



HAL
open science

Etude de la microstructure et des performances des revêtements céramiques YSZ finement structurés obtenus par projection plasma de suspension

Yongli Zhao

► **To cite this version:**

Yongli Zhao. Etude de la microstructure et des performances des revêtements céramiques YSZ finement structurés obtenus par projection plasma de suspension. Génie des procédés. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. Français. NNT : 2018UBFCA022 . tel-02077670

HAL Id: tel-02077670

<https://theses.hal.science/tel-02077670>

Submitted on 23 Mar 2019

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

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

SPIM

Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

**Etude de la microstructure et des performances des
revêtements céramiques YSZ finement structurés obtenus
par projection plasma de suspension**

Yongli ZHAO

Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Ecole doctorale Sciences Pour l'Ingénieur et

Microtechniques

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

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

**Etude de la microstructure et des performances des
revêtements céramiques YSZ finement structurés obtenus
par projection plasma de suspension**

Soutenue le 25 septembre 2018

Par

Yongli ZHAO

Monsieur Bertrand LENOIR, Professeur des Universités, Institut Jean Lamour	Président
Monsieur Hervé PELLETIER, Professeur des Universités, INSA Strasbourg	Rapporteur
Monsieur Vincent RAT, Directeur de Recherche, Université de LIMOGES	Rapporteur
Madame Marie-Pierre PLANCHE, MCF, UTBM	Directeur de thèse
Monsieur François PEYRAUT, Professeur des Universités, UTBM	Directeur de thèse
Monsieur Ghislain MONTAVON, Professeur des Universités, UTBM	Directeur de thèse
Monsieur Alain ALLIMANT, Ingénieur de Recherche, Saint Gobain C.R.E.E	Examineur
Madame Audrey Lasalle, Ingénieur de Recherche, Saint Gobain C.R.E.E	Invité

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB-LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) sous la direction de Madame Marie-Pierre PLANCHE, Monsieur le Professeur François PEYRAUT et Monsieur le Professeur Ghislain MONTAVON.

Je tiens à remercier mes encadrants de thèse Madame Marie-Pierre PLANCHE, Monsieur Ghislain MONTAVON et Monsieur François PEYRAUT pour leurs accueils et leurs soutiens tout au long de ces trois ans. En travaillant avec eux, j'ai appris beaucoup aussi bien sur le plan des connaissances scientifiques que sur le plan plus comportemental. Je leur suis extrêmement reconnaissant de l'aide qu'ils m'ont apportée technique et toujours empreinte de gentillesse quotidienne. Je souhaite aussi fortement remercier Monsieur le Professeur Hanlin LIAO qui m'a soutenu et encouragé tout au long de ces trois ans de ma thèse.

Je souhaite remercier Monsieur le Professeur Bertrand LENOIR d'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Mes plus sincères remerciements aux rapporteurs, Monsieur le Professeur Hervé PELLETIER et Monsieur le Directeur de recherche Vincent RAT, qui ont accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Je souhaite remercier Madame Audrey Lasalle et Monsieur Alain ALLIMANT pour leur collaboration dans tout mon projet de doctorat. Je voudrais également remercier Monsieur Jan ILAVSKY et Monsieur Bertrand LENOIR pour leur aide sur les caractérisations de nos échantillons.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent aussi à l'ensemble du personnel du laboratoire, plus précisément à Monsieur Joël Chauvelot et Monsieur Christian Adam pour leurs présences à tout moment. Je remercie également mes collègues qui m'ont aidé pendant toutes ces années de thèse : Emilie, Yan, Zexin, Xiujuan et tous les autres qui ont travaillé avec moi.

Enfin je voudrais terminer ces remerciements par une attention spéciale à ma femme pour son amour, son soutien et sa compréhension.

Abstract

Thanks to the using of liquid carrier, suspension plasma spray (SPS) enables the manufacture of finely structured coatings. As for conventional plasma spraying (APS), the microstructures of SPS coatings can be tailored by controlling the spray conditions. However, SPS is more complicated than APS due to its number of modifiable parameters.

This thesis aims to provide a more fundamental understanding of the relationship between SPS process parameters and the properties of YSZ coatings by identifying generic models based on the use of mathematical statistical methods for the study of influence and sensitivity of the individual parameters.

Systematic experiments were carried out to study the influence of six parameters (plasma power, suspension mass load, powder size, projection distance, projection step and substrate roughness) on the microstructure of coatings which were also analyzed in terms of the properties (mechanical, thermal, tribological, etc.). The porosity of the coatings was studied in detail and the measurements were carried out using three different techniques: the image analysis method, the X-ray transmission and the USAXS (Ultra-Small Angle X-ray Scattering) method. Multivariate analyzes of the collected experimental data were performed and several mathematical models were proposed to predict the properties of the coatings and then guide towards an optimization of the microstructure of the coating for specific applications.

In this context of optimizing the mechanical and tribological performance of ceramic coatings, different amounts and sizes of h-BN powder have been added in the YSZ suspension. The YSZ/h-BN composite coatings were manufactured by SPS process and their analysis showed a clear reduction in the coefficient of friction and the wear rate when the size and the amount of addition powder are optimized together. Three wear mechanisms have finally been identified and been discussed.

Keywords: suspension plasma spray, process parameter, multivariate statistics analysis, porosity, predictive model, thermal performance, tribological performance, YSZ/h-BN composite coating



Résumé

Grâce à l'utilisation d'un porteur liquide, la projection plasma de suspension (SPS) permet la fabrication de revêtements finement structurés. Comme pour la projection plasma conventionnelle (APS), les microstructures des revêtements SPS peuvent être adaptées en contrôlant les conditions de projection. Cependant, le procédé SPS est plus compliqué que le procédé APS par son nombre de paramètres modifiables.

Cette thèse vise à apporter une compréhension plus fondamentale de la relation entre les paramètres du procédé SPS et les propriétés des revêtements YSZ en identifiant des modèles génériques basés sur l'utilisation de méthodes statistiques mathématiques pour l'étude de l'influence et de la sensibilité de paramètres individuels.

Des expériences systématiques ont été menées pour étudier l'influence de six paramètres (puissance du plasma, charge massique de suspension, taille de la poudre, distance de projection, pas de projection et rugosité du substrat) sur la microstructure des revêtements qui ont aussi été analysés en terme de propriétés d'usage (mécanique, thermique, tribologique, etc.). La porosité des revêtements a fait l'objet d'une étude approfondie et les mesures ont été réalisées par trois techniques différentes : la méthode par analyse d'images, la transmission RX et la méthode USAXS (Ultra-Small Angle X-ray Scattering). Des analyses multivariées sur les données expérimentales recueillies ont été effectuées et plusieurs modèles mathématiques ont été proposés afin de prédire les propriétés des revêtements et guider ensuite vers une optimisation de la microstructure du revêtement en vu d'applications spécifiques.

Dans ce contexte d'optimisation des performances mécaniques et tribologiques de ces revêtements céramiques, différentes quantités et tailles de poudre h-BN ont été ajoutés dans la suspension YSZ. Les revêtements composites YSZ/h-BN ont été fabriqués et leur analyse a montré une nette réduction du coefficient de frottement et du taux d'usure lorsque la taille et la quantité de poudre d'ajout sont optimisées l'une avec l'autre. Trois mécanismes d'usure ont finalement été identifiés et seront discutés.

Mots-clés: projection plasma de suspension, paramètre de procédé, analyse statistique multivariée, porosité, modèle prédictif, performance thermique, performance tribologique, revêtement composite YSZ/h-BN



Introduction générale

Les revêtements finement structurés ou nanostructurés possèdent de meilleures propriétés mécaniques, thermiques et chimiques par rapport aux revêtements microstructurés pour de nombreuses applications techniques et industrielles. Parmi les techniques de projection conduisant à l'obtention de revêtements nanostructurés, la projection plasma de suspension (SPS) a suscité un intérêt croissant dans le monde scientifique depuis quelques temps. Elle est actuellement considérée comme un procédé émergent techniquement compétitif comme en atteste le nombre important de publications chaque année sur le sujet. Différents efforts accompagnent son développement avec par exemple, la mise au point de nouvelles gammes de torches à plasma ou encore l'achat de suspensions prêtes à l'emploi.

La versatilité qu'offre ce procédé en termes de compositions ou de tailles de particules en suspensions autorise l'obtention une grande variété d'architectures et la réalisation des dépôts multifonctionnels. Les microstructures des revêtements présentent des morphologies variées (homogène, fissurée, colonnaire) et comportent des taux de porosité pouvant dépasser 20 à 30 %. Dans ce contexte, une porosité multi-échelles peut être obtenue avec des tailles de pores changeant de 4 ordres de grandeur (de 1 nm à 10 μm).

Cependant, le procédé SPS est assez complexe en raison i) du grand nombre de paramètres à ajuster pour obtenir une microstructure de revêtement souhaitable, ii) de la faible inertie des particules fines qui les rend très sensibles aux fluctuations des conditions de projection iii) des mécanismes pendant la phase de traitement au plasma des gouttelettes de suspension (fragmentation, évaporation, frittage, fusion). Par conséquent, il est difficile d'optimiser les paramètres du procédé sans passer par une analyse globale de leurs effets. C'est le premier objectif de ce travail de thèse.

Ce travail de cette thèse commence par une revue bibliographique sur le procédé de projection de suspension de manière à cibler les applications industrielles, les techniques de projection SPS, les types de dépôts et de matériaux et les performances mécanique, thermique, tribologique entre autres des revêtements nanostructurés. Les influences des paramètres opératoires sur la formation de revêtements SPS seront listées avec intérêt pour démontrer l'importance de l'architecture poreuse vis à vis de l'application visée. Les modèles mathématiques utilisés pour leur analyse complète termineront cette revue bibliographique.

Après une présentation des différents appareils et techniques expérimentales utilisées dans ce travail pour la fabrication des revêtements SPS et leur caractérisation, des revêtements YSZ avec différentes porosités seront fabriqués à partir de la variation de six paramètres. La puissance du plasma via la modification de l'intensité de courant, la charge massique de suspension, la taille initiale de la poudre, la distance de projection, le pas de projection et la rugosité du substrat constitueront les paramètres sélectionnés pour cette étude. Etant donné que les performances des revêtements dépendent fortement de la nature et de la quantité de porosité qu'ils contiennent, un résultat précis du taux de porosité sera évalué selon trois techniques de mesure: la méthode basée sur l'analyse d'images, la transmission RX et la méthode USAXS (Ultra-Small Angle X-ray Scattering).

Une analyse multivariée sera ensuite conduite par méthodes mathématiques statistiques appliquée aux données expérimentales pour permettre de hiérarchiser l'influence des paramètres variables sur la porosité du revêtement. Afin de guider la fabrication de revêtements destinés à des applications spécifiques (sous-entendu de satisfaire aux exigences d'une microstructure appropriée), des modèles prédictifs linéaires et quadratiques seront proposés pour estimer le taux de porosité au sein d'un revêtement qui pourra être prédit en fonction des paramètres d'entrée variables.

Le second objectif de ce travail concerne le développement de revêtement composite. En effet, il est prouvé que la fragilité d'un revêtement composé de matériaux céramiques est source d'inconvénients tout comme leur tenue au frottement et à l'usure relativement faibles dans des conditions de glissement à sec. Par conséquent, pour élargir le champ des possibles, des efforts considérables sont entrepris pour tenter d'améliorer les performances tribologiques de tels revêtements céramiques. L'une des approches consiste à affiner la structure de revêtement à l'échelle nanométrique et une autre approche consiste à utiliser des techniques de lubrification, telles que l'ajout de lubrifiant. Par conséquent, l'utilisation de la technique SPS pour incorporer une phase lubrifiante finement structurée dans la matrice céramique nous est apparue particulièrement intéressante à étudier. Différents contenus et tailles de particules h-BN nanométriques seront donc ajoutés dans la suspension YSZ. Les revêtements composites YSZ/h-BN seront fabriqués par la technique SPS et l'analyse de leur coefficient de frottement et du taux d'usure fera l'objet de cette étude. Les mécanismes d'usure devront être identifiés et discutés lorsque la taille et la quantité de poudre d'ajout seront modifiées l'une avec l'autre.

Sommaire

Abstract.....	I
Résumé.....	III
Introduction générale.....	V
Sommaire	i
Liste des Figures	vi
Liste des Tableaux	xiv

Chapitre 1 Introduction et revue de littérature sur le développement et les applications du procédé SPS 1

1.1 Introduction générale	2
1.1.1 Revêtements céramiques	4
1.1.2 Revêtements céramiques finement structurés	6
1.1.3 La zircone : choix réfléchi du matériau dans cette thèse	7
1.2 Techniques de préparation de revêtements finement structurés	10
1.2.1 Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)	11
1.2.2 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	12
1.2.3 L'électrodéposition	13
1.2.4 La projection thermique.....	14
1.2.4.1 Des revêtements conventionnels aux revêtements nanostructurés	17
1.2.4.2 La projection d'agglomérats micrométriques constitués de particules nanométriques.....	18
1.2.4.3 La projection plasma de solution de précurseurs (SPPS).....	19
1.2.4.4 La projection plasma de suspensions (SPS).....	19
1.2.5 Comparaison des techniques de dépôt nanostructuré.....	20
1.3 Détails de la projection plasma de suspension	21
1.3.1 Mise en forme des suspensions	22
1.3.1.1 Type de solvant: Eau ou Alcool.....	23
1.3.1.2 Dispersant dans la suspension.....	24
1.3.1.3 Caractéristiques de la suspension.....	25
1.3.2 Transport de la suspension jusqu'au plasma.....	26
1.3.2.1 Type de transferts.....	26
1.3.2.2 Type d'injection	27
1.3.2.3 Type de jet.....	28
1.3.3 Etapes de l'interaction de la suspension avec le plasma.....	29
1.3.3.1 Injection de la suspension dans le plasma	30
1.3.3.2 Fragmentation des gouttelettes en vol.....	30
1.3.3.3 Evaporation du solvant.....	31
1.3.3.4 Agglomération et frittage des nanoparticules	32
1.3.3.5 Fusion des particules solides.....	32
1.3.3.6 Impact des particules solides sur le substrat et formation du revêtement	

.....	33
1.4 Optimisation de la microstructure des revêtements SPS.....	36
1.4.1 Relation Microstructure-Propriétés d'usage du revêtement SPS	36
1.4.2 Paramètres du procédé qui influencent la microstructure du revêtement SPS.....	38
1.4.3 Méthodologie d'une l'analyse multivariée des paramètres du procédé	40
1.4.3.1 <i>Principe de la méthode</i>	40
1.4.3.2 <i>Méthode Taguchi</i>	42
1.5 Objectif de la thèse.....	43
Références du chapitre 1	44
Chapitre 2 Techniques expérimentales – analyse statistique et mathématique des résultats.....	55
2.1 La projection plasma de suspension au LERMPS.....	56
2.1.1 Torche plasma de projection: Torche ProPlasma de Saint-Gobain	56
2.1.2 Système de projection de la suspension	57
2.1.3 Atomiseur bi-liquide.....	59
2.1.4 Contrôle du débit de suspension	60
2.2 La fabrication de revêtements	62
2.2.1 Préparation du substrat	62
2.2.2 Préparation de la suspension	64
2.2.2.1 <i>Poudres initiales</i>	64
2.2.2.2 <i>Protocole de préparation de la suspension</i>	65
2.2.2.3 <i>Contrôle des propriétés de la suspension</i>	66
2.2.3 Réalisation des revêtements	68
2.3 Les systèmes de diagnostic utilisés au cours de la projection.....	70
2.3.1 Système de visualisation de l'injection de suspension	71
2.3.2 Système de mesure de la vitesse et de la température des particules.....	74
2.3.3 Système de mesure de la température du substrat / du revêtement	75
2.4 Les caractérisations des échantillons	76
2.4.1 Analyse de la microstructure	76
2.4.2 Analyses chimiques des revêtements.....	76
2.4.3 Analyse de la structure de phase des revêtements	77
2.4.4 Analyse de l'architecture poreuse dans les revêtements	77
2.4.4.1 <i>Méthode par analyse d'images</i>	77
2.4.4.2 <i>Technique par transmission RX</i>	79
2.4.4.3 <i>Technique USAXS: Ultra-Small Angle X-ray Scattering</i>	80
2.4.5 Les propriétés de revêtement.....	81
2.4.5.1 <i>Mesure de l'adhérence des revêtements</i>	81
2.4.5.2 <i>Mesure de la microdureté</i>	82
2.4.5.3 <i>Mesure des propriétés thermiques</i>	84
2.4.5.4 <i>Mesure du coefficient de friction des revêtements</i>	85
2.4.5.5 <i>Mesure du taux d'usure</i>	86
2.5 Statistiques mathématiques et méthodes de modélisation	87
2.5.1 Coefficient de corrélation	87

2.5.2 Analyse de la variance.....	88
2.5.3 Méthodologie sur la surface de réponse	88
2.6 Conclusion	89
Références du chapitre 2.....	90
Chapitre 3 Mécanismes de formation et propriétés des revêtements YSZ déposés par projection plasma de suspension	93
3.1 Introduction.....	94
3.2 Influence des propriétés du substrat sur la microstructure des revêtements SPS	95
3.2.1 Procédure expérimentale	95
3.2.1.1 Préparation du substrat.....	95
3.2.1.2 Fabrication de revêtement	96
3.2.2 Résultats et discussion.....	97
3.2.2.1 Effet du matériau substrat.....	97
3.2.2.2 Effet de la topologie de surface.....	99
3.2.2.3 Effet de la température de préchauffage du substrat.....	103
3.2.2.4 Effet de l'épaisseur du substrat.....	106
3.2.3 Conclusion.....	107
3.3 Influence des propriétés de la suspension sur la formation des revêtements SPS	108
3.3.1 Procédure expérimentale	108
3.3.2 Résultats et discussion.....	109
3.3.2.1 Effet de la charge massique de la suspension.....	109
3.3.2.2 Effet de la phase liquide de la suspension	112
3.3.2.3 Effet du dispersant dans la suspension	117
3.3.3 Conclusion.....	120
3.4 Influence des conditions de projection sur la formation de revêtements SPS.....	121
3.4.1 Procédure expérimentale	121
3.4.2 Résultats et discussion.....	121
3.4.2.1 Effet de la distance de projection.....	121
3.4.2.2 Effet du pas de projection.....	123
3.4.3 Conclusion.....	125
3.5 Performances des revêtements YSZ d'un point de vue thermique et tribologique.....	126
3.5.1 Procédure expérimentale	126
3.5.2 Propriétés thermiques	127
3.5.3 Propriétés tribologiques.....	132
3.5.4 Conclusion.....	135
Références du chapitre 3.....	136
Chapitre 4 Évaluation de la porosité des revêtements SPS : approches expérimentales et numériques	139

4.1 Introduction	140
4.2 Expériences préliminaires	142
4.3 Etude de la porosité des revêtements par analyse d'images.....	143
4.3.1 Procédure expérimentale	143
4.3.1.1 <i>Plan d'expériences</i>	143
4.3.1.2 <i>Fabrication des revêtements</i>	144
4.3.2 Résultats des mesures de porosité en fonction des paramètres du procédé	145
4.3.3 Modélisation de la porosité du revêtement.....	151
4.3.3.1 <i>Un modèle prédictif</i>	151
4.3.3.2 <i>Évaluation du modèle prédictif</i>	152
4.3.3.3 <i>Amélioration du modèle prédictif</i>	154
4.3.4 Contrôle de la porosité avec le modèle prédictif	156
4.3.5 Conclusions.....	160
4.4 Étude de la porosité totale des revêtements par transmission de rayons X.....	161
4.4.1 Procédure expérimentale	161
4.4.2 Analyse de sensibilité de la porosité totale par rapport aux paramètres du procédé.....	163
4.4.3 Modélisation de la porosité totale des revêtements SPS.....	166
4.4.3.1 <i>Un modèle pour la prédiction de la porosité totale</i>	166
4.4.3.2 <i>Évaluation du modèle prédictif de la porosité totale</i>	168
4.4.4 Contrôle de la porosité totale avec le modèle prédictif.....	170
4.4.5 Conclusion.....	173
4.5 Étude des petits pores (<1 µm).....	173
4.5.1 Procédure expérimentale	173
4.5.2 Analyse de sensibilité	174
4.5.3 Modélisation du petit pore dans les revêtements SPS.....	176
4.5.3.1 <i>Le modèle pour la prédiction de la teneur en petits pores</i>	176
4.5.3.2 <i>Évaluation du modèle prédictif pour les petits pores</i>	179
4.5.4 Contrôle de la teneur en petits pores par le modèle prédictif	180
4.5.5 Conclusion.....	184
Références du Chapitre 4	185
Chapitre 5 Microstructure et propriétés du revêtement composite YSZ/h-BN déposé par projection plasma de suspension	187
5.1 Introduction	188
5.2 Procédure expérimentale	190
5.2.1 Matériau.....	190
5.2.2 Fabrication de revêtement.....	192
5.3 Résultats expérimentaux.....	193
5.3.1 Microstructure des revêtements.....	193
5.3.2 Mesures d'adhérence	195
5.3.3 Mesures de dureté	196
5.3.4 Coefficients de frottement	198

5.3.5 Taux d'usure	200
5.4 Discussion.....	203
5.4.1 Influence de l'addition de h-BN sur les propriétés des revêtements	203
5.4.2 Analyse statistique de la dureté des revêtements composites YSZ/h-BN.....	205
5.4.3 Analyse des mécanismes d'usure des revêtements composites	208
5.5 Conclusions	211
Références du chapitre 5.....	213
Conclusion générale et perspectives	215
Conclusion générale	216
Perspectives.....	219

Liste des Figures

Chapitre 1

Figure 1.1 Familles de procédés de traitement de surface [11]	4
Figure 1.2 Evolution de la conductivité thermique de différents oxydes polycristallins en fonction de la température [78]	8
Figure 1.3 Conductivité thermique et coefficient de dilatation thermique de la zircone par rapport à d'autres céramiques et alliages de nickel. [79]	8
Figure 1.4 Diagramme de phase de la zircone partiellement stabilisée	9
Figure 1.5 Schéma du processus du dépôt physique en phase vapeur [97, 98].....	12
Figure 1.6 Schéma du processus du dépôt chimique en phase vapeur [97].....	13
Figure 1.7 Schéma du processus de l'électrodéposition.....	14
Figure 1.8 Chronologie de développement des procédés de projection thermique [103]	15
Figure 1.9 Schéma de la projection APS.....	16
Figure 1.10 Schéma de la torche plasma classique	17
Figure 1.11 Microstructure classique d'un dépôt APS.....	17
Figure 1.12 Préparation des suspensions adaptées à la projection thermique [139].....	22
Figure 1.13 (a) Energie d'interaction entre deux particules colloïdales avec les forces agissantes, (b) particules chargées (stabilisation électrostatique), et (c) particules couvertes de polymères (stabilisation stérique) [155].....	24
Figure 1.14 Paramètres de la suspension - paramètres définis par les solides (bleu) et les paramètres de suspension qui en découlent (orange) [160].....	26
Figure 1.15 Système de transfert de suspension: a) méthode mécanique, b) méthode pneumatique [149]	27
Figure 1.16 Schémas de (a) de l'injection radiale (b) de l'injection axiale de suspension [168]	28
Figure 1.17 (a) Injecteur capillaire (jet continu) et (b) Atomiseur bi-fluide (nuage de gouttelettes [169])	29
Figure 1.18 Schéma des différentes étapes de traitement d'une suspension dans le jet thermique depuis son injection jusqu'à son impact sur le substrat [168]	30
Figure 1.19 Fragmentation de la gouttelette de suspension dans un jet de plasma [139]	31
Figure 1.20 Temps de fragmentation et temps de vaporisation des gouttes d'éthanol en fonction du diamètre des gouttelettes sans et avec la correction qui prend en compte l'effet tampon du nuage de vapeur à la surface de la goutte [73]	32
Figure 1.21 Effet de l'écoulement du plasma sur la trajectoire des gouttelettes juste avant l'impact en fonction de l'impulsion des gouttelettes [172].....	33
Figure 1.22 Impact de particules sur substrat rugueux – Effet d'ombrage [168]	34
Figure 1.23 Schéma des trajectoires de particules dans le et plasma et conséquences sur la microstructure du revêtement [174]	34
Figure 1.24 Vue de dessus et en coupe d'un cordon SPS obtenu pour une distance de	

projection = 30 mm et un rapport massique d'alumine en suspension de 10%. [176]	36
Figure 1.25 Représentation schématique de la dureté en fonction de la taille des grains [71].....	37
Figure 1.26 Evolution avec la température de la conductivité thermique de dépôts de YSZ obtenus avec différents procédés [2].....	37
Figure 1.27 Microstructures requises pour l'anode, la cathode et l'électrolyte d'une pile SOFC	38
Figure 1.28 Revêtements SPS de microstructure différente: (a) structure fine dense et homogène [184], (b) structure poreuse [184], (c) structure poreuse avec fissures verticales [185], et (d) structure colonnaire [186]	39
Figure 1.29 Paramètres du procédé pouvant influencer les propriétés du revêtement SPS	40
Figure 1.30 Schéma d'un plan d'expérience par méthode Taguchi	43

Chapitre 2

Figure 2.1 Configurations de la torche ProPlasma en mode STD et HP	57
Figure 2.2 Système de projection plasma de suspension utilisé au laboratoire	58
Figure 2.3 Photographie du système de projection de la suspension	58
Figure 2.4 Schéma en coupe de l'atomiseur	59
Figure 2.5 Débit d'eau en fonction de la pression du liquide et de la pression du gaz d'atomisation	61
Figure 2.6 Débit d'éthanol en fonction de la pression du liquide et de la pression du gaz d'atomisation	61
Figure 2.7 Débit de la suspension en fonction de la pression du liquide et de la pression du gaz d'atomisation (YSZ charge massique 25% en masse, à base d'éthanol)	62
Figure 2.8 Définition des paramètres pour le calcul la rugosité de la surface du substrat	63
Figure 2.9 Images MEB des poudres initiales YSZ.....	64
Figure 2.10 Distribution de taille des poudres initiales YSZ.....	65
Figure 2.11 Tests de sédimentation des suspensions YSZ avec différentes teneurs en dispersant : (A: 0%, B: 0.5%, C: 1.5%, D: 2.5%, E: 3.5%)	67
Figure 2.12 Schéma de la position de l'atomiseur	68
Figure 2.13 Photographies de l'installation et de la projection plasma de suspension	69
Figure 2.14 Schéma de l'installation et de déplacement de la torche	70
Figure 2.15 Système SPRAYCAM de visualisation de l'injection	71
Figure 2.16 Images du jet atomisé : (a) image individuelle à l'instant t, et (b) superposition de 100 images acquises	72
Figure 2.17 Position de l'atomiseur et de la taille maximale du cône d'atomisation.....	73
Figure 2.18 Trajectoires des gouttelettes de suspension dans le jet de plasma : (a) mauvaise injection et (b) bonne injection.....	73

Figure 2.19 Photo de l'équipement Accuraspray-G3 de Tecnar et schéma d'installation.	74
Figure 2.20 Photo du système AccuraSpray G3 en fonctionnement	75
Figure 2.21 Photographie du pyromètre Land System 4	75
Figure 2.22 Schéma de la région mesurée des images MEB pour le calcul de la porosité	78
Figure 2.23 Conversion de l'image MEB pour le calcul de la porosité.....	78
Figure 2.24 Schéma de la source de photon au Laboratoire national d'Argonne, Argonne, IL, USA [29]	79
Figure 2.25 Distribution typique de la taille des pores contenus dans les revêtements YSZ – SPS et mesurés en utilisant la technique USAXS.....	81
Figure 2.26 Schéma du montage pour les essais d'adhérence des revêtements SPS [36]	82
Figure 2.27 Schéma du principe de mesure des duretés Vickers	83
Figure 2.28 Indentations sur le revêtement après les mesures de dureté Vickers.....	83
Figure 2.29 Schéma de la mesure de la propriété thermique à l'aide de la technique LFA 467 HyperFlash.....	84
Figure 2.30 Evolution temporelle typique des signaux de mesure de la diffusivité thermique à l'aide de la méthode LFA467 HyperFlash.....	85
Figure 2.31 (a) Photographie du tribomètre, (b) Schéma du test tribologique «ball-on-disc» [37].....	86
Figure 2.32 Exemple de trace d'usure mesurée par profilométrie de surface après l'essai tribologique.....	87

Chapitre 3

Figure 3.1 Profils 3D de la surface du substrat et de la rugosité de surface: (a) poli miroir, (b) poli rugueux, (c) sablé (basse pression) et (d) sablé (haute pression)....	95
Figure 3.2 Images MEB des revêtements déposés sur différents matériaux de substrat: (a, c) Acier et (b, d) Aluminium	97
Figure 3.3 Impact de particules sur substrat (a) Acier, et (b) Aluminium	99
Figure 3.4 Images MEB en coupe de revêtements déposés sur des substrats Acier avec différentes topologies de surface: (a) Ra = 0,04 µm, (b) Ra = 0,16 µm, (c) Ra = 1,05 µm et (d) Ra = 3,51 µm.....	100
Figure 3.5 Schéma sur la génération des fissures dans les revêtements déposés sur des substrats de rugosité différente.....	101
Figure 3.6 Illustration schématique de la formation du revêtement sur des substrats avec une rugosité de surface différente: (a) surface lisse, (b) surface de rugosité modérée, et (c) surface de rugosité élevée	102
Figure 3.7 Dureté Vickers et porosité des revêtements déposés sur substrat acier en fonction de la rugosité de surface	103
Figure 3.8 Images MEB des revêtements déposés sur substrat acier de différentes températures de préchauffage: (a) température ambiante, (b) 150 ° C, et (c) 300 ° C	104

Figure 3.9 Adhérence du revêtement en fonction de la température de préchauffage des substrats température ambiante RT, 150 ° C, et 300 ° C	105
Figure 3.10 Images MEB en coupe des revêtements déposés sur des substrats acier de différentes épaisseurs: (a) 5 mm, (b) 10 mm et (c) 20 mm	106
Figure 3.11 Nombre moyen de fissures verticales dans les revêtements déposés sur des substrats de différentes épaisseurs : (a) 5 mm, (b) 10 mm et (c) 20mm	107
Figure 3.12 Images des surfaces des revêtements réalisés avec une charge massique de la suspension de (a)10 wt.%, (b) 25 wt.%	109
Figure 3.13 Images en coupe des revêtements réalisés avec une charge massique de la suspension de (a, b) 10 wt.%, (c, d) 25 wt.%	110
Figure 3.14 Porosité des revêtements réalisés avec une charge massique différente de suspension	110
Figure 3.15 Rendement de dépôt des revêtements réalisés avec une charge massique différente de la suspension	111
Figure 3.16 Images MEB des surfaces des revêtements fabriquées en utilisant des suspensions à base d'une phase liquide : (a) Ethanol et (b) Eau	112
Figure 3.17 Images MEB en coupe de revêtements fabriqués en utilisant les suspensions à base de phase liquide : (a, b) Ethanol et (c, d) Eau	113
Figure 3.18 Rendement de dépôt des revêtements fabriqués en utilisant les suspensions à base de phase liquide : Ethanol et Eau	113
Figure 3.19 Porosité des revêtements fabriqués en utilisant les suspensions à base de phase liquide : Ethanol et Eau	114
Figure 3.20 Distribution de la taille des gouttelettes d'une suspension base Ethanol et base Eau (atomisation pour une pression du gaz $P_g = 0.35$ bar et une pression du liquide $P_l = 0.7$ bar) [19]	115
Figure 3.21 Profils d'intensité le long du jet plasma (500 A, plasma Ar 50 L/min, débit liquide 20 mL/min) pour une injection d'eau et d'éthanol [25] [26]	116
Figure 3.22 Images MEB des surfaces des revêtements obtenus avec la suspension contenant : (a) aucun dispersant, (b) du dispersant à 2.5 wt.% de la poudre	117
Figure 3.23 Images MEB en coupe des revêtements obtenus avec la suspension contenant : (a, b) aucun dispersant et (c, d) du dispersant à 2.5 wt.% de la poudre	118
Figure 3.24 Rendement de dépôt des revêtements obtenus avec la suspension contenant : aucun dispersant et du dispersant à 2.5 wt.% de la poudre.....	118
Figure 3.25 Porosité des revêtements obtenus avec la suspension contenant : aucun dispersant et du dispersant à 2.5 wt.% de la poudre	119
Figure 3.26 Distribution de la taille des particules dans des suspensions en fonction de la quantité de dispersant (0 ou 2,5wt%)	119
Figure 3.27 Images SEM de revêtements fabriqués avec différentes distances de projection: (a,b) 50 mm, (c,d) 60 mm et (e,f) 70 mm.....	122
Figure 3.28 Vitesse des objets dans le jet plasma en fonction de la distance de projection	123
Figure 3.29 Porosité des revêtements fabriqués avec différentes distances de projection	

.....	123
Figure 3.30 Cinématique de déplacement du robot sur la surface du substrat	124
Figure 3.31 Images MEB de revêtements fabriqués avec différents pas de projection: (a, b) 3 mm, (c ,d) 6 mm et (e, f) 12 mm	125
Figure 3.32 Schéma de la formation du revêtement avec différents pas de projection : (a) petit pas et (b) grand pas	125
Figure 3.33 Diffusivité thermique des revêtements SPS en fonction de la température	128
Figure 3.34 Diffusivité thermique des revêtements SPS et de leurs porosités correspondantes	129
Figure 3.35 Conductivité thermique des revêtements SPS en fonction de la température	129
Figure 3.36 Conductivité thermique des revêtements SPS et de leurs porosités	130
Figure 3.37 Comparaison de la conductivité thermique pour les revêtements YSZ préparés par différentes techniques	131
Figure 3.38 Évolutions temporelles du coefficient de frottement des revêtements SPS	133
Figure 3.39 Valeurs moyennes du coefficient de frottement des revêtements et de leurs porosités correspondantes.....	134
Figure 3.40 Valeurs moyennes du taux d'usure des revêtements et de leurs porosités correspondantes	134

Chapitre 4

Figure 4.1 Paramètres du procédé qui influencent la formation de revêtement fabriqué par projection de plasma de suspension	141
Figure 4.2 Évolution affine de la porosité en fonction de chacun des six paramètres de fonctionnement : (a) puissance du plasma, (b) charge massique de la suspension, (c) taille de la poudre, (d) distance de projection, (e) pas de projection, et (f) rugosité du substrat	147
Figure 4.3 Schéma de modèle prédictif pour guider la fabrication de revêtements dédiés à des applications spécifiques	151
Figure 4.4 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées à l'aide d'un modèle linéaire (Eq 4.2)	154
Figure 4.5 Système de boîte noire à auto-apprentissage pour améliorer un modèle.....	155
Figure 4.6 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées à l'aide du nouveau modèle linéaire.....	156
Figure 4.7 Courbe de distribution de la porosité du revêtement en fonction de la distance de projection et de la charge massique de suspension (puissance du plasma : 41 kW, taille de la poudre : 0.36 μm , pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 μm)	157
Figure 4.8 Courbe de distribution de la porosité du revêtement en fonction de la distance de projection et de la rugosité de la surface du substrat (puissance du plasma : 41 kW, charge massique de suspension : 25 wt%, taille de la poudre : 0.36 μm , pas de projection : 6 mm).....	158

Figure 4.9 Courbe de distribution de la porosité du revêtement en fonction de la charge massique de suspension et de la rugosité de la surface du substrat (puissance du plasma : 41 kW, taille de la poudre : 0,36 μm , distance de projection : 40 mm, pas de projection : 6 mm)	158
Figure 4.10 Dispersion de la porosité du revêtement en fonction de la distance de projection, de la charge massique de suspension et de la rugosité de la surface du substrat (puissance du plasma : 41 kW, taille de la poudre : 0.36 μm , pas de projection : 6 mm)	160
Figure 4.11 Comparaison de la porosité du revêtement mesurée à l'aide de la méthode par analyse d'image et par transmission de rayons X.....	166
Figure 4.12 Relation linéaire entre la porosité du revêtement mesurée par la méthode de l'image et la transmission des rayons X	167
Figure 4.13 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées en utilisant un modèle linéaire (Eq 4.6)	168
Figure 4.14 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées à l'aide du modèle Eq 4.6 pour les revêtements T1 et T2	169
Figure 4.15 Distribution de la porosité totale en fonction de la charge massique et de la taille de la poudre (distance de projection : 40 mm, pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 μm)	171
Figure 4.16 Distribution de la porosité totale en fonction de la charge massique et de la distance de projection (taille de la poudre : 0.36 μm , pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 μm)	171
Figure 4.17 Distribution de la porosité totale en fonction de la taille de la poudre et de la distance de projection (charge massique de suspension : 25 wt.%, pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 μm)	172
Figure 4.18 Dispersion de la porosité totale en fonction de la distance de projection, de la charge massique de la suspension et de la taille de la poudre (pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 μm)	172
Figure 4.19 Distribution de la taille des pores des revêtements SPS caractérisés par USAXS	174
Figure 4.20 Porosité du revêtement mesurée par analyse d'images et par USAXS.....	176
Figure 4.21 Relation entre la porosité du revêtement mesurée par la méthode de l'image et USAXS	177
Figure 4.22 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées en utilisant le modèle quadratique Eq 4.9.....	178
Figure 4.23 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées en utilisant le modèle Eq 4.9 pour le revêtement T1 et T2	179
Figure 4.24 Distribution de la teneur en petits pores en fonction de la charge massique de suspension et de la taille de la poudre (distance de projection : 40 mm, pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.15 μm)	181
Figure 4.25 Distribution de la teneur en petits pores en fonction de la charge massique de suspension et de la distance de projection (taille de la poudre : 0.36 μm , pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.15 μm)	182
Figure 4.26 Distribution de la teneur en petits pores en fonction de la taille de la poudre et	

de la distance de projection (charge massique de suspension: 25 wt.%, pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.15 μm) 182

Figure 4.27 Dispersion de la teneur en petits pores en fonction de la distance de projection, de la charge massique de la suspension et de taille de poudre (pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.15 μm)..... 183

Chapitre 5

Figure 5.1 Schéma de la structure du nitrure de bore hexagonal (h-BN) 189

Figure 5.2 Images MEB des poudres: (a) h-BN 0,3 μm , (b) h-BN 0,6 μm , et (c) h-BN 4 μm 190

Figure 5.3 Distribution granulométrique des poudres YSZ et h-BN..... 190

Figure 5.4 Images MEB de la surface de revêtement: (a) revêtement pur, (b) revêtement composite YSZ/0,3 μm h-BN, et (c) revêtement composite YSZ/ 4 μm h-BN 193

Figure 5.5 Images MEB en coupe de revêtements: (a, b) revêtement C01, (c, d) revêtement C13, et (e, f) revêtement C33 194

Figure 5.6 Analyse EDS des revêtements composites YSZ/h-BN: (a) revêtement C13, et (b) revêtement C33 195

Figure 5.7 Adhérences du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4 μm) et de la quantité (1; 2,5; 5; 8wt%) de h-BN 196

Figure 5.8 Dureté Vickers du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4 μm) et de la quantité (1; 2,5; 5; 8wt%) de h-BN 197

Figure 5.9 Évolutions temporelles des coefficients de frottement du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4 μm) et de la quantité (1; 2,5; 5wt%) de h-BN 198

Figure 5.10 Coefficient de frottement avec écart types correspondant du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3; 0,6 et 4 μm) et de la quantité (1; 2,5; 5wt%) de h-BN 199

Figure 5.11 Valeurs moyennes du coefficient de frottement du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4 μm) et de la quantité (1; 2,5; 5wt%) de h-BN.....200

Figure 5.12 Images MEB de surfaces usées des revêtements YSZ et YSZ / h-BN: (a) C01, (b) C11, (c) C21, (d) C31, (e) C12, (f) C22, (g) C32, (h) C13, (i) C23, (j) C33202

Figure 5.13 Evolution du taux d'usure du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4 μm) et de la quantité (1; 2,5; 5wt%) de h-BN.....203

Figure 5.14 Diagrammes de distribution des données de mesure de la microdureté pour les revêtements YSZ et YSZ/h-BN206

Figure 5.15 Comportements tri-linéaire, bilinéaire et linéaire des données de mesure de

microdureté pour les revêtements YSZ/h-BN	207
Figure 5.16 Densité de probabilité multimodale de la microdureté du revêtement	208
Figure 5.17 Description schématique de la surface usée des revêtements composites en fonction de la quantité des particules h-BN	210
Figure 5.18 Schéma du mécanisme d'usure des revêtements YSZ et YSZ/h-BN	211

Liste des Tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 Résumé des applications de revêtement avec différentes fonctions	3
Tableau 1.2 Principales applications des revêtements céramiques les plus communément utilisés	5
Tableau 1.3 Eléments de comparaison des procédés pour les revêtements finement structurés [104]	21
Tableau 1.4 Quelques propriétés physiques des solvants utilisés en SPS [146]	23
Tableau 1.5 Nombre d'essais de l'expérience factorielle complète	41

Chapitre 2

Tableau 2.1 Etat du plasma de Torche ProPlasma de Saint-Gobain	57
Tableau 2.2 Caractéristiques géométriques des buses liquide et gaz	59
Tableau 2.3 Composition chimique de l'acier inoxydable 304L, de l'acier C4 et de l'aluminium 1050	63
Tableau 2.4 Détails du protocole de préparation des suspensions	66
Tableau 2.5 Etendue de la plage de variation des paramètres plasma	70

Chapitre 3

Tableau 3.1 Résumé des paramètres étudiés dans ce chapitre 3	94
Tableau 3.2 Mesures de rugosité des substrats de la Figure 3.1	96
Tableau 3.3 Paramètres de fabrication variables pour l'étude de l'influence des propriétés du substrat	96
Tableau 3.4 Propriétés thermiques de l'acier et de l'aluminium à 25 ° C	98
Tableau 3.5 Paramètres variables de la suspension	108
Tableau 3.6 Paramètres variables pour l'étude de l'influence des conditions de projection	121
Tableau 3.7 Paramètres de fabrication pour préparer des revêtements avec différentes porosités	126
Tableau 3.8 Effet des paramètres de procédé sur les propriétés thermiques des revêtements	127
Tableau 3.9 Effet des paramètres de procédé sur les propriétés tribologiques des revêtements	132

Chapitre 4

Tableau 4.1 Paramètres du procédé et plage de valeurs correspondante	142
Tableau 4.2 Méthode Taguchi pour le traitement de 6 paramètres de fonctionnement à 3	

niveaux chacun	144
Tableau 4.3 Paramètres du procédé fixés pour l'obtention des revêtements C1~C18 ..	145
Tableau 4.4 Résultats de la mesure de la porosité du revêtement par analyse d'images	146
Tableau 4.5 Porosité moyenne (en %) pour chaque niveau des six paramètres du procédé	146
Tableau 4.6 Analyse de la variance pour le paramètre porosité du revêtement.....	149
Tableau 4.7 Matrice de corrélation entre les paramètres du procédé et la porosité du revêtement	150
Tableau 4.8 Coefficients identifiés du modèle de porosité polynomiale linéaire.....	152
Tableau 4.9 Paramètres du procédé des expériences de vérification	153
Tableau 4.10 Porosités maximales et minimales calculées en utilisant l'équation Eq 4.2 et les coefficients du modèle linéaire amélioré (Tableau 4.8).....	156
Tableau 4.11 Paramètres du procédé du dépôt de revêtements pour la mesure par rayons X	162
Tableau 4.12 Paramètres du procédé fixés pendant le dépôt du revêtement X1~X9	162
Tableau 4.13 Résultats de la porosité totale du revêtement mesurée par rayons X	163
Tableau 4.14 Matrice de données après la normalisation Z-score	165
Tableau 4.15 Coefficients identifiés de l'équation 4.4	165
Tableau 4.16 Coefficients identifiés du modèle polynomial linéaire pour la porosité totale	167
Tableau 4.17 Paramètres du procédé des expériences de vérification pour la mesure des rayons X	169
Tableau 4.18 Porosités totales maximales et minimales calculées à l'aide du modèle linéaire de l'équation Eq 4.6.....	170
Tableau 4.19 La teneur en petits pores dans les revêtements SPS (taille des pores <1 µm)	174
Tableau 4.20 Paramètres du procédé après normalisation	175
Tableau 4.21 Coefficients identifiés de l'équation 4.7	176
Tableau 4.22 Teneur maximale et minimale des petits pores calculés à l'aide du modèle quadratique (Eq 4.9)	180

Chapitre 5

Tableau 5.1 Résumé des échantillons avec la composition chimique respective de la suspension	191
Tableau 5.2 Paramètres du procédé utilisés pour fabriquer les revêtements composites	192



Chapitre 1 Introduction et revue de littérature sur le développement et les applications du procédé SPS

1.1 Introduction générale

Avec le développement de la technologie, les chercheurs ne cessent de s'investir pour améliorer les qualités des matériaux. En effet, il s'agit soit de combattre toutes sortes d'agressions, soit d'augmenter durée de vie et/ou performances de nouveaux équipements. Dans une large mesure, la dynamique de ce développement repose sur les possibilités de produire des matériaux innovants (avec des critères de fonctionnalité élevée) qui seront susceptibles d'être utilisés dans les domaines industriels en pointe. Les avancées en ingénierie de surface jouent en ce sens un grand rôle dans la protection et la modification des matériaux [1]. Dans cette optique et sachant que les défaillances observées sur le matériau sont souvent initiées à partir de sa surface, celle-ci constitue donc l'un des éléments les plus importants à considérer dans cette recherche.

Parmi les nombreuses méthodes d'ingénierie de surface, on recense celles qui utilisent des méthodes mécaniques, chimiques ou bien physiques pour modifier la composition, la structure ou la morphologie de la surface des matériaux et atteindre finalement des performances augmentées et la fonctionnalisation visée. On distingue aussi la technologie de revêtement qui permet de couvrir le matériau d'origine par un revêtement protecteur pour modifier ses propriétés de surface et/ou convenir à des environnements par exemple agressifs. Aujourd'hui, les revêtements sont largement employés dans différents domaines de l'industrie, comme ceux de l'automobile, l'aérospatiale, l'électricité, l'électronique, le biomédical, le textile, etc. Pour chacun de ces domaines, les chercheurs ont développé spécifiquement des revêtements fonctionnels adaptés aux besoins du secteur. On peut citer par exemple les revêtements de type barrières thermiques pour l'aérospatiale [2, 3], les revêtements résistants à l'usure [4, 5] ou anti-corrosion [6, 7] pour l'automobile, ou encore les revêtements hydrophobes [8, 9] ou autonettoyants [9, 10] pour le textile.

Le [Tableau 1.1](#) résume les applications de revêtement avec différentes fonctions. Ainsi, selon le type d'application visée, ces revêtements sont de nature différente et sont constitués à partir de céramiques, métaux, polymères, composites pour l'essentiel.

Tableau 1.1 Résumé des applications de revêtement avec différentes fonctions

Domaine de fonction	Application du revêtement
Fonction mécanique	Films de lubrification Revêtements résistants à l'usure Revêtements résistants à l'érosion Barrières de diffusion Revêtements durs pour outils de coupe
Fonction chimique	Revêtements résistants à la corrosion Revêtements catalytiques Lames de moteur et ailettes Bandes de batterie Équipement d'utilisation marine
Fonction optique	Optique laser (réfléchissant et transmetteur), Vitrage architectural Miroirs / lentilles Revêtements réfléchissants et antireflet Revêtements optiquement absorbants Absorbeurs solaires sélectifs
Fonction électrique	Conducteurs électriques Contacts électriques Dispositifs actifs à l'état solide Isolants électriques Cellules solaires
Fonction décorative	branches de lunettes Bijoux de fantaisie

Les techniques de traitements de surface sont nombreuses et variées mais leurs objectifs restent néanmoins identiques en termes de protection et de fonctionnalisation. La [Figure 1.1](#) présente une classification des divers procédés de traitements de surface disponibles actuellement. Les pièces traitées sont destinées à divers domaines d'application : armement,

médical, transport, bâtiment, mécanique, bijouterie et horlogerie, automobile, etc. Pour répondre aux exigences des cahiers des charges, divers types de procédés sont disponibles, et notamment ceux aboutissant à la construction d'un revêtement protecteur en surface de la pièce. Ces couches protectrices peuvent être réalisées 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. C'est pourquoi les techniques de projection thermique sont de plus en plus employées.

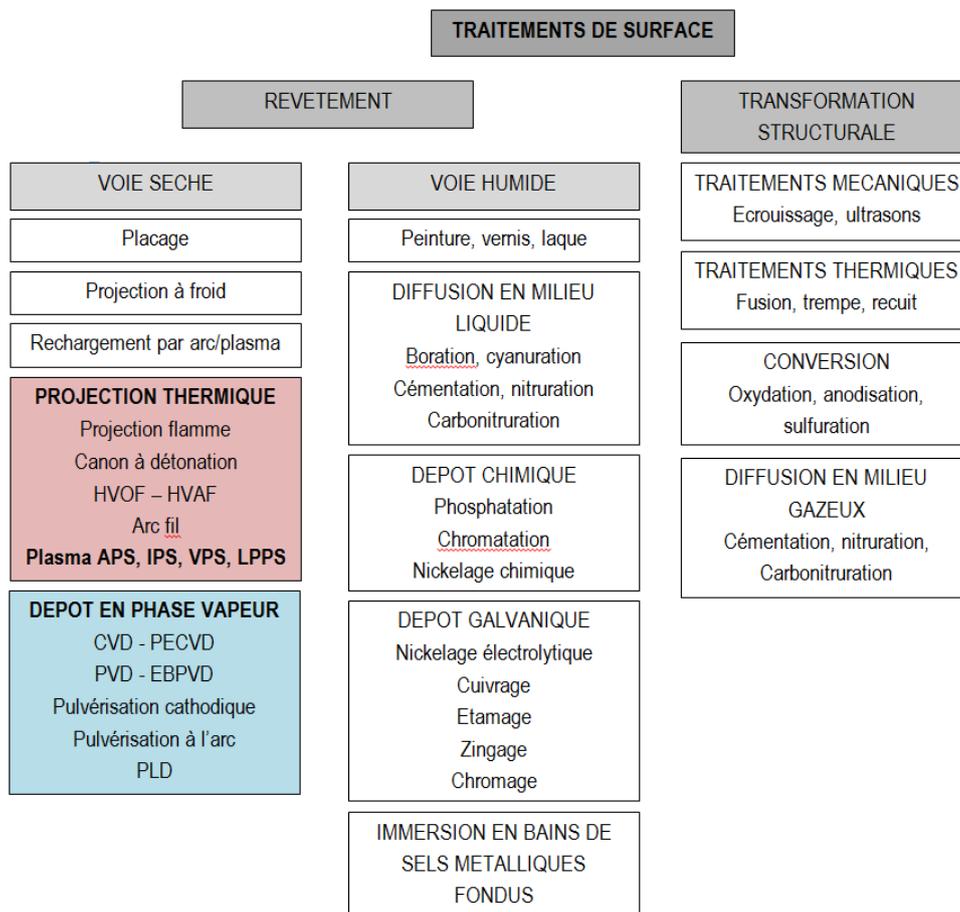


Figure 1.1 Familles de procédés de traitement de surface [11]

1.1.1 Revêtements céramiques

Parmi les revêtements les plus appliqués, les revêtements céramiques constituent des couches de haute performance pour résoudre les problèmes de corrosion, d'usure, de chaleur, d'isolation ou de frottement. L'épaisseur de ces revêtements peut alors varier de l'échelle

nanométrique à l'échelle micrométrique en fonction de l'application et du procédé de fabrication du revêtement. Cependant, ces revêtements présentent également certains inconvénients en termes de fragilité [12], de difficulté à la réparation [13], due à la formation de délaminations et de fissures [14], ou encore de coût dans la mise en oeuvre des d'équipements requis pour leur fabrication [15].

Tableau 1.2 Principales applications des revêtements céramiques les plus communément utilisés

Application	Oxydes	Carbures	Borures	Nitrures	Composés
Usure	Al ₂ O ₃ [16] ZrO ₂ [17] Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ [18] Al ₂ O ₃ /SiC [19] Al ₂ O ₃ /TiO ₂ [20]	WC/Co [21, 22] WC/CoCr [23] Cr ₃ C ₂ [24]	TiB ₂ [25]	Si ₃ N ₄ [26, 27] TiN [17] BN [27]	SiTiOC [28] Al ₈ Si ₂₀ BN [29]
Barrière thermique / réfractaire	YSZ [30] HfO ₂ [2] CeO ₂ [2] ThO ₂ [2]	SiC [31] ZrC HfC [32]	ZrB ₂ [32]		Y ₃ Al _x Fe _{5-x} O ₁₂ [33] LaPO ₄ [34] LaMgAl ₁₁ O ₁₉ [35]
Corrosion	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /TiO ₂	WC/Co Cr ₃ C ₂ [24]	TiB ₂ [25]	TiN [36]	MgAl ₂ O ₄ Al ₈ Si ₂₀ BN [29]
Électronique	TiO ₂ [37, 38] SiO ₂ [39] Al ₂ O ₃	HfC [40]	MgB ₂ ZrB ₂ NbB ₂ MoB ₂ [41]		PbZrTiO ₃ [42]
Énergie	YSZ [43-45] NiO/YSZ [45-47]				La ₂ NiO ₄ cathode [46]
Biomédical	TiO ₂ [48] ZrO ₂ [49] Ag ₂ O Al ₂ O ₃ /TiO ₂ [50]			TiN [36] ZrN [42] Si ₃ N ₄ [42]	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) [37] ZrSiO ₄ CaTiSiO ₅ [51] Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇ [51]

Parmi ces revêtements céramiques, on peut distinguer différentes catégories selon leur nature:

- Les oxydes. Ce sont les revêtements céramiques les plus nombreux [52]. On recense par exemple ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MgO , HfO_2 , BeO , NiO et Y_2O_3 [53-55].
- Les borures comme TiB_2 , ZrB_2 , TaB_2 , HfB , CrB , LaB_6 , NbB , SiB , MoB , etc. [56-58],
- Les nitrures (TiN , ZrN , Ta_2N , BN , etc.). [59, 60]
- Les carbures (par exemple: TiC , WC , Cr_3C_2 , VC , UC , Mo_2C) [5, 61, 62].
- Les composés céramiques (par exemple, $MgAlO_4$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $ZrSiO_4$, Ca_2SiO_4 , Ferrite) [52].

Le [Tableau 1.2](#) résume les principales applications de ces revêtements céramiques.

1.1.2 Revêtements céramiques finement structurés

Bien que les revêtements micrométriques conviennent pour un grand nombre d'applications (cf [Tableau 1.1](#)), une réduction de la taille de la microstructure permet de cibler de nouvelles applications telles que celles développées pour l'électronique ou les piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cells ou piles à combustibles à oxydes solides), nécessitant des dépôts très denses et nanostructurés, ou du moins très finement structurés [63, 64]. C'est pourquoi, depuis les années 1990, les nanomatériaux apparaissent d'un grand intérêt car ils constituent un moyen indéniable pour augmenter la performance des composants. Leurs propriétés diffèrent des matériaux conventionnels de par leur importante fraction volumique d'interfaces internes et leur taille de grains inférieure jusqu'à deux ordres de grandeur [65-68].

Les nanomatériaux (c'est-à-dire la structure des matériaux avec au moins une dimension inférieure à 100 nm, suivant la définition donnée par l' US National Nanotechnology Initiative, USNNI [69]) participent au développement de la science des matériaux en raison de leurs propriétés particulières améliorées par rapport à celles où la structure est de taille micrométrique [70]. Ils peuvent présenter une augmentation notable de la stabilité dimensionnelle en raison des petites tailles de grains, et des propriétés thermiques spécifiques dues à la diffusion de phonons par des défauts plus nombreux à la frontière entre grains [71, 72]. Ainsi, réduire l'échelle de structure du matériau jusqu'au niveau nanométrique permet [73, 74] d'augmenter la résistance, la ténacité, le coefficient de dilatation thermique et à l'inverse, permet de réduire la densité apparente, le module d'élasticité et la conductivité

thermique [71].

1.1.3 La zircone : choix réfléchi du matériau dans cette thèse

L'un des objectifs de cette thèse est de fabriquer des revêtements céramiques à faible conductivité thermique. Dans les applications pratiques, de tels revêtements sont conçus pour correspondre aux revêtements de type barrière thermique (TBC) (revêtements qui constituent une barrière à l'écoulement de la chaleur). Un revêtement de type barrière thermique doit non seulement isoler le substrat contre les températures très élevées, mais aussi, dans certains cas, protéger le matériau de base contre la corrosion à chaud, l'oxydation et les dommages dus à l'usure [75]. Stern et al. [76] ont défini les exigences fondamentales d'un revêtement de type barrière thermique performant comme devant présenter une faible conductivité thermique, un point de fusion élevé, une faible densité, une haute émissivité de surface et une résistance élevée aux chocs thermiques.

Pour choisir le matériau le plus efficace vis-à-vis d'un comportement de type TBC, il est instructif de comparer la conductivité thermique d'une gamme de matériaux isolants. Un exemple d'une telle comparaison est montré dans la [Figure 1.2](#) pour un certain nombre de matériaux céramiques avec des données tirées du travail de Kingery et al [77]. Bien qu'obtenues il y a plusieurs décennies, ces données représentent probablement encore une source indiscutable pour sélectionner les matériaux [78]. On constate que la zircone ZrO_2 possède une conductivité thermique inférieure à bien des matériaux dans une large plage de température. Elle représente donc un choix pertinent pour cette application.

En plus de la faible conductivité thermique du matériau, une autre considération importante à prendre en compte est son coefficient de dilatation thermique. Les revêtements de type barrière thermique sont normalement déposés sur des composants métalliques thermiques fortement chargés comme par exemple dans les turbines à gaz. Pour améliorer les performances de tenue au choc thermique des revêtements, leur coefficient de dilatation thermique doit être proche de celui de la pièce support (substrat). La [Figure 1.3](#) montre un diagramme représentant la conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique pour différentes céramiques techniques et certains alliages à base de Ni. On remarque à nouveau que la zircone possède une combinaison intéressante entre une faible conductivité thermique et un fort coefficient de dilatation thermique.

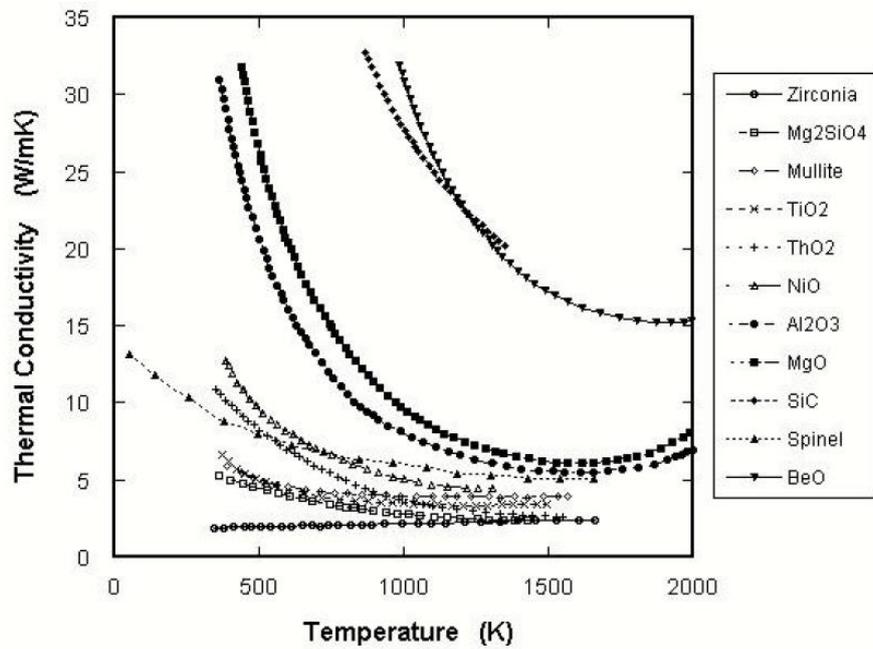


Figure 1.2 Evolution de la conductivité thermique de différents oxydes polycristallins en fonction de la température [78]

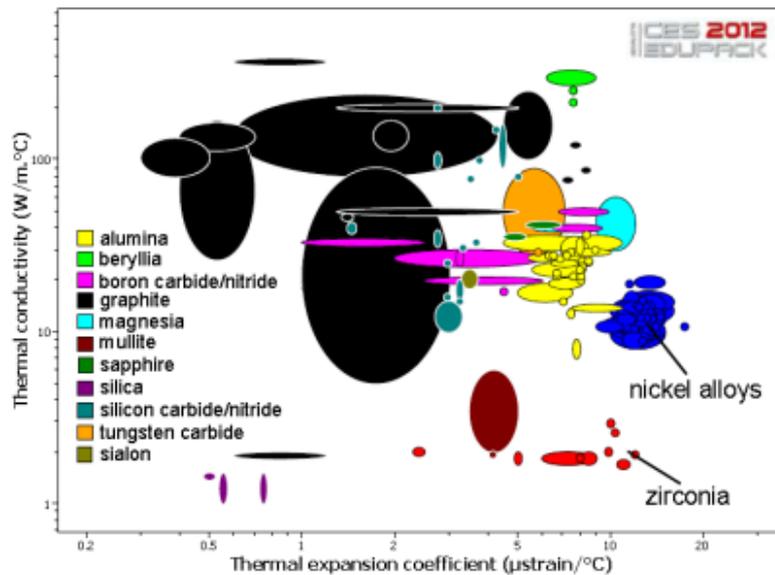


Figure 1.3 Conductivité thermique et coefficient de dilatation thermique de la zirconite par rapport à d'autres céramiques et alliages de nickel. [79]

Selon la discussion ci-dessus, il semble que le matériau ZrO_2 possède donc les caractéristiques requises d'un bon revêtement de type barrière thermique [75, 76]. Cependant,

l'observation du diagramme de phase de la zircone pure (Figure 1.4) montre que celle-ci change de phase en fonction de la température : elle est monoclinique jusqu'à 1170 °C, tétragonale dans l'intervalle 1170-2370 °C et cubique jusqu'à son point de fusion de 2690 °C. Il y a une transformation de phase martensitique dans cette céramique lors du passage de la structure tétragonale à la structure monoclinique impliquant une expansion de volume de 4% qui provoque dans le revêtement des dommages et la génération de fissurations [13, 80-82]. Cette transformation est problématique car elle se produit dans la plage de températures de fonctionnement de la plupart des applications, comme celles des turbines à gaz [79].

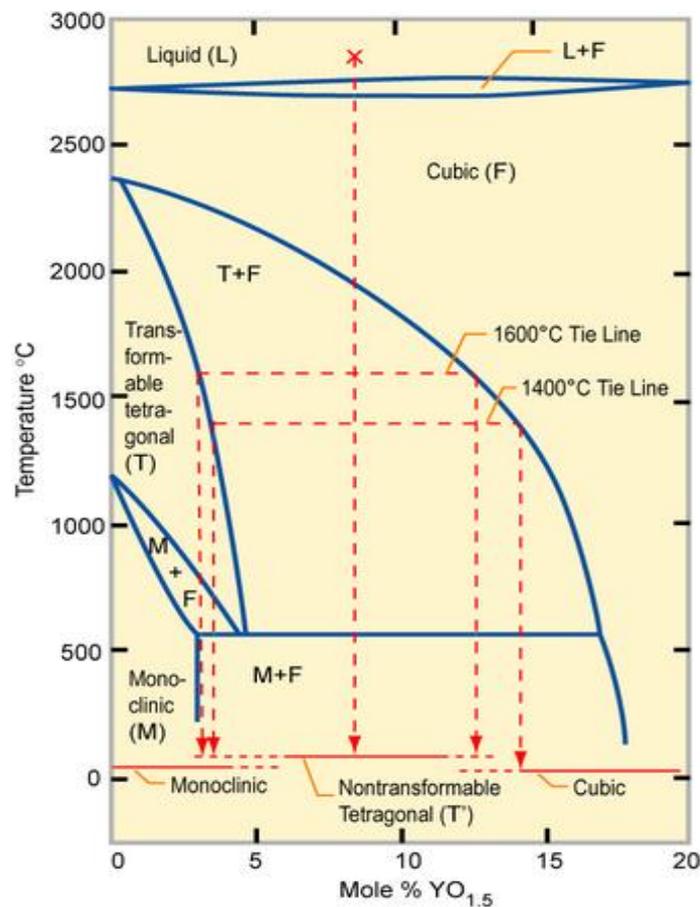


Figure 1.4 Diagramme de phase de la zircone partiellement stabilisée

Heureusement, cette transformation de phase peut être évitée en stabilisant la phase tétragonale. Divers oxydes, tels que CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , Sc_2O_3 et In_2O_3 [13, 83-85], peuvent être ajoutés pour stabiliser la phase tétragonale, mais finalement la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) est la solution solide la plus utilisée en tant que TBCs [75, 79, 86, 87]. En effet, la zircone partiellement stabilisée à 6-8 wt.% d'yttrine (Y-PSZ) est apparue comme la norme

de nombreuses industries pour le choix du matériau de couche de finition des TBC [87-89]. La **Figure 1.4** illustre l'effet de la teneur en yttrium sur la phase stable présente dans la poudre YSZ. Si la fraction en poids est poussée à 18%, alors la zircone stabilisée est complètement cubique dans toutes les plages de température. En fait, de telles compositions ont été essayées pendant les années 1980 en raison de leur conductivité thermique inférieure à 8% de YSZ. Cependant, il a été découvert qu'une teneur en yttria plus élevée avait un impact négatif sur la durée de vie cyclique des revêtements et que 6-8% donnait le meilleur compromis dans les propriétés [90, 91].

Par conséquent, la poudre YSZ (8% Y_2O_3) a été choisie comme matériau de base dans cette thèse, en raison des avantages suivants :

- (i) une des conductivités thermiques les plus basses à température élevée parmi toutes les céramiques (environ 2,3 W/mK à 1000 °C pour un matériau complètement dense [92] ;
- (ii) un coefficient de dilatation thermique élevé (environ $11 \times 10^{-6} / ^\circ C$ similaire à celui du métal généralement support (autour de $14 \times 10^{-6} / ^\circ C$), ce qui aide à atténuer la contrainte due à la différence de dilatation thermique;
- (iii) un point de fusion élevé (2700 °C) adapté aux applications à haute température;
- (iv) une densité relativement faible (6 g/cm^3), ce qui est important pour les moteurs aéronautiques et rotatifs;
- (v) une dureté d'environ 14 GPa, ce qui rend le revêtement résistant à l'érosion et à l'agression par des corps étrangers [86].

1.2 Techniques de préparation de revêtements finement structurés

La gamme d'applications des revêtements finement structurés est large. De nos jours, de plus en plus de technologies sont utilisées pour diminuer la taille des matériaux à l'échelle nanométrique [69, 93] et obtenir des épaisseurs très fines de revêtements permettant l'émergence de composants innovants pour des applications optiques, électriques, optoélectroniques, diélectriques, par exemple [94]. Les procédés de réalisation de revêtements finement structurés sont nombreux. On vient trouver les procédés de projection

thermique, de dépôt physique en phase vapeur, de dépôt chimique en phase vapeur, d'électrodéposition, de méthode chimique humide ou encore de méthode électrochimique [52]. La section suivante détaille ces différents procédés en mettant l'accent sur les avantages et inconvénients de ces techniques en fonction des exigences attendues sur le revêtement.

1.2.1 Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur est un procédé qui permet la formation d'un film mince et dur constitué de particules submicroniques résultant d'une évaporation thermique par décharge d'arc [95]. Afin de faciliter le processus d'évaporation, la technique PVD a généralement lieu dans une chambre à vide. La Figure 1.5 illustre le principe du procédé PVD. Le dépôt physique en phase vapeur comprend trois modes, qui sont l'évaporation, la pulvérisation cathodique et le placage ionique [96]:

- i) L'évaporation : Les vapeurs sont produites en chauffant le solide puis sont condensées sur la surface de la pièce à revêtir (substrat). Différents types de chauffage existent comme un chauffage par résistance directe généralement utilisée pour les métaux, un chauffage par laser et un chauffage par faisceau d'électrons pour les métaux et les céramiques.
- ii) La pulvérisation où l'énergie des particules éjectées de la cible et impactant le substrat peut atteindre des centaines d'eV (jusqu'à 1000 eV) créant des revêtements adhérents et denses.
- iii) Le placage ionique : Les ions sont extraits du plasma par des grilles d'extraction tandis que des grilles de suppression empêchent les électrons de s'échapper. Les ions extraits de la source de plasma dérivent à travers un espace sans champ pour atteindre le substrat. Le flux de particules à haute énergie provoque des changements dans la région interfaciale et sur les propriétés du film.

Pratiquement n'importe quel matériau solide (à l'exception de certains polymères) peut être déposé sur n'importe quel matériau solide. Cependant, ce procédé fonctionne à des pressions assez faibles ($1,3 \times 10^{-6}$ à 13 Pa), qui implique un coût élevé en plus d'un temps de réalisation important (revêtements minces typiquement inférieurs à 1 μm avec un taux de dépôt plutôt faible [96]).

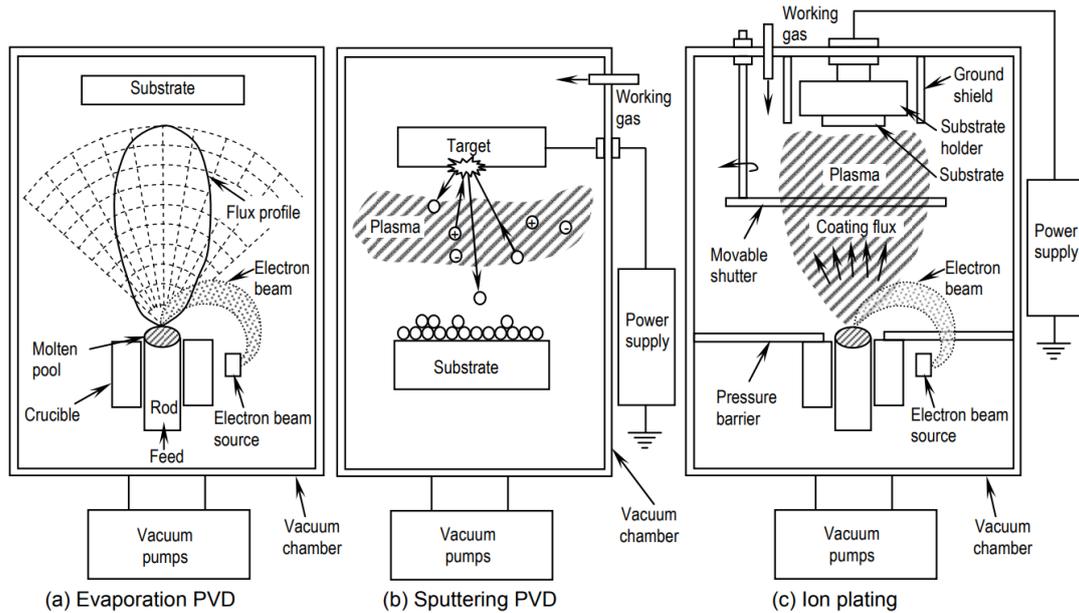


Figure 1.5 Schéma du processus du dépôt physique en phase vapeur [97, 98]

1.2.2 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le technique CVD est particulièrement intéressant pour former un revêtement sur les pièces à géométrie complexe car ces revêtements sont obtenus à partir d'un état gazeux ou vapeur [99]. Dans son principe, le procédé CVD utilise les réactions chimiques issues d'un gaz précurseur injecté dans une chambre chauffée contenant la pièce [100]. Les produits de cette réaction chimique sont déposés en couches minces sur la surface de la pièce alors que les sous-produits sont évacués du système. La Figure 1.6 illustre le principe du procédé de CVD.

Un très grand nombre de matériaux peuvent être déposés par CVD, par exemple les types métalliques (métaux, alliages, intermétalliques), borures, siliciures, carbures, oxydes et sulfures. Le contrôle de la microstructure du revêtement dépend de la température du substrat et de la sursaturation (rapport de la concentration efficace locale du matériau déposé à sa concentration d'équilibre). Plus la température du substrat est élevée, plus la diffusion entre le revêtement et le substrat se produit facilement, conduisant à créer de bonnes liaisons par diffusion. De plus, le procédé, fonctionnant à des pressions comprises entre 13 et 100 kPa, est omnidirectionnel si bien que le mélange gazeux peut facilement pénétrer dans des trous borgnes et que le revêtement peut se former même sur les surfaces internes des corps poreux.

En revanche, concernant le choix du matériau substrat, celui-ci est limité car le précurseur gazeux est décomposé thermiquement pour produire le revêtement sur la surface du composant qui est à haute température (800-1100°C). Aussi, la plupart des polymères et certains métaux à bas point de fusion ne peuvent pas être utilisés

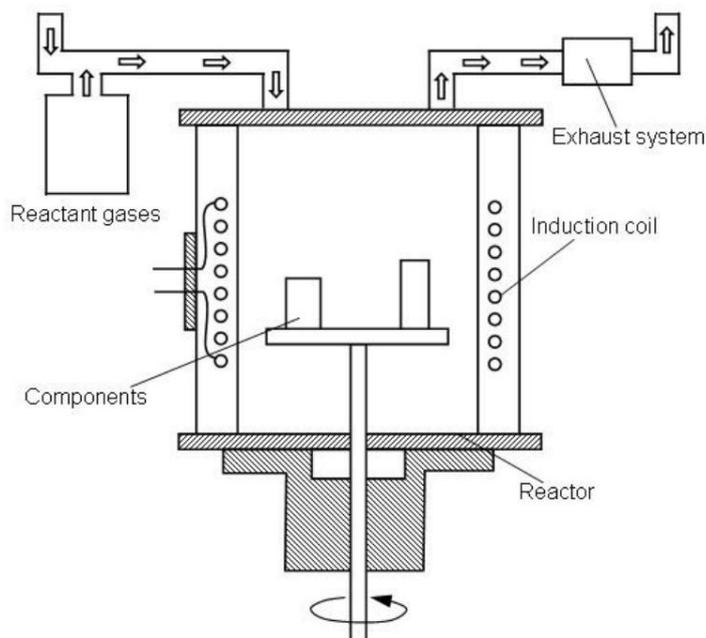


Figure 1.6 Schéma du processus du dépôt chimique en phase vapeur [97]

1.2.3 L'électrodéposition

L'électrodéposition est un procédé de revêtement électrolytique par lequel des ions métalliques, en suspension dans une solution, sont déposés sur une pièce lorsqu'un courant continu traverse la solution. Avec ce procédé, la différence de potentiel peut être modifiée ce qui permet de contrôler la morphologie du revêtement [101]. La Figure 1.7 illustre le principe du procédé de l'électrodéposition.

Les revêtements obtenus avec cette technique ont des épaisseurs comprises entre environ 10 μm et 1 mm. Le principal avantage de celle-ci réside dans le fait que le dépôt se forme de manière omnidirectionnelle (toutes les surfaces exposées au liquide sont revêtues, y compris les trous borgnes où le liquide peut pénétrer). En plus, le substrat est maintenu à une température relativement basse si bien que le coût engendré (équipement et fonctionnement) est relativement faible. L'inconvénient de cette technique reste la limitation des matériaux

utilisés, puisqu'elle ne fonctionne uniquement que pour les métaux et les alliages.

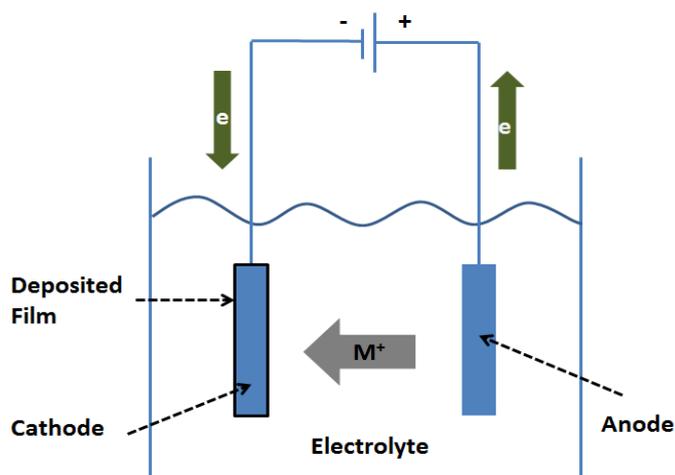


Figure 1.7 Schéma du processus de l'électrodéposition

1.2.4 La projection thermique

L'apparition des revêtements réalisés par projection thermique date de 1909 avec l'invention de Schoop [102, 103]. 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 1.8).

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 domaines les plus concernés par ce procédé, notamment pour pallier les problèmes d'usure, de corrosion, d'oxydation, de température ou encore de frottement pour ne citer que les principaux.

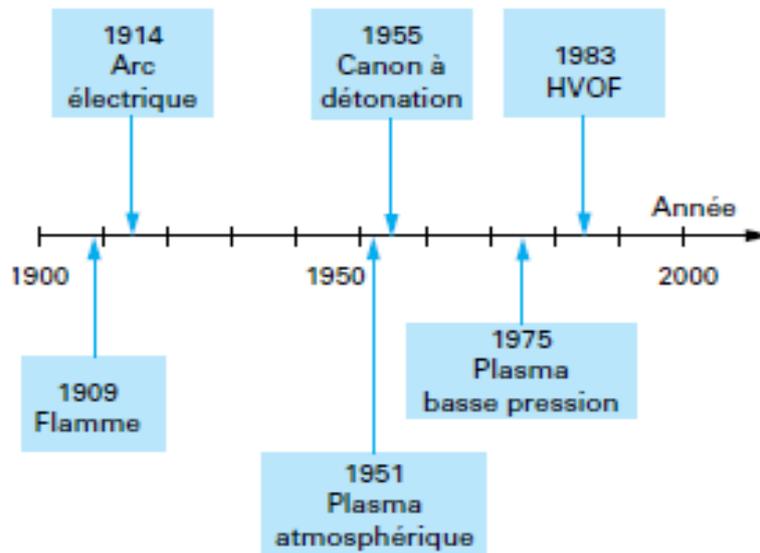


Figure 1.8 Chronologie de développement des procédés de projection thermique [103]

Les énergies thermique et cinétique disponibles par ce procédé permettent la fusion de la plupart des matériaux et conduisent à la construction de revêtements d'adhérence supérieure à 40 MPa et de porosité inférieure à 10% [104]. Les rendements de projection sont fonction des matériaux projetés et varient de 50 à 90% [11].

