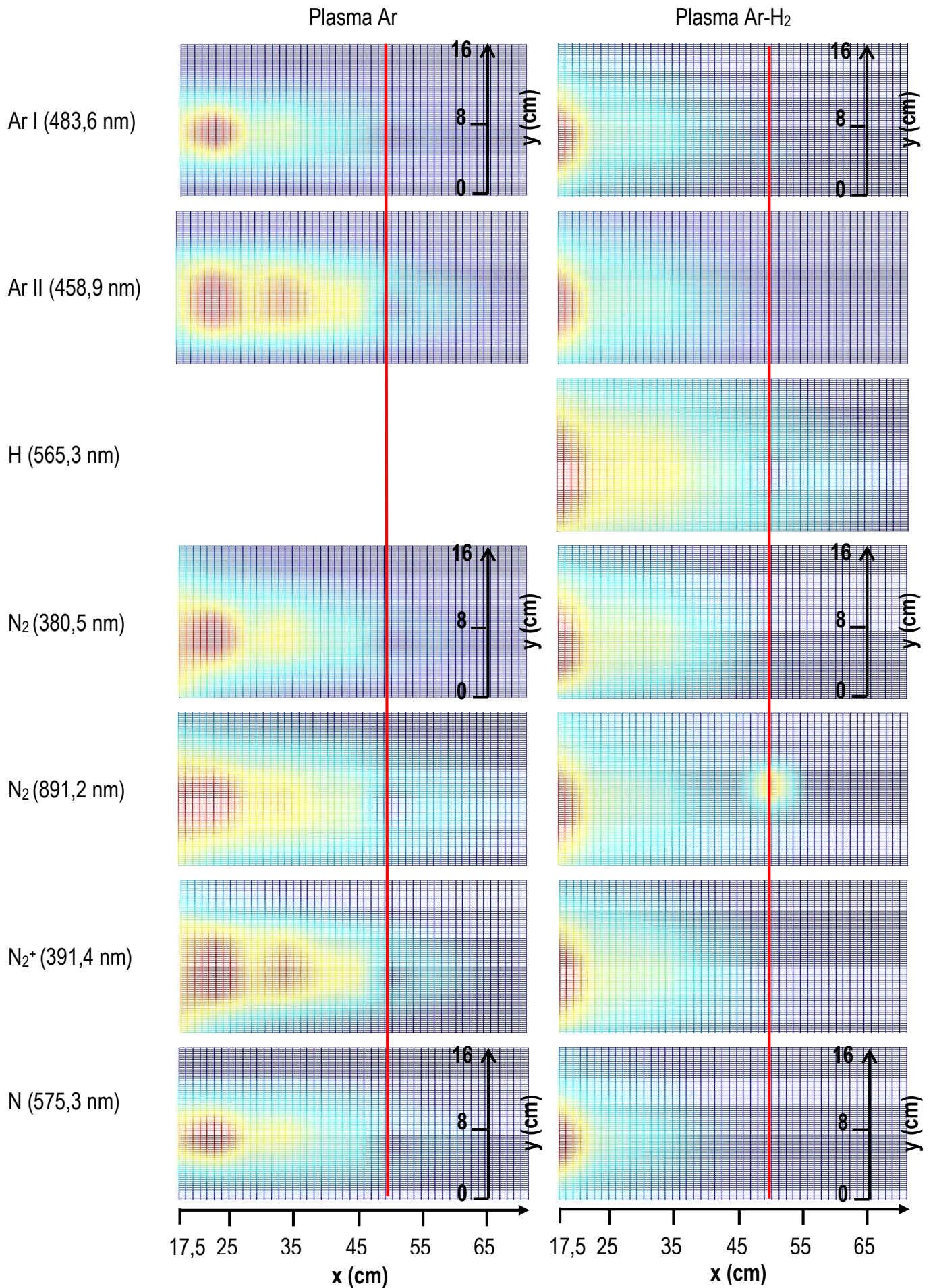


Figure IV. 12 : Cartographies des espèces chimiques le long du jet pour un plasma Ar et un mélange Ar-H<sub>2</sub>

### *II 2 b. Effet de la pression d'enceinte*

Deux pressions de travail ont été sélectionnées, 150 Pa qui correspond à la pression à laquelle sont élaborés les dépôts et 300 Pa. Les travaux ont été focalisés sur le mélange binaire Ar-H<sub>2</sub>, une distance torche/anneau de 400 mm et un débit d'azote de 2,0 L.min<sup>-1</sup>. Les conditions plasma sont restées les mêmes que celles utilisées précédemment (Tableau IV. 8), le Tableau IV. 9 recense les nouveaux paramètres. Les résultats sont montrés en Figure IV. 13.

*Tableau IV. 9 : Effet de la pression d'enceinte – conditions opératoires*

Paramètres	Condition 1	Condition 2
Torche plasma	F4-VB	
Diamètre interne de l'anode (mm)	6	
Intensité courant électrique (A)	650	
Tension arc électrique (V)	57,1	
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45	
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	5	
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	11,09	
Pression d'enceinte (Pa)	150	300
Distance torche/injecteur (mm)	400	
Débit d'azote injecté (L.min <sup>-1</sup> )	2,0	



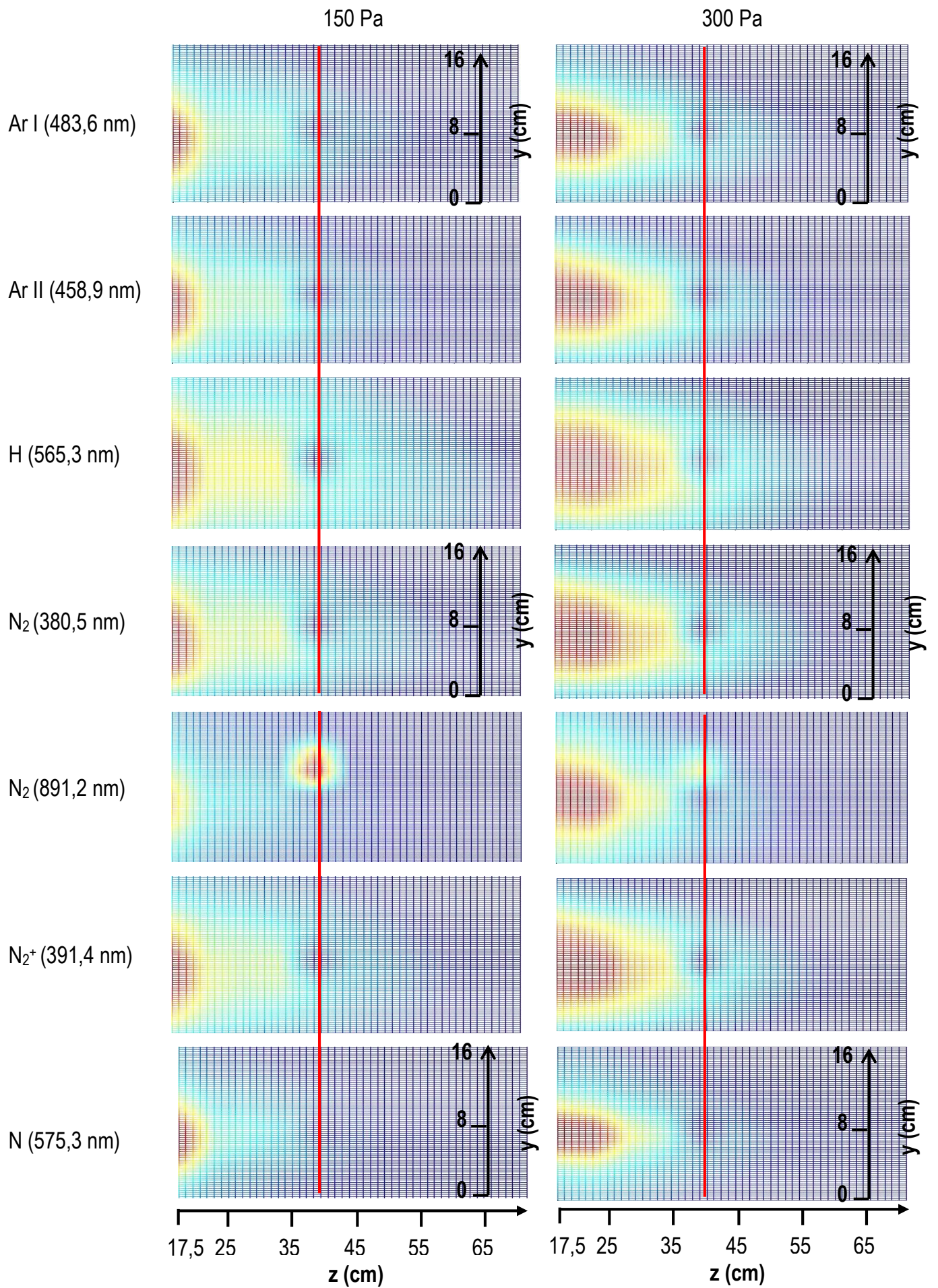


Figure IV. 13 : Cartographies des espèces chimiques le long du jet pour un plasma Ar-H<sub>2</sub> à 150 et 300 Pa

### II 2 c. Effet de la distance torche/injecteur

La distance torche/injecteur est considérée comme un facteur influençant le traitement de l'azote, en fonction de la zone dans laquelle est injecté ce dernier. En effet, l'augmentation de cette distance entraîne une injection du précurseur gazeux vers des zones de plus en plus froides du jet plasma, voire dans sa zone d'extinction. Dans ces zones,  $N_2$  disposerait alors d'une enthalpie relativement faible pour être ionisé ( $N_2^+$ ), voire dissocié (N) et ionisé ( $N^+$ ,  $N^{2+}$ ). 200 mm et 500 mm sont les deux distances torche/anneau retenues, 500 mm étant la distance maximum à laquelle peut être placé l'injecteur et 200 mm la distance à la torche minimum pour des conditions plasma inchangées (Tableau IV. 10). En Figure IV. 14, sont données les cartographies des espèces chimiques le long des jets plasma, pour ces deux conditions.

Tableau IV. 10 : Effet de la distance torche/injecteur – conditions opératoires

Paramètres	Condition 1	Condition 2
Distance torche/injecteur (mm)	200	500
Débit d'azote injecté ( $L \cdot min^{-1}$ )	2,0	



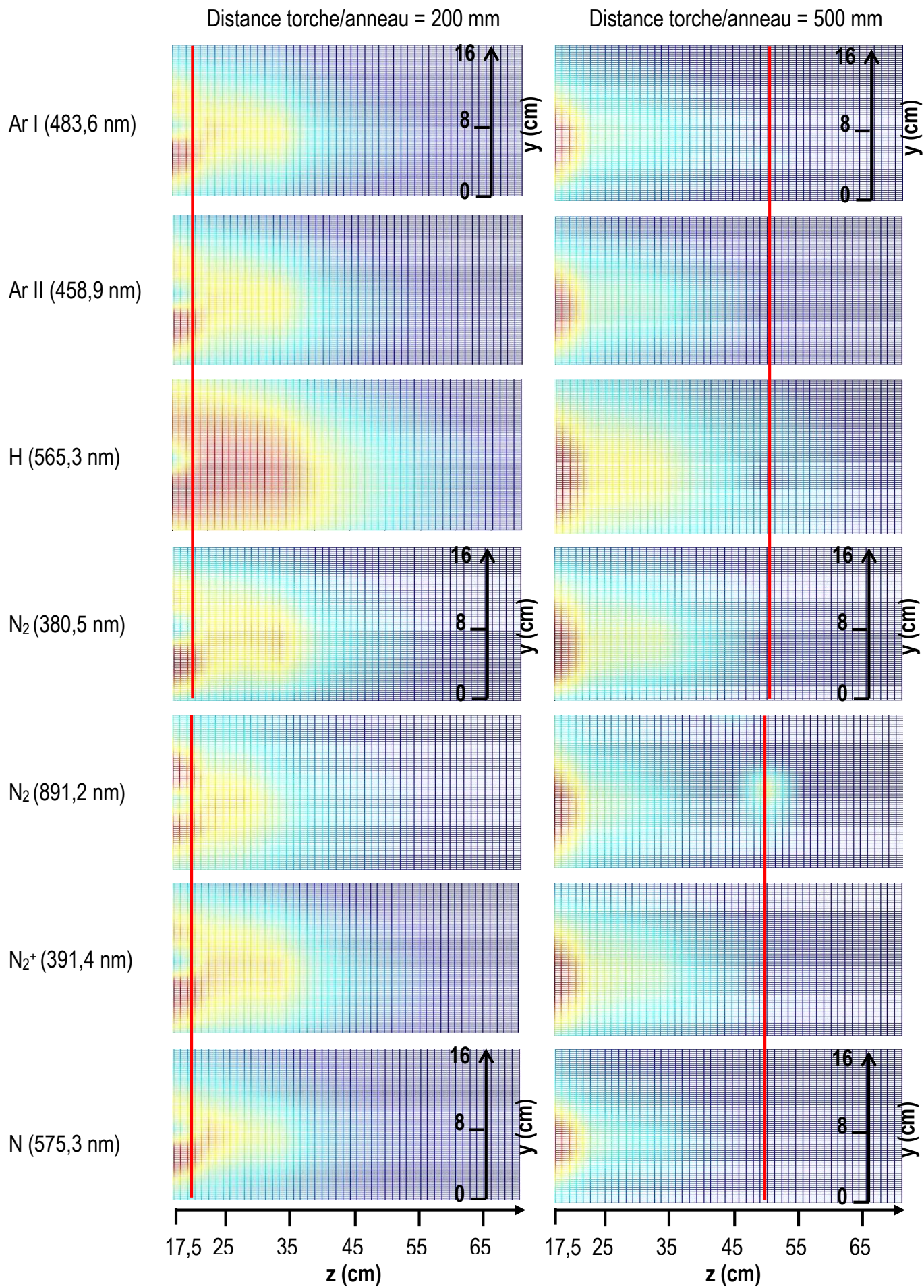


Figure IV. 14 : Cartographies pour un plasma Ar-H<sub>2</sub> et une distance torche/injecteur de 200 et 500 mm

### *II 2 d. Effet du débit d'azote*

Le débit d'azote a été étudié car une injection trop importante de ce gaz au niveau de l'anneau peut laisser envisager une saturation du plasma et par conséquent un traitement partiel du gaz dû à un refroidissement drastique du flux plasma. Deux débits ont donc été sélectionnés, 0,5 L.min<sup>-1</sup> et 2,0 L.min<sup>-1</sup> pour une distance torche/anneau de 400 mm (Tableau IV. 11) et des conditions plasmas les mêmes que précédemment.

*Tableau IV. 11 : Effet du débit d'azote – conditions opératoires*

Paramètres	Condition 1	Condition 2
Débit d'azote injecté (L.min <sup>-1</sup> )	0,5	2,0



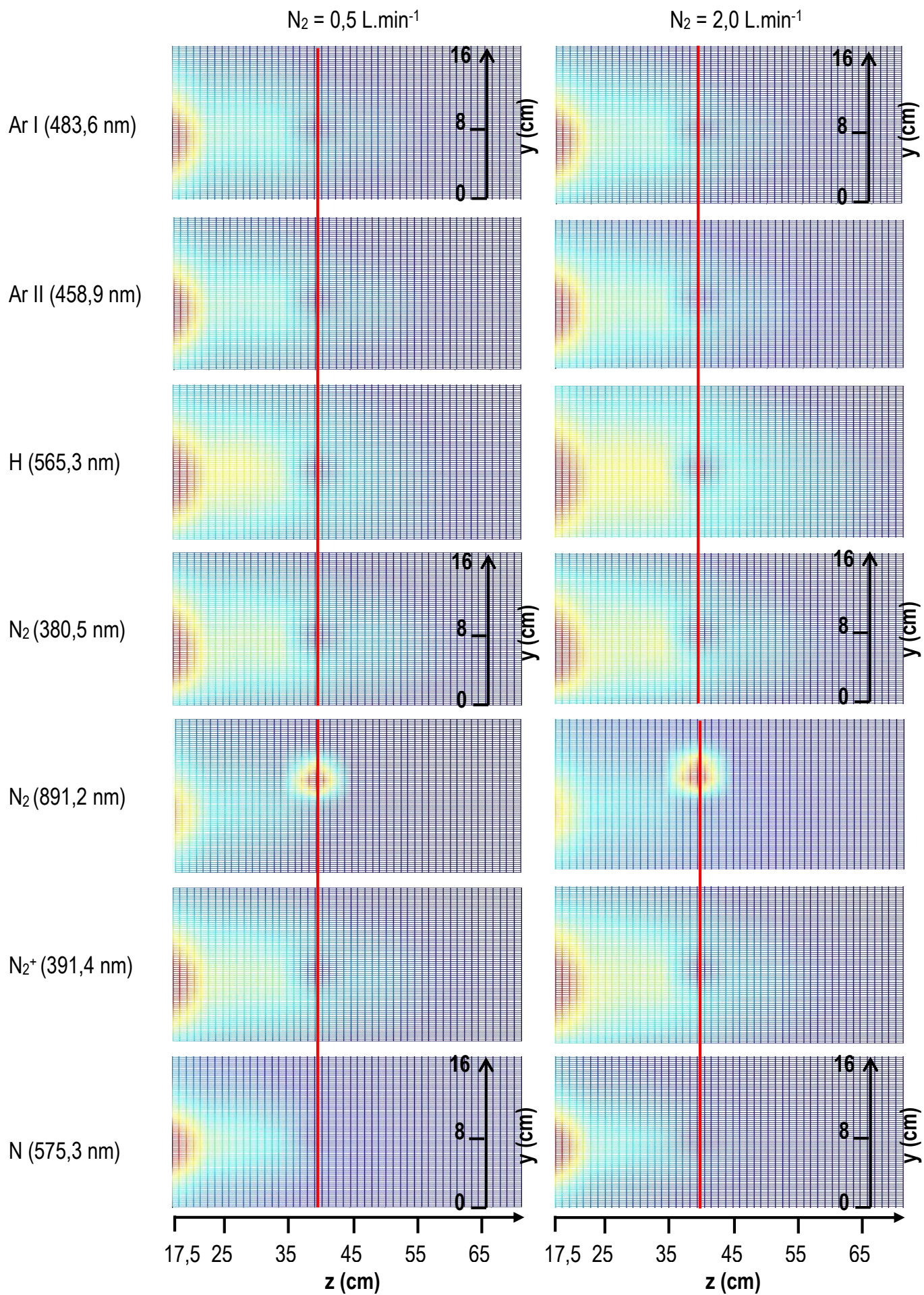


Figure IV. 15 : Cartographies pour un plasma Ar-H<sub>2</sub> et un débit d'azote de 0,5 et 2,0 L.min<sup>-1</sup>

### **II 3. Discussions des résultats**

Le premier constat pouvant être établi d'après les résultats présentés en Figure IV. 12, Figure IV. 13, Figure IV. 14 et Figure IV. 15 s'effectue sur le fait que l'azote  $N_2$  et les espèces issues de sa ionisation,  $N_2^+$ , et de sa dissociation,  $N$ , sont localisées à des distances plus courtes que la distance de son injection, soit encore en amont de l'injection du précurseur. Seul  $N_2$  à 891,2 nm peut être observé dans la zone d'injection, dans le plasma Ar/ $H_2$ . En accord avec les modélisations du chapitre III et les hypothèses établies pour les réaliser, la molécule  $N_2$  disposerait d'une enthalpie suffisante dans ce mélange binaire Ar/ $H_2$  pour être excitée, rendant possible la visualisation de son émission. Ceci expliquerait la tâche d'émissions observée à son point d'injection.

Comme l'ont déjà noté Guittienne et al. [(4)], des mouvements de recirculation peuvent prendre place dans l'enceinte de projection, sous très faible pression. Ces phénomènes de convection à l'intérieur de l'enceinte pourraient confirmer l'hypothèse de ces mouvements de recirculation qui conduisent l'azote gazeux à se retrouver en sortie de torche.

Les émissions optiques des ions  $N_2^+$  et des atomes  $N$  sont détectées dans les zones de présence des atomes d'argon excités redescendant à leur métastable, Ar II. Ces derniers sont dits « métastables » dans la suite de ce manuscrit, par simplification. Cependant, il est à noter, que par définition, un atome sur son état métastable ne peut se désexciter par émission radiative vers son état fondamental. Ainsi, ce sont les émissions optiques provenant d'une désexcitation des atomes d'argon par cascade radiative d'un état excité vers un état métastable qui sont détectées par spectrométrie à émission optique et étudiées ici. Il a été montré que la température des électrons présents dans les jets plasma sous basse pression est considérée très faible, de l'ordre de 0,3 à 0,7 eV [(5,6)]. Il est alors peu probable que les collisions entre les électrons et les particules lourdes telles que les molécules ou les atomes soient responsables des émissions optiques des espèces excitées ou encore de la dissociation des molécules. En effet, la dissociation de  $N_2$  nécessite une énergie de dissociation de 9,756 eV et d'ionisation de 15,58 eV [(7)]. Concernant l'atome  $N$ , son énergie d'ionisation atteint 15,534 eV [(7)]. Les électrons présents dans le flux plasma ne peuvent donc pas être la source des phénomènes rencontrés sur la molécule  $N_2$  et des émissions optiques observées.

#### *II 3 a. Calcul de la température de gaz*

Grâce à l'exploitation des spectres optiques  $I = f(\lambda)$  dont un exemple est donné en Figure IV. 16, il est possible de déduire un ordre de grandeur de la température de gaz de  $N_2$ . En considérant le second système positif de  $N_2$  dont les têtes de bande se situent à 375,54 nm et 380,49 nm et en traçant, pour ce système, la droite  $\ln(I(J) = f(J(J+1)))$  dont le coefficient directeur est de forme  $-2,6/T_R$  avec  $T_R$  la température de rotation de la molécule (K), la température rotationnelle de la molécule  $N_2$  peut être estimée.



Les conditions opératoires considérées pour le calcul de la température rotationnelle de N<sub>2</sub> ainsi que les températures calculées correspondantes sont détaillées dans le Tableau IV. 12.

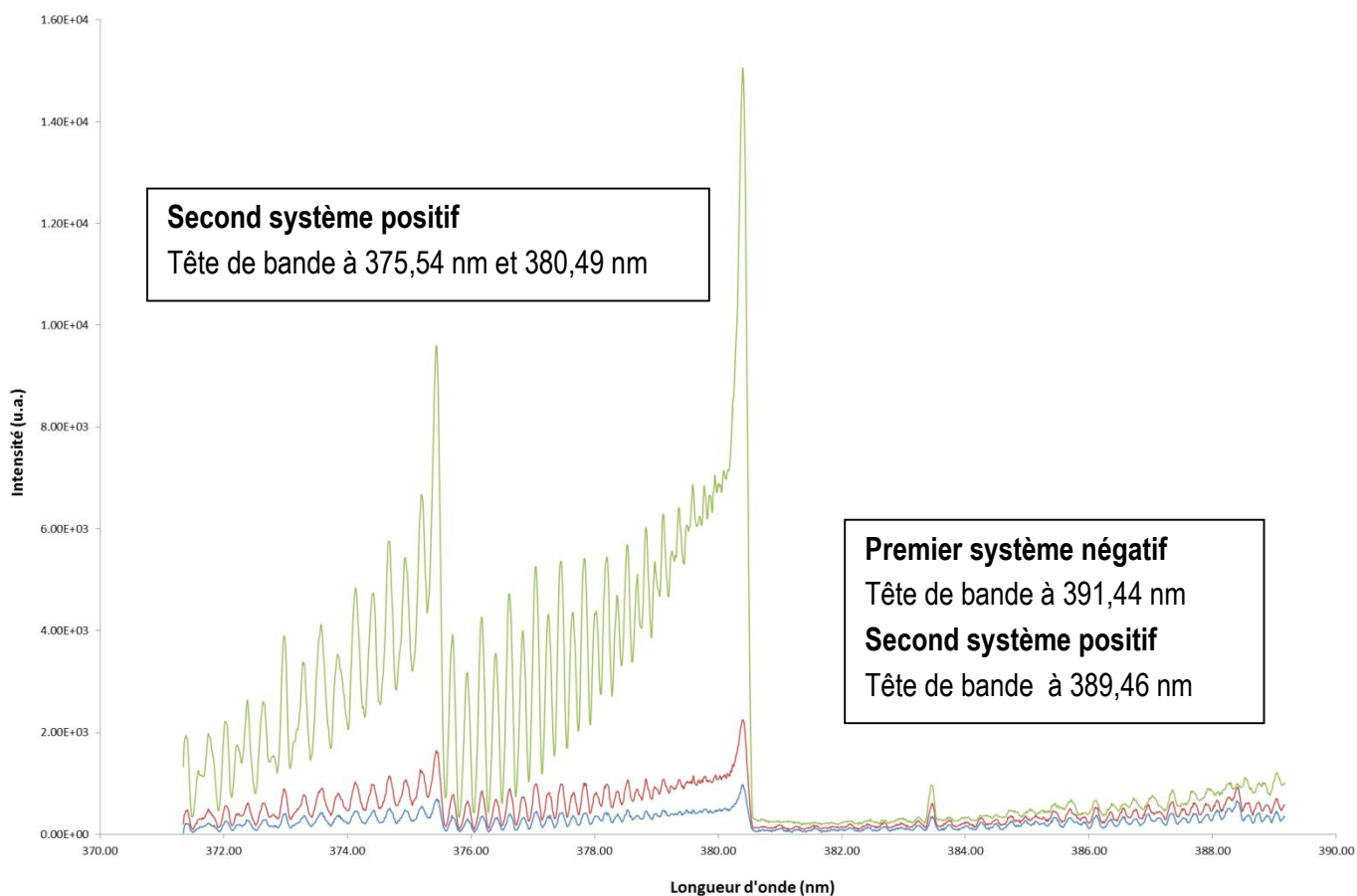


Figure IV. 16 : Spectre des émissions optiques de N<sub>2</sub> entre 370 nm et 390 nm

Tableau IV. 12 : Conditions opératoires considérées pour le calcul de la température de rotation de N<sub>2</sub>

Paramètres	Condition 1		Condition 2
Torche plasma	F4-VB		
Diamètre interne de l'anode (mm)	6		
Intensité courant électrique (A)	500		
Tension arc électrique (V)	31		
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	30		
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	9,01		
Pression d'enceinte (Pa)	150		30
Débit d'azote injecté (L.min <sup>-1</sup> )	0,5	1,5	1,5
<b>Température rotationnelle de N<sub>2</sub> (K)</b>	<b>2485</b>	<b>2350</b>	<b>2451</b>

On constate que les températures rotationnelles calculées atteignent toutes des valeurs supérieures à 2000 K, quelles que soient les conditions opératoires considérées. Ces valeurs traduisent une forte excitation du second système positif et de la transition  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  en particulier par les atomes d'argon. Ce constat confirme les suppositions faites ci-dessus, concernant la production des espèces  $N_2^+$  et N par les échanges de charges entre Ar II et  $N_2$  et leur localisation en sortie de torche, dans les zones chaudes et denses en atomes Ar métastables.