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 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\dots$),
- les carbures (WC, ...),
- les cermets ($\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$, WC/Co, $\text{ZrO}_2/\text{NiAl}\dots$),
- les métaux purs (Mo, Ti, Al, Zn)
- les alliages (NiCr, NiAl, NiCrAlY...).

La projection plasma consiste en un dépôt de particules arrivant sur le substrat dans un état accéléré liquide ou semi-liquide [105]. La projection plasma atmosphérique conventionnelle (APS), qui utilise la poudre comme matériau projeté, subit la série de processus suivante, (Figure 1.9) :

- 1) les matériaux qui vont former le revêtement sont injectés grâce à un gaz porteur dans le jet plasma,
- 2) au passage dans le jet plasma, ces matériaux sont chauffés au-dessus de leur température de fusion et accélérés à grandes vitesses par un flux de gaz en direction du substrat. Ce flux de gaz sous l'état plasma est généré par une torche plasma formée en général de deux électrodes concentriques et de l'éclatement d'un arc électrique entre la pointe de la cathode et la surface intérieure de l'anode (Figure 1.10). Traditionnellement, les gaz utilisés pour la projection plasma sont l'argon (Ar), l'hydrogène (H₂), l'hélium (He) et l'azote (N₂).
- 3) lorsque les particules s'écrasent sur le substrat préalablement sablé pour augmenter l'accrochage mécanique de ces particules, elles forment des lamelles qui vont se solidifier rapidement et se recouvrir les unes avec les autres [52]. Les dépôts produits présentent une structure lamellaire et de nombreux défauts [106] (Figure 1.11).

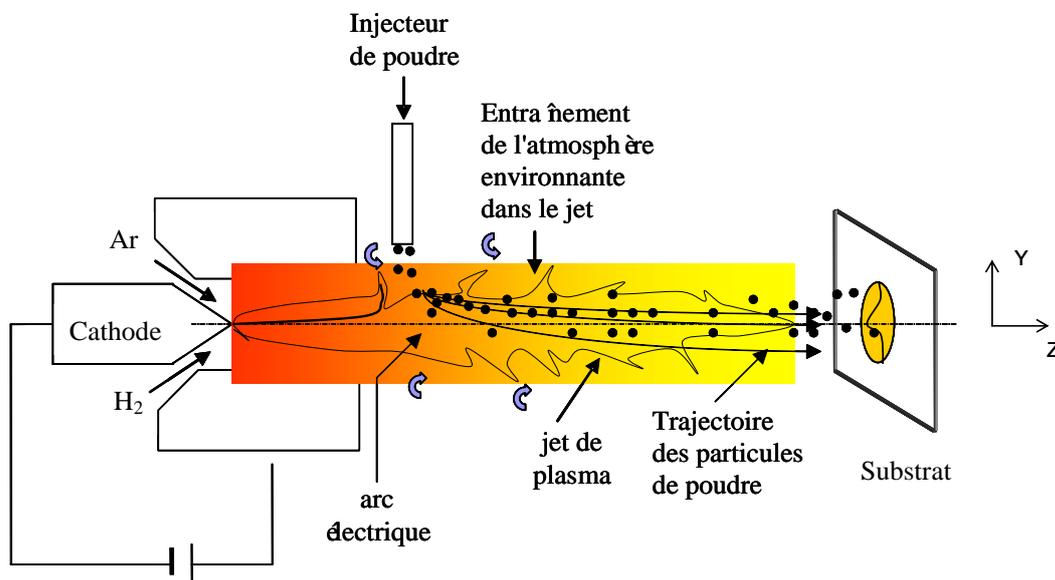


Figure 1.9 Schéma de la projection APS

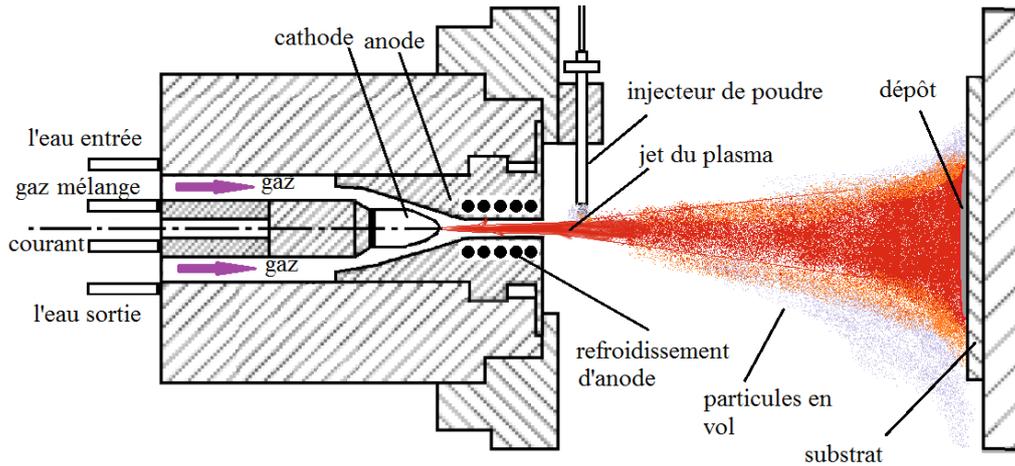


Figure 1.10 Schéma de la torche plasma classique

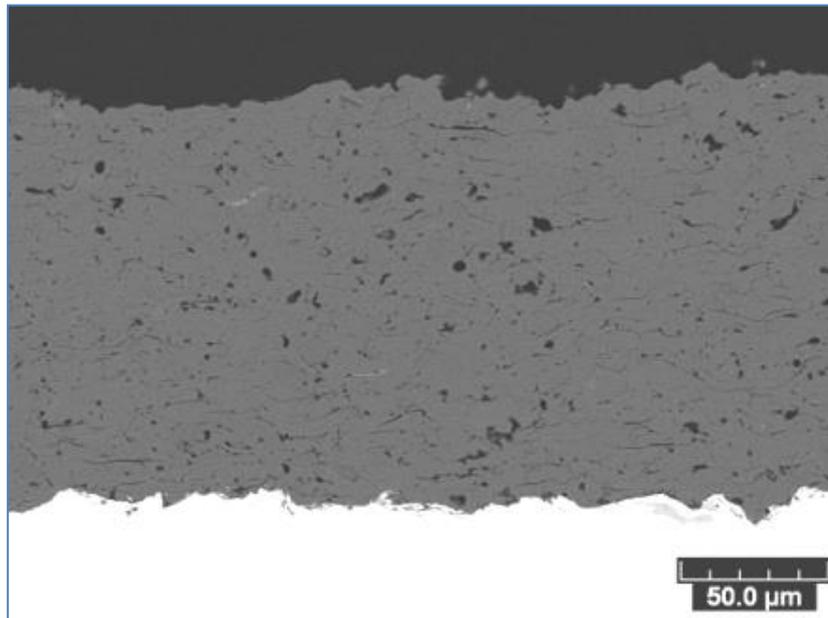


Figure 1.11 Microstructure classique d'un dépôt APS

1.2.4.1 Des revêtements conventionnels aux revêtements nanostructurés

La méthode la plus simple pour préparer des revêtements finement structurés consiste à utiliser des poudres plus fines. L'un des inconvénients majeurs du dépôt issu de particules nanométriques par projection thermique est le problème de leur injection jusqu'au cœur du flux enthalpique, en raison de :

- la faible inertie des petites particules : la capacité de leur pénétration dans le cœur du

plasma est limitée [107-109].

- les forces de surface électrostatiques entre ces particules peuvent dominer les forces de gravitation agissant sur les particules, entraînant l'agglomération et le colmatage des particules, puis une incapacité à alimenter le jet thermique par le matériau [110].
- la diminution de la taille moyenne des particules jusqu'à une échelle nanostructurée nécessite, outre d'autres problèmes technologiques, d'augmenter le rapport d'injection de particules par une augmentation significative du débit de gaz porteur froid. Celui-ci perturbe le flux d'enthalpie haute (la perturbation se produit généralement pour un débit massique de gaz égal ou supérieur à un sixième du débit d'enthalpie élevée [108]).

Pour contourner ce phénomène, trois voies peuvent être suivies: projeter des particules de taille micrométriques comme dans les projections thermiques conventionnelles, mais constituées de particules agglomérées de taille nanométrique [111-114], projeter des particules sub-micrométriques ou de taille nanométrique en utilisant un support liquide au lieu de gaz [110, 115-117], ou projeter des précurseurs de solution [118, 119]. Différentes stratégies ont été explorées pour développer / adapter les procédés de projection thermique pour la production de revêtements finement structurés [120, 121].

1.2.4.2 La projection d'agglomérats micrométriques constitués de particules nanométriques

Des poudres micrométriques nano-structurées (nanoparticules agglomérées sous forme de microparticules sphériques) sont fabriquées depuis la fin des années 1990 [122]. Ces poudres sont généralement préparées par séchage, elles sont pulvérisées puis frittées. Des revêtements finement structurés sont ainsi préparés en projetant ce type de poudres [73, 122]. En général, lors d'un refroidissement rapide, la coquille fondue se solidifie à une échelle micrométrique et assure la cohésion du revêtement tandis que le noyau non fondu reste à l'échelle nanométrique. Une telle structure à deux échelles est classée comme structure «bimodale». Par exemple, c'est ce qui est développé pour des revêtements de type Al_2O_3 -3 wt% TiO_2 [123], YSZ [124, 125] et TiO_2 [122, 126, 127]. Des recherches sont donc menées en ce sens pour la projection de tels agglomérats nanostructurés, la difficulté résidant dans l'obtention du revêtement nanostructuré et pour cela, il est indispensable d'optimiser soigneusement la température des particules dans le jet de projection thermique. Il a été

prouvé que la projection d'agglomérats de poudre de taille micrométrique aboutit à une architecture de revêtement à deux échelles limitant ainsi l'amélioration des performances de revêtement [128, 129].

1.2.4.3 La projection plasma de solution de précurseurs (SPPS)

La projection plasma de solutions de précurseurs consiste à injecter des solutions liquides dans une flamme, par exemple un mélange de sels de zircon et d'yttrium [121]. Une fois injectées, les gouttes de liquide sont rapidement fragmentées, la vaporisation des solvants a lieu avant la pyrolyse des espèces chimiques et les précurseurs sont précipités ou gélifiés, pyrolysés et fondus avant de se déposer sur le substrat. Avec les solutions de précurseurs, les propriétés de la solution ont un effet significatif sur la microstructure des revêtements obtenus et doivent être soigneusement optimisées. Par exemple, Basu et al. [130] ont fabriqué des couches de YSZ avec une architecture en réseau bien différente selon les paramètres de projection et la concentration en espèces chimiques dans la solution. Ils indiquent qu'aux concentrations classées comme «élevées» (supérieures à 50 vol.%), les précipitations ont lieu dans le volume des gouttelettes et conduisent à des couches relativement denses, tandis qu'à des concentrations classées comme «faibles» (inférieures à 20 vol.%), la précipitation a lieu dans la couche externe des gouttelettes et conduit à des couches poreuses grâce à la présence du précurseur non pyrolysé [131].

1.2.4.4 La projection plasma de suspensions (SPS)

Cette méthode consiste à injecter des précurseurs solides de taille submicrométrique ou de taille nanométrique via un porteur liquide afin de fournir aux particules de taille nanométrique une quantité de mouvement suffisante pour pénétrer dans le cœur du jet thermique. Son développement a été rapide au cours des dernières décennies [110, 115, 132-135]. Les particules solides sont dispersées dans le porteur liquide et stabilisées par un dispersant pour former une suspension [116, 136]. La suspension est ensuite injectée dans le jet plasma et le revêtement est formé grâce à l'évaporation du porteur liquide avant la fusion des particules et leur impact sur le substrat.

Pour le procédé SPS, les propriétés de la suspension sont très importantes et doivent être contrôlées avec soin. Il faut choisir, par exemple, le dispersant approprié à la poudre mise en

suspension ainsi que sa concentration afin d'empêcher l'agglomération des particules de poudre dans la phase liquide [108, 110, 137]. En raison de la taille initiale du précurseur (normalement plus petit que plusieurs micro), la dimension caractéristique structurale des revêtements SPS est plus petite que celle de la projection thermique conventionnelle où des particules de taille micrométrique de l'ordre de 10 à 50 μm sont habituellement traitées [138]. De nouvelles caractéristiques microstructurales (pores nanométriques ou fissures verticales) et de nouvelles propriétés (faible conductivité thermique, porosité élevée, tolérance aux chocs thermiques améliorée, etc.) sont ainsi trouvées [73, 139-141].

Des concentrations d'environ 30 wt.% de phase solide sont couramment projetées et la quantité d'énergie nécessaire pour chauffer et évaporer la phase liquide a nécessité le développement de nouvelles torches plasma à haute puissance, avec des cathodes multiples ou d'injection axiale et synchronisée [142]. Cela a permis d'atteindre des vitesses d'alimentation élevées de 100 mL / min ou plus [107, 143].

1.2.5 Comparaison des techniques de dépôt nanostructuré

Les procédés PVD / CVD sont des techniques extrêmement intéressantes pour préparer des revêtements à l'échelle nanométrique mais ils nécessitent un équipement et des chambres à vide hautement contrôlés, ce qui augmente considérablement leur coût [101]. En plus, le rendement de dépôt est faible et rajoute un coût de fabrication significatif. En revanche, le coût de fabrication de dépôt par électrodéposition soit relativement bas, mais par contre le choix du matériau limite son application. Un autre inconvénient sérieux concerne celui de la pollution de l'environnement. Comparativement, les procédés de projection thermique gagnent en efficacité en raison de leur polyvalence, de leur vitesse de dépôt rapide et donc de leur coût de fabrication relativement faible. Le [Tableau 1.3](#) donne quelques éléments comparatifs de ces méthodes pour la fabrication de revêtements.

Bien que la technique de projection thermique APS soit un procédé dont les avantages ne sont plus à justifier, l'utilisation des procédés SPPS et SPS reste complexe car plus sensibles aux variations de paramètres opératoires. Les progrès dans ce domaine résultent de la combinaison d'activités de modélisation, d'évolution des outils de diagnostic et d'optimisations expérimentales qui ont permis le développement d'une large gamme de structures de revêtement présentant dans de nombreux cas des propriétés uniques [73]. Entre ces deux

techniques, la limitation fonctionnelle du procédé SPPS concerne surtout son faible taux de dépôt. C'est pourquoi, cette thèse s'est orientée vers la technique de projection SPS.

Tableau 1.3 Eléments de comparaison des procédés pour les revêtements finement structurés [104]

Caractéristiques	PVD	CVD	Électrodéposition	Projection thermique (APS, SPPS, et SPS)
Coût de l'équipement	Modéré à élevé	Modéré	Bas	Modéré à élevé
Coût de fonctionnement	Modéré à élevé	Bas à modéré	Bas	Bas à modéré
Environnement de travail	vide	vide	Solutions aqueuses	Atmosphérique
Microstructure de revêtement	Echelle nanométrique	Echelle nanométrique	Echelle nanométrique	Echelle nanométrique à micrométrique
Épaisseur de revêtement	Fin (nm- μ m)	Fin à épais (1 μ m–mm)	Moyen à épais (1 μ m–mm)	Épais (10 μ m–cm)
Température du substrat requise	Basse à élevée	Modérée à élevée	Basse	Basse à modérée
Adhérence	Liaisons mécanique et chimique	Liaison chimique	Liaisons mécanique et chimique	Liaison mécanique
Matériaux	Métaux, céramiques, polymères	Métaux, céramiques, polymères	Métaux	Métaux, céramiques, polymères, cermets
Rendement de dépôt	Bas ($\text{Å} / \text{sec}$)	Bas ($\text{Å} / \text{sec}$)	Modéré (nm / sec)	Élevé ($\mu\text{m} / \text{passe}$)

1.3 Détails de la projection plasma de suspension

Au cours de la dernière décennie, le procédé SPS a été abordé comme l'un des procédés émergents en projection thermique les plus prometteurs pour former des revêtements

finement structurés [51, 144-146]. Le détail de ce procédé est décrit ci après à commencer par :

1.3.1 Mise en forme des suspensions

Fondamentalement, une suspension appropriée pour la projection thermique est constituée du liquide de dispersion, de la phase solide sous la forme d'une poudre submicronique ou nanométrique et d'additifs chimiques. Une voie de préparation de suspension typique est décrite sur la [Figure 1.12](#). La phase liquide peut être de l'eau, un solvant organique ou un mélange des deux. Selon les poudres devant être dispersées, les additifs doivent permettre d'ajuster la valeur du PH ou de modifier les propriétés de surface des poudres stabilisant ainsi la suspension et empêchant la phase solide de s'agglomérer et de sédimenter. Il convient de noter que les propriétés rhéologiques de la suspension sont fortement influencées par le type de poudre (granulométrie et chimie de surface), la charge solide (wt.% du contenu solide), le type de solvant et la quantité d'additifs [139]. En particulier, dans le cas des céramiques oxydes nanométriques, des modifications du comportement par effet de cisaillement des suspensions est fréquemment observé [139].

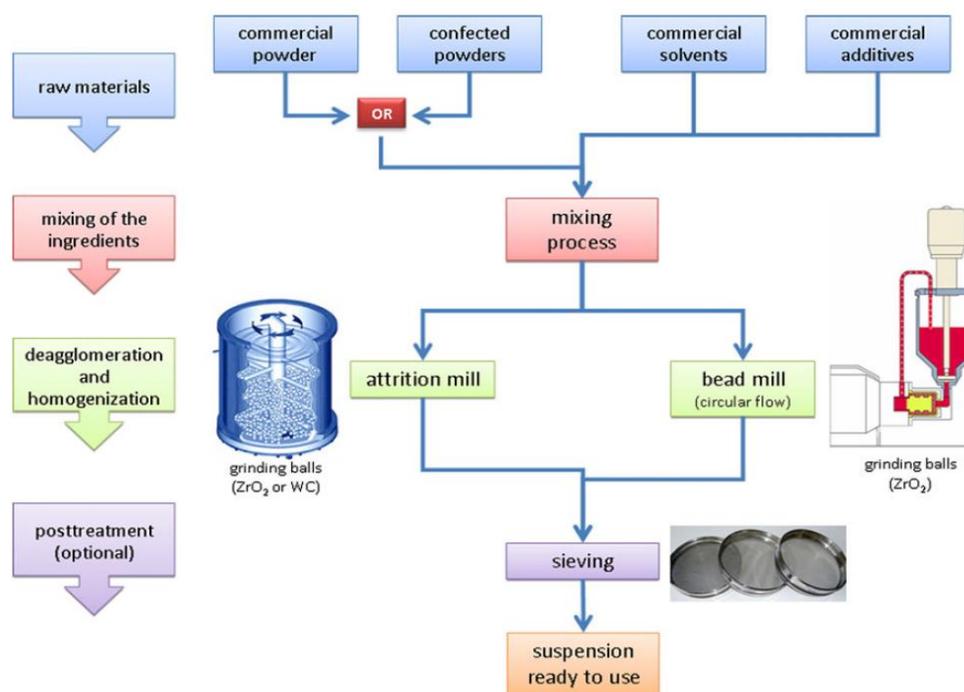


Figure 1.12 Préparation des suspensions adaptées à la projection thermique [139]

1.3.1.1 Type de solvant: Eau ou Alcool

Les suspensions peuvent être à base d'eau, à base d'alcool (principalement à base d'éthanol) ou à base du mélange d'eau et d'alcool. Les propriétés telles que la viscosité et la tension superficielle de la suspension sont importantes et dépendent du type de solvant utilisé, qui peut jouer un rôle crucial dans la formation du revêtement SPS [147, 148]. Ainsi, les suspensions à base d'eau ont une tension de surface plus élevée que les suspensions à base d'éthanol, en raison de la tension superficielle plus élevée de l'eau par rapport à l'éthanol [149, 150]. Le [Tableau 1.4](#) énumère les principales propriétés physiques des solvants les plus fréquemment rencontrés.

Tableau 1.4 Quelques propriétés physiques des solvants utilisés en SPS [146]

	Tension superficielle σ [J m ⁻²] (temp. amb.)	Viscosité μ [Pa s] (temp. amb.)	Chaleur spécifique C_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹] (temp. ambi.)	Chaleur latente de vaporisation L_v [J kg ⁻¹]	Température de vaporisation T_v [K]
Eau	72×10^{-3}	10^{-3}	4.18×10^3	2.26×10^6	373
Ethanol	22×10^{-3}	1.06×10^{-3}	2.44×10^3	0.84×10^6	351

La comparaison de ces deux solvants permet de dire que :

- La suspension à base d'eau est moins chère que la suspension à base d'alcool. L'énergie nécessaire pour vaporiser l'éthanol est inférieure à celle de l'eau, [110], soit environ 3 fois plus d'énergie pour vaporiser l'eau.
- L'éthanol contient du carbone qui peut polluer le revêtement [146].
- Le rapport de la masse de revêtement à la masse projetée sur le substrat est doublé lors du passage d'une suspension à base d'eau à une suspension à base d'éthanol [151]. Le rendement de dépôt est donc largement augmenté en utilisant l'éthanol comme liquide.

1.3.1.2 Dispersant dans la suspension

Les propriétés des revêtements sont fortement dépendantes des propriétés de la suspension [44, 152]. Par conséquent, la première étape pour produire des revêtements SPS de bonne qualité consiste à disperser convenablement les particules dans le porteur liquide pour obtenir des suspensions stables qui peuvent être introduites dans la torche plasma par le système d'injection sans colmatage ou décantation. Pour stabiliser la poudre dans un solvant liquide, la suspension est normalement préparée en ajoutant un dispersant (électrostatique, stérique ou électro-stérique) [44, 153]. Les dispersants doivent se décomposer sans former d'espèces nuisibles et sans résidus solides lors de la projection. La fraction optimale de dispersant doit être optimisée en mesurant la viscosité apparente de la suspension par rapport à la fraction dispersante qui doit être la plus faible possible [154]. La fraction optimale du dispersant est également étroitement liée à la surface spécifique de la poudre dispersée [146].

Les suspensions contiennent un liquide contenant de fines particules solides et certains composants sont ajoutés pour améliorer leurs propriétés rhéologiques, pour diminuer l'agglomération des solides fins et pour ralentir leur sédimentation. Une position instantanée de petites particules dans un liquide se situe au point d'équilibre des forces d'interaction produites avec les autres particules. Ces forces sont répulsives ou attractives, comme montré sur la [Figure 1.13](#).

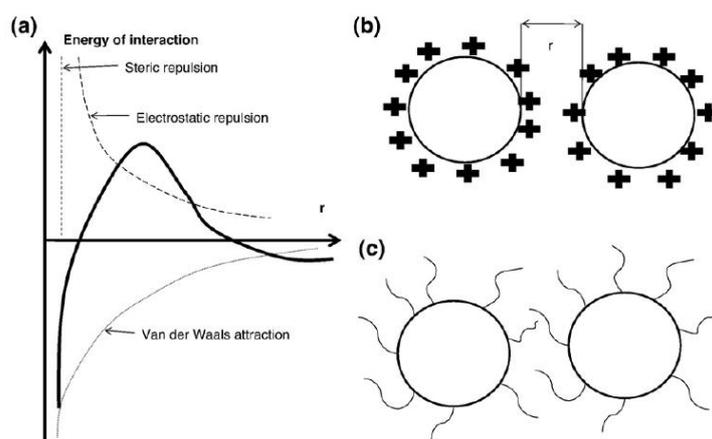


Figure 1.13 (a) Energie d'interaction entre deux particules colloïdales avec les forces agissantes, (b) particules chargées (stabilisation électrostatique), et (c) particules couvertes de polymères (stabilisation stérique) [155]

L'état de la suspension dépend de l'équilibre entre ces forces. La suspension est dite stable si les particules ne s'agglomèrent pas. La méthode de stabilisation consiste à modifier les phénomènes à la surface des particules par les additifs, appelés dispersants et défloculants. Les additifs peuvent conduire à la [149]:

- La stabilisation électrostatique, qui est réalisée en utilisant principalement des agents inorganiques. Par exemple la solution d'aluminate de sodium utilisée pour traiter les particules de silice [156] ou l'acide polyacrylique utilisé pour stabiliser la suspension aqueuse de YSZ [44] applicable aux systèmes colloïdaux à base d'eau;
- La stabilisation stérique, qui est réalisée à l'aide d'agents organiques (souvent des polymères, tels que les polyacrylates ou les particules inorganiques de poly-naphtalène sulfonates [157]).

La stabilité de la suspension se mesure par évaluation du potentiel zêta, qui est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et la couche limite qui entoure la particule dispersée. Pour le potentiel proche de 0 une floculation rapide se produit. Lorsque le potentiel supérieur à 30 mV ou inférieur à -30 MV, le système colloïdal commence à être stable [158].

1.3.1.3 Caractéristiques de la suspension

Une suspension idéale devrait avoir les caractéristiques suivantes [159] : i) Bonne capacité d'écoulement et faible viscosité, ii) Bonne stabilité sans sédimentation, en particulier pendant la projection, et iii) Bonne reproductibilité entre les lots.

Afin de satisfaire aux exigences mentionnées ci-dessus, les particules doivent exister sous une forme séparée, c'est-à-dire dans une suspension stable colloïdale. Un résumé des paramètres clés qui doivent être pris en compte pour le développement de la suspension est donné sur la [Figure 1.14](#). La combinaison des propriétés des matières premières (fond bleu sur la [Figure 1.14](#), côté gauche) et des propriétés de suspension (fond orange sur la [Figure 1.14](#), côté droit), qui peut être optimisée grâce à l'utilisation d'additifs appropriés, détermine l'applicabilité d'une suspension pour projection thermique [160].

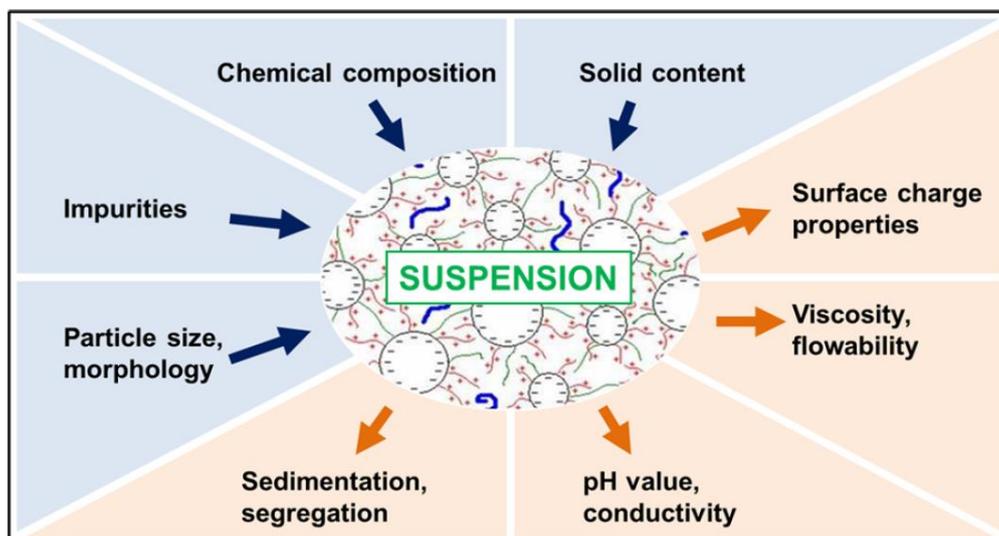


Figure 1.14 Paramètres de la suspension - paramètres définis par les solides (bleu) et les paramètres de suspension qui en découlent (orange) [160]

.Un point important, déjà souligné auparavant [161], est le choix de la poudre qui doit avoir une distribution granulométrique assez étroite. Les paramètres physiques initiaux de la poudre tels que la taille, la morphologie des particules et leur état d'agglomération permettent de déterminer le potentiel de la matière première et ils seront directement reliés à la structure de revêtement [161]. Si les particules peuvent être séparées de manière adéquate, un revêtement homogène ayant une faible rugosité de surface peut être obtenu, tandis que des agglomérats de grande taille, de forme irrégulière conduisent à des structures de revêtement poreuses. La structure cristalline et la quantité d'impuretés de la matière première affectent aussi les paramètres de la projection. Ainsi, de faibles quantités d'impuretés (de l'ordre de ppm) peuvent non seulement modifier considérablement le comportement de la suspension, mais elles accélèrent également les transformations de phase du matériau [162, 163].

1.3.2 Transport de la suspension jusqu'au plasma

1.3.2.1 Type de transferts

Depuis que le procédé de projection thermique en voie liquide a émergé, les équipes de recherche se sont attachées à développer un système d'injection répondant à des contraintes spécifiques. Il existe essentiellement deux modes de transfert utilisés en projection thermique [116, 149]:

➤ Transfert mécanique

Le liquide peut être transporté jusqu'au cœur du plasma par des pompes péristaltiques (Figure.1.15a). Il est également possible d'utiliser les pompes à perfusion [149]. Le débit du liquide délivré est contrôlé par la vitesse de rotation du moteur. Ces pompes sont faciles à contrôler électroniquement et peuvent être utilisées pour transférer différentes suspensions [164].

➤ Transfert pneumatique

Le système pneumatique est simple et facile à réaliser avec l'utilisation d'air comprimé [149]. Le débit de la suspension est contrôlé par la pression du gaz, comme il est montré dans Figure.1.15b. Similaire à la Figure.1.15a, cette méthode peut également transférer différentes suspensions en utilisant plusieurs réservoirs.

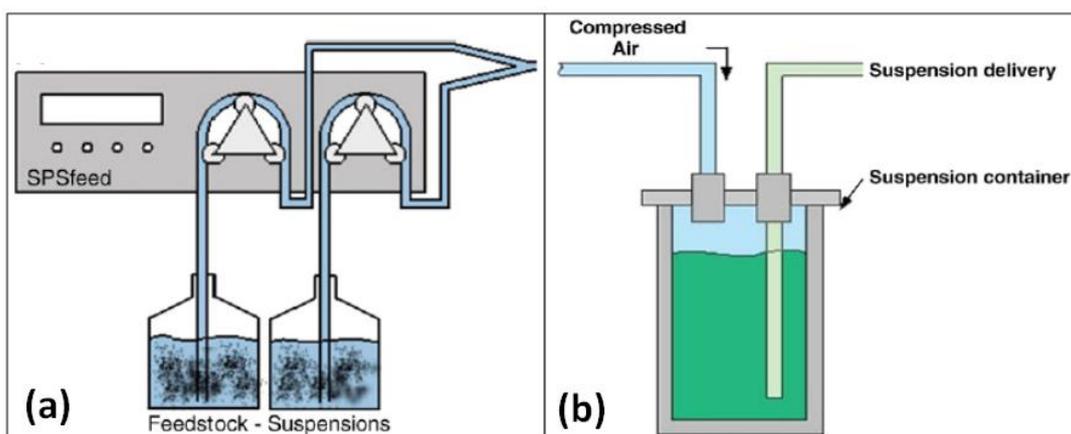


Figure 1.15 Système de transfert de suspension: a) méthode mécanique, b) méthode pneumatique [149]

1.3.2.2 Type d'injection

Pour obtenir la microstructure de revêtement souhaitée, une injection de la suspension appropriée est aussi importante que les autres paramètres de traitement discutés jusqu'à présent. Il existe deux méthodes pour injecter la suspension, l'injection radiale et l'injection axiale, comme il est montré en Figure 1.16 :

➤ L'injection radiale (Figure 1.16a) est un mode commun qui correspond à une injection de

la suspension perpendiculairement à l'axe de la torche [165]. Afin de produire les gouttelettes qui peuvent pénétrer dans le jet de plasma et entrer dans le centre du panache de plasma, la taille et la vitesse des gouttelettes en tant que paramètres critiques doivent être strictement contrôlés. Pour cela, il faut alors comparer la densité de moment du liquide à celle du jet de plasma. En général, une pénétration appropriée du liquide est obtenue lorsque [146, 149, 166]:

$$\rho_{\text{liquid}} v_{\text{liquid}}^2 > \rho_{\text{plasm}} v_{\text{plasma}}^2 \quad \text{Eq 1.1}$$

où ρ est la densité et v est la vitesse.

- L'injection axiale (Figure 1.16b) achemine directement la suspension dans le panache du plasma par un injecteur coaxial. Ce type d'injecteur évite les inconvénients de l'injection radiale (besoin de répondre à l'équation 1.1), mais doit permettre par contre à la suspension de traverser tout le corps de la torche [167].

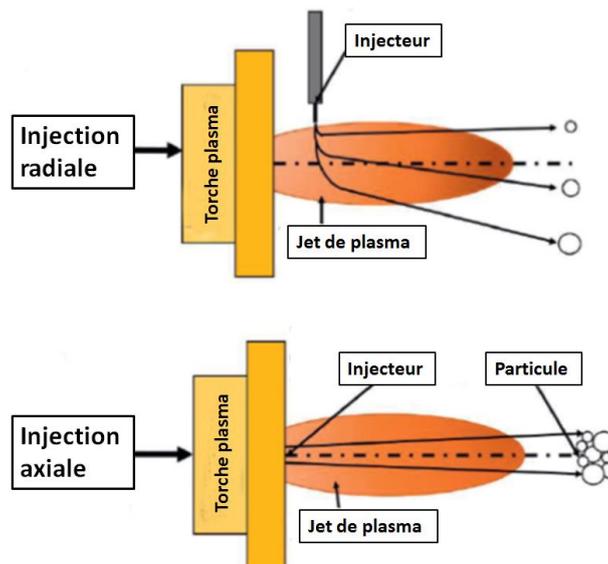


Figure 1.16 Schémas de (a) de l'injection radiale (b) de l'injection axiale de suspension [168]

1.3.2.3 Type de jet

La suspension peut être injectée dans le jet thermique sous forme de jet de liquide ou sous forme atomisée. Les injecteurs sont donc deux types : injecteur mécanique et atomiseur, Figure 1.17. Lorsqu'un injecteur mécanique est utilisé, un jet liquide de suspension est injecté dans le jet plasma (Figure 1.17 a). Dans ce cas-là, le jet plasma lui-même effectue l'étape de

décomposition du jet liquide en petites gouttelettes. En revanche, avec l'utilisation d'un atomiseur (Figure 1.17 b), la suspension est d'abord atomisée, fragmentée en gouttelettes puis finalement injectée dans le jet plasma [168].

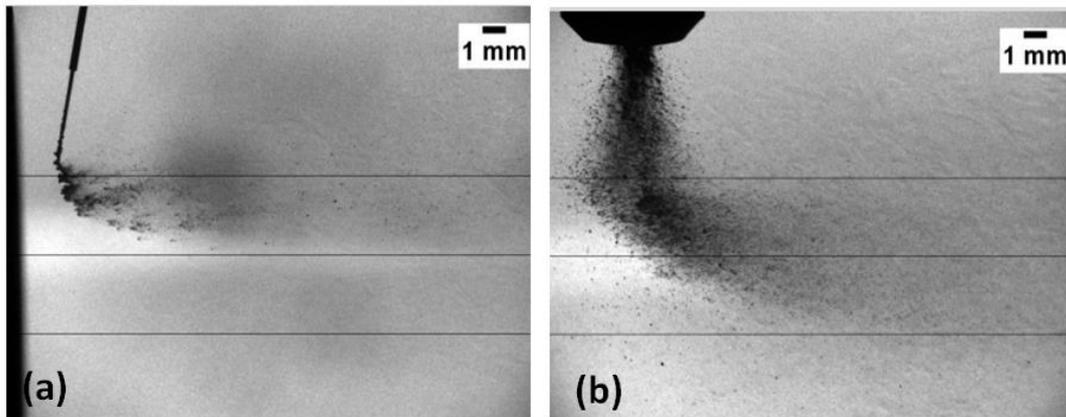


Figure 1.17 (a) Injecteur capillaire (jet continu) et (b) Atomiseur bi-fluide (nuage de gouttelettes [169])

L'avantage de l'injecteur mécanique est son système simple, qui injecte la suspension directement dans le panache de plasma. Cependant, nécessite un contrôle rigoureux du débit de suspension est nécessaire afin que la suspension puisse être fragmentée par le jet de plasma supposé suffisamment énergétique. Pour les atomiseurs, parce que la suspension a été atomisée en petites gouttelettes avant qu'elle n'atteigne le jet thermique, la fenêtre de fonctionnement des paramètres plasma est plus étendue, le débit de suspension peut être beaucoup plus élevé et en conséquence, un rendement de dépôt plus élevé peut donc être atteint.

1.3.3 Etapes de l'interaction de la suspension avec le plasma

En supposant qu'un jet stable de suspension soit injecté dans le jet de plasma, les gouttelettes de suspension vont subir diverses étapes avant d'atteindre le substrat et participer à la formation du dépôt. Comme il est montré en Figure 1.18, ces différentes étapes sont détaillées chronologiquement :

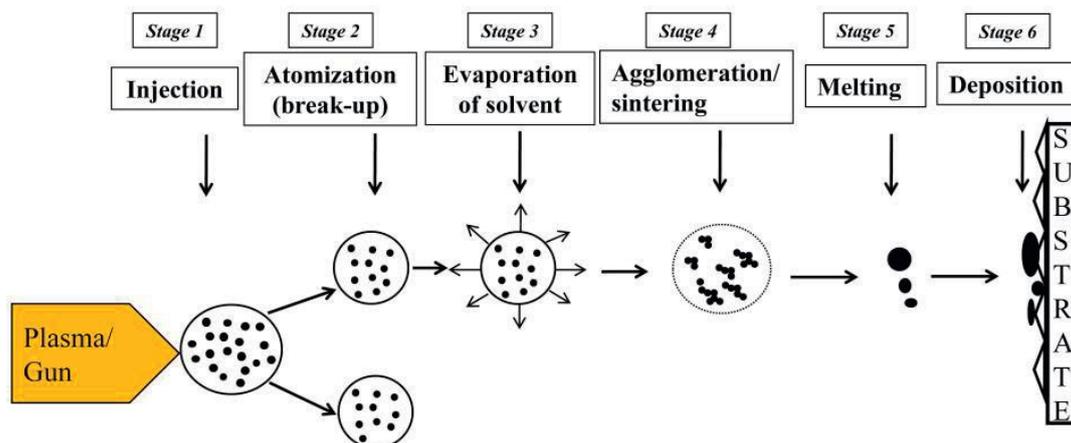


Figure 1.18 Schéma des différentes étapes de traitement d'une suspension dans le jet thermique depuis son injection jusqu'à son impact sur le substrat [168]

1.3.3.1 Injection de la suspension dans le plasma

La première étape est l'injection de la suspension, et en fonction de l'endroit où le flux de suspension est injecté, soit au cœur du jet de plasma, qui est extrêmement chaud, soit à la périphérie plus froide, il sera traité différemment en vol [170]. Avec le mode d'injection axiale, la suspension entre nécessairement au cœur du plasma mais dans le cas de l'injection radiale, les gouttelettes qui restent en périphérie du jet se retrouvent sous forme de particules sphériques sur le substrat alors que les gouttelettes injectées directement dans le cœur chaud du jet de plasma subissent la fusion et se déposent sur le substrat sous forme de splats (particules fondues qui peuvent s'étaler à l'impact). Ces splats sont similaires à ceux que l'on trouve en projection APS classique mise à part leur taille qui bien entendu est largement inférieure (environ dix fois plus petits en diamètre).

1.3.3.2 Fragmentation des gouttelettes en vol

Dans cette étape, la suspension est fragmentée dès son contact avec le jet thermique, comme cela est illustré sur la Figure 1.19. La force de traînée de plasma ainsi que la tension superficielle de la gouttelette sont les deux paramètres les plus importants qui influencent cette fragmentation. Celle-ci sera régie d'une part par les forces de cisaillement du plasma qui tentent à décomposer les gouttelettes initiales en gouttelettes plus fines, et d'autre part par les forces de tension en surface de la gouttelette qui résistent aux forces de cisaillement et tendent à empêcher la fragmentation secondaire [137, 146, 149]. L'équilibre de ces influences

déterminera la taille finale des gouttelettes [147].

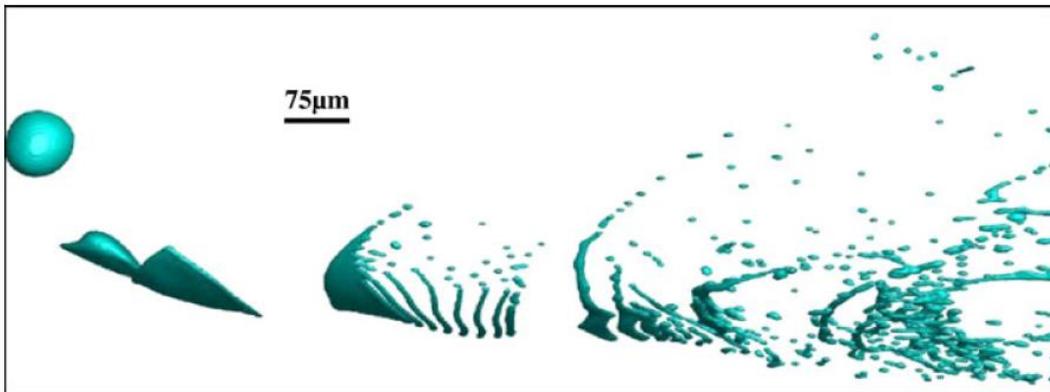


Figure 1.19 Fragmentation de la gouttelette de suspension dans un jet de plasma [139]

La relation entre les paramètres et la taille des gouttelettes fragmentées a été calculée par Fazilleau et al. [137] selon l'équation suivante:

$$d = \frac{8 \sigma}{c \rho u^2} \quad \text{Eq 1.2}$$

où d (m) représente le diamètre des gouttelettes, σ (N/m) est la tension superficielle de la gouttelette, c est le coefficient de traînée, u (m/s) est la vitesse de l'écoulement plasma et ρ (Kg/m^3) la masse volumique du plasma. D'après cette équation, on peut voir qu'une tension de surface plus faible et un coefficient de traînée plus élevé sont nécessaires pour favoriser la fragmentation et obtenir une gouttelette plus petite.

1.3.3.3 Evaporation du solvant

Dans la troisième étape, les gouttelettes fragmentées sont rapidement chauffées et le solvant se vaporise. La vaporisation du liquide pendant cette étape nécessite une quantité d'énergie du jet plasma non négligeable si bien que l'énergie restante pour traiter les gouttelettes peut être insuffisante et conduire à une fusion incomplète des particules solides.

La Figure 1.20 montre une comparaison entre les temps de fragmentation et de vaporisation en fonction du diamètre des gouttelettes pour un plasma Ar/H₂ et une tuyère de 6 mm de diamètre. Les temps de fragmentation et de vaporisation diffèrent d'au moins deux ordres de

grandeur quel que soit le diamètre considéré de la gouttelette. Il est également important de noter que le temps de vaporisation d'une goutte de 300 μm de diamètre est environ 4 fois plus long que celui d'une goutte de 3 μm (qui est 100 fois plus petite) [73].

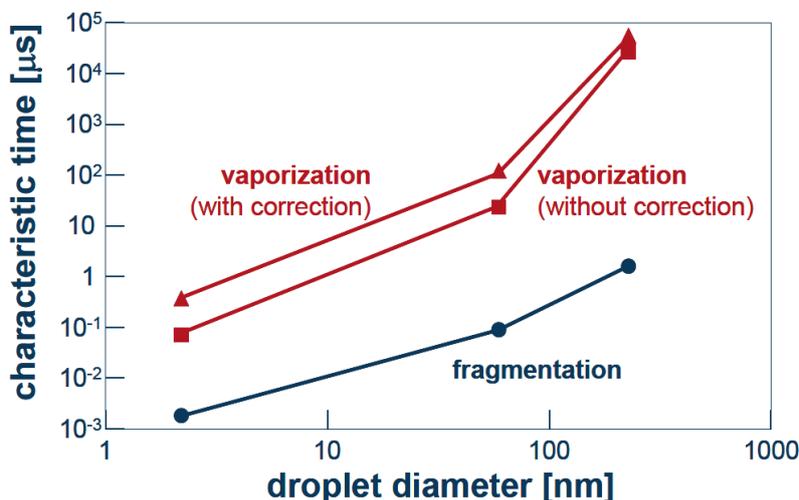


Figure 1.20 Temps de fragmentation et temps de vaporisation des gouttes d'éthanol en fonction du diamètre des gouttelettes sans et avec la correction qui prend en compte l'effet tampon du nuage de vapeur à la surface de la goutte [73]

1.3.3.4 Agglomération et frittage des nanoparticules

Après l'évaporation du solvant, les particules (de taille nanométrique dans la suspension) subissent une agglomération ou un frittage. Par ces mécanismes, la taille des agglomérats est plus grande que les particules initiales [168]. Cependant, une taille de particule initiale plus grande signifie que la gouttelette fragmentée (contenant certaines particules fines agglomérées) contient une masse de particules solides plus grande, qui va fondre dans l'étape suivante.

1.3.3.5 Fusion des particules solides

Pour cette étape, les particules (particules initiales et particules agglomérées) subissent une fusion lorsqu'elles entrent en contact direct avec le plasma. La particule fondue peut être constituée de quelques-unes des particules de poudre initiales, qui ont été agglomérées dans l'étape précédente et qui peuvent conduire à une masse solide légèrement plus grande dans

la particule fondue que la masse initiale de particules de poudre. La quantité de chaleur disponible dans le jet plasma est apportée aux particules agglomérées ou non qui le traversent. Cette énergie dépend de la puissance mise en jeu par le procédé et donc de son enthalpie mais aussi du temps de séjour et de la vitesse des particules dans l'écoulement [137, 146, 171]. Habituellement en SPS, la distance de projection est plus courte que celle utilisée en APS car logiquement les particules de poudre de la taille inférieure nécessitent moins de temps pour être fondues.

1.3.3.6 Impact des particules solides sur le substrat et formation du revêtement

Au cours de la dernière étape, les particules agglomérées ou non, fondues ou semi-fondues, sont accélérées vers le substrat où elles s'écrasent finalement. En raison de leur faible masse et taille, différents effets sont à prendre en compte lors de l'impact sur le substrat :

- Trajectoire : les particules de très faible taille sont beaucoup plus influencées par le jet thermique que des particules de taille plus importante. Berhaus et al. [172] ont simulé l'influence des changements de direction des vitesses des particules en fonction de leur taille dans le jet thermique, Figure 1.21. On peut voir que la trajectoire des particules inférieures à 5 μm peut être affectée par le flux du plasma dans la couche limite proche du substrat dû au faible moment de ces particules plus petites.

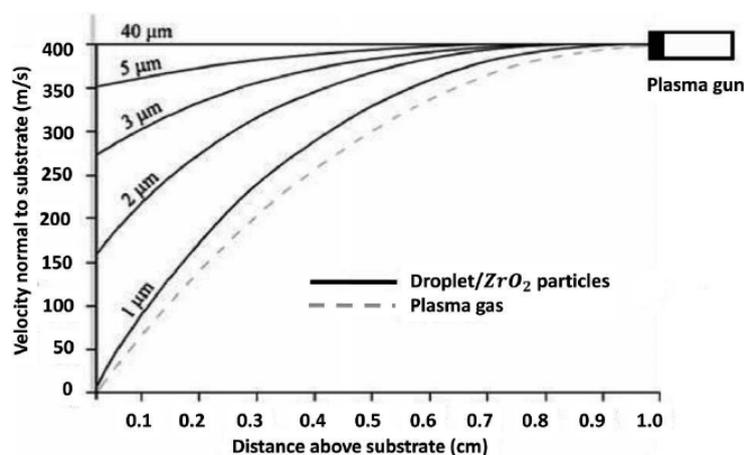


Figure 1.21 Effet de l'écoulement du plasma sur la trajectoire des gouttelettes juste avant l'impact en fonction de l'impulsion des gouttelettes [172]

- Ombrage : lorsque les particules arrivent sur un substrat de surface rugueuse, l'effet d'ombrage, représenté schématiquement en Figure 1.22, peut être critique [115, 172, 173]

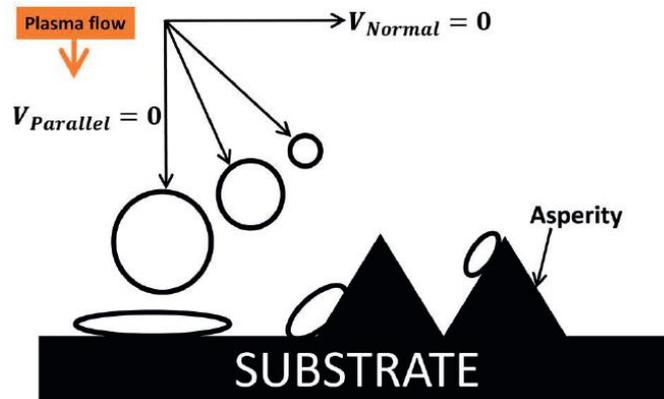


Figure 1.22 Impact de particules sur substrat rugueux – Effet d'ombrage [168]

- La microstructure : trois types de particules peuvent être collectés sur le substrat [73, 161, 174], comme il est montré sur la Figure 1.23 : i) celles qui ont été bien traitées (c'est-à-dire entièrement fondues) et qui forment des lamelles lors de l'impact. ii) celles qui ont voyagé dans les franges du jet et qui sont insuffisamment traitées ce qui correspond à l'état de poudre initial. iii) celles qui ont été éjectées du cœur chaud du jet thermique par la force de thermophorèse et qui sont resolidifiées.

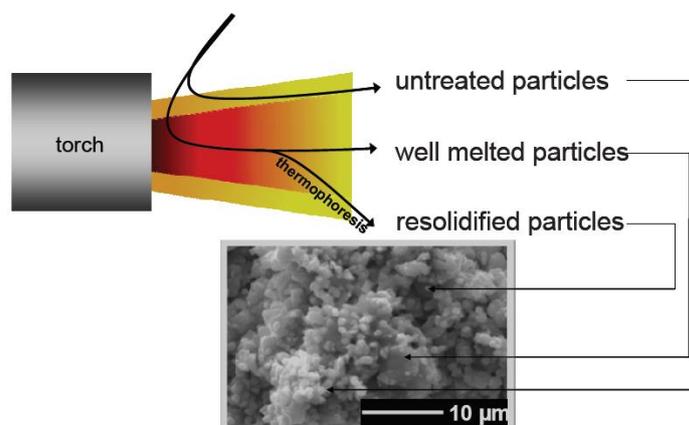


Figure 1.23 Schéma des trajectoires de particules dans le et plasma et conséquences sur la microstructure du revêtement [174]

Le comportement de ces petites particules peut être analysé en utilisant l'équation de Stokes [147, 175]:

$$S_t = \frac{\rho_p d_p^2 v_p}{\mu_g e_{BL}} \quad \text{Eq 1.3}$$

Où ρ_p est la masse volumique de la particule, d_p son diamètre moyen, v_p sa vitesse à proximité de la surface du substrat, μ_g est la viscosité du gaz plasmagène et e_{BL} est l'épaisseur de la couche limite du gaz à proximité du substrat (de l'ordre du dixième de millimètre). De cette équation, on constate que la taille de la particule d_p et sa vitesse à l'impact v_p jouent un rôle clé dans le nombre de Stokes. Lorsque ce nombre S_t est supérieur à 1, la trajectoire des particules n'est pas affectée par l'écoulement plasma de l'écoulement plasma si bien que les particules heurtent le substrat perpendiculairement [175]. Si au contraire, le nombre de S_t est très inférieur à 1, la particule devient le traceur de l'écoulement c'est-à-dire qu'elle est directement emportée par celui-ci, et toutes les gouttes à très faible nombre de Stokes ont la même trajectoire, ce qui pose un problème d'homogénéisation du mélange.

Sur la base de cette analyse, Van Every et al. [115] ont proposé trois principaux types de microstructures de revêtement pour le procédé SPS :

- Si la taille des gouttelettes après fragmentation est extrêmement faible (particule de taille inférieure à 1 μm), l'effet d'ombre est important, et conduit à générer une structure de type colonnaire.
- Les particules ayant une vitesse d'impact plus élevée et une taille comprise entre 1 et 5 μm sont sensibles au flux du plasma et elles peuvent former une structure avec des bandes de porosité dans les colonnes.
- Enfin, les particules de taille supérieure à 5 μm possèdent un moment beaucoup plus élevé; elles impactent directement le substrat sans subir (ou que très faiblement) l'effet de l'écoulement. Cela conduit à une structure lamellaire (similaire au revêtement APS) ou à une structure qui présente des fissures verticales.

Tingaud et al [176] ont étudié le profil d'un cordon de projection avec vues en coupe et vues de dessus prises à différents endroits sur le cordon [Figure 1.24](#) :

- Au milieu du cordon de projection, l'architecture de la couche déposée est relativement dense et cohésive. Quelques irrégularités en surface peuvent être constatées mais la topologie reste relativement homogène.

- Aux deux extrémités du cordon, les irrégularités de surface augmentent et la structure devient de plus en plus poreuse jusqu'à disparition des particules déposées. A cet endroit, des particules faiblement adhérentes présentent des formes sphériques ou angulaires.

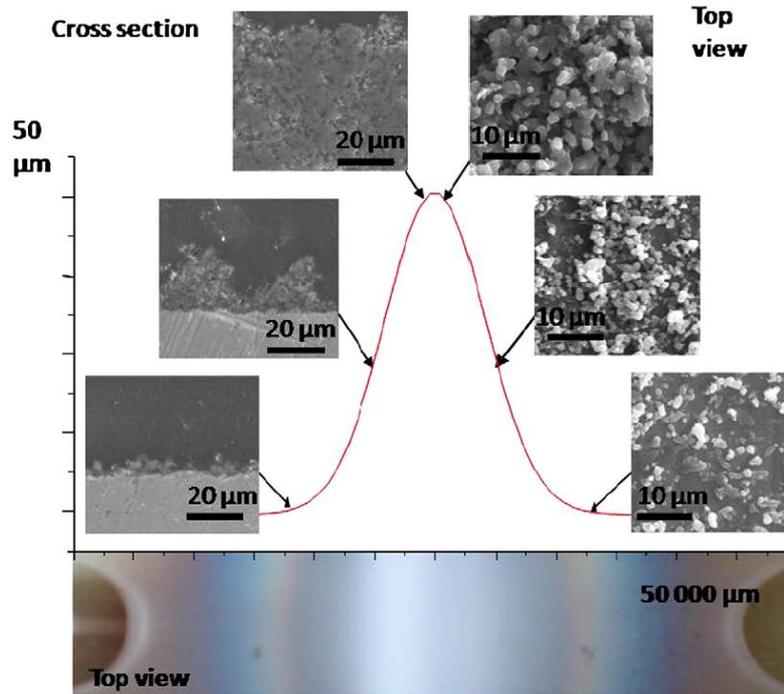


Figure 1.24 Vue de dessus et en coupe d'un cordon SPS obtenu pour une distance de projection = 30 mm et un rapport massique d'alumine en suspension de 10%. [176]

1.4 Optimisation de la microstructure des revêtements SPS

1.4.1 Relation Microstructure-Propriétés d'usage du revêtement SPS

Les propriétés des revêtements dépendent de leur microstructure. Par exemple :

- la taille des grains dans le revêtement dégrade généralement sa dureté (Figure 1.25) [71].
- la taille des défauts conditionne la résistance des revêtements [177]
- la présence de pores, leur taille et leur morphologie modifient la conductivité électrique et thermique des revêtements (Figure 1.26) [177].
- Et, la porosité finement distribuée tend à améliorer la résistance aux chocs thermiques des matériaux fragiles [178].

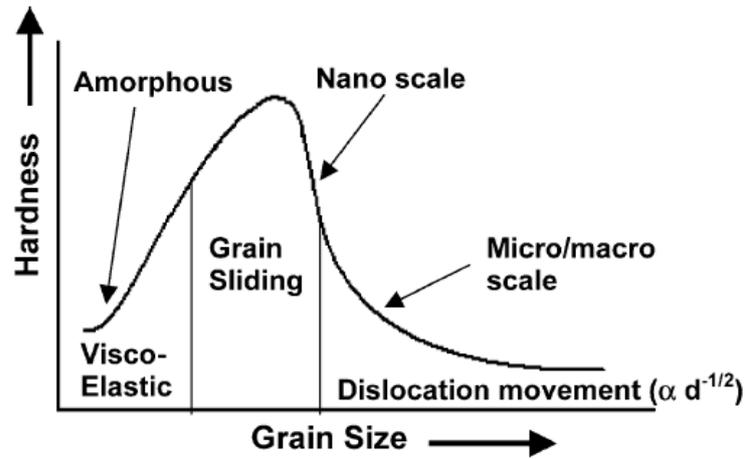


Figure 1.25 Représentation schématique de la dureté en fonction de la taille des grains [71]

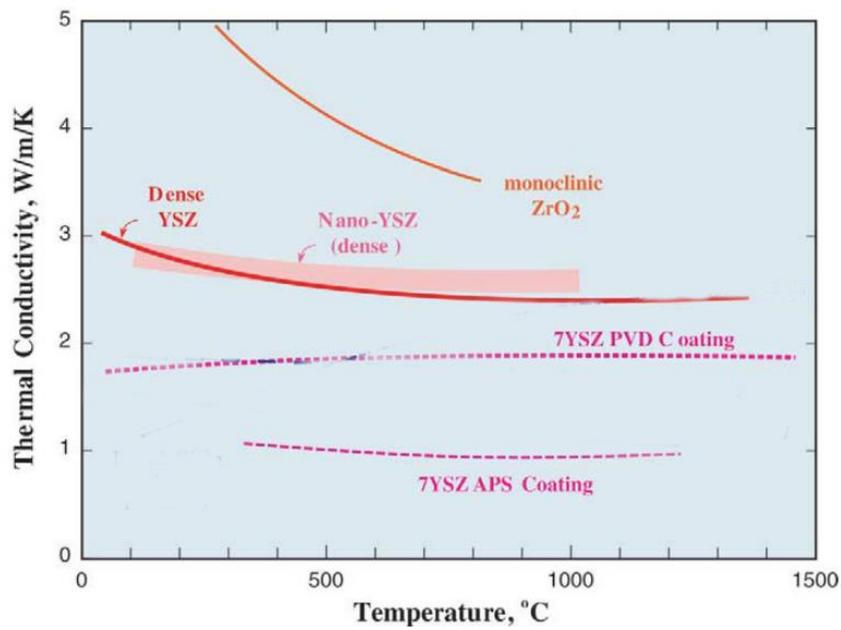


Figure 1.26 Evolution avec la température de la conductivité thermique de dépôts de YSZ obtenus avec différents procédés [2]

Ainsi, comme on vient de le voir, la microstructure du revêtement doit être adaptée en fonction de l'application visée :

- une microstructure colonnaire dans les revêtements à barrière thermique (TBCs) tend à montrer de bonnes propriétés thermomécaniques [179]
- une microstructure lamellaire à grains fins est plus efficace pour réduire la

conductivité thermique [180]

- la forme, l'orientation et le pourcentage volumétrique des pores ont un effet significatif sur les propriétés thermiques [181].
- Dans le domaine des piles à combustible à oxyde solide (SOFCs), un revêtement mince et dense est nécessaire pour les électrolytes [64, 182]. Au contraire, les anodes et les cathodes doivent présenter des structures finement poreuses (Figure 1.27) [63].
- Pour les revêtements résistants à l'usure et à la corrosion, les structures poreuses permettent de réduire leurs performances anti-usure et anti-corrosion [183].

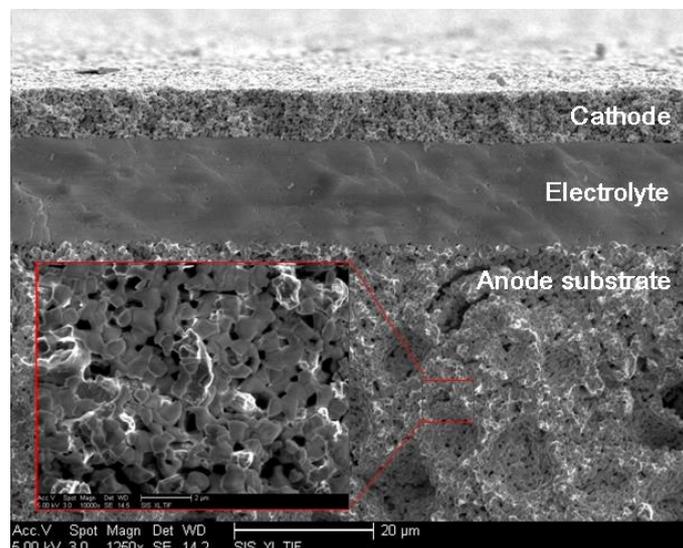


Figure 1.27 Microstructures requises pour l'anode, la cathode et l'électrolyte d'une pile SOFC

1.4.2 Paramètres du procédé qui influencent la microstructure du revêtement SPS

Les microstructures des revêtements SPS peuvent être adaptées en contrôlant les conditions de projection. Par exemple, Joulia et al [184] ont fabriqué des revêtements YSZ denses et poreux en utilisant respectivement une suspension à base d'eau et à base d'éthanol (Figure 1.28 a et b). Kassner [185] a obtenu un revêtement de porosité moyenne avec des fissures verticales (Figure 1.28 c) avec des paramètres de projection de et un revêtement de structure en colonne a été préparé par Schlegel et al [186] avec des conditions (Figure 1.28 d). Tesar et al [187] ont rapporté que les caractéristiques microstructurales du revêtement sont clairement

liées à la formulation de la suspension. Darut et al [188] ont indiqué que l'enthalpie massique du plasma a un effet sur la porosité du revêtement. Plusieurs articles [189-191] ont rapporté aussi l'effet de la rugosité de la couche de liaison sur la microstructure des revêtements SPS.

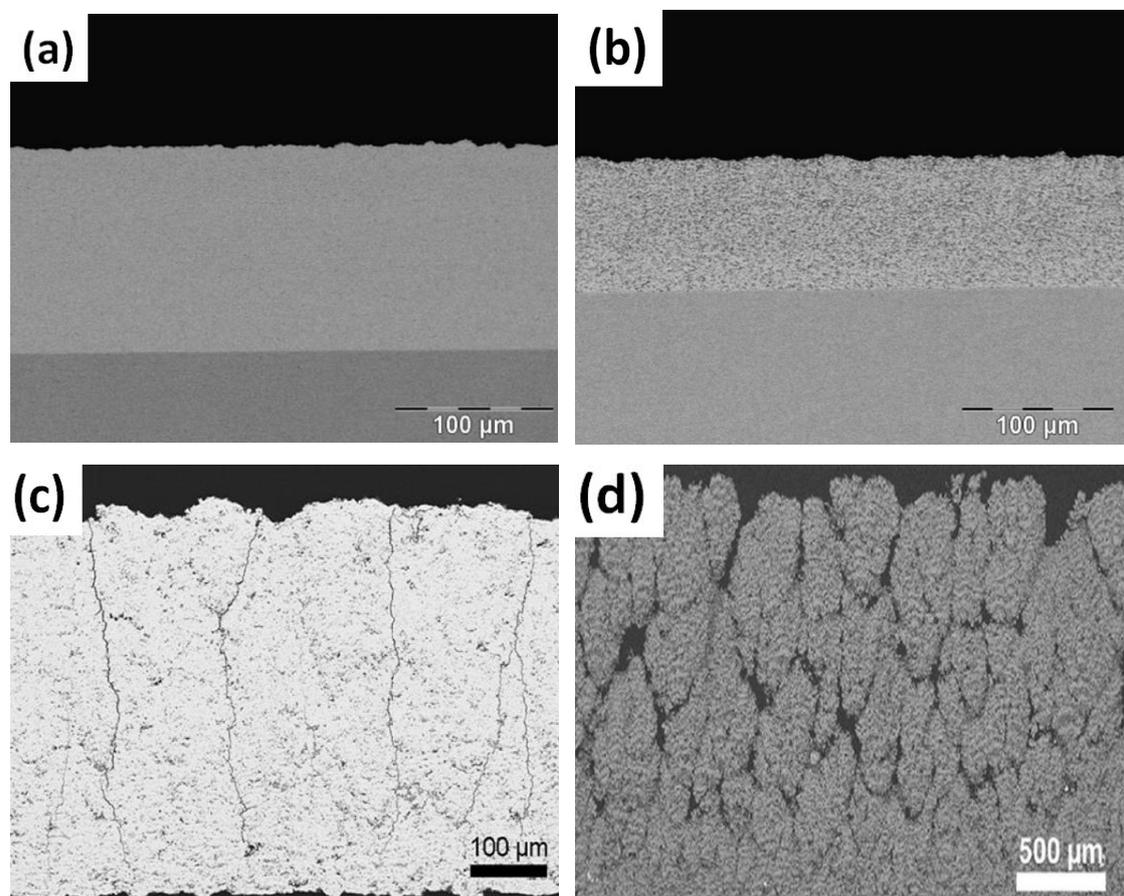


Figure 1.28 Revêtements SPS de microstructure différente: (a) structure fine dense et homogène [184], (b) structure poreuse [184], (c) structure poreuse avec fissures verticales [185], et (d) structure colonnaire [186] .

Comme il est mentionné ci-dessus, les revêtements SPS peuvent évoluer d'une structure quasiment dense à une structure fortement poreuse avec une morphologie de surface lisse (homogène) ou irrégulière (hétérogène), selon les paramètres de projection [192]. La [Figure 1.29](#) illustre le changement de microstructure du revêtement en fonction de nombreuses variables qui sont les caractéristiques du jet thermique (enthalpie, densité, vitesse, etc.), les propriétés de la suspension (charge massique, phase liquide, taille initiale de la poudre, etc. .), les paramètres du substrat (matériau, topologie de surface, température, etc.) et d'autres paramètres annexes (distance de projection, vitesse d'alimentation, etc.). Le réglage d'autant de paramètres rend l'optimisation des processus individuels difficile. Mais a contrario, cette

étendue opératoire offre un potentiel indiscutable pour adapter les revêtements aux applications visées. Par conséquent, la compréhension des rôles des divers paramètres du procédé sur la formation des revêtements SPS est hautement souhaitable.



Figure 1.29 Paramètres du procédé pouvant influencer les propriétés du revêtement SPS

Jusqu'à présent cependant, la plupart des études menées se limitent à comparer l'influence d'un ou deux paramètres sur la microstructure et sur les propriétés des revêtements SPS. Par conséquent, il s'avère aujourd'hui intéressant d'étudier les effets conjugués de plusieurs paramètres dans une approche globalisée d'optimisation des performances des revêtements.

1.4.3 Méthodologie d'une l'analyse multivariée des paramètres du procédé

1.4.3.1 Principe de la méthode

Une méthode classique pour l'étude de l'influence des paramètres consiste à faire varier un

paramètre à la fois, en maintenant constants tous les autres paramètres. Cette méthode identifie toutes les combinaisons possibles pour l'ensemble des paramètres. Elle constitue de fait une expérience factorielle complète [193], dans laquelle chaque facteur est testé dans chaque niveau dans toutes les combinaisons possibles en liaison avec les autres facteurs et leurs niveaux. S'il y a des facteurs M , chacun à des niveaux K , un plan factoriel complet correspond donc à $N = M^k$ possibilités. On observe donc que le nombre d'expériences augmente de façon exponentielle lorsque des facteurs supplémentaires sont ajoutés [194]. Les expériences avec de nombreux facteurs peuvent rapidement devenir lourdes et coûteuses à exécuter, comme il est montré dans le [Tableau 1.5](#).

Tableau 1.5 Nombre d'essais de l'expérience factorielle complète

Nombre de facteurs	Nombre de niveaux par facteur	Nombre d'expériences
2	2	4
	3	9
3	2	8
	3	27
4	2	16
	3	81
5	2	32
	3	243
6	2	64
	3	729
7	2	128
	3	2187

Comme la plupart des expériences industrielles impliquent généralement un nombre important de facteurs, un plan factoriel complet aboutit souvent à un grand nombre d'expériences [195]. L'expérience factorielle fractionnaire peut être utilisée pour réduire le nombre d'opérations en évaluant seulement un sous-ensemble de toutes les combinaisons possibles des facteurs.

Cette conception est très rentable, mais l'étude des interactions entre les facteurs est limitée, de sorte que la démarche doit être décidée avant que l'expérience commence. Ces inconvénients de l'expérience factorielle fractionnaire peuvent être éliminés en utilisant le plan d'expérience (DOE) qui permet de mesurer les effets de chaque paramètre et l'interaction entre eux [196-198]. En 1920, pour la première fois, R. A. Fisher, statisticien anglais, étudie simultanément l'effet de plusieurs variables et développe cette puissante technique statistique DOE [199]. Son principe est de faire varier systématiquement un certain nombre de variables d'entrée indépendantes pour évaluer leur effet sur un certain nombre de variables de sortie ou de réponses dépendantes. Lorsque les variables sont modifiées dans le processus expérimental, leurs relations, effets et interactions sont mesurés, analysés et cartographiés.

1.4.3.2 Méthode Taguchi

Taguchi a présenté une méthode qui fournit un moyen simple de concevoir des expériences efficaces et rentables [194, 199-201]. La méthode Taguchi est couramment utilisée pour optimiser le plan d'expérience. Cette méthode repose sur un outil mathématique appelé Array Orthogonal (OA) qui permet d'étudier un grand nombre de variables avec un petit nombre d'expériences. Les OA sont des «plans factoriels fractionnaires» qui sont des sous-ensembles symétriques de toutes les combinaisons d'expériences dans le plan factoriel complet correspondant. Un OA signifie que son design est équilibré de sorte que les niveaux des facteurs soient pondérés de manière égale. Pour cette raison, chaque facteur peut être évalué indépendamment de tous les autres facteurs, et finalement l'effet d'un facteur n'influence pas l'estimation d'un autre facteur. Les principaux résultats des données collectées peuvent souvent être résumés en prenant des différences de moyennes et peuvent être représentés graphiquement en utilisant des tracés simples d'ensembles de moyennes convenablement choisis.

Par exemple, considérons une conception avec trois variables (facteurs A, B et C), chacune étant définie à trois niveaux. Une expérience factorielle complète nécessite $3^3 = 27$ expériences, comme il est montré sur la [Figure 1.30](#). Avec la mise en place de la méthode, on peut obtenir des résultats utiles en exécutant seulement neuf expériences comme indiqué par les points rouges sur la [Figure 1.30](#).

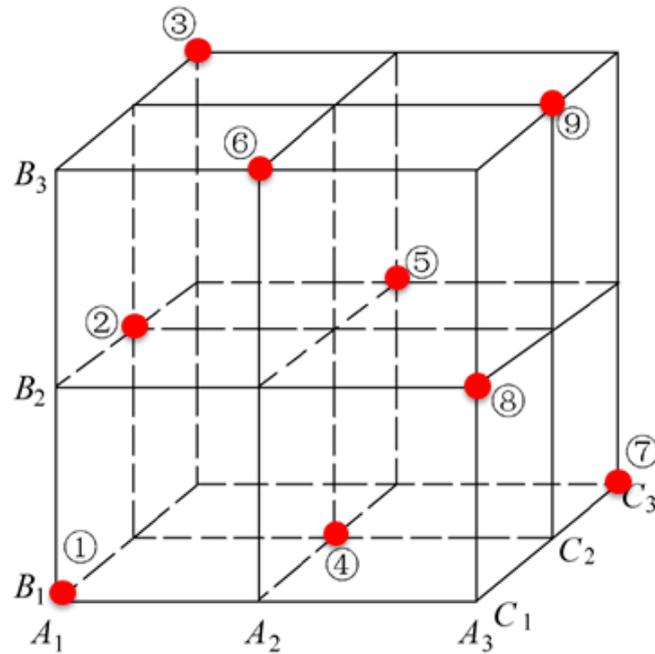


Figure 1.30 Schéma d'un plan d'expérience par méthode Taguchi

1.5 Objectif de la thèse

L'objectif principal de ce travail est d'identifier les relations entre les paramètres du procédé, la microstructure du revêtement et les performances de revêtements céramiques de type YSZ obtenus par projection plasma desuspension.

En détail, le travail de cette thèse s'est organisé autour de :

- 1) l'étude de l'effet des paramètres du procédé sur la formation des revêtements SPS et sur leurs mécanismes de formation.
- 2) la recherche de relations entre la microstructure et les performances des revêtements SPS, en vue d'une optimisation des performances de revêtement.
- 3) l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur l'architecture poreuse des revêtements et le développement de modèles prédictifs pour l'évaluer.
- 4) l'étude les performances des revêtements composites pour l'amélioration des performances du revêtement SPS en ajoutant des additifs dans la matrice de matériau à base de YSZ pour.

Références du chapitre 1

1. Mazurkiewicz, A. and J. Smolik, *The innovative directions in development and implementations of hybrid technologies in Surface engineering*. Archives of metallurgy and materials, 2015. **60**(3): p. 2161-2172.
2. Clarke, D.R. and S.R. Phillpot, *Thermal barrier coating materials*. Materials Today, 2005. **8**(6): p. 22-29.
3. Cao, X.Q., R. Vassen, and D. Stoeber, *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(1): p. 1-10.
4. Wu, L., X. Guo, and J. Zhang, *Abrasive resistant coatings—a review*. Lubricants, 2014. **2**(2): p. 66-89.
5. Hoornaert, T., Z.K. Hua, and J.H. Zhang. *Hard Wear-Resistant Coatings: A Review*. 2010. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
6. Presuel-Moreno, F., et al., *Corrosion-resistant metallic coatings*. Materials Today, 2008. **11**(10): p. 14-23.
7. Sørensen, P.A., et al., *Anticorrosive coatings: a review*. Journal of Coatings Technology and Research, 2009. **6**(2): p. 135-176.
8. T Simpson, J., S. R Hunter, and T. Aytug, *Superhydrophobic materials and coatings: A review*. Vol. 78. 2015. 086501.
9. John, T.S., R.H. Scott, and A. Tolga, *Superhydrophobic materials and coatings: a review*. Reports on Progress in Physics, 2015. **78**(8): p. 086501.
10. Ganesh, V.A., et al., *A review on self-cleaning coatings*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(41): p. 16304-16322.
11. Vautherin, B.a., *Elaboration par projection plasma réactive sous très basse pression de dépôts de matériaux dans le système Aluminium-Titane-Azote*. 2014, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.
12. Bamber, R., et al., *Design substantiation of ceramic materials on fusion reactor confinement boundaries*. Fusion Engineering and Design, 2017. **125**: p. 283-289.
13. Bose, S., *High temperature coatings*. 2017: Butterworth-Heinemann.
14. Bose, S., *Chapter 7 - Thermal Barrier Coatings (TBCs)*, in *High Temperature Coatings (Second Edition)*. 2018, Butterworth-Heinemann. p. 199-299.
15. Asmatulu, R., *Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys*. 2012. 357-374.
16. Olikier, V., et al., *Use of aqueous suspensions in plasma spraying of alumina coatings*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2009. **48**(1-2): p. 115-120.
17. Gotman, I., E.Y. Gutmanas, and G. Hunter, *1.8 Wear-Resistant Ceramic Films and Coatings* ☆ A2 - Ducheyne, Paul, in *Comprehensive Biomaterials II*. 2017, Elsevier: Oxford. p. 165-203.
18. Tingaud, O., P. Bertrand, and G. Bertrand, *Microstructure and tribological behavior of suspension plasma sprayed Al₂O₃ and Al₂O₃-YSZ composite coatings*. Surface and Coatings Technology, 2010. **205**(4): p. 1004-1008.
19. Darut, G., et al., *Dry sliding behavior of sub-micrometer-sized suspension plasma sprayed ceramic oxide coatings*. Journal of thermal spray technology, 2010. **19**(1-2): p. 275-285.
20. Darut, G., et al., *Comparison of Al₂O₃ and Al₂O₃-TiO₂ Coatings Manufactured by Aqueous and Alcoholic Suspension Plasma Spraying*. Thermal Spray: Global Solutions for Future Application, 2010. **264**: p. 212-217.

21. Wang, H., et al., *Wear resistance mechanisms of near-nanostructured WC-Co coatings*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018. **71**: p. 122-128.
22. da Silva, F.S., et al., *Corrosion behavior of WC-Co coatings deposited by cold gas spray onto AA 7075-T6*. Corrosion Science, 2018. **136**: p. 231-243.
23. Rovatti, L., et al., *Influence of aging in the temperature range 250–350 °C on the tribological performance of a WC-CoCr coating produced by HVOF*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018. **75**: p. 218-224.
24. Pileggi, R., et al., *Tribo-corrosion behaviour of chromium carbide based coatings deposited by HVOF*. Surface and Coatings Technology, 2015. **268**: p. 247-251.
25. Han, Y.-g., et al., *Microstructure and properties of in-situ TiB₂ matrix composite coatings prepared by plasma spraying*. Applied Surface Science, 2018. **431**: p. 48-54.
26. Gou, J., et al., *Effect of Nano-Si₃N₄ Additives and Plasma Treatment on the Dry Sliding Wear Behavior of Plasma Sprayed Al₂O₃-8YSZ Ceramic Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2017. **26**(4): p. 764-777.
27. Li, T., et al., *Fabrication and mechanical properties of boron nitride nanotube reinforced silicon nitride ceramics*. Ceramics International, 2018. **44**(6): p. 6456-6460.
28. Qiao, Y., et al., *Prepare SiTiOC ceramic coatings by laser pyrolysis of titanium organosilicon compound*. Ceramics International, 2018. **44**(7): p. 7406-7415.
29. Zavareh, M.A., et al., *Comparative study on the corrosion and wear behavior of plasma-sprayed vs. high velocity oxygen fuel-sprayed Al₈Si₂OB_N ceramic coatings*. Ceramics International, 2018.
30. Darolia, R., *Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects*. International Materials Reviews, 2013. **58**(6): p. 315-348.
31. Chen, Z., et al., *Tribological performance of SiC coating for carbon/carbon composites at elevated temperatures*. Ceramics International, 2018. **44**(10): p. 11233-11238.
32. Zhu, Y., et al., *Effect of CVD ZrB₂ coating thickness on anti-ablation performance of C/SiC composites*. Ceramics International, 2018. **44**(7): p. 8166-8175.
33. Padture, N.P. and P.G. Klemens, *Low thermal conductivity in garnets*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(4): p. 1018-1020.
34. Sudre, O., et al. *Thermal insulation coatings of LaPO₄*. in *25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B*. 2001.
35. Friedrich, C., R. Gadow, and T. Schirmer, *Lanthanum hexaaluminate—a new material for atmospheric plasma spraying of advanced thermal barrier coatings*. Journal of thermal spray technology, 2001. **10**(4): p. 592-598.
36. Datta, S., et al., *Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings*. Surface and Coatings Technology, 2018. **344**: p. 214-222.
37. Jaworski, R., et al., *Recent developments in suspension plasma sprayed titanium oxide and hydroxyapatite coatings*. Journal of thermal spray technology, 2010. **19**(1-2): p. 240-247.
38. Vaßen, R., et al., *Suspension plasma spraying of TiO₂ for the manufacture of photovoltaic cells*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(15): p. 2146-2149.
39. Lan, A.D., X.D. Bai, and B.X. Liu, *Si-ion implantation-induced luminescence from Si single crystals with a SiO₂ overlayer*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. **127-128**: p. 503-506.
40. Hans, K., et al., *Hafnium carbide based solar absorber coatings with high spectral selectivity*.

- Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018. **185**: p. 1-7.
41. Deligoz, E., K. Colakoglu, and Y.O. Ciftci, *Phonon dispersion and thermodynamical properties in ZrB₂, NbB₂, and MoB₂*. Solid State Communications, 2010. **150**(9): p. 405-410.
 42. McEntire, B.J., et al., *Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(16): p. 4327-4369.
 43. Brousse, E., et al., *Gastight yttria-partially stabilized zirconia layers manufactured by suspension plasma spraying for SOFC electrolyte functional layers*. Thermal Spray 2009: Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications, 2009: p. 4-7.
 44. Waldbillig, D. and O. Kesler, *The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(15): p. 2098-2101.
 45. Wang, Y., et al., *Deposition of Nio/YSZ composite and YSZ by suspension plasma spray on porous metal*. 2010.
 46. Marchand, O., et al., *Characterization of suspension plasma-sprayed solid oxide fuel cell electrodes*. Surface and Coatings Technology, 2010. **205**(4): p. 993-998.
 47. Michaux, P., et al., *Elaboration of porous NiO/8YSZ layers by several SPS and SPPS routes*. Journal of thermal spray technology, 2010. **19**(1-2): p. 317-327.
 48. Zalnezhad, E., et al., *TiO₂ nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications*. Ceramics International, 2015. **41**(2, Part B): p. 2785-2793.
 49. Kaliaraj, G.S., et al., *Biological and corrosion behavior of m-ZrO₂ and t-ZrO₂ coated 316L SS for potential biomedical applications*. Ceramics International.
 50. Sreekumar Rajesh, T. and R. Venkata Rao, *Experimental Investigation and Parameter Optimization of Al₂O₃-40% TiO₂ Atmospheric Plasma Spray Coating on SS316 Steel Substrate*. Materials Today: Proceedings, 2018. **5**(2, Part 1): p. 5012-5020.
 51. Armelle Vardelle, C.M., Jun Akedo et al, *The 2016 Thermal Spray Roadmap*. Journal of Thermal Spray Technology, 2016. **25**(3): p. 1376-1440.
 52. Chagnon, P. and P. Fauchais, *Thermal spraying of ceramics*. Ceramics International, 1984. **10**(4): p. 119-131.
 53. Calnan, S., *Applications of oxide coatings in photovoltaic devices*. Coatings, 2014. **4**(1): p. 162-202.
 54. Goto, T., *A review: Structural oxide coatings by laser chemical vapor deposition*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2016. **31**(1): p. 1-5.
 55. Dowson, D., C.M. Taylor, and M. Godet, *Mechanics of coatings*. Vol. 17. 1990: Elsevier.
 56. Mitterer, C., *Borides in Thin Film Technology*. Journal of Solid State Chemistry, 1997. **133**(1): p. 279-291.
 57. Mitterer, C., et al., *Sputter deposition of decorative boride coatings*. Vacuum, 1995. **46**(11): p. 1281-1294.
 58. Sundgren, J.E. and H. Hentzell, *A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986. **4**(5): p. 2259-2279.
 59. Chauhan, K.V. and S.K. Rawal, *A Review Paper on Tribological and Mechanical Properties of Ternary Nitride based Coatings*. Procedia Technology, 2014. **14**: p. 430-437.
 60. Zhang, S., et al., *Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review*. Surface and Coatings Technology, 2003. **167**(2-3): p. 113-119.

61. Przybyłowicz, J. and J. Kusiński, *Structure of laser clad tungsten carbide composite coatings*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. **109**(1-2): p. 154-160.
62. ZHANG, J.-g., J.-y. LIU, and X.-l. JIANG, *Review on tungsten carbide-cobalt powders and coatings by thermal spraying [J]*. Journal of Functional Materials, 2005. **3**: p. 003.
63. Zhao, C., et al., *Fabrication and characterization of a cathode-supported tubular solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2009. **192**(2): p. 552-555.
64. Zhao, B., et al., *Preparation of ultra-fine Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} powder by a novel solid state reaction and fabrication of dense Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} electrolyte film*. Ceramics International, 2015. **41**(8): p. 9686-9691.
65. Moser, W.R., *Advanced catalysts and nanostructured materials: modern synthetic methods*. 1996: Academic press.
66. Zahid, F., M. Paulsson, and S. Datta, *Advanced semiconductors and organic nano-techniques (ed.) H Morkoc*. 2003, Academic Press.
67. Arico, A.S., et al., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. Nature materials, 2005. **4**(5): p. 366.
68. Liu, J.L. and S. Bashir, *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy*. 2015: Elsevier.
69. Makhlof, A.S.H. and D. Scharnweber, *Handbook of nanoceramic and nanocomposite coatings and materials*. 2015: Butterworth-Heinemann.
70. Schodek, D.L., P. Ferreira, and M.F. Ashby, *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. 2009: Butterworth-Heinemann.
71. Dahotre, N.B. and S. Nayak, *Nanocoatings for engine application*. Surface and Coatings Technology, 2005. **194**(1): p. 58-67.
72. Lu, Y. and P.K. Liaw, *The mechanical properties of nanostructured materials*. JOM, 2001. **53**(3): p. 31-35.
73. Fauchais, P., et al., *Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(9): p. 093001.
74. Gell, M., *Application opportunities for nanostructured materials and coatings*. Materials Science and Engineering: A, 1995. **204**(1-2): p. 246-251.
75. Tarasi, F., *Suspension plasma sprayed alumina-yttria stabilized zirconia nano-composite thermal barrier coatings: formation and roles of the amorphous phase*. 2010, Concordia University.
76. Stern, K.H., *Metallurgical and ceramic protective coatings*. 1996: Springer Science & Business Media.
77. Kingery, W., *Thermal Conductivity: XII, Temperature Dependence of Conductivity for Single - Phase Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1955. **38**(7): p. 251-255.
78. Clarke, D.R., *Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 2003. **163**: p. 67-74.
79. Eriksson, R., *Thermal barrier coatings: Durability assessment and life prediction*. 2013, Linköping University Electronic Press.
80. Garvie, R.C. and M.V. Swain, *Thermodynamics of the tetragonal to monoclinic phase transformation in constrained zirconia microcrystals*. Journal of materials science, 1985. **20**(4): p. 1193-1200.

81. Garvie, R.C., *Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal*. Journal of materials science, 1985. **20**(10): p. 3479-3486.
82. Chen, L., *Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings—a review*. Surface Review and Letters, 2006. **13**(05): p. 535-544.
83. Mévrel, R., *State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings*. Materials Science and Engineering: A, 1989. **120**: p. 13-24.
84. Scott, H., *Phase relationships in the zirconia-yttria system*. Journal of Materials Science, 1975. **10**(9): p. 1527-1535.
85. Yashima, M., et al., *Effect of Dopant Species on Tetragonal (t') - to - Monoclinic Phase Transformation of Arc - Melted $ZrO_2 - RO$, 1.5 ($R= Sm, Y, Er, \text{ and } Sc$) in Water at $200^\circ C$ and 100 MPa Pressure*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(8): p. 2229-2232.
86. Huang, H., K. Eguchi, and T. Yoshida, *Novel structured yttria-stabilized zirconia coatings fabricated by hybrid thermal plasma spraying*. Science and Technology of Advanced Materials, 2003. **4**(6): p. 617-622.
87. Zhao, X. and P. Xiao. *Thermal barrier coatings on nickel superalloy substrates*. in *Materials Science Forum*. 2009. Trans Tech Publ.
88. Belmonte, M., *Advanced ceramic materials for high temperature applications*. Advanced engineering materials, 2006. **8**(8): p. 693-703.
89. Sankar, V., *THERMAL BARRIER COATINGS MATERIAL SELECTION, METHOD OF PREPARATION AND APPLICATIONS-REVIEW*. International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research, 2014. **3**(2): p. 510.
90. Miller, R.A., *Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions*. Journal of thermal spray technology, 1997. **6**(1): p. 35.
91. Stecura, S., *Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system.[yttria-stabilized zirconia coatings on gas turbine engine blades]*. 1978.
92. Hasselman, D., et al., *Thermal Diffusivity and Conductivity of Dense Polycrystalline ZrO* . Am. Ceram. Soc. Bull, 1987. **66**(5): p. 799-806.
93. Sorrentino, A., *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*. Nanocoatings and Ultra-Thin Films: Technologies and Applications, ed. ASH Makhoulouf and I. Tiginyanu, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Elsevier, 2011.
94. Salih, A.K.M., *Synthesis and Modification of Tin Oxide Based Thin Films for Hydrogen Gas Sensing*. 2017.
95. Mubarak, A., E. Hamzah, and M. Toff, *Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating*. Jurnal Mekanikal, 2005. **20**(20): p. 42-51.
96. Frey, H. and H.R. Khan, *Handbook of thin film technology*. 2015: Springer.
97. Luo, D., *Selection of coatings for tribological applications*. 2009, Ecully, Ecole centrale de Lyon.
98. Bunshah, R.F., *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications*. 1994: William Andrew.
99. Dobkin, D.M. and M.K. Zuraw, *Principles of chemical vapor deposition*. 2013: Springer Science & Business Media.
100. Nakayama, I., et al., *Method of forming a thin film by chemical vapor deposition*. 1989, Google Patents.
101. Moore, B., E. Asadi, and G. Lewis, *Deposition methods for microstructured and nanostructured coatings on metallic bone implants: a review*. Advances in Materials Science

- and Engineering, 2017. **2017**.
102. Siegmann, S. and C. Abert, *100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop*. Surface and Coatings Technology, 2013. **220**: p. 3-13.
103. Proner, A., *Revêtements par projection thermique*. 1999: Ed. Techniques Ingénieur.
104. Davis, J.R., *Handbook of thermal spray technology*. 2004: ASM international.
105. Fauchais, P.L., J.V. Heberlein, and M.I. Boulos, *Overview of thermal spray*, in *Thermal spray fundamentals*. 2014, Springer. p. 17-72.
106. Bounazef, M., et al., *Effect of APS process parameters on wear behaviour of alumina–titania coatings*. Materials Letters, 2004. **58**(20): p. 2451-2455.
107. Mušálek, R., et al., *Feasibility of suspension spraying of yttria-stabilized zirconia with water-stabilized plasma torch*. Surface and Coatings Technology, 2015. **268**: p. 58-62.
108. Fauchais, P., *Understanding plasma spraying*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004. **37**(9): p. R86.
109. Fauchais, P., et al., *Developments in direct current plasma spraying*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(5): p. 1908-1921.
110. Chen, Z., et al., *Air-plasma spraying colloidal solutions of nanosized ceramic powders*. Journal of materials science, 2004. **39**(13): p. 4171-4178.
111. Shaw, L.L., et al., *The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions*. Surface and coatings technology, 2000. **130**(1): p. 1-8.
112. Gell, M., et al., *Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings*. Surface and Coatings Technology, 2001. **146**: p. 48-54.
113. Bansal, P., N.P. Padture, and A. Vasiliev, *Improved interfacial mechanical properties of Al₂O₃-13wt% TiO₂ plasma-sprayed coatings derived from nanocrystalline powders*. Acta Materialia, 2003. **51**(10): p. 2959-2970.
114. Ahn, J., et al., *Correlation of microstructure and wear resistance of Al₂O₃-TiO₂ coatings plasma sprayed with nanopowders*. Metallurgical and materials transactions A, 2006. **37**(6): p. 1851-1861.
115. VanEvery, K., et al., *Column Formation in Suspension Plasma-Sprayed Coatings and Resultant Thermal Properties*. Journal of Thermal Spray Technology, 2011. **20**(4): p. 817-828.
116. Fauchais, P., et al., *Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying: Solutions, Sols, or Suspensions*. Journal of Thermal Spray Technology, 2008. **17**(1): p. 31-59.
117. Fauchais, P.L., J.V.R. Heberlein, and M.I. Boulos, *Nanostructured or Finely Structured Coatings*, in *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*. 2014, Springer US: Boston, MA. p. 981-1111.
118. Jordan, E.H., C. Jiang, and M. Gell, *The Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) Process: A Review with Energy Considerations*. Journal of Thermal Spray Technology, 2015. **24**(7): p. 1153-1165.
119. Pawlowski, L. *Review of solution precursor spray techniques applied to obtain ceramic films and coatings*. in *Asian Thermal Spray Conference*. 2014.
120. Bacciochini, A., 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)*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **528**(1): p. 91-102.
121. Fauchais, P. and G. Montavon, *Thermal and Cold Spray: Recent Developments*. Key Engineering Materials, 2008. **384**: p. 1-59.

122. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review*. Journal of Thermal Spray Technology, 2007. **16**(1): p. 40-63.
123. Lin, X., et al., *Characterization of alumina–3 wt.% titania coating prepared by plasma spraying of nanostructured powders*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(4): p. 627-634.
124. Tao, S., et al., *Wear characteristics of plasma-sprayed nanostructured yttria partially stabilized zirconia coatings*. Journal of thermal spray technology, 2005. **14**(4): p. 518-523.
125. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **485**(1): p. 182-193.
126. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Enhanced ductility in thermally sprayed titania coating synthesized using a nanostructured feedstock*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **395**(1-2): p. 269-280.
127. Lima, R.S. and B.R. Marple, *From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: a study on the enhancement of the mechanical properties*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(11): p. 3428-3437.
128. Darut, G., et al., *Architecture and phases composition of suspension plasma sprayed alumina-titania sub-micrometer-sized coatings*. Materials Letters, 2012. **67**: p. 241-244.
129. Lamuta, C., G. Di Girolamo, and L. Pagnotta, *Microstructural, mechanical and tribological properties of nanostructured YSZ coatings produced with different APS process parameters*. Ceramics International, 2015. **41**(7): p. 8904-8914.
130. Basu, S., E.H. Jordan, and B.M. Cetegen, *Fluid Mechanics and Heat Transfer of Liquid Precursor Droplets Injected into High-Temperature Plasmas*. Journal of Thermal Spray Technology, 2008. **17**(1): p. 60-72.
131. Chen, D., E.H. Jordan, and M. Gell, *Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(10): p. 2132-2138.
132. Berghaus, J.O., et al. *Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nano-ceramics*. in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. 2005. May.
133. Delbos, C., et al., *Influence of powder size distribution and heat flux on yttria stabilised coatings elaborated by liquid suspension injection in a DC plasma jet*. 2005, May. p. 2-4.
134. Oberste Berghaus, J., et al., *Suspension plasma spraying of nano-ceramics using an axial injection torch*. Proceedings. Thermal Spray 2005: Thermal Spray connects: Explore its surfacing potential!, 2005: p. 1434-1440.
135. Siegert, R., et al. *Influence of the injection parameters on the suspension plasma spraying coating properties*. in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. 2005. May.
136. Fauchais, P., et al., *Understanding of suspension DC plasma spraying of finely structured coatings for SOFC*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005. **33**(2): p. 920-930.
137. Fazilleau, J., et al., *Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 1: Suspension Injection and Behavior*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006. **26**(4): p. 371-391.
138. Darut, G., et al., *Architecture and phases composition of suspension plasma sprayed alumina–titania sub-micrometer-sized coatings*. Materials Letters, 2012. **67**(1): p. 241-244.
139. Killinger, A., et al., *Review of new developments in suspension and solution precursor thermal*

- spray processes*. Journal of Thermal Spray Technology, 2011. **20**(4): p. 677.
140. Bacciochini, A., et al., *Porous Architecture of SPS Thick YSZ Coatings Structured at the Nanometer Scale (~50 nm)*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(1): p. 198-206.
141. VanEvery, K., et al., *Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties*. Journal of thermal spray technology, 2011. **20**(4): p. 817-828.
142. Mavier, F., *Procédé de projection plasma en mode pulsé associé à une injection jet d'encre synchronisée: mise au point, processus en vol et élaboration de dépôts céramiques*. 2017, Limoges.
143. Fauchais, P. and G. Montavon, *Latest developments in suspension and liquid precursor thermal spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(1-2): p. 226-239.
144. Fauchais, P., et al., *Suspension and solution plasma spraying of finely structured layers: potential application to SOFCs*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(8): p. 2394.
145. Fauchais, P., et al., *Suspension and solution plasma spraying*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(22): p. 224015.
146. Fauchais, P., et al., *Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(18): p. 4309-4317.
147. Curry, N., et al., *Performance Testing of Suspension Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings Produced with Varied Suspension Parameters*. Coatings, 2015. **5**(3): p. 338-356.
148. Mahrukh, M., A. Kumar, and S. Gu, *Effects of angular injection, and effervescent atomization on high-velocity suspension flame spray process*. Surface and Coatings Technology, 2016. **302**: p. 368-382.
149. Pawlowski, L., *Suspension and solution thermal spray coatings*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(19): p. 2807-2829.
150. Rampon, R., et al., *Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(18): p. 4337-4342.
151. Siegert, R., *A novel process for the liquid feedstock plasma spray of ceramic coatings with nanostructural features*. BERICHT-FORSCHUNGSZENTRUM JULICH JUL, 2006. **1**(4205): p. ALL-ALL.
152. VanEvery, K., M.J.M. Krane, and R.W. Trice, *Parametric study of suspension plasma spray processing parameters on coating microstructures manufactured from nanoscale yttria-stabilized zirconia*. Surface and Coatings Technology, 2012. **206**(8-9): p. 2464-2473.
153. Tadros, T.F., *Applied surfactants: principles and applications*. 2006: John Wiley & Sons.
154. Fazilleau, J., *Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma*. 2003, Université de Limoges.
155. Dj, S., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 1970.
156. Johansson, H.E. and B.V. Larsson, *Silica sols having high surface area*. 1994, Google Patents.
157. Suárez, G., et al., *Dispersion of concentrated aqueous yttria-stabilized zirconia with ammonium polyacrylate*. Ceramics international, 2007. **33**(6): p. 925-929.
158. Michel, A. and K. Suzuki, *Zeta potential of colloids in water and waste water*. ASTM Standard D, American Society for Testing and Materials, 1985. **44**: p. 4187-4282.
159. Fauchais, P., et al., *What Do We Know, What are the Current Limitations of Suspension Plasma Spraying?* Journal of Thermal Spray Technology, 2015. **24**(7): p. 1120-1129.

160. Toma, F.-L., et al., *Demands, Potentials, and Economic Aspects of Thermal Spraying with Suspensions: A Critical Review*. Journal of Thermal Spray Technology, 2015. **24**(7): p. 1143-1152.
161. Delbos, C., et al., *Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 2: Zirconia Particle Treatment and Coating Formation*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006. **26**(4): p. 393-414.
162. Vaßen, R., et al., *Influence of Impurity Content and Porosity of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Layers on the Sintering Behavior*. Vol. 141. 2001. 135-140.
163. Curry, N., et al., *Impact of Impurity Content on the Sintering Resistance and Phase Stability of Dysprosia- and Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2014. **23**(1): p. 160-169.
164. Tomaszek, R., et al., *Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(16-17): p. 7432-7440.
165. Rampon, R., C. Filiatre, and G. Bertrand, *Suspension Plasma Spraying of YPSZ Coatings: Suspension Atomization and Injection*. Journal of Thermal Spray Technology, 2008. **17**(1): p. 105-114.
166. Fauchais, P., G. Montavon, and B.R. Marple, *Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions : an invited review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**: p. 93001-1-93001-53.
167. Waldbillig, D. and O. Kesler, *Characterization of metal-supported axial injection plasma sprayed solid oxide fuel cells with aqueous suspension plasma sprayed electrolyte layers*. Journal of Power Sources, 2009. **191**(2): p. 320-329.
168. Ganvir, A., *Microstructure and Thermal Conductivity of Liquid Feedstock Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings*, in *Licentiate Thesis : University West*. 2016, University West: Trollhättan. p. 58.
169. Aubignat, E., *Contribution à la compréhension et à la maîtrise du procédé de projection plasma de suspensions céramiques*. 2014, Ph. D. Thesis, Belfort-Montbéliard, , France, (in French).
170. Cetegen, B.M. and S. Basu, *Review of modeling of liquid precursor droplets and particles injected into plasmas and high-velocity oxy-fuel (HVOF) flame jets for thermal spray deposition applications*. Journal of thermal spray technology, 2009. **18**(5-6): p. 769.
171. Kaßner, H., R. Vaßen, and D. Stöver, *Study on instant droplet and particle stages during suspension plasma spraying (SPS)*. Surface and coatings technology, 2008. **202**(18): p. 4355-4361.
172. Oberste Berghaus, J., et al., *Suspension plasma spraying of nanoceramics using an axial injection torch Thermal Spray Connects: Explore Its Surfacing Potential ed E Lugscheider and CC Berndt (Düsseldorf, Germany: DVS) e-proceedings*. Basel, Switzerland), ASM International, 2005.
173. Zhao, Y., et al., *Influence of Substrate Properties on the Formation of Suspension Plasma Sprayed Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2018. **27**(1): p. 73-83.
174. Marchand, C., et al., *Liquid precursor plasma spraying: observation of liquid feedstock break-up, in Thermal Spray Corrsing Borders*. Ed. E. Lugscheider, Pub. DVS-Verlag Düsseldorf,

- Germany (2008), e-proceedings, 2008.
175. Fauchais, P. and A. Vardelle, *Solution and suspension plasma spraying of nanostructure coatings*, in *Advanced Plasma Spray Applications*. 2012, InTech.
 176. Tingaud, O., et al., *Suspension DC plasma spraying of thick finely-structured ceramic coatings: Process manufacturing mechanisms*. *Surface and Coatings Technology*, 2009. **203**(15): p. 2157-2161.
 177. McPherson, R., *A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 1989. **39-40**: p. 173-181.
 178. Ruckle, D.L., *Plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings for turbine vane platforms*. *Thin Solid Films*, 1980. **73**(2): p. 455-461.
 179. Curry, N., et al., *Thermal Conductivity Analysis and Lifetime Testing of Suspension Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings*. *Coatings*, 2014. **4**(3): p. 630-650.
 180. Nait-Ali, B., et al., *Thermal conductivity of highly porous zirconia*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006. **26**(16): p. 3567-3574.
 181. Cernuschi, F., et al., *Modelling of thermal conductivity of porous materials: application to thick thermal barrier coatings*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. **24**(9): p. 2657-2667.
 182. Stöver, D., et al., *Plasma sprayed components for SOFC applications*. *Surface and Coatings Technology*, 2006. **201**(5): p. 2002-2005.
 183. Sathish, S., et al., *Sliding wear behavior of plasma sprayed nanoceramic coatings for biomedical applications*. *Wear*, 2011. **271**(5): p. 934-941.
 184. Joulia, A., et al., *Comparing the deposition mechanisms in suspension plasma spray (SPS) and solution precursor plasma spray (SPPS) deposition of yttria-stabilised zirconia (YSZ)*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014. **34**(15): p. 3925-3940.
 185. Kassner, H., et al., *Application of Suspension Plasma Spraying (SPS) for Manufacture of Ceramic Coatings*. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008. **17**(1): p. 115-123.
 186. Schlegel, N., et al., *Columnar-Structured Mg-Al-Spinel Thermal Barrier Coatings (TBCs) by Suspension Plasma Spraying (SPS)*. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015. **24**(1): p. 144-151.
 187. Tesar, T., et al., *Development of suspension plasma sprayed alumina coatings with high enthalpy plasma torch*. *Surface and Coatings Technology*, 2017. **325**(Supplement C): p. 277-288.
 188. Darut, G., et al., *Tribological performances of YSZ composite coatings manufactured by suspension plasma spraying*. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **217**: p. 172-180.
 189. Curry, N., et al., *Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier coatings — Thermal and lifetime performance*. *Surface and Coatings Technology*, 2015. **268**: p. 15-23.
 190. Sokołowski, P., et al., *The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 2014. **260**: p. 97-106.
 191. Joulia, A., et al., *Tailoring the Spray Conditions for Suspension Plasma Spraying*. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015. **24**(1): p. 24-29.
 192. Zhao, Y., et al., *Multivariate Analysis of the Influence of Process Parameters on Suspension Plasma-Sprayed Coatings*. *ASM International Materials Park*, 2018. **ITSC2018**.

193. Muthuraj, R., et al., *Influence of processing parameters on the impact strength of biocomposites: A statistical approach*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **83**: p. 120-129.
194. Ross, P.J., *Taguchi techniques for quality engineering: loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design*. 1996.
195. Xu, H., *An algorithm for constructing orthogonal and nearly-orthogonal arrays with mixed levels and small runs*. Technometrics, 2002. **44**(4): p. 356-368.
196. Seyedin, S.H., et al., *Using response surface methodology to optimize the operating parameters in a top-spray fluidized bed coating system*. Surface and Coatings Technology, 2018. **334**(Supplement C): p. 43-49.
197. Yusoff, N.H.N., et al., *Optimization of plasma spray parameters on the mechanical properties of agglomerated Al₂O₃-13%TiO₂ coated mild steel*. Materials & Design, 2012. **39**(Supplement C): p. 504-508.
198. John, O., et al., *Taguchi Optimization of Process Parameters on the Hardness and Impact Energy of Aluminium Alloy Sand Castings*. Leonardo Journal of Sciences, 2013(23): p. 1-12.
199. Roy, R.K., *Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement*. 2001: John Wiley & Sons.
200. Taguchi, G., *Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes*. 1986.
201. Roy, R.K., *A primer on the Taguchi method*. 2010: Society of Manufacturing Engineers.

Chapitre 2 Techniques expérimentales – analyse statistique et mathématique des résultats

Introduction

Ce chapitre renseigne de l'ensemble des dispositifs mis en œuvre dans cette thèse pour l'obtention des revêtements YSZ, à savoir les équipements et les systèmes expérimentaux ainsi que le détail des méthodes de caractérisation des propriétés de revêtement. Les matériaux comme les paramètres du procédé seront modifiés selon l'objectif attendu en terme de propriétés de dépôts et seront expliqués en détail dans les sections correspondantes.

2.1 La projection plasma de suspension au LERMPS

2.1.1 Torche plasma de projection: Torche ProPlasma de Saint-Gobain

La torche ProPlasma de Saint-Gobain est utilisée pour ce travail de thèse. Cette torche plasma, de géométrie classique avec une cathode et une anode concentrique, est une torche polyvalente qui autorise deux configurations de travail : un mode standard noté STD pour lequel les flux thermiques générés par la torche permettent de préserver les substrats sensibles à la chaleur et un mode haute performance noté HP qui permet de produire des vitesses et des températures de jet plus importantes à paramètres plasma identiques ([Figure 2.1](#)). Pour ce dernier mode, le diffuseur employé pour l'injection des gaz plasmagènes possède des trous d'injection usinés en biais ce qui a pour conséquence la création d'un vortex, l'allongement et la stabilisation de l'arc électrique. En mode HP, deux anodes sont disponibles :

- Une anode de diamètre interne de tuyère de 8 mm; elle permet d'augmenter le temps de séjour des particules dans le plasma et de travailler avec des débits de poudre plus importants
- Une anode de diamètre interne de tuyère de 6,5 mm pour augmenter la vitesse du jet et celle des particules aussi.

Les limites de fonctionnement de la Torche ProPlasma de Saint-Gobain sont données dans le [Tableau 2.1](#).

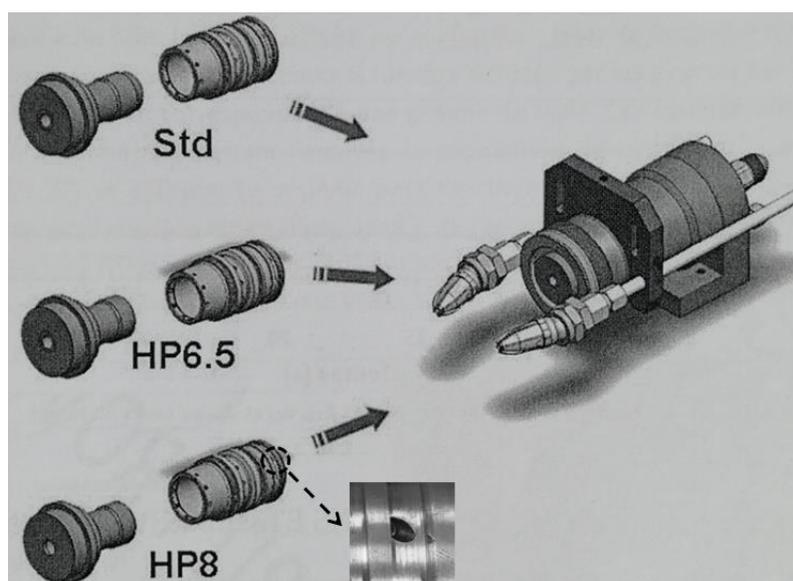


Figure 2.1 Configurations de la torche ProPlasma en mode STD et HP

Tableau 2.1 Etat du plasma de Torche ProPlasma de Saint-Gobain

	Std	HP6.5	HP8
H ₂ (slpm)	< 13	< 13	< 16
Intensité de courant (A)	< 650	< 700	< 700
Puissance (kW)	< 45	< 50	< 58

2.1.2 Système de projection de la suspension

Le schéma de principe de la projection plasma de suspension utilisé au laboratoire est illustré en [Figure 2.2](#), la photo du dispositif présentée en [Figure 2.3](#). La suspension est stockée dans un réservoir sous pression et est délivrée par l'atomiseur bi-fluide alimenté en gaz d'atomisation argon. Le débit de suspension est contrôlé par ajustement de la pression du gaz dans le réservoir de suspension, et l'atomisation de la suspension est contrôlée par ajustement du débit d'argon. Un autre réservoir pressurisé est aussi utilisé pour stocker l'eau qui sert à nettoyer le système de transfert de liquide dont l'extrémité est l'atomiseur.

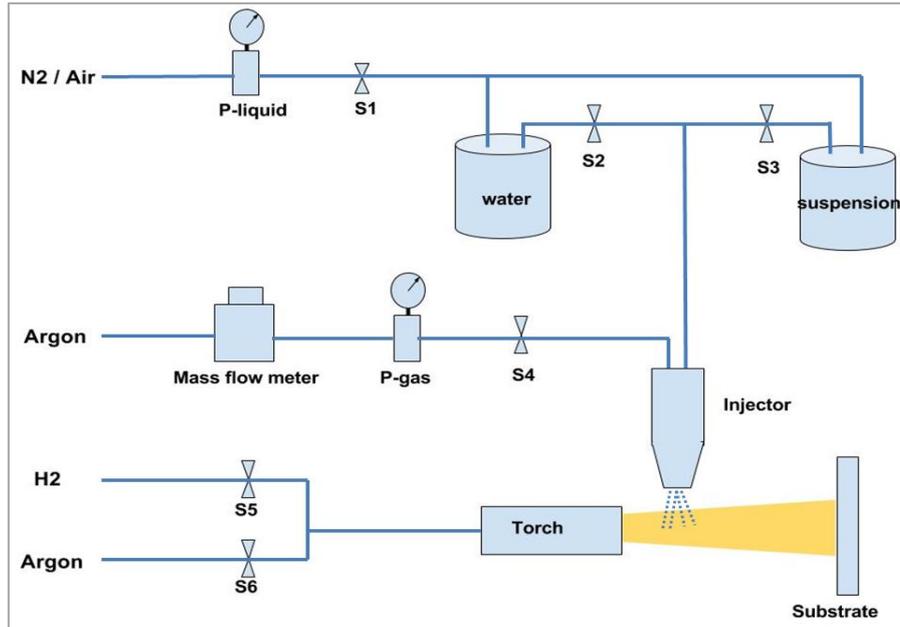


Figure 2.2 Système de projection plasma de suspension utilisé au laboratoire

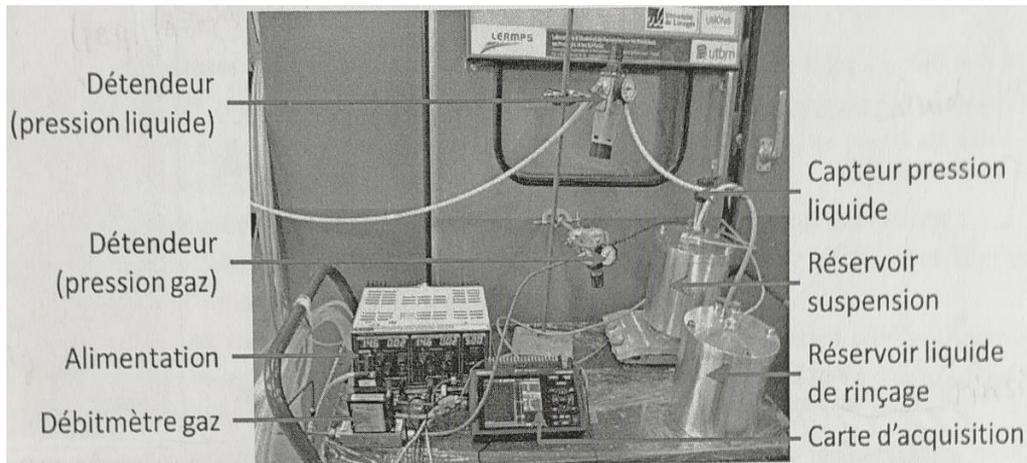


Figure 2.3 Photographie du système de projection de la suspension

Le réservoir de stockage de la suspension est placé sous agitation magnétique pour éviter sa sédimentation. La pression dans les deux réservoirs est régulée grâce à un détendeur et elle est contrôlée par un capteur de pression. La suspension est alors acheminée jusqu'à l'atomiseur bi fluide par un tuyau de diamètre interne 2 mm.

Au démarrage de la torche et afin d'éviter que la température de l'atomiseur ne soit trop importante, l'eau est injectée dans le plasma. Ensuite lorsque l'ensemble des paramètres de la

projection est effectif, la suspension est injectée dans le plasma pour former le revêtement. A la fin de la projection, lorsque la torche s'arrête, le basculement du réservoir suspension au réservoir eau est opéré de façon à nettoyer le tube et l'atomiseur et donc éviter leur colmatage.

2.1.3 Atomiseur bi-liquide

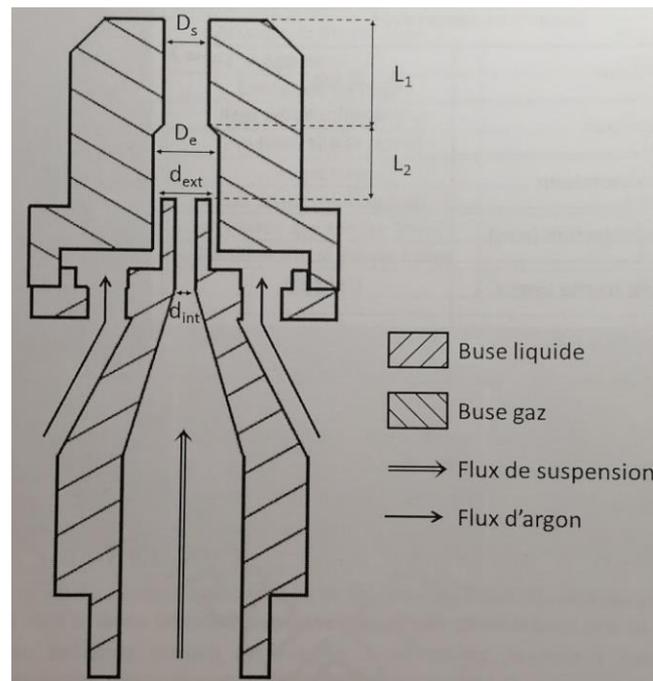


Figure 2.4 Schéma en coupe de l'atomiseur

Tableau 2.2 Caractéristiques géométriques des buses liquide et gaz

Grandeur	Notation	Dimension
Diamètre interne buse liquide	d_{int}	0.318 mm
Diamètre externe buse liquide	d_{ext}	0.635 mm
Diamètre d'entrée buse gaz	D_E	1.200 mm
Diamètre de sortie buse gaz	D_s	0.600 mm

La suspension est injectée dans le plasma via un atomiseur bi-fluide conçu et développé en collaboration avec la société Saint-Gobain. La Figure 2.4 montre le schéma descriptif de cet

atomiseur. L'ensemble des optimisations géométriques des différentes parties de l'atomiseur a fait l'objet de la thèse précédente qui reste encore sous le couvert de la confidentialité. C'est pourquoi le [Tableau 2.2](#) indique uniquement les caractéristiques des buses d'injection liquide et gaz retenues dans ce travail de thèse.

2.1.4 Contrôle du débit de suspension

Le débit de suspension est l'un des paramètres les plus importants qui influence la formation des revêtements [1]. Pour une vitesse d'alimentation appropriée, la gouttelette de suspension peut être entièrement chauffée, puis la poudre peut être bien fondue dans le jet de plasma. En revanche si la vitesse d'alimentation est trop forte, le plasma ne fournit pas suffisamment d'énergie pour traiter l'ensemble de la suspension ce qui se traduit alors par une augmentation du nombre de particules de poudre non fondues. Pour le système que nous avons utilisé dans cette thèse, le débit de liquide/suspension peut être modifié en variant:

- la pression du gaz dans le réservoir de suspension.
- le débit et la pression du gaz d'atomisation.
- Les paramètres du tuyau d'acheminement (diamètre intérieur, distance de transport,)
- les propriétés du liquide (viscosité, tension de surface, etc.)

Afin de contrôler le débit de liquide / suspension, nous avons fait varier la pression du gaz dans le réservoir de suspension et la pression du gaz d'atomisation pour différents liquides purs ou contenant des particules solides.

Nous avons pu établir une équation linéaire du type:

$$Z = ax + by + c \quad \text{Eq 2.1}$$

qui décrit la variation de ce débit en fonction des deux variables de pression, les caractéristiques du liquide/suspension étant prises en compte par les trois constantes a, b, c. Les [Figures 2.5](#), [2.6](#) et [2.7](#) montrent la différence entre les données expérimentales et les données calculées à partir de l'équation pour l'eau pure ([Figure 2.5](#)), l'éthanol pur ([Figure 2.6](#)) et la suspension base d'éthanol ([Figure 2.7](#)), respectivement.

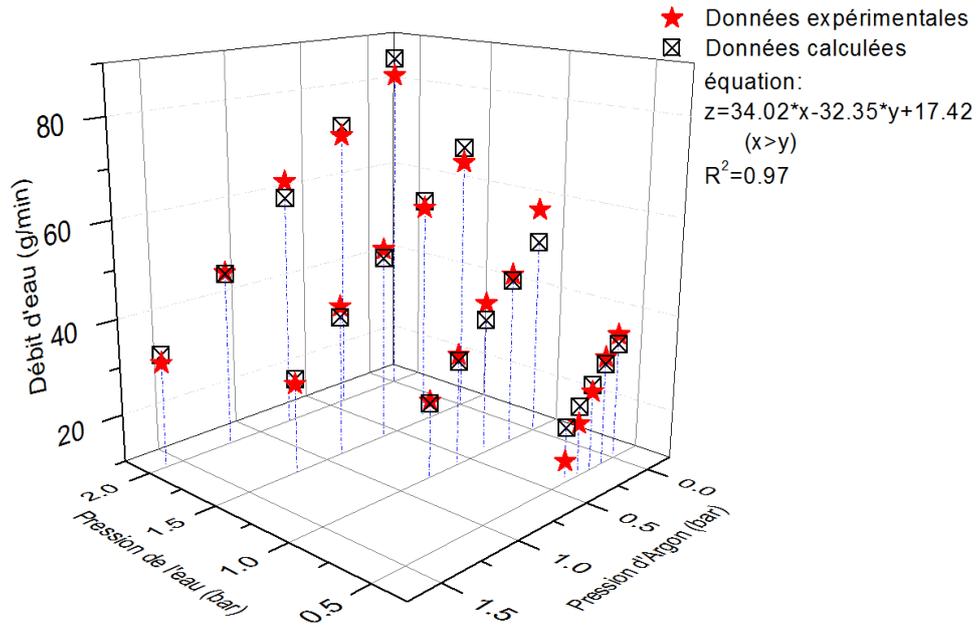


Figure 2.5 Débit d'eau en fonction de la pression du liquide et de la pression du gaz d'atomisation

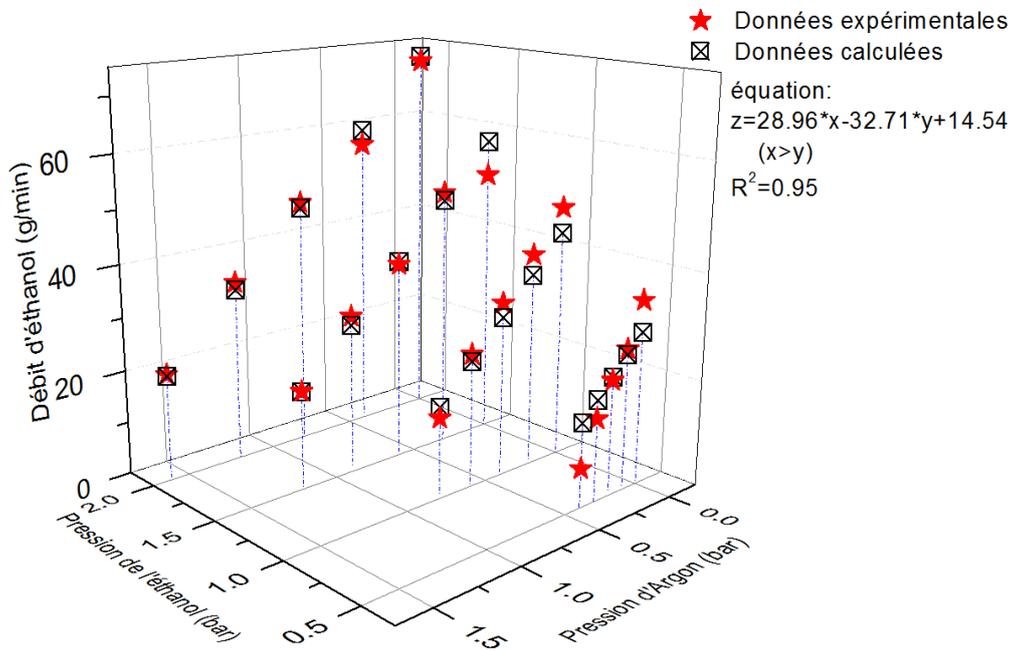


Figure 2.6 Débit d'éthanol en fonction de la pression du liquide et de la pression du gaz d'atomisation

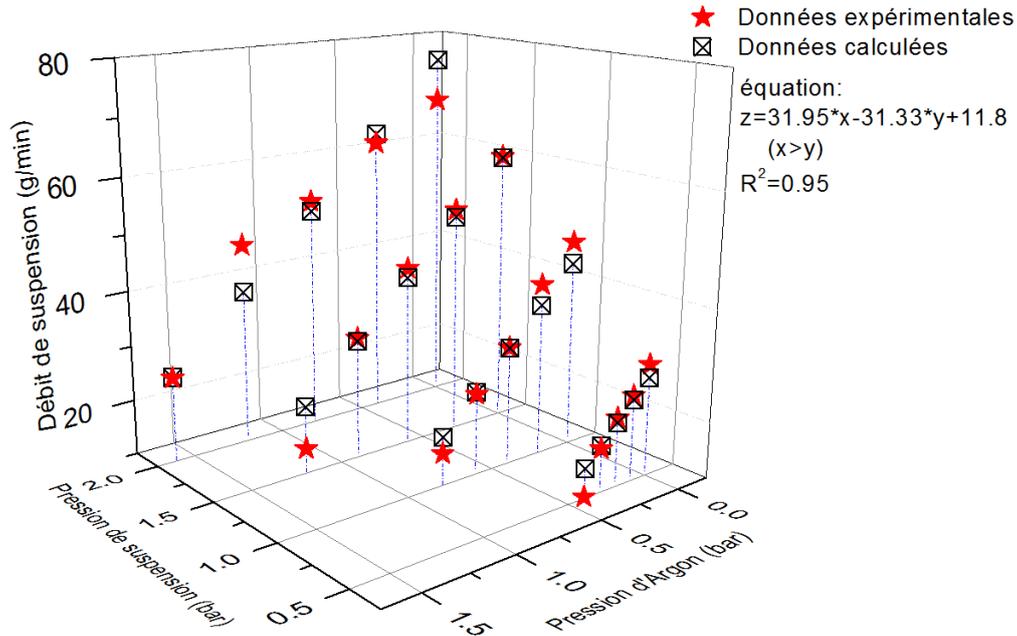


Figure 2.7 Débit de la suspension en fonction de la pression du liquide et de la pression du gaz d'atomisation (YSZ charge massique 25% en masse, à base d'éthanol)

Sur ces figures, l'erreur relative obtenue entre données expérimentales et simulées pour les liquide eau, éthanol et la suspension base éthanol est respectivement de 2%, 5,2% et 3,8% ce qui reste faible et acceptable. Par la suite, lorsque des modifications sur la suspension seront nécessaires, le débit de suspension sera calculé commodément en utilisant ces équations.

2.2 La fabrication de revêtements

2.2.1 Préparation du substrat

Trois types de matériaux de substrat ont été utilisés dans cette étude : l'acier inoxydable 304L, l'acier C45 et l'aluminium 1050. Le [Tableau 2.3](#) donne quelques une des propriétés de ces différents matériaux.

Les substrats (surfaces projetées) ont été découpés en disques de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur généralement. Ils ont été polis ou sablés pour obtenir différentes topologies de surface. Trois topologies de surface ont été sélectionnées pour la fabrication des revêtements et pour chaque matériau, le traitement de surface a été optimisé de manière à conserver la topologie de surface identique. Les profils 3D des topographies des substrats ont

été analysés et leur rugosité de surface mesurée par profilomètre 3D (Altisurf 500, France). La rugosité de surface a été quantifiée par ses trois variables, Ra, Rq, et Rz [2, 3] (Figure 2.8).

Tableau 2.3 Composition chimique de l'acier inoxydable 304L, de l'acier C4 et de l'aluminium 1050

304L	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Fe	
(%)	0.030	0.75	2.00	0.045	0.030	18.00-20.00	8.00-12.00	0.10	Bal.	
C45	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cr+Mo + Ni	Fe
(%)	0.42-0.50	<0.40	0.50-0.80	<0.045	<0.045	<0.40	<0.10	0.40	<0.63	Bal.
Al 1050	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al		
(%)	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	Bal.		

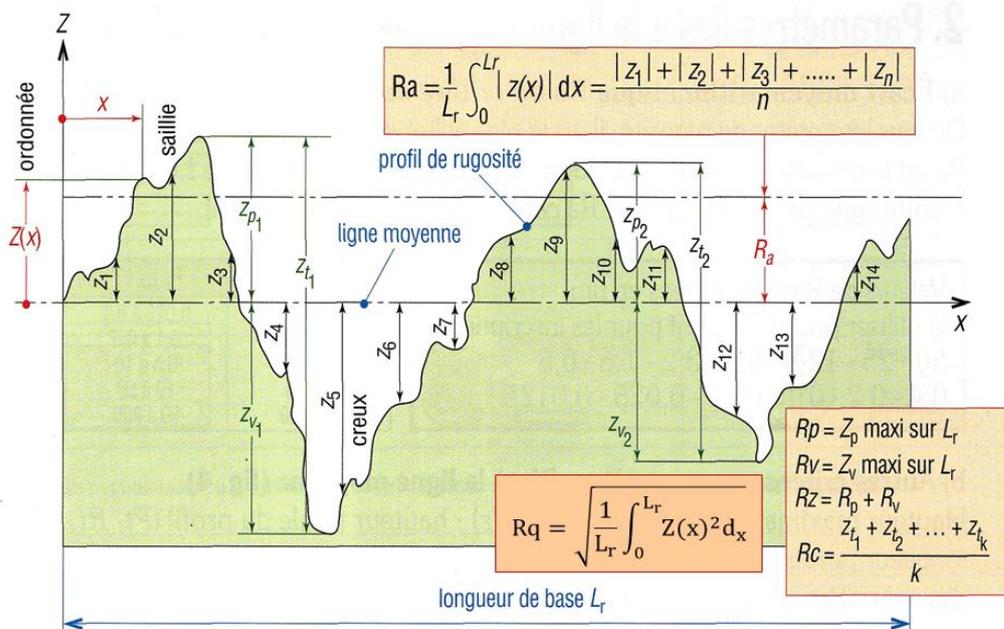


Figure 2.8 Définition des paramètres pour le calcul la rugosité de la surface du substrat

Enfin, un traitement de surface (poli et sablé) de tous les substrats a été effectué plusieurs heures avant la projection afin de réduire au maximum l'influence du film d'oxyde sur la surface du substrat. Et, avant la projection, les substrats ont été nettoyés dans un bain à ultrasons d'éthanol et d'acétone pendant environ 10 minutes.

2.2.2 Préparation de la suspension

2.2.2.1 Poudres initiales

Trois types de poudres YSZ sont utilisées dans cette thèse (Figure 2.9). Etant donné l'effet direct de la distribution de la taille de la poudre initiale sur les propriétés de la suspension et par suite sur les revêtements, celle-ci a été mesurée grâce au granulomètre à diffraction laser (Malvern Mastersizer 2000, UK) disponible au laboratoire. Le fonctionnement de cet instrument est basé sur le phénomène de diffraction, sur le fait que l'intensité de la lumière issue des particules dépend de leur dimension [4, 5]. Les poudres utilisées dans cette thèse sont des particules fines (diamètre inférieur au micron), elles sont donc mesurées par la voie humide qui permet de mieux disperser les particules agglomérées et de mesurer leur taille individuellement [6, 7]. Les distributions de taille des poudres initiales YSZ sont affichées en Figure 2.10.

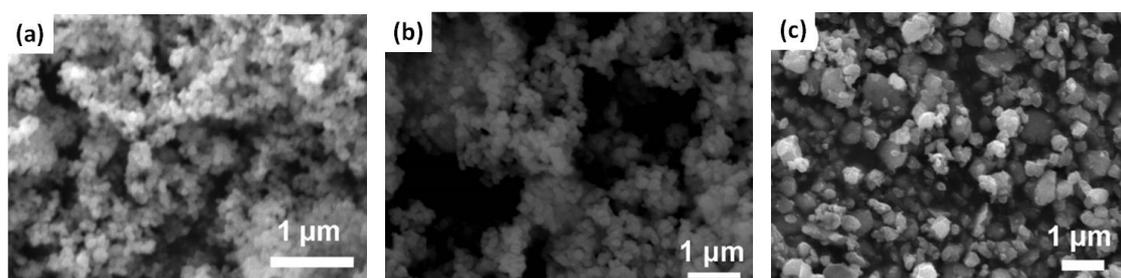


Figure 2.9 Images MEB des poudres initiales YSZ

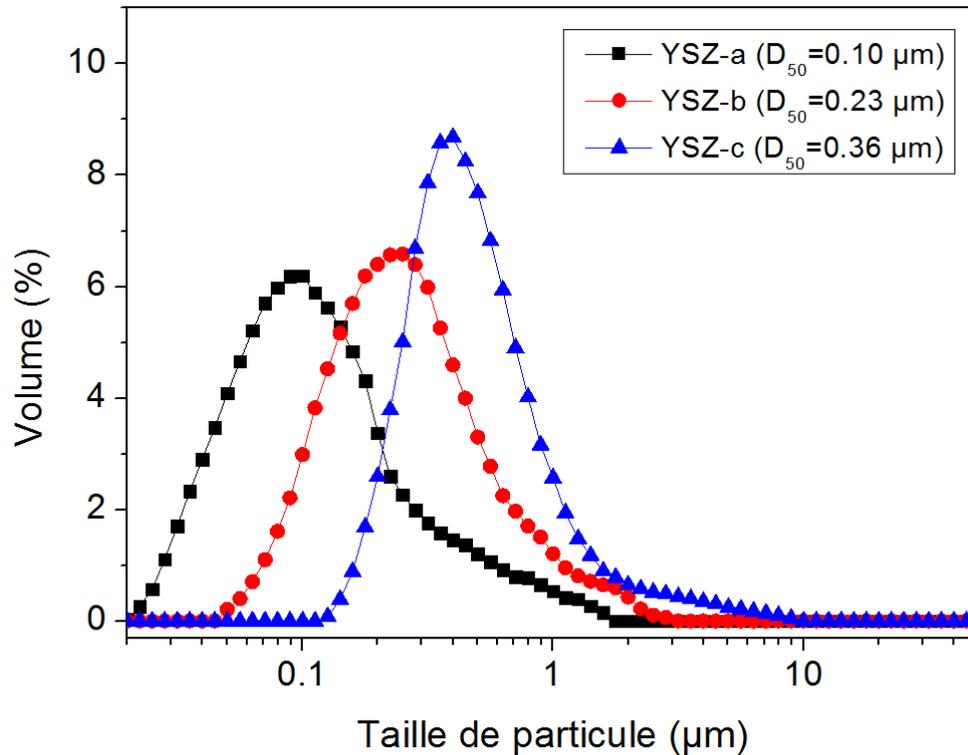


Figure 2.10 Distribution de taille des poudres initiales YSZ

2.2.2.2 Protocole de préparation de la suspension

Cette étude se concentre sur la fabrication de revêtements céramiques de type YSZ. Pour cette suspension, différents paramètres ont été modifiés de manière à mettre en évidence leur influence sur les propriétés des revêtements. Mais quels que soient les paramètres modifiés, il est indispensable de préparer des suspensions projetables. La procédure expérimentale consiste donc à préparer des suspensions YSZ appropriées en dispersant les poudres YSZ dans des solvants. L'éthanol et l'eau ont été utilisés comme solvants et le dispersant DOLAPIX ET 85 (Zschimmer & Schwarz, Allemagne) a été choisi pour atteindre une dispersion de suspension optimale [8]. Ensuite, la charge massique des suspensions a été variée entre 10 et 25 wt.% par rapport au poids total de la suspension. Enfin et avant projection, les suspensions ont été agitées avec un agitateur magnétique et dispersées avec une sonde à ultrasons (UP 400S, Dr Hielscher GmbH, Allemagne) afin d'éliminer les éventuels agglomérats. Le [Tableau 2.4](#) énumère la liste chronologique des opérations réalisées pour la préparation de suspension.

Tableau 2.4 Détails du protocole de préparation des suspensions

Procédure	Opération	Matériel	Remarque
Phase 1	Peser le dispersant	Bécher (1 litre) Compte-gouttes Balance électronique	Précision: 0,01 g
Phase 2	Peser le solvant	Balance électronique	Précision: 0,1 g
Phase 3	Mélanger le dispersant et le solvant pesé	Cuillère	
Phase 4	Agiter le mélange obtenu	Agitateur magnétique Barre d'agitation (longueur = 6cm, Φ = 0.5cm)	10 minutes
Phase 5	Peser la poudre	Balance électronique	Précision: 0,1 g
Phase 6	Ajouter la poudre dans le mélange initial		La poudre a été ajoutée graduellement sous agitation à l'aide d'une cuillère
Phase 7	Passer la suspension aux ultra sons	Sonde à ultrasons	15 minutes
Phase 8	Agiter la suspension	Agitateur magnétique Barre d'agitation	Maintien de l'agitation jusqu'à la projection

2.2.2.3 Contrôle des propriétés de la suspension

Il s'avère que les particules de taille nanométrique, en particulier les oxydes, ont tendance à s'agglomérer, même en agitant la suspension [9]. Ce problème peut être surmonté en utilisant un dispersant approprié, qui s'adsorbe sur la surface des particules et permet une dispersion efficace des particules par des effets de répulsions électrostatiques, stériques ou électro-stériques [10]. En revanche, le pourcentage de dispersant doit être ajusté de telle manière à ce qu'une viscosité minimale de la suspension soit obtenue [11].

Le dispersant DOLAPIX ET 85 (Zschimmer & Schwarz, Allemagne) a été ajouté pour atteindre

cette dispersion optimale. Afin d'étudier l'effet du contenu du dispersant, des essais de sédimentation ont été effectués pour vérifier leur état d'agglomération. Un exemple de résultats de tests est donné en Figure 2.11 et correspond à des suspensions formées avec une poudre Saint-Gobain à 8 wt.% d'yttrine et 3 wt.% d'alumine, de surface spécifique (SSA) $7\text{m}^2/\text{g}$ et de diamètre moyen $D_{50} = 360\text{ nm}$ et des teneurs en DOLAPIX ET 85 variables de 0%, 0,5%, 1,5%, 2,5% et 3,5%, par rapport au poids de la poudre. Après 2 heures d'agitation, un test de sédimentation a été effectué. On observe que, pour la charge massique de 25 wt.%, une teneur en dispersant de 2,5 % est optimale, parce qu'il n'a presque pas de sédimentation même après trois jours.

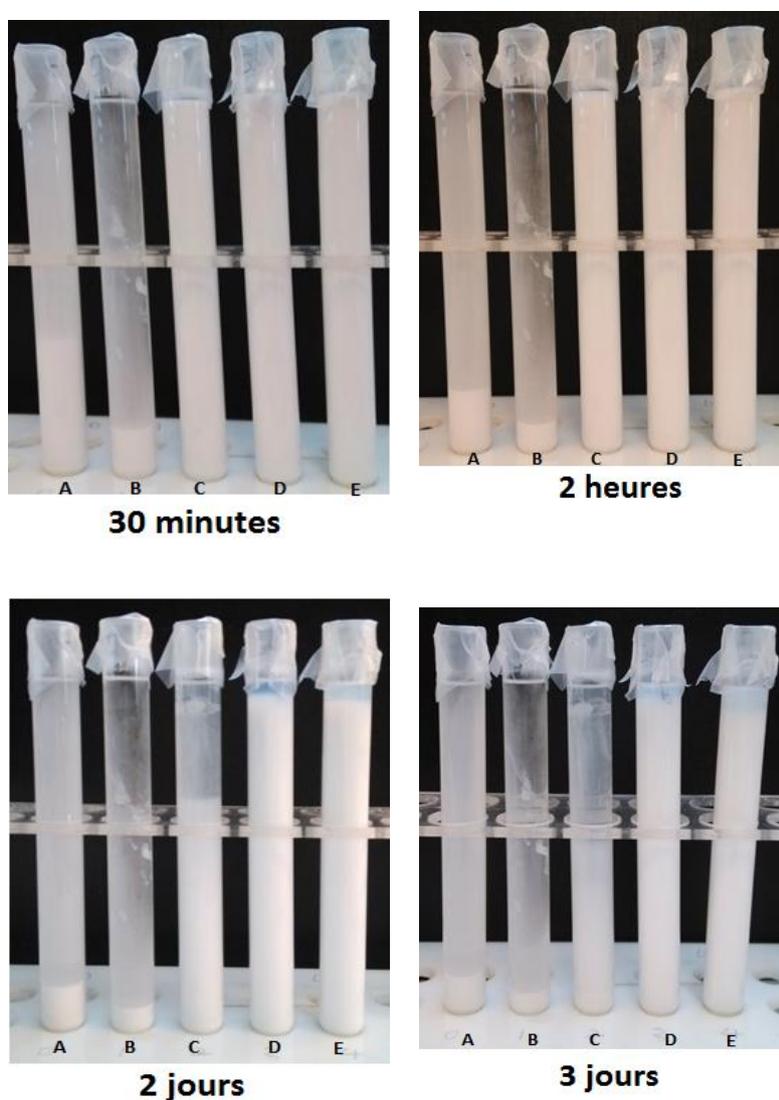


Figure 2.11 Tests de sédimentation des suspensions YSZ avec différentes teneurs en dispersant : (A: 0%, B: 0.5%, C: 1.5%, D: 2.5%, E: 3.5%)

2.2.3 Réalisation des revêtements

Les revêtements SPS ont été fabriqués par projection plasma atmosphérique. La torche est positionnée sur le bras d'un robot 6 axes (ABB, Suisse). L'atomiseur bi-fluide est placé perpendiculairement à l'axe de la torche, à 10 mm de son axe et à 6 mm en aval de la face de l'anode, comme illustré en [Figure 2.12](#). Les substrats sont fixés sur un porte échantillons en rotation de vitesse linéaire 1000 mm/s. La distance de projection a été modifiée de 35 à 80 mm par rapport à la sortie de torche et la vitesse de déplacement de la torche a elle aussi été modifiée entre 5 et 20 mm/s.

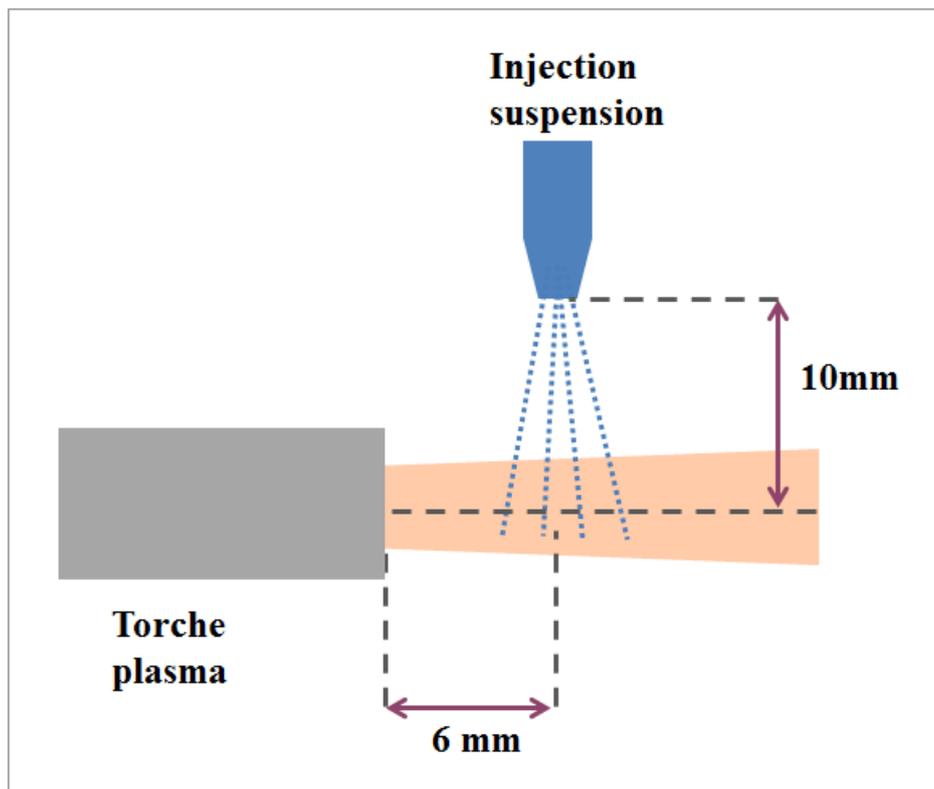


Figure 2.12 Schéma de la position de l'atomiseur

Avant projection puis au cours de la projection, les températures du substrat et du revêtement ont été mesurées à l'aide d'un thermomètre infrarouge. La [Figure 2.13](#) donne les photographies de l'installation d'une projection plasma de suspension.

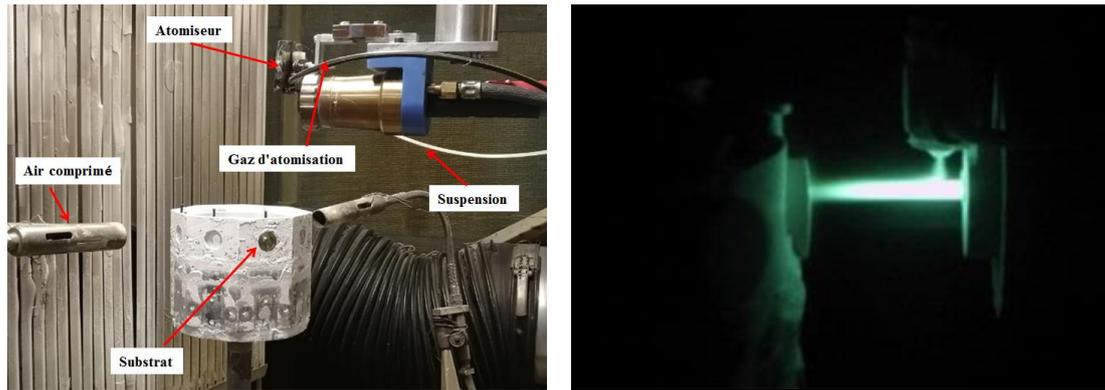


Figure 2.13 Photographies de l'installation et de la projection plasma de suspension

Les substrats sont fixés sur un porte-échantillon de 185 mm de diamètre. Le revêtement SPS est construit par déplacement du robot selon le motif présenté en [Figure 2.14](#) :

- départ de la torche, position P_0
- déplacement de la torche, de la position P_0 à P_1
- mouvement alternatif de la torche à la distance de projection constante de haut en bas et de bas en haut entre la position P_1 et la position P_2 . Le nombre d'aller retours de la torche est défini au préalable dans le programme de gestion du robot de manière à atteindre l'épaisseur du revêtement souhaitée.

Tout au long de la projection, les substrats sont refroidis par deux air jets situés en périphérie du porte échantillons qui envoient de l'air comprimé sous 4 bar de pression. Dans cette étude, les revêtements ont été réalisés en faisant varier le nombre de cycles (aller retours de la torche) entre 10 et quelques centaines de manière à obtenir des épaisseurs de revêtement comprises entre 10 et environ 500 μm .

Pour l'étude enfin de l'écrasement individuel d'une particule, les écrasements ont été obtenus par un seul déplacement vertical du robot de P_1 à P_2 sous une vitesse de déplacement plus forte d'environ 1000 mm/s.

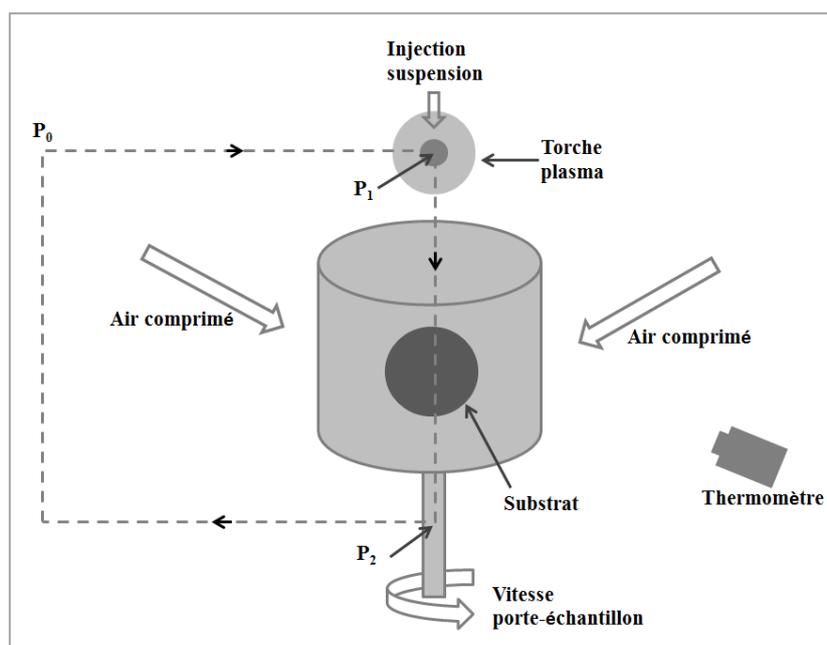


Figure 2.14 Schéma de l'installation et de déplacement de la torche

Les paramètres de fonctionnement de la torche ProPlasma ont été modifiés dans les pages, [Tableau 2.5](#).

Tableau 2.5 Etendue de la plage de variation des paramètres plasma

Paramètre	Valeur
Intensité de courant (A)	550~700
Débit d'argon (NL/min)	50
Débit d'hydrogène (NL/min)	10~12

2.3 Les systèmes de diagnostic utilisés au cours de la projection

L'injection de la suspension est un paramètre crucial pour la projection plasma de suspension. Celle-ci doit en effet répondre à plusieurs exigences telles que par exemple la trajectoire de la suspension ou encore sa pénétration dans le jet plasma [1, 12]. Les particules doivent suivre

la trajectoire la meilleure possible à l'intérieur du jet plasma afin d'être bien traitées et accélérées. Cette trajectoire est à ajuster en fonction bien sûr de la taille et de la vitesse d'injection des gouttelettes [13, 14]. En plus de ces contraintes d'injection, il a été démontré que les propriétés du substrat (nature, rugosité, ...) interviennent aussi et que la mouillabilité et l'étalement des particules sont largement dépendantes de la température du substrat [11, 15-19]. Par conséquent, afin de contrôler au mieux la structure du revêtement, des appareils de diagnostic ont été installés dans la cabine de projection. Ces appareils concernent :

2.3.1 Système de visualisation de l'injection de suspension

L'appareil SprayCam (Control Vision Inc, USA) a été employé dans cette thèse (Figure 2.15). Ce système utilise un laser à diode à impulsions courtes 40 ns dans une configuration de rétroéclairage et un logiciel de traitement d'images robuste, permettant la détection de gouttelettes de suspension, même dans un plasma à haute émissivité.

La tête de détection à haute vitesse possède une résolution de 767×576 pixels. La zone étudiée est $(22 \times 16,5)$ mm², et la taille minimale détectée est d'environ 20 μ m. Ce système est capable d'acquérir jusqu'à 10 images par seconde.

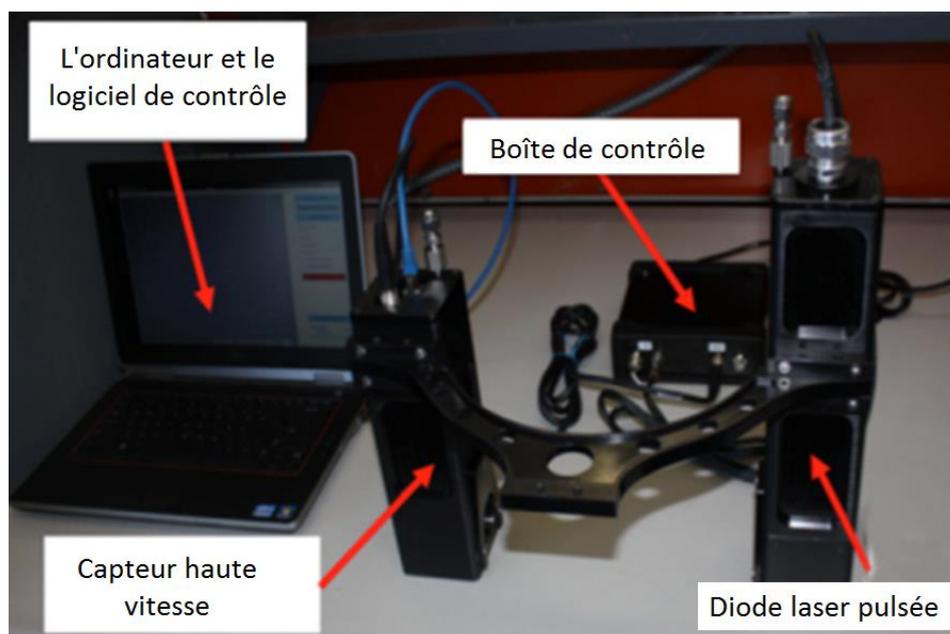


Figure 2.15 Système SPRAYCAM de visualisation de l'injection

Cet appareil a d'abord été utilisé pour visualiser la suspension atomisée sans la présence de plasma. De ces images, la largeur du cône du jet atomisé a été mesurée, comme il est montré sur la [Figure 2.16](#). Afin d'augmenter la précision de cette mesure, et le contraste sur l'image, le calcul statistique a été réalisé sur une centaine d'images cumulées qui correspondent à un temps d'acquisition de 100s beaucoup plus représentatif ([Figure 2.16.b](#)). De ces images, il est admis qu'une pénétration importante du jet de suspension atomisé au cœur du plasma doit correspondre à une largeur de cône la plus petite possible. Dans ces conditions, on peut supposer que la dispersion des gouttelettes hors du plasma sera extrêmement réduite. En fait, comme il est montré sur la [Figure 2.17](#), cela signifie aussi que la largeur du cône de pulvérisation ne peut pas être supérieure au diamètre de la sortie de la torche.

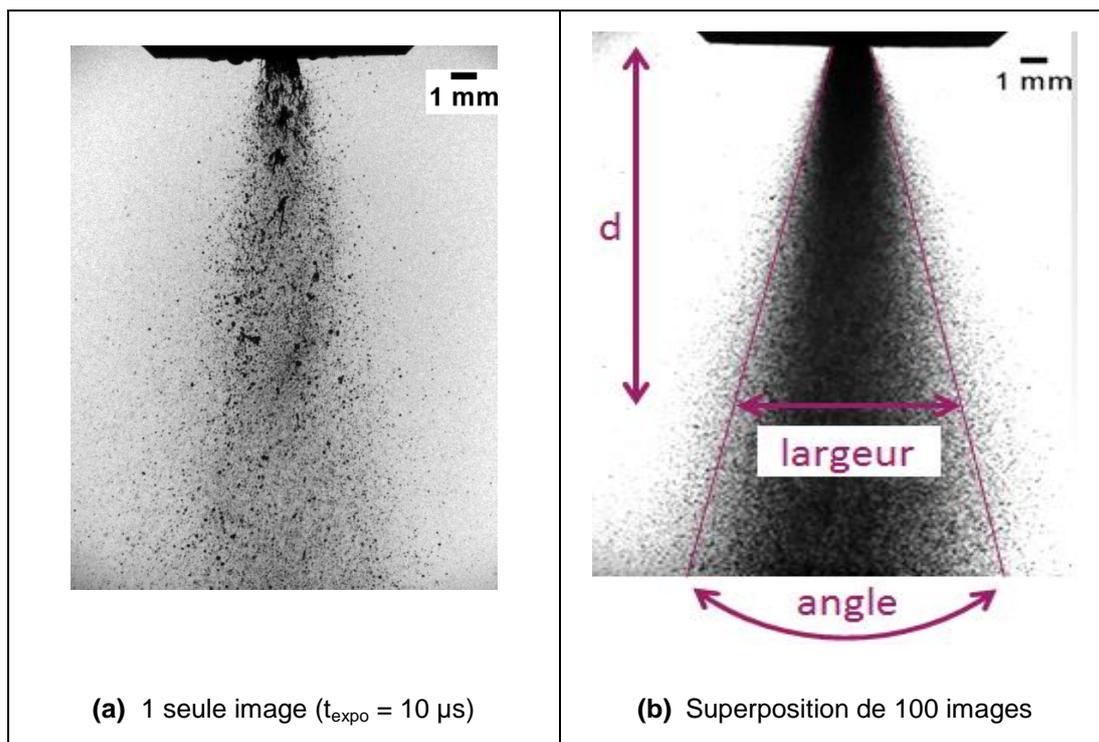


Figure 2.16 Images du jet atomisé : (a) image individuelle à l'instant t , et (b) superposition de 100 images acquises

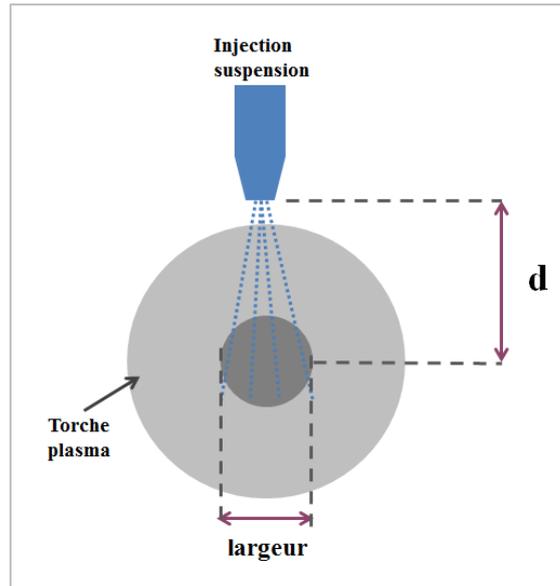


Figure 2.17 Position de l'atomiseur et de la taille maximale du cône d'atomisation

La seconde visualisation concerne l'injection de la suspension en présence du plasma. Les critères d'une injection correcte passent par la définition de la trajectoire des gouttelettes optimale de manière à ce que les particules puissent être traitées efficacement (chauffées et accélérées) avant leur impact sur le substrat. La [Figure 2.18](#) montre une image des gouttelettes de suspension dans le jet de plasma obtenue avec l'appareil SprayCam. Cet appareil a été utilisé au cours de cette thèse et a permis d'ajuster les débits de gaz et de suspension en fonction des conditions plasma et donc a permis d'optimiser les conditions d'injection.

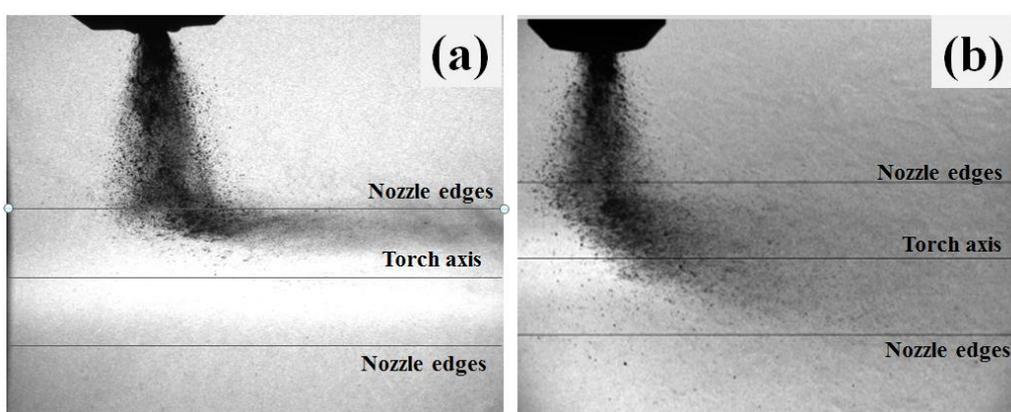


Figure 2.18 Trajectoires des gouttelettes de suspension dans le jet de plasma : (a) mauvaise injection et (b) bonne injection

2.3.2 Système de mesure de la vitesse et de la température des particules

La température et la vitesse des particules en vol ont été mesurées séparément à la distance de projection où ultérieurement les dépôts seront fabriqués, en utilisant l'appareil AccuraSpray G3 (Tecnar Automation, St. Bruno, Canada) (voir Figure 2.19). C'est un système de diagnostic basé sur des mesures statistiques d'un groupe de particules observées dans le volume de mesure de l'appareil [20].

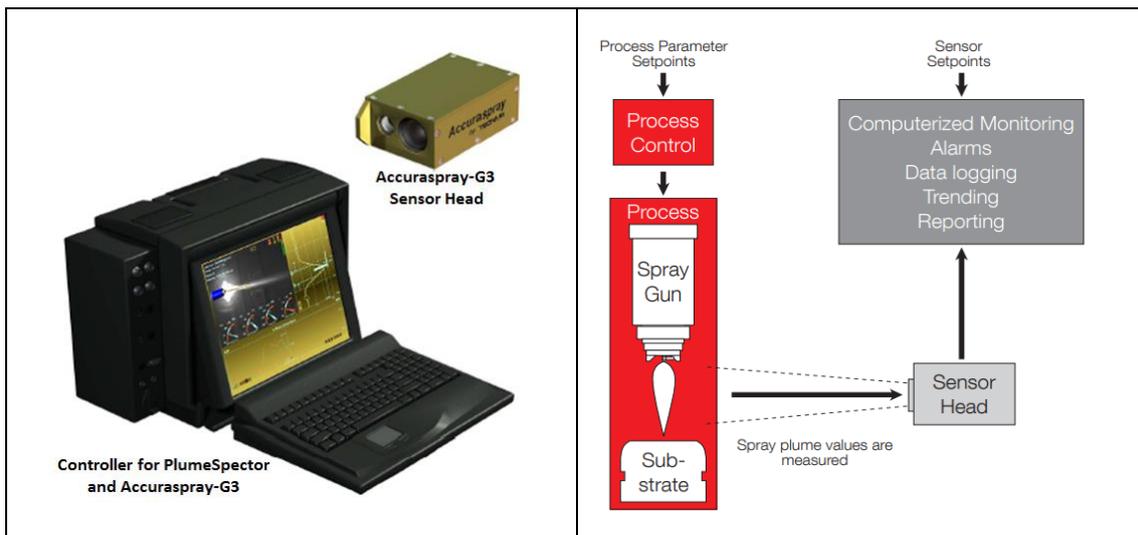


Figure 2.19 Photo de l'équipement Accuraspray-G3 de Tecnar et schéma d'installation

La Figure 2.20 représente le principe de base de cet appareil. Les principales caractéristiques de ce système de mesure sont les deux fibres optiques situées à distance fixe et alignées avec le flux de projection. Celles-ci reçoivent les signaux émis par les particules suffisamment émissives. Le volume de mesure de chaque fibre est d'environ $(3 \times 3 \times 20) \text{ mm}^3$ ce qui permet la détection d'objets en son sein. La vitesse des objets dans le volume de mesure s'apparente à une mesure du temps de vol [20]. La température de surface des objets repose quant à elle sur le principe de la pyrométrie bichromatique [20]. La plage de mesure de la vitesse et de la température des particules avec l'appareil AccuraSpray G3 est de 5 à 1000 m/s (0,5% de précision) et de 900 à 4000 °C (2,5% de précision), respectivement.

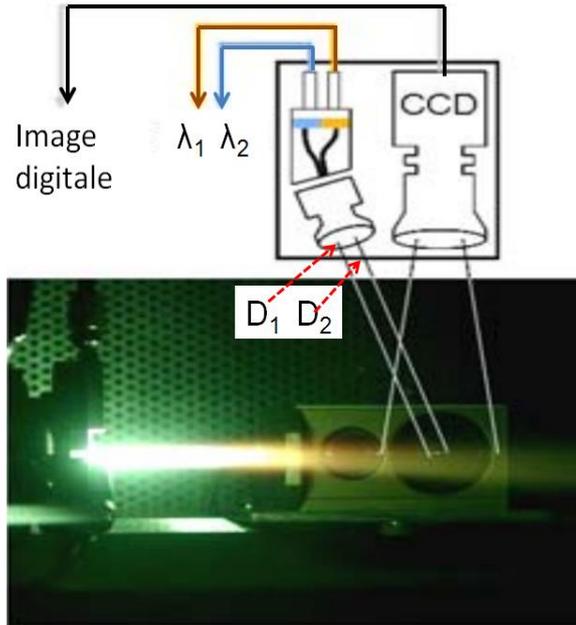


Figure 2.20 Photo du système AccuraSpray G3 en fonctionnement

2.3.3 Système de mesure de la température du substrat / du revêtement

Comme indiqué précédemment, pendant la projection, la température du substrat a été mesurée pour mettre en évidence l'influence des paramètres de projection (vitesse de déplacement de la torche, distance de projection, ...), sur le flux de chaleur imposé au substrat. La température du substrat, pendant sa phase de préchauffage puis pendant la phase de réalisation du dépôt a été systématiquement mesurée par thermomètre infrarouge (Système terrestre 4 pyromètre, Angleterre), Figure. 2.21.

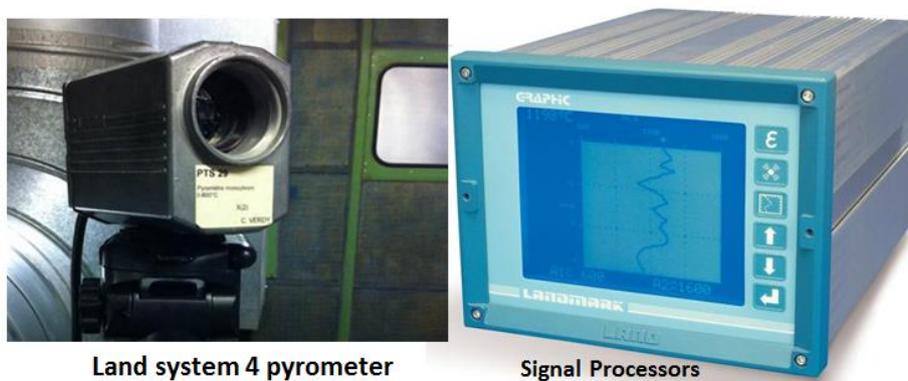


Figure 2.21 Photographie du pyromètre Land System 4

2.4 Les caractérisations des échantillons

2.4.1 Analyse de la microstructure

Après projection, les revêtements ont dans un premier temps été observés par microscope optique (OM, Nikon, Japon) avec un grossissement allant de 20 à 100X, relié à une caméra de balayage qui permet la capture numérique d'images. Cela nous a permis d'obtenir rapidement des informations élémentaires sur les microstructures du substrat puis du revêtement. L'examen par microscopie optique (OM) reste beaucoup moins coûteux que la microscopie électronique à balayage (MEB) qui sera utilisée par la suite pour compléter ces premières analyses.

Les analyses microstructurales des morphologies des poudres, des revêtements SPS et des surfaces usées après les essais tribologiques ont été examinées par microscopie électronique à balayage à émission de champ (JSM-7800F, JEOL, Japon) en utilisant des détecteurs d'électrons secondaires et des détecteurs d'électrons rétrodiffusés. Parce que la plupart des matériaux utilisés dans cette thèse sont en céramique, les échantillons ont eu besoin d'une étape de traitement supplémentaire pour permettre aux électrons d'évacuer la surface observée et empêcher l'accumulation de charges. Tous les échantillons observés ont donc été recouverts avec une fine couche d'or pour permettre d'observer clairement les matériaux céramiques.

La technique métallographique conventionnelle a été utilisée pour préparer les échantillons à une analyse de la section transversale du revêtement [21, 22]. Ces échantillons ont été sectionnés en utilisant une lame de coupe en diamant (Struers Accutom-5, USA) et enrobés. Les échantillons ont ensuite été polis avec différents papiers émeri puis finis avec de la pâte à diamant (Struers Planopol-3, USA). Enfin, ils ont été nettoyés avec de l'eau et de l'éthanol dans un bain ultrasonique.

2.4.2 Analyses chimiques des revêtements

La spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (JSM-7800F, JEOL, Japon) a été utilisée dans cette étude afin de quantifier les espèces chimiques présentes dans les revêtements composites. Son principe est de bombarder le matériau avec des électrons qui excitent les

électrons du nuage électronique de l'atome.

2.4.3 Analyse de la structure de phase des revêtements

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique polyvalente et non destructive qui révèle des informations précises sur la composition chimique et la structure cristallographique des matériaux [23]. Dans cette étude, les structures de phase des poudres et des revêtements ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Bruker AXS D8 Focus, Allemagne) avec un rayonnement Co-K α ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) généré à 35 kV et 40 mA, et une vitesse de balayage de $0,2 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$ dans une plage angulaire 2θ comprise entre 10 ° et 120 ° .

2.4.4 Analyse de l'architecture poreuse dans les revêtements

La mesure de la porosité dans un revêtement SPS reste un défi en raison de la présence de différentes échelles de porosités (formation de pores micrométriques et/ou nanométriques) avec la génération parfois de fissures verticales. De manière à déterminer au mieux le type de porosité présente dans les dépôts, trois méthodes ont été employées pour identifier l'architecture poreuse dans les revêtements SPS, à savoir

- la méthode par analyse d'images
- la transmission des rayons X
- la diffusion des rayons X aux ultra-petits angles (USAXS).

2.4.4.1 Méthode par analyse d'images

L'analyse d'images est largement utilisée pour évaluer les zones de présence de pores dans les revêtements [24, 25]. Dans cette étude, les porosités du revêtement ont été calculées en utilisant le logiciel ImageJ [26]. Ainsi, pour chaque échantillon, dix images MEB à un grossissement de 1000X ont été recueillies de manière aléatoire sur toute la section transversale dans des régions non proches des bords. La [Figure 2.22](#) illustre la région mesurée pour le calcul de la porosité.

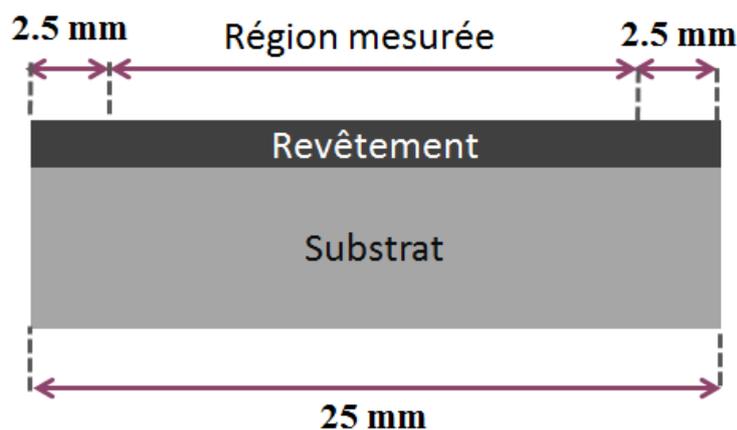


Figure 2.22 Schéma de la région mesurée des images MEB pour le calcul de la porosité

Il convient de noter qu'il existe des limites à la méthode de l'analyse d'images pour mesurer la porosité du revêtement. En effet, la limitation de la résolution de l'appareil MEB peut conduire à des incertitudes de mesure importantes [27, 28]. Afin de minimiser cette incertitude, tous les échantillons ont été préparés sous les mêmes conditions (vitesse de coupe = 1,2 mm / min, poli avec de la pâte de diamant) et les photos MEB ont été prises dans des conditions identiques pour chaque groupe d'échantillons. Enfin, les porosités ont été calculées avec le même seuil à l'aide du logiciel ImageJ, comme il est montré sur la [Figure 2.23](#). Il est à noter qu'il n'est pas facile de caractériser les pores de dimension inférieure à 500 nm en utilisant cette méthode.

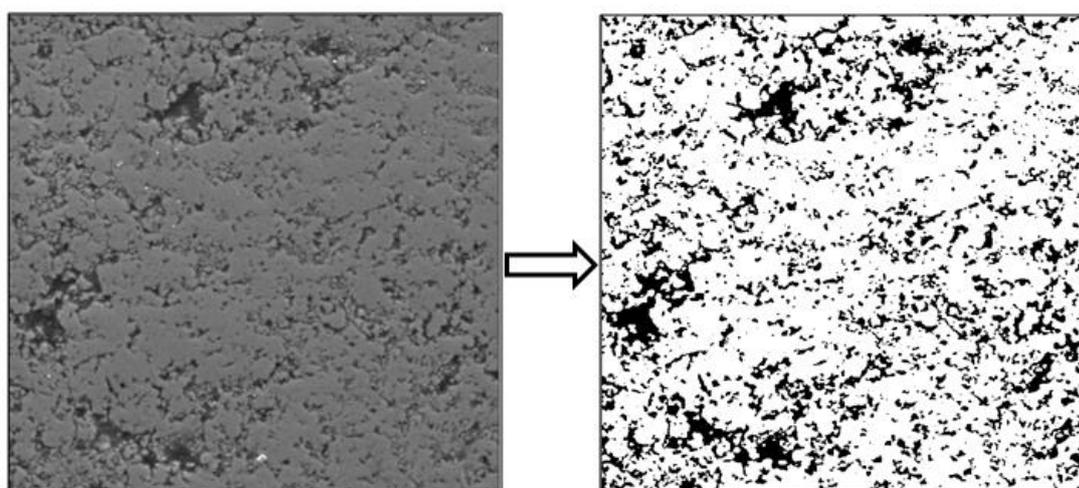


Figure 2.23 Conversion de l'image MEB pour le calcul de la porosité

2.4.4.2 Technique par transmission RX

Les résultats de la technique par transmission RX ont été obtenus à l'aide de l'instrument USAID / SAXS / WAXS 9ID-C (Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA). Ces résultats correspondent à l'analyse de la porosité totale des revêtements SPS bruts de projection. La Figure 2.24 donne les dimensions caractéristiques de cette source.

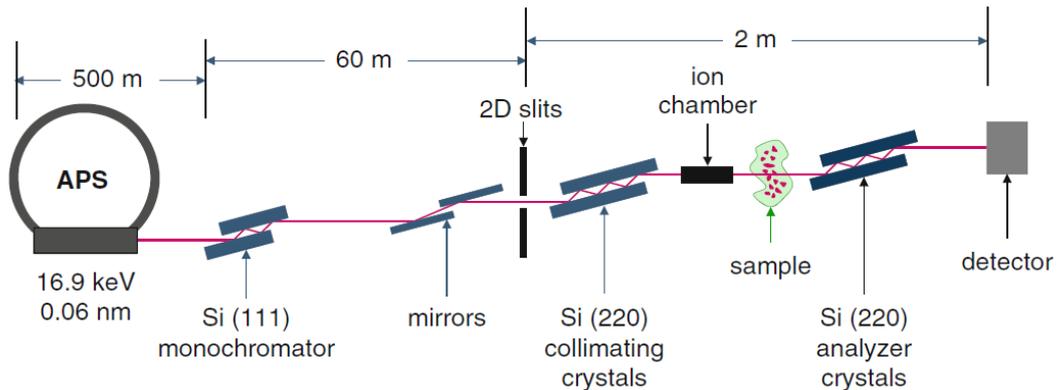


Figure 2.24 Schéma de la source de photon au Laboratoire national d'Argonne, Argonne, IL, USA [29]

Le principe de cette technique est le suivant : si la densité et la composition chimique des revêtements sont connues, le coefficient d'absorption linéaire des rayons X à travers la phase solide peut être calculé en utilisant les modèles théoriques détaillés en [30]. Dans cette étude, nous avons utilisé une énergie de rayons X de 16,9 keV avec une taille de faisceau de 0,8 x 0,8 mm². L'épaisseur de la phase solide traversée par le faisceau de rayons X est ensuite calculée en utilisant le coefficient d'absorption linéaire (loi de Beer) [31]. Enfin, la porosité totale des revêtements SPS peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$P = 1 - \frac{SPT}{thk} \dots\dots\dots \text{Eq.2.2}$$

où P représente la porosité totale dans l'épaisseur du matériau considéré pour l'expérience, SPT l'épaisseur de la phase solide et thk l'épaisseur mesurée de revêtement.

La détection des rayons X est un test non destructif sans aucune limitation de résolution. Cependant, la précision de cette méthode est directement liée à la précision de la mesure de l'épaisseur moyenne (sur la zone de mesure de la transmission) ainsi qu'à la précision de la

mesure de la transmission. Pour les échantillons présentant une épaisseur ou une rugosité de surface inhomogène, la valeur de la porosité dérivée de la transmission est probablement surestimée. De plus, une simple évaluation des incertitudes montre que l'on peut s'attendre à une plus grande précision pour les échantillons épais que pour les échantillons plus minces. Par conséquent, avant la mesure de la transmission des rayons X, tous les échantillons ont été polis et détachés des substrats.

2.4.4.3 Technique USAXS: Ultra-Small Angle X-ray Scattering

Afin de détecter des tailles de pores inférieures à la résolution donnée par l'image MEB (par exemple des pores plus petits que $1\mu\text{m}$), la méthode USAXS a été employée via la collaboration avec Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA. A l'aide d'un instrument USAID / SAXS / WAXS, il a été possible de mesurer la quantité de petits pores dans le revêtement SPS. Le principe de cette technique repose sur l'enregistrement de courbes de diffusion aux petits angles à l'aide d'un détecteur à photodiode. Le vecteur de diffusion $|q|$ balaie de 10^{-4} à 1 \AA^{-1} avec une résolution angulaire de 10^{-4} \AA^{-1} . Le vecteur de diffusion $|q|$ est une grandeur typiquement utilisée dans la diffusion aux petits angles et se rapporte à l'angle de diffraction (2θ), via la relation [32, 33]:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda \sin \theta} \quad \text{Eq 2.3}$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X.

En combinant cette équation avec la loi de Bragg, l'échelle de longueur, L , sondée sur une plage q donnée suit la relation générale [34]:

$$L \approx \frac{2\pi}{q} \quad \text{Eq 2.4}$$

Les pores de taille inférieure à $1\mu\text{m}$ pourraient être caractérisés par méthode USAXS. La [Figure 2.25](#) montre une distribution typique de la taille des pores des revêtements SPS que nous avons caractérisés.

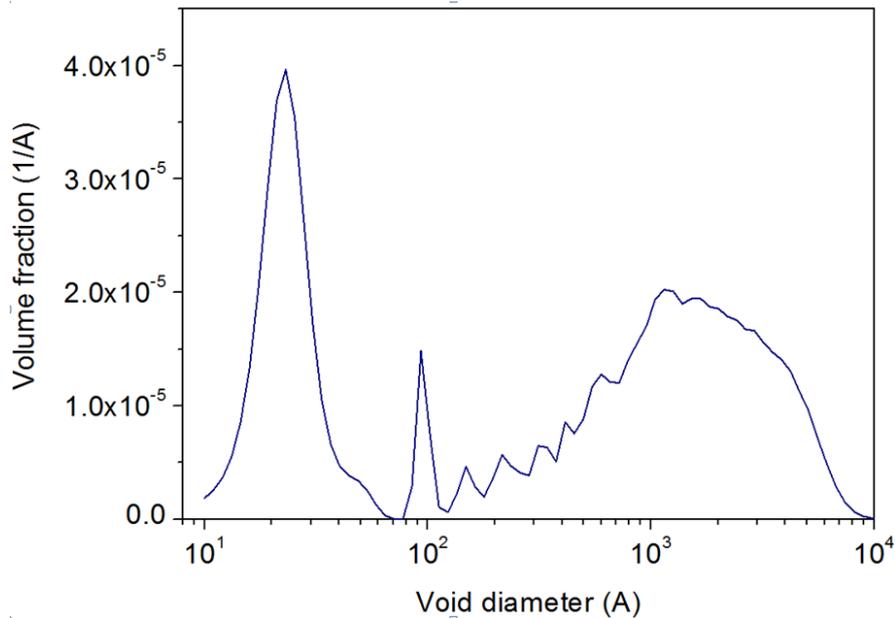


Figure 2.25 Distribution typique de la taille des pores contenus dans les revêtements YSZ – SPS et mesurés en utilisant la technique USAXS

2.4.5 Les propriétés de revêtement

2.4.5.1 Mesure de l'adhérence des revêtements

Les adhérences de revêtement ont été mesurées par un testeur de traction (IC ESCOFFIER, Estotest 50, France). Les échantillons ont d'abord été collés sur les pions de test de traction en utilisant une colle adhésive commerciale (FM1000 Adhesive, Couche Sales, LLC, USA) avec une résistance à la traction maximale de 59 ± 3 MPa. Les échantillons assemblés ont ensuite subi le test avec une vitesse transversale de 1,56 mm/min. L'équipement est représenté schématiquement sur la [Figure 2.26](#). La méthode utilisée (méthode d'essai standard pour les revêtements de projection thermique) est décrite dans la norme ASTM C633, [35].

Concernant le calcul de la résistance à la traction, celui-ci résulte de la division de la charge maximale appliquée à la rupture par la section de l'éprouvette cylindrique [23]. L'adhérence du revêtement peut être évaluée uniquement dans le cas où la rupture se produit à l'interface revêtement / substrat. Dans cette étude, quatre tests ont été effectués pour chaque échantillon et la valeur moyenne correspond à la valeur d'adhérence du revêtement.

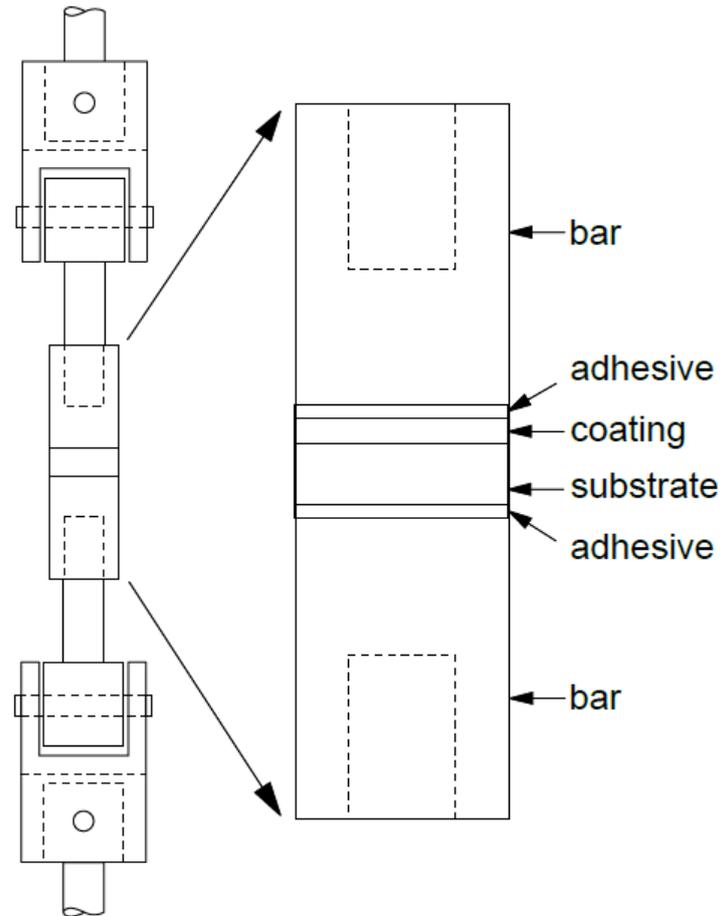


Figure 2.26 Schéma du montage pour les essais d'adhérence des revêtements SPS [36]

2.4.5.2 Mesure de la microdureté

Des mesures de microdureté ont été effectuées sur les sections polies des revêtements en utilisant un indenteur Vickers (Leitz, RZD-DO, Allemagne) avec une charge de 300 g appliquée pendant 30 s. La [Figure 2.27](#) montre le schéma du principe de la mesure de dureté Vickers. L'indenteur Vickers possède une forme pyramidale de base diamant avec un angle entre les faces opposées de 136°. La dureté Hv est calculée par la formule :

$$H_v = \frac{2F \sin(\alpha/2)}{d^2} \quad \text{Eq 2.5}$$

où F est la charge appliquée (N), d la longueur moyenne des diagonales (m) et α l'angle entre les faces opposées du diamant (136°).

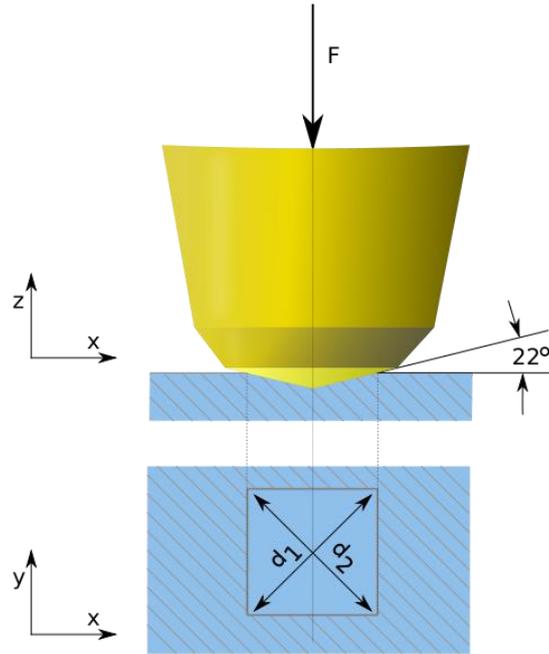


Figure 2.27 Schéma du principe de mesure des duretés Vickers

Dans cette étude, plus de dix mesures d'indentation pour chaque échantillon ont été prises aléatoirement dans différentes régions des échantillons, comme indiqué sur la [Figure 2.28](#). De ces dix mesures, les deux valeurs extrêmes (maximale et minimale) ont été ignorées pour le calcul de la valeur moyenne et de l'écart type.

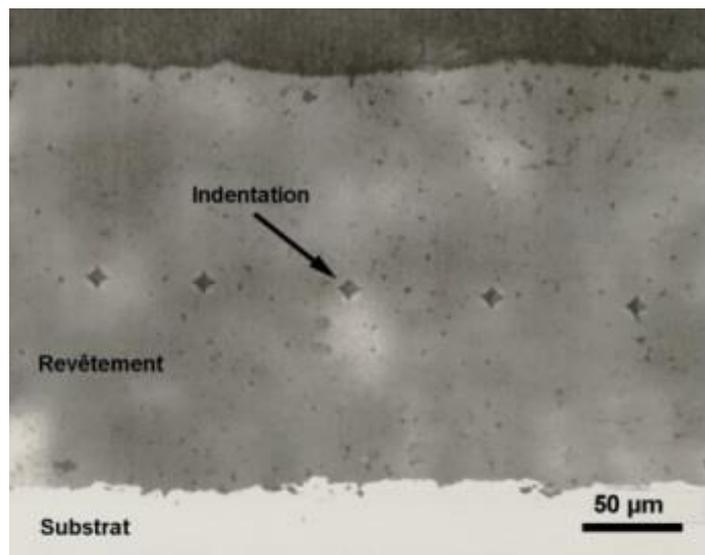


Figure 2.28 Indentations sur le revêtement après les mesures de dureté Vickers

2.4.5.3 Mesure des propriétés thermiques

Les diffusivités thermiques des revêtements SPS ont été mesurées avec la méthode LFA (Laser Flash Analysis) via une collaboration avec l'Institut Jean Lamour de Nancy. L'appareil employé est un laser LFA467 (Netzsch, Allemagne) et le principe de cette méthode est illustré en Figure 2.29. La surface inférieure de l'échantillon est d'abord chauffée grâce à une impulsion d'énergie courte de la source laser de 20 à 1200 μs . Le changement de température qui en résulte se traduit ensuite sur la surface supérieure de l'échantillon qui est alors mesuré avec un détecteur infrarouge.

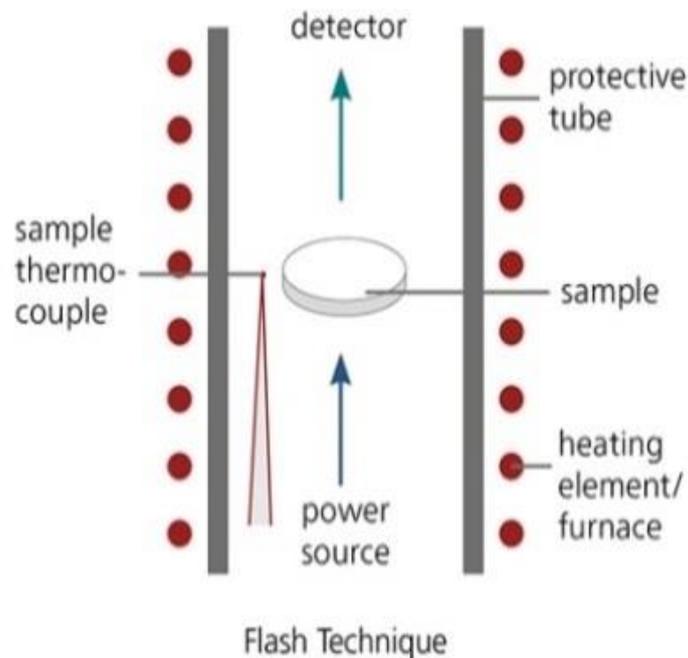


Figure 2.29 Schéma de la mesure de la propriété thermique à l'aide de la technique LFA 467 HyperFlash

L'évolution temporelle du signal de température est enregistrée et correspond typiquement à la courbe présentée sur la Figure 2.30. La diffusivité thermique du revêtement est alors calculée par :

$$\alpha = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad \text{Eq 2.6}$$

où d est l'épaisseur du revêtement et $t_{1/2}$ est la durée qui correspond à la moitié de la hauteur du signal de température. Plus la diffusivité thermique de l'échantillon est élevée, plus

l'augmentation du signal est importante.

En utilisant la valeur de la diffusivité thermique (α) calculée précédemment, en tenant compte de la densité apparente (ρ) et de la capacité thermique spécifique (c_p) de l'échantillon, alors la conductivité thermique (λ) peut être déduite de la formule :

$$\lambda(T) = \alpha(T) \times c_p(T) \times \rho(T) \quad \text{Eq 2.7}$$

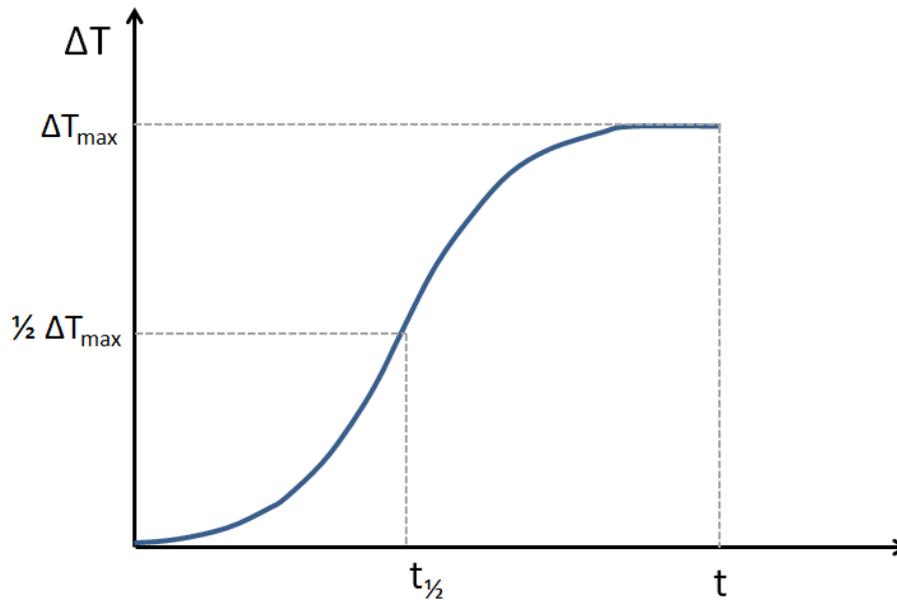


Figure 2.30 Evolution temporelle typique des signaux de mesure de la diffusivité thermique à l'aide de la méthode LFA467 HyperFlash

2.4.5.4 Mesure du coefficient de friction des revêtements

Le coefficient de frottement des revêtements a été mesuré à l'aide d'un testeur d'usure «ball-on-disc» (CSM-TRIBOMETER instruments, Suisse). Les mesures ont été réalisées sous atmosphère ambiante (température: 22 ± 2 °C, humidité: $48 \pm 4\%$) sur des surfaces non lubrifiées. Avant le test tribologique, la surface de revêtement a été polie en utilisant des papiers émeri. La photographie du tribomètre et le schéma du test tribologique «ball-on-disc» sont illustrés sur la [Figure 2.31](#). La bille utilisée est en acier 100Cr6 de diamètre 6 mm. Le diamètre de rotation, la charge normale et la vitesse de glissement sont respectivement 8 mm, 5 N et 100 mm/s.

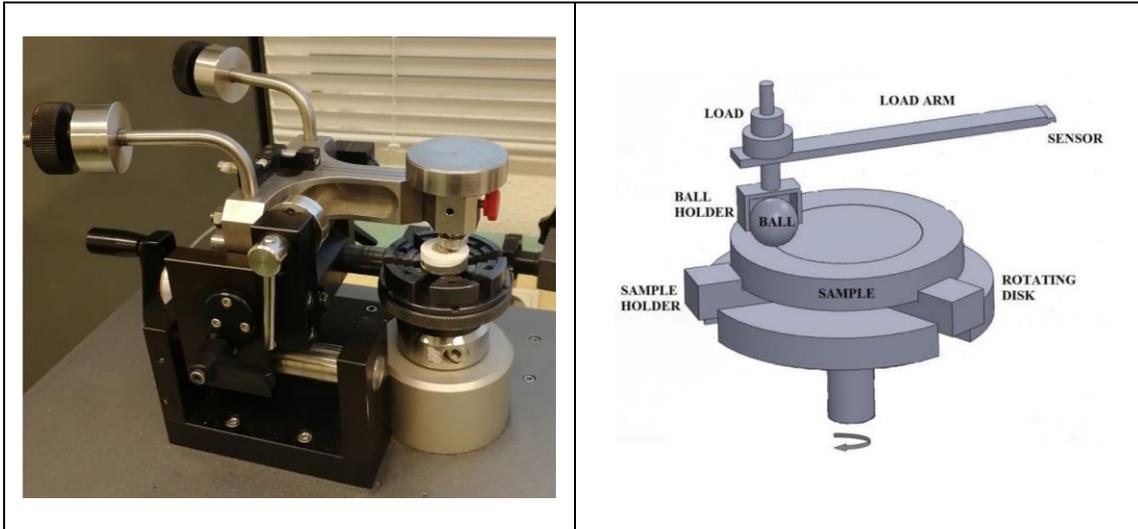


Figure 2.31 (a) Photographie du tribomètre, (b) Schéma du test tribologique «ball-on-disc» [37]

2.4.5.5 Mesure du taux d'usure

Le taux d'usure a également été mesuré à l'aide d'un tribomètre sur le mode «ball-on-disc», le même que celui présenté à la section précédente. Ce taux d'usure a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$W = \frac{V}{S L_n} \quad \text{Eq 2.8}$$

où W est le taux d'usure, V le volume de la surface usée (mm^3), S la distance de glissement (m) et L_n la charge appliquée (N).

Les sections transversales des traces usées ont été obtenues à l'aide d'un profilomètre (AITISURF 500), comme il est montré sur la [Figure 2.32](#). Les valeurs de l'aire moyenne de la surface usée ont été estimées sur 5 profils obtenus sur des sections aléatoires des traces d'usure, puis multipliées par la longueur (périmètre) des traces usées pour obtenir le total des volumes usés.

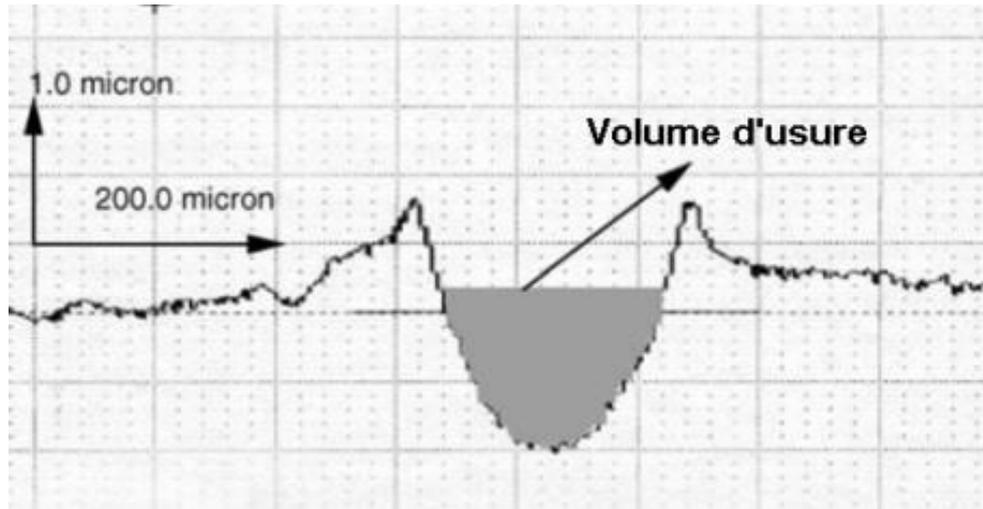


Figure 2.32 Exemple de trace d'usure mesurée par profilométrie de surface après l'essai tribologique

2.5 Statistiques mathématiques et méthodes de modélisation

2.5.1 Coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation est utilisé dans notre travail pour étudier la sensibilité des propriétés de revêtement vis-à-vis des paramètres du procédé. En statistique, le coefficient de corrélation est une mesure de la corrélation linéaire entre deux variables X et Y . Il prend une valeur comprise entre -1 et $+1$. Ces deux valeurs correspondent aux corrélations maximum (négative dans un cas, positive dans l'autre) alors que la valeur médiane 0 indique que les deux variables ne sont pas corrélées. Ce coefficient de corrélation a été généralisé par Karl Pearson à partir d'une idée originalement introduite par Francis Galton dans la période 1880-1890 [38-40].

Le coefficient de corrélation est calculé comme la covariance des deux variables divisée par le produit de leurs écarts-types :

$$\text{corr}(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad \text{Eq 2.9}$$

où cov est la covariance de X et Y et σ_X et σ_Y représentent l'écart-type respectivement de X et de Y .

La covariance est définie comme l'espérance (notée E) du produit des variables centrées $X - \mu_X$ et $Y - \mu_Y$:

$$\text{cov}(X, Y) = E[(X - \mu_X)(Y - \mu_Y)] \quad \text{Eq 2.10}$$

Où μ_X et μ_Y représentent les espérances de X et de Y .

On déduit alors des équations 2.9 et 2.10 que :

$$\text{corr}(X, Y) = \frac{E[(X - \mu_X)(Y - \mu_Y)]}{\sigma_X \sigma_Y} \quad \text{Eq 2.11}$$

2.5.2 Analyse de la variance

Dans cette thèse, l'analyse de variance (ANOVA) est appliquée pour étudier l'influence individuelle de chacun des paramètres du procédé sur les propriétés de revêtement SPS. L'analyse de variance (ANOVA) est l'une des méthodes statistiques les plus employées pour analyser des résultats expérimentaux [41]. A partir d'un plan d'expériences, elle permet de déterminer quels sont les facteurs qui ont le plus d'influence sur la propriété d'intérêt à partir d'une analyse de sensibilité [42]. Un facteur est considéré comme étant statistiquement significatif si l'influence qui lui est attribuée est supérieure à une valeur critique calculée par la méthode ANOVA.

2.5.3 Méthodologie sur la surface de réponse

Des modèles prédictifs, basés sur des surfaces de réponse (RSM), ont été développés dans le cadre de cette thèse afin de simuler différentes propriétés de revêtement en terme de porosité (porosité totale et teneur en petits pores notamment). La méthode par surface de réponse a été développée par Box et ses collaborateurs dans les années 50 [43]. Elle consiste à utiliser des techniques mathématiques et statistiques afin de construire un modèle empirique ajusté sur des données expérimentales [44]. Nous avons utilisé cette méthode dans la troisième étape de l'approche générale que nous avons mis en place et qui est décrite de manière sommaire ci-dessous :

- i) Sélection des variables indépendantes ayant des effets majeurs sur la porosité (analyse de sensibilité) ;
- ii) Réalisation des expériences en fonction du plan d'expérience choisi (*Design Of Experiment* – voir chapitre 1) ;

- iii) Traitement mathématique et statistique des données expérimentales obtenues grâce à une surface de réponse basée sur des fonctions polynomiales ;
- iv) Évaluation de la pertinence des modèles.

2.6 Conclusion

Ce chapitre a présenté le système SPS utilisé dans cette thèse, de la torche et de ses paramètres à l'injecteur, ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation des échantillons.

Il a aussi été précisé les méthodes de préparation de la suspension et du substrat et l'évaluation de leurs propriétés, ainsi que la procédure de fabrication des revêtements. La caractérisation des échantillons a également été introduite en détail.

Enfin, les méthodes statistiques et mathématiques, ainsi que la méthode de modélisation utilisées pour analyser les résultats expérimentaux, ont été expliquées.

Références du chapitre 2

1. Aubignat, E., *Contribution à la compréhension et à la maîtrise du procédé de projection plasma de suspensions céramiques*. 2014, Ph. D. Thesis, Belfort-Montbéliard, France, (in French).
2. DeGarmo, E.P., et al., *Materials and process in manufacturing*. 1997: Prentice Hall.
3. ISO, E., *4287: 2009. Geometrical Product Specifications (GPS)-Surface texture: Profile method—Terms, definitions and surface texture parameters (ISO 4287: 1997+ Cor 1: 1998+ Cor 2: 2005+ Amd 1: 2009)(includes Corrigendum AC: 2008 and Amendment A1: 2009)*.
4. Mudroch, A., *Manual of physico-chemical analysis of aquatic sediments*. 2017: Routledge.
5. McCave, I., et al., *Evaluation of a laser-diffraction-size analyzer for use with natural sediments*. *Journal of Sedimentary Research*, 1986. **56**(4).
6. *Measurements of Particle Size Distribution by Wet & Dry Laser Diffraction*. Malvern Instruments Ltd 2007.
7. *Wet or liquid dispersion method development for laser diffraction particle size measurements*. Malvern Instruments Limited, 2013.
8. Schwarz, Z., *Dolapix et 85 datasheet*. Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH, 2015.
9. Basu, S., et al., *Applications Paradigms of Droplet and Spray Transport: Paradigms and Applications*. 2018: Springer.
10. Fauchais, P.L., J.V.R. Heberlein, and M.I. Boulos, *Nanostructured or Finely Structured Coatings*, in *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*. 2014, Springer US: Boston, MA. p. 981-1111.
11. Fazilleau, J., et al., *Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 1: Suspension Injection and Behavior*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2006. **26**(4): p. 371-391.
12. Aubignat, E., et al., *Optimization of the injection with a twin-fluid atomizer for suspension plasma spray process using three non-intrusive diagnostic tools*. *Journal of Visualization*, 2016. **19**(1): p. 21-36.
13. Curry, N., et al., *Performance Testing of Suspension Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings Produced with Varied Suspension Parameters*. *Coatings*, 2015. **5**(3): p. 338-356.
14. Tarasi, F., et al., *Effective parameters in axial injection suspension plasma spray process of alumina-zirconia ceramics*. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008. **17**(5-6): p. 685-691.
15. Joulia, A., et al., *Tailoring the Spray Conditions for Suspension Plasma Spraying*. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015. **24**(1): p. 24-29.
16. Yao, S.-W., et al., *Conditions and mechanisms for the bonding of a molten ceramic droplet to a substrate after high-speed impact*. *Acta Materialia*, 2016. **119**: p. 9-25.
17. Vert, R., et al., *Adhesion of YSZ suspension plasma-sprayed coating on smooth and thin substrates*. *Surface and Coatings Technology*, 2010. **205**(4): p. 999-1003.
18. Pershin, V., et al., *Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings*. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2003. **12**(3): p. 370-376.
19. Zhao, Y., et al., *Multivariate Analysis of the Influence of Process Parameters on Suspension Plasma-Sprayed Coatings*. ASM International Materials Park, 2018. **ITSC2018**.
20. Tarasi, F., *Suspension plasma sprayed alumina-yttria stabilized zirconia nano-composite thermal barrier coatings: formation and roles of the amorphous phase*. 2010, Concordia University.

21. Moskal, G., B. Witala, and A. Rozmysłowska, *Metallographic preparation of the conventional and new TBC layers*. Archives of materials Science and Engineering, 2009. **39**(1): p. 53-60.
22. Flegler, S.L., J.W. Heckman Jr, and K.L. Klomparens, *Scanning and transmission electron microscopy: an introduction*. Oxford University Press(UK), 1993, 1993: p. 225.
23. Pawlowski, L., *The science and engineering of thermal spray coatings*. 2008: John Wiley & Sons.
24. Samuels, L. and G. Vander Voort, *Metallography and Image Analysis*. Handbook of Thermal Spray Technology, 2004: p. 224.
25. Russ, J.C., *The image processing handbook*. 2016: CRC press.
26. Ferreira, T. and W. Rasband, *ImageJ User Guide*. 2012. **ImageJ 1.46r**.
27. Deshpande, S., et al., *Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering*. Surface and coatings technology, 2004. **187**(1): p. 6-16.
28. Zhao, Y., et al., *Influence of Substrate Properties on the Formation of Suspension Plasma Sprayed Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2018. **27**(1): p. 73-83.
29. Ilavsky, J., et al., *Ultra-small-angle X-ray scattering at the Advanced Photon Source*. Journal of Applied Crystallography, 2009. **42**(3): p. 469-479.
30. Cromer, D.T. and D.A. Liberman, *Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of an absorption edge*. Acta Cryst, 1981. **A37**: p. 267-268.
31. Hughes, H.K., *Beer's law and the optimum transmittance in absorption measurements*. Applied optics, 1963. **2**(9): p. 937-945.
32. Kishitake, K., H. Era, and F. Otsubo, *Characterization of plasma sprayed Fe-17Cr-38Mo-4C amorphous coatings crystallizing at extremely high temperature*. Journal of Thermal Spray Technology, 1996. **5**(3): p. 283-288.
33. Bacciochini, A., 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)*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **528**(1): p. 91-102.
34. Borsali, R. and R. Pecora, *Soft-matter characterization*. 2008: Springer Science & Business Media.
35. C633, A., *Standard Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings*. 2008.
36. Davis, J.R., *Handbook of thermal spray technology*. 2004: ASM international.
37. Alemdağ, Y., G. Purcek, and M. Beder, *EFFECT OF AGE HARDENING ON THE WEAR BEHAVIOUR OF THE Al-7Si-4Zn-3Cu ALLOY*. 2015.
38. Galton, F., *Regression towards mediocrity in hereditary stature*. The Journal of the Anthropological Institute of Great Britain and Ireland, 1886. **15**: p. 246-263.
39. Pearson, K., *Note on regression and inheritance in the case of two parents*. Proceedings of the Royal Society of London, 1895. **58**: p. 240-242.
40. Stigler, S.M., *Francis Galton's account of the invention of correlation*. Statistical Science, 1989: p. 73-79.
41. Scaffaro, R., F. Sutera, and F. Lopresti, *Using Taguchi method for the optimization of processing variables to prepare porous scaffolds by combined melt mixing/particulate leaching*. Materials & Design, 2017. **131**(Supplement C): p. 334-342.
42. Roy, R.K., *A primer on the Taguchi method*. 2010: Society of Manufacturing Engineers.

43. Bruns, R.E., I.S. Scarminio, and B. de Barros Neto, *Statistical design-chemometrics*. Vol. 25. 2006: Elsevier.
44. Bezerra, M.A., et al., *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*. *Talanta*, 2008. **76**(5): p. 965-977.

Chapitre 3 Mécanismes de formation et propriétés des revêtements YSZ déposés par projection plasma de suspension

3.1 Introduction

Les paramètres du procédé jouant un rôle important dans la formation des revêtements SPS, puis dans leurs propriétés et applications, de nombreuses recherches ont été conduites pour améliorer la compréhension des processus générés par ce type de projection [1]. Jusqu'à présent, le mécanisme de formation des revêtements SPS n'est pas encore bien compris. Ainsi, l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur la fabrication de revêtements SPS est potentiellement intéressante du point de vue pratique.

Ce chapitre se concentre sur la fabrication des revêtements YSZ en utilisant la technique SPS. L'influence des différents paramètres du procédé comme l'effet des propriétés du substrat, des propriétés de la suspension et d'autres conditions de projection sur la microstructure des revêtements SPS est étudiée. Les paramètres étudiés dans ce chapitre sont listés dans le [Tableau 3.1](#). Les mécanismes de formation de ces revêtements sont discutés en relation avec la microstructure des revêtements et les performances de ces revêtements induites par leurs microstructures sont analysées.

Tableau 3.1 Résumé des paramètres étudiés dans ce chapitre 3

Paramètre étudié	Paramètre modifié	Détails
Substrat	Matériau	Al et Acier
	Rugosité de surface	0.04~3.51 (μm)
	Température de préchauffage	25~300 ($^{\circ}\text{C}$)
	Épaisseur	5~20 (mm)
Suspension	Charge massique	10~25 (wt.%)
	Phase liquide	Ethanol et eau
	Dispersant	0 ~2.5 (wt.% de solide)
Conditions de projection	Distance de projection	40~70 (mm)
	Pas de projection	3~12 (mm)

3.2 Influence des propriétés du substrat sur la microstructure des revêtements SPS

3.2.1 Procédure expérimentale

3.2.1.1 Préparation du substrat

L'inox (304L) et l'aluminium (1050) de 25 mm de diamètre et trois épaisseurs différentes (5 mm, 10 mm et 20 mm) ont été utilisés comme substrats. Ils ont été polis ou sablés pour obtenir différentes topologies de surface. Tous les substrats ont été nettoyés dans un bain à ultrasons d'éthanol et d'acétone avant la projection. Les profils 3D des topographies de substrats et leur rugosité de surface ont été déterminés par le profilomètre 3D (Altisurf 500, France) et sont présentés sur la [Figure 3.1](#). Les détails de la rugosité de ces substrats sont listés dans le [Tableau 3.2](#).

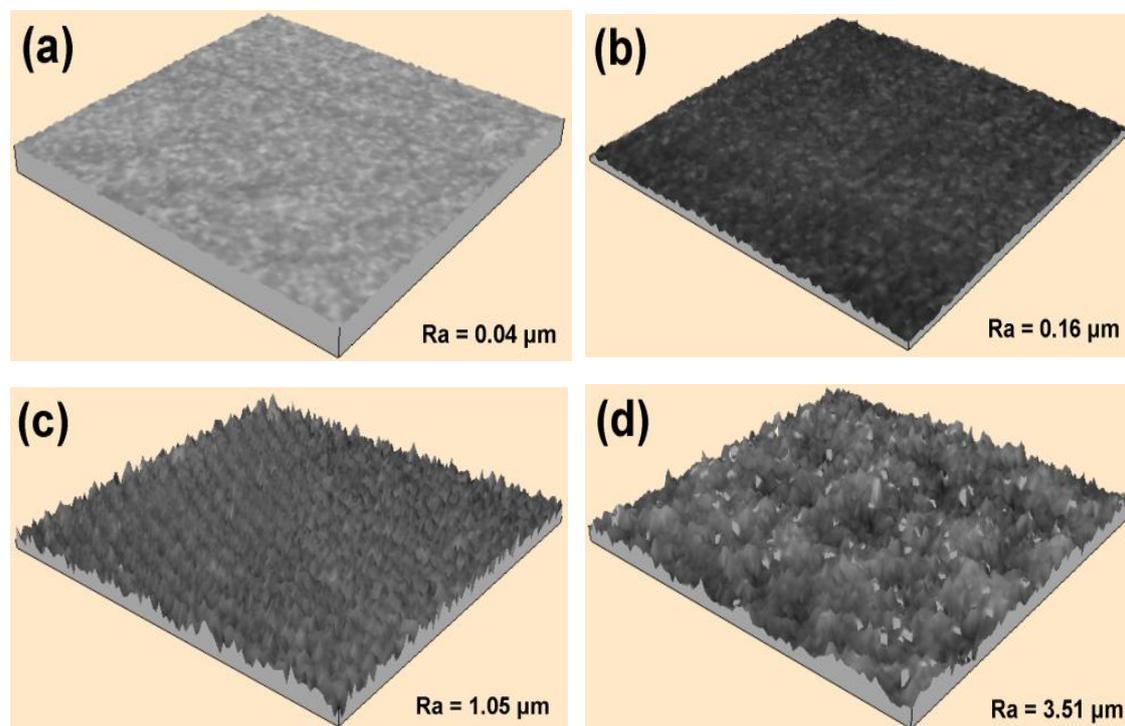


Figure 3.1 Profils 3D de la surface du substrat et de la rugosité de surface: (a) poli miroir, (b) poli rugueux, (c) sablé (basse pression) et (d) sablé (haute pression)

Tableau 3.2 Mesures de rugosité des substrats de la Figure 3.1

	Ra (μm)	Rq (μm)	Rz (μm)
Poli miroir	$0,04 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,13$
Poli rugueux	$0,16 \pm 0,12$	$0,20 \pm 0,14$	$1,43 \pm 0,51$
Sablé sous basse pression	$1,05 \pm 0,10$	$1,57 \pm 0,15$	$9,98 \pm 1,48$
Sablé sous haute pression	$3,51 \pm 0,70$	$4,45 \pm 1,01$	$25,34 \pm 8,76$

3.2.1.2 Fabrication de revêtement

Tableau 3.3 Paramètres de fabrication variables pour l'étude de l'influence des propriétés du substrat

Numéro de revêtement	Rugosité de la surface du substrat (μm)	Température de préchauffage ($^{\circ}\text{C}$)	Matériau du substrat	Épaisseur du substrat (mm)
S11	1.05	300	SS304L	10
S12	1.05	300	Al1050	10
S21	0.04	300	SS304L	10
S22	0.16	300	SS304L	10
S23	1.05	300	SS304L	10
S24	3.51	300	SS304L	10
S31	1.05	25	SS304L	10
S32	1.05	150	SS304L	10
S33	1.05	300	SS304L	10
S41	1.05	300	SS304L	5
S42	1.05	300	SS304L	10
S43	1.05	300	SS304L	20

Une poudre YSZ commerciale (Saint-Gobain, France, $d_{50} = 360$ nm) et une charge massique solide de 25 wt% de poudre dispersée dans l'éthanol absolu ont été choisies pour préparer la suspension. Les paramètres constants et la méthode de fabrication ont été décrits dans la section 2.2.3 du chapitre 2. Les paramètres variables de cette fabrication sont en revanche énumérés dans le [Tableau 3.3](#).

3.2.2 Résultats et discussion

3.2.2.1 Effet du matériau substrat

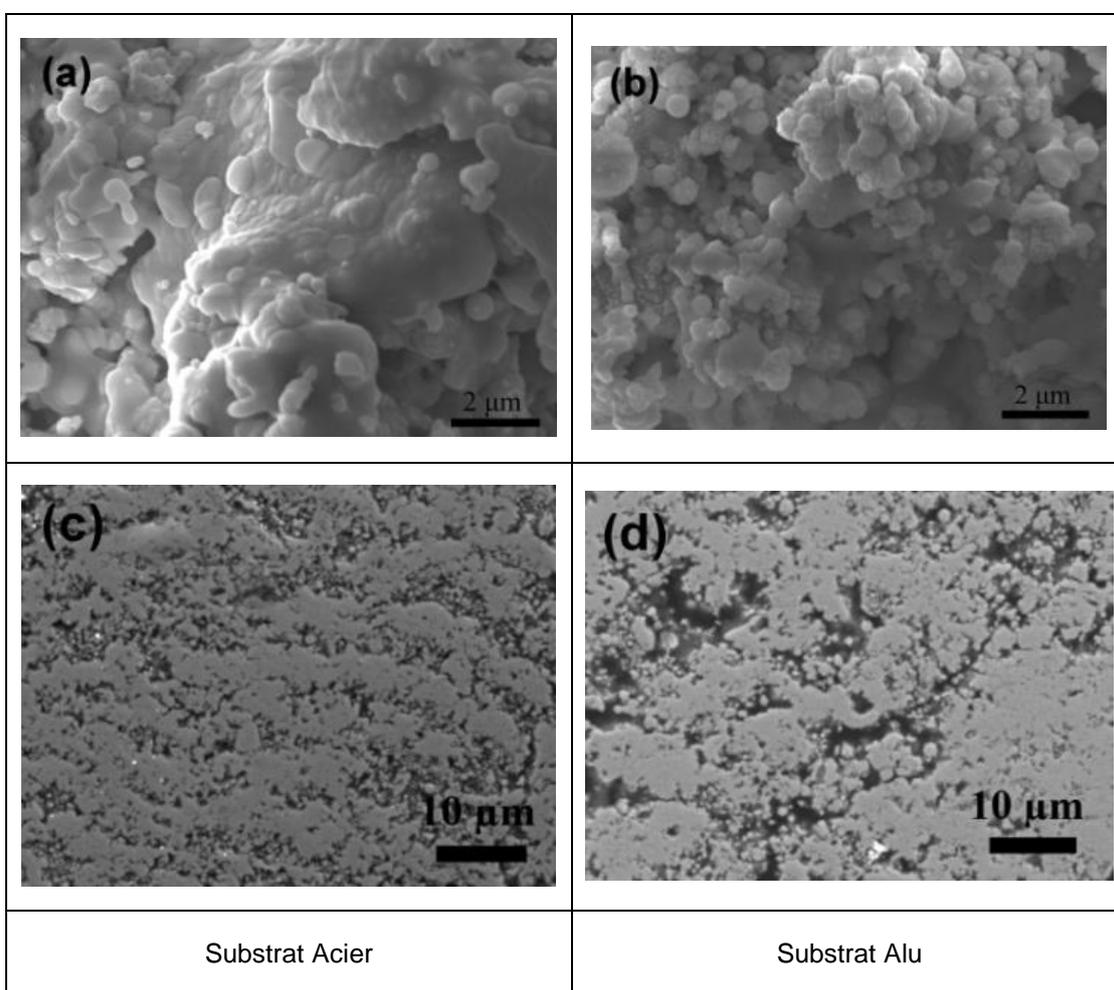


Figure 3.2 Images MEB des revêtements déposés sur différents matériaux de substrat: (a, c) Acier et (b, d) Aluminium

La comparaison s'est effectuée sur deux revêtements d'épaisseur 80 µm obtenus sur des substrats de 10 mm d'épais, sablés à 1,05 µm et préchauffés à 300 °C (réf. S11 et S12). La

Figure 3.2 montre les images MEB en coupe et des surfaces des revêtements déposés respectivement sur l'acier et l'aluminium. On peut voir que: i) Les revêtements présentent une structure granulaire typique [2, 3], qui est composée de lamelles aplaties et de particules sphériques. ii) Les diamètres des granules sont du même ordre que ceux de la poudre d'origine (de l'ordre de 0,36 μm) et iii) le nombre de particules sphériques est plus important pour le revêtement déposé sur l'aluminium que sur l'acier.

Les deux substrats ayant les mêmes caractéristiques géométriques, et l'ensemble des paramètres restant identiques, les différences observées s'expliquent par les propriétés thermiques des matériaux. Comme on peut le noter dans le Tableau 3.4, la capacité thermique spécifique et la conductivité thermique de l'aluminium sont toutes deux supérieures à celles de l'acier conduisant à un transfert de la chaleur plus important pour l'aluminium que pour l'acier. Dans ces conditions, on peut supposer que les particules déposées sur l'aluminium se solidifient plus rapidement que celles projetées sur l'acier. Cette solidification rapide sur l'aluminium (effet de trempe) permet aux particules de garder la forme sphérique ce qui finalement doit induire un taux de porosité de ces revêtements plus élevé aussi par défauts d'empilement. Au contraire, les particules qui se déposent sur l'acier s'écrasent et génèrent des éclaboussures. La différence d'impact des particules en fonction des matériaux substrats a été mise en évidence par l'analyse des écrasements comme on peut le voir sur la Figure 3.3. De nombreuses particules sphériques existent sur le substrat Alu alors que des particules aplaties sont observables sur le substrat Acier. Ceci a été vérifié aussi avec les mesures de porosité et des résultats qui confirment l'observation à savoir, une porosité moyenne de 25,9 +/- 1,8 % pour l'acier contre 30,5 +/- 2,0 % pour l'aluminium.

Tableau 3.4 Propriétés thermiques de l'acier et de l'aluminium à 25 ° C

	Conductivité Thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Capacité thermique spécifique ($\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Alu (Al1050)	227	897
Acier (SS304L)	12.1	502

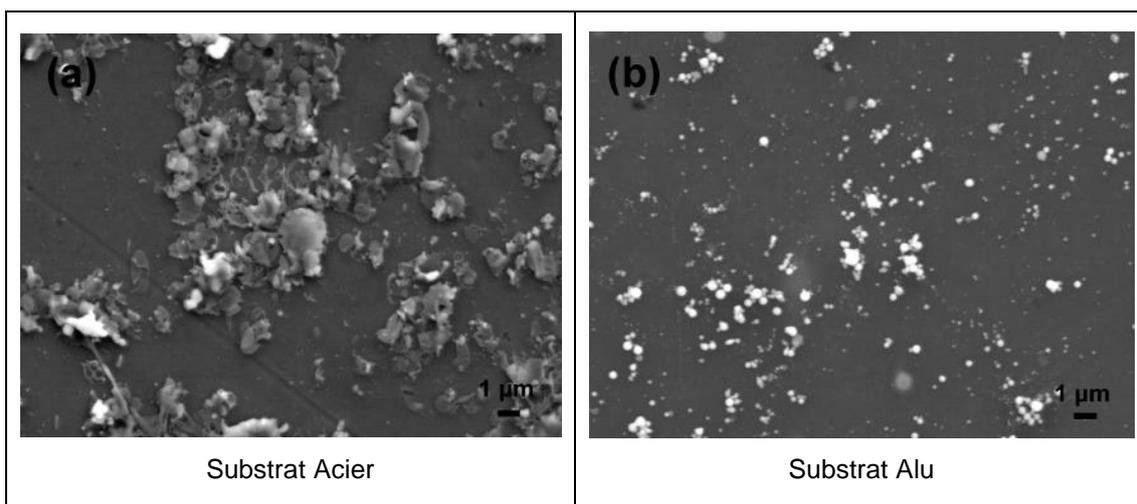


Figure 3.3 Impact de particules sur substrat (a) Acier, et (b) Aluminium

Il faut considérer que lorsque le revêtement est déposé jusqu'à une certaine épaisseur, le transfert thermique des particules fondues vers le substrat sera réduit par la faible conductivité thermique du matériau YSZ et les défauts d'interface. Corrélativement, le taux de solidification des particules fondues devrait donc diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement. Ainsi, la même microstructure dense pourrait être formée dans la partie supérieure du revêtement, quel que soit le matériau du substrat.

3.2.2.2 Effet de la topologie de surface

Pour ces essais, les substrats sont en acier d'épaisseur 10 mm et les quatre topologies de leur surface ont été étudiées (Figure 3.1) (réf. S21, S22, S23 et S24). La Figure 3.4 présente les images MEB en coupe des revêtements tels que préparés. On peut observer que l'état de surface du substrat a une influence significative sur la microstructure du revêtement. En effet, avec l'augmentation de la rugosité du substrat, la microstructure du revêtement s'oriente de petites fissures vers une structure colonnaire (Figure 3.4d). Cette observation se rapporte bien aux conclusions émises par Curry et al [4], qui a montré que plus la rugosité de la couche de liaison est grande, plus les colonnes dans le revêtement deviennent larges et irrégulières.

Les deux revêtements (Figure 3.4a et b) présentent une microstructure avec fissure verticale, mais dans le revêtement (b), des fissures apparaissent clairement qui sont d'autant plus marquées et longues que la rugosité du substrat devient importante. Il n'y a, par exemple, presque aucune fissure dans la région interfaciale du revêtement (a), alors que comme indiqué

par les flèches sur la [Figure 3.4b](#), de petites fissures peuvent être trouvées à l'interface de ce revêtement. Cette tendance s'accroît encore pour le revêtement (c). Enfin, sur un substrat ayant la rugosité la plus élevée, les fissures verticales sont très distinctes et certaines d'entre elles s'élargissent en bandes de porosité colonnaires, comme il est montré sur la [Figure 3.4d](#).

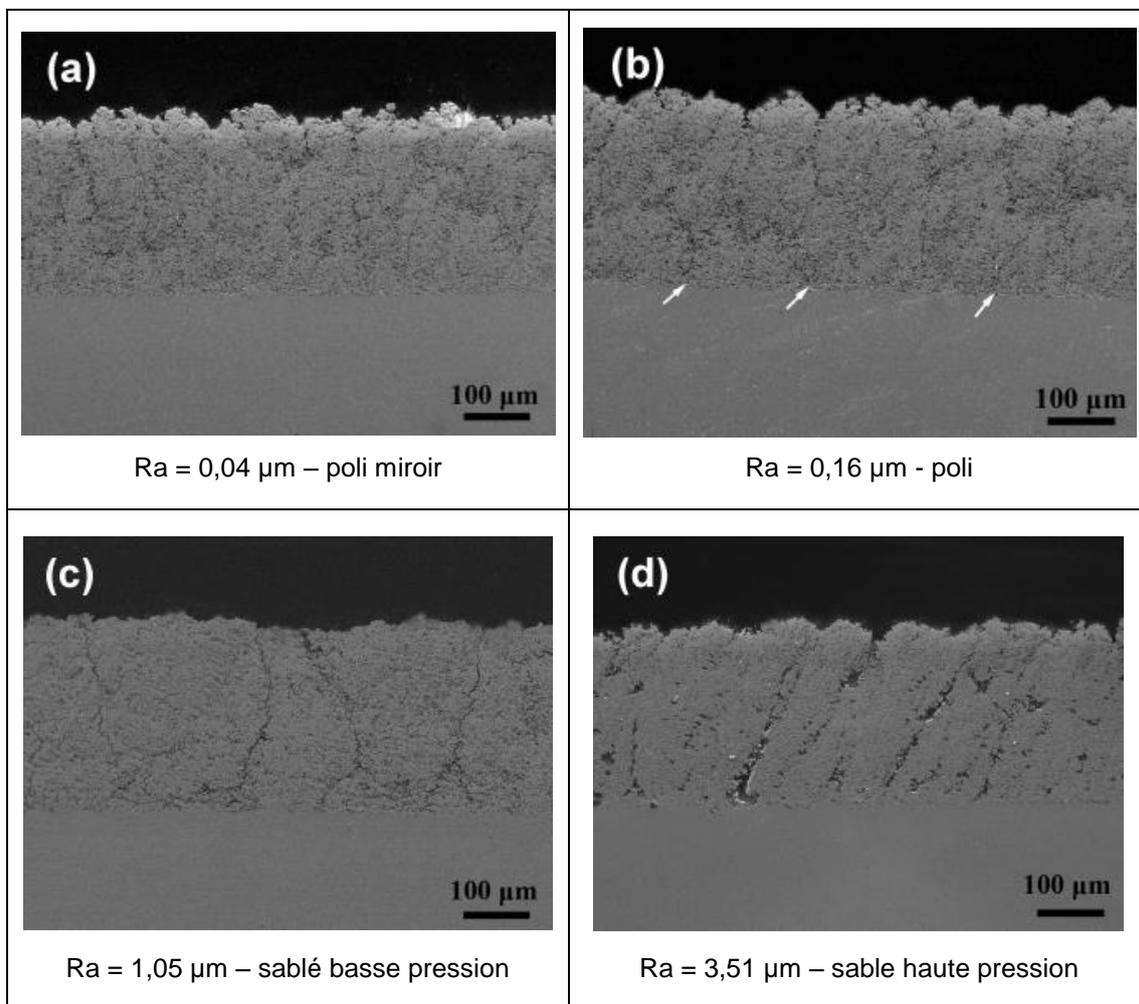


Figure 3.4 Images MEB en coupe de revêtements déposés sur des substrats Acier avec différentes topologies de surface: (a) Ra = 0,04 µm, (b) Ra = 0,16 µm, (c) Ra = 1,05 µm et (d) Ra = 3,51 µm

Ces résultats suggèrent qu'il est alors possible de modifier la morphologie du revêtement en changeant la topologie de la surface du substrat. Le schéma proposé en [Figure 3.5](#) tente de traduire ces effets.

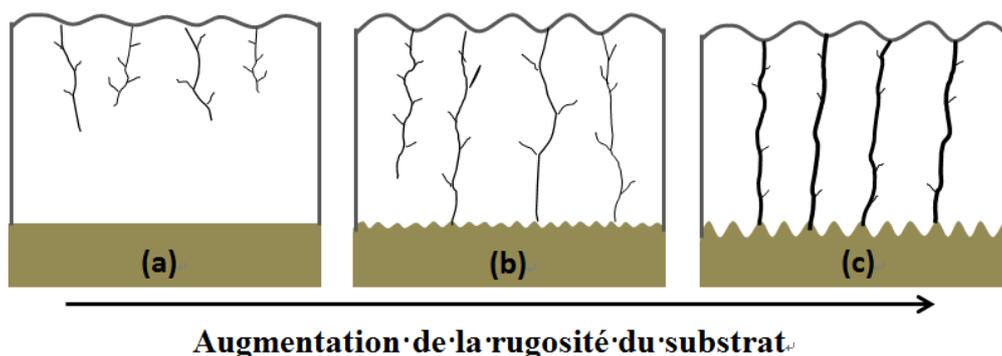


Figure 3.5 Schéma sur la génération des fissures dans les revêtements déposés sur des substrats de rugosité différente

Dans notre étude, l'axe du jet de plasma est perpendiculaire à la surface du substrat. Lorsqu'une grosse particule frappe le substrat, on peut imaginer que celle-ci suit la direction du jet plasma : sa direction est donc celle d'un déplacement perpendiculaire à la surface du substrat. Cependant, pour les petites particules, elles sont influencées par les tourbillons au cœur du gaz chaud et en particulier dans la couche limite proche de la surface du substrat. Elles sont déviées de leur direction de mouvement d'origine. Par conséquent, elles atteignent la surface du substrat avec un certain angle. Les calculs numériques ont indiqué que les particules de zircon de taille inférieure à $5\ \mu\text{m}$ étaient facilement influencées par la composante tangentielle de la force de traînée [5]. Comme présenté par les images MEB précédentes, les lamelles aplaties et les particules sphériques observées en surface ont une taille de plusieurs centaines de nanomètres ce qui suggère que leur trajectoire est fortement dépendante de la force de traînée. Ainsi, lorsque ces particules arrivent sur une surface rugueuse, l'effet d'ombre permet d'expliquer le mécanisme de croissance en colonne [6, 7]. Dans ce cas en effet, les microstructures colonnaires résultent d'une accumulation de particules ayant une composante de vitesse significative parallèle au substrat. En revanche, sur une surface lisse, le mouvement des particules est sans entrave dans la direction parallèle à la surface du substrat, les particules couvrent une étendue importante de la surface du substrat, [Figure 3.6a](#). L'effet d'ombre n'intervenant pas, un revêtement relativement dense sans fissures verticales se forme. Par la suite, au fur et à mesure de la construction du dépôt, les petites particules adhérentes au substrat lisse se comportent comme des aspérités et ces aspérités nouvelles s'amplifient par l'accumulation des particules. Ainsi, la rugosité de la surface de revêtement, lisse au départ devient de plus en plus rugueuse au cours de la projection. Les fissures apparaissent à partir d'une valeur critique de rugosité, [Figure 3.5a](#). Cependant, sur une surface de rugosité modérée, l'effet d'ombrage intervient et des fissures

verticales apparaissent plus tôt dans la construction du revêtement donc plus près du substrat, [Figure 3.5b](#). En ce qui concerne et pour finir la surface de substrat de rugosité la plus élevée, on peut imaginer que les particules sont arrêtées par les pics de rugosité du substrat élevés. Dans ce contexte, les dépôts se forment mais des fissures larges existent et des bandes de porosité colonnaires sont créées, [Figure 3.5c](#). En complément à ce phénomène lié directement à la rugosité du substrat, le refroidissement rapide des particules chaudes sur un substrat plus froid provoque aussi la génération de fissures verticales [8]. Cependant, les surfaces qui présentent une rugosité importante permettent aussi un refroidissement plus efficace et donc induisent une vitesse de trempe plus élevée [9]. On peut donc s'attendre à ce que les surfaces présentant une importante rugosité conduisent à la formation de fissures verticales plus nombreuses et plus profondes. La [Figure 3.6](#) schématise le processus d'impact de particules en fonction de la rugosité de surface du substrat.

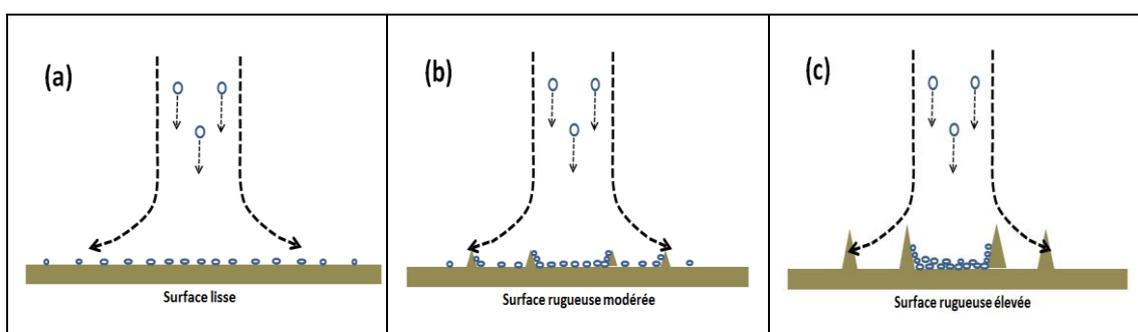


Figure 3.6 Illustration schématique de la formation du revêtement sur des substrats avec une rugosité de surface différente: (a) surface lisse, (b) surface de rugosité modérée, et (c) surface de rugosité élevée

La porosité et la dureté Vickers de ces quatre revêtements sont présentées sur la [Figure 3.7](#). Avec l'augmentation de la rugosité de la surface du substrat et en accord avec les suggestions précédentes, la porosité moyenne du revêtement augmente de 23,5 +/- 0,3 % à 31,3 +/- 2,5 %. Il convient de noter d'une part que l'écart type de la porosité du revêtement sur un substrat poli miroir est faible signifiant que ce revêtement possède une grande uniformité et que d'autre part, il est difficile de fabriquer un revêtement dense sur une surface de rugosité élevée. Concernant les résultats de dureté, celle-ci diminue avec l'augmentation de la rugosité de la surface du substrat due à la présence des fissures profondes et nombreuses qui fragilisent le dépôt. Ces changements de la microstructure du revêtement influenceront inévitablement les propriétés thermiques, mécaniques et chimiques des revêtements que nous analyserons par la suite.

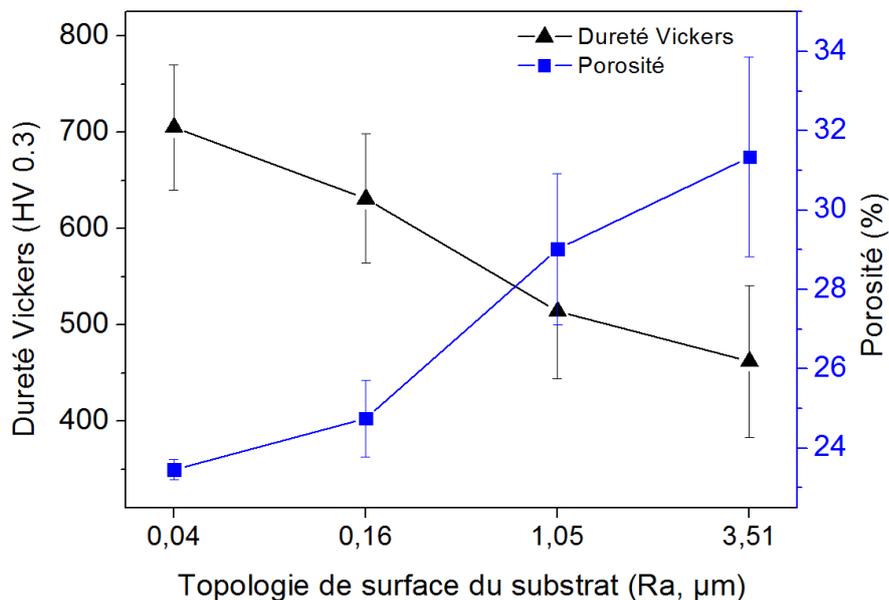


Figure 3.7 Dureté Vickers et porosité des revêtements déposés sur substrat acier en fonction de la rugosité de surface

3.2.2.3 Effet de la température de préchauffage du substrat

Les images SEM en coupe des revêtements déposés sur le substrat SS304L préchauffés aux températures de 25, 150, et 300 °C sont représentées sur la [Figure 3.8](#) (réf. S31, S32, et S33). Ces images confirment l'influence de la température de préchauffage sur la microstructure des revêtements, notamment dans la région interfaciale. En effet, il a été démontré aussi que la mouillabilité et l'étalement des particules qui atteignent le substrat étaient dépendantes de la température de préchauffage du substrat entraînant par le fait des phénomènes interfaciaux différents. Ainsi, des études menées sur les revêtements APS ont indiqué que la morphologie des écrasements changeait avec l'augmentation de la température du substrat, passant d'une forme fragmentée à une forme plus continue [10]. Ce comportement s'applique aussi aux revêtements SPS pour lesquels la taille des écrasements est beaucoup plus petite [11, 12]. Il ressort que :

- Des défauts évidents existent dans le revêtement lorsque le substrat est sans préchauffage. On peut voir par exemple une fissure horizontale dans la région d'interface indiquée par la flèche sur la [Figure 3.8a](#). Sur un substrat non préchauffé, la mouillabilité des particules s'écrasant sur le substrat est faible. Les particules qui arrivent dans un état

de fusion complète éclaboussent et présentent des contours très irréguliers. En outre, une faible température du substrat entraîne un gradient de température élevé à l'interface splat-substrat. Ceci fait que les particules fondues se solidifient très rapidement. Ainsi, le temps nécessaire pour s'écouler dans les cavités de surface est limité, ce qui empêche les particules de former un bon contact avec le substrat ou le dépôt en formation.