### III) Elaboration de dépôts composites nitrurés

Dans ce troisième paragraphe, sont présentés successivement les dépôts Al-AlN, Ti-TiN et TiAl-TiAlN élaborés à partir d'un plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. La comparaison sera faite sur les résultats sans et avec présence de l'injection secondaire d'azote par anneau.

#### III 1. Développement de dépôts Al-AlN

##### *III 1 a. Avec plasma azoté, sans injection secondaire*

Trois conditions ont été testées, les paramètres opératoires sont détaillés dans le Tableau IV. 13. Les observations au MEB-FEG des coupes polies et des morphologies de surface sont données en Figure IV. 17.

Tableau IV. 13 : Conditions opératoires considérées pour le calcul de la température de rotation de  $N_2$

Paramètres	Condition 1	Condition 2	Condition 3
Torche plasma	F4-VB		
Diamètre interne de l'anode (mm)	6		
Pression d'enceinte (Pa)	150		
Intensité courant électrique (A)	600		
Tension arc électrique (V)	80	83	
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	5	4	
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	3	3	
Azote (L.min <sup>-1</sup> )	20	30	
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	31,4	38,3	
Refroidissement substrat	Avec	Avec	Sans
Température de surface de substrat (°C)	130	130	600



Condition 1

Condition 2

Condition 3

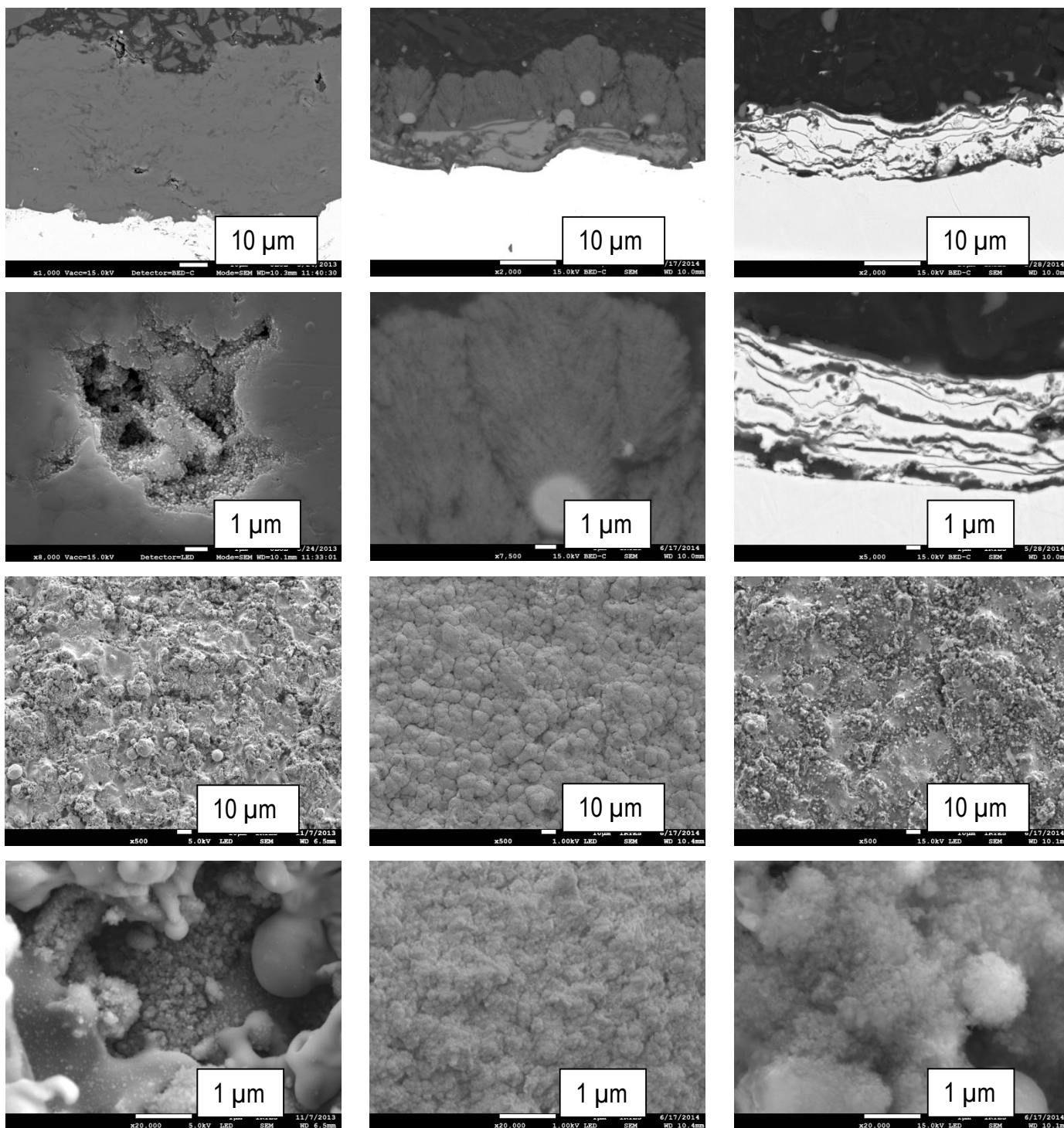


Figure IV. 17 : Observations MEB-FEG des coupes polies et des morphologies de surface des dépôts Al-AlN élaborés par VLPPS, pour les trois conditions expérimentales

Les observations en coupe polie informent quant à la nature de l'architecture des dépôts. Pour le dépôt élaboré à partir de la première condition (condition 1,  $E_m = 31 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ), à savoir avec le plasma le moins enthalpique, le revêtement présente une microstructure de type lamellaire relativement dense. Toutefois, l'observation à plus fort grossissement de l'intérieur de porosités montre la présence de particules sphériques de taille sub-micrométrique pouvant être issues de la vaporisation partielle de la poudre d'aluminium (Figure IV. 18). A ce stade, il est possible d'affirmer que la construction de ces dépôts relève de l'empilement de lamelles et de la condensation de vapeurs métalliques. Cette affirmation est confirmée par les morphologies de surfaces présentant à la fois particules fondues et vapeurs condensées observables à fort grossissement.

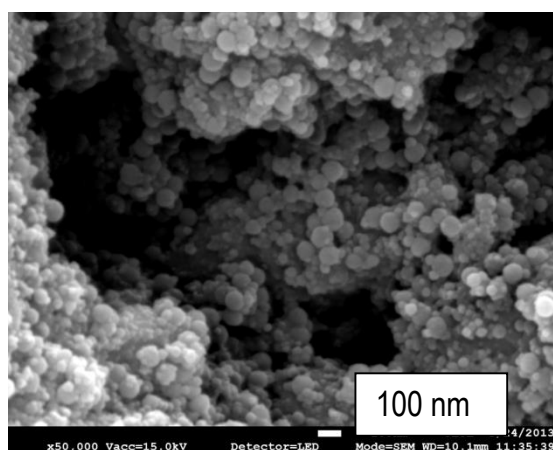


Figure IV. 18 : Observations MEB-FEG d'une porosité à grossissement  $\times 50000$  sur un dépôt Al-AIN élaboré à partir de la condition 1

A une enthalpie de jet plus importante (condition 2,  $E_m = 38,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ), le dépôt se compose d'une double microstructure. La première située à l'interface substrat/dépôt, apparaît comme une microstructure mixte, d'une phase fondue solidifiée et d'une phase condensée. La différence de contraste pouvant être mise en évidence sur le cliché MEB-FEG n'est pas relative à un contraste chimique mais correspond à un contraste de morphologie, comme le prouve l'analyse EDS réalisée sur ce cliché (Figure IV. 19). Le dépôt est en effet composé d'aluminium et aucun phénomène de diffusion du cuivre dans le revêtement n'est observé. La deuxième microstructure définie à partir de la seconde moitié de l'épaisseur du dépôt présente une architecture type « chou-fleur », confirmée aussi par l'observation de la morphologie de surface. Les particules sphériques (gris clair) présentes dans cette zone sont issues d'une fusion partielle de particules de poudre et peuvent être considérées comme des défauts donnant naissance à la croissance de « chou-fleur ». Cette architecture est sans doute favorisée par l'augmentation de la température en cours de projection mais peut également s'expliquer dans cette expérience précisément, par un début de colmatage du point d'injection de la poudre, engendrant une diminution de la quantité d'aluminium à traiter.

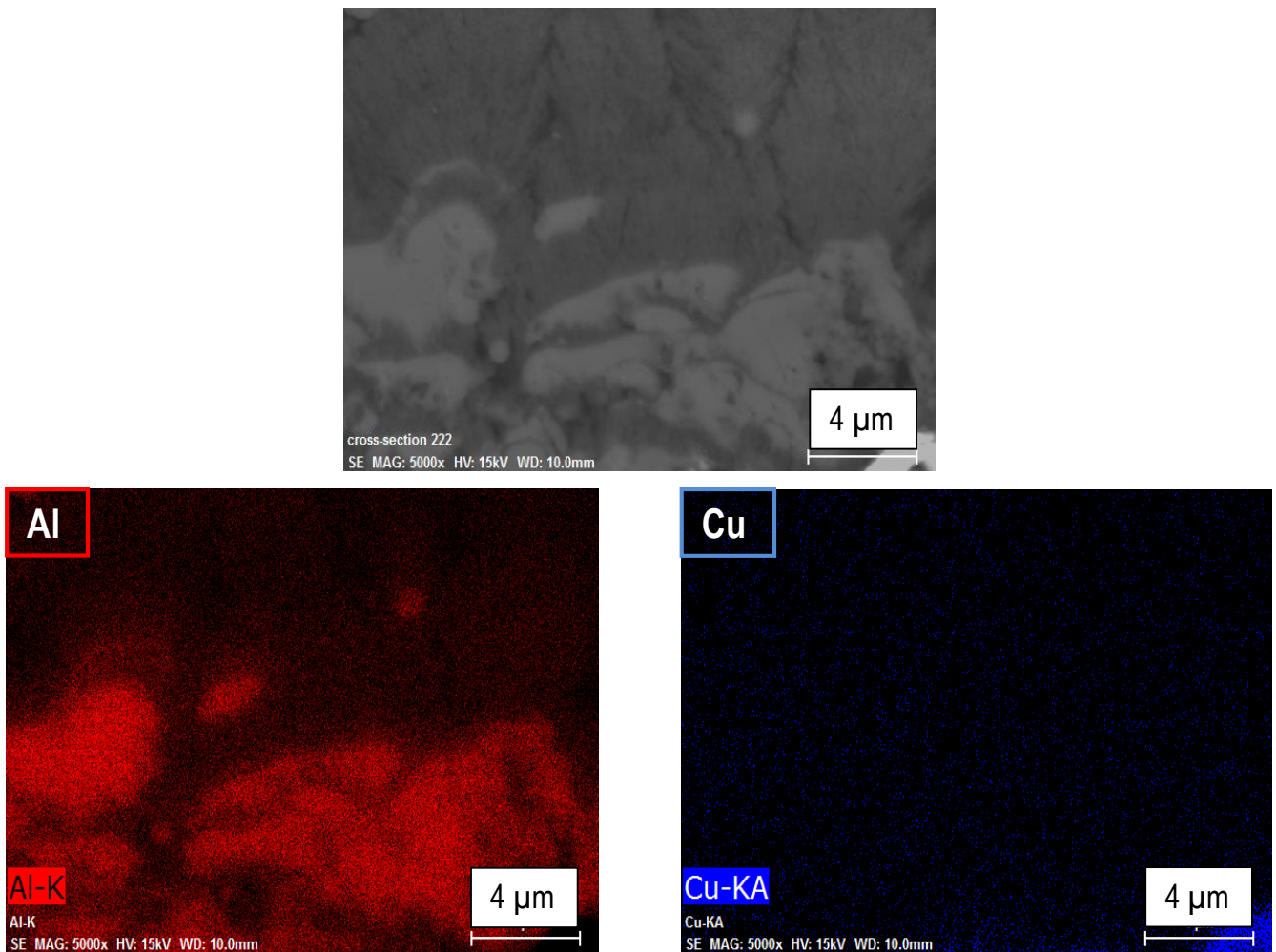


Figure IV. 19 : Analyse EDS réalisée sur le dépôt Al-AIN élaboré à partir de la condition 2 ( $E_m = 38 \text{ MJ.kg}^{-1}$ )

Concernant la dernière condition de projection (condition 3,  $E_m = 38,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ) pour laquelle le dépôt a été élaboré sur substrat en cuivre non refroidi, les clichés mettent clairement en évidence une diffusion du cuivre au sein du dépôt. En cours de projection, la température du substrat a été mesurée, atteignant des valeurs proches de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , donnant lieu aux phénomènes d'interdiffusion du cuivre et de l'aluminium. Une analyse par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) permettant de quantifier la teneur atomique des éléments en fonction de la profondeur d'érosion, montre que le cuivre est présent dès la surface du dépôt et que sa concentration va croissante en fonction de l'épaisseur analysée (Figure IV. 20). Egalement, la teneur en azote à la surface du dépôt est estimée à environ 50 %at. et décroît rapidement sur l'épaisseur du revêtement laissant penser que la nitruration d'Al reste limitée.

Les diffractogrammes obtenus sur ces trois types de revêtements sont donnés en Figure IV. 21 et sont comparés au diffractogramme d'un dépôt d'aluminium pur.

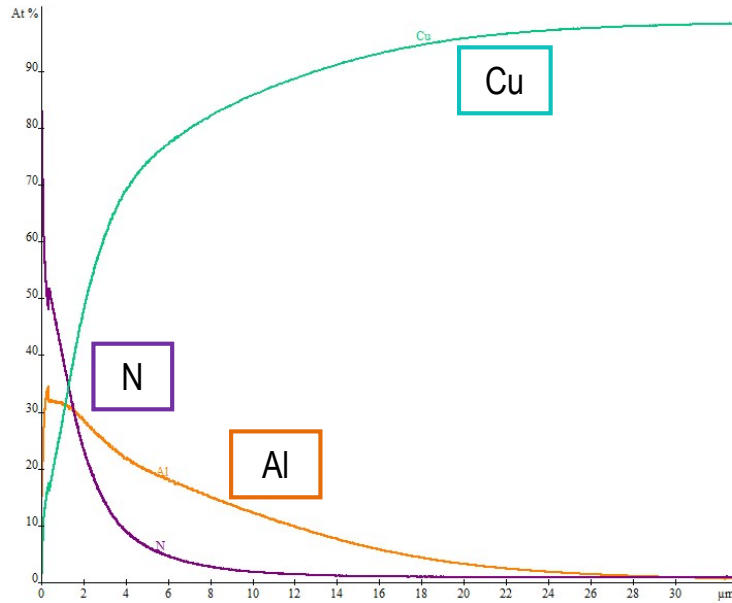


Figure IV. 20 : Observations MEB-FEG d'une porosité à grandissement  $\times 50000$  sur un dépôt Al-AIN élaboré à partir de la condition 3 ( $E_m = 38 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , sans refroidissement du substrat)

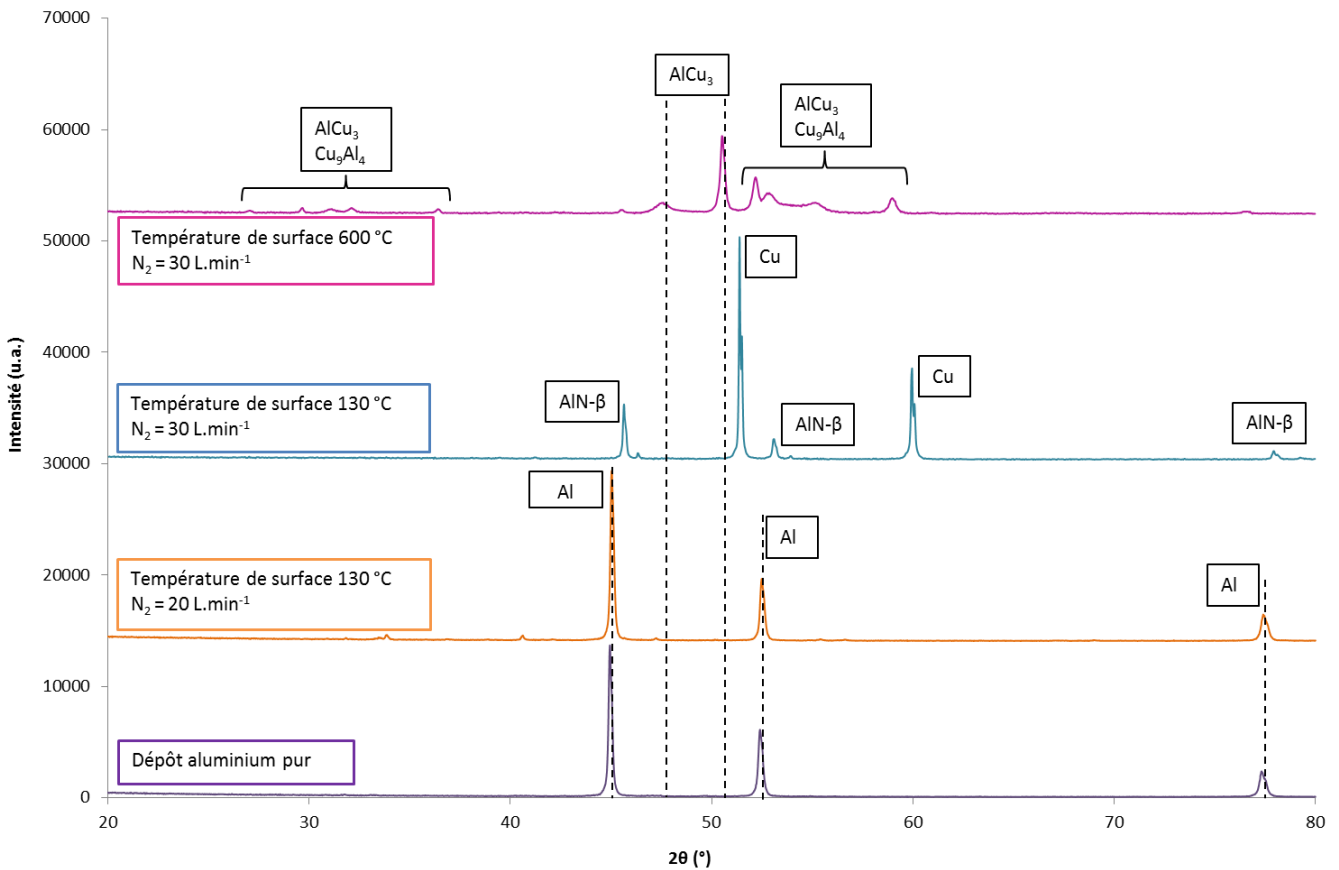


Figure IV. 21 : Analyse par DRX des dépôts Al-AIN élaborés avec un plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

Les résultats obtenus sur les dépôts élaborés sur substrat refroidi montrent la formation d'une phase nitrurée du type AlN- $\beta$ . Celle-ci est favorisée par l'augmentation du débit d'azote de 20 L.min<sup>-1</sup> à 30 L.min<sup>-1</sup>. L'absence de refroidissement engendre la formation de composés intermétalliques AlCu<sub>3</sub> et Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>. Pour cette condition de projection particulière, le dépôt présente une amorce des pics de diffraction de la phase AlN- $\alpha$ , stimulée par les hautes températures de projection et le non refroidissement du substrat.

### *III 1 b. Plasma Ar/H<sub>2</sub> avec injection secondaire d'azote par anneau*

Afin de mettre en évidence le seul effet de l'injection d'azote en surface du substrat, un plasma Ar-H<sub>2</sub> a été utilisé dans un premier temps. La position de l'anneau par rapport au substrat varie sur une distance de 40 à 300 mm. Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau IV. 14. Les observations des coupes polies des dépôts et de morphologies de surface sont données en Figure IV. 22.

*Tableau IV. 14 : Premières conditions opératoires mettant en jeu l'injecteur annulaire*

Paramètres	Jeu 1	Jeu 2	Jeu 3	Jeu 4
Torche plasma	F4-VB			
Diamètre interne de l'anode (mm)	6			
Pression d'enceinte (Pa)	150			
Intensité courant électrique (A)	650			
Tension arc électrique (V)	80			
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	45			
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	10			
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	15			
Température de surface (°C)	130			
Débit d'azote injecté (L.min <sup>-1</sup> )	20			
Distance injecteur annulaire/substrat (mm)	300	150	75	40

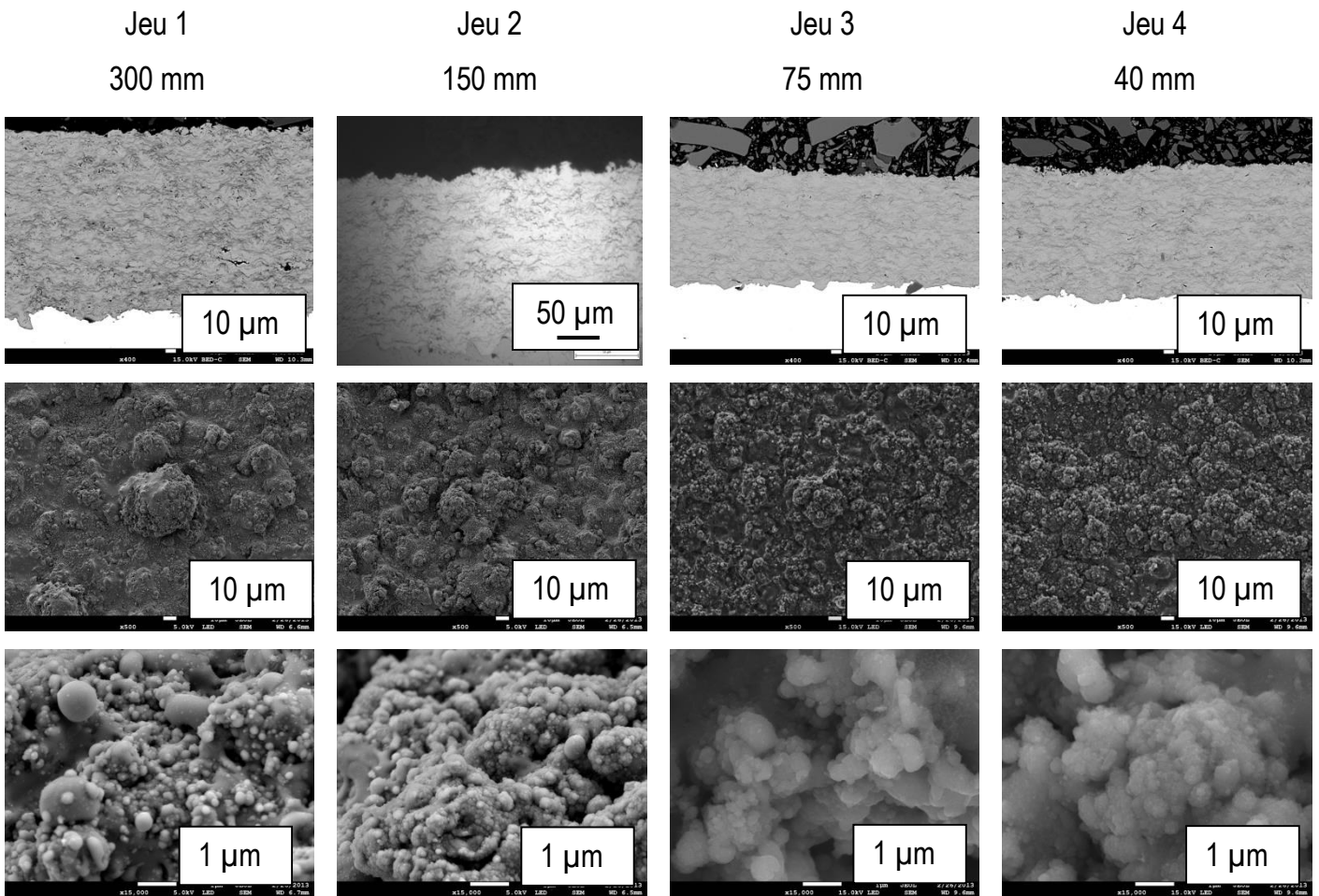


Figure IV. 22 : Observations MEB-FEG en coupe polie et morphologies de surface des dépôts Al-AIN élaborés à partir d'un plasma Ar-H<sub>2</sub> avec une position d'injection secondaire d'azote variable

Toutes les observations MEB-FEG en coupe polie de ces dépôts mettent en évidence une architecture dense. Les zones foncées correspondent à des taux d'oxygène plus importants que dans les zones claires, comme l'atteste l'analyse EDS en Figure IV. 23. En revanche, aucune phase oxyde n'est détectée par DRX (Figure IV. 24).

Les observations de surfaces révèlent un affinement des structures de dépôt lorsque la distance anneau/substrat diminue. Le diamètre des îlots présents en surface, largement supérieur à 10 µm pour la distance la plus importante, se stabilise autour de la dizaine de micromètres pour des distances plus courtes. En accord avec ces analyses, les observations à fort grandissement révèlent, pour les deux distances les plus grandes, des gouttelettes et particules sphériques alors que les clichés soulignent la présence de vapeurs métalliques pour les deux distances les plus proches.

Ces constats peuvent être expliqués par l'effet perturbateur de l'injection secondaire d'azote lorsque celui-ci se situe plus en amont dans le jet. Dans ce cas, un refroidissement des particules fondues peut avoir lieu allant à l'encontre de la vaporisation de ces mêmes particules.