- L'interface est grandement améliorée avec l'augmentation de la température de préchauffage du substrat. Lorsque la température du substrat évolue de la température ambiante jusqu'à 150 °C, la largeur de la fissure horizontale devient plus étroite, comme signifié par les flèches sur la Figure 3.8b. Et, lorsque la température de préchauffage atteint 300 °C, aucune fissure apparente n'est visible dans la zone d'interface. En revanche, l'augmentation de la température de préchauffage provoque l'apparition de fissures verticales qui sont sans doute à l'origine de la relaxation des contraintes thermiques dans le dépôt.

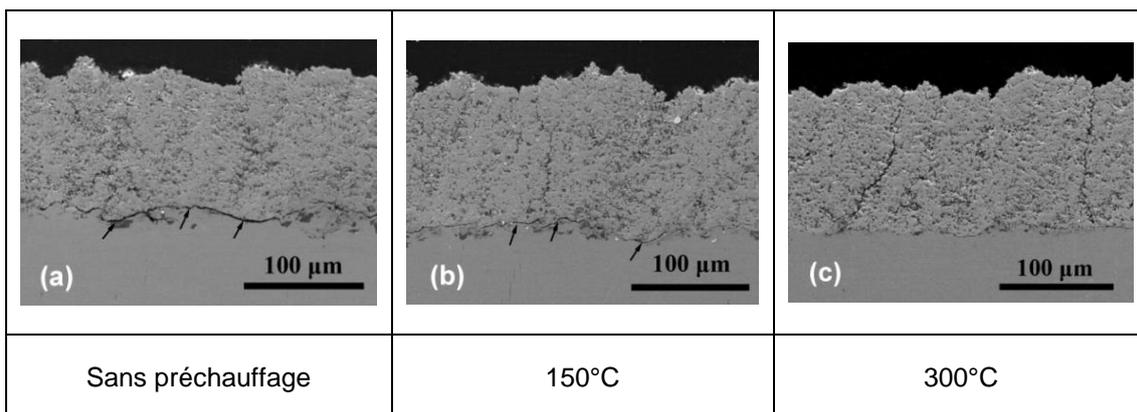


Figure 3.8 Images MEB des revêtements déposés sur substrat acier de différentes températures de préchauffage: (a) température ambiante, (b) 150 ° C, et (c) 300 ° C

Ainsi, le contrôle de la température du substrat est un moyen efficace pour réduire les défauts d'interface dans les revêtements. Des essais de traction ont été effectués pour étudier l'influence de la température de préchauffage des substrats sur l'adhérence du revêtement. Pour tous les échantillons testés, les arrachements se produisent uniquement à l'interface revêtement-substrat, ce qui atteste de la bonne cohésion interne des revêtements SPS. La [Figure 3.9](#) montre la variation de l'adhérence du revêtement avec la température de préchauffage des substrats. On peut voir que l'adhérence est améliorée avec l'augmentation de la température de préchauffage des substrats. Ce résultat est en bon accord avec la

littérature [13-15] qui rapporte qu'il existe une température de préchauffage critique T_c à partir de laquelle l'adhérence du revêtement peut être sensiblement augmentée.

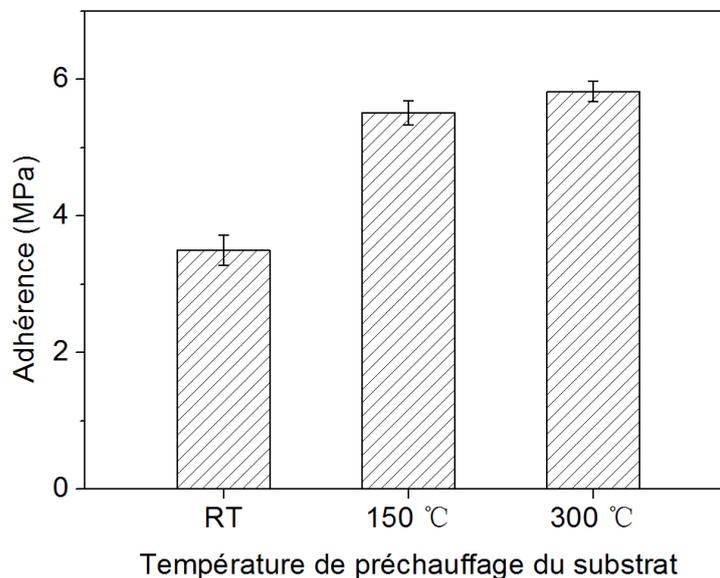


Figure 3.9 Adhérence du revêtement en fonction de la température de préchauffage des substrats température ambiante RT, 150 ° C, et 300 ° C

Les contours irréguliers, observés sur le substrat non préchauffé présentent des défauts à l'interface revêtement-substrat, ce qui doit s'accompagner d'une diminution de l'adhérence du revêtement. Au contraire, une température de préchauffage plus élevée permet de réduire la vitesse de refroidissement des particules déposées et d'évaporer l'humidité et d'autres contaminants volatils sur la surface du substrat [10]. La solidification plus lente de ces particules sur un support plus propre leur permet alors d'améliorer leur mouillabilité et de favoriser la formation d'un contact intime plus fort [14].

Concernant la formation des fissures verticales dans les revêtements, deux explications peuvent être proposées selon la température du substrat :

- Lorsque le substrat est non préchauffé, des défauts à l'interface sont clairement observés et les contraintes thermiques sont libérées à l'interface, [Figure 3.8a](#)
- Lorsque le substrat est préchauffé, une meilleure adhésion existe à l'interface entre substrat et particule impactée obligeant la contrainte thermique à se libérer dans le revêtement et favorisant l'apparition de fissures verticales, [Figure 3.8c](#).

Par conséquent, si une couche de liaison entre substrat et revêtement avec un coefficient de dilatation thermique intermédiaire (plus faible que celui du matériau projeté) est élaboré, le revêtement attendu devrait renfermer moins de fissures verticales.

3.2.2.4 Effet de l'épaisseur du substrat

Cette étude a été menée sur des substrats en acier. La [Figure 3.10](#) montre les revêtements déposés sur les substrats d'épaisseur respective de 5, 10 et 20 mm (réf. S41, S42, et S43). On remarque sur ces images une influence évidente de l'épaisseur du substrat sur la microstructure du revêtement et sur la formation de fissures. En effet, il y a moins de fissures verticales dans les revêtements déposés sur le substrat le plus épais et les largeurs des fissures sont aussi plus étroites. Afin de justifier cette observation, le nombre moyen de fissures dans les revêtements a été quantifié à partir de l'analyse de cinq images SEM prises à un grossissement de 500X. Ces images ont été collectées de manière aléatoire sur toute la section transversale dans les régions non proches des bords et le nombre a été compté si la longueur des fissures est plus longue que la moitié de l'épaisseur du revêtement. Les résultats sont présentés sur la [Figure 3.11](#). On constate que le nombre moyen de fissures verticales passe de 13 à 7 par mm alors que l'épaisseur du substrat augmente de 5 à 20 mm. En complément de cette évaluation et pour aller dans le même sens de justification, des mesures de porosité ont été effectuées et il ressort en effet que la porosité du revêtement diminue, de 27,9 +/- 1.3 % à 25,7 +/- 1.2 % lorsque l'épaisseur du substrat augmente.

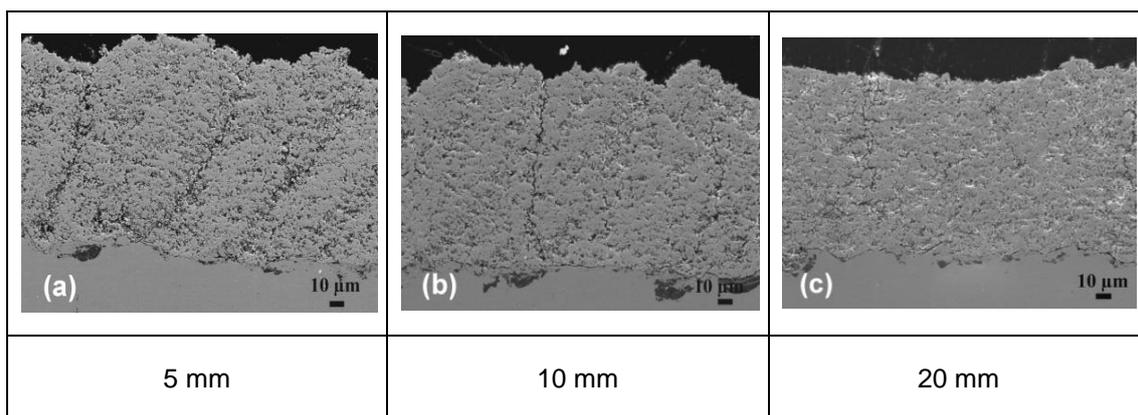


Figure 3.10 Images MEB en coupe des revêtements déposés sur des substrats acier de différentes épaisseurs: (a) 5 mm, (b) 10 mm et (c) 20 mm

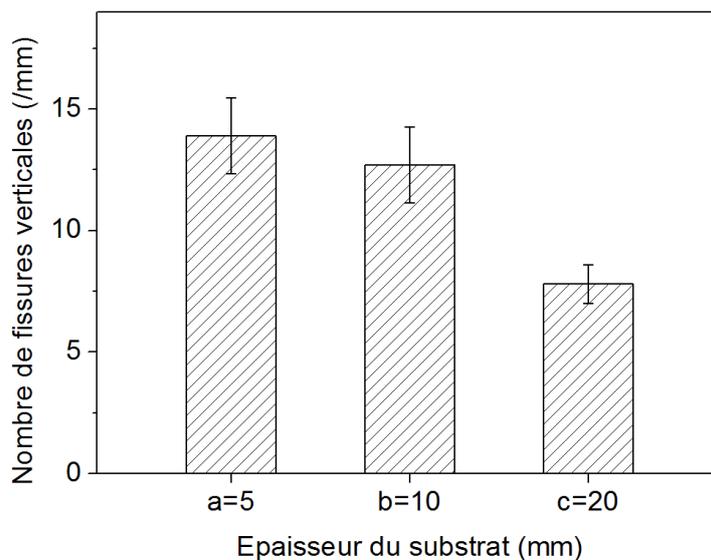


Figure 3.11 Nombre moyen de fissures verticales dans les revêtements déposés sur des substrats de différentes épaisseurs : (a) 5 mm, (b) 10 mm et (c) 20mm

Lorsque l'épaisseur du substrat est importante, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique est plus long et la baisse de température du substrat est plus lente. C'est pourquoi la température du revêtement reste plus longtemps élevée et cela s'accompagne d'une solidification des particules sur le substrat plus lente aussi. La formation de revêtements plus dense est alors envisageable. Pour conclure sur ces résultats on peut dire qu'un transfert de chaleur plus lent signifie que le gradient de température dans le revêtement est plus petit et induit une libération aussi plus lente de la contrainte thermique qui permet de réduire efficacement la formation de fissures verticales. Un revêtement plus dense avec moins de fissures peut être formé et la largeur de ces fissures plus étroite avec un substrat plus épais.

3.2.3 Conclusion

L'étude des caractéristiques chimiques, géométriques ou thermiques du substrat a permis d'établir que les mécanismes de formation du revêtement SPS étaient largement influencés par ses propriétés du substrat en remarquant que :

- Une capacité de transfert thermique plus élevée du substrat peut accélérer le taux de refroidissement de la particule qui se solidifie préférentiellement sous forme sphérique. Les dépôts renferment alors une porosité élevée qui conduit à des propriétés mécaniques du revêtement moindres.

- Une corrélation directe entre la formation de fissures dans le revêtement et la topographie de la surface du substrat existe de telle sorte que la microstructure du revêtement change en augmentant la rugosité de la surface du substrat.
- La température de préchauffage du substrat est un moyen efficace pour réduire les défauts d'interface dans les revêtements et pour augmenter l'adhérence du revêtement.
- L'épaisseur du substrat joue un rôle manifeste sur la porosité du revêtement puisque celle-ci diminue en quantité comme en taille lorsque le substrat est plus épais.

3.3 Influence des propriétés de la suspension sur la formation des revêtements SPS

3.3.1 Procédure expérimentale

Une poudre commerciale de YSZ (Saint-Gobain, $D_{50} = 360$ nm) a été choisie comme matériau initial. Cette poudre avec des charges massiques différentes a été dispersée dans de l'éthanol ou de l'eau pour préparer la suspension. L'acier (304L) de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur est utilisé comme substrat. Les paramètres constants et la méthode de fabrication sont décrits dans la section 2.2.3 du chapitre 2. Les paramètres variables sont quant à eux énumérés dans le [Tableau 3.5](#).

Tableau 3.5 Paramètres variables de la suspension

Numéro de revêtement	Charge massique de suspension (wt.%)	Phase liquide de suspension	Contenu du dispersant (wt.% de solide)	Pression de liquide (bar)	Pression de gaz Ar (bar)
M01	25	Ethanol	2.5	2	1
M11	10	Ethanol	2.5	2	1
M21	25	Eau	2.5	2	1
M31	25	Ethanol	0	2	1

3.3.2 Résultats et discussion

3.3.2.1 Effet de la charge massique de la suspension

L'étude a consisté à analyser l'effet d'une variation de la charge massique de 10% et de 25% sur les microstructures et propriétés des revêtements (réf. M11, et M01). La [Figure 3.12](#) montre les images des surfaces des revêtements préparés en utilisant ces deux suspensions. On peut voir que: i) Les revêtements présentent une structure granulaire typique, composée de lamelles aplaties et de particules sphériques. ii) La taille des particules sphériques semble être plus importante lorsque la charge massique est plus élevée, et iii) la porosité semble plus faible avec la charge la plus grande.

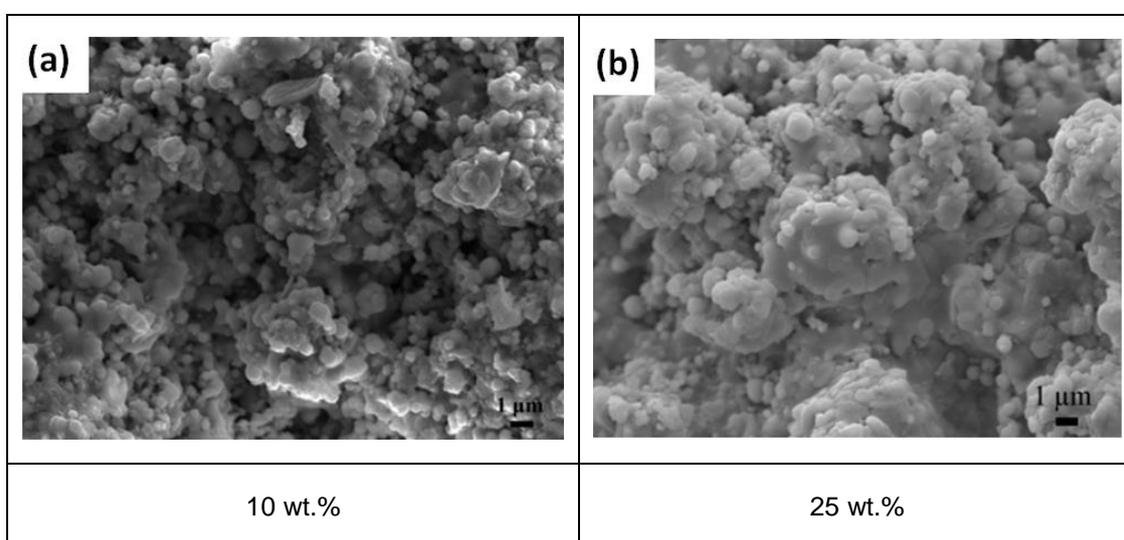


Figure 3.12 Images des surfaces des revêtements réalisés avec une charge massique de la suspension de (a) 10 wt.%, (b) 25 wt.%

Sur les images en coupe des revêtements illustrées sur la [Figure 3.13](#), on observe qu'en effet la porosité semble évoluer dans le même sens que celui suggéré ci-dessus. Les mesures ont confirmé finalement l'observation à savoir que lorsque la charge massique diminue de 25 wt.% à 10 wt.%, la porosité moyenne du revêtement augmente de 29% à 33%, [Figure 3.14](#). Une autre différence logique existe entre ces deux revêtements relative au rendement de dépôt qui est diminué d'un facteur 3 avec la réduction de la charge massique (passage de 3 µm par passe à 1 µm par passe), [Figure 3.15](#).

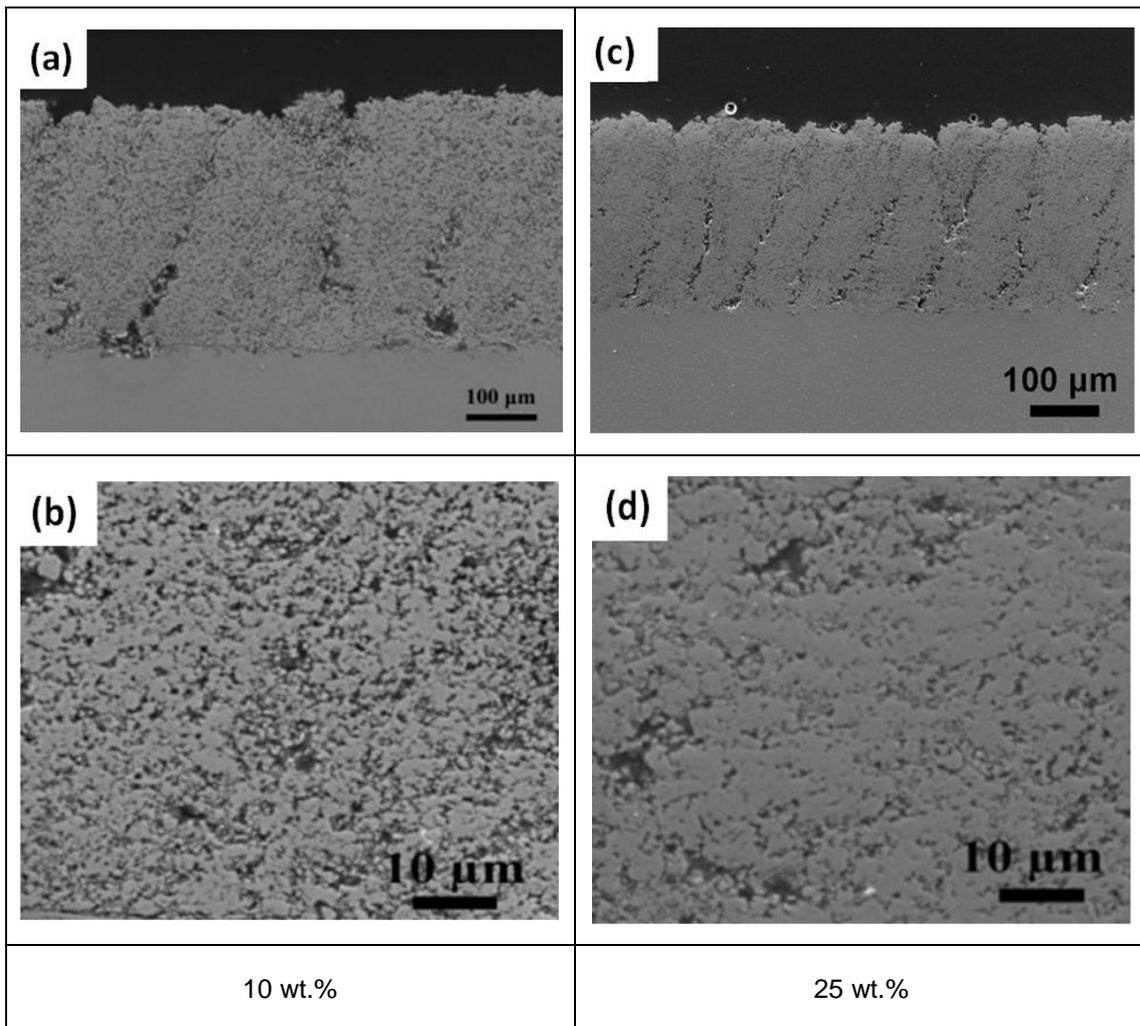


Figure 3.13 Images en coupe des revêtements réalisés avec une charge massique de la suspension de (a, b) 10 wt.%, (c, d) 25 wt.%

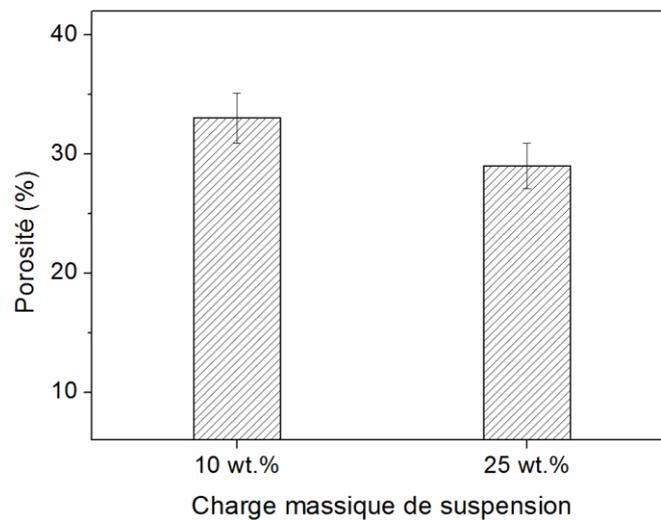


Figure 3.14 Porosité des revêtements réalisés avec une charge massique différente de suspension

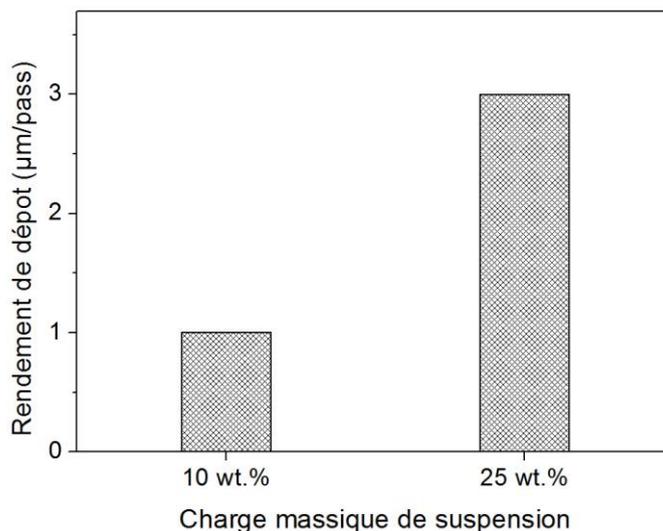


Figure 3.15 Rendement de dépôt des revêtements réalisés avec une charge massique différente de la suspension

Lorsque la charge massique de la suspension est diminuée, le nombre de particules dans chaque gouttelette est également diminué, si bien qu'après évaporation du liquide, la masse solide résiduelle est plus faible. Ces plus petites gouttelettes ont une quantité de mouvement inférieure et lorsqu'elles atteignent le substrat, leur taux d'écrasement est en conséquence plus petit et leur resolidification plus rapide. Ceci doit aussi se traduire aussi par une plus faible adhérence et un taux de porosité plus élevé.

D'autre part, l'effet de l'atomisation secondaire de la suspension, fragmentation par le jet plasma, doit être considéré. En effet, la force de cisaillement issue du jet de plasma permet de décomposer les gouttelettes initiales en gouttelettes plus fines. Mais cette force est contrebalancée par les forces de tension de surface de la gouttelette qui s'opposent à sa fragmentation. Finalement, l'équilibre de ces influences détermine la taille finale des gouttelettes [12, 16]. La fragmentation d'une suspension lors de son passage dans le flux du plasma a été étudiée précédemment. Certains auteurs suggèrent que la tension superficielle et la viscosité de la suspension sont les facteurs clé influençant les propriétés des gouttelettes [12, 16]. Il est rapporté que la viscosité de la suspension dépend en particulier de la charge massique de la poudre avec laquelle elle augmente [17, 18] alors que la tension superficielle de la suspension ne semble pas liée à sa charge massique [17]. Cependant, la quantité de dispersant nécessaire pour disperser une suspension de charge massique élevée est plus importante si bien qu'on peut supposer que dans ce contexte la tension superficielle des gouttelettes de suspension sera plus élevée puisque plus de dispersant est nécessaire pour

éviter l'agglomération d'une suspension de charge massique plus élevée. Ainsi, les gouttelettes de suspension avec une charge massique plus élevée seront donc plus difficiles à fragmenter.

3.3.2.2 Effet de la phase liquide de la suspension

La Figure 3.16 montre la comparaison de l'effet de deux phases liquides (eau et éthanol) sur la formation des revêtements (réf. M21 et M01). Par l'observation des surfaces des revêtements, on peut voir que: i) Les revêtements présentent la même structure granulaire typique que précédemment, ii) Une meilleure fusion des particules est obtenue avec l'éthanol. et iii) Les particules sphériques sont plus nombreuses et de tailles plus petites lorsque la phase liquide est l'eau.

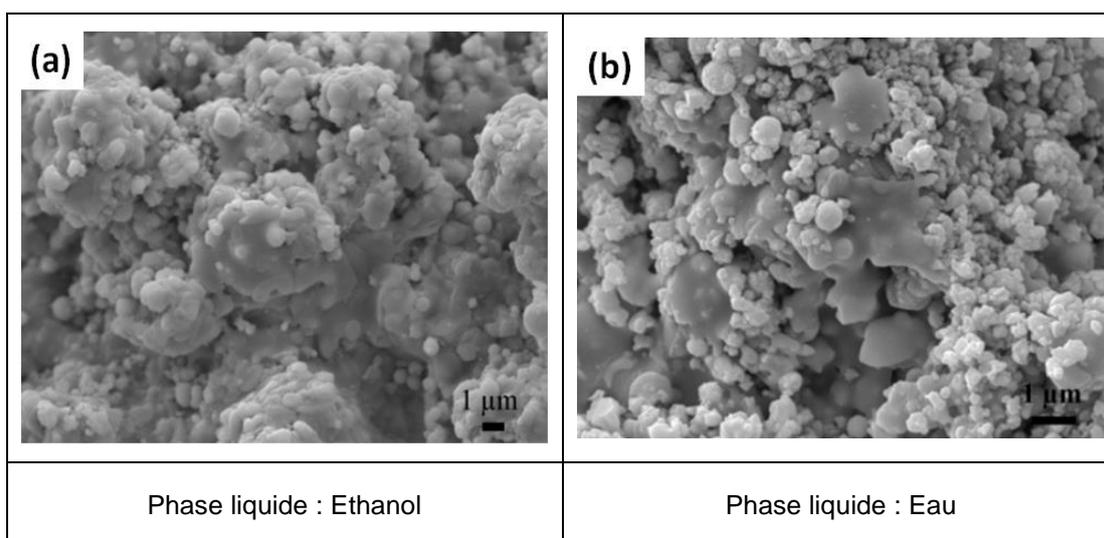


Figure 3.16 Images MEB des surfaces des revêtements fabriquées en utilisant des suspensions à base d'une phase liquide : (a) Ethanol et (b) Eau

En complément à ces observations, l'analyse des images en coupe des revêtements, Figure 3.17 montre des différences très nettes entre ces deux revêtements :

- Dans la région d'interface où il existe des défauts évidents à proximité du substrat dans le revêtement fabriqué pour la phase eau.
- Sur l'épaisseur des dépôts lorsque la suspension est de base alcool, le rendement de dépôt est de 3 μm par passe alors qu'il est de 0.8 μm par passe pour une suspension base eau, Figure 3.18.

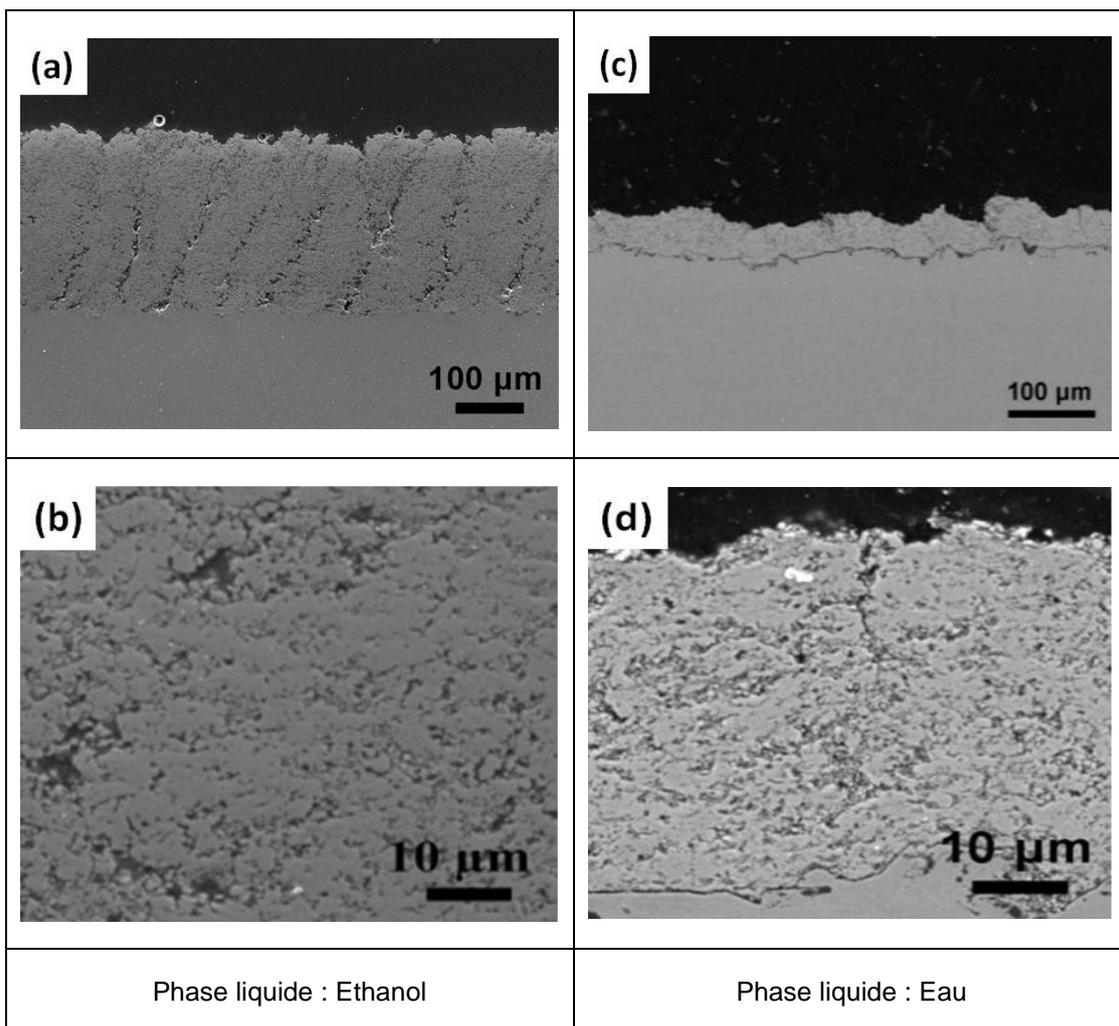


Figure 3.17 Images MEB en coupe de revêtements fabriqués en utilisant les suspensions à base de phase liquide : (a, b) Ethanol et (c, d) Eau

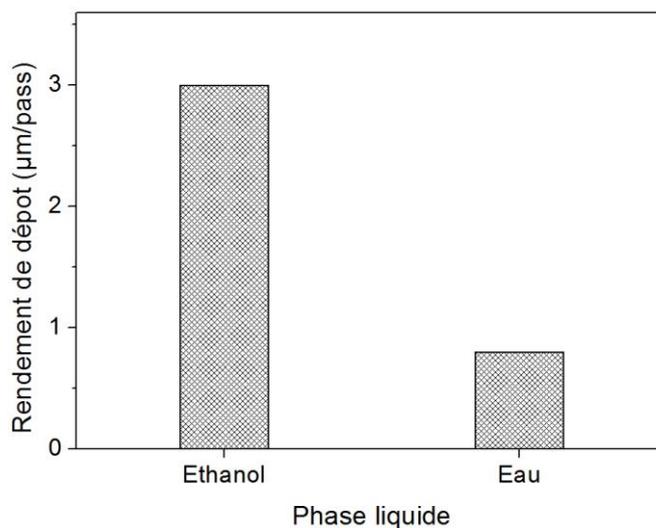


Figure 3.18 Rendement de dépôt des revêtements fabriqués en utilisant les suspensions à base de phase liquide : Ethanol et Eau

Finalement, des mesures ont été réalisées pour quantifier la porosité de ces deux revêtements. Celle-ci semble peu influencée par la phase liquide puisqu' elle change de 29% à 30% pour une modification de la phase éthanol en phase eau, [Figure 3.19](#).

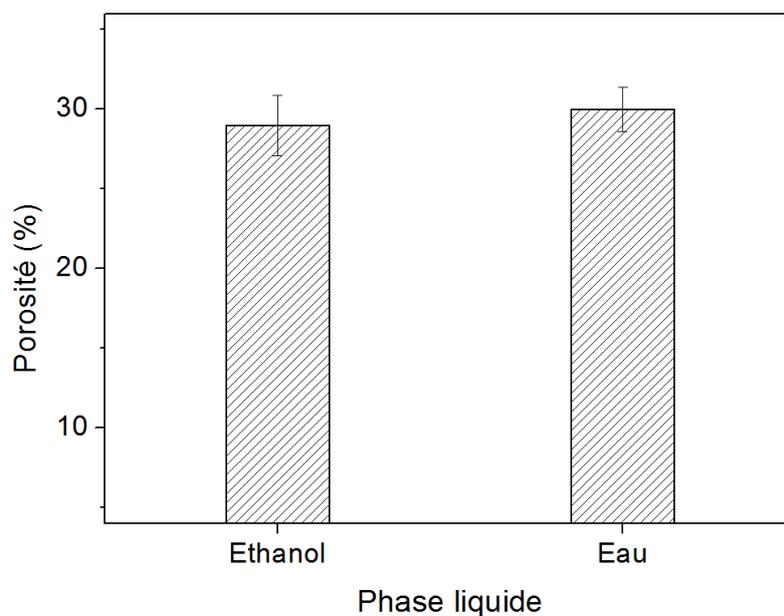


Figure 3.19 Porosité des revêtements fabriqués en utilisant les suspensions à base de phase liquide : Ethanol et Eau

Comme détaillé au chapitre 1, quatre étapes (atomisation, fragmentation, évaporation et fusion) interviennent successivement dans le traitement des gouttelettes avant qu'elles n'atteignent le substrat, étapes au cours desquelles les propriétés de la phase liquide doivent être prises en compte : viscosité, tension de surface, enthalpie de vaporisation (propriétés renseignées dans le [Tableau 1.4](#) du [chapitre 1](#)).

(1) - Phase d'atomisation : la tension superficielle plus élevée de l'eau rend plus difficile l'atomisation des gouttelettes, confirmé par les résultats donnés en [19] qui présentent une taille moyenne de gouttelettes d'une suspension base éthanol plus petite que celle d'une suspension base eau, [Figure 3.20](#).

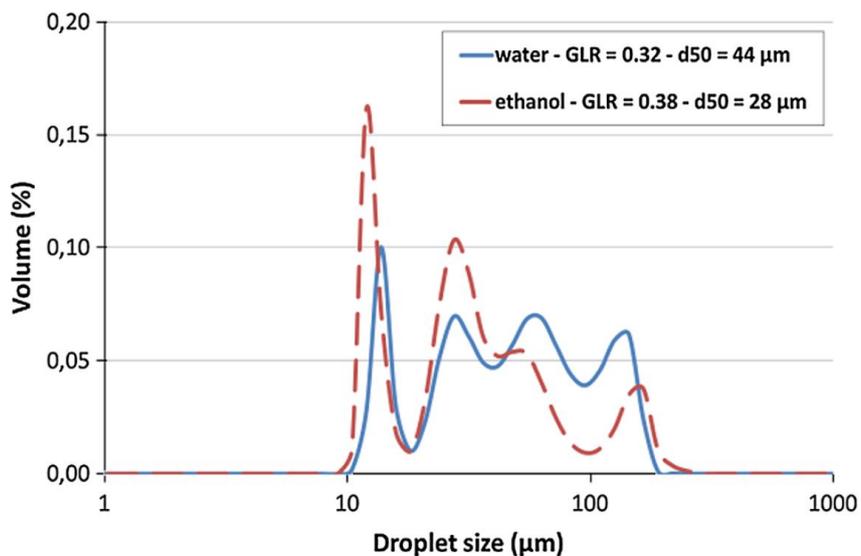


Figure 3.20 Distribution de la taille des gouttelettes d'une suspension base Ethanol et base Eau (atomisation pour une pression du gaz $P_g = 0.35$ bar et une pression du liquide $P_l = 0.7$ bar) [19]

(2) - Phase de pénétration des gouttelettes dans le jet plasma : la suspension subit deux effets, la fragmentation et la vaporisation. Les gouttelettes de suspension sont d'abord fragmentées en gouttelettes plus petites, puis la phase liquide est évaporée [12, 20, 21]. Parce que ce phénomène de vaporisation est environ deux ordres de grandeurs plus long que la durée de la fragmentation, on suppose généralement que les gouttelettes commencent à s'évaporer une fois qu'elles sont fragmentées [22]. La fragmentation des gouttelettes dans le plasma dépend du nombre de Weber qui exprime les effets concurrentiels de la force exercée par le jet plasma sur les forces de tension de surface du liquide. Ce nombre de Weber (We) [23], est défini comme suit:

$$We = \frac{\rho_g \times u_r^2 \times d_l}{\sigma_l} \quad \text{Eq 3.1}$$

Où ρ_g est la masse volumique du gaz, u_r la vitesse relative entre le gaz et le liquide, d_l le diamètre de la gouttelette et σ_l la tension de surface de la phase liquide. Cela signifie que, pour une même taille de gouttelettes initiales, les gouttelettes dans une base éthanol seront fragmentées plus facilement conduisant à des tailles plus petites.

(3) - Phase d'évaporation : il est tabulé qu'environ 2,6 d'énergie en plus est nécessaire à l'évaporation de l'eau comparé à l'éthanol [24]. En considérant qu'après l'atomisation et la fragmentation, la taille des gouttelettes est beaucoup plus petite pour la suspension à base

d'éthanol que celle de l'eau, nous pouvons imaginer que ces particules solides dispersées dans la phase éthanol auront plus d'énergie pour être chauffées et qu'elles seront donc mieux traitées. Certaines recherches ont confirmé cela en évaluant qu'il fallait au moins deux fois plus de distance de projection pour que les gouttelettes de suspension base eau soient fragmentées [25].

Pour aller dans le même sens que les conclusions précédentes, la Figure 3.21 montre que l'injection de l'éthanol dans le plasma permet d'augmenter la température du jet plasma, mais que l'eau par contre a un effet inverse. C'est une autre raison pour laquelle les particules dispersées dans la phase éthanol sont mieux fondues.

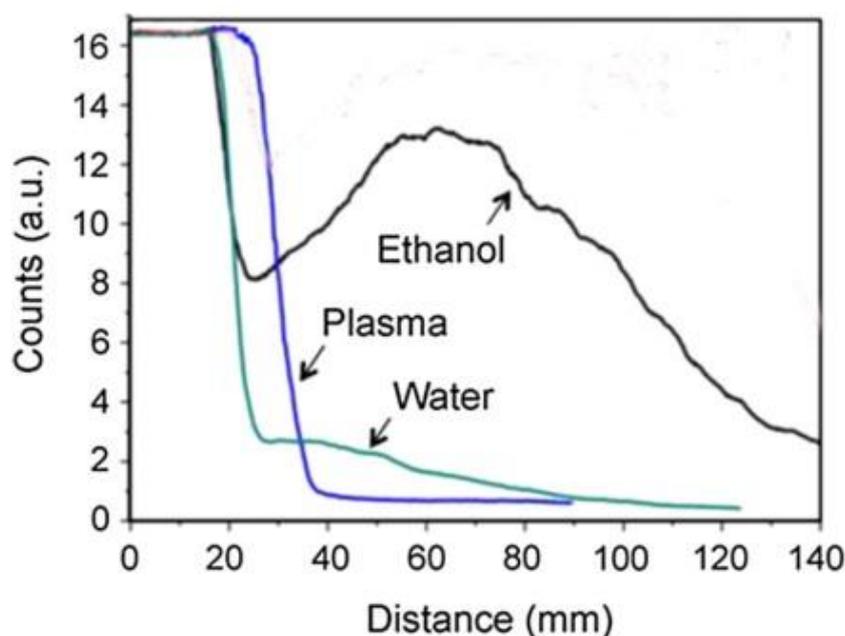


Figure 3.21 Profils d'intensité le long du jet plasma (500 A, plasma Ar 50 L/min, débit liquide 20 mL/min) pour une injection d'eau et d'éthanol [25] [26]

(4) - Phase de fusion : une meilleure fusion de la particule s'accompagne d'une meilleure adhérence entre le revêtement et le substrat et une meilleure cohésion des particules dans le revêtement. En conséquence, la suspension à base d'éthanol a un rendement de dépôt plus élevé. A l'inverse, la suspension base eau conduit à des particules partiellement fondues ce qui rend plus difficile leur accroche sur le substrat, rend les défauts d'interface plus visibles et les rebonds plus nombreux.

3.3.2.3 Effet du dispersant dans la suspension

La [Figure 3.22](#) et la [Figure 3.23](#) présentent des microstructures de dépôt obtenues avec les deux types de suspension à savoir une suspension sans dispersant et une avec dispersant (réf. M31 et M01). L'observation des surfaces des revêtements permet de conclure que : i) Les revêtements présentent tous les deux une structure granulaire typique; ii) Les particules de la suspension avec dispersant sont mieux fondues que celles de la suspension sans dispersant et iii) Les pores sont moins nombreux dans le revêtement avec dispersant que dans celui sans dispersant.

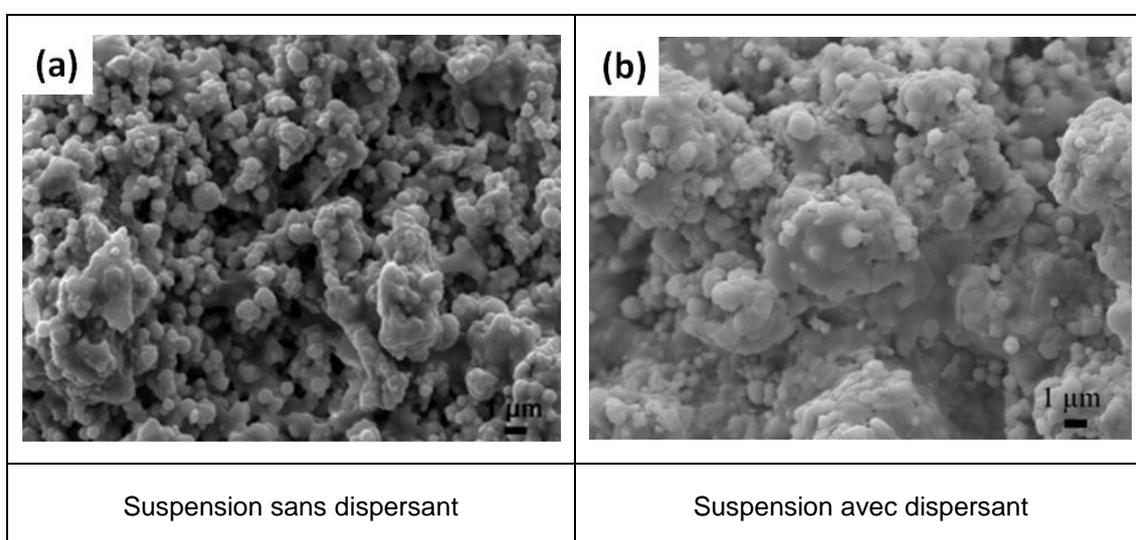


Figure 3.22 Images MEB des surfaces des revêtements obtenus avec la suspension contenant : (a) aucun dispersant, (b) du dispersant à 2.5 wt.% de la poudre

Des différences apparaissent aussi clairement dans l'observation des images en coupe des deux revêtements comme notamment des défauts d'interface et des largeurs de fissures plus importants dans le revêtement construit à partir d'une suspension sans dispersant.

Le rendement de dépôt et la porosité de ces deux revêtements ont également été mesurées, [Figure 3.24](#). Aucune différence notable n'est observée sur le rendement de dépôt. En revanche, lorsque la teneur en dispersant diminue de 2.5 wt.% à 0 wt.%, la porosité moyenne du revêtement est augmentée de 29,0 +/- 1,9 % à 36,0 +/- 2,4%, [Figure 3.25](#).

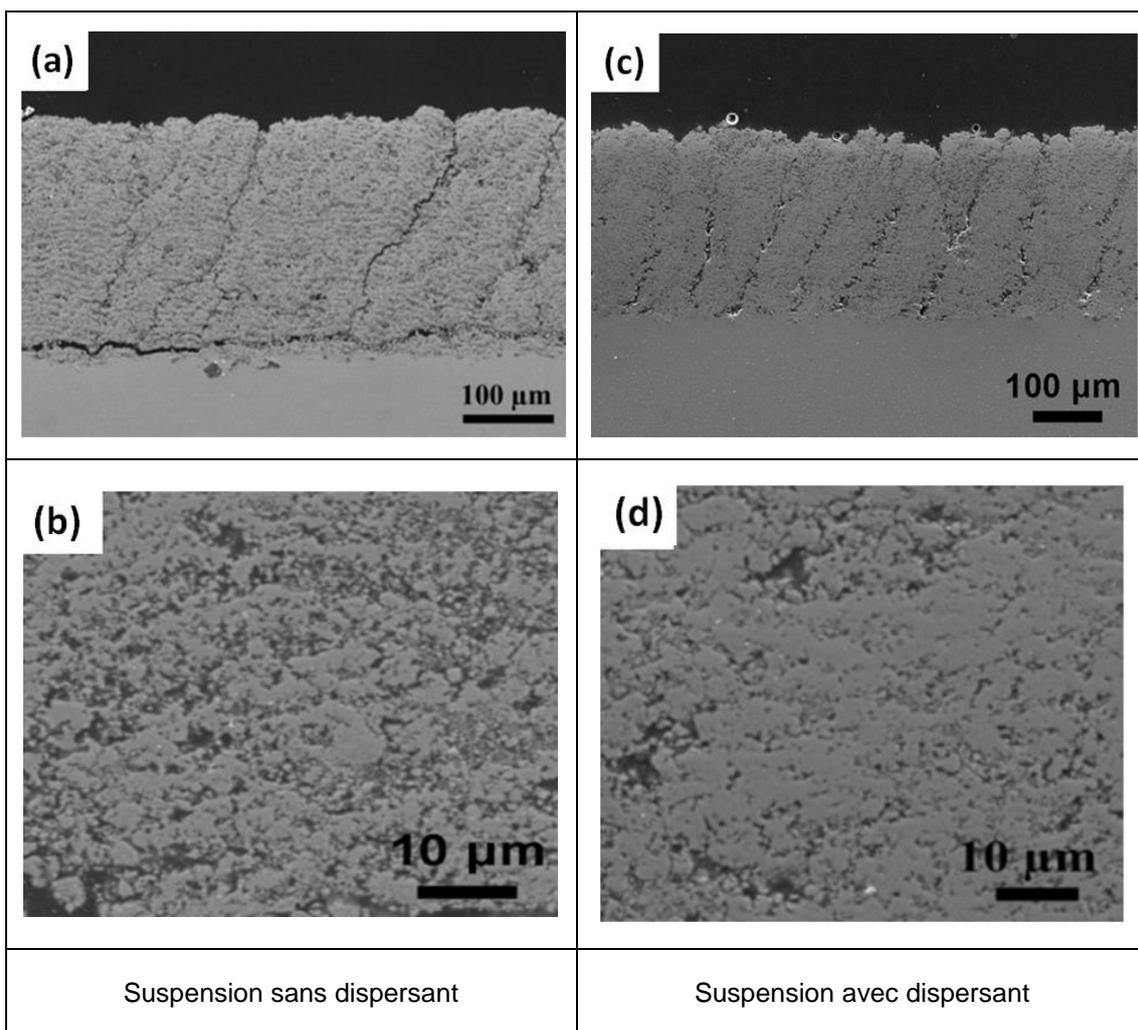


Figure 3.23 Images MEB en coupe des revêtements obtenus avec la suspension contenant : (a, b) aucun dispersant et (c, d) du dispersant à 2.5 wt.% de la poudre

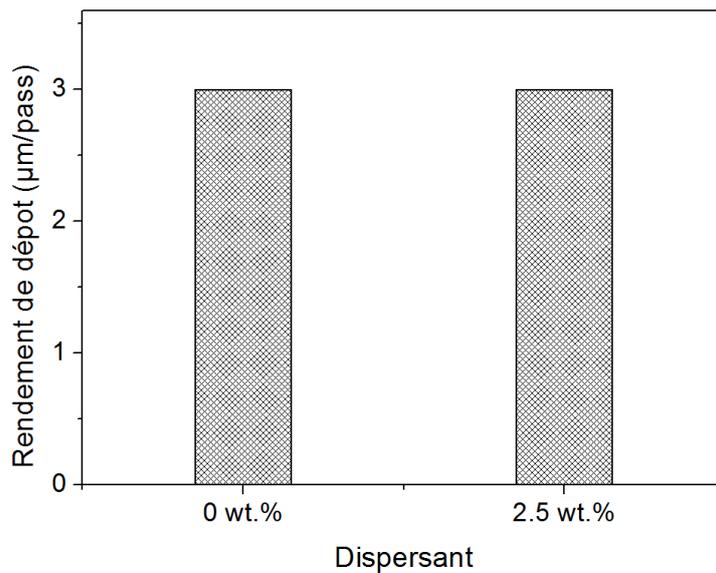


Figure 3.24 Rendement de dépôt des revêtements obtenus avec la suspension contenant : aucun dispersant et du dispersant à 2.5 wt.% de la poudre

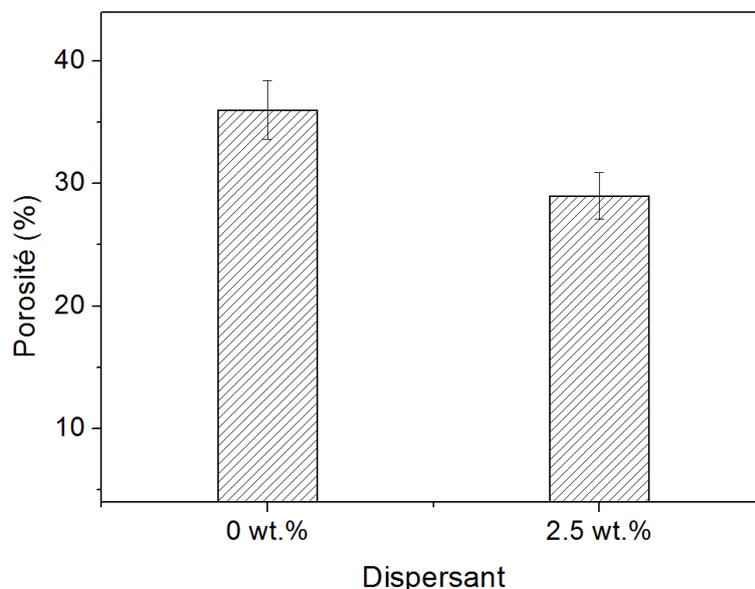


Figure 3.25 Porosité des revêtements obtenus avec la suspension contenant : aucun dispersant et du dispersant à 2.5 wt.% de la poudre

Un dispersant est ajouté à la suspension pour améliorer la séparation des particules et empêcher leur agglomération. Dans une suspension sans dispersant, les particules ont tendance à se regrouper ce qui entraîne une granulométrie initiale plus grande. C'est pourquoi, avant la projection, nous avons mesuré la taille des particules pour ces deux cas. Le résultat a confirmé cette tendance, comme illustré sur la [Figure 3.26](#).

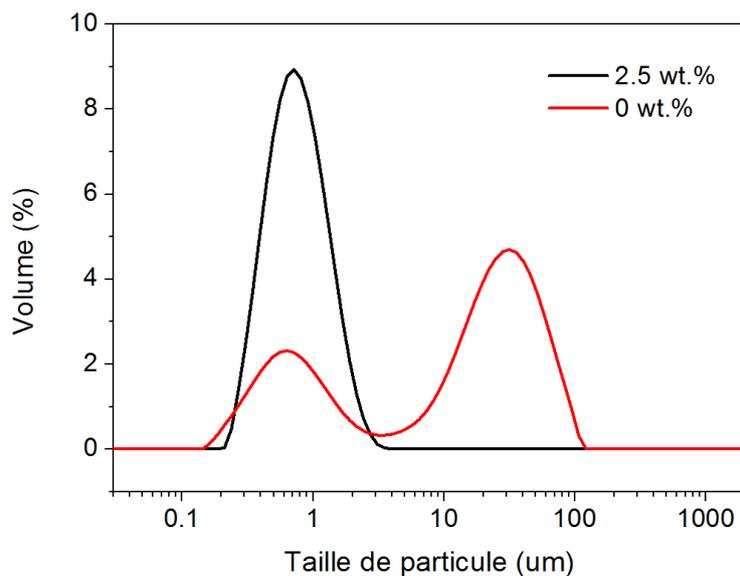


Figure 3.26 Distribution de la taille des particules dans des suspensions en fonction de la quantité de dispersant (0 ou 2,5wt%)

Ce phénomène peut être attribué à la fragmentation de la suspension par le plasma, qui fragmente les agrégats en plus petits. Mais ce procédé de fragmentation réduit le temps de chauffage des particules parce que l'énergie du plasma est d'abord utilisée pour fragmenter les agrégats. Il en résulte des particules partiellement voire non fondues. Comme nous l'avons déjà mentionné, ces particules partiellement fondues favorisent l'apparition d'une porosité plus élevée dans le revêtement, une mauvaise adhérence avec les substrats, et une mauvaise cohésion entre les splats. Tous ces défauts facilitent la libération de contrainte thermique de sorte que la largeur des fissures verticales dans le revêtement (a) est plus étroite que celle du revêtement (b).

En complément à cette première analyse, des études ont aussi montré que la vitesse de la particule est proportionnelle à l'inverse de la racine de son diamètre ($V \propto \frac{1}{\sqrt{d}}$) [27, 28].

Lorsque les particules de taille différente sont injectées dans le jet plasma, elles obtiennent des quantités de mouvement différentes aussi. Et, les particules plus petites ont une vitesse plus élevée, ce qui permet un impact sur le substrat plus tôt et plus fort. En outre, la contrainte thermique pourrait être libérée facilement à l'interface entre les couches. C'est donc une autre raison pour laquelle la largeur des fissures verticales dans le revêtement (b) est plus petite.

3.3.3 Conclusion

Les revêtements YSZ ont été élaborés avec succès en utilisant différentes propriétés de suspensions. Cette étude démontre que la formation de revêtement SPS est influencée de manière significative par les propriétés de la suspension en terme de charge massique, de phase liquide et de quantité de dispersant. Les résultats sont résumés comme suit:

- La microstructure du revêtement SPS est dépendante des propriétés de la suspension. Une suspension avec une faible charge massique pourrait former un revêtement avec une porosité plus élevée. De plus, une suspension bien dispersée facilite la production de revêtements denses.
- Il existe une corrélation directe entre le rendement de dépôt et les propriétés de la suspension. Un rendement de dépôt plus élevé pourrait résulter d'une suspension avec une charge massique plus élevée, ou d'une suspension à base de phase liquide avec une chaleur latente de vaporisation plus faible.

3.4 Influence des conditions de projection sur la formation de revêtements SPS

3.4.1 Procédure expérimentale

Une poudre commerciale YSZ (Saint-Gobain, $D_{50} = 360$ nm) et une charge massique solide de 25 wt% de poudre dispersée dans l'éthanol absolu ont été choisies pour préparer la suspension. L'acier (304L) de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur est utilisé comme substrat. Les paramètres constants et la méthode de fabrication sont décrits dans la section 2.2.3 du chapitre 2 et les paramètres variables sont listés dans le [Tableau 3.6](#).

Tableau 3.6 Paramètres variables pour l'étude de l'influence des conditions de projection

Numéro de revêtement	Distance de projection (mm)	Pas de projection (mm)
D11	50	6
D12	60	6
D13	70	6
D21	50	3
D22	50	6
D23	50	12

3.4.2 Résultats et discussion

3.4.2.1 Effet de la distance de projection

Les résultats présentés dans cette section correspondent à une variation de la distance de projection de 50 mm à 70 mm et un pas de projection de 6 mm tous les autres paramètres restant identiques (réf. D11, D12 et D13). La [Figure 3.27](#) présente les microstructures des revêtements fabriqués avec ce changement de paramètre. Comme premier résultat, en observant les images de la surface, on remarque que le nombre de particules sphériques est plus faible à la plus courte distance de projection et que le revêtement est composé en majorité de particules étalées et contient un taux plus faible de pores.

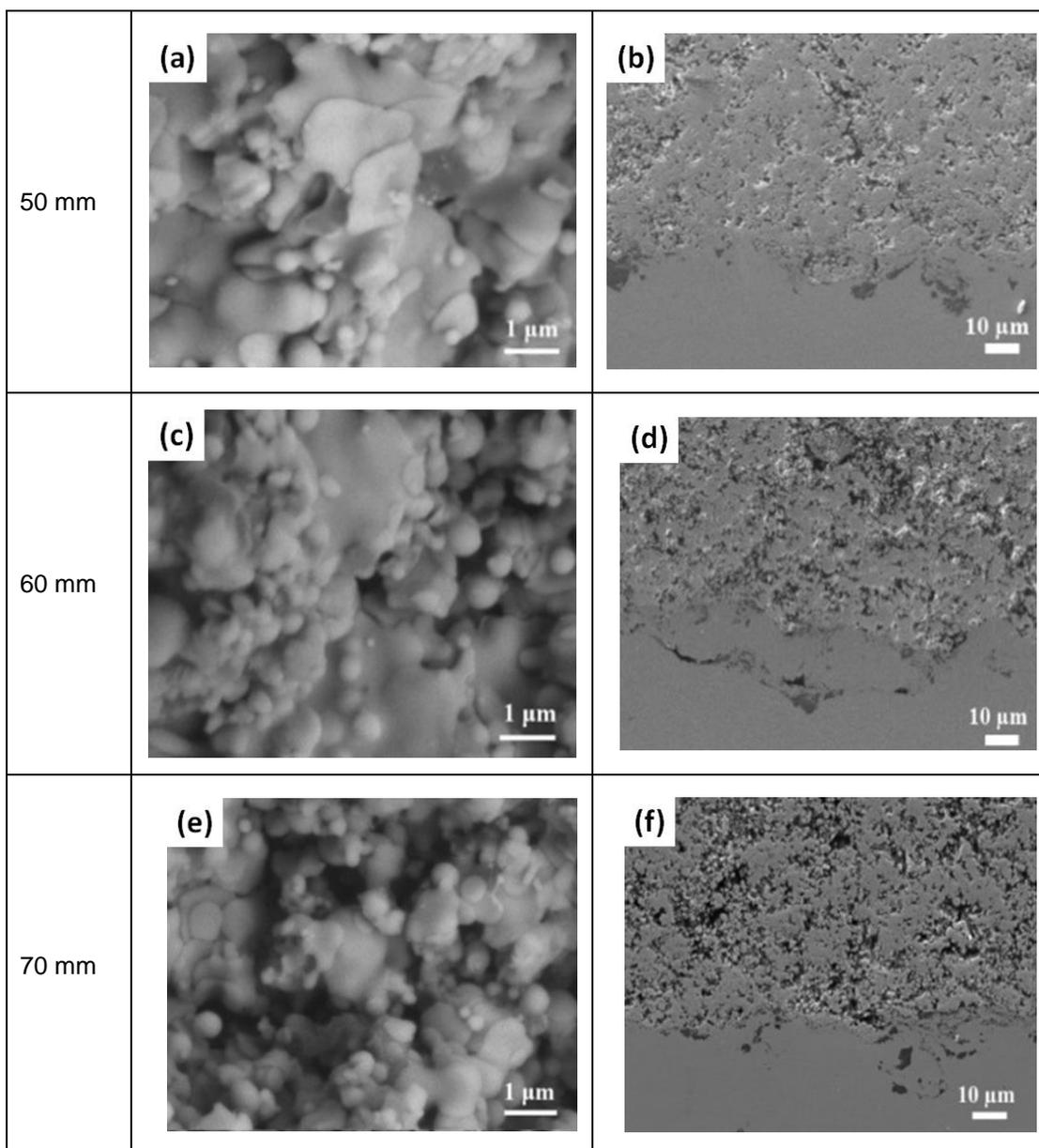


Figure 3.27 Images SEM de revêtements fabriqués avec différentes distances de projection: (a,b) 50 mm, (c,d) 60 mm et (e,f) 70 mm

Nous avons réalisé des mesures de vitesses sur les objets en mouvement à ces différentes distances et il s'avère que la vitesse maximale est atteinte pour la distance de 50 mm puis celle-ci diminue avec l'augmentation de la distance de projection (Figure 3.28). Ainsi, à cette distance de 50 mm, on peut supposer que le revêtement sera plus dense, la vitesse d'impact étant plus forte. C'est ce qui a été confirmé par les résultats obtenus sur la porosité des revêtements, Figure 3.29 qui montre un taux de porosité passant de 29 % à environ 40 %, lorsque la distance de projection passe de 50 mm à 70 mm.

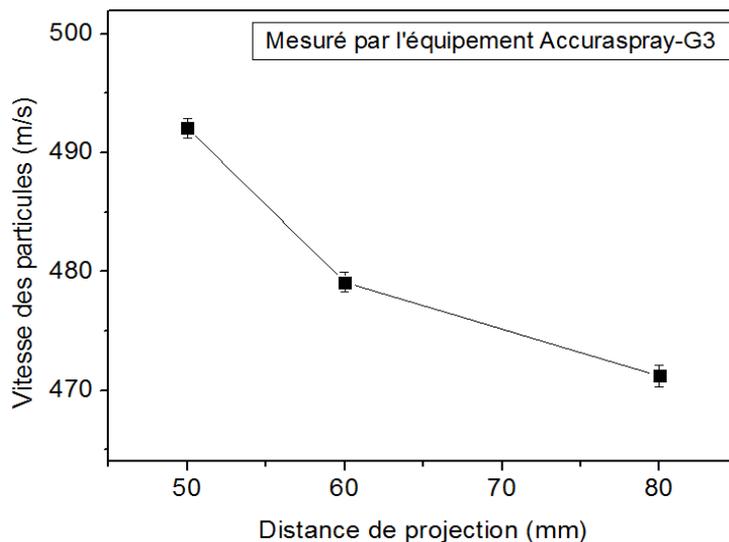


Figure 3.28 Vitesse des objets dans le jet plasma en fonction de la distance de projection

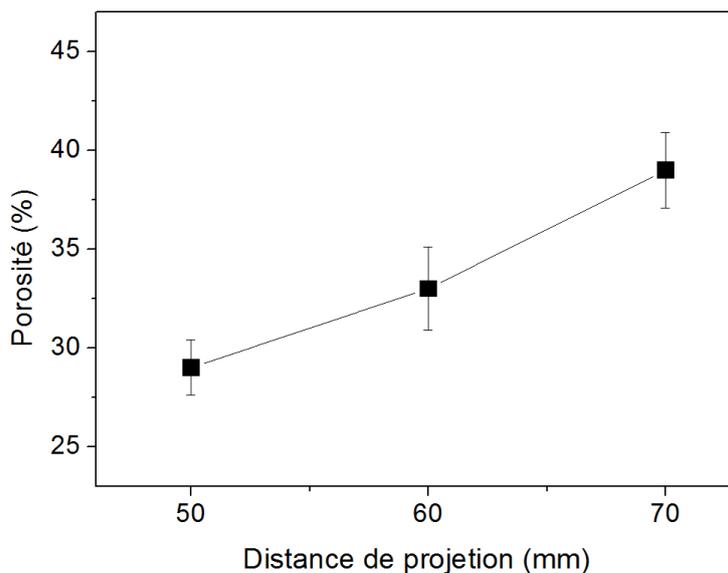


Figure 3.29 Porosité des revêtements fabriqués avec différentes distances de projection

3.4.2.2 Effet du pas de projection

Afin d'étudier l'effet du pas de projection sur la formation des revêtements, trois pas ont été testés pendant la projection 3 mm, 6 mm et 12 mm pour une distance de projection de 25mm (réf. D21, D22 et D23). La Figure 3.30 donne le schéma de la cinématique du robot et définit le pas de projection. Le nombre d'aller retours de la torche est déterminé au préalable dans le programme de gestion du robot de manière à atteindre l'épaisseur du revêtement souhaitée.

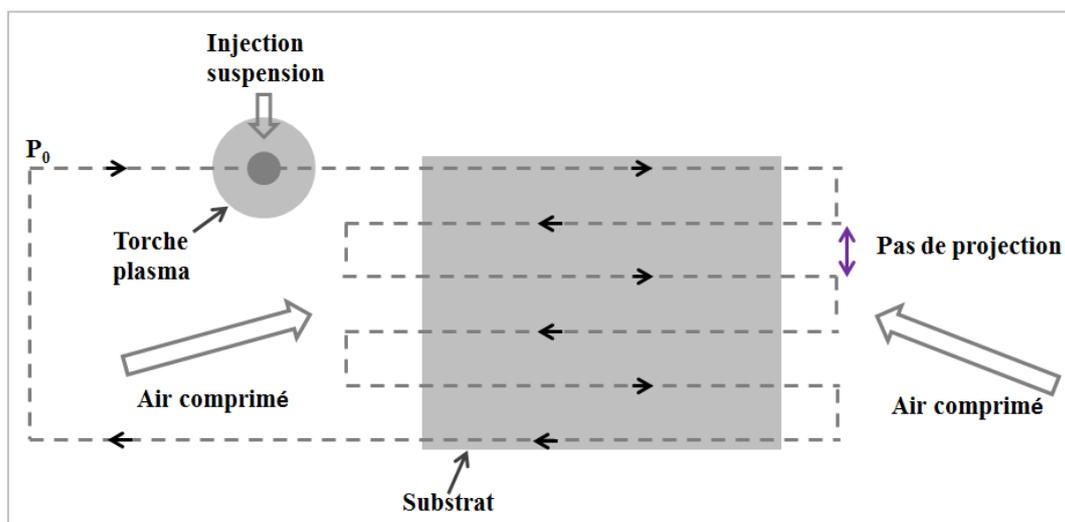


Figure 3.30 Cinématique de déplacement du robot sur la surface du substrat

La Figure 3.31 montre la comparaison de l'effet du pas de projection sur la microstructure des revêtements. On peut voir que:

- Un pas de projection plus grand entraîne un écart plus grand entre les colonnes.
- La trace des pas dans les revêtements est plus visible lorsque le pas de projection est plus petit.
- Des grandes fissures horizontales sont créées dans le revêtement avec un petit pas de projection.

Comme discuté précédemment, pour les revêtements SPS, l'effet d'ombre est une cause importante pour la génération de microstructure différente et en particulier pour la construction de revêtement à structure colonnaire [6, 29]. Dans ce sens, la diminution du pas de projection devrait contribuer à affaiblir cet effet et rendre plus difficile l'obtention d'une structure colonnaire, comme cela est illustré sur la Figure 3.32a. En revanche, si le pas de projection devient plus grand, alors les espaces entre les particules déposées ne seront pas comblés et des vides sont produits. Cela est visible sur la Figure 3.32b entraînant la formation de structures colonnaires dans les dépôts.

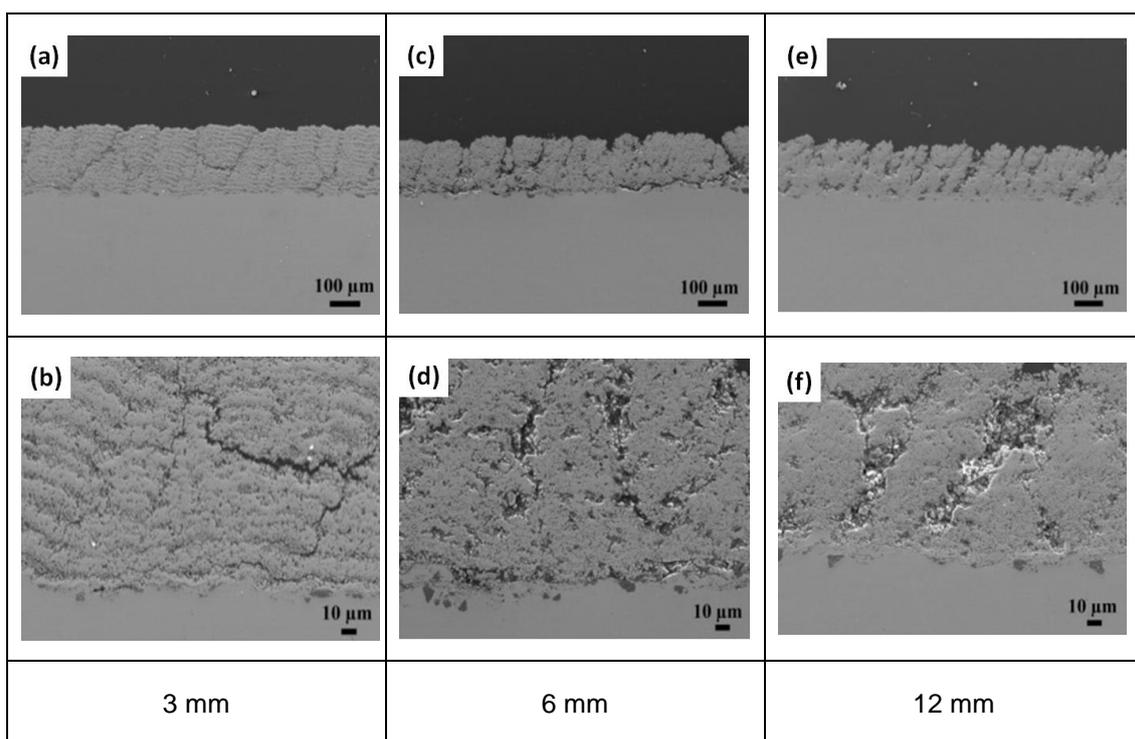


Figure 3.31 Images MEB de revêtements fabriqués avec différents pas de projection: (a, b) 3 mm, (c, d) 6 mm et (e, f) 12 mm

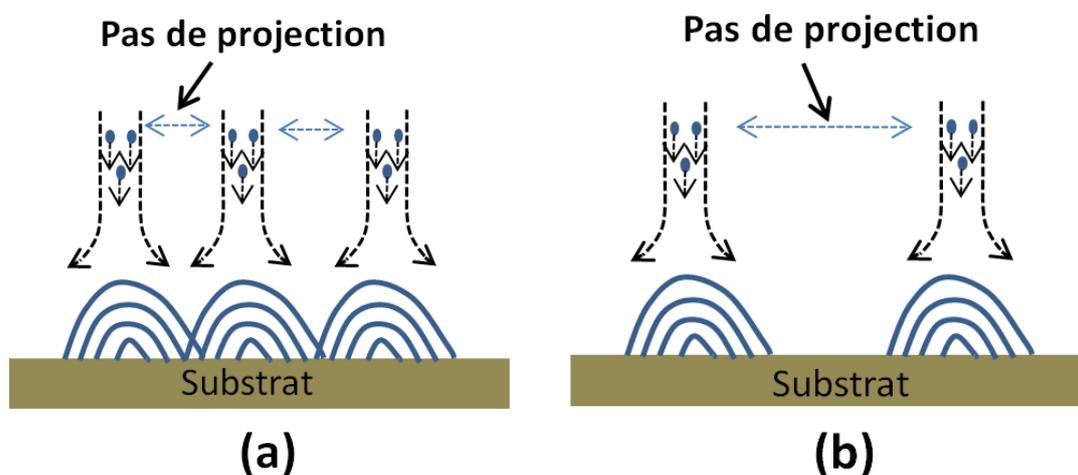


Figure 3.32 Schéma de la formation du revêtement avec différents pas de projection : (a) petit pas et (b) grand pas

3.4.3 Conclusion

Cette étude visait à démontrer que la formation des revêtements SPS est tributaire des conditions de projection avec :

- L'importance de la distance de projection qui joue un rôle significatif sur le taux de porosité dans le revêtement. Diminuer la distance de projection est un moyen efficace de réduire la porosité des revêtements.
- L'importance du pas de projection pour contrôler la microstructure du revêtement. Un plus grand pas de projection permet d'orienter la microstructure vers une structure colonnaire.

3.5 Performances des revêtements YSZ d'un point de vue thermique et tribologique

La barrière thermique et la résistance à l'usure sont les deux applications les plus importantes pour les revêtements YSZ. Dans cette section, nous nous intéressons donc aux performances thermiques et tribologiques du revêtement déposé par la technique SPS. En raison du fait que les performances dépendent fortement de la microstructure des revêtements, les revêtements SPS avec une porosité différente sont choisis pour étudier leur performance.

3.5.1 Procédure expérimentale

Tableau 3.7 Paramètres de fabrication pour préparer des revêtements avec différentes porosités

Numéro de revêtement	Puissance du plasma (kW)	Charge massique de suspension (wt.%)	Taille de poudre (μm)	Distance de projection (mm)
P1	49	25	0.1	40
P2	41	25	0.36	40
P3	41	20	0.1	40
P4	41	25	0.23	40
P5	41	20	0.36	40
P6	41	20	0.36	50
P7	41	25	0.36	50

Afin de fabriquer les revêtements SPS, trois types de poudre de YSZ ($D_{50} = 0,1, 0,23$ et $0,36 \mu\text{m}$, dont les détails sont donnés à la section 2.2.2.1 du chapitre 2 ont été utilisés comme matériau initial. Ces poudres avec une charge de masse différente ont été dispersées dans de l'éthanol absolu pour préparer des suspensions. L'acier (304L) de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur est utilisé comme substrat. Les paramètres constants et la méthode de fabrication sont décrits dans la section 2.2.3 du chapitre 2. Les paramètres de fabrication de revêtement sont énumérés dans le [Tableau 3.7](#).

3.5.2 Propriétés thermiques

Tableau 3.8 Effet des paramètres de procédé sur les propriétés thermiques des revêtements

	Variables	Taux de porosité (%)	Diffusivité thermique moyenne (25~850 °C) (mm^2/s)	Conductivité thermique moyenne (25~850 °C) ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Effet de la charge massique de suspension revêtements P5 et P2 P=41 kW, T=0,36 μm , D=40 mm	20 wt.%	29	0.35	0.76
	25 wt.%	25	0.41	0.97
Effet de la distance de projection revêtement P5 et P6 P=41 kW, C=20 wt.%, T=0,36 μm	40 mm	29	0.35	0.76
	50 mm	32	0.29	0.57
Effet de la taille de poudre revêtement P3 et P5 P=41 kW, C=20 wt.%, D=40 mm	0,1 μm	26	0.38	0.92
	0,36 μm	29	0.35	0.76

Grâce aux résultats donnés dans le [Tableau 3.8](#) et dans le contexte d'étude uniquement, on peut conclure :

- La porosité du revêtement est liée aux paramètres du procédé. Celle ci peut être réduite par augmentation de la charge massique de suspension ou par diminution de la distance

de projection et de la taille de la poudre.

- La diffusivité thermique et la conductivité thermique peuvent toutes les deux être réduites en diminuant la charge massique de la suspension, ou en augmentant la distance de projection et la taille de la poudre.

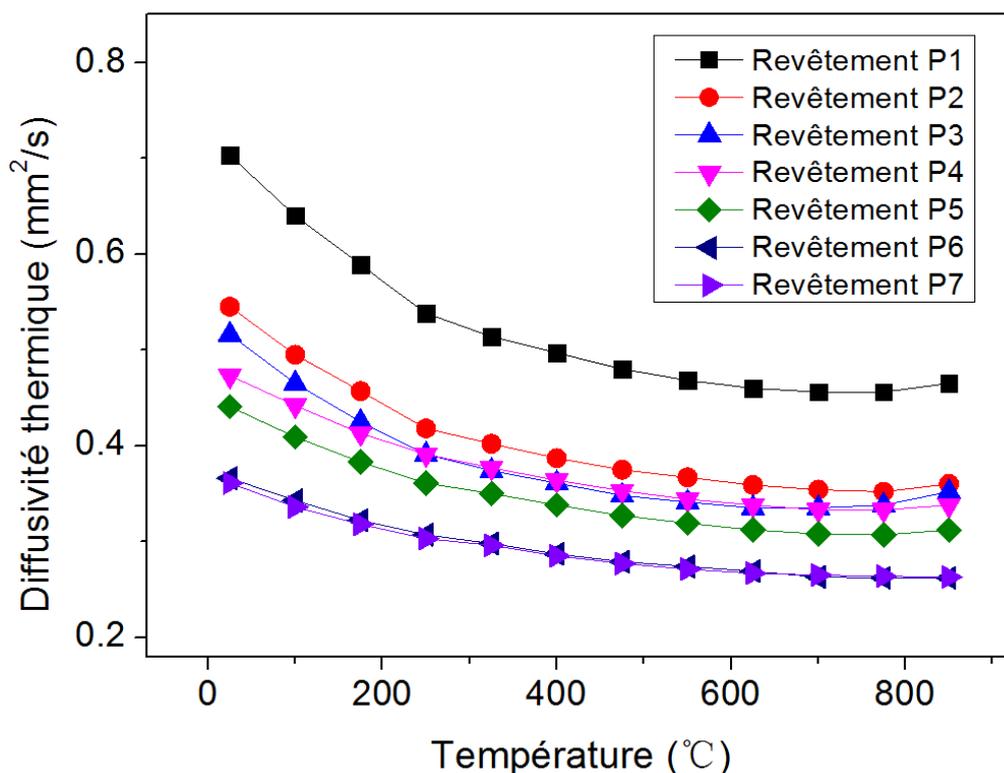


Figure 3.33 Diffusivité thermique des revêtements SPS en fonction de la température

La Figure 3.33 présente l'évolution de la diffusivité thermique des revêtements SPS en fonction de la température selon le paramètre modifié. Celle-ci évolue dans la plage de 0,26 à 0,73 mm^2/s . Le revêtement P1 a la diffusivité thermique la plus élevée, tandis que la diffusivité la plus faible est attribuée aux revêtement P6 et P7. La Figure 3.34 montre la corrélation de la diffusivité thermique avec la porosité du revêtement. On peut voir que si la porosité est plus élevée, la diffusivité thermique est plus faible.