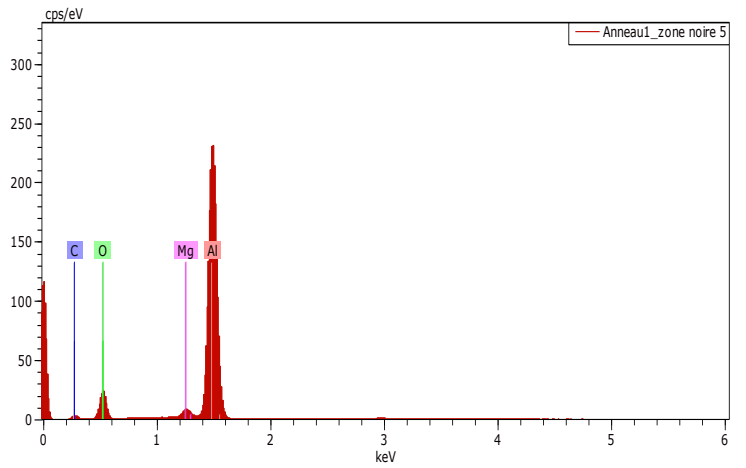
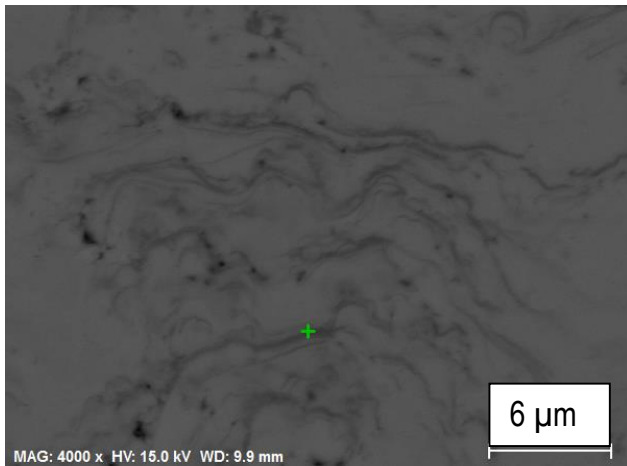
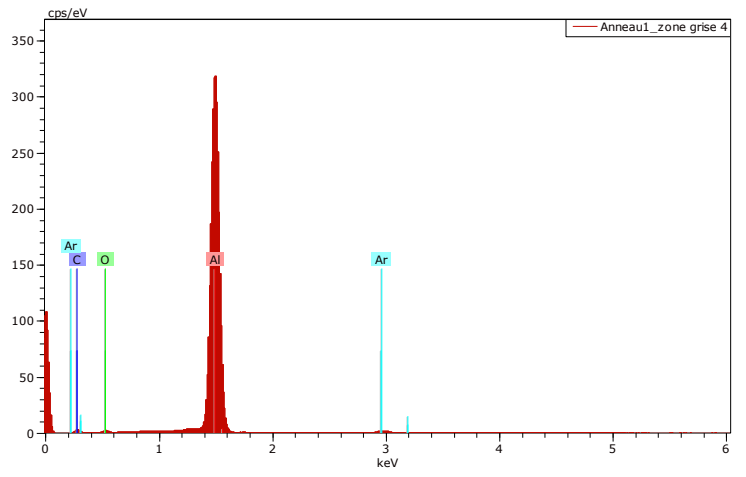
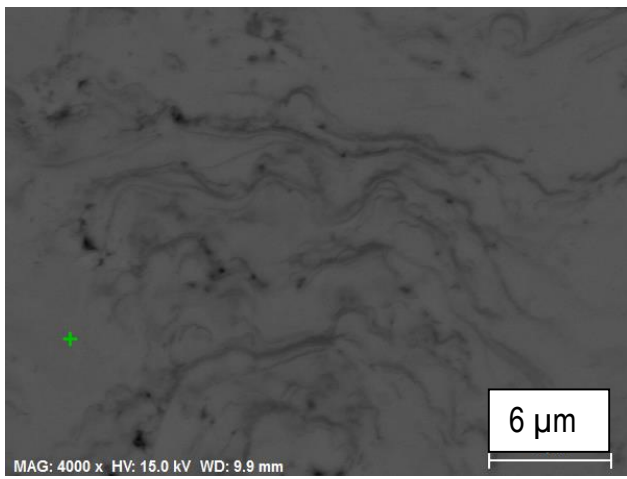


Figure IV. 23 : Analyse EDS des phases claires et foncées des dépôts Al-AIN élaborés avec plasma Ar-H<sub>2</sub> et injection secondaire d'azote

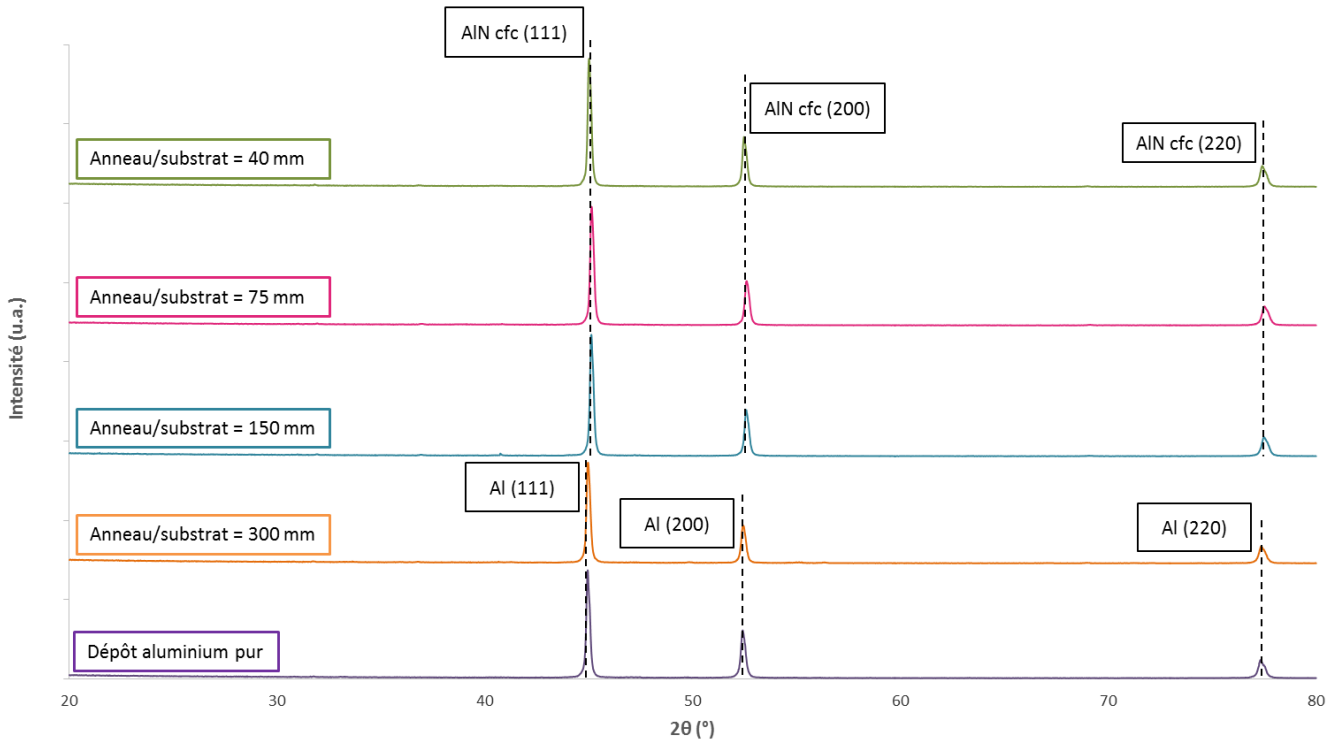


Figure IV. 24 : Analyses DRX des dépôts Al-AlN élaborés avec plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et différentes distances d'injection secondaire d'azote, en comparaison au dépôt d'aluminium pur (45Ar - 10H<sub>2</sub>, 650 A)

L'injection secondaire d'azote en surface de substrat permet d'amorcer des mécanismes de nitruration de l'aluminium. Un décalage des pics de diffraction de la phase Al vers les angles de diffraction de la phase nitrurée métastable AlN-β peut être constaté. Cependant, aucun pic de la phase stable AlN-α n'est mis en évidence sur ces diffractogrammes.

Aussi et afin de favoriser la nitruration d'Al et la formation de la phase stable AlN-α, l'injection secondaire d'azote a été combinée à l'utilisation d'un plasma ternaire Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Les conditions opératoires sont détaillées dans le

Tableau IV. 15. Un jet plasma riche en azote a été utilisé et sur le constat précédent, le substrat n'a pas été refroidi en cours de projection cela dans le but de favoriser les mécanismes de nitruration. Les observations en coupe polie et en surface sont données en Figure IV. 25.



Tableau IV. 15 : Conditions opératoires mettant en jeu un plasma azoté et l'injecteur secondaire

Paramètres	Jeu 1
Intensité courant électrique (A)	600
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	4
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	3
Azote (L.min <sup>-1</sup> )	30
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	38,3
Distance injecteur annulaire/substrat (mm)	8
Débit d'azote injecté par anneau (L.min <sup>-1</sup> )	2
Température de surface du substrat (°C)	600

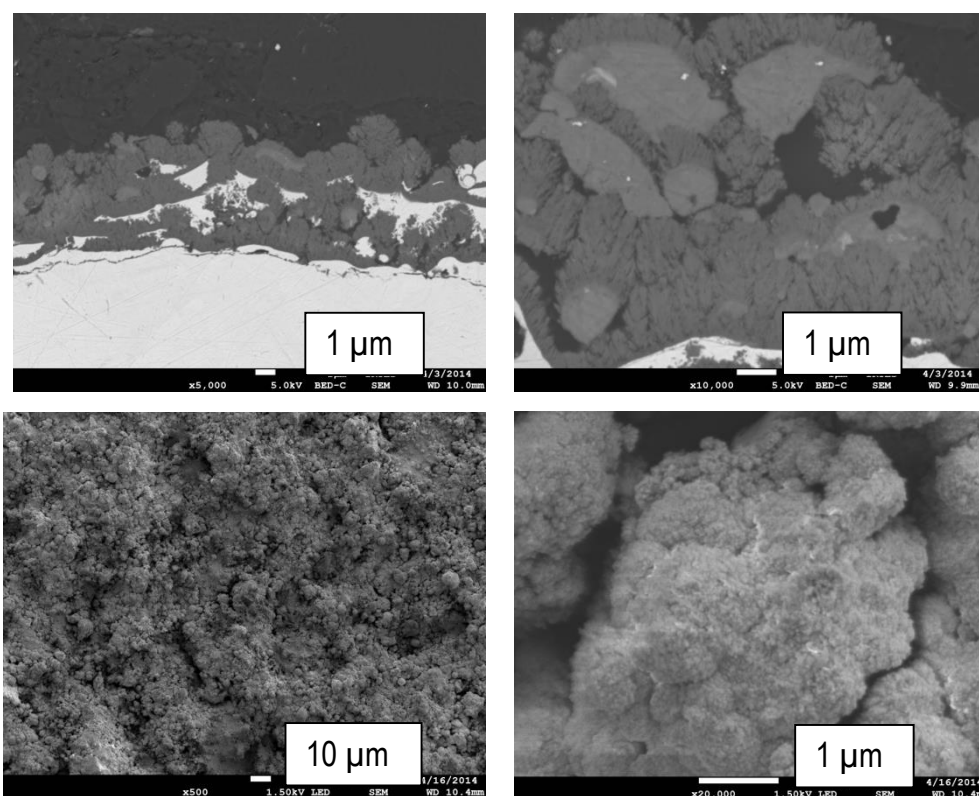


Figure IV. 25 : Observations MEB-FEG du dépôt Al-AIN élaboré à partir d'un plasma ternaire Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et injection secondaire d'azote

La structure de type « chou-fleur » est mise en évidence grâce aux clichés en coupe polie et aux observations de surface, elle dénote un taux de vaporisation de la poudre d'aluminium élevé. Cependant, la haute température de surface du substrat (600 °C) cause l'interdiffusion du cuivre et de l'aluminium. Ainsi, les fronts de diffusion du cuivre au sein du revêtement (zone blanche) sont visualisables. L'analyse DRX menée

sur ce dépôt ne révèle aucune phase nitrurée. Seuls les composés intermétalliques  $AlCu_3$  et  $Cu_9Al_4$  sont mis en évidence ainsi que la phase métalliques Al. Le diffractogramme n'est pas présenté ici.

Les courbes de composition chimique en profondeur des éléments Al, Cu et N obtenues par SDL sur ce dépôt (Figure IV. 26), montrent une légère augmentation de la teneur en azote en surface du dépôt par rapport à l'expérience sans injection secondaire (Figure IV. 20). La concentration atomique en azote passe alors de 50%at. à 75 %at. Le constat identique au précédent peut être fait, à savoir que la teneur en N diminue rapidement sur la profondeur du dépôt. L'azote détecté en surface peut être relié à l'azote adsorbé en surface de revêtement et non à l'azote provenant de nitrures d'aluminium.

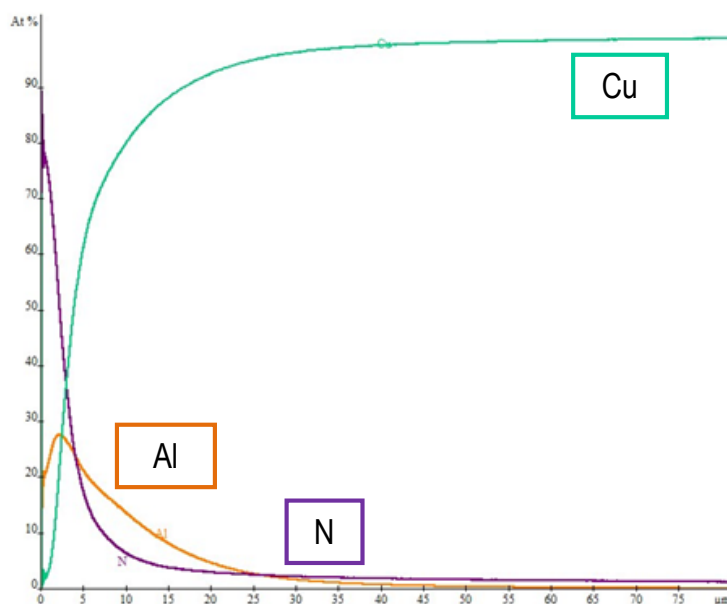


Figure IV. 26 : Courbes de composition chimique en profondeur obtenues sur le dépôt Al-AlN élaboré à partir de la combinaison de plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et injection secondaire d'azote

Finalement, les différents dépôts Al-AlN élaborés soit à partir d'un plasma azoté, soit avec combinaison du plasma azoté et de l'injection secondaire ont été testés en NHT pour déterminer leur dureté. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV. 16. La dureté moyenne des dépôts d'aluminium pur élaborés par VLPPS est estimée à environ 115 HVN<sub>25g.f.</sub> (chapitre III). L'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène conduit à une élévation de la dureté moyenne des dépôts à (340,6 ± 164,2) HV. L'ajout de l'injection secondaire d'azote par anneau n'apporte pas d'amélioration significative de la dureté.

Les écarts-type calculés sur les séries d'une soixantaine de mesures sont importants dans tous les cas et sont synonymes d'hétérogénéité dans les dépôts. Ils mettent en évidence des mécanismes de nitruration incomplets.

Tableau IV. 16 : Dureté des dépôts Al-AIN élaborés à partir d'un plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, avec et sans injection secondaire

Dépôt	Dureté moyenne
Al-AIN avec plasma Ar-H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> , sans injection secondaire (condition 2)	(3,30 ± 1,62) GPa <b>(340,6 ± 164,2) HV</b>
Al-AIN avec plasma Ar-H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> , avec injection secondaire (jeu 1)	(3,45 ± 1,65) GPa <b>(351,8 ± 168,2) HV</b>

### III 1 c. Conclusion sur l'élaboration de dépôts composites nitrurés Al-AIN

Des dépôts composites Al-AIN ont été élaborés par VLPPS suivant différentes configurations de projection. Dans un premier temps, un plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> a été employé afin de rendre le jet plasma réactif et amorcer les mécanismes de nitruration. Les résultats sont les suivants :

- L'utilisation de l'azote en tant que gaz plasmagène primaire permet d'enrichir en azote les revêtements. Le décalage des pics de diffraction de la phase Al vers les angles de diffraction de la phase métastable AlN-β laisse entrevoir l'amorce des mécanismes de nitruration des particules d'aluminium.
- Sans refroidissement de substrat, une importante interdiffusion du cuivre et de l'aluminium est soulignée engendrant la formation de composés intermétalliques de type AlCu<sub>3</sub> et Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>.

Afin de renforcer les mécanismes réactionnels de nitruration, une injection secondaire d'azote par anneau a été combinée au plasma azoté. Les constats sont les suivants :

- Les analyses SDL révèlent une augmentation de la teneur en azote à la surface des dépôts de 50%at. à 75 %at. Le profil de l'azote montre une rapide diminution de sa teneur sur la profondeur de dépôt qui s'accorderait avec la nitruration très partielle de l'aluminium. L'augmentation de N en surface du dépôt est potentiellement attribuable à l'azote adsorbé à la surface en cours de projection plutôt qu'à la formation plus efficace de nitrures grâce à l'injection secondaire.
- Les diffractogrammes de rayons X sur ces dépôts mettent en évidence la formation des composés intermétalliques AlCu<sub>3</sub> et Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>.

Les mesures de dureté menées sur les dépôts Al-AIN élaborés sans et avec injection secondaire d'azote révèlent une augmentation de la dureté des dépôts en comparaison de celle mesurée sur des

revêtements d'aluminium pur (115 HV). Les valeurs déterminées varient de  $(341 \pm 164)$  HV pour la condition d'élaboration sans injection secondaire à  $(352 \pm 168)$  HV pour la condition avec injection d'azote. Ainsi, l'utilisation de l'injection secondaire ne présente pas d'intérêt particulier en regard des résultats de dureté. Les écarts-type de ces valeurs étant toutefois très importants, de l'ordre de la moitié de la dureté moyenne, ils indiquent des mécanismes de nitruration incomplets conduisant à la présence d'hétérogénéités manifestes au sein du dépôt.

### III 2. Développement de dépôts Ti-TiN

La démarche de travail, identique à celle suivie pour l'élaboration de dépôts nitrurés Al –AlN a été adoptée pour la réalisation des dépôts Ti-TiN. Un plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> a tout d'abord été utilisé pour amorcer les mécanismes de nitruration. Dans un deuxième temps, l'injection secondaire d'azote a été ajoutée pour enrichir la surface du substrat en azote.

#### III 2 a. Avec plasma azoté, sans injection secondaire

Les conditions opératoires employées sont détaillées dans le Tableau IV. 17. Les observations MEB-FEG en coupe polie et de surface sont données en Figure IV. 27.

Tableau IV. 17 : Conditions opératoires d'élaboration des dépôts composites Ti-TiN, sans injection secondaire

Paramètres	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4
Torche plasma	F4-VB			
Diamètre interne de l'anode (mm)	6			
Pression d'enceinte (Pa)	150			
Intensité courant électrique (A)	600	550	550	600
Tension arc électrique (V)	81	85	85	485
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	5	4	4	34
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	3	3	3	303
Azote (L.min <sup>-1</sup> )	20	23	25	30
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	31,6	34,2	36,1	38,1
Température de surface (°C)	130	130	130	600

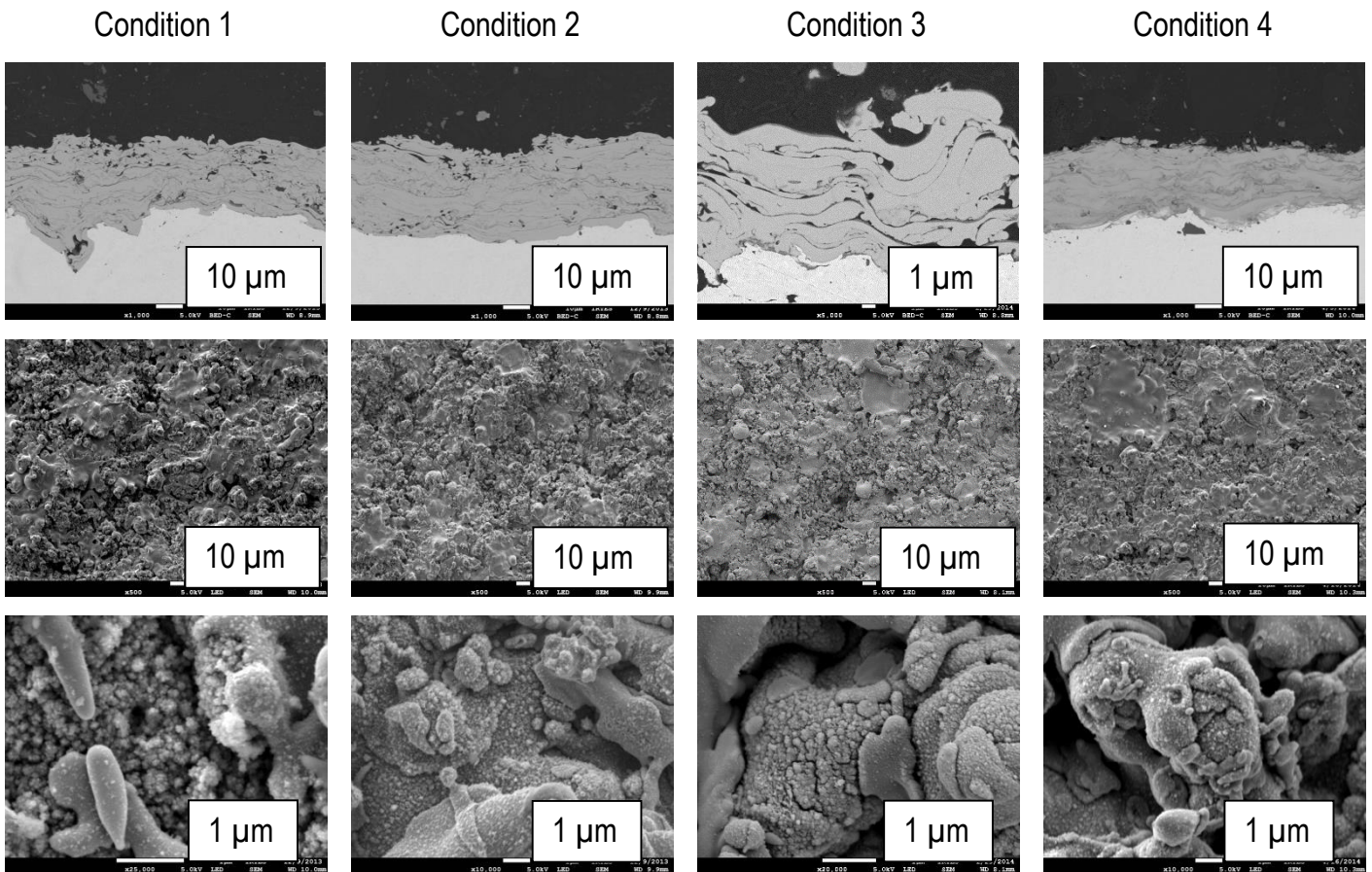


Figure IV. 27 : Observations MEB-FEG en coupe polie et en surface des dépôts Ti-TiN élaborés sans injection secondaire d'azote

Les micrographies des dépôts Ti-TiN révèlent des microstructures relativement poreuses pour les trois premières conditions d'élaboration. L'architecture des revêtements est basée sur un mode mixte, à savoir l'empilement de lamelles et condensation de vapeurs métalliques. Ces dernières sont mises en évidence par les morphologies de surface à fort grandissement.

L'utilisation d'un plasma de haute enthalpie et l'absence de refroidissement du substrat (condition 4) permet la densification du dépôt. L'architecture du revêtement est toujours basée sur un mode mixte avec présence de gouttelettes de titane et vapeurs condensées mais le dépôt est moins poreux que les premiers élaborés sur substrat refroidi.

En complément, des mesures par OES menées sur un plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> avec et sans injection de poudre sont montrées en Figure IV. 28.

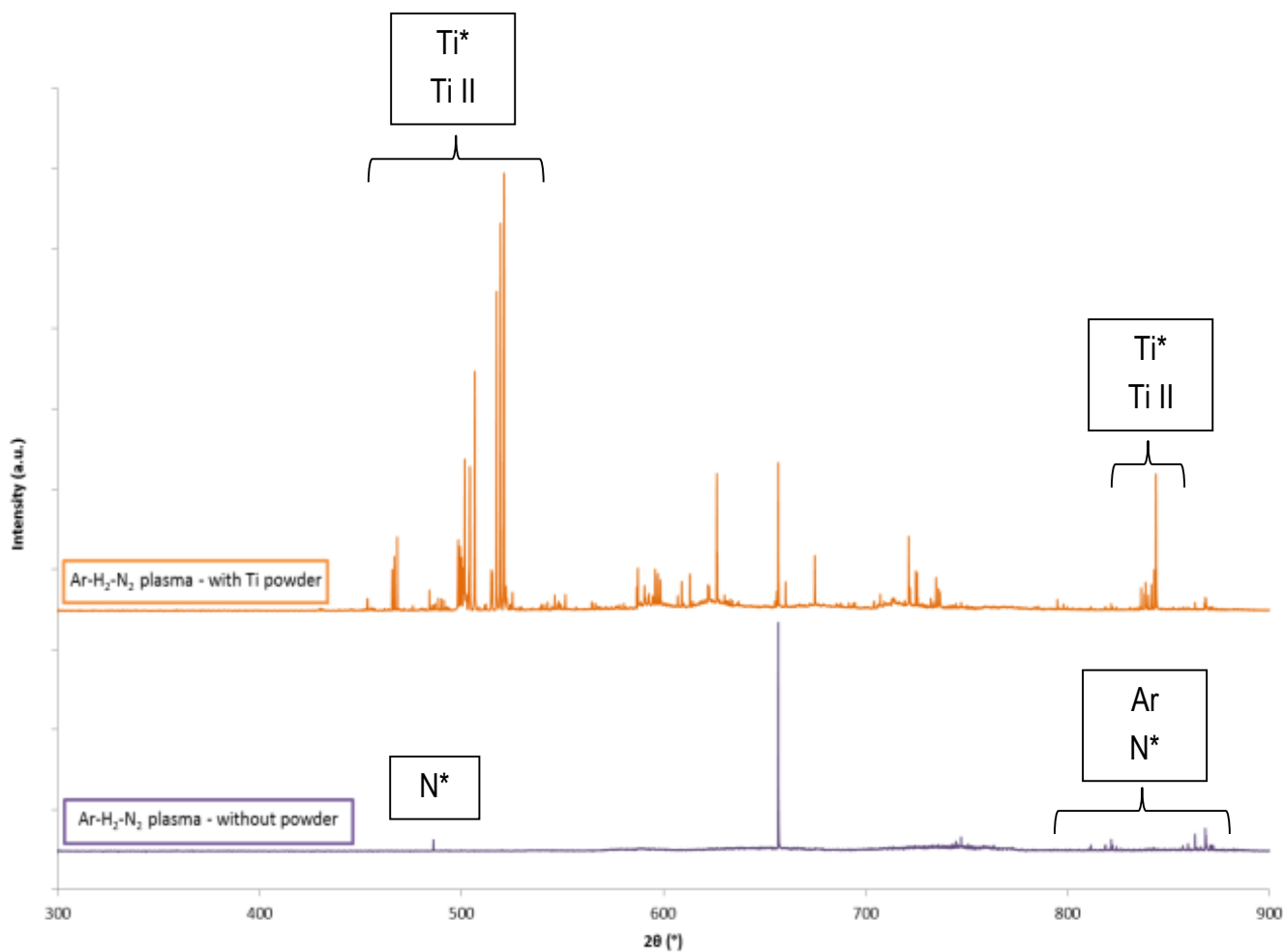


Figure IV. 28 : Résultats de spectrométrie à émission optique menée sur un plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> avec et sans poudre de titane

Les espèces de titane excitées et ionisées sont observées entre 450 nm et 550 nm et entre 800 nm et 900 nm, attestant de la vaporisation de la poudre de titane. La présence de ces espèces dans le flux plasma peuvent permettre l'amorce des mécanismes de nitruration des particules de poudre de titane. Cependant, les observations microscopiques des dépôts révèlent encore une majorité de matière fondue constituant les revêtements. La vaporisation de la poudre n'est donc que partielle. Sans injection de poudre au sein du jet plasma, les émissions optiques des espèces excitées d'azote sont détectées entre 800 nm et 900 nm principalement.

Les analyses DRX sur ces revêtements sont montrées en Figure IV. 29.

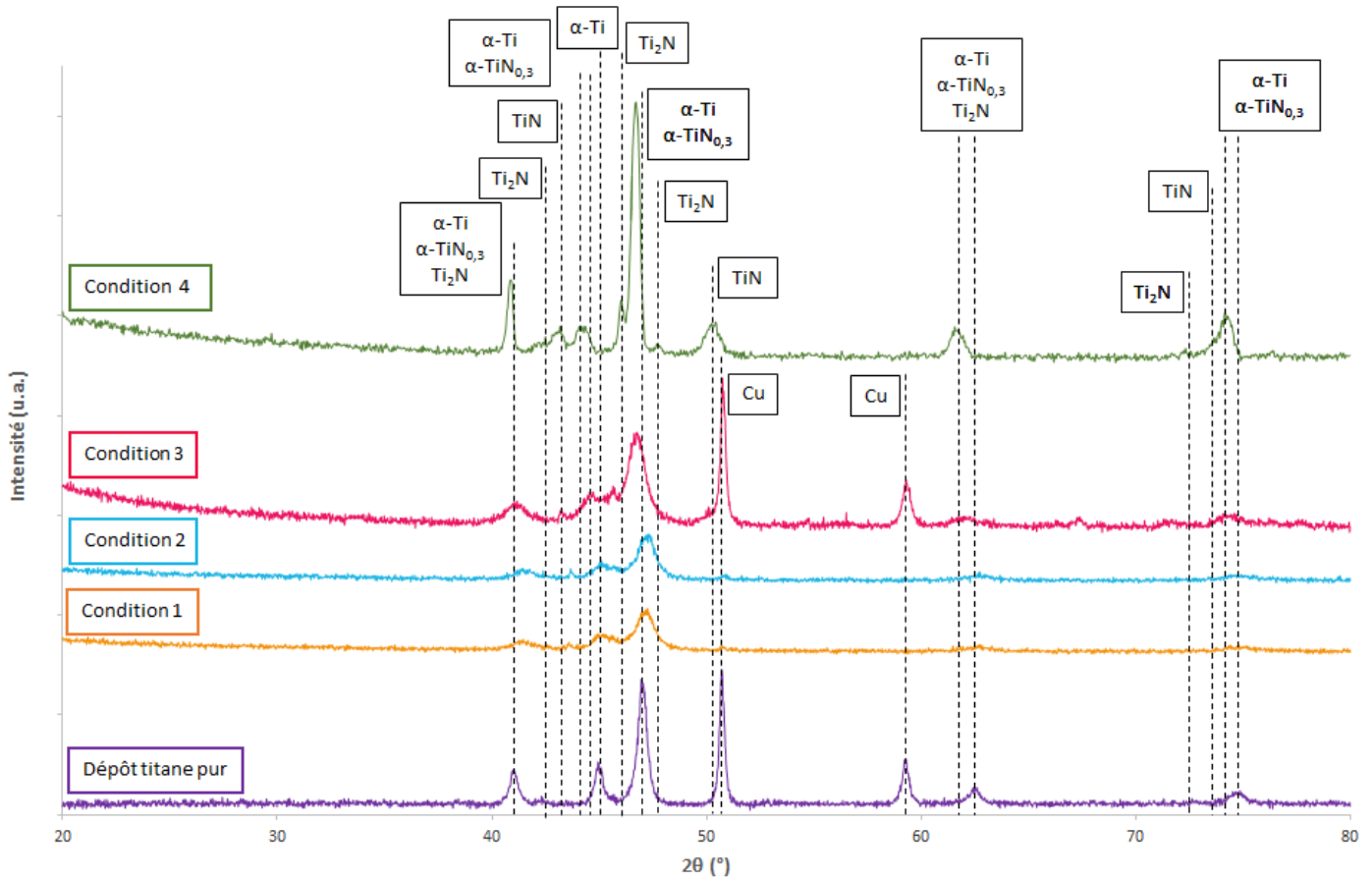


Figure IV. 29 : Analyses DRX des dépôts Ti-TiN élaborés sans injection secondaire d'azote, en comparaison du dépôt de titane pur (45Ar – 10H<sub>2</sub>, 650 A)

D'après les diffractogrammes de la Figure IV. 29, l'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène primaire mène à la formation de phases nitrurées de titane,  $\alpha$ -TiN<sub>0,3</sub>, Ti<sub>2</sub>N et TiN.

Les résultats obtenus sur les deux premières conditions d'élaboration des dépôts sont similaires. L'amorce des pics de diffraction des phases nitrurées  $\alpha$ -TiN<sub>0,3</sub> et TiN est observable. La largeur importante des pics de diffraction dans ces conditions traduisent une cristallisation médiocre de ces dépôts.

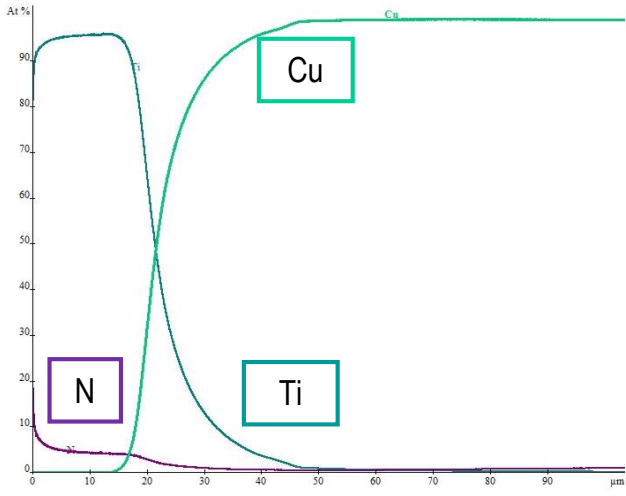
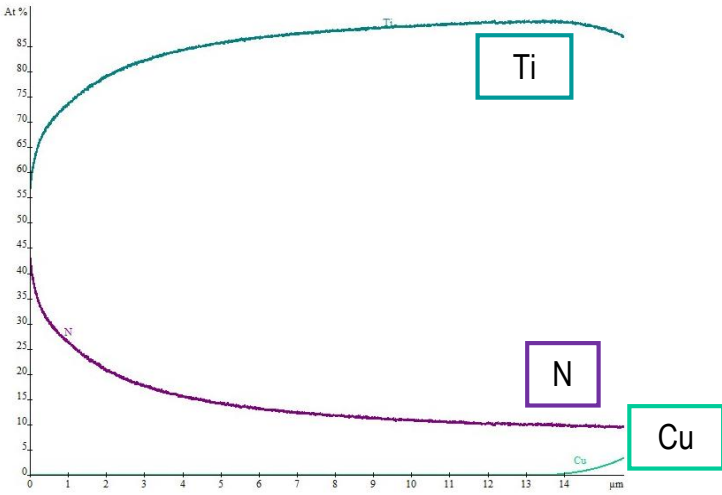
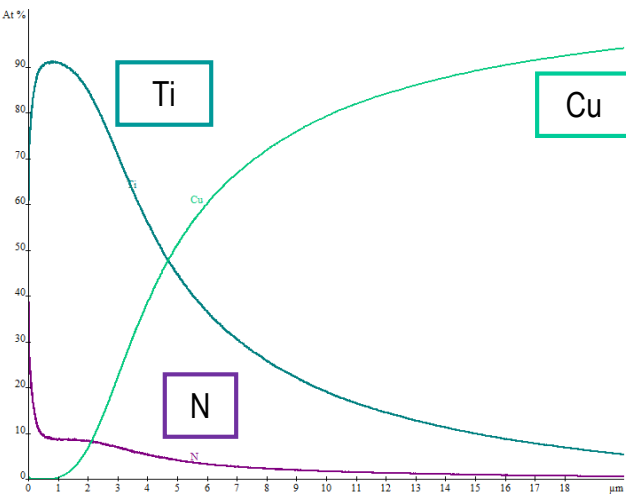
Pour une enthalpie massique de 36,1 MJ.kg<sup>-1</sup> (condition 3), les pics caractéristiques de la phase Ti<sub>2</sub>N apparaissent à 42,409 °, 45,942 °, 47,727 °, 60,036°, 61,518° et 72,263° et laissent penser aux mécanismes de nitruration en surface du substrat.

L'absence de refroidissement du substrat (condition 4) engendre une cristallisation des phases présentes dans le revêtement. Les pics de diffraction des phases nitrurées sont plus facilement discriminables.

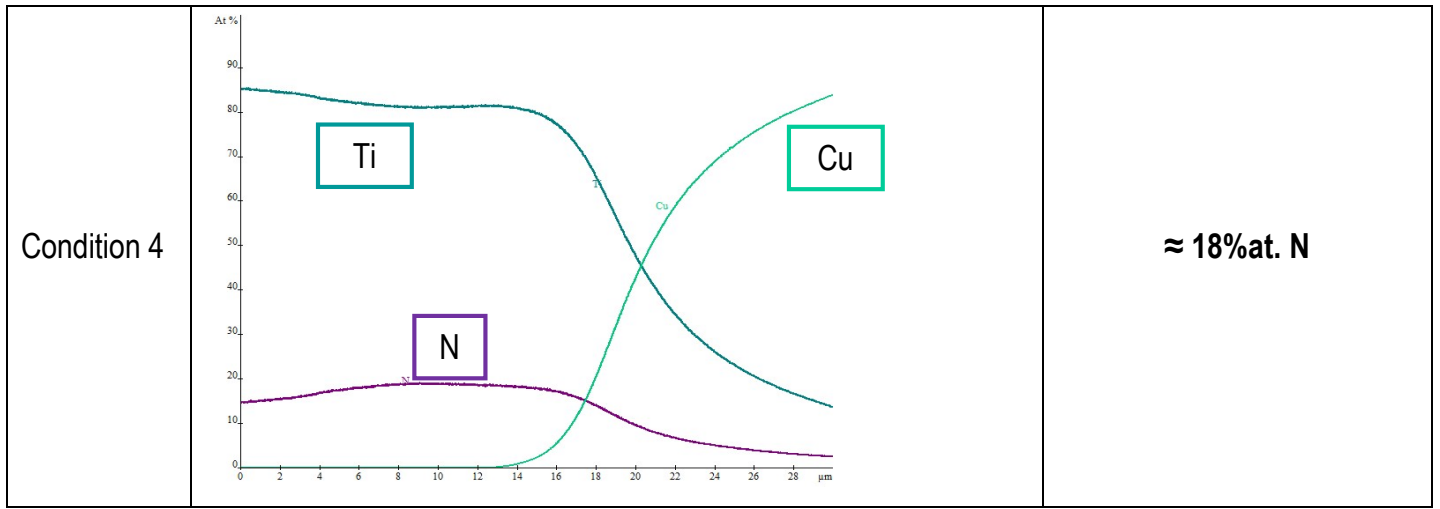
La présence de la phase métallique  $\alpha$ -Ti dans le dépôt témoigne de mécanismes de nitruration incomplets et d'une nitruration partielle du titane.

Les courbes de composition chimique en fonction de la profondeur d'érosion obtenues par SDL sur les dépôts Ti-TiN sont présentées dans le Tableau IV. 18. Elles présentent la teneur atomique en azote dans les revêtements.

Tableau IV. 18 : Courbes SDL de composition chimique en profondeur de Ti, Cu et N dans les dépôts Ti-TiN élaborés sans injection secondaire d'azote

Condition	Courbe de composition chimique	Teneur atomique en azote
Condition 1		5%at. N
Condition 2		≈ 10%at. N
Condition 3		≈ 10%at. N





Les résultats SDL montrent un enrichissement en azote des dépôts pour des débits d'azote plus importants, de 5%at. à environ 18%at. Ce constat est en accord avec les analyses DRX qui soulignent la formation des phases nitrurées avec l'ajout d'azote dans le jet plasma.

Afin de renforcer les mécanismes de nitruration, l'injection secondaire d'azote est combinée au plasma Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> pour enrichir la surface de substrat et favoriser la nitruration de surface.

*III 2 b. Plasma azoté avec injection secondaire d'azote par anneau*

Les paramètres expérimentaux d'élaboration des dépôts Ti-TiN avec injection secondaire sont détaillés dans le Tableau IV. 19 et les clichés MEB-FEG des revêtements sont montrés en Figure IV. 30.

Tableau IV. 19 : Conditions opératoires d'élaboration des dépôts Ti-TiN avec injection secondaire

Paramètres	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4
Torche plasma	F4-VB			
Diamètre interne de l'anode (mm)	6			
Pression d'enceinte (Pa)	150			
Intensité courant électrique (A)	550	550	600	600
Tension arc électrique (V)	85	85	85	485
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	4	4	4	4
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	3	3	3	3
Azote (L.min <sup>-1</sup> )	25	25	30	30
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	36,1	36,1	38,1	38,1
Température de surface (°C)	130	130	600	600
Distance injection/substrat (mm)	20	8	8	8
Débit d'azote (L.min <sup>-1</sup> )	2	2	2	5

Les conditions ont été définies de façon à mettre en évidence l'effet des paramètres suivants :

- Distance injection secondaire/substrat (conditions 1 et 2),
- Température de surface de substrat (conditions 2 et 3),
- Débit d'azote injecté par l'anneau (conditions 3 et 4).

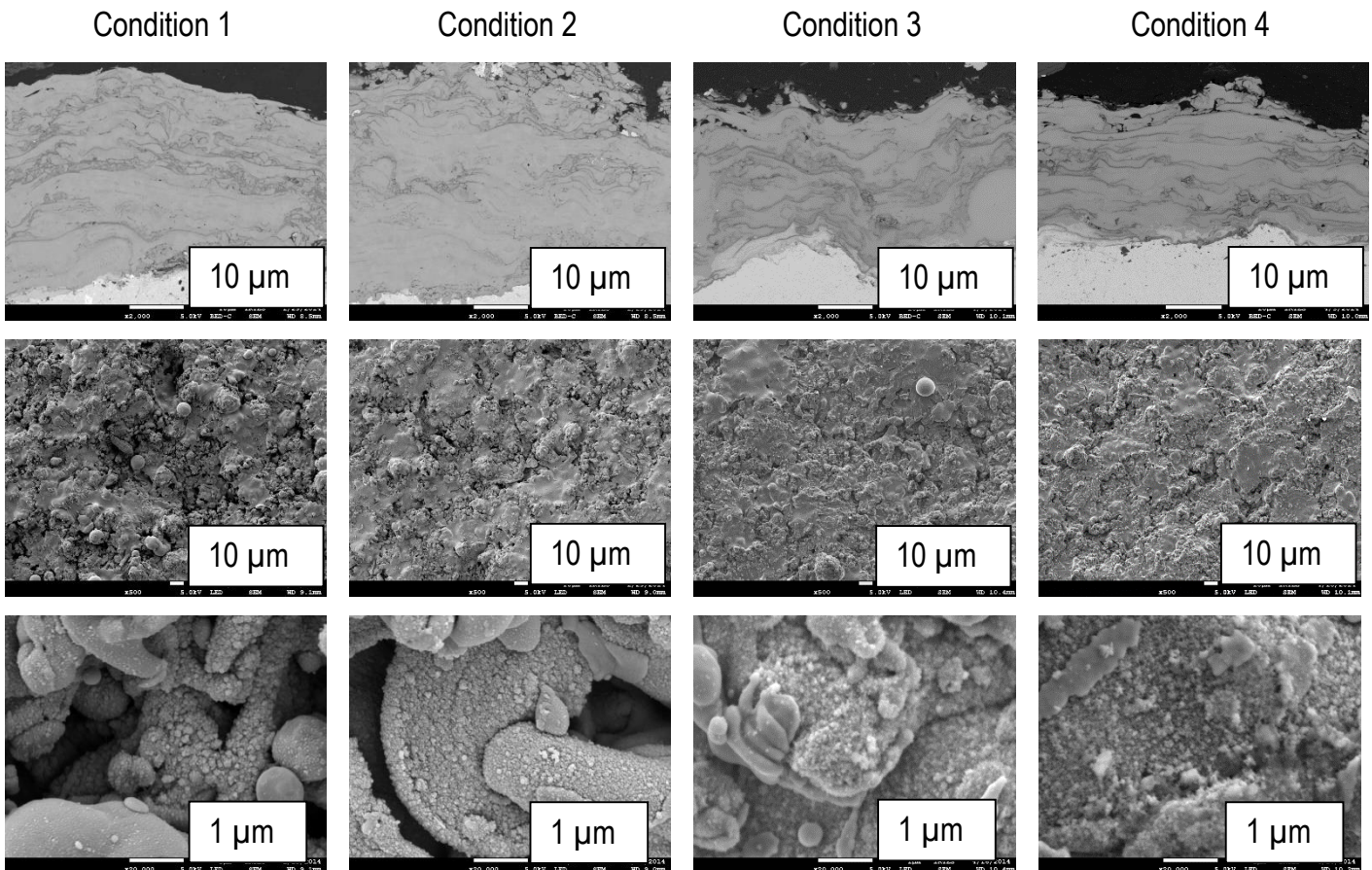


Figure IV. 30 : Observations MEB-FEG en coupe polie et en surface des dépôts Ti-TiN élaborés avec injection secondaire d'azote pour quatre différentes conditions d'élaboration

- **Effet de la distance entre l'injection secondaire et la surface du substrat (comparaison conditions 1 et 2)**

D'un point de vue microstructural, la distance entre l'injection secondaire et la surface de substrat ne semble pas être un paramètre déterminant. Les dépôts présentent approximativement la même épaisseur, 50 μm pour un même temps de projection (20 min). Les morphologies de surface mettent en évidence la présence de gouttelettes et à fort grossissement, des vapeurs condensées de titane. Cependant, pour la condition 1, des particules sphériques de poudre sont observables en surface et peuvent provenir de leur fusion partielle, ce qui n'est pas le cas pour la condition 2.

Même si les dépôts présentent globalement la même microstructure, ces particules sphériques mises en évidence pour la première condition de projection peuvent traduire un effet perturbateur du jet plasma lorsque l'injection secondaire se trouve plus en amont dans le flux plasma. Ce constat avait déjà été établi dans le paragraphe III 1 b, lors de l'élaboration de dépôts Al-AlN avec injection secondaire d'azote à différentes distances de la surface de substrat.

Lorsque l'injecteur est placé à 8 mm de la surface de substrat, les analyses SDL mettent en évidence un enrichissement en azote de 9%at. à environ 18%at., comme montré en Figure IV. 31.

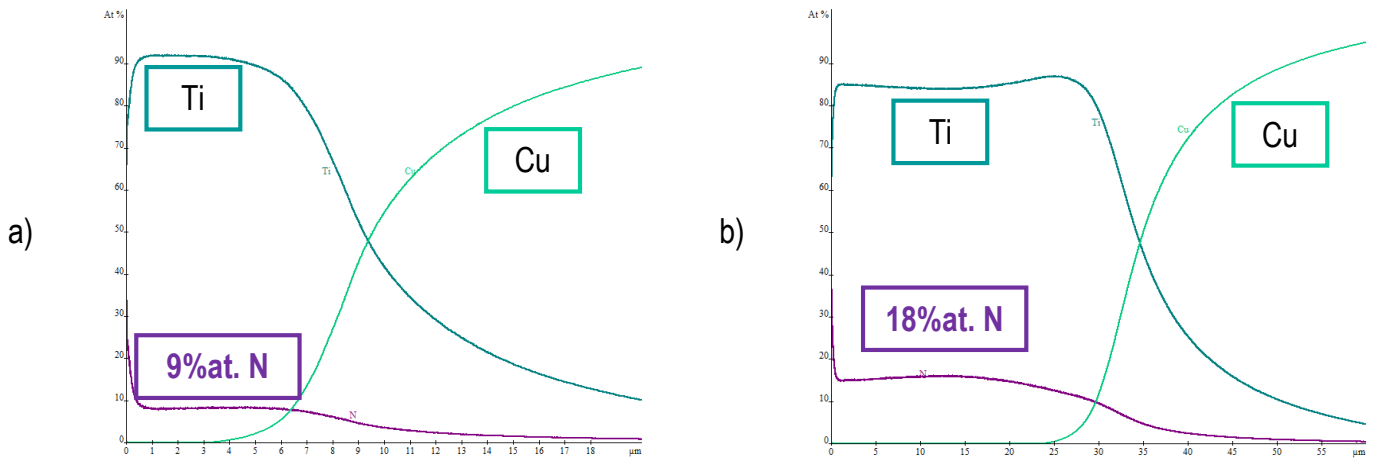


Figure IV. 31 : Courbes de composition chimique en profondeur obtenues sur les dépôts Ti-TiN pour une distance injection secondaire/substrat de a) 20 mm et b) 8 mm

Le rapprochement de l'injection secondaire semble favoriser la teneur en azote dans les revêtements et donc la formation de phases nitrurées comme le montrent les résultats des analyses DRX en Figure IV. 32.

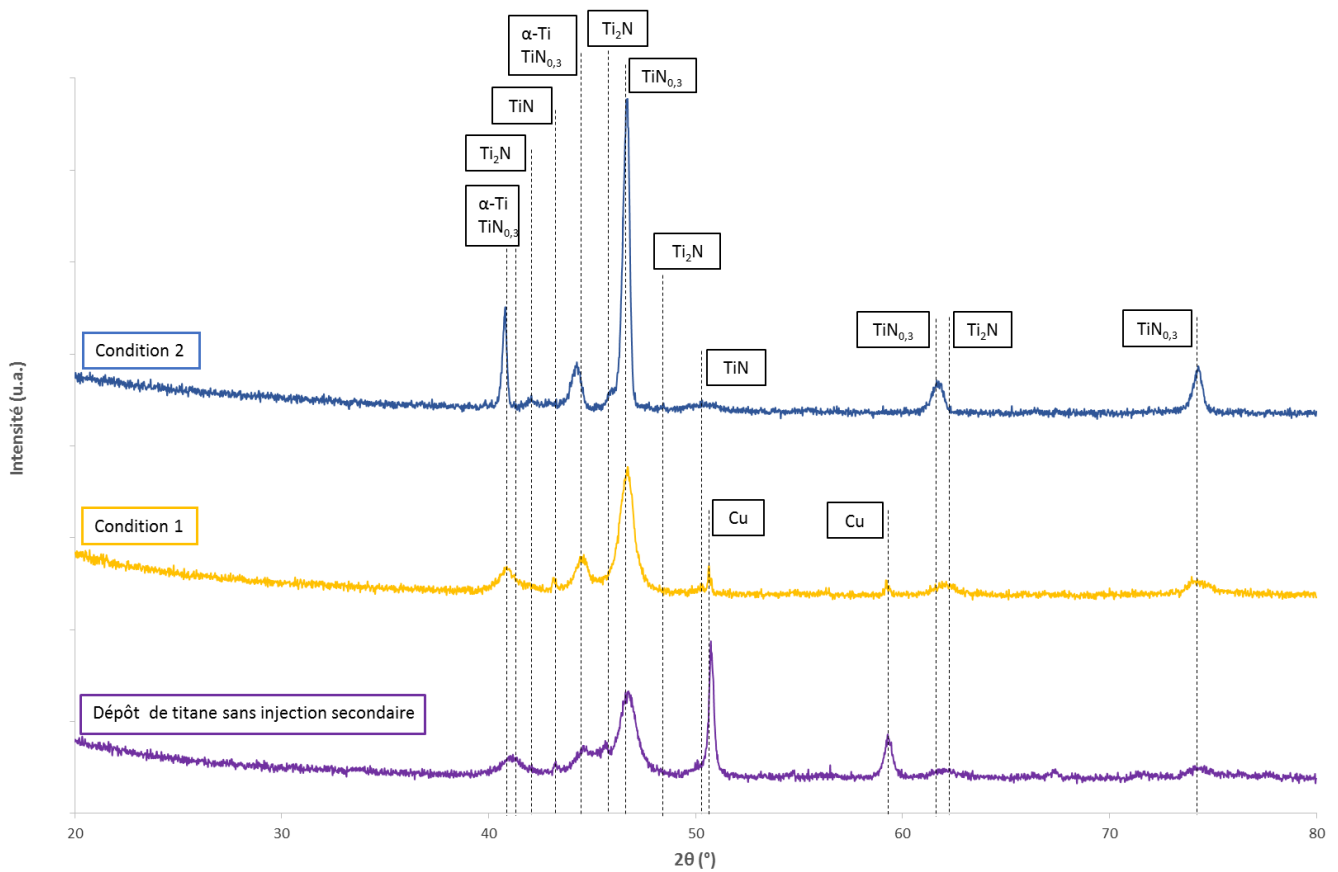


Figure IV. 32 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ti-TiN élaborés avec injection secondaire d'azote à 20 mm de la surface de substrat (condition 1) et 8 mm de la surface (condition 2), 2 L.min<sup>-1</sup> d'azote

D'après la Figure IV. 32, les phases nitrurées en présence dans le dépôt élaboré à partir de la condition 2 sont TiN, Ti<sub>2</sub>N et TiN<sub>0,3</sub>. Des travaux ont montré que les mécanismes de nitruration prennent place à la fois lors du séjour des particules dans le jet plasma et après leur impact à la surface du substrat [(8)]. L'azote présent en surface de substrat favorise la formation des nitrures par les mécanismes prenant place lors de l'étalement des particules. Ce constat peut être fait ici puisque la réduction de la distance injection/substrat engendre d'une part l'apparition de pics de diffraction caractéristiques de la phase Ti<sub>2</sub>N et d'autre part l'affinement de ces pics.