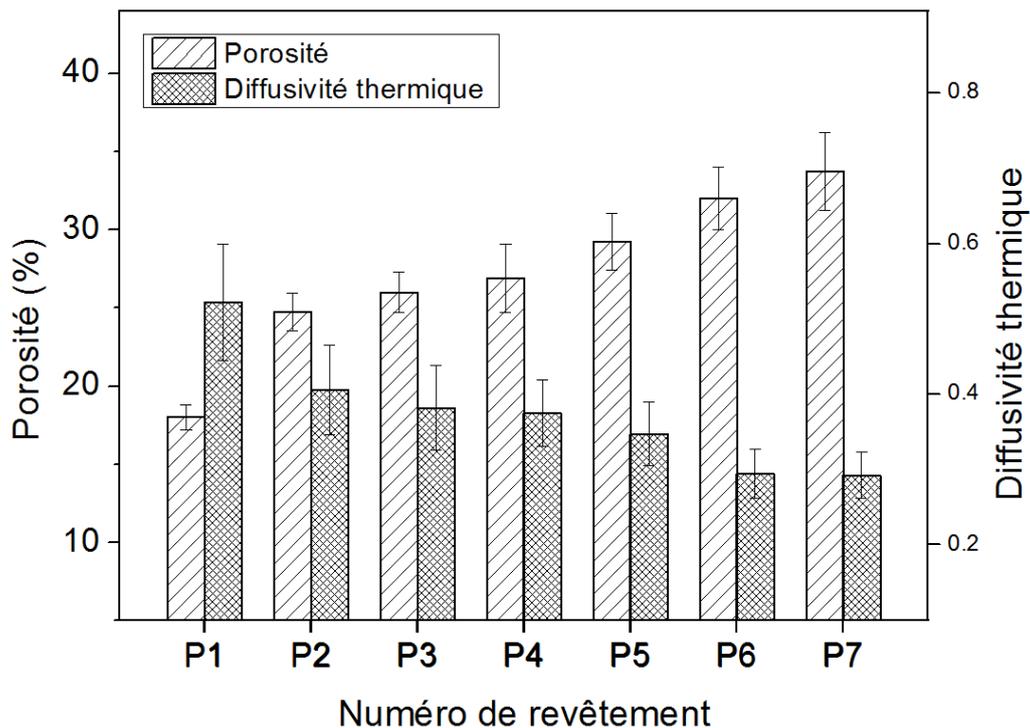


Figure 3.34 Diffusivité thermique des revêtements SPS et de leurs porosités correspondantes

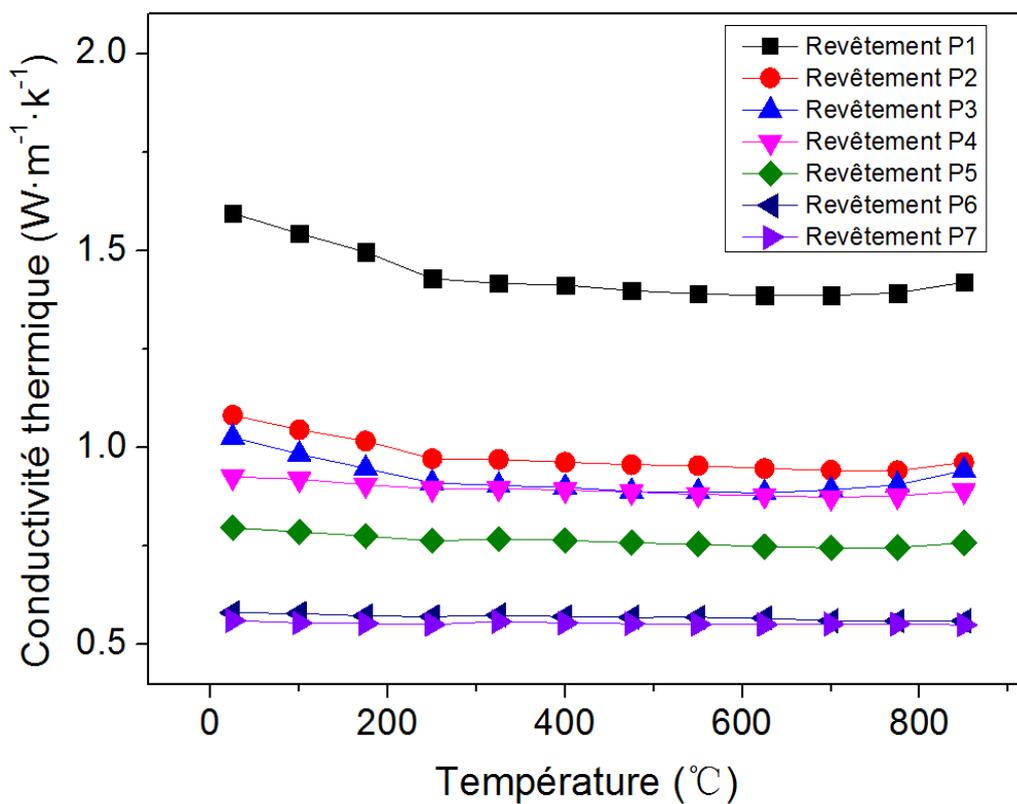


Figure 3.35 Conductivité thermique des revêtements SPS en fonction de la température

La conductivité thermique a été calculée avec l'utilisation de Eq 2.7 du chapitre 2 et les résultats sont illustrés sur la Figure 3.35. Les valeurs de conductivité thermique obtenues pour une plage de température variant de 25 à 850 °C sont comprises entre 0,5 et 1,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les revêtements étudiés, Figure 3.35. La Figure 3.36 montre la corrélation de la conductivité thermique avec la porosité correspondante du revêtement. Les résultats indiquent que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la porosité du revêtement.

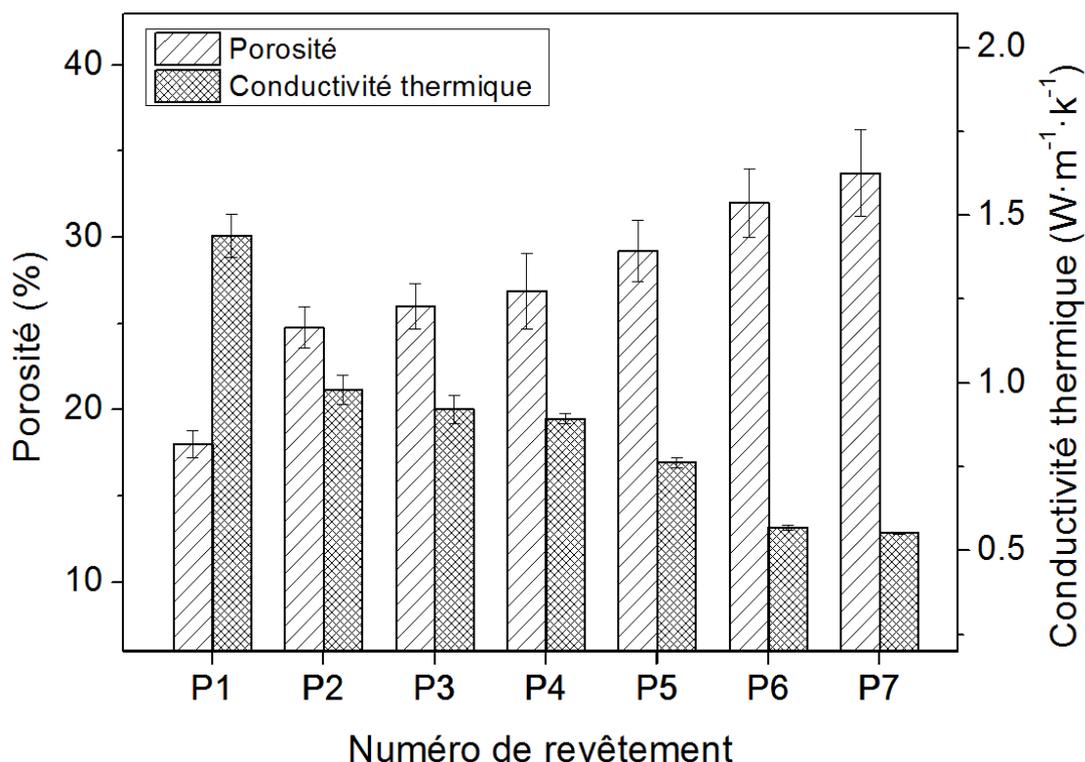


Figure 3.36 Conductivité thermique des revêtements SPS et de leurs porosités

Cette porosité peut expliquer la faible conductivité thermique telle que celle observée pour le revêtement P6 et P7, Figure 3.36. Leur valeur (environ $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est très inférieure à la conductivité (environ $1,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) observée pour le revêtement P1 avec une porosité de 18%. La conductivité thermique inférieure des revêtements à porosité plus faible peut être liée à deux aspects:

- Pendant la formation du revêtement, les gaz de l'atmosphère sont piégés dans le revêtement. Ces gaz ont une conductivité thermique inférieure à celle du matériau céramique [30, 31]. Par conséquent, plus la teneur en porosité du revêtement est élevée, plus sa conductivité thermique est faible.

- Les contours des pores produisent la diffusion des ondes de réseau (phonons) qui transportent l'énergie thermique à travers le revêtement [32-34]. Par conséquent, un niveau de porosité plus élevé dans le revêtement réduit efficacement le transfert de chaleur.

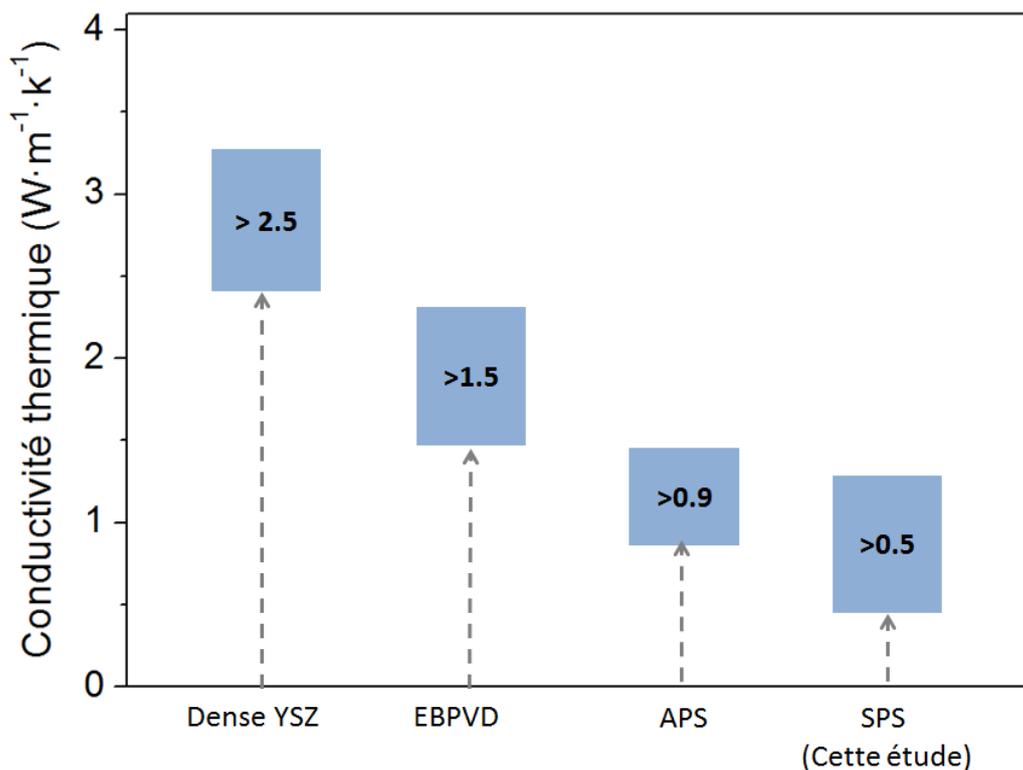


Figure 3.37 Comparaison de la conductivité thermique pour les revêtements YSZ préparés par différentes techniques

En ce qui concerne la conductivité thermique, la [Figure 3.37](#) donne des valeurs de conductivité de revêtements YSZ préparés par différentes techniques dans la plage de températures similaire à celle proposée dans cette thèse. Pour comparaison, la conductivité thermique du matériau YSZ dense est supérieure à $2,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [35]. Les revêtements YSZ préparés par la technique APS conventionnelle sont d'environ $1,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour les revêtements à haute densité et d'environ $0,9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour les revêtements à faible densité [4, 36]. La conductivité thermique des revêtements EB PVD YSZ est supérieure à $1,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [37]. Par rapport à l'ensemble des revêtements élaborés par d'autres techniques, on constate donc que les revêtements SPS ont une conductivité thermique plus faible. Par conséquent, la technique SPS est très prometteuse pour la fabrication de revêtements de type barrière thermique (TBCs).

3.5.3 Propriétés tribologiques

Le [Tableau 3.9](#) illustre l'effet des paramètres de procédé sur les propriétés tribologiques des revêtements. On peut voir que le coefficient de frottement des revêtements est réduit par l'augmentation de la charge massique de la suspension, ou par la diminution de la distance de projection et de la taille de la poudre.

Tableau 3.9 Effet des paramètres de procédé sur les propriétés tribologiques des revêtements

	Variables	Taux de porosité (%)	Coefficient de frottement	Taux d'usure ($10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
Effet de la charge massique de suspension revêtements P5 et P2 P=41 kW, T=0,36 μm , D=40 mm	20 wt. %	29	0,72	36
	25 wt. %	25	0.67	25
Effet de la distance de projection revêtements P5 et P6 P=41 kW, C=20 wt.%, T=0,36 μm	40 mm	29	0,72	36
	50 mm	32	0.76	41
Effet de la taille de poudre revêtements P3 et P5 P=41 kW, C=20 wt.%, D=40 mm	0,1 μm	26	0.61	23
	0,36 μm	29	0,72	36

Quelles que soient les conditions d'obtention des revêtements, il s'avère que les coefficients de frottement augmentent tous avec la durée du test d'une valeur très faible à l'origine à une valeur qui se stabilise finalement, [Figure 3.38](#). Avant le test tribologique, les surfaces des revêtements ont été pré-polies si bien que la surface lisse fournit un coefficient de frottement au début de l'essai tribologique relativement faible. Les dommages en surface s'aggravent au fur et à mesure de la durée du test ce qui se traduit par l'augmentation du coefficient de frottement. Puis, on voit ce coefficient se stabiliser vers une valeur finale plus élevée ce qui signifie alors que la surface lisse par polissage est endommagée.

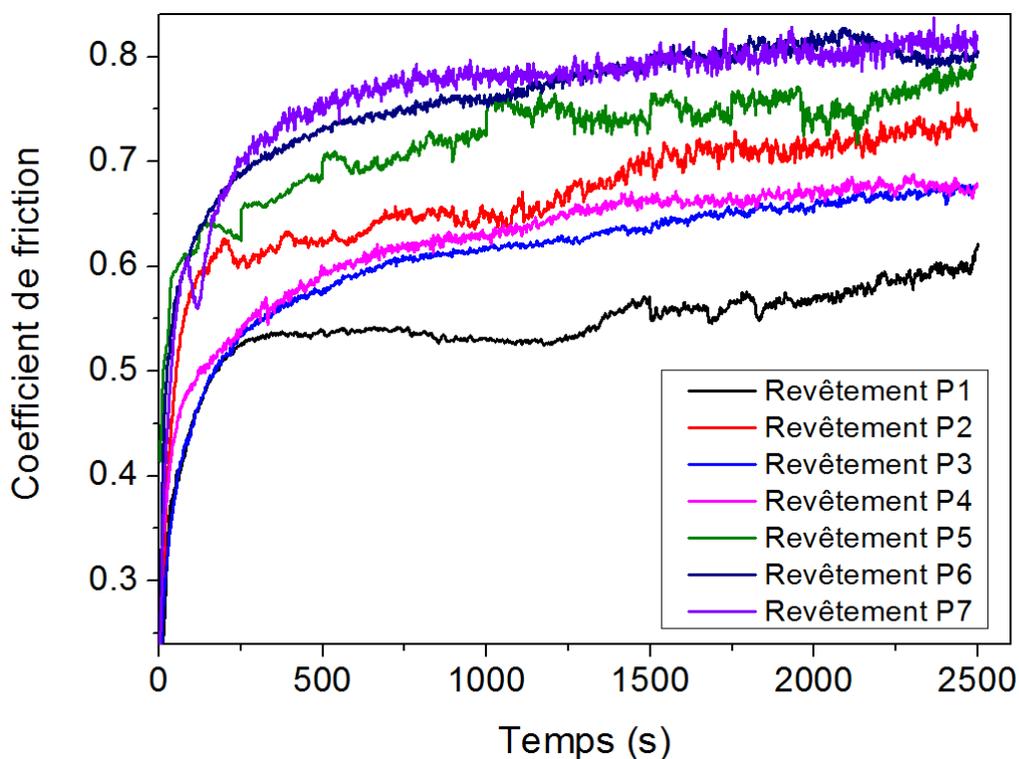


Figure 3.38 Évolutions temporelles du coefficient de frottement des revêtements SPS

D'après les résultats présentés sur la [Figure 3.38](#), il semble que le coefficient de frottement soit plus faible pour le revêtement à porosité inférieure. Cependant, parce que le coefficient de frottement ne correspond pas à une valeur constante, il est difficile de faire une comparaison entre les différents revêtements. Par conséquent, les valeurs moyennes des coefficients de frottement ont été calculées et sont présentées sur la [Figure 3.39](#). Le coefficient de frottement le plus faible est de $0,54 \pm 0,04$ et le plus élevé est de $0,76 \pm 0,07$. La [Figure 3.39](#) montre également les valeurs de porosité de ces revêtements. Nous pouvons tirer la conclusion que la diminution de la porosité permet effectivement de réduire le coefficient de frottement des revêtements. Ce résultat indique que le coefficient de frottement peut être adapté en adaptant la porosité du revêtement.

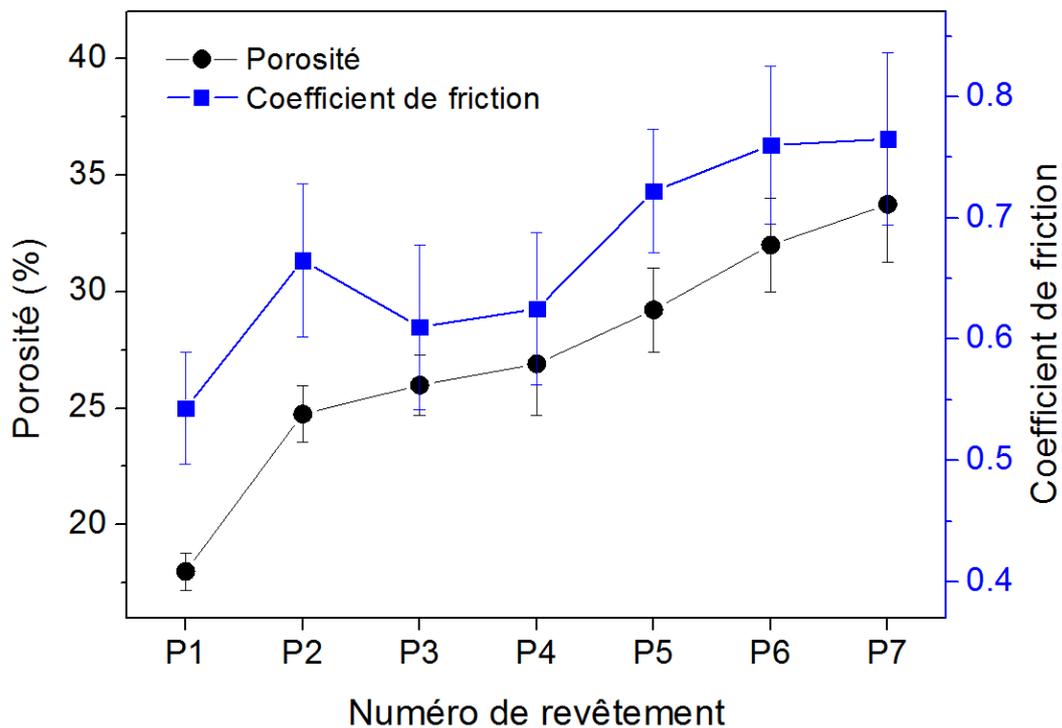


Figure 3.39 Valeurs moyennes du coefficient de frottement des revêtements et de leurs porosités correspondantes

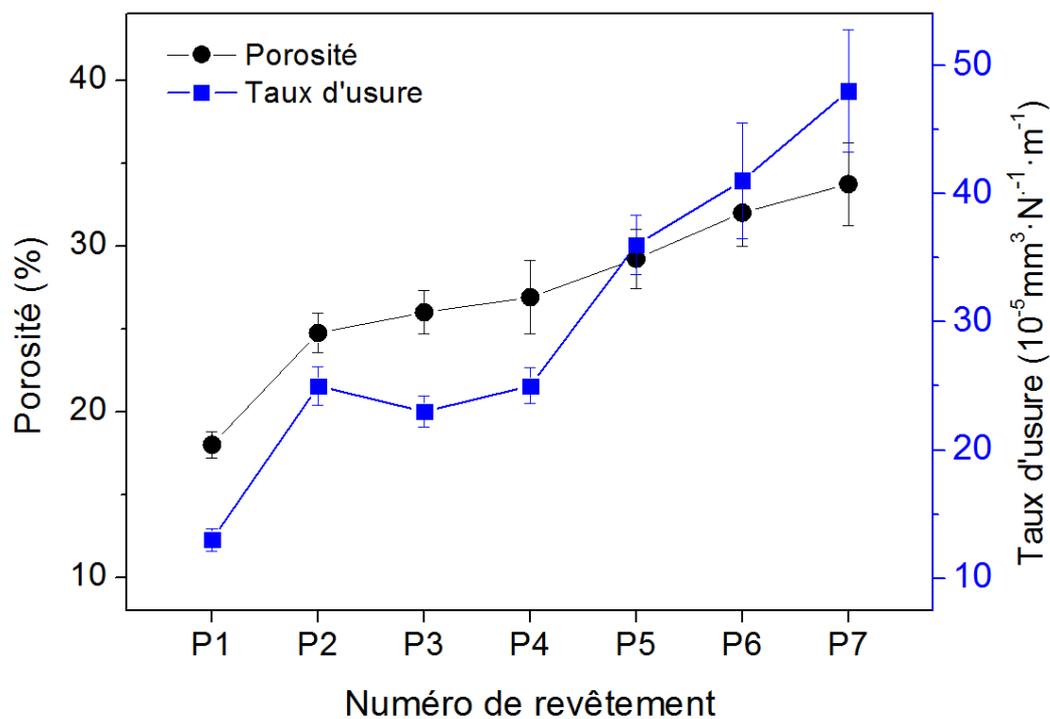


Figure 3.40 Valeurs moyennes du taux d'usure des revêtements et de leurs porosités correspondantes

Les taux d'usure des sept revêtements SPS sont représentés sur la [Figure 3.40](#). Le taux d'usure minimum provient du revêtement P1 ($13.10^{-5} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$), et la valeur maximale correspond au revêtement P7 ($48.10^{-5} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$). De plus, une tendance similaire à celle observée pour le coefficient de frottement ([Figure 3.39](#)) est trouvée. Le taux d'usure du revêtement augmente avec l'augmentation de la porosité du revêtement ce qui peut être attribué au phénomène de cohésion entre les particules. Plus de travail doit être accompli pour comprendre son mécanisme.

3.5.4 Conclusion

Des revêtements SPS avec différentes porosités ont été fabriqués. Les propriétés thermiques et tribologiques de ces revêtements ont été mesurées. Il a été constaté qu'il est possible d'adapter les performances de revêtement en modifiant sa porosité. Les résultats sont résumés comme suit:

- Les propriétés thermiques telles que la diffusivité thermique et la conductivité thermique changent avec la température, et ont une corrélation directe avec la porosité du revêtement. La diffusivité thermique et la conductivité thermique diminuent avec l'augmentation de la porosité du revêtement.
- La comparaison avec d'autres techniques de fabrication de revêtement (APS, EB PVD) montre que les revêtements SPS ont une conductivité thermique plus faible ce qui permet d'utiliser la technique SPS pour la fabrication de revêtements de barrière thermique (TBC).
- La porosité du revêtement a un effet important sur les propriétés tribologiques. La diminution de la porosité du revêtement permet de réduire le coefficient de frottement, et finalement permet d'obtenir un revêtement avec une résistance à l'usure plus élevée.

Références du chapitre 3

1. Killinger, A., et al., *Review of new developments in suspension and solution precursor thermal spray processes*. Journal of Thermal Spray Technology, 2011. **20**(4): p. 677.
2. Bacciochini, A., et al., *Porous Architecture of SPS Thick YSZ Coatings Structured at the Nanometer Scale (~50 nm)*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(1): p. 198-206.
3. Tingaud, O., et al., *Suspension plasma-sprayed alumina coating structures: operating parameters versus coating architecture*. Journal of Thermal Spray Technology, 2008. **17**(5-6): p. 662-670.
4. Curry, N., et al., *Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier coatings — Thermal and lifetime performance*. Surface and Coatings Technology, 2015. **268**: p. 15-23.
5. J. Oberste Berghaus, S.B., J.G. Lagroux, C. Moreau, *Injection conditions and in-flight particles states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nano-ceramics*. Thermal Spray 2005 Conference, 2005: p. 512 - 518.
6. VanEvery, K., et al., *Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties*. Journal of thermal spray technology, 2011. **20**(4): p. 817-828.
7. Sokółowski, P., et al., *Advanced Microscopic Study of Suspension Plasma-Sprayed Zirconia Coatings with Different Microstructures*. Journal of Thermal Spray Technology, 2016. **25**(1): p. 94-104.
8. Guo, H., H. Murakami, and S. Kuroda, *Effect of hollow spherical powder size distribution on porosity and segmentation cracks in thermal barrier coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(12): p. 3797-3804.
9. Khan, A.N., J. Lu, and H. Liao, *Effect of residual stresses on air plasma sprayed thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 2003. **168**(2-3): p. 291-299.
10. Pershin, V., et al., *Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2003. **12**(3): p. 370-376.
11. Joulia, A., et al., *Tailoring the Spray Conditions for Suspension Plasma Spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, 2015. **24**(1): p. 24-29.
12. Fazilleau, J., et al., *Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 1: Suspension Injection and Behavior*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006. **26**(4): p. 371-391.
13. Bianchi, L., et al., *Microstructural investigation of plasma-sprayed ceramic splats*. Thin Solid Films, 1997. **299**(1-2): p. 125-135.
14. Yao, S.-W., et al., *Conditions and mechanisms for the bonding of a molten ceramic droplet to a substrate after high-speed impact*. Acta Materialia, 2016. **119**: p. 9-25.
15. Vert, R., et al., *Adhesion of YSZ suspension plasma-sprayed coating on smooth and thin substrates*. Surface and Coatings Technology, 2010. **205**(4): p. 999-1003.
16. Curry, N., et al., *Performance Testing of Suspension Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings Produced with Varied Suspension Parameters*. Coatings, 2015. **5**(3): p. 338-356.
17. Fauchais, P., et al., *Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(18): p. 4309-4317.
18. Pawłowski, L., *Suspension and solution thermal spray coatings*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(19): p. 2807-2829.
19. Aubignat, E., et al., *Optimization of the injection with a twin-fluid atomizer for suspension*

- plasma spray process using three non-intrusive diagnostic tools*. Journal of Visualization, 2016. **19**(1): p. 21-36.
20. Fauchais, P., et al., *Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(9): p. 093001.
 21. Fauchais, P., et al., *Parameters controlling liquid plasma spraying: Solutions, sols, or suspensions*. Journal of Thermal Spray Technology, 2008. **17**(1): p. 31-59.
 22. Tingaud, O., et al. *Suspension plasma spraying of zirconia coatings : process and coating structure*. in *18th International Symposium on Plasma Chemistry*. 2007. Kyoto, Japan.
 23. Lee, C.S. and R.D. Reitz, *Effect of liquid properties on the breakup mechanism of high-speed liquid drops*. Atomization and Sprays, 2001. **11**(1).
 24. Armelle Vardelle, C.M., Jun Akedo et al, *The 2016 Thermal Spray Roadmap*. Journal of Thermal Spray Technology, 2016. **25**(3): p. 1376-1440.
 25. Fauchais, P., et al., *Specific Measurements of In-Flight Droplet and Particle Behavior and Coating Microstructure in Suspension and Solution Plasma Spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, 2015. **24**(8): p. 1498-1505.
 26. Soysal, D. and A. Ansar, *A new approach to understand liquid injection into atmospheric plasma jets*. Surface and Coatings Technology, 2013. **220**: p. 187-190.
 27. Gilmore, D., et al., *Process maps for plasma spray Part I: Plasma-particle interactions*. ASM International Materials Park, 2000(Proceedings of the 1st ITSC): p. 149-155.
 28. Dykhuizen, R.C. and M.F. Smith, *Gas dynamic principles of cold spray*. Journal of Thermal Spray Technology, 1998. **7**(2): p. 205-212.
 29. Mauer, G., et al., *Process conditions and microstructures of ceramic coatings by gas phase deposition based on plasma spraying*. Journal of thermal spray technology, 2013. **22**(2-3): p. 83-89.
 30. Schlichting, K.W., N.P. Padture, and P.G. Klemens, *Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(12): p. 3003-3010.
 31. Mahade, S., *Functional performance of gadolinium zirconate/yttria stabilized zirconia multi-layered thermal barrier coatings*. 2016, University West.
 32. Nicholls, J.R., et al., *Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs*. Surface and Coatings Technology, 2002. **151**: p. 383-391.
 33. Schelling, P.K. and S.R. Phillpot, *Mechanism of Thermal Transport in Zirconia and Yttria - Stabilized Zirconia by Molecular - Dynamics Simulation*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(12): p. 2997-3007.
 34. Klemens, P., *Theory of thermal conduction in thin ceramic films*. International journal of thermophysics, 2001. **22**(1): p. 265-275.
 35. Clarke, D.R. and S.R. Phillpot, *Thermal barrier coating materials*. Materials Today, 2005. **8**(6): p. 22-29.
 36. Raghavan, S., et al., *The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia*. Scripta Materialia, 1998. **39**(8): p. 1119-1125.
 37. Feuerstein, A., et al., *Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EB-PVD: A Review*. Journal of Thermal Spray Technology, 2008. **17**(2): p. 199-213.

Chapitre 4 Évaluation de la porosité des revêtements SPS : approches expérimentales et numériques

4.1 Introduction

La performance des revêtements dépend fortement de leur porosité [1, 2] impliquant par le fait que celle-ci soit correctement évaluée en terme de quantité, formes, natures,... vis-à-vis de l'application visée. Par exemple, pour les applications dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), un revêtement qui contient des pores de petites tailles est attendu pour les anodes et les cathodes [3], tandis que les électrolytes doivent présenter une structure mince et dense [4]. Dans le domaine des revêtements à barrière thermique (TBC), la forme, l'orientation et le pourcentage volumétrique des pores ont un effet significatif sur les propriétés thermiques [5]. Mais pour les revêtements résistants à l'usure et à la corrosion, les structures poreuses ne sont pas bienvenues puisqu'elles réduisent les performances anti-usure et anti-corrosion [6].

Sur le modèle des revêtements obtenus par projection plasma conventionnelle (APS), les microstructures des revêtements SPS peuvent être adaptées en contrôlant les conditions de projection. Cependant, comme nous avons essayé de le montrer au chapitre 1, le procédé SPS est plus compliqué à optimiser que le procédé APS par le plus grand nombre de paramètres qui sont à régler et à ajuster. Comme indiqué sur la [Figure 4.1](#), la microstructure du revêtement SPS est fonction de nombreuses variables, telles que les caractéristiques du plasma (enthalpie, densité, vitesse, etc.), les propriétés de la suspension (charge massique, phase liquide, taille initiale de la poudre, etc.), les conditions du substrat (matériau, topologie de surface, température, etc.), et d'autres paramètres annexes qui peuvent être ajoutés à ces premiers paramètres (distance de projection, thermique du substrat, cinématique du robot,). Par conséquent, la compréhension des rôles des différents paramètres de procédé sur la formation d'une architecture poreuse dans les revêtements SPS est l'objectif de ce travail.

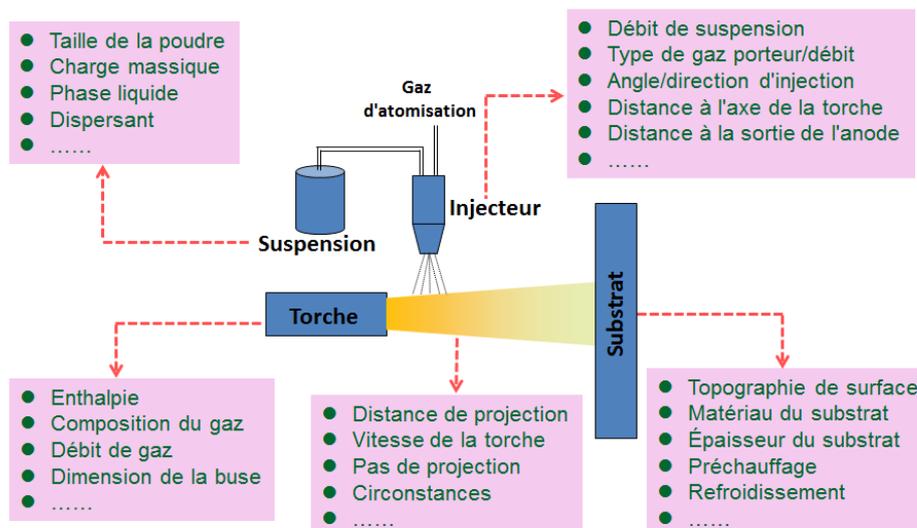


Figure 4.1 Paramètres du procédé qui influencent la formation de revêtement fabriqué par projection de plasma de suspension

Plusieurs études antérieures ont été réalisées pour étudier la relation entre les paramètres du procédé et les microstructures de revêtement. Par exemple, les résultats que nous avons présentés dans [7] ont confirmé que la formation de fissures et la porosité du revêtement sont liées aux conditions du substrat. Tesar et al [8] ont par ailleurs rapporté que les caractéristiques microstructurales du revêtement sont clairement liées à la formulation de la suspension. Darut et al [9] ont enfin indiqué que l'enthalpie massique du plasma a un effet sur la porosité du revêtement. Cependant, la plupart de ces études se limitent à comparer l'influence d'un ou deux paramètres alors que nous avons l'ambition d'en étudier six (puissance du plasma, charge massique de suspension, taille de poudre, distance et pas de projection, rugosité du substrat).

Par conséquent, il nous a semblé intéressant d'étudier les paramètres du procédé dans une analyse globale en établissant des relations plus générales entre les paramètres du procédé et leur effet sur les caractéristiques des revêtements SPS. Le but de cette étude est donc de chercher à mettre en évidence les relations entre les paramètres du procédé et les propriétés de revêtement vis-à-vis de sa porosité et d'y associer les modèles comportementaux.

Dans ce chapitre, des expériences ont été réalisées dans un premier temps pour étudier l'influence de six paramètres : puissance du plasma via la modification de l'intensité de

courant, charge massique de la suspension, taille de la poudre, distance de projection, pas de projection et rugosité du substrat sur la porosité du revêtement SPS. Dans un deuxième temps, une analyse par approche statistique a été mise au point pour analyser les tendances et la sensibilité de chaque paramètre vis-à-vis du facteur porosité. Dans un troisième temps enfin, plusieurs modèles mathématiques ont été développés afin de chercher à prédire l'architecture poreuse des revêtements.

4.2 Expériences préliminaires

Pour un procédé SPS donné, la fenêtre de fonctionnement donne sa plage de variation des paramètres et les propriétés du revêtement sont donc tributaires de cette plage. La première étape de ce travail a consisté à définir la fenêtre de fonctionnement du procédé utilisé dans cette thèse qui permette de préparer les revêtements avec succès.

Tableau 4.1 Paramètres du procédé et plage de valeurs correspondante

Paramètre du procédé	Plage de fonctionnement
Puissance du plasma via la modification de l'intensité de courant	41~49 kW
Intensité de courant	550~700 A
Charge massique de suspension	10~25 wt.%
Taille de la poudre	0.1~0.36 μm
Distance de projection	40~70 mm
Pas de projection	3~12 mm
Rugosité du substrat	0.04~3.51 μm

Au cours d'expériences préliminaires, les paramètres du procédé ont ainsi été modifiés afin de vérifier dans quelles conditions un revêtement pouvait être déposé sur les substrats. Lors de la variation de la distance de projection, il a par exemple été constaté qu'une distance de

projection très courte conduisait au décollement des revêtements même lorsque les systèmes de refroidissement étaient poussés à leur maximum parce que les flux thermiques transmis par le plasma étaient trop importants [10-12]. A l'inverse, pour une distance de projection très grande, les particules fondues se resolidifient avant leur impact sur le substrat, rebondissent et l'épaisseur du dépôt est trop faible pour être analysée [12, 13]. Pour ce qui concerne la variation de la charge massique de la suspension, il a été observé qu'une charge très faible conduit à un trop faible rendement de dépôt et qu'au contraire, une charge très élevée entraîne le colmatage de l'injecteur. Le [Tableau 4.1](#) résume les paramètres de fonctionnement étudiés dans ce chapitre ainsi que leurs plages de variation correspondantes.

4.3 Etude de la porosité des revêtements par analyse d'images

4.3.1 Procédure expérimentale

4.3.1.1 Plan d'expériences

Une méthode classique pour étudier l'influence des paramètres de fonctionnement du procédé sur les propriétés des revêtements consiste à faire varier un paramètre à la fois, en maintenant constants tous les autres. Cette procédure univariée étant longue et coûteuse, car elle nécessite un grand nombre d'expériences, nous avons opté pour un plan d'expériences (DOE – *Design Of Experiment*) qui permet de mesurer à moindre coût les effets de chaque paramètre [14-16]. Afin d'étudier systématiquement les six paramètres de fonctionnement du procédé qui nous préoccupe, une matrice orthogonale de Taguchi (TOA – *Taguchi Orthogonal Array*) a notamment été construite [17-20] avec trois niveaux (minimum, maximum et intermédiaire) pour chaque paramètre. La distribution de ces niveaux est présentée dans le [Tableau 4.2](#). Il est à noter que l'orthogonalité de la matrice réduit le DOE à seulement 18 expériences, à comparer avec les 729 ($=3^6$) qui auraient été nécessaires pour réaliser un plan factoriel complet. Du fait de cette propriété d'orthogonalité, les paramètres n'interagissent pas et l'influence de chacun d'entre eux sur les propriétés du revêtement peut être évaluée indépendamment [17, 18]. La porosité des 18 revêtements fabriqués sur la base du plan d'expérience a été calculée par analyse d'images en utilisant le logiciel ImageJ (section 2.4.4.1).

Tableau 4.2 Méthode Taguchi pour le traitement de 6 paramètres de fonctionnement à 3 niveaux chacun

Référence du revêtement	Puissance du plasma (kW)	Charge massique de suspension (wt.%)	Taille de poudre (μm)	Distance de projection (mm)	Pas de projection (mm)	Rugosité du substrat (μm)
C1	41	10	0.1	40	3	0.04
C2	41	15	0.1	40	6	3.51
C3	41	15	0.23	50	12	1.05
C4	41	25	0.23	60	3	3.51
C5	41	10	0.36	60	6	1.05
C6	41	25	0.36	50	12	0.04
C7	45	15	0.1	50	3	1.05
C8	45	25	0.1	60	12	3.51
C9	45	10	0.23	40	12	0.04
C10	45	25	0.23	40	6	1.05
C11	45	10	0.36	50	3	3.51
C12	45	15	0.36	60	6	0.04
C13	49	10	0.1	60	12	1.05
C14	49	25	0.1	50	6	0.04
C15	49	10	0.23	50	6	3.51
C16	49	15	0.23	60	3	0.04
C17	49	15	0.36	40	12	3.51
C18	49	25	0.36	40	3	1.05

4.3.1.2 Fabrication des revêtements

Les revêtements ont été fabriqués selon la méthode décrite dans la section 2.2.3 du chapitre 2. Des pions en acier inoxydable 304L de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur ont été

utilisés comme substrat. Ces substrats ont été préchauffés avec le jet plasma avant la projection pour éviter au dépôt de se détacher et la température a été contrôlée en utilisant un thermomètre infrarouge. Les paramètres du procédé qui resteront invariables dans cette étude sont résumés dans [Tableau 4.3](#).

Tableau 4.3 Paramètres du procédé fixés pour l'obtention des revêtements C1~C18

Paramètres du procédé	Valeur
Plasma	Ar: 50 NL/min
	H ₂ : 10 NL/min
Suspension	Phase liquide : Ethanol
Injection de suspension	Débit massique : 45 g/ min
	Gaz d'atomisation: Ar
Cinématique du robot	Vitesse linéaire: 1000 mm/ s
Substrat	Acier 304L
	Préchauffage: 300 °C
Refroidissement	Air comprimé: 4 bar

4.3.2 Résultats des mesures de porosité en fonction des paramètres du procédé

Les porosités mesurées par analyse d'images et leurs écarts-types, correspondant à l'ensemble des revêtements référencés de C1 à C18, sont présentés dans le [Tableau 4.4](#). On remarque que la variation de la porosité du revêtement passe du simple au double (dans une gamme comprise entre 20% et 40%) en fonction des paramètres de fonctionnement utilisés. En raison de l'orthogonalité de la matrice de Taguchi, il est logique d'étudier séparément l'effet de chaque paramètre de projection, et ce à différents niveaux. La valeur moyenne des porosités de revêtement a notamment été calculée à différents niveaux et pour chaque paramètre du procédé ([Tableau 4.5](#)). Cette valeur moyenne est obtenue en considérant tous les revêtements ayant une valeur constante pour l'un des paramètres du procédé. Par exemple, la porosité moyenne liée au deuxième niveau de la charge massique en suspension (niveau intermédiaire égal à 15 wt.%), s'obtient en additionnant la porosité mesurée des revêtements C2, C3, C7, C12, C16 et C17 ([Tableau 4.4](#)) et en divisant le résultat par six. On

trouve ainsi dans ce cas une porosité moyenne égale à $30.6\% = \frac{27.8+32+27.5+35.2+32.4+28.8}{6}$.

La différence ΔP entre les porosités moyennes maximale et minimale peut ensuite être calculée (Tableau 4.5), ce qui permet de fournir des informations intéressantes sur l'influence de chaque paramètre de projection. La distance de projection semble en particulier être le facteur d'influence le plus important pour la porosité du revêtement avec la plus grande valeur de ΔP (9.6%).

Tableau 4.4 Résultats de la mesure de la porosité du revêtement par analyse d'images

Référence du revêtement	Porosité (%)	Écart-type	Référence du revêtement	Porosité (%)	Écart-type
C1	25.6	1.6	C10	22.3	1.8
C2	27.8	2.5	C11	33.5	1.5
C3	32.0	2.4	C12	35.2	1.7
C4	34.4	2.0	C13	35.8	2.3
C5	39.9	0.5	C14	23.4	1.4
C6	28.9	0.5	C15	31.9	1.0
C7	27.5	0.5	C16	32.4	0.8
C8	33.8	1.2	C17	28.8	2.3
C9	27.1	1.3	C18	22.3	1.2

Tableau 4.5 Porosité moyenne (en %) pour chaque niveau des six paramètres du procédé

	Puissance du plasma	Charge massique de la suspension	Taille de poudre	Distance de projection	Pas de projection	Rugosité du substrat
Niveau 1	31.5	32.3	29.0	25.6	29.3	28.8
Niveau 2	29.9	30.6	30.0	29.5	30.1	30.0
Niveau 3	29.1	27.5	31.4	35.3	31.1	31.7
ΔP	2.4	4.8	2.5	9.6	1.8	3.0

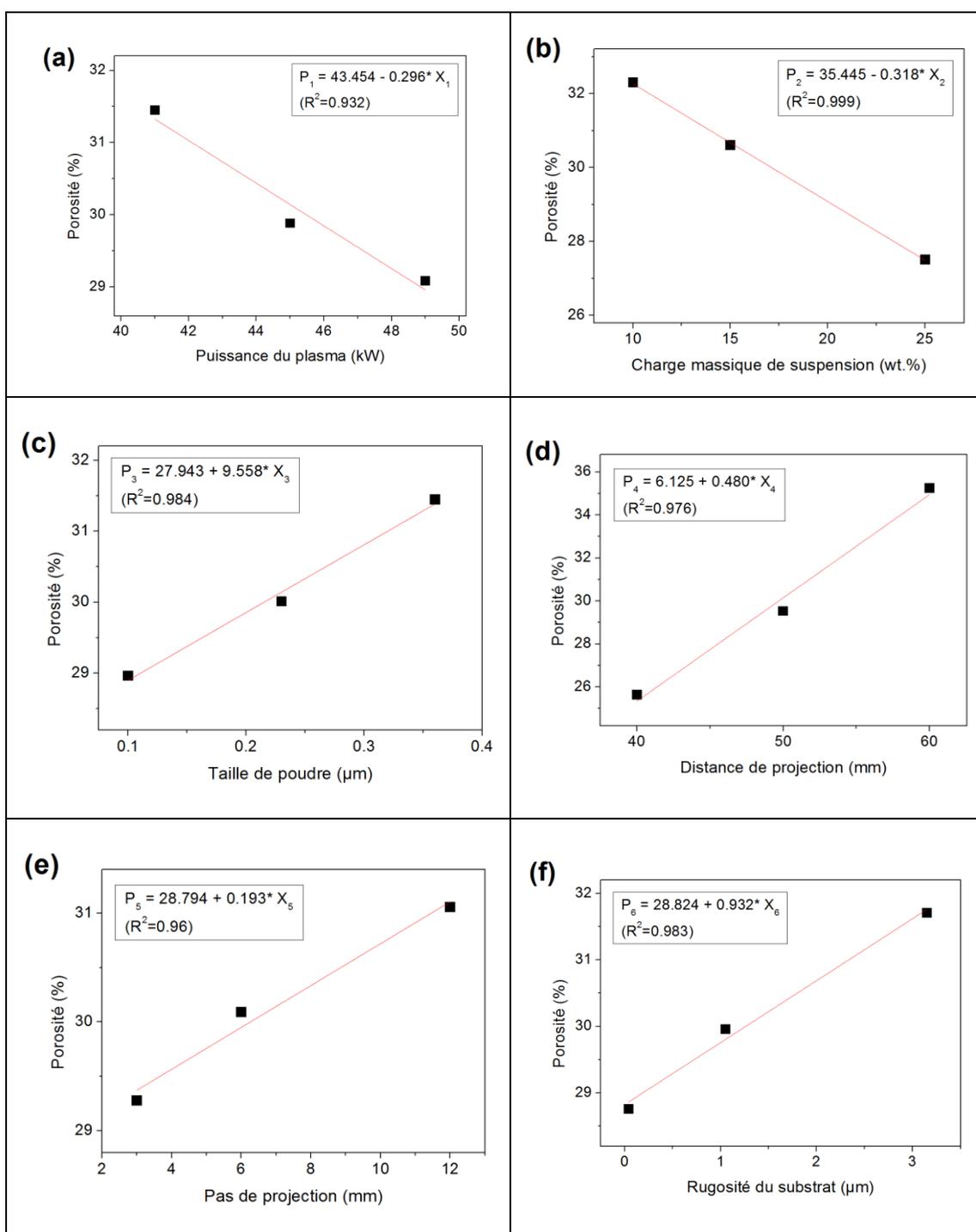


Figure 4.2 Évolution affine de la porosité en fonction de chacun des six paramètres de fonctionnement : (a) puissance du plasma, (b) charge massique de la suspension, (c) taille de la poudre, (d) distance de projection, (e) pas de projection, et (f) rugosité du substrat

A partir des résultats du [Tableau 4.5](#), la [Figure 4.2](#) présente les évolutions de la porosité en fonction des trois niveaux d'un même paramètre, et ce pour chacun des six paramètres de

projection. Pour chacun de ces six paramètres, on a porté sur la [Figure 4.2](#) une équation affine liant le paramètre étudié X à la porosité P . Cette équation a été obtenue par régression linéaire et, pour chacun des cas traités, le coefficient classique de détermination R^2 correspondant a été calculé. Dans le cas le moins favorable ([Figure 4.2 a](#)), on observe que ce coefficient vaut 0.931 alors que, dans le cas le plus favorable ([Figure 4.2 b](#)), il atteint une valeur quasiment égale à 1. Le niveau de corrélation entre les mesures et la régression linéaire est donc tout à fait satisfaisant puisqu'on rappelle qu'un coefficient de détermination égal à 1 témoigne d'une corrélation parfaite. On peut également en déduire qu'un modèle linéaire pourrait être tout à fait pertinent pour décrire la dépendance de la porosité vis-à-vis des six paramètres de projection, au moins dans le cadre de la fenêtre de fonctionnement considéré dans ce travail. Cela exclurait donc a priori la prise en compte de termes d'ordre supérieur, notamment ceux représentant les interactions entre paramètres. Les paragraphes qui vont suivre vont confirmer ce premier diagnostic, sachant que la prise en compte de termes d'interaction aurait de toute façon nécessité l'usage d'une approche autre que celle basée sur les matrices orthogonales de Taguchi, ainsi qu'une base de données expérimentales plus riche que celle constituée par les 18 échantillons de revêtement que nous avons fabriqués et testés.

Les autres enseignements que l'on peut tirer de la [Figure 4.2](#) sont les suivants :

- la porosité du revêtement diminue avec l'augmentation de la puissance du plasma et de la charge massique de la suspension.
- la tendance inverse est observée par augmentation de la taille de la poudre, de la distance de projection, du pas de projection et de la rugosité du substrat.

Nous avons procédé dans un deuxième temps à une analyse statistique de variance (ANOVA) afin de déterminer quels étaient les facteurs qui avaient le plus de poids vis-à-vis de la porosité du revêtement [20, 21]. Le [Tableau 4.6](#) montre que la distance de projection possède la plus grande influence, avec une contribution de 66.19%, suivie par la charge massique en suspension (16.75%) et la rugosité du substrat (6.25%). La puissance du plasma et le pas de projection ont des influences relativement plus faibles, car leur contribution n'est que de 4.11% et 2.25%, respectivement. La dépendance très forte de la porosité avec la distance de projection confirme la première estimation obtenue à partir des résultats du [Tableau 4.5](#), à savoir que la distance de projection induisait l'écart ΔP le plus important (9.6%) entre les porosités moyennes minimale et maximale.

Tableau 4.6 Analyse de la variance pour le paramètre porosité du revêtement

Source de variation	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur P	Contribution (%)
Puissance du plasma	17.40	8.70	0.0000084	4.11
Charge massique de suspension	70.92	35.46	0.0000003	16.75
Taille de la poudre	18.67	9.34	0.0000071	4.41
Distance de projection	280.21	140.11	0.0000000	66.19
Pas de projection	9.53	4.76	0.0000372	2.25
Rugosité du substrat	26.45	13.22	0.0000030	6.25
Total	423.34			100.00

Des conclusions complémentaires, et consistantes avec les premiers enseignements obtenus précédemment, peuvent être obtenues à l'aide d'outils statistiques, en utilisant notamment le coefficient standard de corrélation $corr$ qui permet de mesurer le degré de corrélation entre deux variables X et Y :

$$corr(X, Y) = \frac{cov(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} = \frac{E[(X - \mu_X)(Y - \mu_Y)]}{\sigma_X \sigma_Y} \quad \text{Eq 4.1}$$

où cov est la covariance, σ_X et σ_Y les écarts type, et μ_X et μ_Y les espérances des variables X et Y , respectivement.

Le coefficient de corrélation calculée sur la base de l'équation Eq 4.1 fournit une valeur comprise entre -1 et 1. Les deux valeurs extrêmes -1 et 1 indiquent une forte dépendance entre les variables X et Y (dépendance positive pour 1 et négative pour -1), alors qu'une valeur nulle signifie que les variables X et Y sont indépendantes. La valeur absolue du coefficient de corrélation donne donc la force de la relation liant X et Y .

Tableau 4.7 Matrice de corrélation entre les paramètres du procédé et la porosité du revêtement

	Puissance du plasma (X ₁)	Charge massique de suspension (X ₂)	Taille de poudre (X ₃)	Distance de projection (X ₄)	Pas de projection (X ₅)	Rugosité du substrat (X ₆)	Porosité (P)
Puissance du plasma (X ₁)	1	0	0	0	0	0	-0.199
Charge massique de suspension (X ₂)	0	1	0	0	0	0	-0.409
Taille de poudre (X ₃)	0	0	1	0	0	0	0.209
Distance de projection (X ₄)	0	0	0	1	0	0	0.809
Pas de projection (X ₅)	0	0	0	0	1	0	0.149
Rugosité du substrat (X ₆)	0	0	0	0	0	1	0.248
Porosité (P)	-0.199	-0.409	0.209	0.809	0.149	0.248	1

En utilisant l'équation Eq 4.1, nous avons calculé les coefficients de corrélation entre les paramètres du procédé et la porosité du revêtement (Tableau 4.7). En cohérence avec la matrice orthogonale de Taguchi (Tableau 4.2), les coefficients de corrélation entre chaque couple de paramètres du procédé sont égaux à zéro, ce qui signifie que les paramètres du procédé sont non corrélés. Le Tableau 4.7 indique également que la porosité du revêtement possède une relation positive avec la taille de la poudre, la distance de projection, le pas de projection et la rugosité du substrat, mais qu'un lien négatif apparaît avec la puissance du plasma et la charge massique de la suspension. Cela correspond aux tendances observées

sur la [Figure 4.2](#) où les deux premières courbes présentent des pentes négatives alors que les quatre suivantes possèdent des pentes positives.

Enfin, avec le coefficient de corrélation le plus élevé en valeur absolue (0.809), la distance de projection est à nouveau identifiée comme ayant la relation la plus forte avec la porosité du revêtement. Au contraire, l'influence la plus faible provient à nouveau du pas de projection avec un coefficient égal à 0.149.

4.3.3 Modélisation de la porosité du revêtement

4.3.3.1 Un modèle prédictif

Comme discuté précédemment, il est possible de comprendre le rôle de chaque paramètre du procédé et leur influence sur la porosité du revêtement. Mais, même si nous en avons tiré des conclusions utiles, un modèle prédictif serait particulièrement utile pour guider la fabrication de revêtements dédiés à des applications spécifiques. Comme il est montré sur la [Figure 4.3](#), si la porosité du revêtement pouvait être prédite par les paramètres du procédé d'entrée, ou si des valeurs de paramètres de procédé pouvaient être devinées pour la fabrication de revêtements spéciaux avec une porosité donnée, cela fournirait une aide précieuse aux expérimentateurs et aux concepteurs.

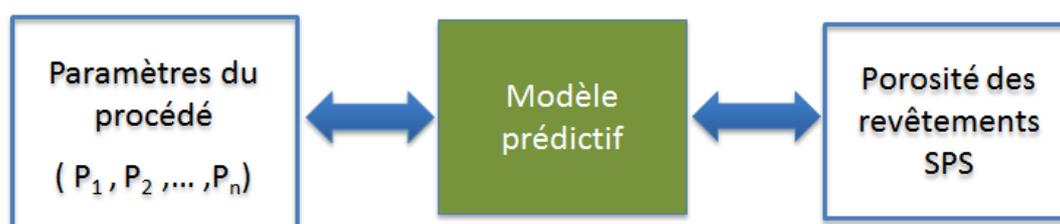


Figure 4.3 Schéma de modèle prédictif pour guider la fabrication de revêtements dédiés à des applications spécifiques

Les résultats présentés dans les sections précédentes (voir par exemple [Figure 4.2](#)) suggèrent une dépendance linéaire de la porosité du revêtement par rapport aux six paramètres du procédé :

$$P = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 + a_3 * X_3 + a_4 * X_4 + a_5 * X_5 + a_6 * X_6 \quad \text{Eq 4.2}$$

Il est à noter que nous usons ici d'un abus de langage en qualifiant de linéaire la loi décrite par l'équation Eq 4.2 alors qu'elle est en réalité affine. Il faut le comprendre au sens où la dépendance de la porosité vis-à-vis des paramètres du procédé y est effectivement linéaire. Dans cette équation Eq 4.2, P représente la porosité du revêtement, $X_1 \sim X_6$ sont les six paramètres du procédé et $a_0 \sim a_6$ les coefficients du polynôme linéaire correspondant. Afin de faire correspondre au mieux les résultats expérimentaux avec le modèle, les coefficients polynomiaux ont été identifiés en effectuant une minimisation par la méthode des moindres carrés du logiciel SPSS. La fonction objectif OBJ à minimiser a été introduite de manière standard comme étant la différence quadratique entre les porosités calculées et mesurées :

$$OBJ = \sum_{i=1}^N (P_i - P_i^*)^2 \quad \text{Eq 4.3}$$

où N représente le nombre d'échantillons, c'est-à-dire le nombre de revêtements (18 dans le cas présent), et P_i et P_i^* sont respectivement les porosités calculées et mesurées avec le revêtement i .

Les résultats du processus d'identification sont présentés dans la première ligne (intitulée modèle linéaire) du Tableau 4.8. Le coefficient de détermination R^2 indiquant l'efficacité du processus d'identification est égal à 0.988. Cet excellent score (la meilleure valeur possible est 1) prouve la capacité du modèle à s'adapter correctement aux expériences. La deuxième ligne du tableau concerne un autre modèle linéaire, que l'on a qualifié d'amélioré, et qui sera discuté dans le paragraphe 4.3.3.3.

Tableau 4.8 Coefficients identifiés du modèle de porosité polynomiale linéaire

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
Modèle linéaire	19.93	-0.296	-0.318	9.558	0.480	0.193	0.825
Modèle linéaire amélioré	22.995	-0.322	-0.311	10.671	0.436	0.181	0.936

4.3.3.2 Évaluation du modèle prédictif

Avant de l'utiliser pour guider la préparation du revêtement, le modèle proposé doit être validé. A cette fin, six nouveaux revêtements, que nous avons nommés V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , V_5 et V_6 ont été fabriqués avec les paramètres de procédé énumérés dans le Tableau 4.9. Ces paramètres ont

été sélectionnés dans les plages définies par le DOE d'origine (Tableau 4.2), sauf pour le revêtement V2 pour lequel la distance de projection a été prise égale à 70 afin de voir le potentiel pour extrapoler en dehors des plages de variation des paramètres procédé.

Tableau 4.9 Paramètres du procédé des expériences de vérification

Référence du revêtement	Puissance de plasma (kW)	Charge massique de suspension (wt. %)	Taille de poudre (μm)	Distance de projection (mm)	Pas de projection (mm)	Rugosité du substrat (μm)
V1	41	25	0.36	40	6	3.51
V2	41	25	0.36	70	6	3.51
V3	41	10	0.36	40	6	3.51
V4	41	25	0.36	40	6	0.16
V5	41	20	0.1	40	6	2.45
V6	49	20	0.36	40	6	3.51

La Figure 4.4 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés. Les valeurs calculées concordent quasiment parfaitement avec les données expérimentales pour les revêtements C1 à C18, ce qui n'est pas surprenant car les paramètres du modèle ont été calibrés par identification de manière à ce que la correspondance essai-calcul soit la meilleure possible.

Il est plus intéressant de noter que la correspondance est encore excellente avec les six nouveaux revêtements (V1 ~ V6) qui n'ont pas été inclus dans le processus d'identification des paramètres. L'écart relatif moyen n'est en effet que de 1.19%.

On note enfin que le revêtement V2, qui a été préparé avec une distance de projection de 70 mm (c'est-à-dire hors de la plage de variation du DOE), est en très bonne correspondance avec le modèle. Cela prouve que ce modèle possède le potentiel pour extrapoler en dehors des plages de variation des paramètres procédés pour lesquelles il a été conçu.

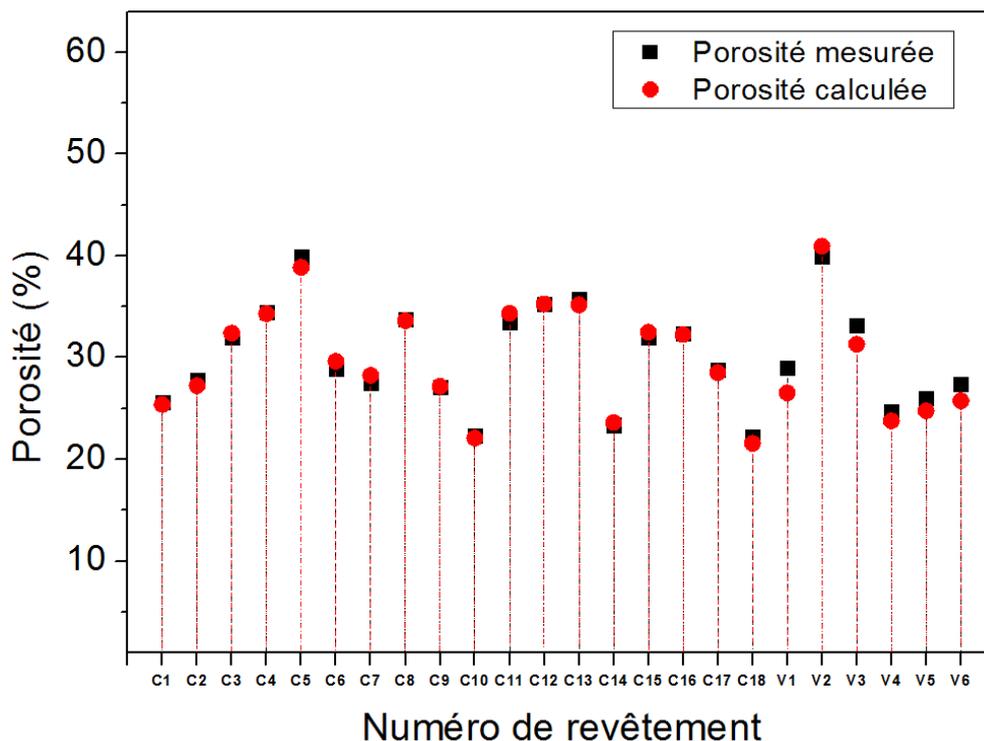


Figure 4.4 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées à l'aide d'un modèle linéaire (Eq 4.2)

4.3.3.3 Amélioration du modèle prédictif

Comme la modélisation de la porosité du revêtement est basée sur des résultats expérimentaux, la qualité du modèle est naturellement déterminée par la précision et par la quantité des données expérimentales disponibles. Sur la base de ces considérations, un processus d'amélioration du modèle peut être mis en place comme l'illustre de manière schématique la Figure 4.5. Le principe consiste à construire un premier modèle sur la base d'une quantité réduite de données expérimentales, puis de l'enrichir et de l'améliorer grâce à des résultats expérimentaux additionnels. Une autre approche pour optimiser le modèle est la rétroaction, par exemple en abandonnant des données expérimentales manifestement déraisonnables. Pour ce qui nous concerne, nous n'avons pas été confronté à cette dernière problématique.

Nous avons donc adopté la stratégie d'enrichissement, les six nouveaux revêtements V1 à V6 (Tableau 4.9) étant utilisés pour élargir la base de données expérimentale destinée à nourrir la

simulation. Par conséquent, l'équation linéaire Eq 4.2 est toujours valide, mais ses coefficients polynomiaux doivent être mis à jour en utilisant à nouveau la procédure d'identification. Les résultats d'identification sont présentés dans le Tableau 4.8, avec la ligne étiquetée "Modèle linéaire amélioré".

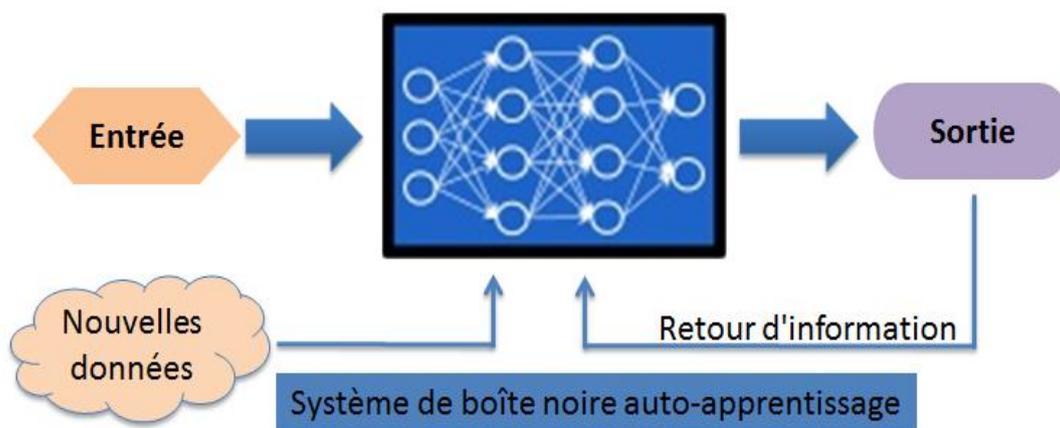


Figure 4.5 Système de boîte noire à auto-apprentissage pour améliorer un modèle

La Figure 4.6 montre la comparaison entre les données expérimentales et calculées en utilisant le nouveau modèle linéaire amélioré. L'erreur relative moyenne du nouveau modèle pour les 24 revêtements est de 0.08% contre 1.43% précédemment. Cela signifie que le nouveau modèle est meilleur que l'ancien et, compte tenu du niveau de corrélation atteint, il peut être recommandé pour une application pratique, dans la fenêtre de fonctionnement de notre étude, sans nécessiter d'amélioration supplémentaire.

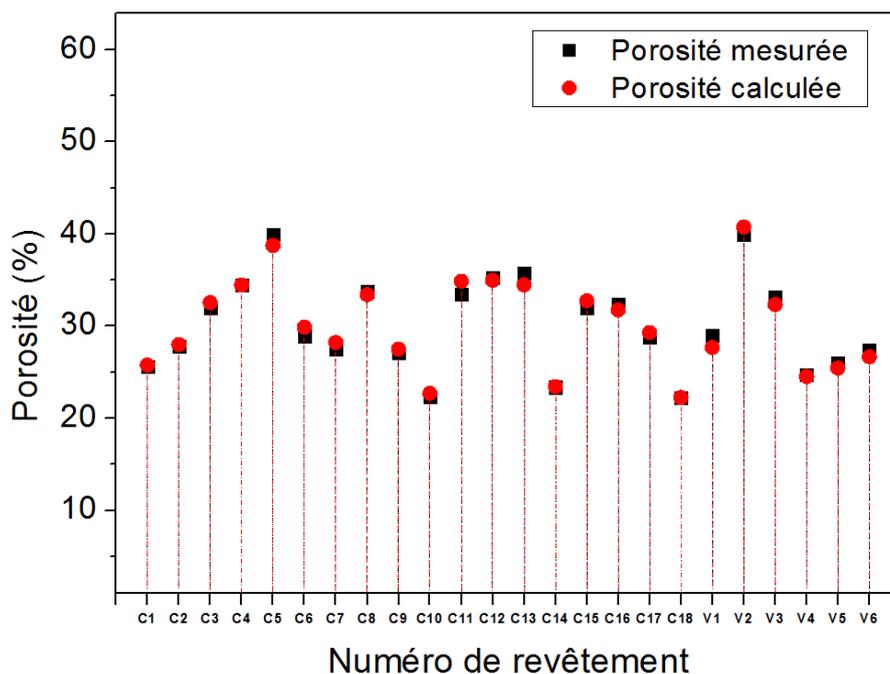


Figure 4.6 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées à l'aide du nouveau modèle linéaire

4.3.4 Contrôle de la porosité avec le modèle prédictif

Tableau 4.10 Porosités maximales et minimales calculées en utilisant l'équation Eq 4.2 et les coefficients du modèle linéaire amélioré (Tableau 4.8)

Puissance du plasma (kW)	Charge massique de suspension (wt. %)	Taille de poudre (μm)	Distance de projection (mm)	Pas de projection (mm)	Rugosité du substrat (μm)	Porosité maximale et minimale (%)
41	10	0.36	60	12	3.51	42.15
49	25	0.1	40	3	0.04	18.19

Comme nous l'avons discuté précédemment, le modèle prédictif peut être utilisé pour guider la fabrication de revêtements dédiés à des applications spécifiques. Si tous les paramètres du procédé sont fixes, il est très facile de calculer la porosité du revêtement en utilisant l'équation Eq 4.2. De plus, en raison du modèle prédictif est linéaire, on peut facilement calculer les

porosités les plus élevées et les plus basses des revêtements SPS fabriqués dans la fenêtre de fonctionnement de cette étude (Tableau 4.10). Cela permet notamment de connaître les valeurs maximales de porosité que l'on peut atteindre pour une fenêtre de fonctionnement donné. Pour le cas présent, il n'est par exemple pas possible d'obtenir une porosité plus faible que 18.19 et plus grande que 42.15.

D'un autre côté, si un revêtement spécial avec une porosité donnée est requis, les paramètres du procédé d'entrée pourraient également être devinés en utilisant le modèle prédictif.

A titre d'exemple, la Figure 4.7 montre la courbe de distribution de la porosité du revêtement en fonction de la distance de projection et de la charge massique de suspension, les autres paramètres du procédé (puissance du plasma = 41 kW, taille de la poudre = 0.36 μm , pas de projection = 6 mm, rugosité du substrat = 3.51 μm) étant fixes par ailleurs. La distance de projection et la charge massique de suspension ont été choisis car on a établi précédemment (Tableaux 4.6 et 4.7) qu'il s'agissait des deux paramètres procédé les plus influents. On observe sur la Figure 4.7 qu'une porosité donnée peut être atteinte avec plusieurs couples possibles « distance de projection – charge massique de suspension » et que les iso-porosités sont constitués de droites. Cela est évidemment tout à fait logique et résulte de la linéarité du modèle utilisé pour réaliser les calculs.

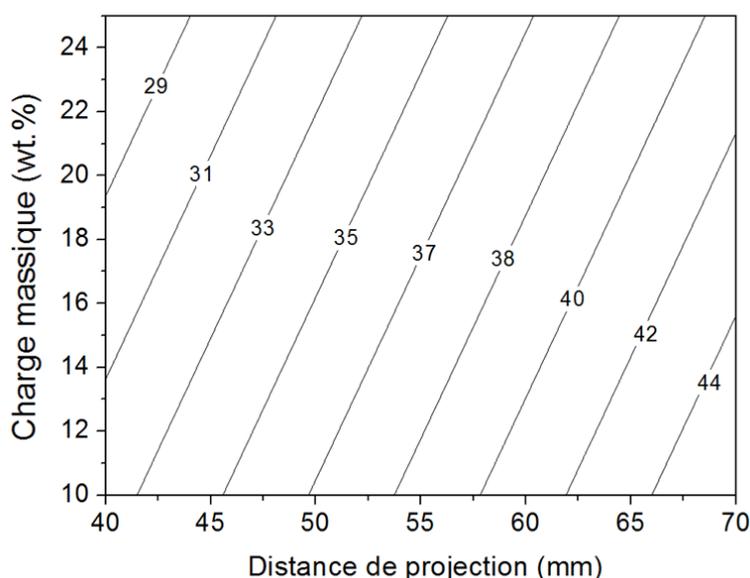


Figure 4.7 Courbe de distribution de la porosité du revêtement en fonction de la distance de projection et de la charge massique de suspension (puissance du plasma : 41 kW, taille de la poudre : 0.36 μm , pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 μm)

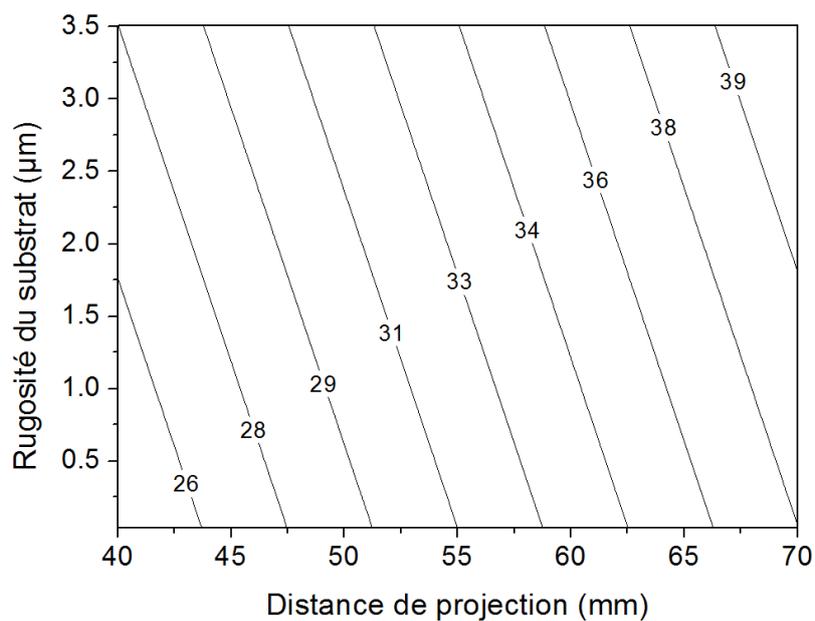


Figure 4.8 Courbe de distribution de la porosité du revêtement en fonction de la distance de projection et de la rugosité de la surface du substrat (puissance du plasma : 41 kW, charge massique de suspension : 25 wt%, taille de la poudre : 0.36 µm, pas de projection : 6 mm)

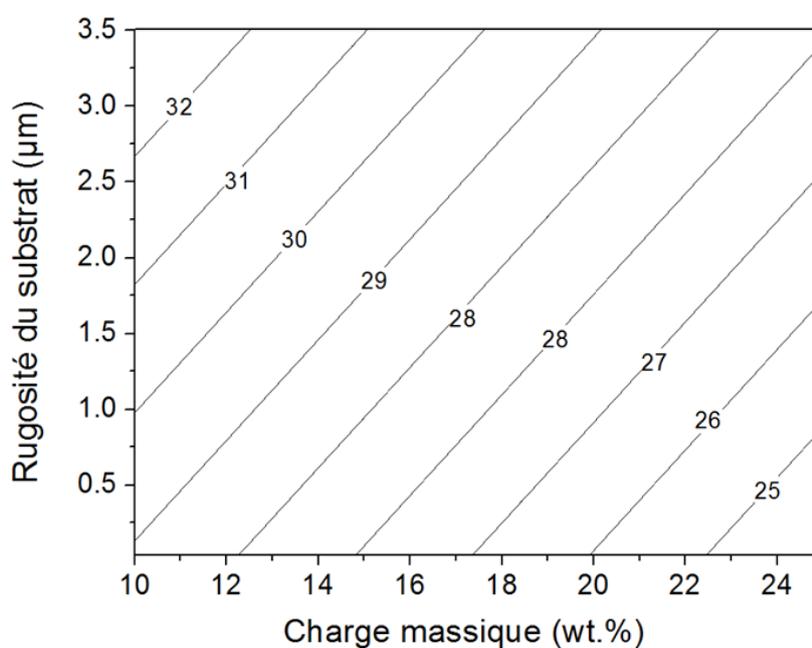


Figure 4.9 Courbe de distribution de la porosité du revêtement en fonction de la charge massique de suspension et de la rugosité de la surface du substrat (puissance du plasma : 41 kW, taille de la poudre : 0,36 µm, distance de projection : 40 mm, pas de projection : 6 mm)

Les Figures 4.8 et 4.9 ont été construites sur le même principe que la Figure 4.7 mais en prenant cette fois en considération le troisième paramètre le plus influent, à savoir la rugosité de la surface du substrat. Les conclusions relatives à la possibilité de choix multiples pour les paramètres procédé, afin d'obtenir une porosité donnée, ainsi que celles portant sur la linéarité des iso-porosités sont identiques à celles obtenues pour la Figure 4.7.

On peut enfin visualiser en trois dimensions (Figure 4.10) la variation de la porosité du revêtement en contrôlant simultanément les trois paramètres les plus influents du procédé. On rappelle que ces trois paramètres sont, par ordre d'importance, la distance de projection, la charge massique de la suspension et la rugosité de la surface du substrat. La Figure 4.10 est peut-être moins facile à exploiter que les graphes des Figures 4.7, 4.8 et 4.9, et ce d'autant que sa lisibilité dépend de la précision de la table de couleur utilisée. Mais elle permet en contrepartie de balayer une plage plus grande de valeurs pour la porosité. De surcroît, pour une valeur donnée de porosité dans cette plage de variation, la Figure 4.10 permet également d'identifier visuellement le triplet « distance de projection – charge massique de suspension – rugosité de la surface du substrat » correspondant à cette valeur de porosité.