Par observation MEB-FEG, une fragilisation du dépôt élaboré à partir de la condition 2 est observée (Figure IV. 33). Fissuration et délamination sont clairement révélées, ce qui indique la présence de contraintes internes dans le dépôt. Ces endommagements sont sans doute à relier à la formation de phases dures nitrurées [(9)] ainsi qu'au gradient de température qui existe entre le substrat et le dépôt en formation.

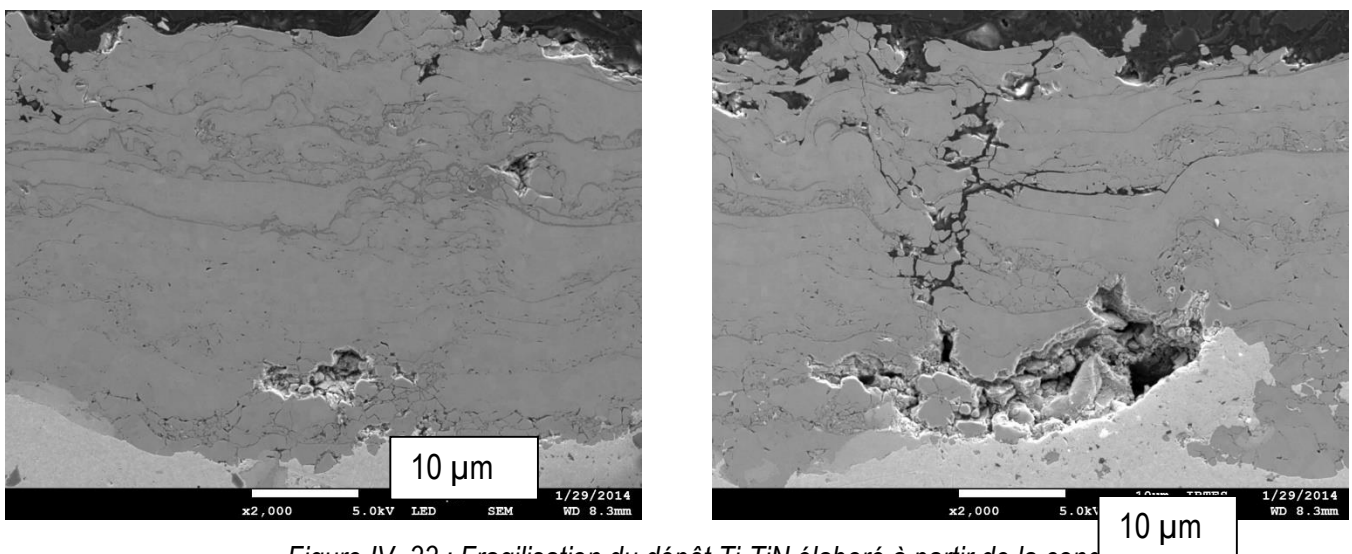


Figure IV. 33 : Fragilisation du dépôt Ti-TiN élaboré à partir de la condition 2

- **Effet de la température de surface des substrats (conditions 2 et 3)**

Les observations MEB-FEG en coupe polie ne montrent pas de changement significatif de l'architecture des dépôts d'un point de vue global. Les observations de défauts à fort grossissement (Figure IV. 34) soulignent cependant, dans le cas de dépôts projetés sur substrat refroidi, la propagation de fissures et donc la fragilisation de la couche.

Par l'absence de refroidissement, la diminution du gradient de température entre le substrat et le dépôt atténue les contraintes imposées au revêtement. Ces contraintes seraient intéressantes à mesurer.

L'effet de l'absence de refroidissement du substrat sur la nature des phases cristallines est mis en évidence par l'analyse des diffractogrammes fournis en Figure IV. 35.

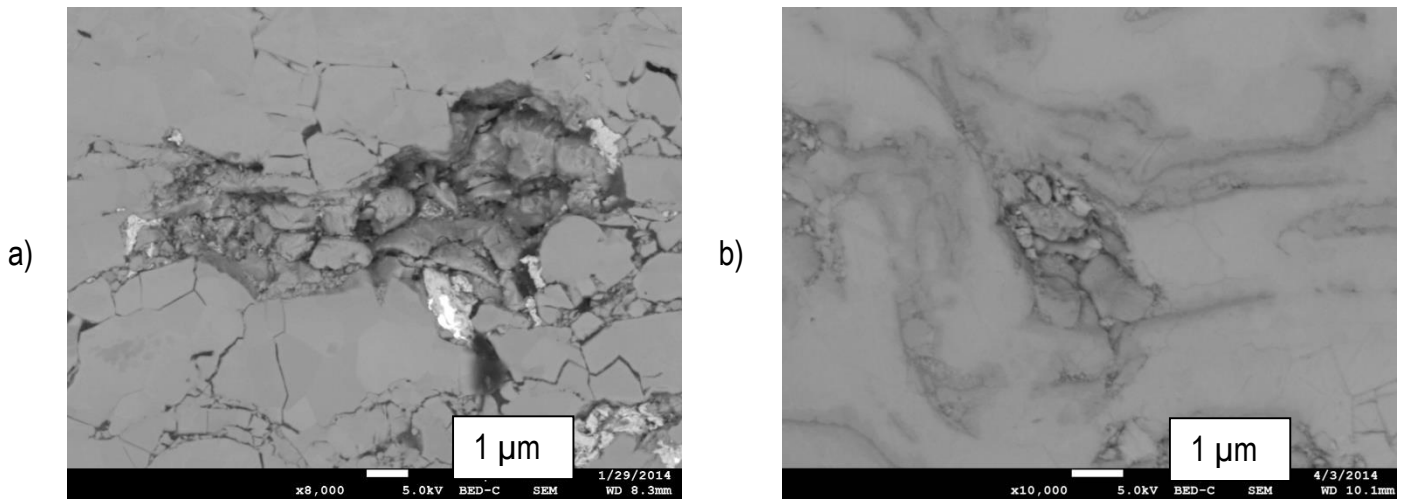


Figure IV. 34 : Défaut des dépôts Ti-TiN élaborés sur substrat refroidi (130 °C) (a) et non refroidi (600 °C) (b)

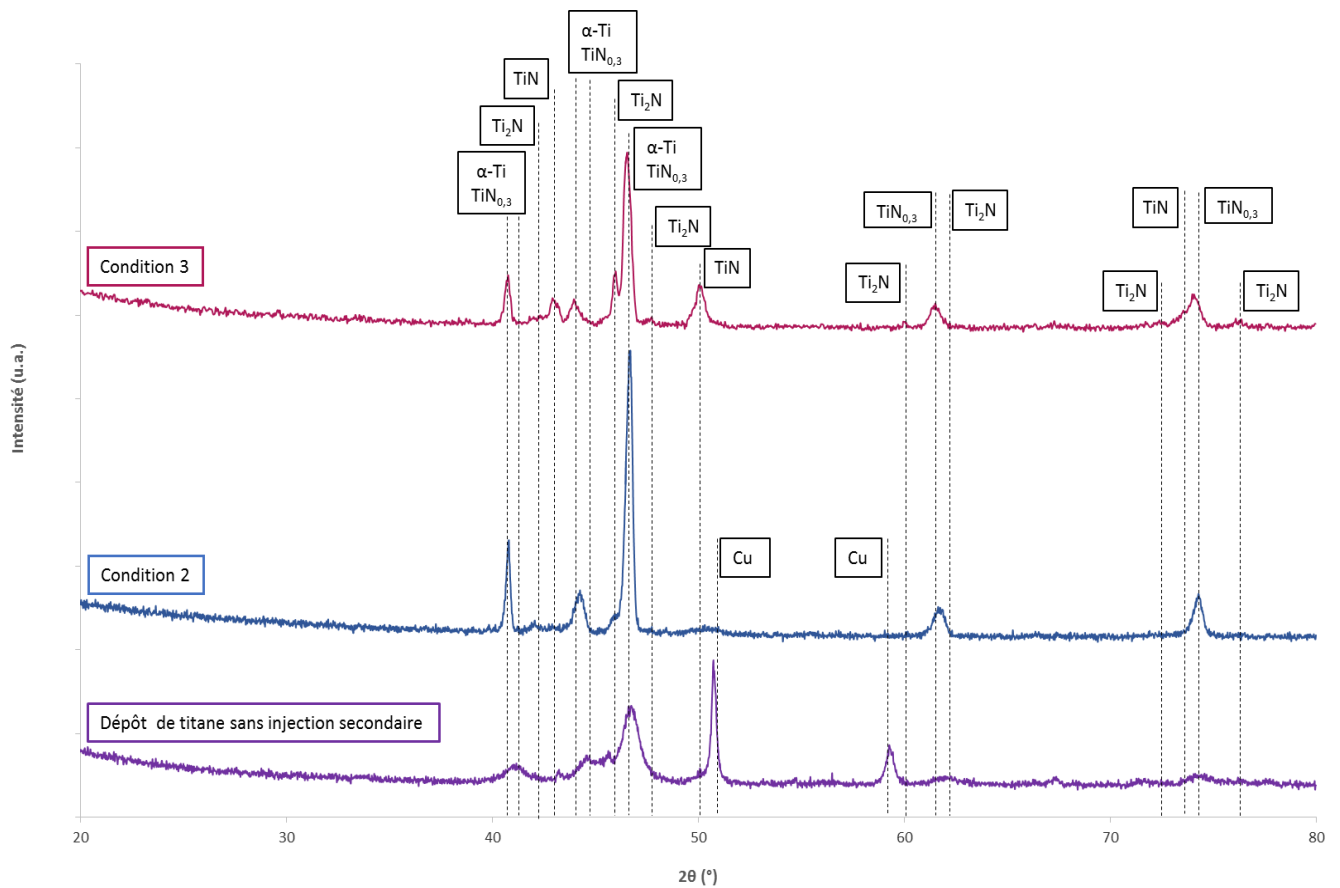


Figure IV. 35 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ti-TiN élaborés avec injection secondaire à 8 mm de la surface de substrat, 2 L.min<sup>-1</sup> d'azote, sur substrat froid (130 °C, condition 2) et chaud (800 °C, condition 3)

Tahara et Ando [(10)] ont montré qu'une température de surface de substrat de 700 °C permet l'élaboration de dépôts TiN denses par projection plasma supersonique. Les dépôts obtenus sont composés



des phases TiN, Ti<sub>2</sub>N, TiN<sub>0,3</sub> et Ti. Leurs résultats indiquent que la teneur en phases nitrurées des dépôts est une fonction de la température de surface du substrat.

Ces phases sont retrouvées dans les dépôts présentés ici. La Figure IV. 35 montre l'apport des hautes températures de surface de substrat sur les mécanismes de nitruration. La création de la phase Ti<sub>2</sub>N paraît très clairement favorisée par l'absence de refroidissement de substrat.

Les analyses SDL en Figure IV. 36 soulignent une augmentation de la teneur en azote dans le cas d'une projection sur substrat non refroidi (Figure IV. 36 b). En surface, la concentration atomique en azote est de 50%at. puis elle diminue drastiquement sur la profondeur jusqu'à une valeur limite de 2%at. Ce profil traduit les phénomènes de diffusion de l'azote dans l'épaisseur du dépôt, de la surface riche en azote vers l'interface pauvre en azote.

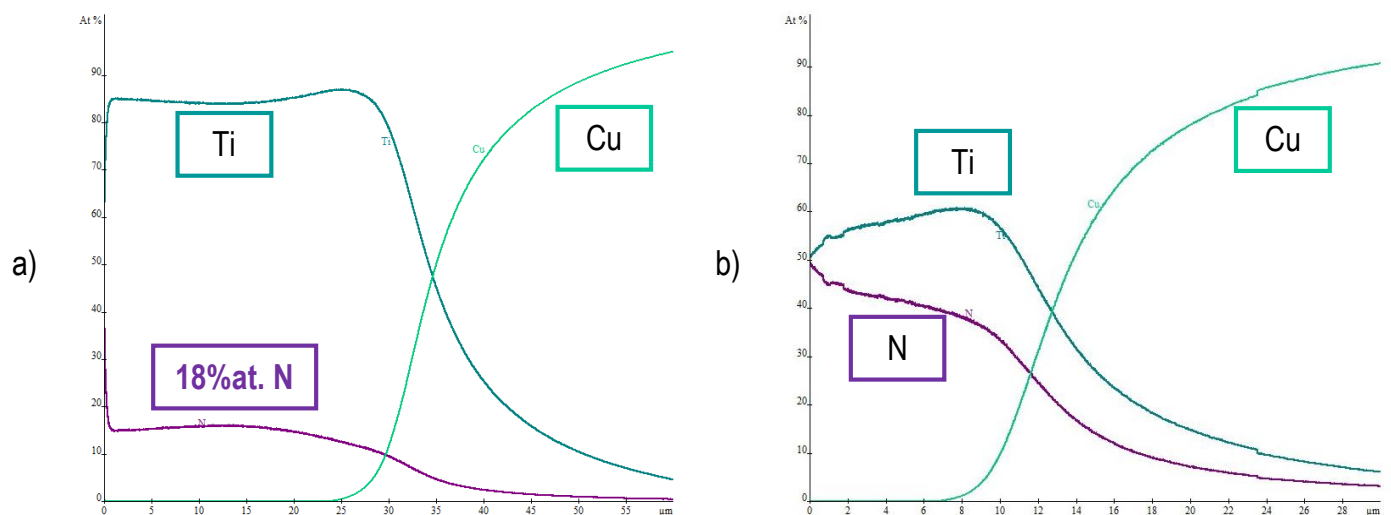


Figure IV. 36 : Courbes de composition chimique obtenues sur les dépôts Ti-TiN élaborés sur substrat refroidi (a) et non refroidi (b)

Enfin, et dans le but à nouveau de renforcer les mécanismes de nitruration, un débit d'azote de 5 L.min<sup>-1</sup> a été injecté via l'anneau placé à 8 mm du substrat.

- **Effet du débit d'azote injecté en surface (conditions 3 et 4)**

Les micrographies en coupe polie et en surface ne montrent pas de modification dans la construction des dépôts. Le mode mixte de construction est toujours conservé puisque particules fondues et vapeurs condensées sont mises en évidence sur les morphologies de surface à fort grandissement.

L'effet de l'augmentation du débit d'azote en surface de substrat sur la composition chimique des dépôts est étudié par SDL, courbes de composition données en Figure IV. 37 et les analyses DRX réalisées sur ces dépôts sont présentées en Figure IV. 38.

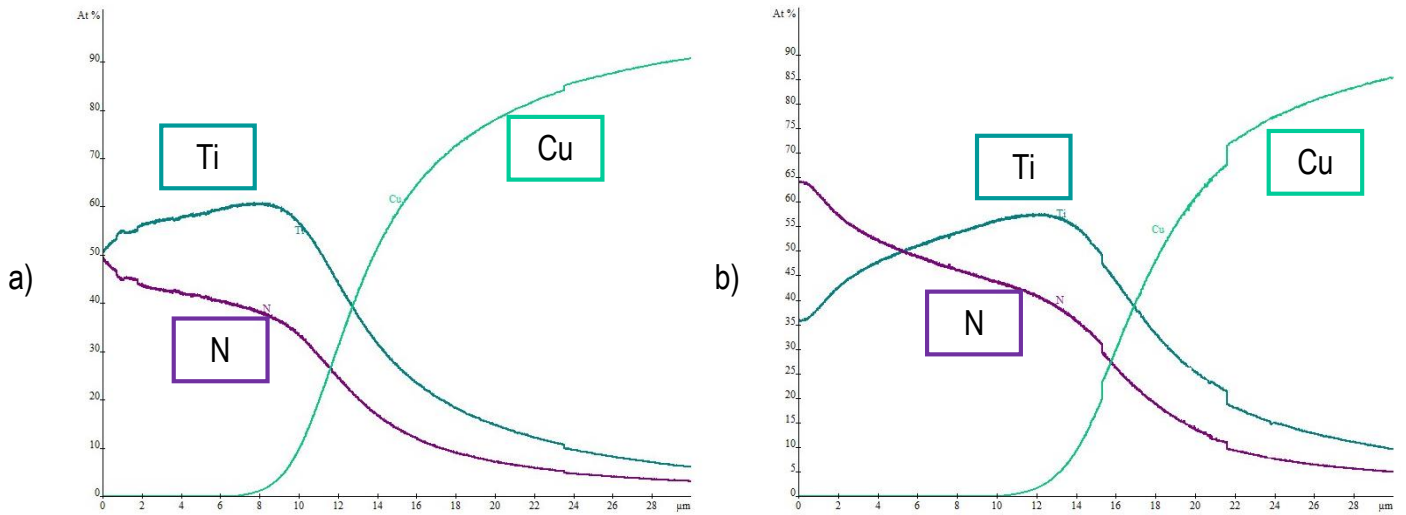


Figure IV. 37 : Courbes de composition chimique obtenues sur les dépôts Ti-TiN élaborés sur substrat non refroidi avec injection secondaire d'azote en surface à 2 L.min<sup>-1</sup> (a) et 5 L.min<sup>-1</sup> (b)

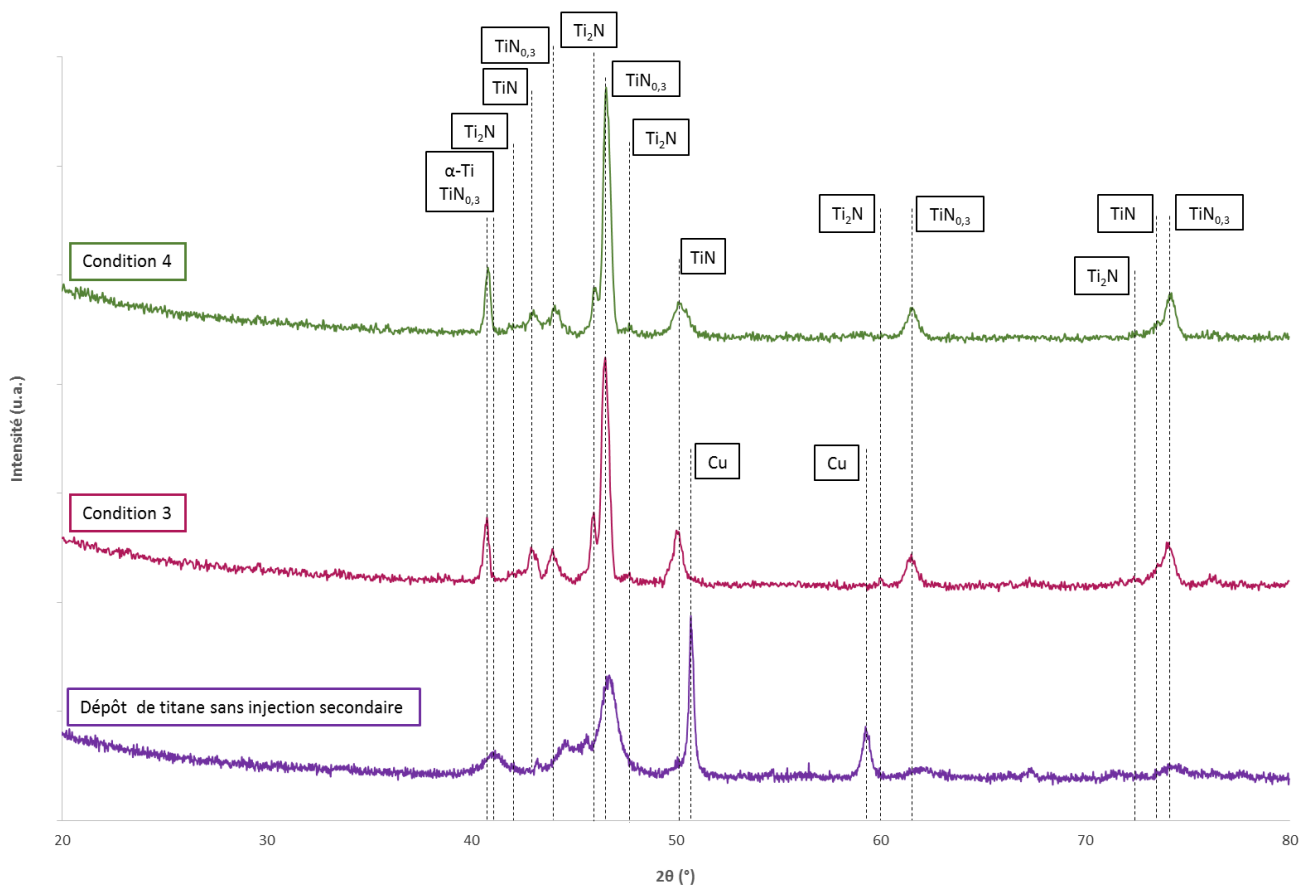


Figure IV. 38 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ti-TiN élaborés sur substrat chaud (800 °C) avec injection secondaire à 8 mm de la surface de substrat, 2 L.min<sup>-1</sup> d'azote (condition 3) et 5 L.min<sup>-1</sup> d'azote (condition 4)



L'augmentation du débit d'azote injecté par l'anneau de 2 L.min<sup>-1</sup> à 5 L.min<sup>-1</sup> engendre une nette croissance de la concentration atomique en azote en surface de dépôt, passant de 50%at. à 65%at., analyses SDL de la Figure IV. 37.

Les résultats DRX mettent en évidence une légère diminution de l'intensité relative des pics de la phase Ti<sub>2</sub>N pour le débit d'azote injecté plus important. Ces résultats s'accordent avec l'augmentation de la teneur en azote qui favorise la formation de la phase TiN et conduit à l'atténuation de la première [(11)].

Les phases nitrurées en présence dans le dépôt restent cependant les mêmes que celles détectées dans le dépôt élaboré à partir d'un débit à 2 L.min<sup>-1</sup>, à savoir TiN, Ti<sub>2</sub>N et TiN<sub>0,3</sub>.

### III 2 c. Estimation de la dureté moyenne des dépôts par nano indentation

Les propriétés mécaniques des revêtements ont été estimées par des mesures de nano indentation. La comparaison s'effectue sur les dépôts Ti-TiN élaborés sur substrats non refroidis, sans et avec injection secondaire d'azote à 8 mm de la surface pour un débit constant de 2 L.min<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau IV. 20. Dans le but de localiser les phases dures au sein des dépôts, les indentations ont été réalisées sur les particules sphériques et sur les zones lamellaires, au centre et en périphérie. Les Figure IV. 39 et Figure IV. 40 montrent les analyses de Weibull réalisées sur ces deux dépôts.

Tableau IV. 20 : Dureté moyenne des dépôts Ti-TiN élaborés sur substrats chauds avec et sans injection secondaire

Dépôts	Particules sphériques		Zones lamellaires	
	Centre	Périphérie	Centre	Périphérie
<b>Ti-TiN sans injection secondaire (condition 4)</b>	(882 ± 300) HV	(918 ± 375) HV	(1209 ± 262) HV	
<b>Ti-TiN avec injection secondaire (condition 4)</b>	(874 ± 338) HV	(997 ± 380) HV	(1394 ± 300) HV	(1453 ± 286) HV

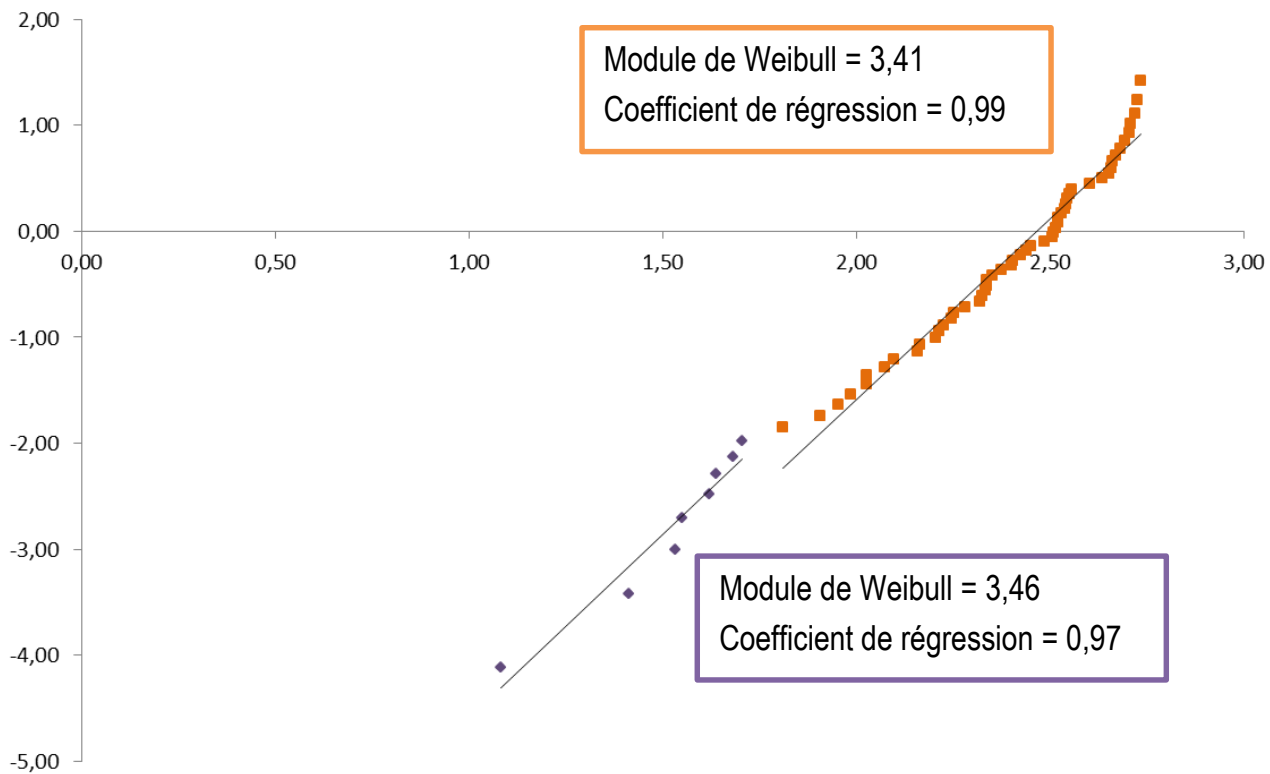


Figure IV. 39 : Analyse de Weibull réalisée sur le dépôt Ti-TiN élaboré sans injection secondaire, (condition4)

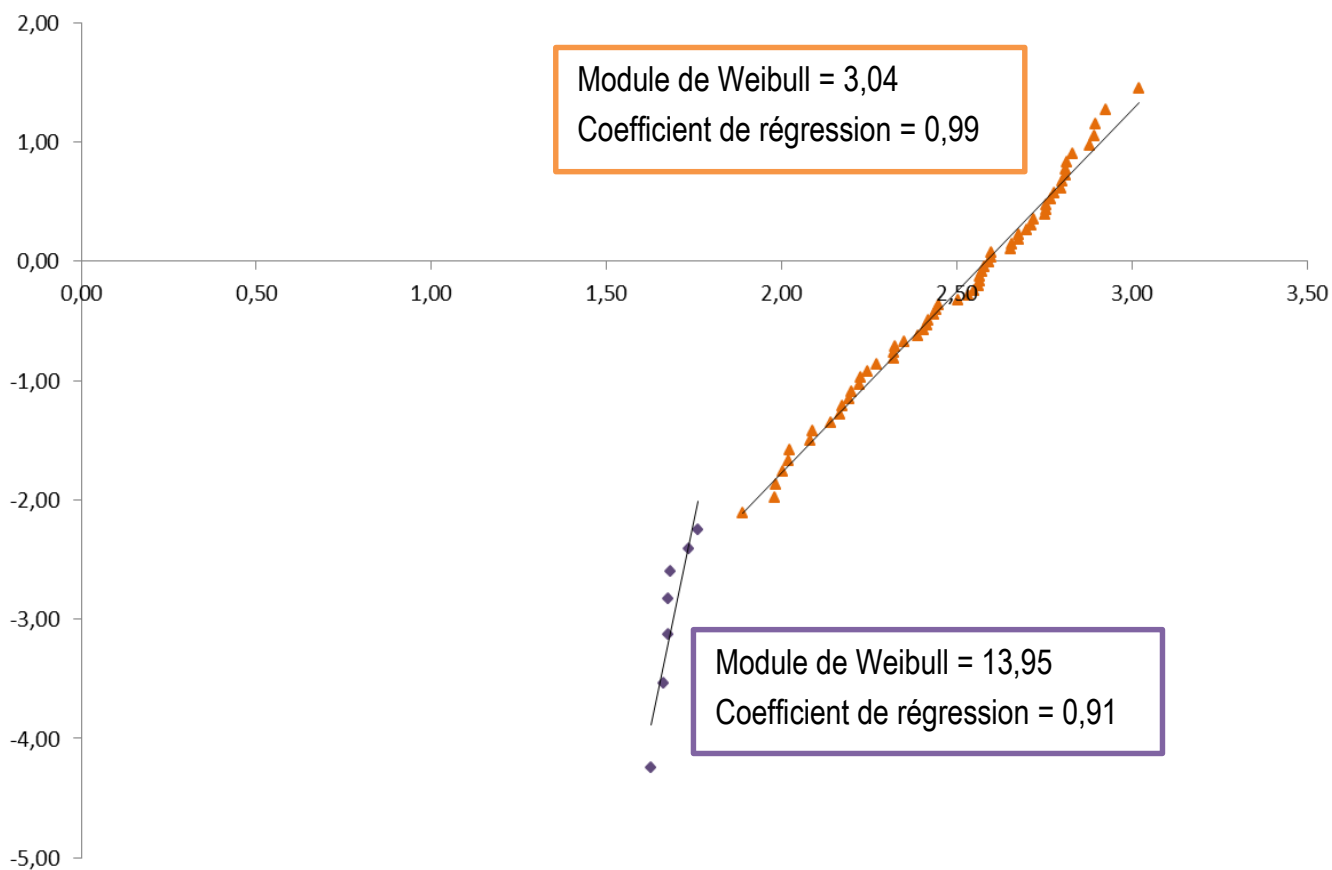


Figure IV. 40 : Analyse de Weibull réalisée sur le dépôt Ti-TiN élaboré avec injection secondaire, (condition 4)

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la dureté par rapport aux dépôts de titane pur élaborés par VLPPS pour lesquels les valeurs moyennes de dureté sont d'environ 220 VHN<sub>25g.f.</sub> (cf. chapitre III).

Un autre constat peut être établi en ce qui concerne les localisations. De manière générale, les zones lamellaires denses issues de particules fondues et de vapeurs condensées présentent des duretés à cœur et en périphérie plus importantes que celles mesurées sur les particules sphériques pouvant être attribuées à une fusion partielle des particules de poudre. D'après S. Caron *et al.*, le coefficient de diffusion de l'azote dans le titane à l'état liquide est environ 1000 fois plus important qu'à l'état solide [(8)]. Les différences de valeurs de dureté entre particules sphériques et zones lamellaires denses peuvent être associées à ce phénomène. Les gradients de dureté trouvés entre la périphérie et le cœur des particules peuvent alors être reliés à la fusion et/ou à la vaporisation partielle des particules de poudre en surface, lors de leur séjour dans le plasma.

D'après l'analyse de Weibull réalisée sur le dépôt Ti-TiN sans injection secondaire (Figure IV. 39), les modules de Weibull calculés sont quasiment similaires, ce qui signifie qu'une seule phase impacte la dureté du dépôt. Les duretés calculées sur les particules sphériques et les zones lamellaires étant relativement proches et les écarts-type très importants, une seule phase peut être considérée en termes de dureté.

Une légère amélioration des duretés moyennes est remarquée avec l'utilisation de l'injection secondaire, expliqué par des mécanismes de nitruration de surface favorisés en surface.

L'analyse de Weibull en Figure IV. 40 met en évidence deux régressions linéaires synonymes de deux phases impactant la dureté moyenne. D'après les valeurs présentées pour ce dépôt (Tableau IV. 20), deux phases peuvent être discriminées, à savoir particules sphériques semi-fondues et zones lamellaires denses.

Les forts écarts-type déduits des séries de mesure renseignent quant à l'hétérogénéité des phénomènes de nitruration des particules de titane. C'est pourquoi, il peut être considéré que les mécanismes réactionnels restent incomplets, même dans le cas d'une combinaison du plasma azoté et de l'injection secondaire d'azote.

### III 2 d. Conclusion sur l'élaboration des dépôts composites nitrurés Ti-TiN

Dans un premier temps, les dépôts Ti-TiN ont été élaborés par VLPPS sous différentes conditions de projection, à partir de mélanges Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Plusieurs constats ont été établis :

- Les dépôts obtenus sont relativement denses, quelle que soit l'enthalpie du jet plasma utilisé. Leur construction est basée sur un mode mixte, à savoir empilement de gouttelettes liquides et condensation de vapeurs de titane.

- Des mesures OES ont mis en évidence la présence d'espèces excitées et ionisées de titane ainsi que des espèces excitées d'azote dans le jet plasma, permettant de supposer la possibilité d'une réactivité chimique de nitruration.
- Sans refroidissement des substrats, les dépôts paraissent densifiés et la nitruration est favorisée. Les phases  $Ti_2N$ ,  $TiN_{0,3}$  et  $TiN$  sont détectées par DRX.
- L'augmentation du débit d'azote en tant que gaz plasmagène primaire induit une augmentation de la concentration atomique en N dans les dépôts de 5%at. à 18 %at. Ce constat est à corréler à la hausse des duretés moyennes des dépôts de 220 HVN<sub>25g.f.</sub> pour un dépôt de titane pur à  $(1003 \pm 312)$  HV pour un dépôt Ti-TiN élaboré sur substrat non refroidi, à partir d'un plasma de plus haute enthalpie ( $38,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ).
- La combinaison du plasma azoté à l'injection secondaire d'azote induit une augmentation supplémentaire de la dureté moyenne des dépôts de  $(1003 \pm 312)$  HV à  $(1180 \pm 300)$  HV.
- Les forts écarts-type traduisent une nitruration partielle des particules de poudre de titane. De plus, les duretés moyennes obtenues sur les dépôts Ti-TiN sont très inférieures à la dureté théorique de TiN de l'ordre de 2500 HV [(12)]. Les mécanismes réactionnels sont donc à renforcer pour obtenir une nitruration plus efficace.

Suite aux dépôts Al-AlN et Ti-TiN, des dépôts composites TiAl-TiAlN ont été envisagés et projetés suivant le même raisonnement que pour les deux dépôts précédents.

### **III 3. Développement de dépôts TiAl-TiAlN**

#### *III 3 a. Avec plasma azoté, sans injection secondaire*

Les détails expérimentaux sont donnés dans le Tableau IV. 21. Trois mélanges plasmagènes présentant des enthalpies massiques de  $23,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ,  $36,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$  et  $39,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$  ont été testés.

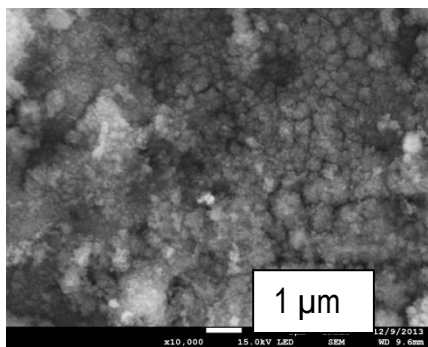
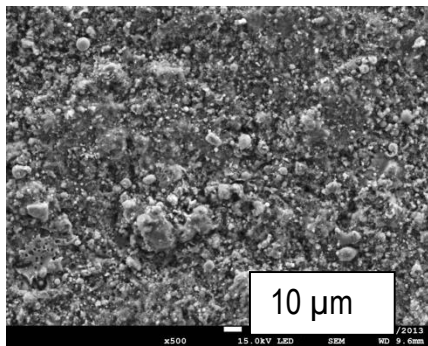
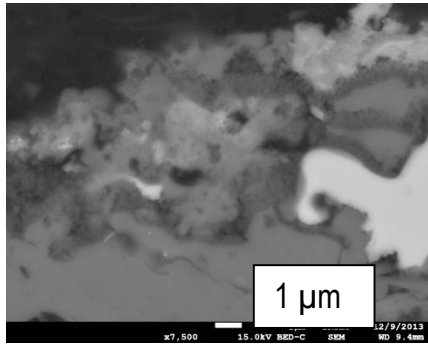
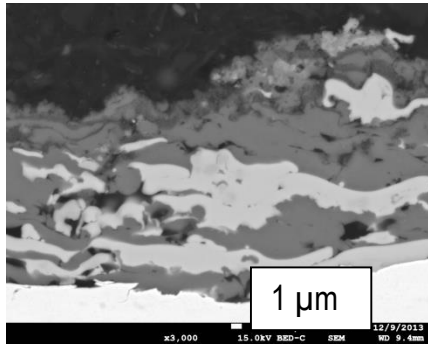
Ces trois jeux de paramètres permettent de mettre en évidence l'effet de l'enthalpie du jet de plasma et de la température de surface sur la construction des dépôts.

Tableau IV. 21 : Conditions opératoires d'élaboration des dépôts TiAl-TiAlN, sans injection secondaire

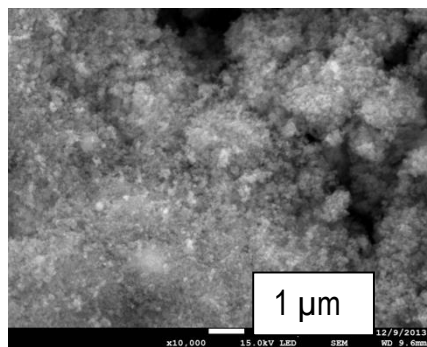
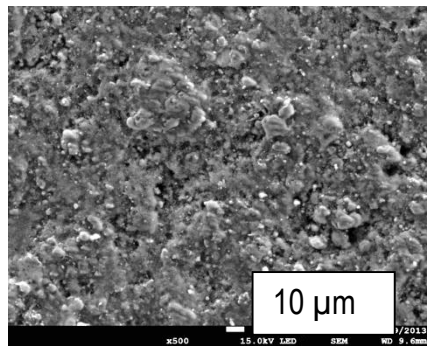
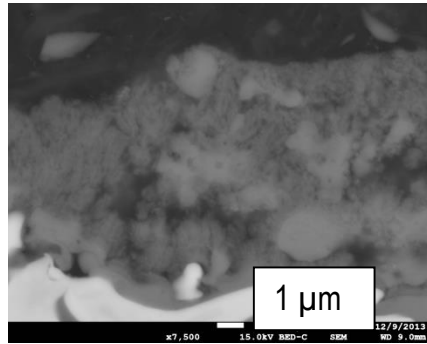
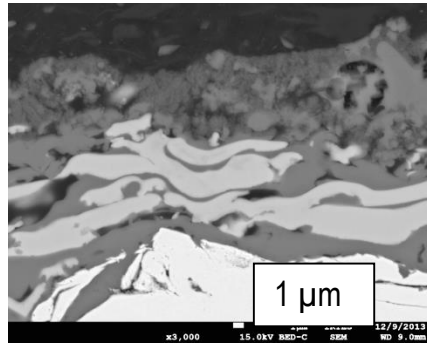
Paramètres	Condition 1	Condition 2	Condition 3
Torche plasma	F4-VB		
Diamètre interne de l'anode (mm)	6		
Pression d'enceinte (Pa)	150		
Intensité courant électrique (A)	550	550	600
Tension arc électrique (V)	82	85	85
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	4	4	4
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	3	3	3
Azote (L.min <sup>-1</sup> )	23	25	30
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	23,5	36,1	39,0
Température de surface (°C)	130	130	800

Les observations microscopiques des dépôts sont données en Figure IV. 41 et les résultats des analyses DRX en Figure IV. 42, respectivement.

Condition 1



Condition 2



Condition 3

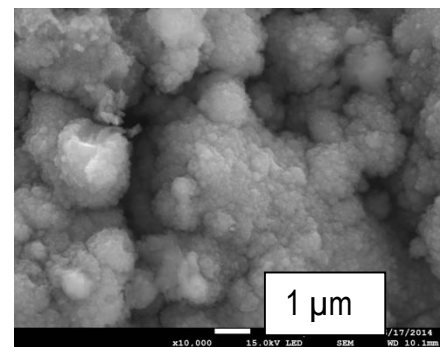
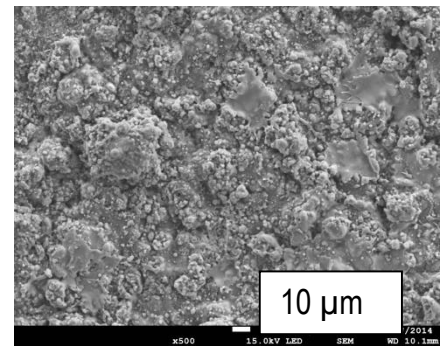
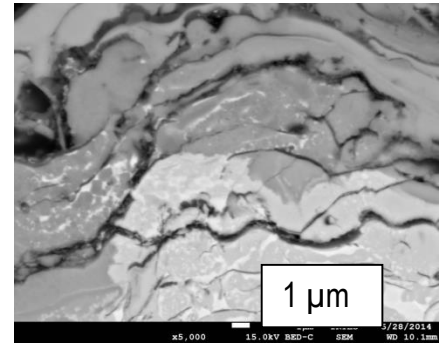
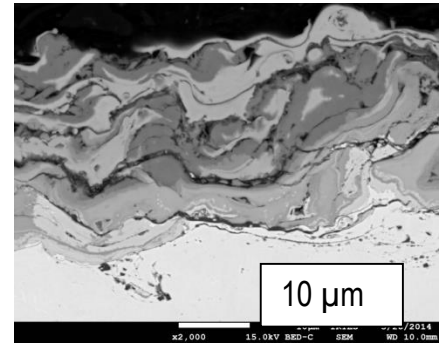


Figure IV. 41 : Micrographies en coupe polie et en surface des dépôts TiAl-TiAlN élaborés sans injection secondaire

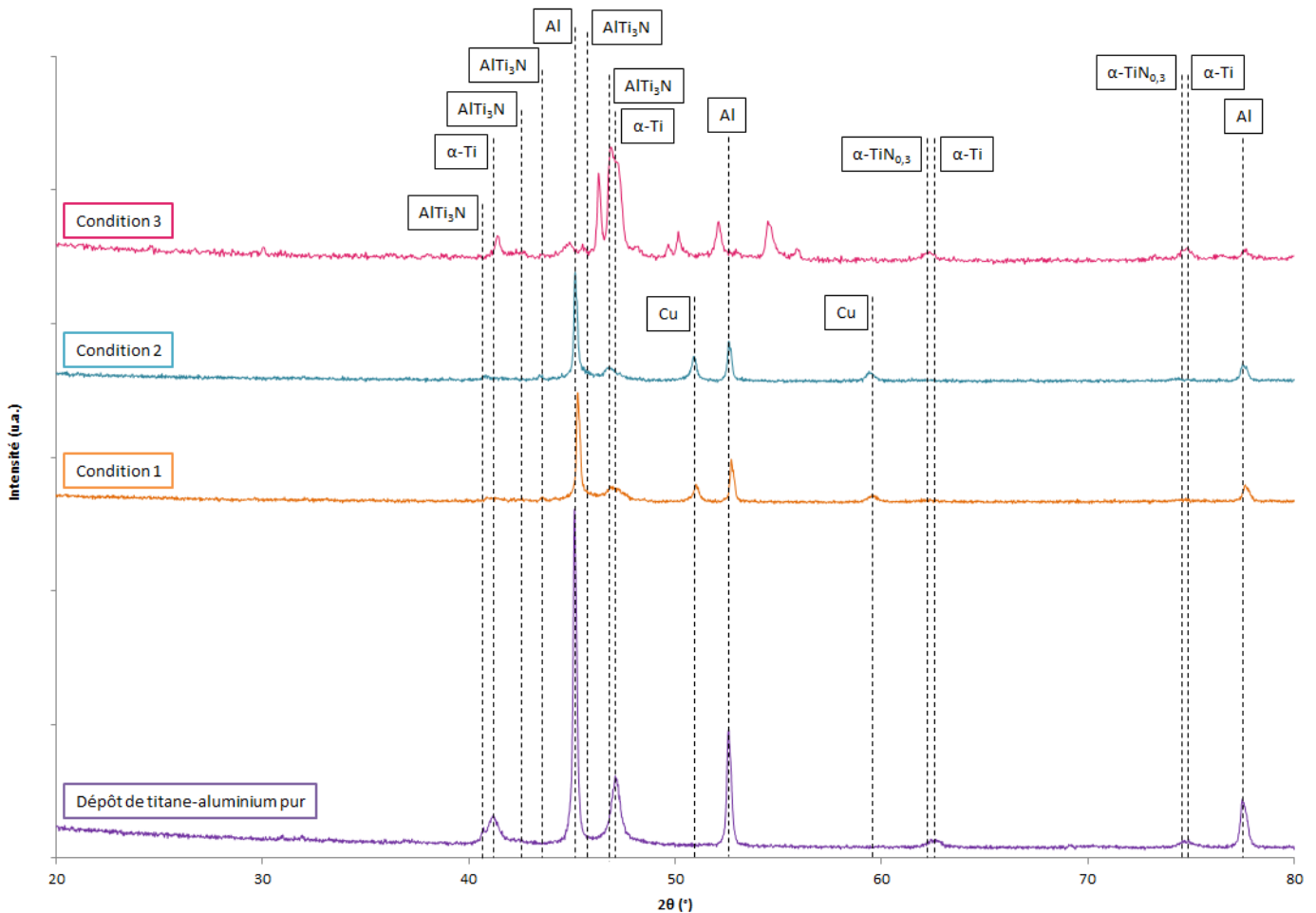


Figure IV. 42 : Analyses DRX réalisées sur les dépôts TiAl-TiAlN élaborés sans injection secondaire d'azote, en comparaison au dépôt métallique de titane-aluminium (45Ar – 10H<sub>2</sub>, 650 A)

- **Effet de l'enthalpie massique du jet de plasma (conditions 1 et 2)**

D'après les observations en coupe polie, l'augmentation de l'enthalpie massique du jet plasma ne modifie pas l'architecture des revêtements. Le titane, observé en phase gris clair, apparaît sous forme de phases denses condensées lamellaires. Il en est de même pour l'aluminium qui apparaît en plus sous forme de vapeurs. Les morphologies de surfaces révèlent la présence de particules fondues et de vapeurs à fort grandissement. Ces observations confirment le mode mixte de construction des revêtements.

Les analyses DRX mettent en évidence l'amorce des mécanismes de nituration avec l'apparition de la phase AlTi<sub>3</sub>N à 43,471 °, 45,218 ° et 46,489 °. Les phases métalliques Al et α-Ti encore présentes dans le dépôt attestent du manque d'efficacité des mécanismes réactionnels.

Pour renforcer la nituration, un jet plasma d'enthalpie massique plus importante, 39 MJ.kg<sup>-1</sup>, a été utilisé et le dépôt a été projeté sur substrat non refroidi.

- **Effets de l'augmentation de la température de surface et de l'enthalpie massique (conditions 2 et 3)**

En l'absence de refroidissement de substrat, le dépôt présente une importante zone de diffusion du cuivre à l'interface, favorisée par la montée en température du substrat (Figure IV. 43). L'analyse EDS en Figure IV. 44 confirme le phénomène. Cette diffusion du cuivre porte à la formation de composés intermétalliques de types  $AlCu_2Ti$  et  $AlCu_3$ . La formation de la phase  $AlTi_3N$  se confirme par l'apparition de nouveaux pics de diffraction à  $50,091^\circ$  et  $52,057^\circ$ . Malgré la haute température de surface ( $\approx 800^\circ C$ ), les phases métalliques Al et  $\alpha$ -Ti sont toujours présentes dans le revêtement. La nitruration reste incomplète.

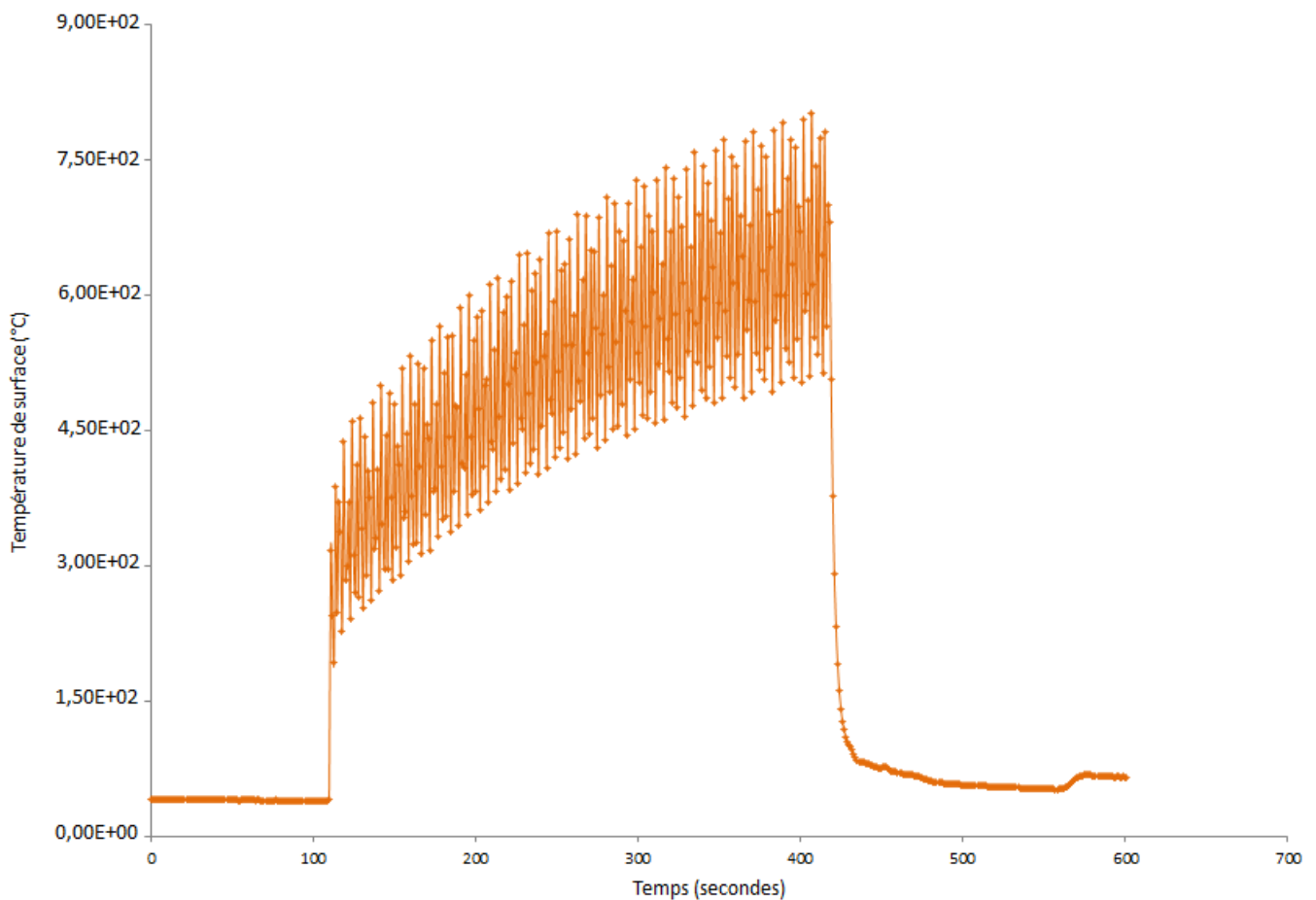


Figure IV. 43 : Evolution de la température de surface de substrat non refroidi en cours de projection



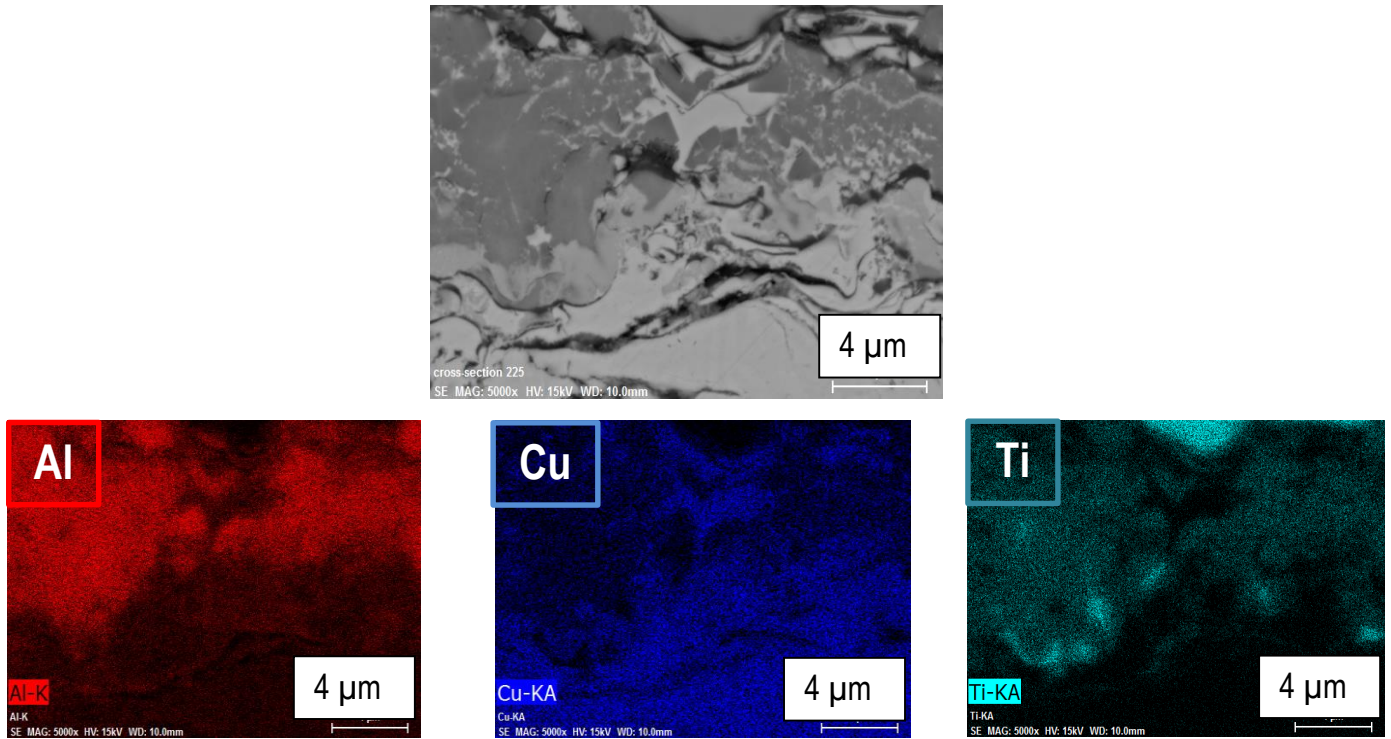


Figure IV. 44 : Analyse EDS portant sur le dépôt TiAl-TiAlN élaboré sur substrat non refroidi, sans injection secondaire

Les courbes de composition chimique obtenues par SDL sur les dépôts TiAl-TiAlN élaborés à partir des conditions 2 et 3 sont présentées en Figure IV. 46 a et b, respectivement.