Au-delà de trois paramètres procédé, il devient plus compliqué d'exploiter les résultats de manière graphique. A noter cependant que, dans notre cas d'étude, les trois paramètres complémentaires qui pourraient entrer en ligne de compte (taille de la poudre, puissance du plasma et pas de projection), n'ont qu'une influence marginale (Tableaux 4.6 et 4.7). S'il était souhaité néanmoins de les prendre tout de même en compte, en complément des trois paramètres principaux, il serait alors nécessaire de basculer sur l'utilisation d'algorithmes d'optimisation. C'est une problématique que nous n'avons pas traité dans ce travail de thèse mais qui ne poserait a priori aucune difficulté d'ordre technique.

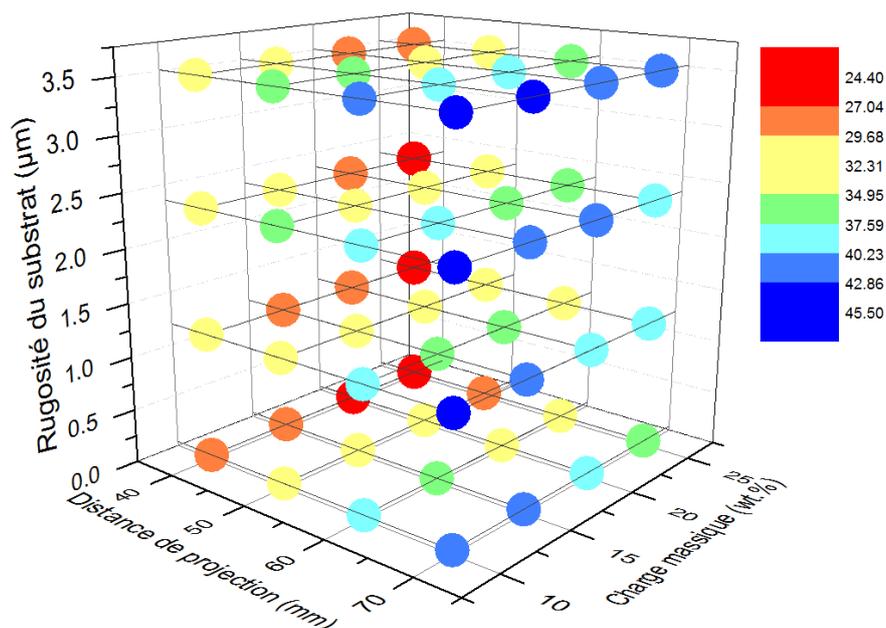


Figure 4.10 Dispersion de la porosité du revêtement en fonction de la distance de projection, de la charge massique de suspension et de la rugosité de la surface du substrat (puissance du plasma : 41 kW, taille de la poudre : 0.36 μm , pas de projection : 6 mm)

4.3.5 Conclusions

Les revêtements YSZ déposés par plasma en suspension ont été produits avec succès en utilisant différents paramètres procédé et nous avons démontré que la porosité du revêtement SPS est influencée de manière significative par ces paramètres. Pour étudier plus précisément cette influence, de nombreux outils statistiques ont été utilisés : plan d'expérience basé sur une matrice orthogonale de type Taguchi, analyse de la variance (ANOVA) et emploi d'une matrice de corrélation. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- La porosité du revêtement présente une corrélation négative avec la puissance du plasma et la charge massique de suspension, mais une corrélation positive avec la taille de la poudre, la distance de projection, le pas de projection et la rugosité du substrat.
- La distance de projection est le principal facteur affectant la porosité du revêtement, suivie par la charge massique de suspension, la rugosité de la surface du substrat, la taille de la poudre, la puissance du plasma et le pas de projection.
- La porosité du revêtement est correctement prédite par un modèle linéaire qui s'exprime en fonction des six paramètres procédé. Ce modèle permet de sélectionner

les valeurs de paramètres permettant de préparer un revêtement avec une porosité donnée. Cette conclusion serait cependant à vérifier expérimentalement, ce que nous n'avons pas eu le temps de faire dans le cadre du temps imparti à ce travail de thèse.

4.4 Étude de la porosité totale des revêtements par transmission de rayons X

Les résultats présentés dans le paragraphe 4.3 précédent ont été obtenus en mesurant la porosité du revêtement par analyse d'images. Ce type d'analyse, facile à utiliser et peu coûteux, présente néanmoins quelques inconvénients :

- i) L'endommagement du revêtement pendant la préparation de l'échantillon, avec arrachement éventuel, peut conduire à une surestimation de la porosité réelle.
- ii) Il n'est pas facile de détecter les petits pores (en particulier les pores à l'échelle nanométrique) en raison de la résolution limitée du MEB, ce qui peut entraîner une sous-estimation de la porosité réelle.

Par conséquent, la valeur mesurée en utilisant la méthode par analyse d'images ne présente pas toutes les garanties de fournir exactement la porosité réelle du revêtement. Afin de surmonter ces difficultés, la transmission par rayons X a été utilisée pour mesurer la porosité des revêtements. Parce qu'il s'agit d'un test non destructif sans aucune limitation de résolution, un résultat plus précis est obtenu. Celui-ci peut être considéré comme la porosité réelle du revêtement.

4.4.1 Procédure expérimentale

Dans cette section, cinq paramètres du procédé (charge massique de suspension, taille de poudre, distance de projection, pas de projection et rugosité du substrat) sont étudiés. Il est à noter que la puissance de plasma est désormais fixe (41 kW) et n'est donc plus considérée comme un paramètre variable du procédé. En effet, la caractérisation par rayons X a été réalisée par nos partenaires aux États-Unis (National Laboratory of Argonne, USA), ce qui ne nous limite pas dans le nombre total d'exploitations. Plusieurs échantillons ont notamment été endommagés pendant le voyage entre les États-Unis et la France. Le nombre de revêtements

exploitables s'est alors révélé en nombre insuffisant pour pouvoir envisager une étude paramétrique sur la puissance de plasma. À l'avenir, il serait intéressant d'effectuer une campagne d'essai complémentaire afin d'enrichir la base de données expérimentale.

Tableau 4.11 Paramètres du procédé du dépôt de revêtements pour la mesure par rayons X

Référence du revêtement	Y ₁ : charge massique de suspension (wt.%)	Y ₂ : taille de poudre (µm)	Y ₃ : distance de projection (mm)	Y ₄ : pas de projection (mm)	Y ₅ : rugosité du substrat (µm)
X1	25	0.36	40	6	0.04
X2	25	0.36	40	6	0.16
X3	25	0.36	40	6	3.51
X4	10	0.36	40	6	3.51
X5	25	0.36	70	6	3.51
X6	20	0.36	40	3	3.51
X7	25	0.36	50	12	3.51
X8	20	0.1	40	6	2.45
X9	25	0.23	40	6	2.45

Tableau 4.12 Paramètres du procédé fixés pendant le dépôt du revêtement X1~X9

Paramètres du procédé	Valeur
Plasma	Ar : 50 SLPM H ₂ : 10 SLPM Puissance : 41 kW
Injection de suspension	Débit : 45 g/min Gaz d'atomisation : Ar
Condition de projection	Vitesse de la ligne : 1000 mm/s
Substrat	Inox 304L Préchauffage : 300 °C
Refroidissement	Air comprimé : 4 bar

Afin d'étudier systématiquement les cinq paramètres restant, neuf revêtements ont été fabriqués en utilisant différentes conditions de projection ([Tableau 4.11](#)). Ces revêtements ont été fabriqués conformément à la méthode décrite à la section 2.2.3 du chapitre 2. Les paramètres fixes du procédé sont résumés dans le [Tableau 4.12](#).

4.4.2 Analyse de sensibilité de la porosité totale par rapport aux paramètres du procédé

La porosité mesurée par rayons X est donnée dans le [Tableau 4.13](#) dans lequel l'épaisseur du revêtement représente l'épaisseur réelle des revêtements alors que l'épaisseur de la phase solide est calculée en fonction du coefficient de transmission des rayons X. La porosité totale est alors obtenue en utilisant [l'équation 2.2](#) du chapitre 2.

Tableau 4.13 Résultats de la porosité totale du revêtement mesurée par rayons X

Référence du revêtement	Épaisseur de revêtement (mm)	Transmission de rayons X	Épaisseur de phase solide (mm)	Porosité totale (%)
X1	0.331	0.17005	0.241	27.1
X2	0.338	0.16870	0.242	28.2
X3	0.349	0.17129	0.240	31.1
X4	0.149	0.53106	0.086	42.1
X5	0.177	0.52033	0.089	49.7
X6	0.251	0.30036	0.164	34.7
X7	0.230	0.38760	0.129	43.85
X8	0.228	0.30043	0.164	28.1
X9	0.235	0.29517	0.166	29.25

Comme les paramètres du procédé qui ont été utilisés pour fabriquer les revêtements (X1-X9) ne sont pas orthogonaux au sens de Taguchi ([Tableau 4.2](#)), les méthodes d'analyse statistique utilisées dans la [section 4.3.2](#) sont inopérantes pour étudier la sensibilité des paramètres sur

la porosité totale. Pour avoir néanmoins une estimation de cette sensibilité, nous allons supposer que les paramètres du procédé sont indépendants :

$$P = c_1 * Y_1 + c_2 * Y_2 + c_3 * Y_3 + c_4 * Y_4 + c_5 * Y_5 \quad \text{Eq 4.4}$$

où P est la porosité totale du revêtement, $Y_1 \sim Y_5$ sont les paramètres du procédé (charge massique de suspension, taille de poudre, distance de projection, pas de projection et rugosité du substrat) et $c_1 \sim c_5$ représentent les coefficients de corrélation.

Les coefficients de corrélation $c_1 \sim c_5$ ont été identifiés en effectuant une minimisation au sens des moindres carrés de la fonction objectif introduite par l'équation Eq 4.3 du logiciel SPSS. Mais comme les unités et les plages de variation des différents paramètres $Y_1 \sim Y_5$ répertoriés dans le Tableau 4.11 diffèrent, nous avons normalisé les données préalablement à l'optimisation [22, 23]. Cette étape préalable de normalisation est indispensable pour que les unités et les ordres de grandeur ne perturbent pas l'analyse de sensibilité des paramètres par rapport à la porosité. Pour cela, une normalisation de type Z-score [24, 25], consistant à centrer les variables et à les normaliser par l'écart-type (variable centrée réduite), a été employée :

$$X^* = \frac{X_i - \bar{X}}{\sigma}, \quad \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad \text{Eq.4.5}$$

où X_i est la $i^{\text{ème}}$ valeur de la variable X et n est le nombre de données associées à la variable X .

La matrice de données après la normalisation Z-score est présentée dans le Tableau 4.14 et les coefficients identifiés de l'équation 4.4 dans le Tableau 4.15. Le coefficient de détermination R^2 indiquant l'efficacité du processus d'identification est égal à 0.989.

En comparant entre eux les coefficients de corrélation du Tableau 4.15, on constate que la porosité totale diminue avec l'augmentation de la charge massique de suspension (la pente est négative et égale à -0.388) tandis qu'une tendance inverse est observée (pentes positives) pour la taille de la poudre, la distance de projection, le pas de projection et la rugosité du substrat.

Tableau 4.14 Matrice de données après la normalisation Z-score

Référence du revêtement	Charge massique de suspension	Taille de poudre	Distance de projection	Pas de projection	Rugosité du substrat	Porosité totale
X1	0.548	0.4714	-0.4384	-0.14213	-1.71777	-0.94127
X2	0.548	0.4714	-0.4384	-0.14213	-1.63454	-0.80852
X3	0.548	0.4714	-0.4384	-0.14213	0.68896	-0.45857
X4	-2.41119	0.4714	-0.4384	-0.14213	0.68896	0.86886
X5	0.548	0.4714	2.52078	-0.14213	0.68896	1.78599
X6	-0.4384	0.4714	-0.4384	-1.42134	0.68896	-0.02414
X7	0.548	0.4714	0.548	2.41627	0.68896	1.08004
X8	-0.4384	-2.35702	-0.4384	-0.14213	-0.04624	-0.82059
X9	0.548	-0.94281	-0.4384	-0.14213	-0.04624	-0.68182

Tableau 4.15 Coefficients identifiés de l'équation 4.4

Coefficients	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Valeurs	-0.388	0.255	0.706	0.234	0.242

On remarque par ailleurs que la porosité totale est plus sensible à la distance de projection qui possède la plus grande influence, avec un coefficient de 0.706. La charge massique de suspension suit, avec un coefficient de 0.388. Viennent enfin la taille de la poudre, la rugosité du substrat et le pas de projection, avec des influences relativement plus faibles, et des coefficients d'un ordre de grandeur à peu près équivalents (respectivement 0.255, 0.242 et 0.234). Par rapport au paragraphe 4.3 qui précède, il est remarquable que la distance de projection, ainsi que la charge massique de suspension, apparaissent à nouveau comme les deux paramètres dominants, et ce bien que les revêtements soient différents et que les mesures de porosité n'aient pas été réalisées de la même manière (analyse d'image versus rayons X).

4.4.3 Modélisation de la porosité totale des revêtements SPS

4.4.3.1 Un modèle pour la prédiction de la porosité totale

La comparaison entre les porosités du revêtement, mesurée par analyse d'images et par transmission de rayons X, est présentée sur la [Figure 4.11](#). Nous pouvons voir que, si les niveaux diffèrent, les sens de variation sont les mêmes. En effet, quand une porosité mesurée en utilisant la méthode par analyse d'image augmente (ou diminue) d'un revêtement à un autre, la porosité mesurée par transmission de rayons X augmente (ou diminue) également. La [Figure 4.12](#) montre que la relation entre ces deux porosités mesurées présente une forte corrélation linéaire. Par conséquent, les conclusions mentionnées dans le [paragraphe 4.3](#) sont applicables à la porosité totale du revêtement que nous considérons comme représentative de la porosité réelle. En particulier, un modèle linéaire, fonction des paramètres du procédé, pourra être développé pour prédire la porosité totale des revêtements SPS.

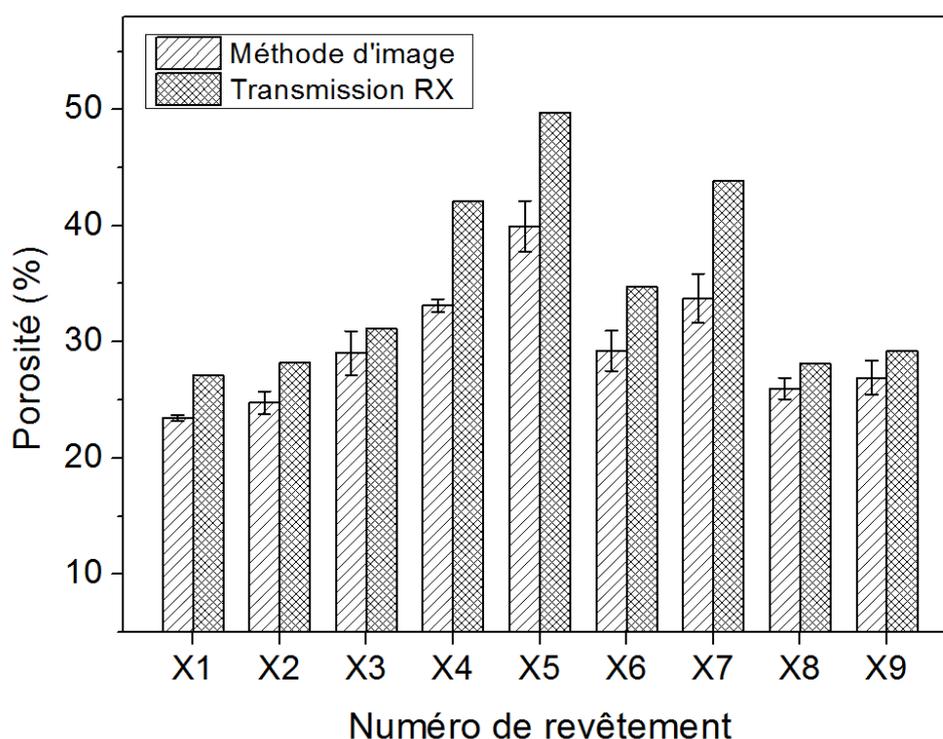


Figure 4.11 Comparaison de la porosité du revêtement mesurée à l'aide de la méthode par analyse d'image et par transmission de rayons X

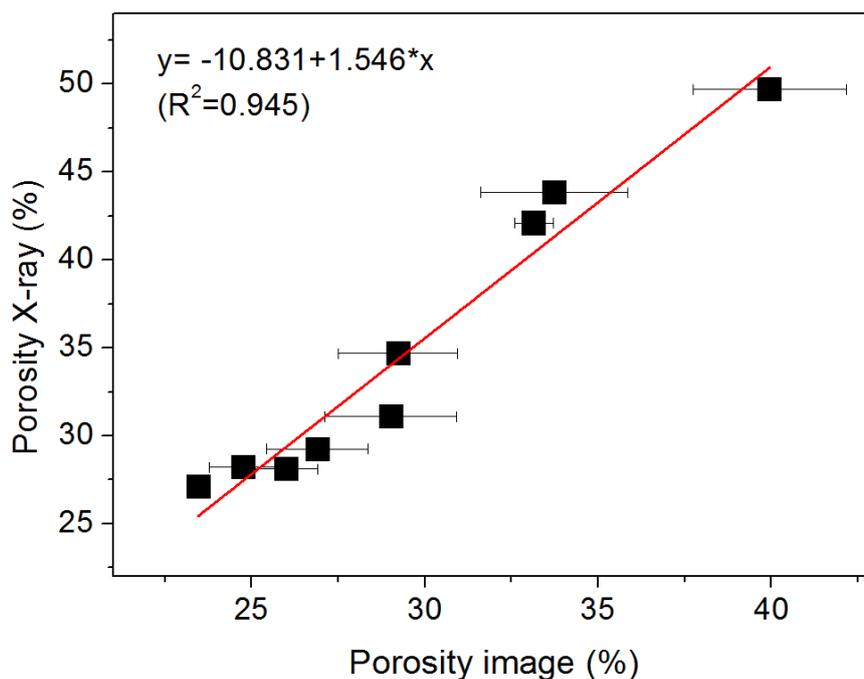


Figure 4.12 Relation linéaire entre la porosité du revêtement mesurée par la méthode de l'image et la transmission des rayons X

Ainsi que nous l'avons fait dans la [section 4.3.3](#), une dépendance linéaire de la porosité totale par rapport aux cinq paramètres du procédé est supposée :

$$P_t = a_0 + a_1 * Y_1 + a_2 * Y_2 + a_3 * Y_3 + a_4 * Y_4 + a_5 * Y_5 \quad \text{Eq 4.6}$$

où P_t est la porosité totale du revêtement, $Y_1 \sim Y_5$ sont les paramètres du procédé et $a_0 \sim a_5$ les coefficients du polynôme linéaire. Ces coefficients ont été identifiés ([Tableau 4.16](#)) en utilisant les mêmes techniques d'optimisation qu'au [paragraphe 4.3.3](#). Le coefficient de détermination R^2 , indiquant l'efficacité du processus d'identification, est égal à 0.989, soit quasiment égal à 1.

La [Figure 4.13](#) montre la comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées en utilisant le modèle linéaire défini par l'équation [Eq 4.6](#). La corrélation entre les mesures et le modèle est excellente. Ce constat n'est pas surprenant puisque la base de données expérimentales a servi à identifier les coefficients du modèle.

Tableau 4.16 Coefficients identifiés du modèle polynomial linéaire pour la porosité totale

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
7.832	-0.638	22.312	0.571	0.800	1.479

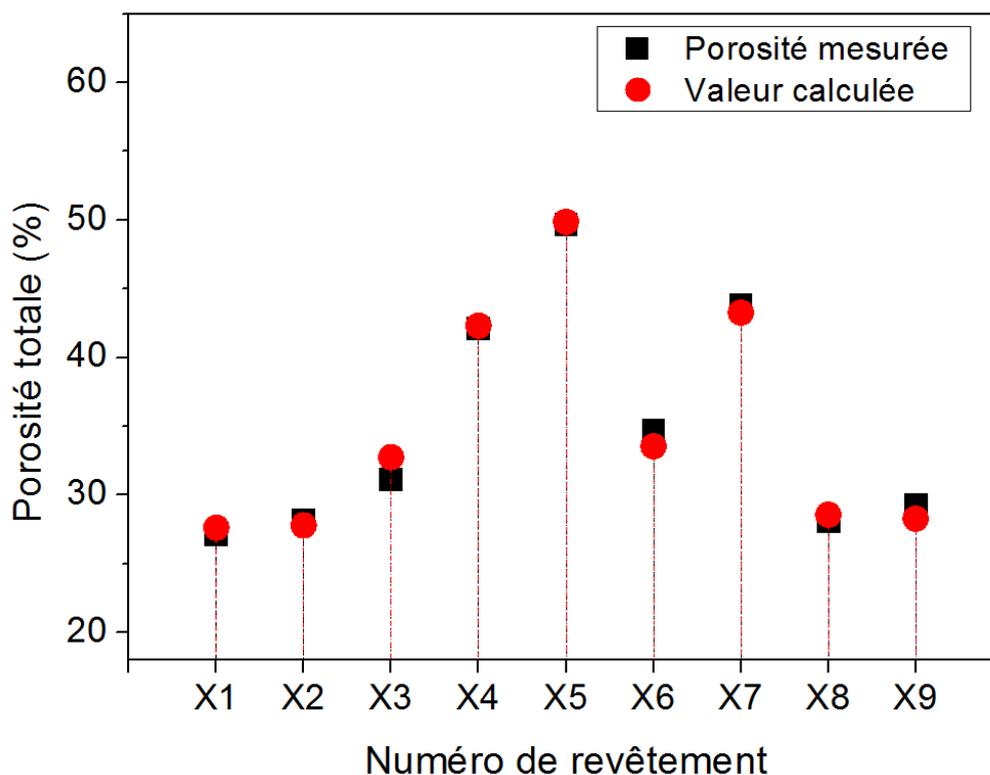


Figure 4.13 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées en utilisant un modèle linéaire (Eq 4.6)

4.4.3.2 Évaluation du modèle prédictif de la porosité totale

Afin d'évaluer le modèle prédictif de la porosité totale décrit par l'équation Eq 4.6 et par les coefficients du Tableau 4.16, deux nouveaux revêtements ont été fabriqués en utilisant les paramètres procédé du Tableau 4.17. Les valeurs des paramètres du procédé utilisés pour ces deux revêtements ont été sélectionnées par nos partenaires du Laboratoire national d'Argonne (USA) dans lequel ils ont été fabriqués. Ces deux nouveaux revêtements sont nommés respectivement T1 et T2. La porosité totale mesurée par transmission de rayons X est de 42.6% pour le revêtement T1 et de 52.5% pour le revêtement T2 (Figure 4.14). La comparaison de ces deux valeurs mesurées avec le modèle prédictif donne une erreur relative de -3.25% pour T1 et de 6.31% pour T2. La porosité du revêtements T1 est donc légèrement sous-estimé par le modèle alors que celle du revêtement T2 est surestimée. Cependant, ces deux écarts relatifs restent dans des gammes de valeurs raisonnables, et ce d'autant que le fait avéré que le revêtement T1 possède une porosité réelle inférieure à celle du revêtement T2 est respectée. A ce stade, on peut donc considérer que l'équation Eq 4.6, accompagnée

des coefficients du [Tableau 4.16](#), constitue un outil prédictif fiable pour déterminer les paramètres procédé permettant d'élaborer un revêtement présentant une porosité fixée. Ce calibrage de paramètre est discuté dans le paragraphe qui suit.

Tableau 4.17 Paramètres du procédé des expériences de vérification pour la mesure des rayons X

Référence du revêtement	Charge massique de suspension (wt.%)	Taille de poudre (μm)	Distance de projection (mm)	Pas de projection (mm)	Rugosité du substrat (μm)
T1	20	0.36	50	3	3.51
T2	10	0.36	70	12	0.04

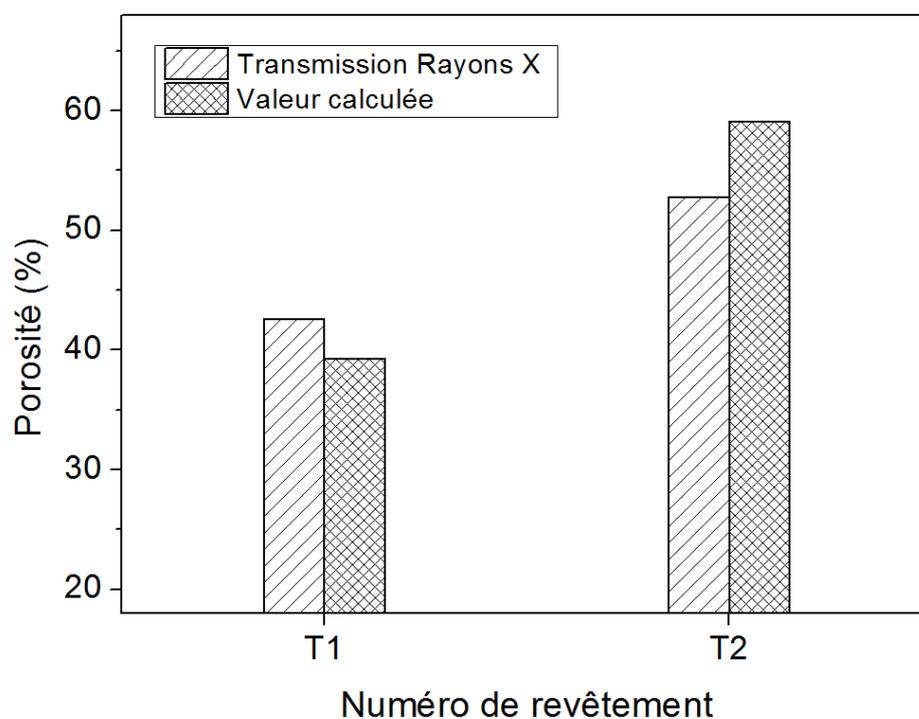


Figure 4.14 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées à l'aide du modèle Eq 4.6 pour les revêtements T1 et T2

4.4.4 Contrôle de la porosité totale avec le modèle prédictif

Lorsque tous les paramètres du procédé sont connus, la porosité totale d'un revêtement SPS peut être estimée rapidement grâce au modèle linéaire de l'équation Eq 4.6. De plus, on peut calculer les porosités les plus élevées et les plus basses des revêtements SPS fabriqués dans la fenêtre de fonctionnement de cette étude, comme il est montré dans le [Tableau 4.18](#).

Tableau 4.18 Porosités totales maximales et minimales calculées à l'aide du modèle linéaire de l'équation Eq 4.6

Charge massique de suspension (wt.%)	Taille de poudre (μm)	Distance de projection (mm)	Pas de projection (mm)	Rugosité du substrat (μm)	Porosité totale maximale et minimale (%)
10	0.36	70	12	3.51	62.2
25	0.1	40	3	0.04	19.4

Par ailleurs, si un revêtement spécial est requis, avec une porosité totale imposée, le modèle prédictif permet de déterminer les paramètres du procédé permettant de l'élaborer. On peut par exemple représenter la distribution de porosité sous forme d'iso-valeurs ([Figures 4.15](#), [4.16](#) et [4.17](#)) et en déduire graphiquement les valeurs des paramètres qui nous intéressent. Cette distribution est représentée à chaque fois en fonction de deux des cinq paramètres du procédé de projection : charge massique de la suspension et taille de la poudre pour la [Figure 4.15](#), charge massique de la suspension et distance de projection pour la [Figure 4.16](#) et enfin taille de la poudre et distance de projection pour la [Figure 4.17](#). Ces couples de paramètres ont été choisis parmi ceux qui possèdent le plus d'influence sur le procédé, comme cela a été établi dans l'analyse de sensibilité du paragraphe 4.4.2. Les valeurs fixes prises par les trois autres paramètres sont indiquées dans les titres des [Figures 4.15](#), [4.16](#) et [4.17](#).

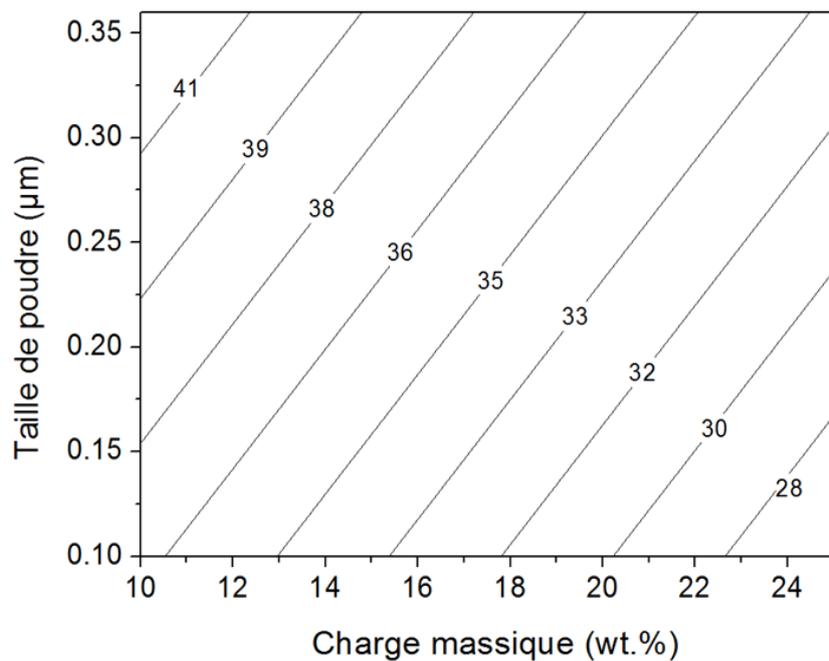


Figure 4.15 Distribution de la porosité totale en fonction de la charge massique et de la taille de la poudre (distance de projection : 40 mm, pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 μm)

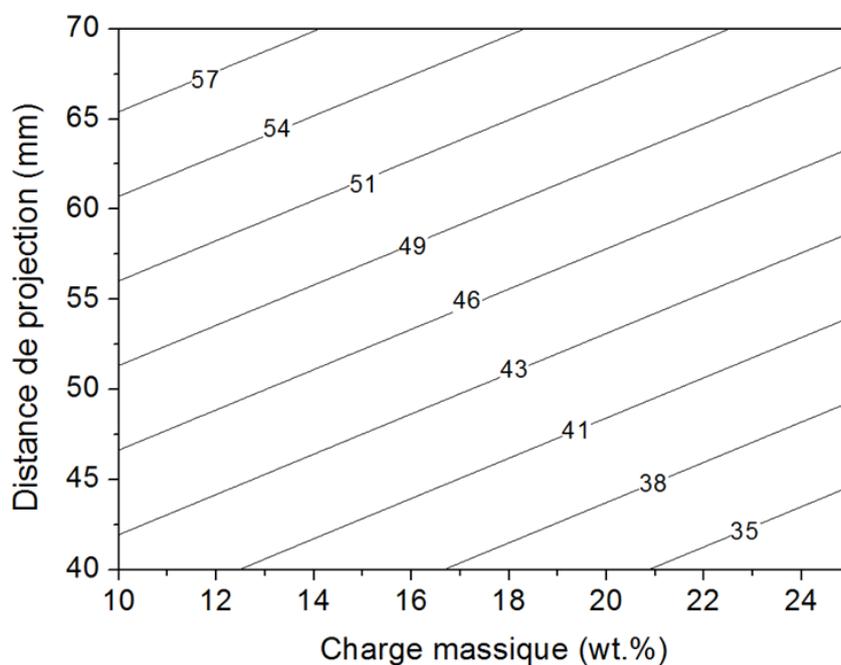


Figure 4.16 Distribution de la porosité totale en fonction de la charge massique et de la distance de projection (taille de la poudre : 0.36 μm , pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 μm)

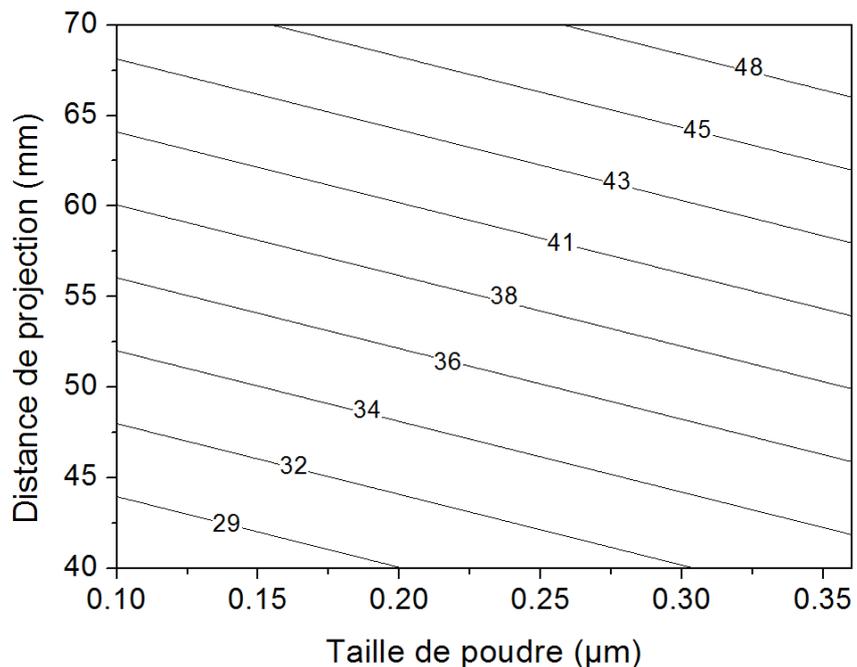


Figure 4.17 Distribution de la porosité totale en fonction de la taille de la poudre et de la distance de projection (charge massique de suspension : 25 wt.%, pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 µm)

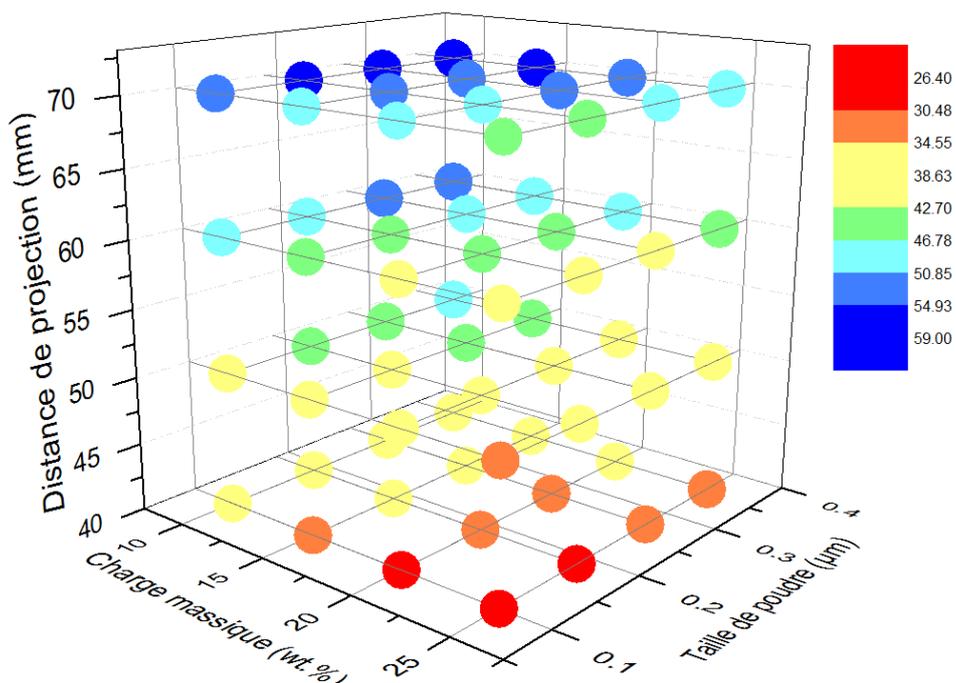


Figure 4.18 Dispersion de la porosité totale en fonction de la distance de projection, de la charge massique de la suspension et de la taille de la poudre (pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.51 µm)

Si on souhaite contrôler trois paramètres du procédé en même temps au lieu de deux (par exemple, la distance de projection, la charge massique de la suspension et la rugosité de la surface du substrat), il suffit d'utiliser une représentation graphique 3D en lui associant une table de couleurs (Figure 4.18). Pour une prise en compte de quatre ou cinq paramètres à la fois, les méthodes de lecture graphique ne sont plus suffisantes et il faut alors basculer vers des algorithmes numériques d'optimisation inverse.

4.4.5 Conclusion

La technique de transmission des rayons X a été utilisée avec succès pour mesurer la porosité totale des revêtements SPS. Les résultats ont par ailleurs démontré que la porosité totale du revêtement SPS était influencée de manière significative par les paramètres du procédé :

- 1) La porosité totale des revêtements SPS présente une corrélation négative avec la charge massique de suspension. La corrélation est par contre positive avec la taille initiale de la poudre, la distance de projection, le pas de projection et la rugosité du substrat.
- 2) La distance de projection est le facteur principal affectant la porosité totale, suivie par la charge de masse de la suspension, la taille de la poudre, la rugosité de la surface du substrat et le pas de projection.
- 3) La porosité totale du revêtement SPS peut être bien prédite par un modèle linéaire qui dépend des cinq paramètres du procédé. Ce modèle linéaire peut servir à calculer les paramètres permettant préparer le revêtement avec une porosité totale donnée.

4.5 Étude des petits pores (<1 μm)

4.5.1 Procédure expérimentale

Dans cette section, l'influence sur les petits pores des cinq paramètres du procédé (charge massique de suspension, taille de poudre, distance de projection, pas de projection et rugosité du substrat) est étudiée. Afin de caractériser cette influence, les neuf revêtements labellisés par X1~X9, déjà étudiés au paragraphe 4.4, et fabriqués avec les conditions de projection du Tableau 4.11, sont considérés. La teneur en petits pores des revêtements a ensuite été caractérisée en utilisant USAXS (paragraphe 2.4.4.3).

4.5.2 Analyse de sensibilité

La Figure 4.19 montre la distribution de taille des pores des revêtements SPS en utilisant la méthode USAXS. Comme la taille des pores détectés par USAXS est au mieux d'environ 1-2 microns, les pores plus grands que 1 μm sont ignorés et non mesurés dans cette étude. La teneur des petits pores dans les revêtements est calculée en intégrant leurs distributions de tailles sur toutes les tailles (Tableau 4.19).

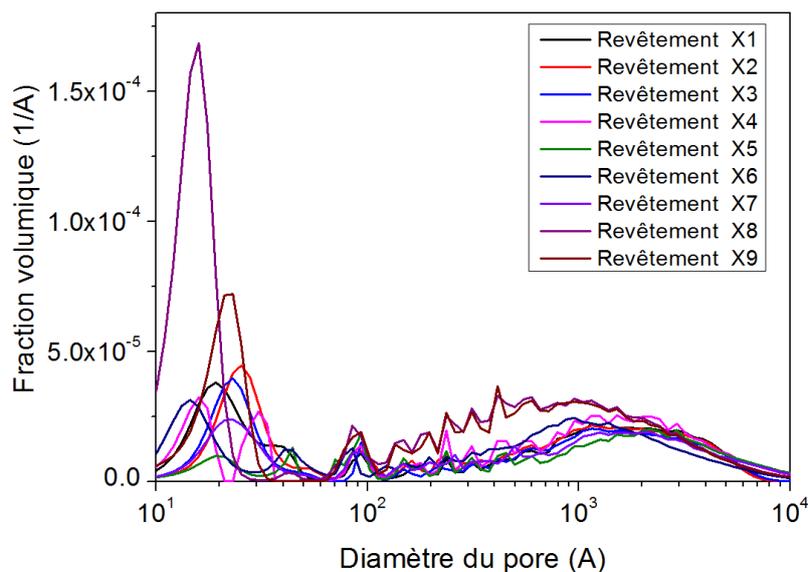


Figure 4.19 Distribution de la taille des pores des revêtements SPS caractérisés par USAXS

Tableau 4.19 La teneur en petits pores dans les revêtements SPS (taille des pores <1 μm)

Référence du revêtement	La teneur en petits pores (taille des pores <1 μm) (%)
X1	10.310
X2	10.140
X3	9.590
X4	15.560
X5	13.420
X6	12.266
X7	11.686
X8	14.957
X9	14.223

Afin d'étudier la sensibilité des paramètres du procédé sur les petits pores, on suppose une corrélation linéaire sans interaction entre chaque paramètre du procédé :

$$P_s = c_1*Y_1 + c_2*Y_2 + c_3*Y_3 + c_4*Y_4 + c_5*Y_5 \quad \text{Eq 4.7}$$

où P_s est la teneur en petits pores dans les revêtements, $Y_1 \sim Y_5$ sont les paramètres du procédé et $c_1 \sim c_5$ les coefficients de corrélation. La même procédure que celle utilisée dans la [section 4.4.2](#) a été appliquée pour identifier ces coefficients de corrélation, avec notamment une normalisation de type Z-score des paramètres ([Tableau 4.20](#)). Le résultat de l'identification des coefficients de corrélation est donné dans le [Tableau 4.21](#). Le coefficient de détermination R^2 indiquant l'efficacité du processus d'identification est égal à 0.83, ce qui est loin d'être optimal. Cela peut témoigner d'une relation non linéaire entre la teneur en petits pores et les paramètres du procédé. Ce diagnostic sera confirmé dans le paragraphe 4.5.3 qui suit.

Tableau 4.20 Paramètres du procédé après normalisation

Référence du revêtement	Charge massique de suspension	Taille de poudre	Distance de projection	Pas de projection	Rugosité du substrat	Teneur en petits pores
X1	0.548	0.4714	-0.4384	-0.14213	-1.71777	-0.97746
X2	0.548	0.4714	-0.4384	-0.14213	-1.63454	-1.0547
X3	0.548	0.4714	-0.4384	-0.14213	0.68896	-1.30459
X4	-2.41119	0.4714	-0.4384	-0.14213	0.68896	1.40788
X5	0.548	0.4714	2.52078	-0.14213	0.68896	0.43557
X6	-0.4384	0.4714	-0.4384	-1.42134	0.68896	-0.08875
X7	0.548	0.4714	0.548	2.41627	0.68896	-0.35227
X8	-0.4384	-2.35702	-0.4384	-0.14213	-0.04624	1.13391
X9	0.548	-0.94281	-0.4384	-0.14213	-0.04624	0.80041

Tableau 4.21 Coefficients identifiés de l'équation 4.7

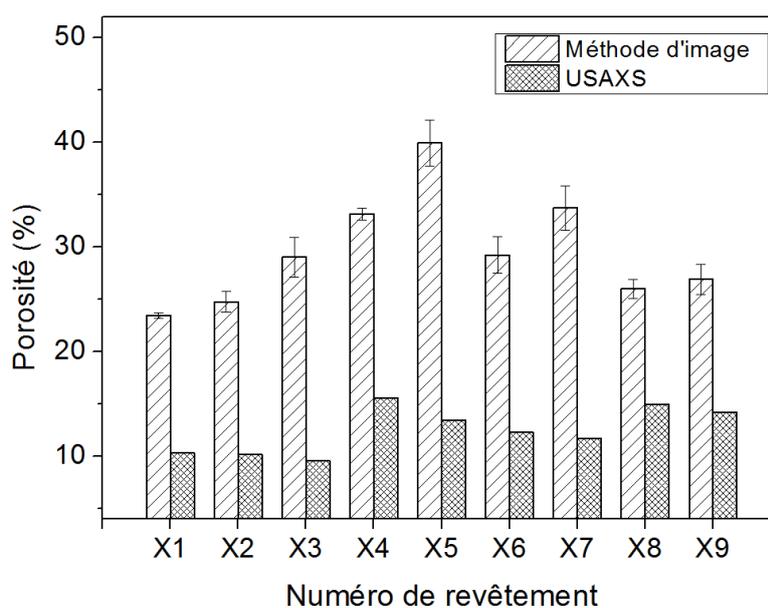
Coefficient	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
Valeur	-0.555	-0.487	0.323	-0.005	0.076

En comparant ces coefficients de corrélation, on peut voir que la teneur en petits pores diminue quand la charge massique de suspension ou la taille de la poudre augmentent (coefficients de corrélation négatifs). La tendance inverse (coefficients de corrélation positifs) est observée avec la distance de projection, le pas de projection et la rugosité du substrat.

En ce qui concerne la sensibilité aux paramètres, la charge massique de suspension a la plus grande influence sur la teneur en petits pores avec un coefficient en valeurs absolue de 0.555, suivie de la taille de la poudre (0.487) et de la distance de projection (0.323). Le pas de projection et la rugosité du substrat ont des influences beaucoup plus faibles avec des coefficients respectivement égaux à 0.005 et 0.076.

4.5.3 Modélisation du petit pore dans les revêtements SPS

4.5.3.1 Le modèle pour la prédiction de la teneur en petits pores

**Figure 4.20** Porosité du revêtement mesurée par analyse d'images et par USAXS

La Figure 4.20 compare les mesures de la porosité du revêtement par analyse d'images et par USAXS. Logiquement, on trouve des valeurs beaucoup plus faibles avec USAXS puisque seuls les petits pores sont pris en compte.

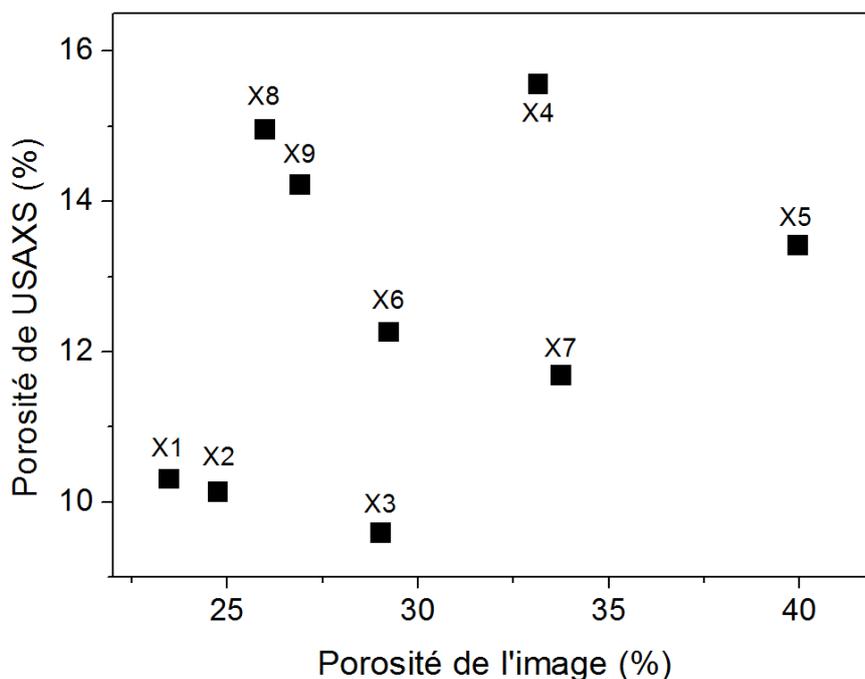


Figure 4.21 Relation entre la porosité du revêtement mesurée par la méthode de l'image et USAXS

La Figure 4.21 met en regard les deux porosités mesurées pour les neuf revêtements considérés. On observe immédiatement une très forte dispersion des résultats, ce qui témoigne d'une non corrélation entre les deux méthodes de mesure. Comme nous avons vu que le modèle prédictif de la porosité par analyse d'images était linéaire (Eq 4.2), cela signifie que celui destiné à prédire la teneur en petits pores ne peut être que non linéaire. Nous avons donc introduit une fonction polynômiale contenant des termes purement quadratiques, sans prendre en compte d'éventuels termes d'interaction entre paramètres [26] :

$$P_s = c_0 + \sum_{i=1}^5 c_i Y_i + \sum_{i=1}^5 c_{ii} Y_i^2 \quad \text{Eq 4.8}$$

où P_s est la teneur en petits pores, Y_i les paramètres du procédé, c_i représentent les coefficients de la partie linéaire du polynôme et c_{ij} ceux de la partie quadratique. En utilisant la méthode par surface de réponse du logiciel Matlab [26, 27], ce qui permet d'identifier les coefficients du polynôme, le modèle prédictif pour la teneur en petits pores s'exprime comme suit :

$$P_s = 5.722 - 1.312 * Y_1 + 51.223 * Y_2 + 1.027 * Y_3 - 1.192 * Y_4 - 1.489 * Y_5 + 0.026 * (Y_1)^2 - 156.378 * (Y_2)^2 - 0.008 * (Y_3)^2 + 0.059 * (Y_4)^2 + 0.361 * (Y_5)^2 \quad \text{Eq 4.9}$$

Le coefficient de détermination R^2 indiquant l'efficacité du processus d'identification est égal à 1, ce qui est parfait. Cela prouve *a posteriori* qu'il n'était pas utile d'introduire de termes polynômiaux non linéaires d'un ordre supérieur à 2 et que d'éventuels termes d'interaction n'étaient pas nécessaires non plus. Comme attendu, puisque le coefficient de détermination vaut 1, la comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées, en utilisant le modèle quadratique donné par l'équation Eq 4.9, est parfaite (Figure 4.22).

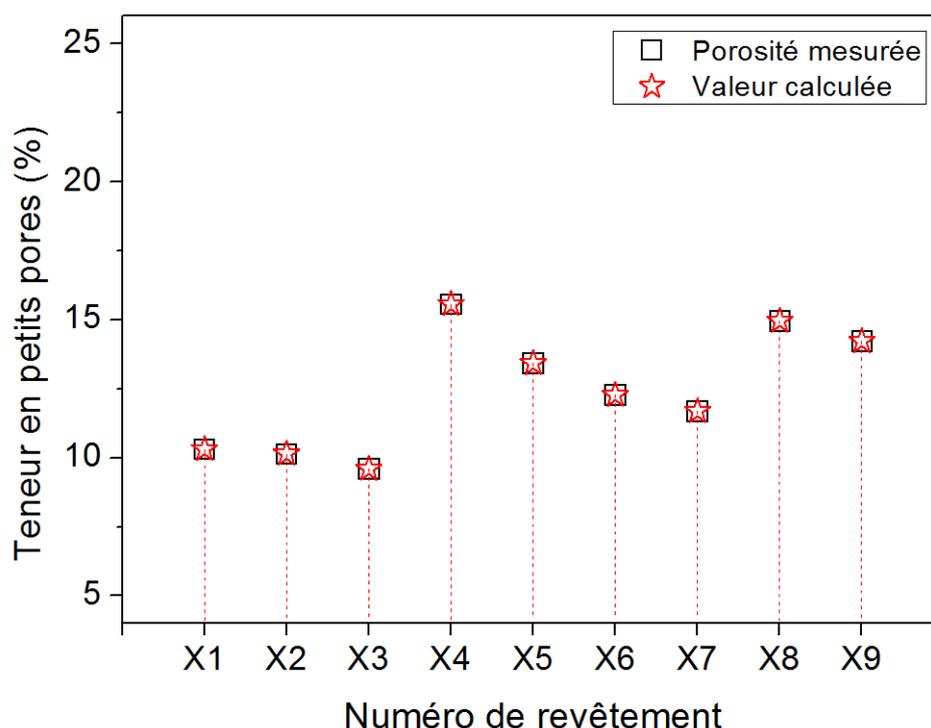


Figure 4.22 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées en utilisant le modèle quadratique Eq 4.9

4.5.3.2 Évaluation du modèle prédictif pour les petits pores

Afin d'évaluer le potentiel du modèle prédictif de la teneur en petits pores dans les revêtements SPS, les mesures USAXS ont également été effectuées sur deux revêtements n'ayant pas été concernés par le processus d'identification, à savoir les revêtements T1 et T2 (Tableau 4.17). Le résultat USAXS montre que la teneur en petits pores du revêtement T1 est de 12.24% et celle du revêtement T2 est de 14.76% (Figure 4.23). La Figure 4.23 montre également une surestimation de la teneur en petits pores par le modèle, mais avec des écarts relatifs avec l'expérience tout à fait satisfaisants : respectivement 2.94% et 4.53% pour les revêtements T1 et T2. Ce résultat tout à fait honorable peut cependant se révéler un peu décevant si on se rappelle du niveau exceptionnel de corrélation obtenu précédemment avec le modèle quadratique (Figure 4.23). L'une des raisons de ce décalage provient du fait que l'identification a été réalisée avec un nombre relativement faible de revêtements (9), eu égard au nombre élevé de coefficients du modèle à identifier (11). En conséquence, si le modèle fonctionne remarquablement sur les revêtements ayant servis à l'identification, il se révèle un peu moins précis avec d'autres revêtements. Une manière simple de remédier à l'avenir à ce décalage serait de réaliser des expériences complémentaires sur de nouveaux revêtements, afin d'augmenter la diversité de la base expérimentale destinée à alimenter le processus d'identification.

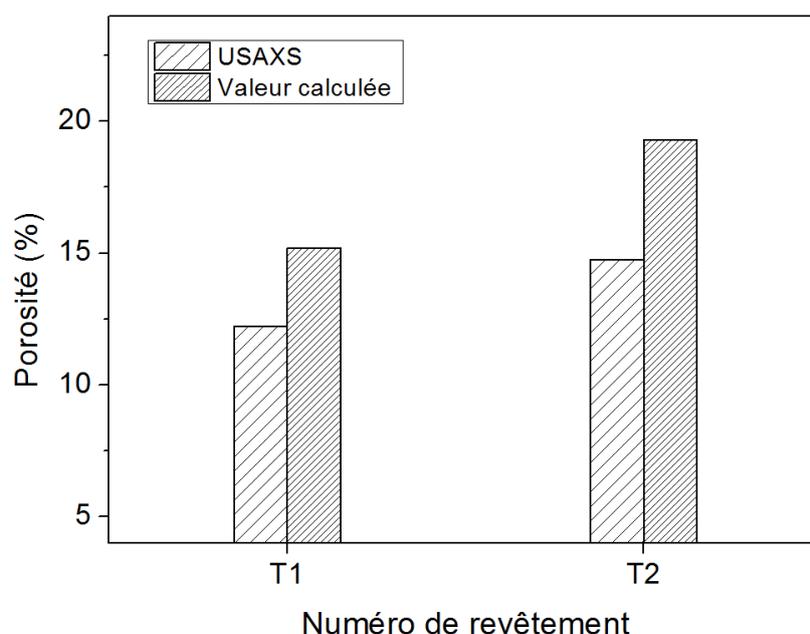


Figure 4.23 Comparaison des données expérimentales et des valeurs calculées en utilisant le modèle Eq 4.9 pour le revêtement T1 et T2

4.5.4 Contrôle de la teneur en petits pores par le modèle prédictif

L'équation 4.9 permet de calculer la teneur la plus élevée et la plus faible des petits pores dans les revêtements SPS fabriqués dans la fenêtre de fonctionnement de cette étude (Tableau 4.22). Ce calcul est très facile à réaliser car l'équation 4.9 ne possède aucun terme d'interaction liant l'un des paramètres procédé avec un autre. La recherche du minimum et du maximum de la teneur en petits pores peut donc être réalisée sur des équations polynômiales du second degré découplées.

Tableau 4.22 Teneur maximale et minimale des petits pores calculés à l'aide du modèle quadratique (Eq 4.9)

Charge massique de suspension (wt.%)	Taille de poudre (μm)	Distance de projection (mm)	Pas de projection (mm)	Rugosité du substrat (μm)	Teneur maximale et minimale en petits pores (%)
10	0.16	63	3	0.04	28.5
25	0.36	40	10.2	2.2	7.8

Le modèle quadratique défini par l'équation (Eq 4.9) permet également de contrôler la teneur en petits pores ($< 1 \mu\text{m}$) au sein des revêtements SPS. Ce contrôle peut s'opérer de manière graphique en affichant la distribution de la teneur en fonction de deux des cinq paramètres du procédé de projection (Figure 4.24). Nous avons choisi comme paramètres la charge massique de la suspension et la taille de la poudre car l'analyse de sensibilité du paragraphe 4.5.2 a montré qu'il s'agissait des deux paramètres les plus influents. Les trois autres paramètres sont fixés comme indiqué dans le titre de la figure. Contrairement aux paragraphes 4.3.4 et 4.4.4, où les iso-valeurs étaient représentées sous forme d'abaques, nous avons choisi ici une représentation par niveau de couleur. Mais le principe reste le même, à savoir qu'il est possible, à partir d'une teneur de petits pores fixée, de déterminer graphiquement un ou plusieurs couples de paramètres correspondant à cette teneur. Un revêtement pourrait être alors préparé avec les paramètres de projection retenus en vue d'obtenir la teneur en petits pores imposée.

Le même type de représentation a été retenu pour les Figures 4.25 et 4.26 sur lesquelles on a

introduit le troisième paramètre le plus influent, à savoir la distance de projection (paragraphe 4.5.2).

On remarque sur la [Figure 4.26](#) que les iso-valeurs adoptent une forme circulaire particulièrement remarquable, ce qui les distingue des iso-valeurs présentées sur les [Figures 4.24](#) et [4.25](#). Fondamentalement, cela tient au fait que le modèle de l'[Équation 4.9](#) possède des coefficients de même signe pour les termes quadratiques en $(Y_2)^2$ et en $(Y_3)^2$ (respectivement -156.378 et -0.008). Relativement à ces deux variables Y_2 et Y_3 , qui représentent la taille de la poudre et la distance de projection, cela induit une représentation d'iso-valeurs sous forme d'ellipses. C'est bien ce que l'on observe sur la [Figure 4.26](#), même si ce sont plus des cercles qui apparaissent que des ellipses. Cela s'explique par le fait que les échelles au niveau de l'abscisse et de l'ordonnée ont été normalisées l'une par rapport à l'autre pour une meilleure visibilité de la représentation graphique.

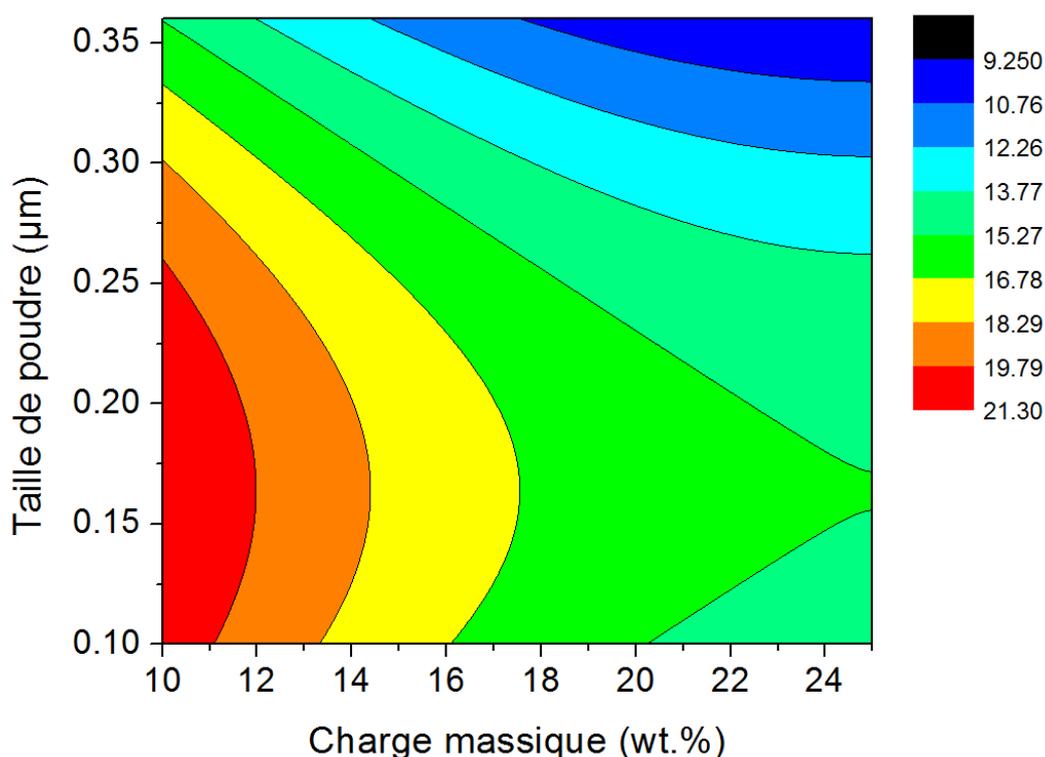


Figure 4.24 Distribution de la teneur en petits pores en fonction de la charge massique de suspension et de la taille de la poudre (distance de projection : 40 mm, pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.15 μm)

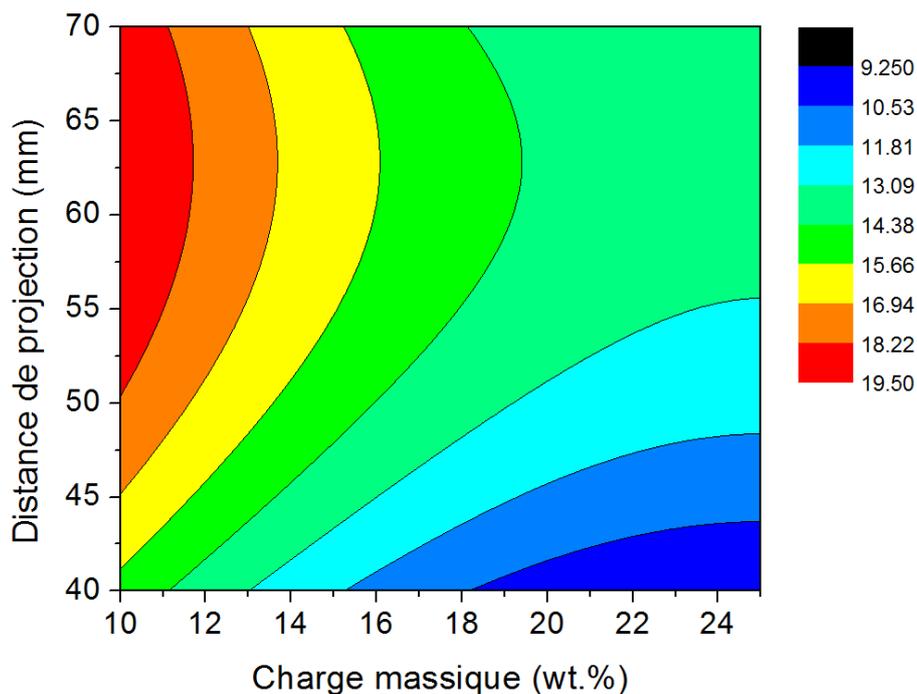


Figure 4.25 Distribution de la teneur en petits pores en fonction de la charge massique de suspension et de la distance de projection (taille de la poudre : $0.36 \mu\text{m}$, pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : $3.15 \mu\text{m}$)

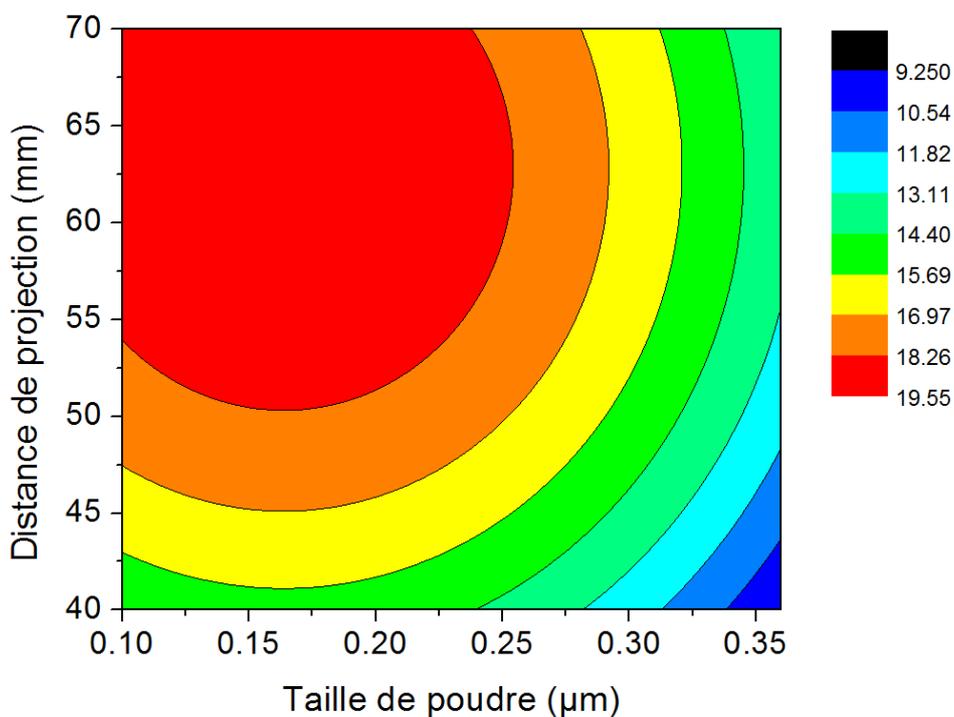


Figure 4.26 Distribution de la teneur en petits pores en fonction de la taille de la poudre et de la distance de projection (charge massique de suspension: 25 wt.%, pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : $3.15 \mu\text{m}$)

A contrario, on remarque que les coefficients quadratiques de l'Équation 4.9 sont de signe opposés si on considère la charge massique et la taille de poudre (0.026 pour le coefficient associé à $(Y_1)^2$ et -156.378 pour le coefficient associé à $(Y_2)^2$). Le constat est le même si on considère la charge massique et la distance de projection (0.026 pour le coefficient associé à $(Y_1)^2$ et -0.008 pour le coefficient associé à $(Y_3)^2$). On obtient alors logiquement des iso-valeurs possédant un profil hyperbolique (Figures 4.24 et 4.25).

Si on souhaite prendre en considération simultanément les trois paramètres les plus influents du procédé de projection, il suffit d'exploiter graphiquement une représentation 3D de la teneur, comme celle proposée sur la Figure 4.27.

Au-delà de trois paramètres, les représentations graphiques ne sont plus adaptées et il est nécessaire d'utiliser des algorithmes d'optimisation inverse permettant de déterminer le jeu de paramètres associé à une fonction objectif dans laquelle on impose la teneur souhaitée en petits pores.

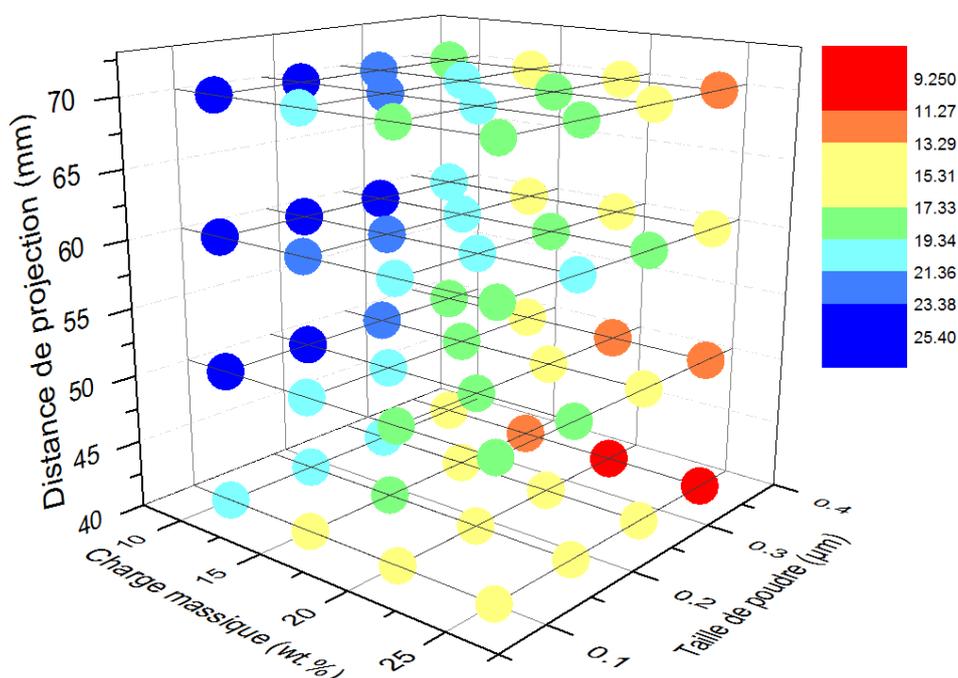


Figure 4.27 Dispersion de la teneur en petits pores en fonction de la distance de projection, de la charge massique de la suspension et de taille de poudre (pas de projection : 6 mm, rugosité du substrat : 3.15 μm)

4.5.5 Conclusion

La méthode USAXS a été utilisée avec succès pour détecter les pores de petite taille (inférieure à 1 μm) dans les revêtements SPS. Les résultats ont démontré que la teneur en petits pores du revêtement SPS était influencée de manière significative, mais différenciée, par les cinq paramètres étudiés qui sont associés au procédé de projection :

- 1) La teneur en petits pores ($< 1 \mu\text{m}$) dans les revêtements SPS présente une corrélation négative avec la charge massique de suspension et la taille de la poudre, et une corrélation positive avec la distance de projection, le pas de projection et la rugosité du substrat.
- 2) La charge massique de suspension est le principal facteur affectant la teneur en petits pores, suivie par la taille de la poudre, la distance de projection, la rugosité de la surface du substrat et le pas de projection.
- 3) Contrairement à ce qui a été mis en place pour les porosités, la teneur en petits pores dans les revêtements SPS ne peut pas être correctement prédite par un modèle linéaire. C'est la raison pour laquelle un modèle purement quadratique (c'est-à-dire sans termes d'interaction) a été élaboré avec succès en fonction des cinq paramètres du procédé de projection. Ce modèle permet entre autre de déterminer les paramètres qui pourraient convenir pour préparer un revêtement avec une teneur donnée en petits pores.

Références du Chapitre 4

1. Armelle Vardelle, C.M., Jun Akedo et al, *The 2016 Thermal Spray Roadmap*. Journal of Thermal Spray Technology, 2016. **25**(3): p. 1376-1440.
2. Klement, U., J. Ekberg, and S.T. Kelly, *3D Analysis of Porosity in a Ceramic Coating Using X-ray Microscopy*. Journal of Thermal Spray Technology, 2017. **26**(3): p. 456-463.
3. Zhao, C., et al., *Fabrication and characterization of a cathode-supported tubular solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2009. **192**(2): p. 552-555.
4. Zhao, B., et al., *Preparation of ultra-fine Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} powder by a novel solid state reaction and fabrication of dense Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} electrolyte film*. Ceramics International, 2015. **41**(8): p. 9686-9691.
5. Cernuschi, F., et al., *Modelling of thermal conductivity of porous materials: application to thick thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(9): p. 2657-2667.
6. Sathish, S., et al., *Sliding wear behavior of plasma sprayed nanoceramic coatings for biomedical applications*. Wear, 2011. **271**(5): p. 934-941.
7. Zhao, Y., et al., *Influence of Substrate Properties on the Formation of Suspension Plasma Sprayed Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2018. **27**(1): p. 73-83.
8. Tesar, T., et al., *Development of suspension plasma sprayed alumina coatings with high enthalpy plasma torch*. Surface and Coatings Technology, 2017. **325**(Supplement C): p. 277-288.
9. Darut, G., et al., *Tribological performances of YSZ composite coatings manufactured by suspension plasma spraying*. Surface and Coatings Technology, 2013. **217**: p. 172-180.
10. Bacciochini, A., 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)*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **528**(1): p. 91-102.
11. Fauchais, P., et al., *Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(9): p. 093001.
12. Delbos, C., et al., *Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 2: Zirconia Particle Treatment and Coating Formation*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006. **26**(4): p. 393-414.
13. Fauchais, P. and A. Vardelle, *Solution and suspension plasma spraying of nanostructure coatings*, in *Advanced Plasma Spray Applications*. 2012, InTech.
14. Seyedin, S.H., et al., *Using response surface methodology to optimize the operating parameters in a top-spray fluidized bed coating system*. Surface and Coatings Technology, 2018. **334**(Supplement C): p. 43-49.
15. Yusoff, N.H.N., et al., *Optimization of plasma spray parameters on the mechanical properties of agglomerated Al₂O₃-13%TiO₂ coated mild steel*. Materials & Design, 2012. **39**(Supplement C): p. 504-508.
16. John, O., et al., *Taguchi Optimization of Process Parameters on the Hardness and Impact Energy of Aluminium Alloy Sand Castings*. Leonardo Journal of Sciences, 2013(23): p. 1-12.
17. Taguchi, G., *Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes*. 1986.

18. Phadke, M.S., *Quality Engineering Using Robust Design*. 1995: Prentice Hall PTR. 250.
19. Roy, R.K., *Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement*. 2001: John Wiley & Sons.
20. Roy, R.K., *A primer on the Taguchi method*. 2010: Society of Manufacturing Engineers.
21. Scaffaro, R., F. Sutura, and F. Lopresti, *Using Taguchi method for the optimization of processing variables to prepare porous scaffolds by combined melt mixing/particulate leaching*. *Materials & Design*, 2017. **131**(Supplement C): p. 334-342.
22. Box, G.E., J.S. Hunter, and W.G. Hunter, *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*. Vol. 2. 2005: Wiley-Interscience New York.
23. Dutka, A.F. and H.H. Hansen, *Fundamentals of data normalization*. 1991: Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc.
24. Celko, J., 9 - *Normalization*, in *Joe Celko's SQL for Smarties (Fourth Edition)*. 2011, Morgan Kaufmann: Boston. p. 181-214.
25. Zill, D., W.S. Wright, and M.R. Cullen, *Advanced engineering mathematics*. 2011: Jones & Bartlett Learning.
26. Bezerra, M.A., et al., *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*. *Talanta*, 2008. **76**(5): p. 965-977.
27. Pierlot, C., et al., *Design of experiments in thermal spraying: A review*. *Surface and Coatings Technology*, 2008. **202**(18): p. 4483-4490.

Chapitre 5 Microstructure et propriétés du revêtement composite YSZ/h-BN déposé par projection plasma de suspension

5.1 Introduction

Parmi les applications industrielles actuellement recherchées, les revêtements céramiques en tant que couches résistantes à l'usure sont particulièrement attractifs et ont pour cette raison été largement étudiés, par exemple, les revêtements YSZ, Al_2O_3 , SiN, ... [1-4]. Cependant, la fragilité des matériaux céramiques, leur coefficient de frottement et leur taux d'usure relativement plus élevés dans des conditions de glissement à sec limitent leurs applications [5, 6]. Par conséquent, des efforts considérables ont été entrepris pour améliorer les performances tribologiques de tels revêtements céramiques. Une des approches consiste à affiner la structure du revêtement à l'échelle nanométrique [1, 7-10] ; Une autre approche consiste à utiliser des techniques de lubrification, telles que l'ajout de lubrifiant et la modification de la surface [5, 6, 11].

Comparée à d'autres techniques, la projection thermique est une méthode efficace pour fabriquer des revêtements dans une large gamme d'épaisseurs allant de quelques micromètres à quelques millimètres. L'ajout de lubrifiants liquides ou solides sur les zones de contact est une technique de lubrification céramique fortement répandue [12]. Ces lubrifiants peuvent être déversés sous forme de films minces sur les surfaces des pièces qui frottent. Cependant, son effet bénéfique disparaît progressivement au cours du temps ce qui nécessite des ajouts réguliers de lubrifiant [13]. C'est pourquoi, l'incorporation de lubrifiants dans les matériaux de départ est une approche prometteuse pour éviter cette contrainte et permettre de maintenir un comportement tribologique intéressant dans la durée. Ces lubrifiants distribués dans la poudre de départ sont alors répartis au sein du revêtement et ils peuvent agir comme des réservoirs continus de lubrification pendant tout le mouvement de glissement [13]. Ainsi en conjuguant les deux avantages, d'un passage à l'échelle nano par projection SPS et d'une lubrification induite par l'inclusion de matière lubrifiante dans le revêtement, on devrait s'attendre à obtenir des propriétés particulièrement intéressantes.

Dans cette étude, la poudre YSZ a été utilisée comme matériau céramique de base, le nitrure de bore hexagonal (h-BN) a été choisi comme additif lubrifiant. Cette poudre h-BN a une structure cristalline lamellaire ressemblant à du graphite avec des réseaux planaires d'atomes B et N présentant de faibles interactions de Van der Waals (Figure 5.1), ce qui conduit à une clivabilité élevée et un faible coefficient de frottement (environ 0,2 dans une atmosphère normale), comme indiqué dans la référence [14, 15].

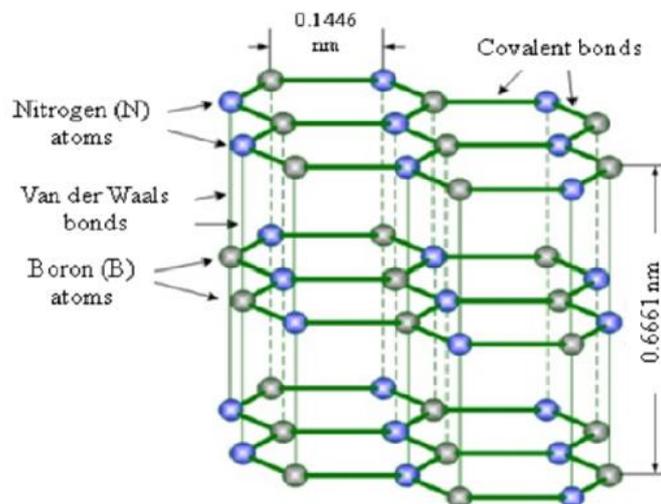


Figure 5.1 Schéma de la structure du nitrure de bore hexagonal (h-BN)

Concernant la bibliographie sur ce composite YSZ / h-BN, de nombreux travaux ont déjà été menés sur le revêtement composite fabriqué par la technique de projection thermique conventionnelle (APS). Pour cette technique, la poudre composite h-BN doit être toujours préparée avant sa projection [15]. Par exemple, Hsiao et al. [15] ont utilisé les procédés de mise en forme d'un alliage métallique et du mélange pour obtenir des poudres NiAl / h-BN. Kim et al [16] ont préparé la poudre composite Al_2O_3 - ZrO_2 /h-BN par la méthode de broyage, Tsunekawa et al [13] ont utilisé de la poudre composite Fe/h-BN, Tekmen et al [17] ont projeté une poudre composite $Al_{12}Si/TiB_2$ /h-BN, alors que Du et al [18] ont utilisé une poudre NiCr revêtue de poudre h-BN. Ainsi si les matériaux de départ nanométriques (matériau céramique et lubrifiant) sont mélangés homogènement au sein d'une phase liquide, on peut alors imaginer que le revêtement composite SPS pourra répondre plus efficacement à la sollicitation tribologique qu'un revêtement APS.