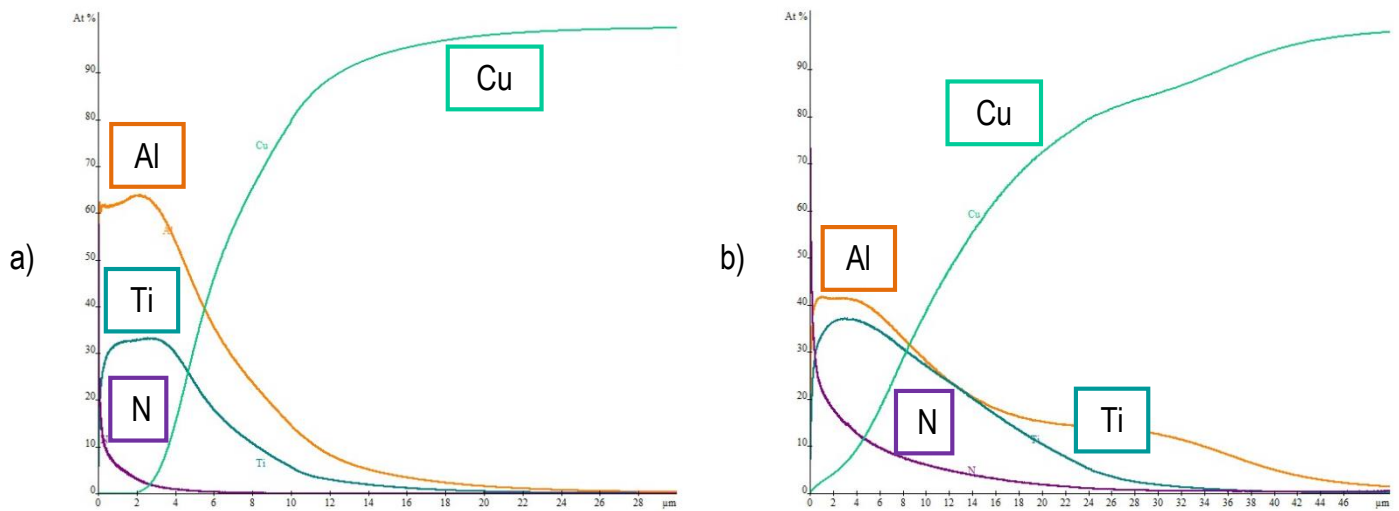


Figure IV. 45 : Courbes de composition chimique en profondeur obtenues sur les dépôts TiAl-TiAlN élaborés sur substrat refroidi (a) et non refroidi (b)

Dans le cas du dépôt projeté sur substrat refroidi, à partir d'un plasma de plus forte enthalpie (condition 3) et enrichi en azote, les profils montrent une augmentation de la teneur en N de la surface du dépôt. Le profil de cette teneur en azote présente une décroissance dans l'épaisseur du dépôt mais N reste présent sur toute

la zone d'analyse, ce qui n'est pas le cas pour le dépôt élaboré sur substrat refroidi et un débit d'azote plasmagène plus faible.

Ce gradient d'azote sur l'épaisseur de dépôt peut être expliqué par la haute température du substrat favorisant les phénomènes de diffusion de N au sein des différentes couches déposées passe par passe. Cependant, la haute température de substrat en cours de projection engendre également la diffusion du cuivre dans le dépôt, ce qui est confirmé par le profil de l'élément Cu apparaissant aussi à la surface du revêtement.

### III 3 b. Plasma azoté avec injection d'azote par anneau

Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau IV. 22. Le même mélange plasmagène a été utilisé pour les quatre jeux de paramètres. La distance entre l'injection secondaire et la surface du substrat a été fixée à 8 mm et deux débits d'azote ont été testés, 2 L.min<sup>-1</sup> et 5 L.min<sup>-1</sup>. Les dépôts ont été projetés sur substrats refroidis ( $T^{\circ}_{\text{surf}} = 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et sur substrats à 600 °C. Les clichés MEB-FEG sont présentés en Figure IV. 46.

Tableau IV. 22 : Conditions opératoires d'élaboration des dépôts TiAl-TiAlN, avec injection secondaire

Paramètres	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4
Torche plasma	F4-VB			
Diamètre interne de l'anode (mm)	6			
Pression d'enceinte (Pa)	150			
Intensité courant électrique (A)	550			
Tension arc électrique (V)	85			
Argon (L.min <sup>-1</sup> )	4			
Hydrogène (L.min <sup>-1</sup> )	3			
Azote (L.min <sup>-1</sup> )	25			
Enthalpie massique (MJ.kg <sup>-1</sup> )	36,1			
Distance injection substrat (mm)	8			
Débit d'azote (L.min <sup>-1</sup> )	2		5	
Température de surface (°C)	130	600	130	600

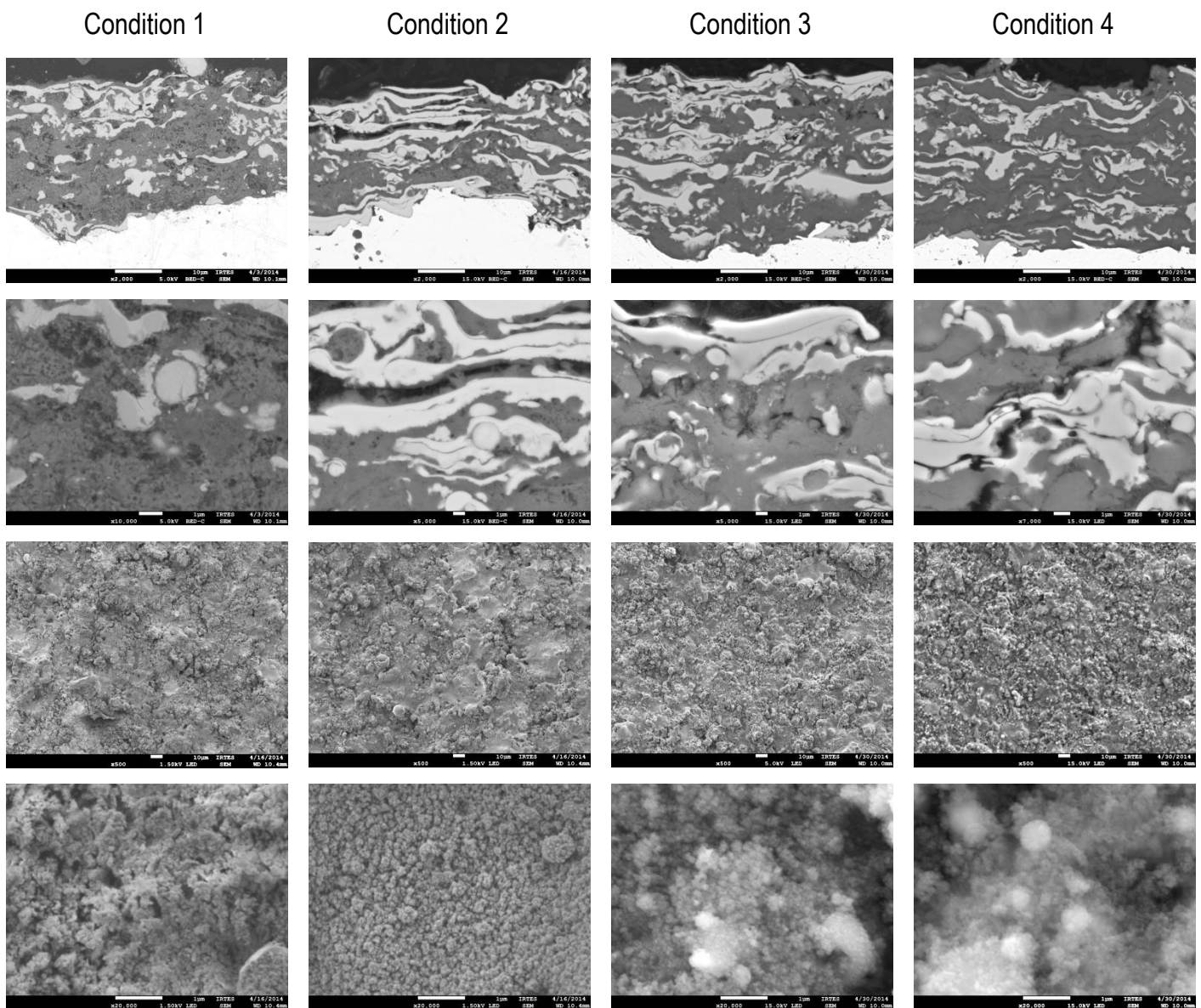


Figure IV. 46 : Micrographies en coupe polie et en surface des dépôts TiAl-TiAlN élaborés avec injection secondaire

Les dépôts TiAl-TiAlN élaborés avec injection secondaire d'azote présentent des microstructures homogènes avec présence de porosité, quelle que soit la condition de projection. Les morphologies de surface laissent apparaître une structure fine contenant des vapeurs.

On remarque que la température de surface et le débit d'azote injecté en surface de substrat n'engendrent pas de modification notable de l'architecture des revêtements.

- **Effet de la température de surface sur la présence de phases nitrurées au sein des dépôts**

La Figure IV. 47 et la Figure IV. 48 présentent les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les dépôts élaborés avec et sans refroidissement de substrat, avec une injection secondaire d'azote à 2 L.min<sup>-1</sup> et 5 L.min<sup>-1</sup>, respectivement.

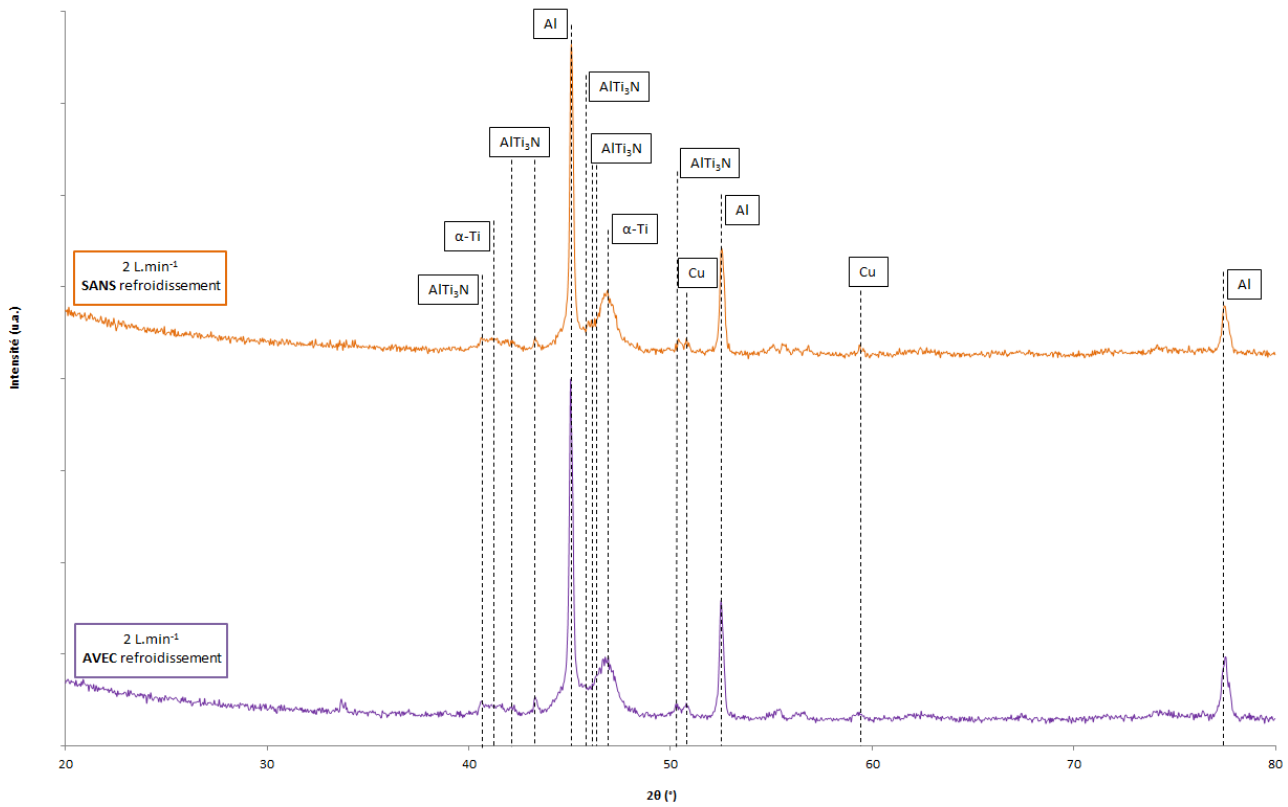


Figure IV. 47 : Diffractogrammes obtenus sur les dépôts TiAl-TiAlN élaborés sur substrats refroidis et non refroidis, avec injection secondaire d'azote à 2 L.min<sup>-1</sup>

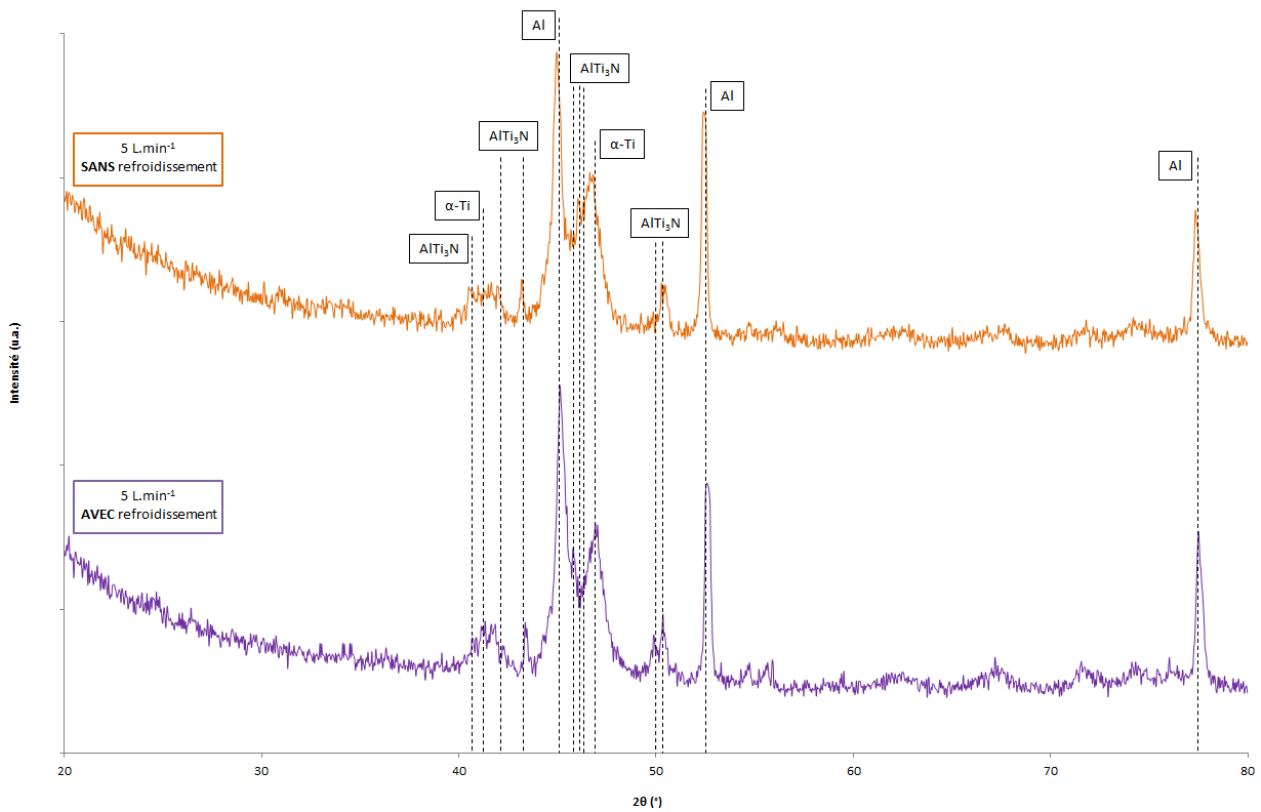


Figure IV. 48 : Diffractogrammes obtenus sur les dépôts TiAl-TiAlN élaborés sur substrats refroidis et non refroidis, avec injection secondaire d'azote à 5 L.min<sup>-1</sup>

Dans le cas d'un débit d'azote à 2 L.min<sup>-1</sup>, aucun changement de la composition de phases cristallines n'est mis en évidence par analyse DRX. Le composé AlTi<sub>3</sub>N est la seule phase nitrurée présente dans les dépôts et les phases métalliques Al et α-Ti sont toujours présentes.

Ces mêmes remarques peuvent être à nouveau faites pour la condition à 5 L.min<sup>-1</sup> d'azote injecté par anneau.

- **Effet du débit d'azote sur la nitruration d'Al et Ti**

Un comparatif des diffractogrammes obtenus sur les dépôts élaborés sur substrats non refroidis, avec injection d'azote à 2 L.min<sup>-1</sup> (Figure IV. 47) et 5 L.min<sup>-1</sup> (Figure IV. 48) peut également être établi.

L'augmentation du flux d'azote en surface de substrat ne semble pas favoriser la nitruration. La phase AlTi<sub>3</sub>N reste l'unique phase nitrurée au sein des revêtements. Une estimation de la teneur en AlTi<sub>3</sub>N reste très délicate du fait du chevauchement des pics des différentes phases. Et, comme observé précédemment dans le cas des dépôts TiAl-TiAlN élaborés sans injection secondaire d'azote la présence des phases métalliques d'aluminium et de titane prouvent que la nitruration n'est pas complète.

### *III 3 c. Estimation de la dureté des dépôts TiAl-TiAlN par nano indentation*

Seul le dépôt TiAl-TiAlN projeté sur substrat non refroidi, avec injection d'azote secondaire à 2 L.min<sup>-1</sup> (condition 2) a été testé par nano indentation. La dureté moyenne obtenue sur la série de 60 mesures est (4,30 ± 1,48) GPa, soit (439 ± 151) HV. La dureté moyenne obtenue sur les dépôts métalliques de titane-aluminium élaborés par VLPPS est environ 160 HV (cf. chapitre III).

Une augmentation significative de la dureté est observée avec l'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène primaire combiné à l'injection secondaire d'azote par anneau. Cependant, le fort écart-type calculé prouve l'hétérogénéité de la microstructure de ces dépôts engendrés par des mécanismes de nitruration de Ti et Al partiels.

L'analyse de Weibull présentée en Figure IV. 49 montre que trois phases impactent la valeur moyenne. Les modules de Weibull permettent de discriminer les trois phases potentiellement assimilables aux deux phases métalliques (deux premières régressions correspondent aux valeurs de dureté les plus faibles) et à la phase nitrurée (régression linéaire orange).

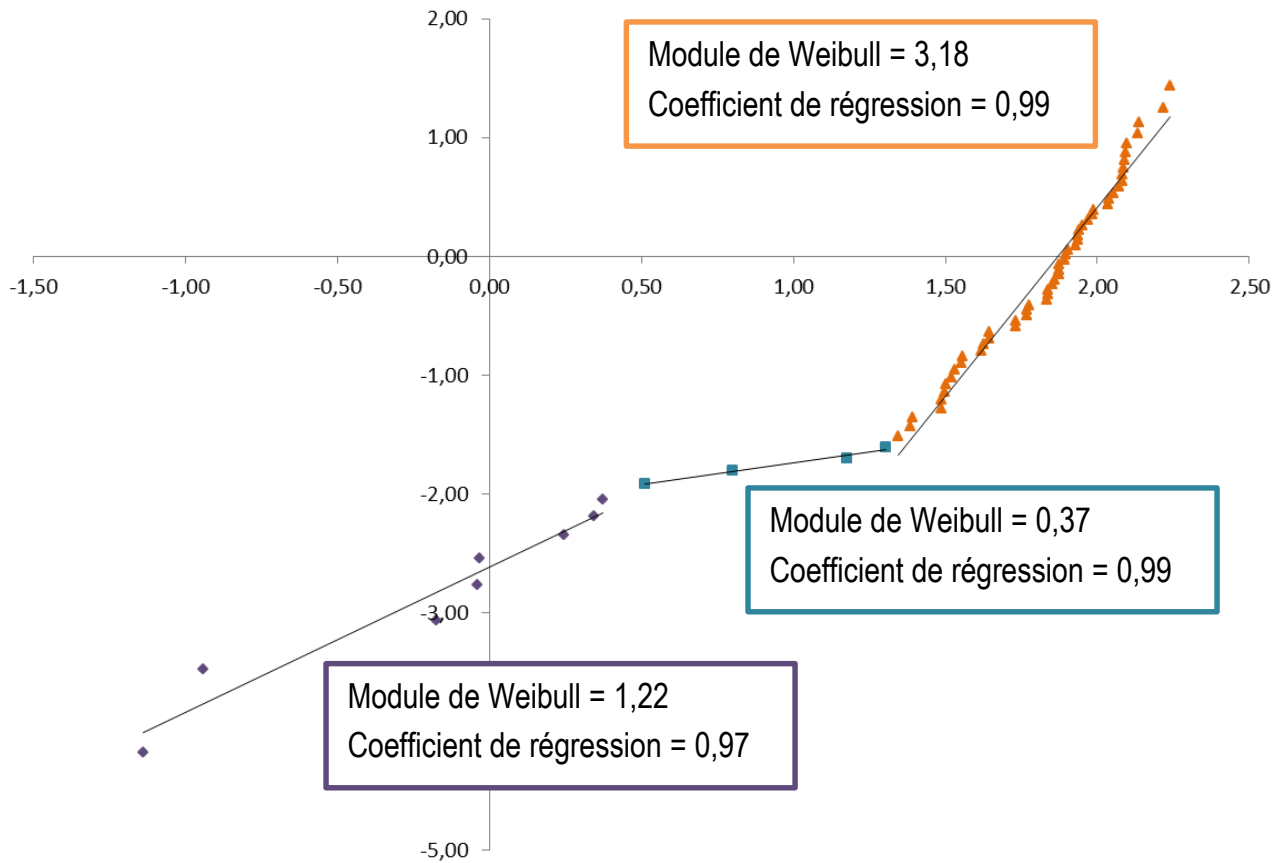


Figure IV. 49 : Analyse de Weibull réalisée sur la série de mesure de dureté du dépôt TiAl-TiAlN projeté sur substrat refroidi avec injection d'azote à 2 L.min<sup>-1</sup>

### III 3 d. Conclusion sur l'élaboration des dépôts composites nitrurés TiAl-TiAlN

Les dépôts TiAl-TiAlN ont été élaborés par VLPPS suivant deux configurations. Dans un premier temps, l'azote a été utilisé comme gaz primaire plasmagène. Les effets de l'enthalpie massique du jet plasma et de la température de surface de substrat ont été successivement étudiés permettant de faire état que :

- Quelles que soient les conditions de projection, les dépôts présentent des microstructures relativement poreuses. Des vapeurs métalliques et des lamelles sont observées au sein des revêtements. Le mode mixte de construction est à retenir.
- L'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène primaire entraîne l'amorce des mécanismes de nitruration de Ti et Al. Les analyses DRX montrent la formation de la phase AlTi<sub>3</sub>N. Cependant, les phases métalliques α-Ti et Al restant présentes, indiquent que la nitruration est incomplète.
- L'absence de refroidissement du substrat provoque une importante diffusion du cuivre au sein du revêtement, confirmée par les analyses EDS et SDL. Dans ce cas encore, la nitruration est désavantagée.

De nouveaux revêtements ont été projeté avec un plasma haute enthalpie ( $36,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ) et riche en azote pour lequel l'injection secondaire d'azote le long du flux plasma a été associée. Par cette configuration, l'intérêt de l'utilisation d'une injection secondaire est recherché. Deux températures de substrat ont été choisies,  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ainsi que deux débits d'azote,  $2 \text{ L.min}^{-1}$  et  $5 \text{ L.min}^{-1}$ . L'injection secondaire a été fixée à 8 mm de la surface à revêtir. Les constats suivants ont été établis :

- Les dépôts sont homogènes et peu poreux. L'augmentation de la température n'engendre pas de modification notable de l'architecture des revêtements.
- Quelles que soient la température de surface et le débit d'azote injecté,  $\text{AlTi}_3\text{N}$  est la seule phase nitrurée dans les dépôts tandis que les phases  $\alpha\text{-Ti}$  et Al sont toujours présents.

Les mesures de dureté réalisées sur le dépôt TiAl-TiAlN élaboré sur substrat non refroidi avec injection secondaire d'azote à  $2 \text{ L.min}^{-1}$  mettent en évidence une augmentation significative de la valeur moyenne à  $(439 \pm 151) \text{ HV}$  par rapport aux dépôts métalliques Ti-Al pour lesquels la dureté moyenne est environ 160 HV, dénotant la présence de la phase nitrurée dans le dépôt. En revanche, le fort écart-type calculé sur la série de 60 mesures et la dureté théorique de TiAlN ( $4000 \text{ HV}$  [(13)]) indique que la nitruration de Ti et Al n'est que partielle. Les mécanismes chimiques réactionnels sont par conséquent encore incomplets.

## Conclusion

Des mesures ont été réalisées par spectroscopie à émission optique sur une injection secondaire d'azote dans le jet plasma afin de déterminer le(s) mécanismes réactionnel(s) existant entre le jet plasma et le précurseur gazeux. 4 paramètres ont été étudiés :

- La composition chimique du plasma : comparaison entre le plasma Ar et Ar-H<sub>2</sub>.
- La pression d'enceinte : comparaison entre une pression de 150 Pa (correspondant à la pression d'élaboration des dépôts) et une pression de 300 Pa.
- La distance torche/injection secondaire : comparaison entre 200 mm (correspondant à la zone chaude du flux plasma) et 500 mm.
- Le débit d'azote injecté via l'injection secondaire : comparaison entre 0,5 L.min<sup>-1</sup> et 2,0 L.min<sup>-1</sup>.

N<sub>2</sub> et les espèces chimiques issues des réactions plasma/azote, N<sub>2</sub><sup>+</sup> et N\*, sont observées en amont de l'injection secondaire d'azote, dans la zone chaude du jet plasma. Deux explications peuvent être avancées. La première repose sur les phénomènes de convection mis en évidence par Guittienne et al. [(4)] permettant aux espèces chimiques de se trouver vers la sortie de torche. La seconde explication se base sur le fait que l'azote et ses produits sont préférentiellement détectés dans les zones chaudes pour lesquelles les ions Ar II métastables sont en présence. La température des électrons étant considérée comme très faible, entre 0,3 et 0,7 eV [(5,6)], le mécanisme réactionnel donnant lieu à la formation des espèces N<sub>2</sub><sup>\*</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> et N est dû à l'échange de charges avec les ions Ar II.

L'estimation des températures de rotation de N<sub>2</sub> d'après le second système positif (375,54 nm et 380,49 nm) donne des résultats supérieurs à 2000 K dans la zone de mesure, à 20 cm de la sortie de buse, confirmant ainsi l'hypothèse des échanges de charges comme mécanisme réactionnel.

Des dépôts composites nitrurés Al-AlN, Ti-TiN et TiAl-TiAlN ont été élaborés par projection plasma sous très basse pression, sur des substrats de cuivre. Différentes configurations d'injection de l'azote ont été envisagées, à savoir :

- Injection en sortie de torche comme gaz porteur de la poudre,
- Injection en vis-à-vis de l'injection de poudre,
- Injection en tant que gaz plasmagène,
- Injection via une arrivée secondaire par disposition d'un anneau sur le flux plasma.



Dans le cas de l'aluminium, l'injection de l'azote, quelle qu'en soit la configuration d'expérience ne permet pas l'obtention de la phase stable AlN- $\alpha$ . D'après les analyses DRX réalisées sur les dépôts, il semblerait que la phase métastable AlN- $\beta$  soit formée. Les angles de diffraction de ce composé étant relativement proches de ceux de la phase métallique Al, sa formation reste difficile à affirmer. L'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène conduit à la formation de dépôts de microstructures différentes selon l'enthalpie massique du jet plasma choisie. Pour une enthalpie de 31,4 MJ.kg<sup>-1</sup>, le dépôt élaboré sur substrat refroidi (130 °C) est relativement dense. Sa microstructure est basée sur un mode mixte de construction à partir d'un empilement de lamelles et condensation de vapeurs. A plus forte enthalpie (38,3 MJ.kg<sup>-1</sup>) et avec refroidissement de substrat, une microstructure type « chou-fleur » est obtenue avec présence de quelques particules fondues. Le mode de construction est alors basé en majorité sur la condensation de vapeurs d'aluminium. Pour cette même enthalpie et absence de refroidissement de substrat, une diffusion importante du cuivre utilisé comme substrat est observée au sein des dépôts. Les analyses DRX mettent en évidence la formation de composés intermétalliques AlCu<sub>3</sub> et Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>. Tandis que la dureté moyenne des dépôts d'aluminium élaborés dans le chapitre III est de (115 ± 5) HVN<sub>25g.f.</sub>, celle des dépôts Al-AlN élaborés avec plasma azoté sans injection secondaire d'azote est d'environ (340 ± 164) HV et avec plasma azoté et injection secondaire, (351 ± 167) HV. Une amélioration est notée mais les fortes valeurs des écarts-type indiquent que les mécanismes de nitruration sont incomplets.

Les dépôts composites Ti-TiN sont construits à partir d'un mode mixte aussi, empilement de lamelles fondues et condensation de vapeurs. Des mesures par OES ont montré la présence d'espèces excitées et ionisées de titane et d'azote à l'origine des mécanismes de nitruration. A haute enthalpie de jet plasma (38,1 MJ.kg<sup>-1</sup>) et température de surface de substrat élevée (600 °C), la formation de phases nitrurées du type TiN<sub>0,3</sub>, TiN et Ti<sub>2</sub>N est mise en évidence par analyses DRX. Les teneurs en azote au sein des revêtements varient de 5 à 18%at. lorsque le débit d'azote plasmagène passe de 20 L.min<sup>-1</sup> à 30 L.min<sup>-1</sup>. La mise en place de l'injection secondaire permet un enrichissement en azote de la surface de dépôt de 50%at. à 65%at. En l'absence de refroidissement de substrat, les profils d'azote obtenus par SDL indiquent que les phénomènes de diffusion de N sur l'épaisseur des dépôts sont renforcés. Une augmentation significative de la dureté des dépôts est aussi observée par nano indentation. En comparaison aux dépôts métalliques de titane dont la dureté moyenne est de 220 HVN<sub>25g.f.</sub>, les revêtements Ti-TiN élaborés présentent une dureté maximum de (1209 ± 262) HV et (1453 ± 286) HV, sans et avec injection secondaire d'azote, respectivement. Encore une fois, les fortes valeurs des écarts-type sur les valeurs de dureté et la présence des phases métalliques dans les dépôts informent de l'hétérogénéité des mécanismes de nitruration.

Finalement, les dépôts TiAl-TiAlN font état des mêmes remarques. Les analyses DRX mettent en évidence la présence d'une phase nitrurée du type AlTi<sub>3</sub>N ainsi que la présence des éléments  $\alpha$ -Ti et Al. Une légère augmentation de la dureté est observée entre les dépôts métalliques Ti-Al (160 HVN<sub>25g.f.</sub>) et ceux

élaborés dans un environnement enrichi à azote,  $(340,6 \pm 164)$  HV et  $(351 \pm 167)$  HV, sans et avec injection secondaire, respectivement.



## Références bibliographiques

1. Dorier J-L, Guittienne P, Hollenstein C, Gindrat M, Refke A. Mechanisms of films and coatings formation from gaseous and liquid precursors with low pressure plasma spray equipment. *Surf Coat Technol.* mai 2009;203(15):2125-2130.
2. NIST: Atomic Spectra Database Lines Form [Internet]. Disponible sur: [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
3. Lofthus A, Krupenie PH. The Spectrum of Molecular Nitrogen.
4. Guittienne P, Grange D, Hollenstein C, Gindrat M. Plasma Jet-Substrate Interaction in Low Pressure Plasma Spray-CVD Processes. *J Therm Spray Technol.* mars 2012;21(2):202-210.
5. Beulens JJ, Gastineau C, Guerrassimov N, Koulidiati J, Schram DC. Atomic and molecular emission spectroscopy on an expanding argon/methane plasma. *Plasma Chem Plasma Process.* 1994;14(1):15-42.
6. Gindrat M, Dorier JL, Hollenstein C, Refke A, Barbezat G. Characterization of supersonic low pressure plasma jets with electrostatic probes. *Plasma Sources Sci Technol.* 2004;13(3):484.
7. Fauchais P. Plasmas thermiques: aspects fondamentaux. *Tech Ing Génie Électr.* 2005;3(D2810).
8. Caron S, Gitzhofer F, Dhers J, Goubot N. Titanium Nitride Synthesis using Induction Plasma Technology. *Plasma Chem.* 2001;
9. Borgioli F, Galvanetto E, Galliano FP, Bacci T. Sliding wear resistance of reactive plasma sprayed Ti-TiN coatings. *Wear.* avr 2006;260(7-8):832-837.
10. Tahara H, Ando Y. Study of titanium nitride deposition by supersonic plasma spraying. *Vacuum.* sept 2008;83(1):98-101.
11. Bacci T, Bertamini L, Ferrari F, Galliano FP, Galvanetto E. Reactive plasma spraying of titanium in nitrogen containing plasma gas. *Mater Sci Eng A.* 2000;283(1):189-95.
12. Pierson HO. Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications. New Jersey, USA: Noyes Publications; 1996.
13. Santana AE, Karimi A, Derflinger VH, Schütze A. Relating hardness-curve shapes with deformation mechanisms in TiAlN thin films enduring indentation. *Mater Sci Eng A.* oct 2005;406(1-2):11-18.



# Conclusions et perspectives

Au cours de cette étude, des dépôts métalliques d'aluminium, titane et titane-aluminium et des dépôts composites nitrurés Al-AlN, Ti-TiN et TiAl-TiAlN ont été élaborés par projection plasma sous très basse pression (VLPPS). Ces derniers ont été réalisés via la réactivité chimique des particules de titane et/ou d'aluminium avec l'environnement de projection enrichi en azote. La démarche suivie a été la suivante :

- Modélisation de flux plasma : estimation des propriétés thermodynamiques et étude de la structure des jets plasma.
- Etude par spectrométrie à émission optique des mécanismes réactionnels plasma/précurseur solide (poudre métallique) : mise en évidence d'une potentielle vaporisation des particules de poudre et présence d'espèces chimiques nitrurantes.
- Elaboration de dépôts d'aluminium, de titane et de titane-aluminium par VLPPS.
- Etude par spectrométrie à émission optique des mécanismes réactionnels plasma/précurseur gazeux (azote) : localisation des produits de réaction entre le plasma et l'azote.
- Elaboration de dépôts composites nitrurés de types Al-AlN, Ti-TiN et TiAl-TiAlN par VLPPS.
- Caractérisation des dépôts par observations MEB-FEG, DRX, SDL et mesures de dureté Vickers par microdureté Vickers et nano indentation.

D'après les modélisations des jets de plasma Ar et Ar-H<sub>2</sub>, il a été vu que les flux sont hautement affectés par les conditions de pression réduite. De manière générale, les jets présentent une structure hétérogène, succession de zones de compression et d'expansion typique des jets hypersoniques. La composition chimique du plasma peut engendrer des modifications des propriétés thermodynamiques. Par exemple, l'apport d'hydrogène permet une augmentation considérable de la conductivité thermique du flux, raison pour laquelle ce gaz est employé en projection plasma.

La spectrométrie à émission optique a été employée pour mettre en évidence la présence de potentielles vapeurs métalliques au sein des jets plasma. Des espèces excitées et ionisées d'aluminium et de titane ont été observées dans les plasmas Ar-H<sub>2</sub>. Les observations MEB-FEG à fort grandissement des revêtements métalliques Al, Ti et Ti-Al, révèlent la présence de ces vapeurs métalliques.

Dans le cas des dépôts Al élaborés sur substrats refroidis (130 °C), des microstructures très denses ont été mises en évidence. Il a été montré que l'utilisation d'une poudre de granulométrie fine, 7-23 µm, est recommandée afin de favoriser la vaporisation des particules, réduire la présence des infondues et densifier

les revêtements. Les taux de porosité estimés par stéréologie sont alors inférieurs à 2% et la dureté moyenne des dépôts, mesurée par microdureté Vickers, est évaluée à  $(115 \pm 4)$  HVN<sub>25g.f.</sub>, la dureté théorique de l'aluminium étant de 110 HV.

Les dépôts Ti présentent, quant à eux, des architectures plus poreuses (< 10%) mais restent néanmoins homogènes. Comme pour l'aluminium, la distribution granulométrique des particules de poudre recommandée est assez fine, 7-25  $\mu\text{m}$ . L'observation de particules sphériques au sein des revêtements atteste cependant, d'une fusion incomplète de certaines particules. Les revêtements Ti élaborés sur substrats refroidis à une distance de sortie de torche de 900 mm présentent une dureté moyenne de  $(220 \pm 10)$  HVN<sub>25g.f.</sub>, tandis que la dureté moyenne du titane de grade 1 est de 160 HV.

Les revêtements TiAl ont été développés suivant plusieurs rapports Al/Ti. Les dépôts obtenus sont très denses (porosité < 2%) et épais (jusqu'à 300  $\mu\text{m}$ ). La microstructure est très homogène, quelles que soient les conditions de projection. Pour les mélanges Al-Ti dans lesquels le titane est majoritaire, des particules sphériques de poudre sont observées et les analyses DRX soulignent la formation d'un composé intermétallique de type AlTi<sub>3</sub>. L'augmentation du taux de titane dans le mélange de poudre Al-Ti semble favoriser la dureté des revêtements comprise entre  $(122 \pm 6)$  HVN<sub>25g.f.</sub> et  $(190 \pm 6)$  HVN<sub>25g.f.</sub>, pour des taux de titane allant de 25%at. à 66%at., respectivement.

De ces observations peut être déduit un mode mixte de construction des revêtements, basé sur l'empilement de particules sous forme lamellaire et la condensation de vapeurs métalliques. Les analyses DRX réalisées sur ces trois types de revêtements ne mettent en évidence aucune phase oxyde. De manière générale, les dépôts Al et Ti présentent des duretés moyennes supérieures à la dureté théorique d'Al et Ti. Ces constats attestent de l'efficacité du procédé à élaborer des dépôts métalliques purs et mécaniquement résistants.

Suite à l'élaboration des dépôts métalliques, l'étude s'est portée sur le développement de revêtements composites nitrurés. Pour cela, l'effet de différents paramètres ont été étudiés : la localisation de l'injection de l'azote, l'enthalpie du jet plasma, la température de surface de substrat la mise en place d'une injection secondaire d'azote proche de la surface à revêtir.

Pour commencer, l'azote a été injecté en sortie de torche, comme gaz porteur de la poudre d'aluminium et en vis-à-vis de l'injection de la poudre. Les caractérisations des dépôts ont montré que l'injection d'azote en sortie de torche peut avoir un effet néfaste sur l'architecture des revêtements. Il semblerait, d'après les analyses DRX, que la phase métastable AlN- $\beta$  soit formée dans ces conditions. En revanche, aucun pic de diffraction caractéristique de la phase stable AlN- $\alpha$  n'est observé.

L'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène permet un enrichissement de l'environnement de projection en espèces nitrurantes, comme l'ont montré les mesures OES. Les dépôts Al-AlN, Ti-TiN élaborés

avec des mélanges plasmagène azotés révèlent la présence de phases nitrurées du type AlN- $\beta$ , TiN<sub>0,3</sub>, TiN et Ti<sub>2</sub>N, indiquant une amorce des mécanismes de nitruration des particules de poudre. Des tests par nanoindentation ont souligné une augmentation de la dureté des revêtements, attestant d'un renforcement des revêtements par la présence des phases nitrurées. Concernant Al-AlN, une dureté moyenne de dépôt de (341  $\pm$  164) HV a été mesurée, tandis que celle des dépôts Ti-TiN est estimée à (1003  $\pm$  312) HV. Malgré ces augmentations significatives de dureté, les fortes valeurs d'écart-type calculées ainsi que la présence des phases métalliques Al et  $\alpha$ -Ti traduisent une nitruration partielle des particules et une efficacité limitée des mécanismes réactionnels. Les revêtements TiAl-TiAlN font état des mêmes constats. L'unique phase nitrurée est AlTi<sub>3</sub>N et la présence des phases métalliques au sein des dépôts est toujours marquée.

De manière globale, il a été montré dans ce travail que l'absence totale de refroidissement des substrats (T°surf = 800 °C, fonction de l'enthalpie plasma), porte à une importante interdiffusion de Cu, Al et Ti. Un refroidissement drastique du substrat peut être considéré comme néfaste pour les mécanismes de nitruration. 600 °C se voit donc être une température de surface intéressante pour limiter la diffusion de Cu et amorcer les mécanismes de nitruration de surface. Pour encore renforcer ces derniers, une injection secondaire d'azote par anneau, en surface de substrat, a été combinée au plasma azoté.

Les caractérisations des dépôts ont montré que la présence de l'injection secondaire à 8 mm de la surface à revêtir, renforce les mécanismes de nitruration. Les phases nitrurées restent les mêmes que celles présentes sans injection annulaire, malgré une augmentation des concentrations atomiques d'azote dans les dépôts de quelques %at. à environ 50%at. La dureté moyenne des dépôts TiAl-TiAlN élaborés avec cette configuration a été estimée à (439  $\pm$  151) HV, celle de Ti-TiN à (1180  $\pm$  300) HV et celle de Al-AlN à (352  $\pm$  158) HV. Malgré une évolution positive des valeurs moyennes de dureté des revêtements, les écarts-type et la présence de phases et composé métalliques indiquent que les mécanismes de nitrurations restent incomplets, même s'ils semblent partiellement renforcés.

De ces résultats se dégagent plusieurs perspectives de travail :

- **Augmentation du taux de nitrures dans les dépôts**

Le taux de nitrures dans les revêtements peut être schématisé par cette équation :

$$\%Ti_xN_y = \frac{\%N}{Ti}$$

avec %N, la teneur en espèces nitrurantes présentes de l'environnement de projection pouvant être apportées par l'azote plasmagène et par l'injection secondaire et Ti, la quantité de titane à nitrurer.



Deux voies peuvent être explorées pour augmenter le taux de nitrures dans les dépôts, l'augmentation de la concentration en espèces nitrurantes et/ou la diminution de la quantité de titane à nitrurer. Les expériences menées durant l'étude ont mis en évidence une fragilisation des dépôts Ti-TiN pour de forts débits d'azote plasmagène, indiquant la présence de contraintes internes dans les revêtements. La seconde voie est donc à privilégier, en diminuant la quantité de titane déposée par passe pour favoriser les phénomènes de diffusion de l'azote sur l'épaisseur des dépôts, en cours de projection.

De plus, l'aluminium apparaît comme étant moins réactif vis-à-vis des espèces nitrurantes. Dans les cas des dépôts Al-AlN et TiAl-TiAlN, il serait envisageable d'associer deux torches de projection pour un apport en espèces nitrurantes plus conséquentes. Une réduction de la quantité de matière à nitrurer peut également être considérée.

L'ammoniac peut également être envisagé comme gaz réactif injecté via l'injection secondaire à la surface du substrat. La dissociation de la molécule  $\text{NH}_3$  conduisant à la création des espèces nitrurantes N, NH,  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_3$  nécessite une énergie beaucoup plus faible que la dissociation de la liaison triple de la molécule  $\text{N}_2$ .

- **Caractérisation fonctionnelle des revêtements**

Dans cette étude, les dépôts composites nitrurés élaborés par VLPPS n'ont été caractérisés que par observations MEB-FEG, analyses DRX et SDL et nanoindentation. Afin de concrétiser les fonctionnalités des revêtements, des caractérisations de leur tenue en corrosion ainsi que de leurs propriétés optiques peuvent être envisagées.

Comme vu dans le manuscrit, des contraintes internes sont observées pour certaines conditions de projection mettant en jeu de forts débits d'azote plasmagène. Une quantification de ces contraintes peut donc être envisagée.

- **Elaboration de dépôts type oxydes et carbures**

Le procédé VLPPS montre un intérêt considérable dans l'élaboration des dépôts métalliques purs. Un travail d'approfondissement peut être réalisé sur les dépôts composites nitrurés. Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude présente l'avantage de pouvoir être adapté à diverses natures de matériaux. La nitruration peut également être étendue au silicium pour former les composés  $\text{Si}_x\text{N}_y$  (*i.e.*,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), par exemple.

De plus, l'élaboration de dépôts céramiques tels que les oxydes et les carbures peut être envisagée via la réactivité chimique en cours de projection. Pour cela, des précurseurs gazeux tels que l'oxygène et le méthane peuvent être employés pour enrichir l'environnement de projection en espèces réactives oxydantes ou carburantes. Ainsi, des couches de type  $\text{SiO}_x$  ou SiC pourraient être développées par VLPPS.





# Résumé

La projection plasma sous très basse pression (communément désignée par son acronyme anglais VLPPS : « Very Low Pressure Plasma Spraying ») est un procédé émergent de traitement de surface par voie sèche permettant l'élaboration de dépôts métalliques et céramiques (type oxydes), sous des conditions de pression réduite, de l'ordre d'une centaine de Pascals, au moyen d'un jet de plasma thermique. Un tel niveau de pression permet principalement la formation de dépôts par condensation de vapeurs résultant de la vaporisation, partielle ou totale, des précurseurs habituellement sous forme solide. C'est principalement en cela que ce procédé diffère des procédés plus conventionnels de projection thermique, conduisant à la formation de dépôts par l'écrasement, la solidification et l'empilement de particules liquides fondues dans un jet de forte énergie. En fonction des conditions de projection employées, les revêtements élaborés par VLPPS peuvent présenter différents types de microstructure, de colonnaires à lamellaires, de très denses à poreuses. Le mode mixte de construction, caractérisé par la présence de vapeurs condensées et particules fondues resolidifiées peut également être rencontré.

L'objectif global de ce travail est d'explorer le potentiel du procédé VLPPS en mode réactif en vue de former des dépôts de matériaux présentant une fusion non congruente. Pour ce faire, l'aluminium et le titane ont été considérés comme matériaux métalliques précurseurs et l'azote comme élément réactif. Les matériaux qui pourraient résulter seraient alors des nitrures d'aluminium et de titane. Ces matériaux ont été sélectionnés avant tout comme matériaux démonstrateurs. Des applications potentielles pourraient cependant rapidement déboucher en cas de performances satisfaisantes : l'élaboration, sur de grandes surfaces, de couches de nitrures de titane et d'aluminium, présentant de bonnes résistances à l'oxydation ainsi que de bonnes propriétés tribologiques, notamment une résistance élevée à l'usure.

Au cours de cette étude, des dépôts métalliques d'aluminium, titane et titane-aluminium et des dépôts composites nitrurés Al-AlN, Ti-TiN et TiAl-TiAlN ont été élaborés par projection VLPPS en mode réactif. Les dépôts composites nitrurés présentent par exemple des duretés moyennes plus importantes que celles des dépôts métalliques. Ces dépôts renferment jusqu'à 30%at. d'azote et les composés  $Ti_xN$ , AlN et  $Ti_xAlN$  ont été clairement identifiés.

Mots clés : VLPPS, revêtement, titane, aluminium, nitruration, propriétés des dépôts

# ***Abstract***

The Very Low Pressure Plasma Spraying (VLPPS) is an emerging deposition process to manufacture metallic and ceramic coatings, under a very low surrounding pressure, typically about one hundred Pascals, thanks to a thermal plasma jet. Such a pressure range allows principally manufacturing coatings by condensation of vapors resulting from the vaporization, partial or total, of solid precursors, in most of the cases. This is the main difference of this process compared to more conventional thermal spray processes, which form coatings by spreading, solidification and stacking of particles melted in a high energy jet. Depending upon the spray operating conditions, coatings manufactured by VLPPS exhibit different types of microstructures, from columnar to lamellar, from dense to porous. The coating building dual mode, made of condensed vapors and molten particles is also possible.

The aim of this work is to explore in a reactive mode the VLPPS potential to manufacture coatings made of materials exhibiting a non-congruent melting behavior. Here, for a demonstration purpose, Aluminum and Titanium were considered as the metallic precursors and Nitrogen as the reactive element. Therefore, materials which could result would be Aluminum and Titanium nitrides. Some possible applications could result directly from this study: the manufacturing on large surfaces of Aluminum and Titanium nitride layers, exhibiting good oxidation resistance and tribological properties, especially a high wear resistance.

In this study, metallic coatings of Aluminum, Titanium and Aluminum-Titanium and Al-AlN, Ti-TiN and TiAl-TiAlN coatings were manufactured by reactive VLPPS. Nitrided composite coatings exhibit, for example, higher average hardness than metallic coatings, Those coatings embed up to 30 at.% of Nitrogen and  $Ti_xN$ , AlN and  $Ti_xAlN$  compounds were clearly identified.

Key words: VLPPS, coating, Titanium, Aluminum, nitriding, coating properties