Ce travail vise donc à étudier la résistance à l'usure des revêtements composites YSZ / h-BN obtenus par technique SPS. L'influence de la taille des particules h-BN (0,3, 0,6 et 4 μm) et de la quantité de matière lubrifiante h-BN (1, 2,5, 5 et 8 wt.%) sur la microstructure du revêtement, les performances mécaniques et les comportements tribologiques sera étudiée. Les mécanismes d'usure seront discutés afin de mieux comprendre l'influence de ces deux paramètres sur les performances de ces revêtements.

5.2 Procédure expérimentale

5.2.1 Matériau

Une poudre commerciale YSZ (Saint-Gobain, France, $D_{50} = 0,36 \mu\text{m}$) a été choisie comme matériau de base et trois types de poudre h-BN avec différentes tailles de particules ($D_{50} = 0,3, 0,6$ et $4 \mu\text{m}$, STNANO, China) ont été utilisés comme additifs. La morphologie des poudres h-BN est illustrée sur la Figure 5.2 et leur distribution de taille a été mesurée par le granulomètre Malvern (Mastersizer 2000, UK), Figure 5.3. Pour rappel, la photo de la poudre YSZ est donnée en Figure 2.9 du chapitre 2.

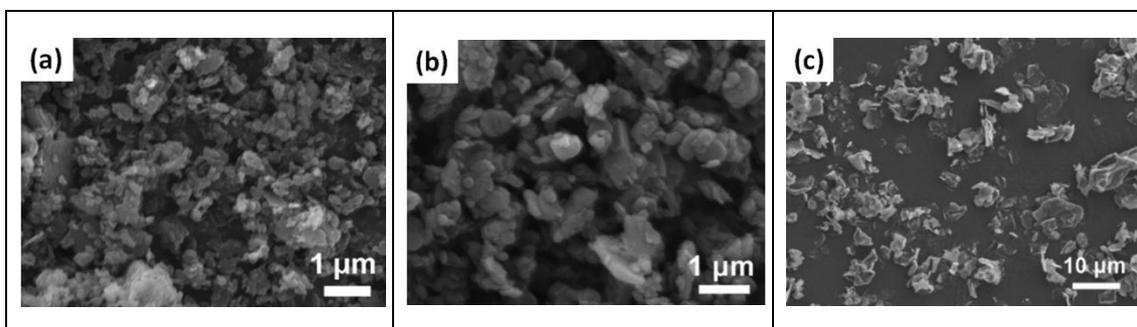


Figure 5.2 Images MEB des poudres: (a) h-BN 0,3 µm, (b) h-BN 0,6 µm, et (c) h-BN 4 µm

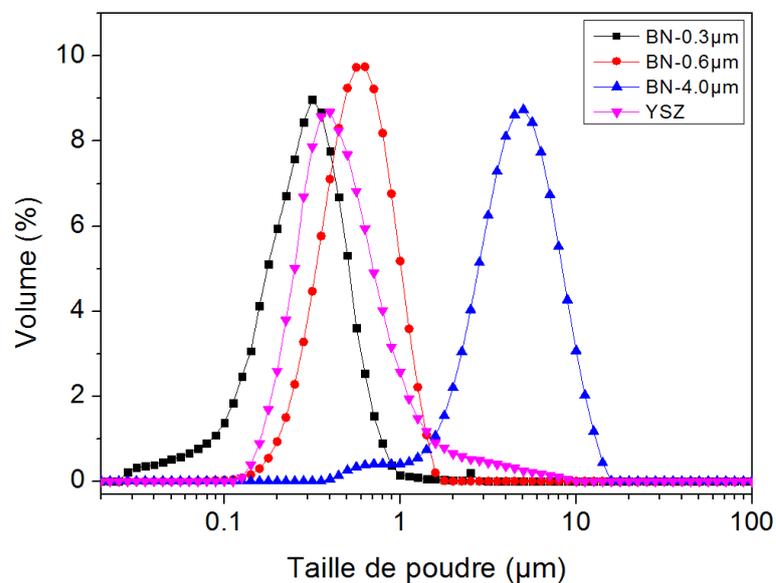


Figure 5.3 Distribution granulométrique des poudres YSZ et h-BN

Afin de préparer les suspensions, les poudres YSZ et h-BN ont d'abord été mélangées dans

des proportions différentes et ensuite dispersées dans l'éthanol avec une charge massique solide de 25 wt%. Le dispersant DOLAPIX ET85 (Zschimmer & Schwarz, Allemagne) (2.5 wt.% de solide) a été ajouté pour atteindre une dispersion de suspension optimale. Les détails de chaque suspension sont énumérés dans le [Tableau 5.1](#).

Tableau 5.1 Résumé des échantillons avec la composition chimique respective de la suspension

Référence revêtement	Taille des particules de h-BN (μm)	Quantité de h-BN (wt.%)	Quantité deYSZ (wt.%)
C01	--	0	100
C11	0.3	1	99
C12	0.3	2.5	97.5
C13	0.3	5	95
C14	0.3	8	92
C21	0.6	1	99
C22	0.6	2.5	97.5
C23	0.6	5	95
C24	0.6	8	92
C31	4	1	99
C32	4	2.5	97.5
C33	4	5	95
C34	4	8	92

5.2.2 Fabrication de revêtement

Douze revêtements composites YSZ/h-BN ont été fabriqués, et un revêtement pur YSZ a servi de référence. Le détail des paramètres utilisés pour fabriquer chaque échantillon est donné dans le [Tableau 5.2](#).

Des cylindres en acier C45 de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur ont été utilisés comme substrat. Ces substrats ont été préchauffés avec le jet de plasma avant la projection et la température a été contrôlée par thermométrie infrarouge. Considérant qu'une structure relativement dense avec peu de fissures est favorable à une bonne tenue à l'usure, l'optimisation des paramètres de projection s'est effectuée sur la base des résultats obtenus aux chapitres 3 et 4.

Tableau 5.2 Paramètres du procédé utilisés pour fabriquer les revêtements composites

Paramètres	Valeurs
Plasma	Ar: 50 SLPM H ₂ : 10 SLPM Puissance : 49kW
Débit de suspension	45 g/ min
Condition de projection	Vitesse linéaire: 1000 mm/ s Pas de projection: 6mm Distance de projection: 40 mm
Substrat	Acier C45 Préchauffage: 400 °C Rugosité de surface: 0.16 µm
Refroidissement	Air comprimé 4 bar

5.3 Résultats expérimentaux

5.3.1 Microstructure des revêtements

La [Figure 5.4](#) montre les images MEB des surfaces du revêtement pur et du revêtement composite formé avec la poudre h BN la plus petite et la plus grande (revêtement C01, C13 et C33) car, quelle que soit la taille de la poudre h-BN utilisée, les morphologies de surface des revêtements sont comparables en ce sens que la poudre d'ajout h-BN a été incorporée avec succès dans la matrice YSZ, qu'elle est bien répartie sur la surface et que la structure des revêtements est typique de celle des revêtements SPS (structure granulaire) [19]. Sur la [Figure 5.4c](#), les flèches indiquent des zones grises étendues qui sont représentatives du matériau h-BN alors que les éléments de couleur blanche et de forme sphérique correspondent au matériau YSZ.

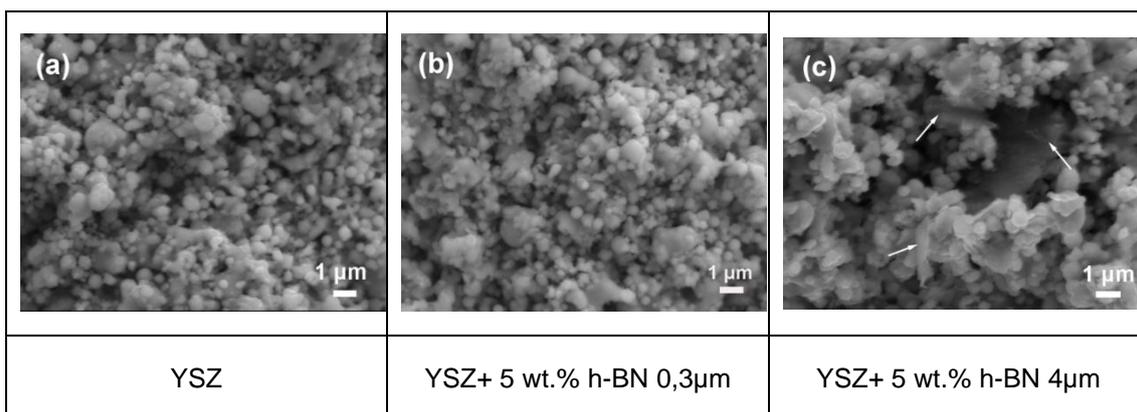


Figure 5.4 Images MEB de la surface de revêtement: (a) revêtement pur, (b) revêtement composite YSZ/0,3 µm h-BN, et (c) revêtement composite YSZ/ 4 µm h-BN

La [Figure 5.5](#) montre les images MEB en coupe des mêmes revêtements que ceux présentés en surface en [Figure 5.4](#). Ces revêtements sont relativement denses mais certaines fissures apparaissent dans les revêtements composites après l'ajout de h-BN, comme les flèches le montrent sur la [Figure 5.5c](#) et la [Figure 5.5e](#) : les particules h-BN de taille plus grande entraînent des fissures plus prononcées. Comparé au revêtement C01 ([Figure 5.5b](#)), certaines parties sombres existent dans les revêtements composites C13 ([Figure 5.5d](#)) et C33 ([Figure 5.5f](#)), ce qui indique que la poudre h-BN est présente au sein de la matrice YSZ. Pour vérifier cette inférence, des analyses EDS ont été effectuées ([Figure 5.6](#)) pour les revêtements C13 et C33. Les résultats ont confirmé la présence d'éléments de bore et d'azote. Cependant, un

point à relever : il est difficile d'évaluer la porosité réelle du revêtement composite YSZ/h-BN en analysant les images MEB car celles-ci sont trompeuses (les images agrandies de la [Figure 5.5](#) ont été prises spécialement dans les zones enrichies en h-BN et beaucoup de gros pores apparaissent sur la section en coupe de ces revêtements et il faut faire attention au maclage du matériau mou (h-BN) et au délaminage du matériau fragile (YSZ) lors de la préparation de l'échantillon.

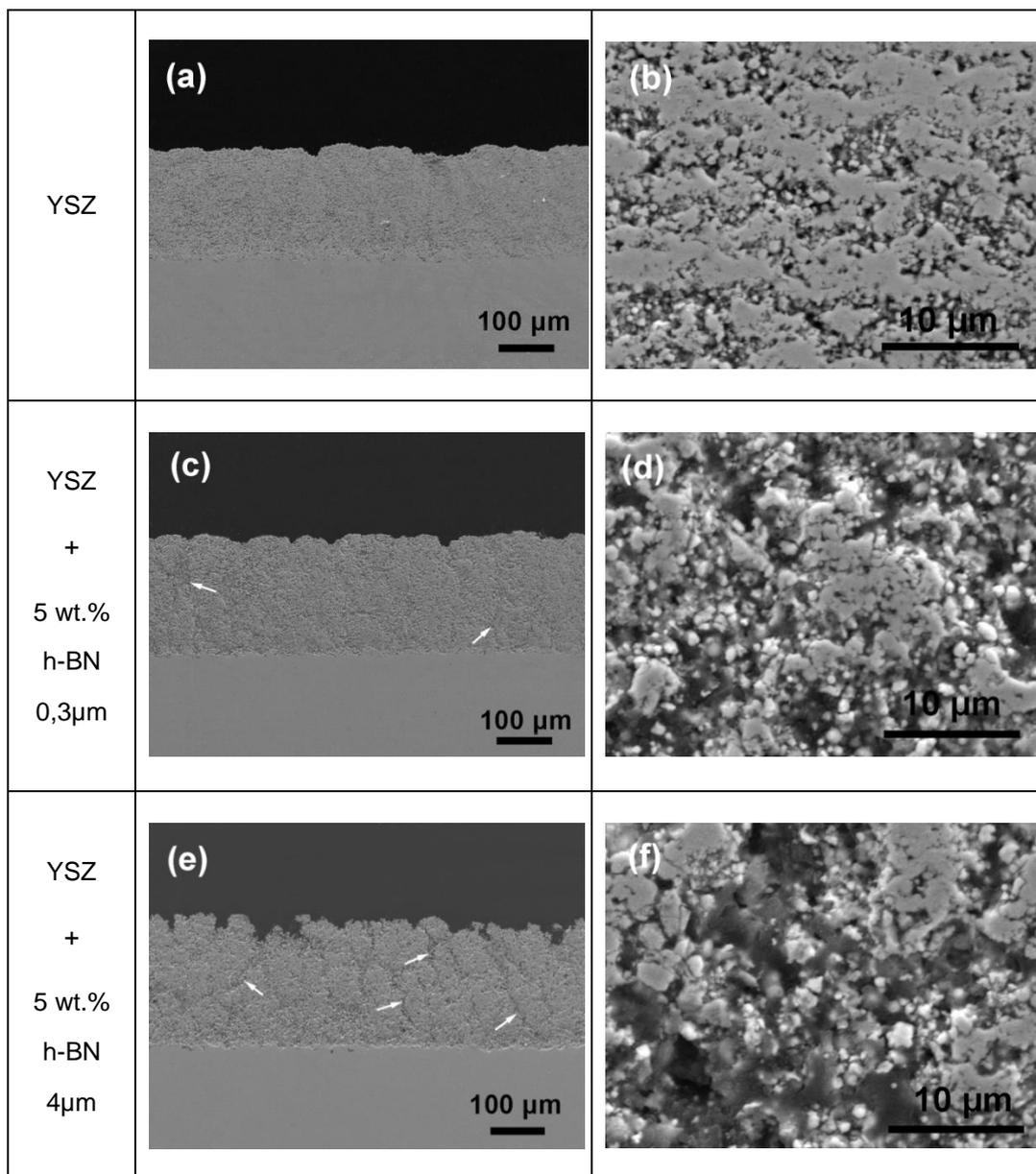


Figure 5.5 Images MEB en coupe de revêtements: (a, b) revêtement C01, (c, d) revêtement C13, et (e, f) revêtement C33

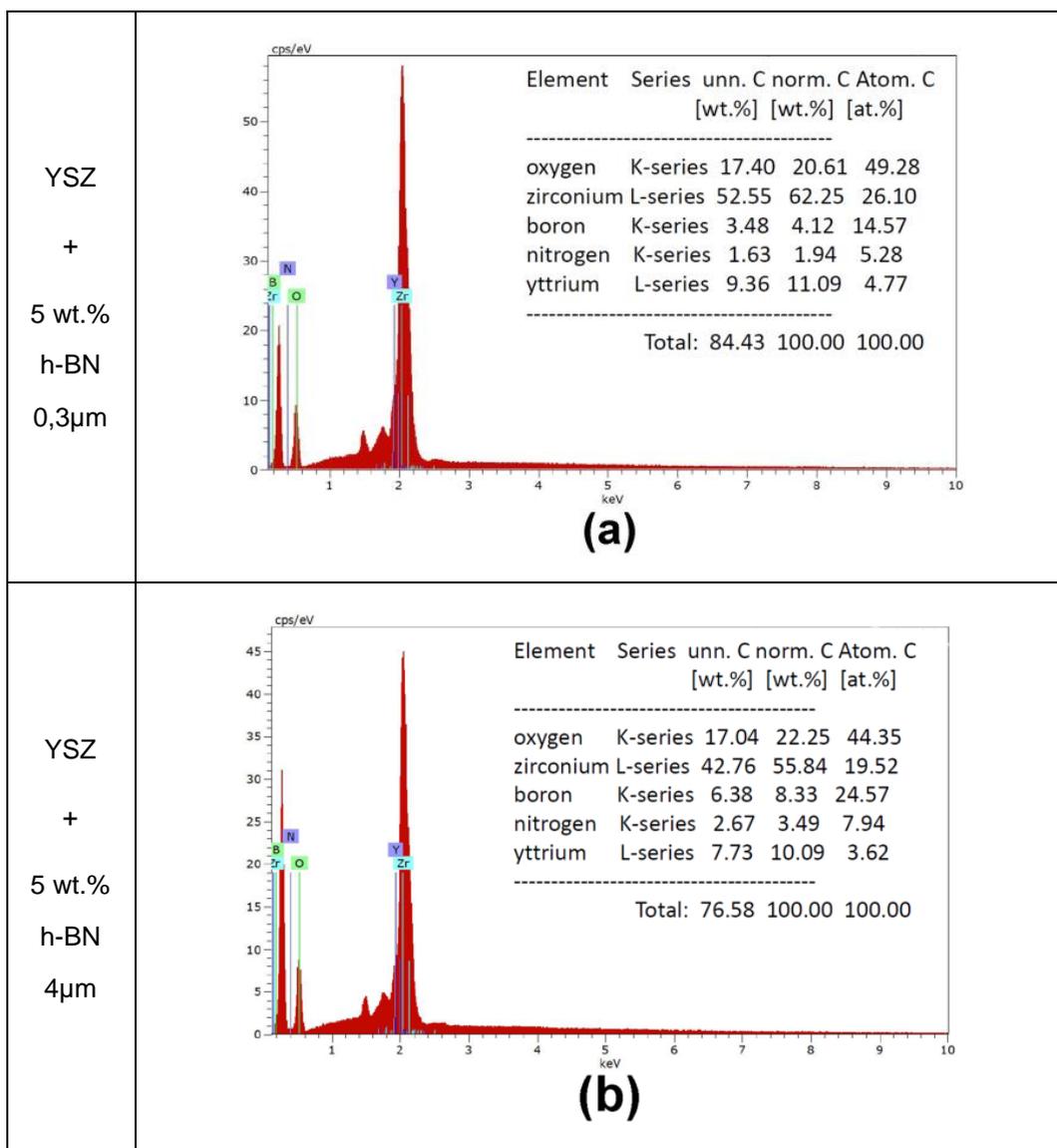


Figure 5.6 Analyse EDS des revêtements composites YSZ/h-BN: (a) revêtement C13, et (b) revêtement C33

5.3.2 Mesures d'adhérence

La mesure de l'adhérence des revêtements est l'une des propriétés les plus critiques pour les applications pratiques. Des essais de traction ont donc été réalisés pour étudier l'influence des paramètres de la poudre h-BN (taille et quantité) sur l'adhérence des revêtements composites. Pour tous les échantillons testés, les arrachements se sont produits à l'interface revêtement-substrat, ce qui démontre la bonne cohésion au sein des revêtements composites SPS. La [Figure 5.7](#) montre la variation de l'adhérence du revêtement avec la taille et la teneur en particules h-BN. Différentes conclusions peuvent être notées :

- l'adhérence du revêtement pur YSZ de référence ($18 \pm 0,9$ MPa) est supérieure à celle de tous les revêtements composites car l'ajout de h-BN dans la matrice YSZ diminue logiquement l'adhérence du revêtement.
- l'adhérence diminue lorsque la taille et la teneur en h-BN augmentent. Cependant, l'influence de la taille des particules de h-BN n'est pas aussi importante que celle de la quantité. A noter également que l'essai de traction du revêtement contenant la plus grande quantité de h-BN de taille la plus grande aussi n'a pas été effectué, car ce revêtement s'est détaché du substrat lors de la phase préparative.

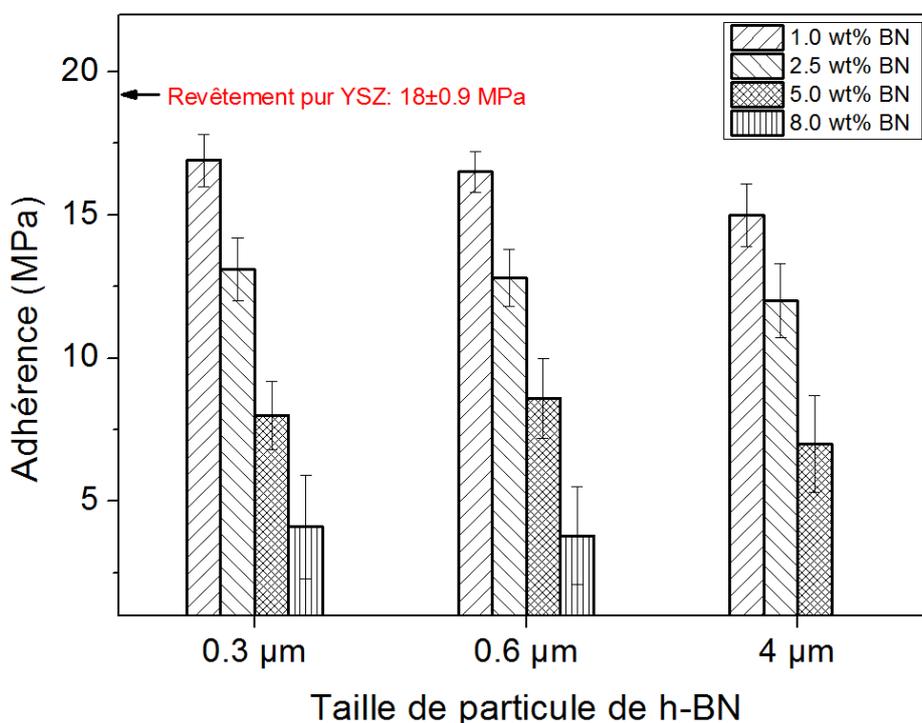


Figure 5.7 Adhérences du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4μm) et de la quantité (1; 2,5; 5; 8wt%) de h-BN

5.3.3 Mesures de dureté

La [Figure 5.8](#) montre l'évolution de la microdureté Vickers ($HV_{0,3}$) des revêtements composites élaborés à partir de différentes quantités et de différentes tailles de poudre h-BN. Le revêtement pur YSZ de référence a la dureté moyenne la plus élevée avec une valeur de $828 \pm 40 HV_{0,3}$. Ce résultat s'accorde avec les résultats obtenus par [20], qui rapportent que, selon les paramètres du procédé SPS la dureté des revêtements YSZ évolue entre 700 et 1000 HV.

En ce qui concerne la microdureté des revêtements composite YSZ/h-BN, on constate que :

- La dureté des revêtements composites diminue après l'ajout de h-BN, quelle que soit la taille et la quantité de h-BN.
- Pour une même taille de h-BN, la dureté du revêtement composite diminue avec l'augmentation de la quantité de h-BN.
- Pour la même quantité de h-BN, la dureté du revêtement composite diminue avec l'augmentation de la taille de la poudre h-BN.

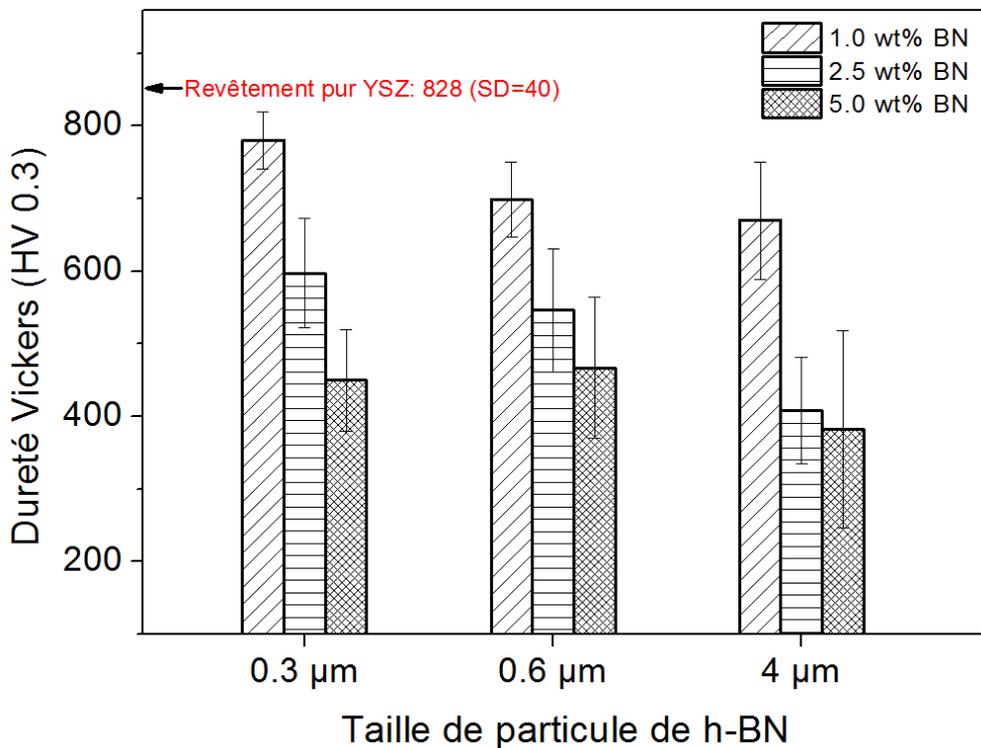


Figure 5.8 Dureté Vickers du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4μm) et de la quantité (1; 2,5; 5; 8wt%) de h-BN

On remarque par ailleurs une évolution de l'écart type sur ces mesures qui devient de plus en plus important avec l'augmentation des deux paramètres de la poudre h-BN, quantité et taille. Afin de justifier cette évolution, une étude plus approfondie de la microdureté par analyse statistique sera menée ultérieurement (voir section 5.4.2).

5.3.4 Coefficients de frottement

Tous les revêtements pur et composites ont été testés en situation de frottement. Les conditions opératoires sont celles présentées dans le chapitre 2. Sur la [Figure 5.9](#) qui donne l'évolution temporelle du coefficient de frottement, on constate que ceux-ci augmentent avec le temps d'une valeur très faible au départ due au polissage initial de la surface vers une valeur sensiblement constante. Il ressort que :

- l'ajout de h-BN permet effectivement de réduire le coefficient de frottement des revêtements.
- la taille et la quantité en h-BN influencent le coefficient de frottement (détails au paragraphe suivant).
- l'écart-type du coefficient de frottement est d'autant plus faible que le coefficient de frottement est bas, [Figure 5.10](#).

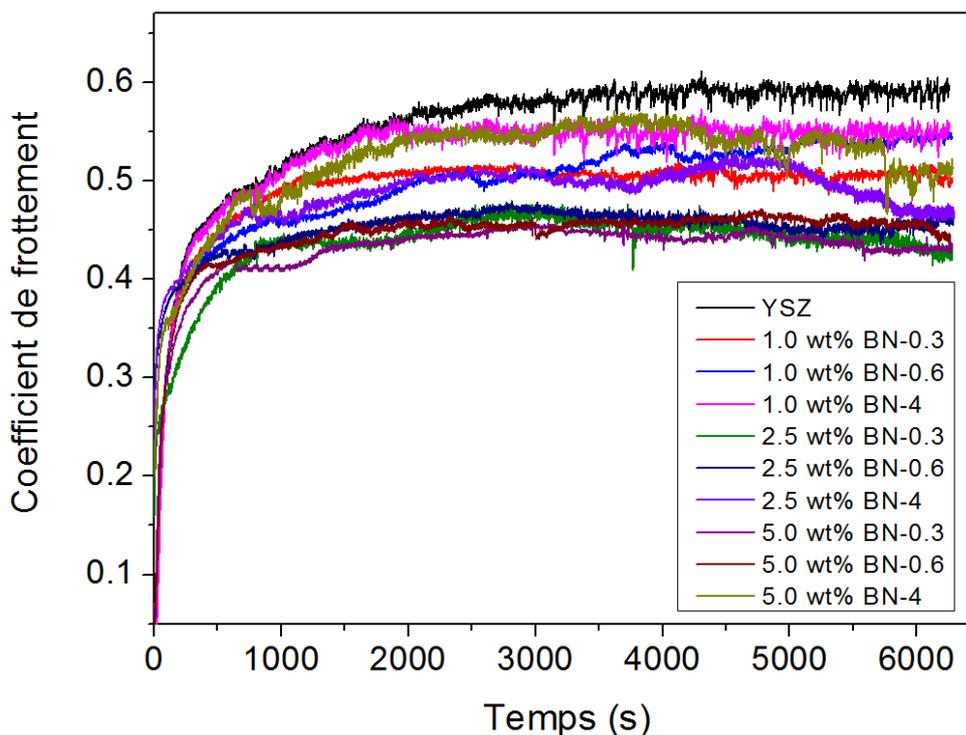


Figure 5.9 Évolutions temporelles des coefficients de frottement du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4 μ m) et de la quantité (1 ; 2,5 ; 5wt%) de h-BN

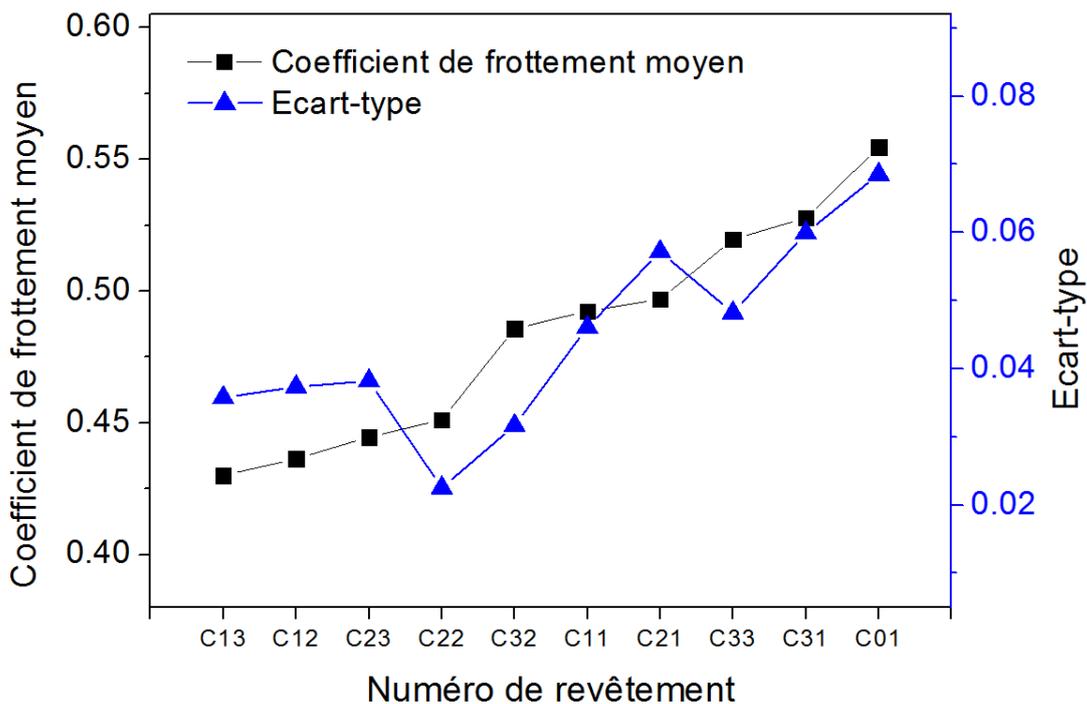


Figure 5.10 Coefficient de frottement avec écart types correspondant du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3; 0,6 et 4 μ m) et de la quantité (1; 2,5; 5wt%) de h-BN

Finalement les valeurs moyennes des coefficients de frottement de tous les échantillons ont été calculées et sont présentées en Figure 5.11. Le revêtement pur YSZ de référence possède le coefficient de frottement le plus élevé de valeur de 0,56 +/- 0,07. Cette valeur est en accord avec la littérature. Dans des conditions d'essai similaires, Darut et al [20] ont effectivement trouvé un coefficient de frottement compris entre 0,2 et 0,7 alors que Kossman et al [9] ont identifié une plage de variation entre 0,4 et 0,6. La Figure 5.11 indique également clairement l'influence de la taille et de la quantité des particules h-BN sur le coefficient de frottement :

- Pour les revêtements à faible granulométrie de h-BN (0,3 et 0,6 μ m), la quantité la plus élevée en h-BN correspond au coefficient de frottement le plus faible.
- Pour le revêtement composite avec par contre la plus grande taille de h-BN (4 μ m), il semble que l'évolution ne soit pas monotone : une première phase descendante (de 1 à 2,5% de h-BN, coefficient de frottement diminue de 0,53 à 0,49) suivie d'une deuxième phase ascendante (pour 5% de h-BN, le coefficient de frottement est de 0,52).

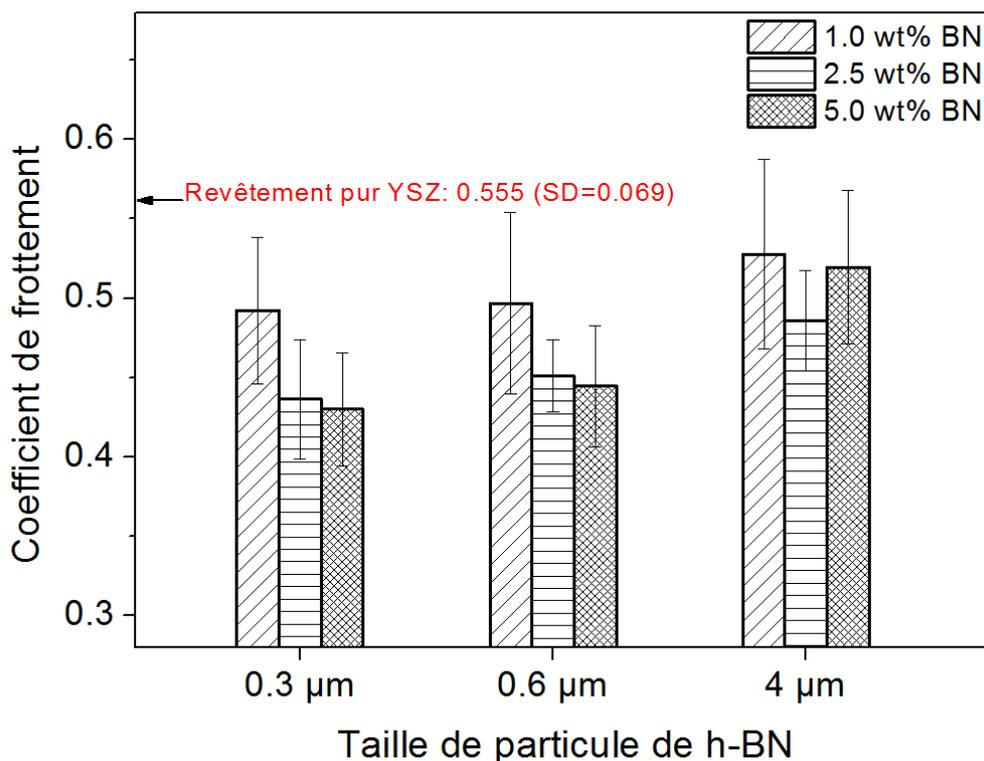


Figure 5.11 Valeurs moyennes du coefficient de frottement du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4μm) et de la quantité (1 ; 2,5; 5wt%) de h-BN

5.3.5 Taux d'usure

Les images MEB des surfaces usées après le test tribologique sont montrées en [Figure 5.12](#).

L'observation de la surface de ces échantillons indique que :

- Pour le revêtement pur YSZ de référence, de rainures longues et distinctes existent dans la direction de glissement ([Figure 5.12a](#))
- Quelle que soit la taille de h-BN, l'ajout de 1 wt.% de h-BN dans la matrice YSZ réduit considérablement le nombre et la profondeur de ces rainures, [Figure 5.12b](#), [12c](#) et [12d](#) respectivement.
- Pour des quantités de 2,5 wt.% de h-BN, la surface usée des revêtements devient plus lisse avec un film lubrifiant formé sur la surface lorsque la taille des particules de h-BN est 0,3 et 0,6 μm, [Figure 5.12e](#) et [12f](#). Il semble aussi que les pores, les fissures et les rainures aient disparu. Cependant, pour la particule h-BN avec la taille la plus grande (4 μm), plus de débris sont révélés bien qu'il y ait aussi des films lubrifiants formés sur la surface usée ([Figure 5.12g](#)).
- Lorsque la teneur en h-BN atteint 5 wt.%, la surface usée devient rugueuse et

certaines parties délaminées apparaissent quelle que soit la taille des particules h-BN. En outre, il semble que le revêtement contenant la plus grande taille de h-BN présente un délaminage plus important sur sa surface usée (Figure 5.12i et 12j). Ces observations expliquent la tendance du coefficient de frottement moyen qui est significativement différente avec l'inclusion de la plus grande taille de particules (4 μm).

Bien qu'il n'y ait pas encore d'articles se rapportant aux propriétés d'usure des revêtements SPS composites YSZ/h-BN, certains travaux ont étudié par contre le taux d'usure des revêtements purs YSZ SPS. Sous des conditions d'essai similaire à celles de notre étude, Kossman et al [9] ont évalué le taux d'usure des revêtements à $19,0 \pm 0.15 (10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1})$ alors que Darut et al [20] ont estimé le taux d'usure supérieur à $34 (10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1})$ en indiquant que ce taux d'usure pouvait être réduit en utilisant une puissance plasma élevée pendant la projection. Par rapport à ces données bibliographiques, il semble que le revêtement pur YSZ de référence de cette étude présente une meilleure résistance à l'usure avec un taux d'usure de $13,2 \pm 0.9 (10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1})$.

Les taux d'usure des neuf revêtements composites YSZ / h-BN sont reportés sur la Figure 5.13 ainsi que le taux d'usure du revêtement pur YSZ de référence. Une tendance similaire à celle observée pour le coefficient de frottement (Figure 5.11) ou sur les analyses MEB des surfaces usées (Figure 5.12) est observée avec :

- le revêtement composite contenant l'inclusion de h-BN avec une taille de particule de 4 μm se comporte différemment des deux autres. Son taux d'usure augmente brusquement lorsque la quantité de h-BN dépasse 2,5 wt.% et sa résistance à l'usure devient inférieure à celle du revêtement YSZ référencé quand elle atteint 5% en poids.
- Pour les revêtements composites contenant une poudre h-BN de 0,3 ou 0,6 μm , le taux d'usure des revêtements diminue de moitié quasiment puis réaugmente lorsque la quantité de h-BN dépasse 3 wt%.

En conclusion, il semble que, les propriétés d'usure des revêtements SPS composites soient particulièrement sensibles à la taille et à la quantité de poudre h-BN.

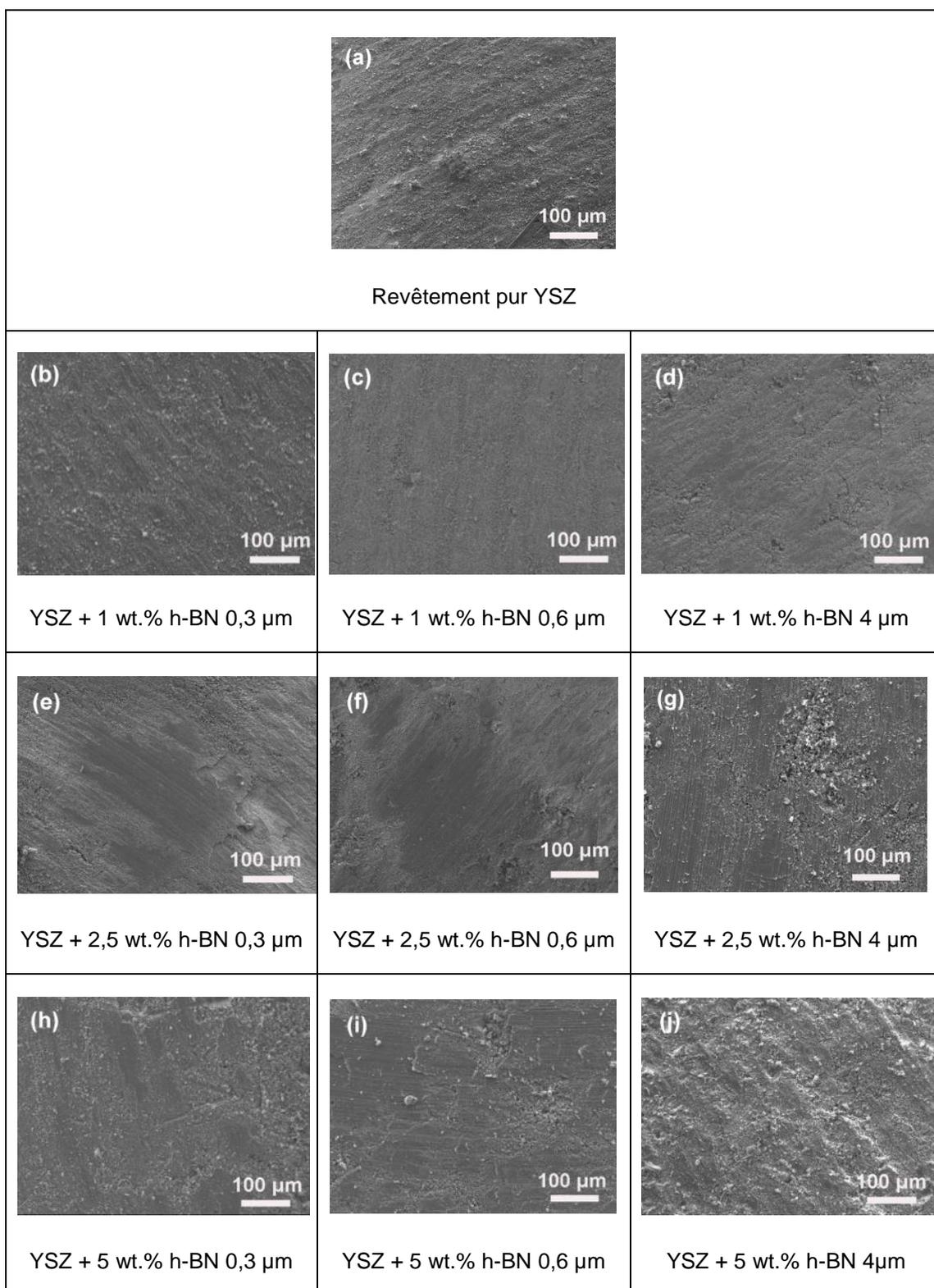


Figure 5.12 Images MEB de surfaces usées des revêtements YSZ et YSZ / h-BN: (a) C01, (b) C11, (c) C21, (d) C31, (e) C12, (f) C22, (g) C32, (h) C13, (i) C23, (j) C33

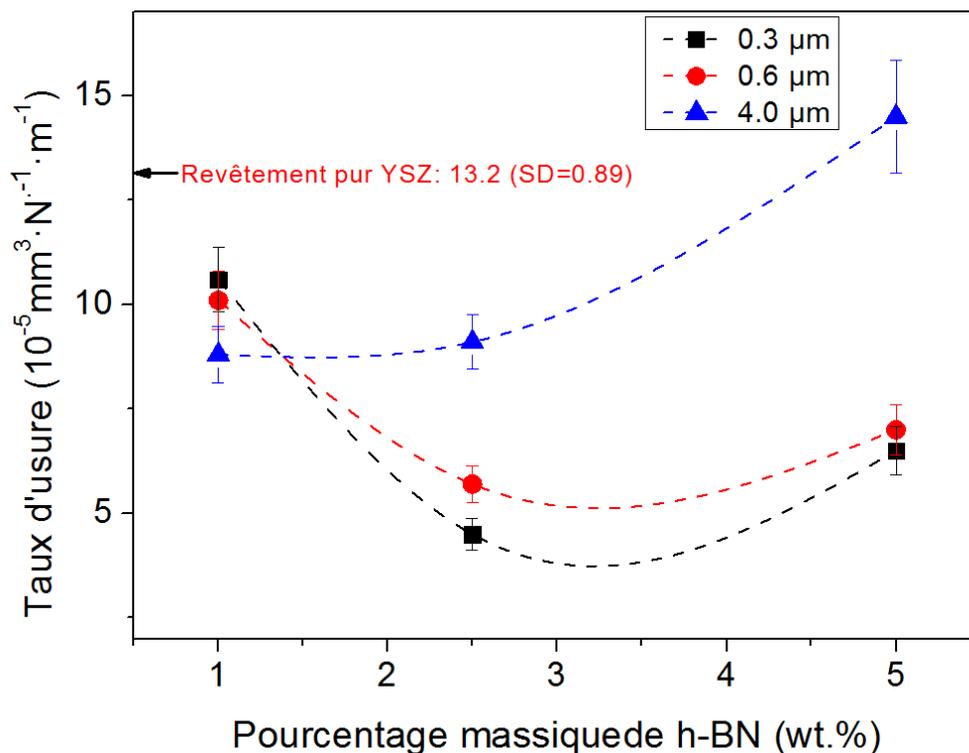


Figure 5.13 Evolution du taux d'usure du revêtement pur YSZ et des revêtements composites YSZ/h-BN en fonction de la taille (0,3 ; 0,6 et 4µm) et de la quantité (1; 2,5; 5wt%) de h-BN

5.4 Discussion

5.4.1 Influence de l'addition de h-BN sur les propriétés des revêtements

Les sections précédentes de cette étude ont démontré que l'ajout de h-BN a une influence significative sur les propriétés du revêtement. Cette influence peut être positive ou négative, en fonction de la taille et de la quantité des particules h-BN. Un phénomène intéressant est que les mesures du revêtement en terme d'adhérence, de dureté, de coefficient de frottement ou de taux d'usure incluant des poudres h-BN de 0,6 µm sont comprises entre celles des revêtements contenant une taille de particule de 0,3 µm et 4 µm.

Cependant, nous avons observé aussi qu'une grande taille de particule ou une teneur élevée pouvaient provoquer des fissures dans les revêtements composites. Ce phénomène peut être causé par les raisons suivantes:

- i) La grande différence de coefficient de dilatation thermique entre YSZ ($10,5 \times 10^{-6} /$

- K) et h-BN ($2,9 \times 10^{-6}/K$ dans la direction de l'axe a (perpendiculaire à l'axe c) et $40,5 \times 10^{-6}/K$ parallèle à la direction de l'axe c) [21] permet d'expliquer les fissures liées à la contrainte thermique générée pendant la construction du dépôt et le processus de refroidissement rapide.
- ii) Les liaisons faibles entre les plans atomiques h-BN. Théoriquement, au sein de chaque plan, les atomes de bore et d'azote sont fortement liés par des liaisons covalentes. En revanche, les plans entre eux sont maintenus ensemble par des forces de Van der Waals (liaisons faibles) [14, 15]. Les plans atomiques sont donc faciles à séparer. Cette forte clivabilité des poudres h-BN favorise sans doute la propagation de fissures dans les revêtements.

Lorsque la quantité en poudre h-BN est importante d'autres phénomènes peuvent intervenir comme ceux initiés

- entre le substrat et les particules h-BN déposées car à nouveau, la force d'adhésion est faible (Figure 5.7) à cause en partie de la différence de coefficient de dilatation entre h-BN et l'acier ($12 \times 10^{-6}/K$). Une autre raison pourrait être la faible mouillabilité de h-BN par rapport à d'autres céramiques [22], entraînant une plus petite surface de contact entre les particules étalées h-BN sur le substrat.
- le h-BN distribué homogènement dans le revêtement composite permet pendant le test de frottement d'agir comme un lubrifiant solide et apporter de meilleurs comportements tribologiques. Cependant, il est aussi à noter que lorsque la quantité et la taille des particules h-BN est trop forte cela entraîne un amoindrissement des propriétés mécaniques et la formation de fissures. Cela provoque à terme un phénomène de rupture irréversible avec arrachement des grains et délamination sur la surface usée. Plus de détails seront donnés dans la section suivante 5.4.3.
- lorsqu'une seconde phase comme h-BN est distribuée dans la matrice YSZ dure, la diminution de l'uniformité du revêtement réduit la valeur moyenne de la dureté du revêtement et si la distribution de h-BN n'est pas bien répartie, l'écart type des mesures devient important. C'est pourquoi, il est très souvent observé un comportement multimodal du revêtement composite, provoqué par l'ajout de h-BN. Ce dernier point est analysé en détail dans la section suivante.

5.4.2 Analyse statistique de la dureté des revêtements composites YSZ/h-BN

Considérant que de nombreuses propriétés mécaniques ont été présentées dans ce chapitre sous forme de moyennes présentant des écart-types significatifs, il paraît naturel d'analyser la dureté d'un point de vue statistique. Une densité de probabilité gaussienne classique f peut ainsi être utilisée pour décrire la distribution des données de mesure de microdureté [23, 24] :

$$f(H) = \frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{H}{\alpha}\right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{H}{\alpha}\right)^\beta} \quad (\text{Eq 5.1})$$

où H représente la dureté, α est un paramètre de forme et β un facteur d'échelle.

La probabilité cumulée F est évaluée en H en intégrant la densité de probabilité f de 0 à H :

$$F(H) = \int_0^H f(h)dh = 1 - e^{-\left(\frac{H}{\alpha}\right)^\beta} \quad (\text{Eq 5.2})$$

Il résulte de l'équation (5.2) que le logarithme de $1-F(H)$ s'exprime comme une loi puissance :

$$\ln[1 - F(H)] = -\left(\frac{H}{\alpha}\right)^\beta \quad (\text{Eq 5.3})$$

Le logarithme de $-\ln[1 - F(H)]$ devient par conséquent une fonction linéaire de $\ln[H]$:

$$\ln\{-\ln[1 - F(H)]\} = \beta \ln[H] - \alpha\beta \quad (\text{Eq 5.4})$$

Des mesures de micro-dureté ont été réalisées sur des sections de coupe polies, avec un indenteur de type Vickers (Leitz, RZD-DO, Germany), un chargement de 300 g et un temps d'acquisition de 30 s. Les mesures ont été effectuées en vingt régions différentes de chaque revêtement, ces régions ayant été sélectionnées de manière aléatoire. Sachant que les valeurs minimum et maximum ont été écartées, on dispose au final de 18 mesures de dureté par revêtement. La Figure 5.14 montre la distribution des microduretés obtenues en utilisant l'échelle bi-logarithmique inspirée de l'équation (5.4).

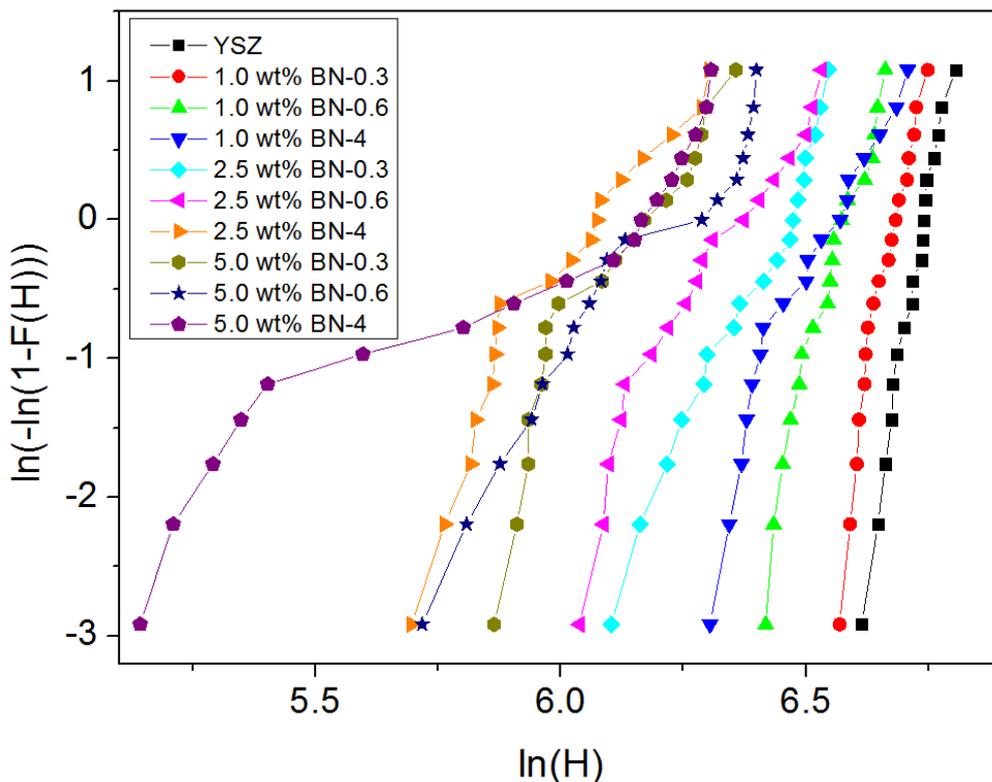


Figure 5.14 Diagrammes de distribution des données de mesure de la microdureté pour les revêtements YSZ et YSZ/h-BN

On constate que les écarts types de dureté diminuent fortement avec l'augmentation de la dureté. Ce constat est en accord avec la conclusion établie à la fin du paragraphe précédent. En outre, avec l'augmentation de la dureté de la gauche vers la droite, on remarque que les courbes passent d'une forme non linéaire (ou plus exactement multilinéaire) à une forme presque linéaire. Cela prouve que, si certains revêtements suivent la règle probabiliste introduite par l'équation (5.4), d'autres obéissent à des lois plus complexes. En fait, trois tendances générales (tri-linéaire, bilinéaire et linéaire), peuvent être identifiées. Trois revêtements symptomatiques (notés C11, C22 et C33) ont donc été choisis sur la partie droite, au milieu et sur la partie gauche de la Figure 5.14 afin de procéder à une analyse plus approfondie de ces trois tendances générales. Les courbes correspondantes ont été tracées sur la Figure 5.15. On constate que le revêtement C11 présente une variation linéaire de la dureté alors que les deux autres revêtements C22 et C33 sont plus proches d'un comportement bi et tri-linéaire. Les coefficients de chacune des droites associées à cet aspect multilinéaire sont donnés directement sur la Figure 5.15, ainsi que le coefficient de détermination R^2 résultant de l'identification de ces coefficients.

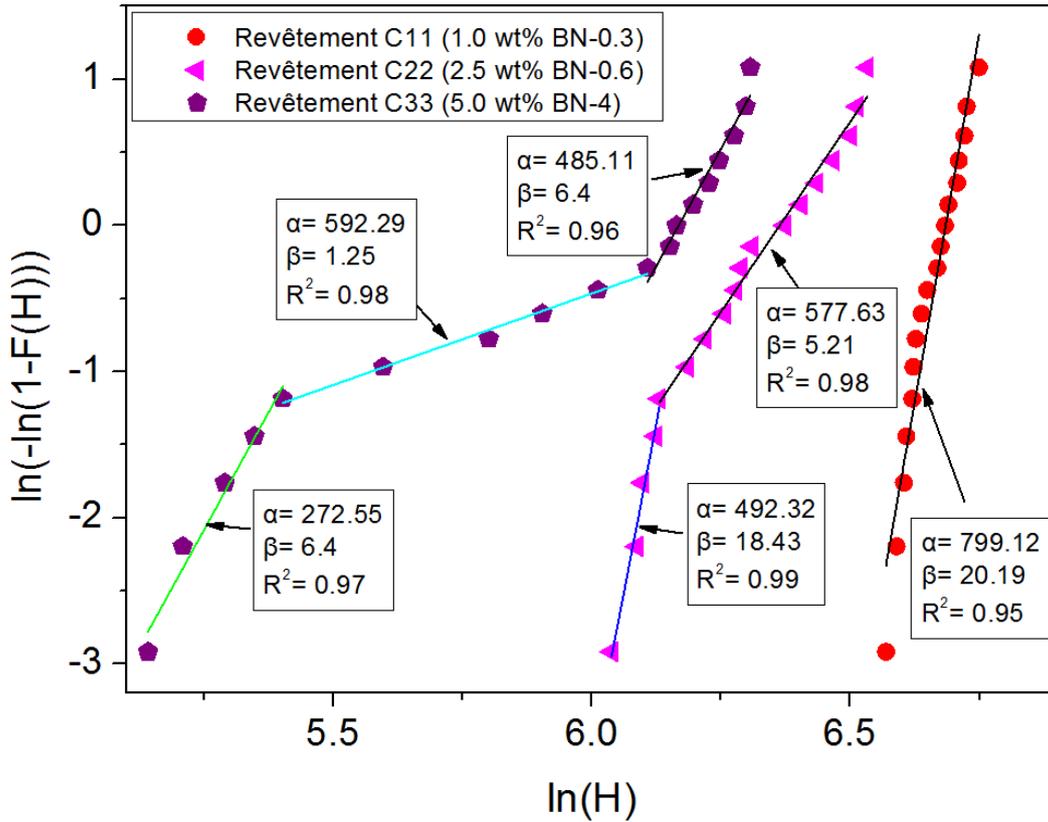


Figure 5.15 Comportements tri-linéaire, bilinéaire et linéaire des données de mesure de microdureté pour les revêtements YSZ/h-BN

L'existence de plusieurs parties linéaires distinctes pour un même revêtement suggère qu'une combinaison de plusieurs densités Gaussiennes, comme celles introduites par l'équation (5.1), pourrait être pertinente. Pour illustrer notre démarche, nous utilisons le revêtement C33, qui présente un comportement tri-linéaire (Figure 5.15), en introduisant une densité de probabilité f_{C33} constituée par la superposition de trois distributions Gaussiennes différentes :

$$f_{C33}(H) = \omega_1 f_1(H) + \omega_2 f_2(H) + \omega_3 f_3(H) \quad (\text{Eq 5.5})$$

où f_1 , f_2 et f_3 représentent la distribution Gaussienne liée à chaque partie linéaire. Les coefficients ω_1 , ω_2 et ω_3 sont calculés avec le nombre de mesures extraites de chaque partie linéaire et pondérées par les 18 mesures effectuées au total :

$$\omega_1 = \frac{4}{18}, \quad \omega_2 = \frac{6}{18}, \quad \omega_3 = \frac{8}{18} \quad (\text{Eq 5.6})$$

Il est alors facile de vérifier, à partir des équations (5.5) et (5.6), que la fonction f_{C33} ainsi définie est bien normalisée, comme doit l'être une densité de probabilité :

$$\int_0^{+\infty} f_{C_{33}}(H)dH = \omega_1 \int_0^{+\infty} f_1(H)dH + \omega_2 \int_0^{+\infty} f_2(H)dH + \omega_3 \int_0^{+\infty} f_3(H)dH$$

$$= \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \frac{4+6+8}{18} = 1 \quad (\text{Eq 5.7})$$

Les densités de probabilité de dureté calculées sur le principe de l'équation (5.5), et correspondant aux trois revêtements C11, C22 et C33, sont représentées sur la Figure 5.16. Comme prévu, le revêtement C11 présente une distribution unimodale typique alors que celle du revêtement C33 est bimodale. Le revêtement C22 constitue quant à lui un intermédiaire entre les deux situations représentatives des revêtements C11 et C33. Ces tendances montrent que le revêtement YSZ/h-BN situé le plus à droite sur la Figure 5.14 possède une structure plus uniforme que ceux qui sont situés sur sa gauche. On peut donc conclure que le comportement multimodal d'un revêtement composite est d'autant plus prononcé que la teneur en h-BN est importante et que la taille des particules de h-BN est élevée.

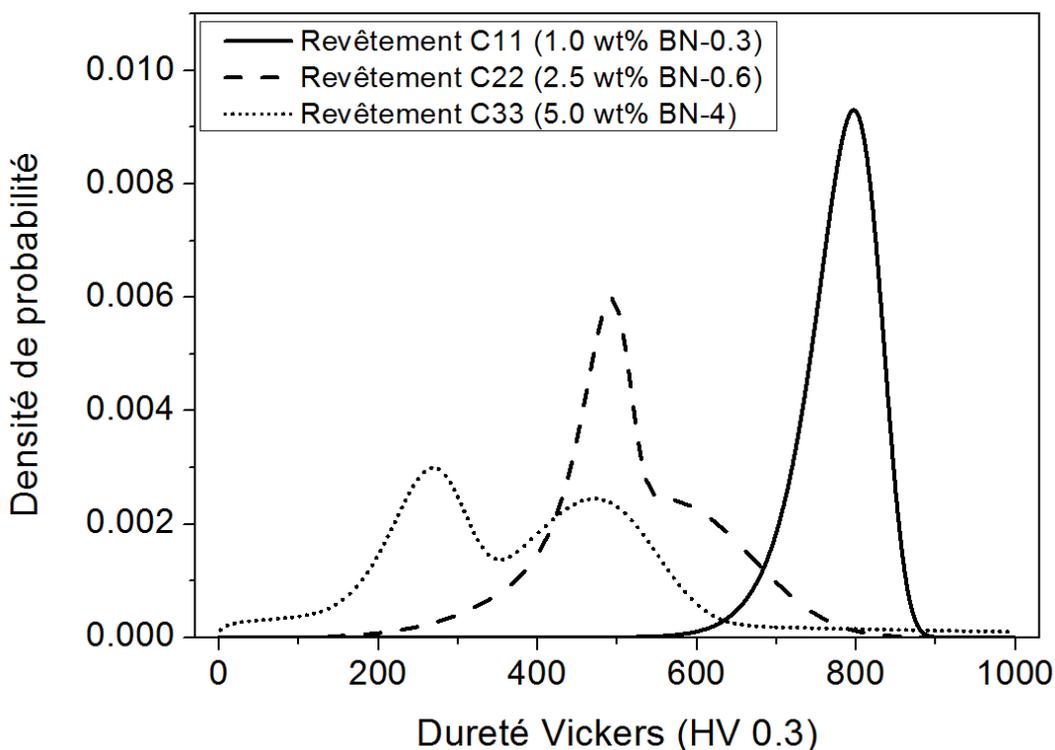


Figure 5.16 Densité de probabilité multimodale de la microdureté du revêtement

5.4.3 Analyse des mécanismes d'usure des revêtements composites

Selon les résultats précédents (section 5.3.5), les tests en frottement ont permis d'observer

trois états de surface usés différents selon la composition des revêtements composites YSZ/h-BN (Figure 5.12). Comme il est schématisé sur la Figure 5.17, ces trois états correspondent à :

- La région A qui correspond à une surface abimée par de nombreuses rainures est obtenue pour un revêtement composite à faible quantité de h-BN. En raison de la propriété fragile des matériaux céramiques et de la mauvaise cohésion entre certaines particules, celles-ci sont facilement arrachées de la surface du revêtement. Elles agissent alors comme des particules abrasives. Par conséquent, les rainures sont formées sur la surface usée, Figure 5.18a. Les particules détachées et les rainures rendent la surface usée plus rugueuse et entraînent donc un coefficient de frottement plus élevé. Ainsi, lorsque la quantité de h-BN ajoutée dans la matrice YSZ reste relativement faible, la surface usée reste dominée par la formation de rainures en surface.
- La région B qui correspond à une surface contenant un film lubrifiant est obtenue pour une quantité de poudre h-BN plus importante. Avec l'augmentation de la teneur en h-BN, la dureté du revêtement diminue. Il devient alors plus facile d'intégrer les particules détachées dans la matrice plus molle pendant les contacts glissants. Le nombre et la profondeur des rainures sur la surface usée sont réduits et les particules h-BN libérées se décomposent en petits fragments sous le passage de la bille et agissent comme un lubrifiant solide. Elles contribuent au comblement des pores et à la diminution de la profondeur des rainures. Le film lubrifiant formé, Figure 5.18b, est bénéfique pour réduire le coefficient de frottement et le taux d'usure des revêtements.
- La région C qui présente des délaminations en surface est celle du revêtement composite le plus chargé en particules h-BN. Lorsque la teneur en h-BN atteint une valeur beaucoup plus élevée, le revêtement composite présente des comportements multimodaux (Figure 5.16) et la formation de fissures importantes comme il est illustré sur la Figure 5.18c. Pour les revêtements composites ayant une petite taille de h-BN, en raison de la teneur élevée, certaines particules h-BN s'agglomèrent dans le revêtement. Les régions riches en h-BN sont détruites plus facilement lors du test tribologique. Par conséquent, les délaminages se trouvent sur la surface usée (Figure 5.18c). La situation similaire pourrait se produire pour les revêtements contenant de la poudre h-BN avec une plus grande taille de particule, même si sa teneur n'est pas élevée (Figure 5.18d). Le délaminage va accélérer le taux d'usure des revêtements et augmenter leur coefficient de frottement.

Ainsi, on constate que pour obtenir des revêtements avec une résistance à l'usure améliorée donc se comportant autour de la région B, il convient d'optimiser les paramètres du procédé. Pour les conditions testées dans cette étude, les meilleurs revêtements sont composés de 2,5 wt.% et d'une taille 0.3 μm comme montré sur la Figure 5.13. Cependant, il convient de noter que la teneur optimale de 2,5 wt.% a été sélectionnée en fonction de seulement trois mesures. Pour obtenir une meilleure valeur optimale, il faudrait donc effectuer de nouvelles expériences complémentaires.

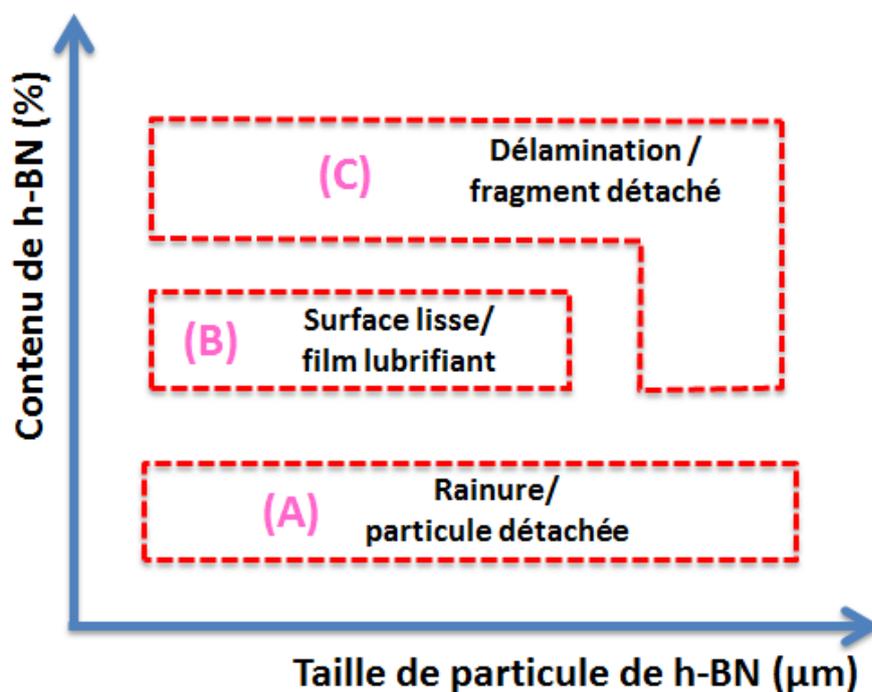


Figure 5.17 Description schématique de la surface usée des revêtements composites en fonction de la quantité des particules h-BN

Les états de surface observés au cours du test tribologique dépendent donc de la quantité de h-BN dans le revêtement et permettent aussi d'interpréter logiquement les fluctuations observées sur le coefficient de frottement. La surface usée avec des films lubrifiants est beaucoup plus lisse, ce qui conduit à une fluctuation de coefficient de frottement assez faible. Inversement, les rainures et les délaminations augmentent la rugosité de la surface usée et entraînent inévitablement une fluctuation plus élevée.

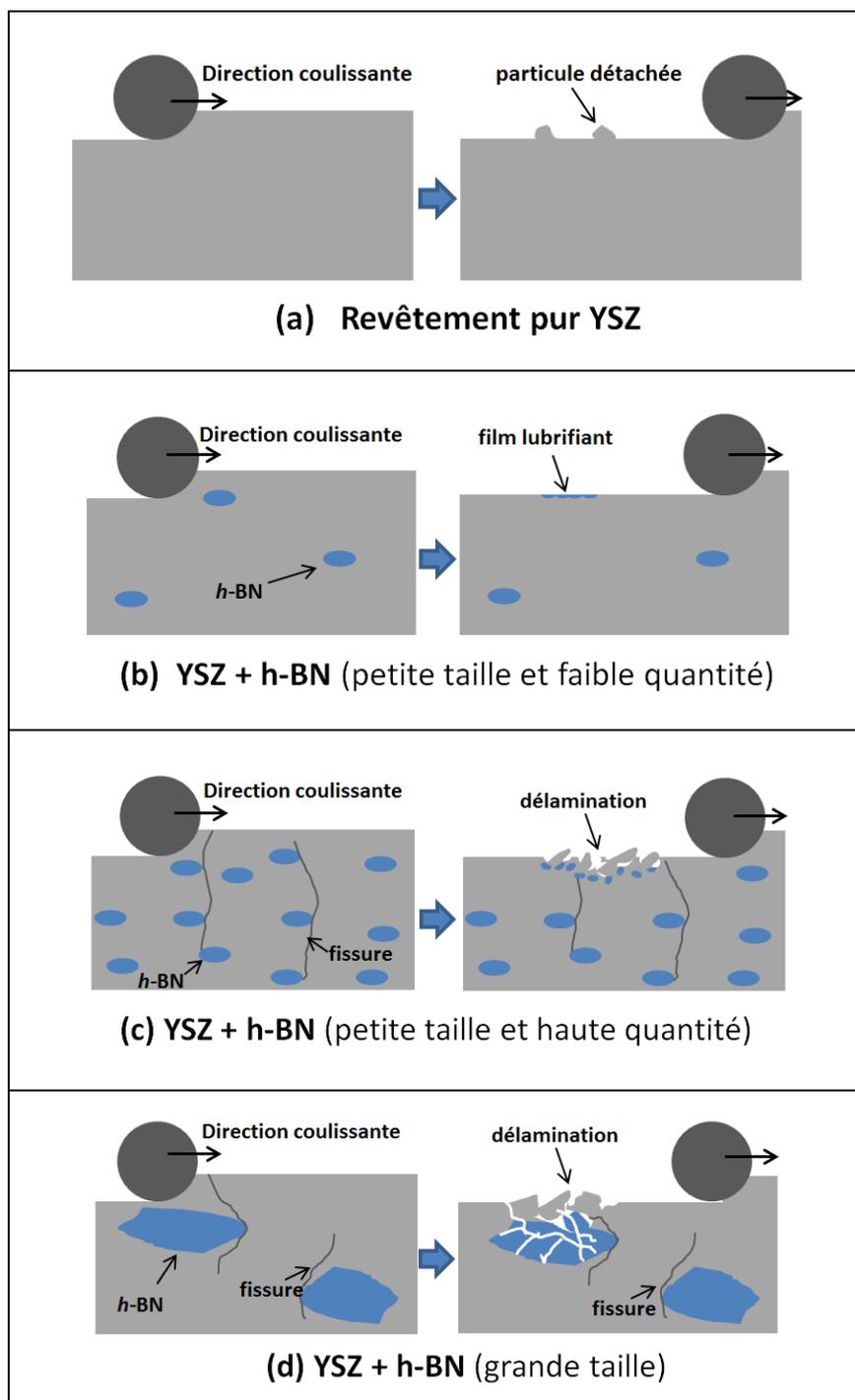


Figure 5.18 Schéma du mécanisme d'usure des revêtements YSZ et YSZ/h-BN

5.5 Conclusions

Nous avons réussi à fabriquer des revêtements composites YSZ/h-BN en utilisant la projection plasma de suspension. Par variation de la taille (0,3 , 0,6 et 4 μm) et de la quantité de poudre h-BN (1; 2,5; et 5 wt%) dans le mélange projeté, les résultats ont démontré que l'ajout de h-BN

dans la matrice YSZ influence significativement les propriétés des revêtements et selon les paramètres choisis (taille ou quantité), cette influence peut avoir un effet positif ou négatif. C'est pourquoi, afin d'étudier de façon plus pragmatique ces effets, nous avons effectué une étude paramétrique en changeant la quantité en h-BN de 1 wt.% à 5 wt.% et la taille des particules de 0,3 μm à 4 μm (avec une valeur moyenne de 0,6 μm). Les principales conclusions sont résumées comme suit:

- i) Le procédé SPS est une technique adéquate pour fabriquer des revêtements composites YSZ/h-BN.
- ii) La taille et la teneur en poudre de h-BN ont un effet direct sur la microstructure et les propriétés mécaniques des revêtements.
- iii) En fonction de la quantité et de la taille des particules choisies, l'ajout de la phase h-BN peut générer la formation de fissures dans le revêtement et conduire à un comportement multimodal de la microdureté du revêtement.
- iv) L'ajout de h-BN peut réduire le coefficient de frottement des revêtements composites et améliorer leur résistance à l'usure. En particulier, les résultats expérimentaux ont indiqué que des particules h-BN plus fines sont plus utiles pour améliorer les propriétés tribologiques du revêtement. La situation optimale est atteinte avec une teneur de 2,5 wt.%.

Références du chapitre 5

- [1] Armelle Vardelle, C.M., Jun Akedo et al, *The 2016 Thermal Spray Roadmap*. Journal of Thermal Spray Technology, 2016. **25**(3): p. 1376-1440.
- [2] Bai, M., et al., *Microstructure and phase stability of suspension high velocity oxy-fuel sprayed yttria stabilised zirconia coatings from aqueous and ethanol based suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 2018. **38**(4): p. 1878-1887.
- [3] Seto, N., et al., *Hard α -Al₂O₃ Film Coating on Industrial Roller Using Aerosol Deposition Method*. Journal of Thermal Spray Technology, 2014. **23**(8): p. 1373-1381.
- [4] Gou, J., et al., *Effect of Nano-Si₃N₄ Additives and Plasma Treatment on the Dry Sliding Wear Behavior of Plasma Sprayed Al₂O₃-8YSZ Ceramic Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2017. **26**(4): p. 764-777.
- [5] Liu, H. and Q. Xue, *The tribological properties of TZP-graphite self-lubricating ceramics*. Wear, 1996. **198**(1): p. 143-149.
- [6] Kim, S.-H. and S. Wahn Lee, *Wear and friction behavior of self-lubricating alumina–zirconia–fluoride composites fabricated by the PECS technique*. Ceramics International, 2014. **40**(1, Part A): p. 779-790.
- [7] Fauchais, P., G. Montavon, and B.R. Marple, *Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions : an invited review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**: p. 93001-1-93001-53.
- [8] Joulia, A., et al., *Tailoring the Spray Conditions for Suspension Plasma Spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, 2015. **24**(1): p. 24-29.
- [9] Kossman, S., et al., *Sliding Wear Response of Nanostructured YSZ Suspension Plasma-Sprayed Coating*. Journal of Thermal Spray Technology, 2014. **23**(8): p. 1350-1361.
- [10] Lamuta, C., G. Di Girolamo, and L. Pagnotta, *Microstructural, mechanical and tribological properties of nanostructured YSZ coatings produced with different APS process parameters*. Ceramics International, 2015. **41**(7): p. 8904-8914.
- [11] Langhof, N., et al., *Full-ceramic brake systems for high performance friction applications*. Journal of the European Ceramic Society, 2016. **36**(15): p. 3823-3832.
- [12] Dresel, W., *Lubricants and lubrication*. 2007: John Wiley & Sons.
- [13] Tsunekawa, Y., I. Ozdemir, and M. Okumiya, *Plasma sprayed cast iron coatings containing solid lubricant graphite and h-BN structure*. Journal of Thermal Spray Technology, 2006. **15**(2): p. 239-245.
- [14] Podgornik, B., et al., *Tribological behaviour and lubrication performance of hexagonal boron nitride (h-BN) as a replacement for graphite in aluminium forming*. Tribology International, 2015. **81**(Supplement C): p. 267-275.
- [15] Hsiao, W.T., et al., *The microstructural characteristics and mechanical properties of Ni–Al/h-BN coatings deposited using plasma spraying*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(32): p. 8239-8245.
- [16] Kim, S.-H., et al., *Effects of solid lubricant and laser surface texturing on tribological behaviors of atmospheric plasma sprayed Al₂O₃-ZrO₂ composite coatings*. Ceramics International, 2017. **43**(12): p. 9200-9206.
- [17] Tekmen, C., et al., *Structural evolution of mechanically alloyed Al–12Si/TiB₂/h-BN composite*

- powder coating by atmospheric plasma spraying*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(14): p. 2046-2051.
- [18] Du, L., et al., *Preparation and wear performance of NiCr/Cr3C2–NiCr/hBN plasma sprayed composite coating*. Surface and Coatings Technology, 2011. **205**(12): p. 3722-3728.
- [19] Zhao, Y., et al., *Influence of Substrate Properties on the Formation of Suspension Plasma Sprayed Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2018. **27**(1): p. 73-83.
- [20] Darut, G., et al., *Tribological performances of YSZ composite coatings manufactured by suspension plasma spraying*. Surface and Coatings Technology, 2013. **217**: p. 172-180.
- [21] Zhang, X., et al., *Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of hot-pressed ZrO2(3Y)-BN composites*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **497**(1): p. 195-199.
- [22] Sechi, Y., T. Matsumoto, and K. Nakata, *Time Dependence of Contact Angle between Silver-Copper- Titanium Alloys and Boron Nitride*, in *Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials III*. 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 175-182.
- [23] Weibull, W., *A Statistical Distribution Function of Wide Applicability*. Journal of Applied Mechanics, 1951. **18**: p. 293-297.
- [24] Walck, C., *Hand-book on statistical distributions for experimentalists*. 1996.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Dans cette thèse, la projection plasma de suspension SPS a été utilisée pour fabriquer des revêtements céramiques YSZ finement structurés. La projection plasma de suspension est un procédé complexe par le nombre de variables à ajuster mais qui permet aussi de modifier la microstructure des revêtements dans une large plage. Deux objectifs principaux composaient ce travail à savoir la recherche de paramètres opératoires critiques vis-à-vis du taux de porosité et le comportement en frottement de revêtements composites.

Concernant le premier objectif: les investigations ont été menées par approches couplées de l'expérimental et de la modélisation. Des propriétés du plasma comme son enthalpie, sa densité, sa vitesse, combinées à celles de la suspension via sa charge massique, sa phase liquide, aux caractéristiques relatives au substrat par sa nature, sa topologie de surface, sa température et à d'autres éléments critiques comme la distance de projection ou le débit d'alimentation ont été modifiés pour élaborer les revêtements YSZ. Cela a permis de construire une base de données suffisante qui permette de saisir l'influence des paramètres d'entrée sur les paramètres de sortie correspondant aux propriétés des dépôts.

- Les effets des propriétés du substrat, des propriétés de suspension et d'autres conditions de projection ont été analysés et les résultats expérimentaux ont indiqué que:
 - Une capacité de transfert thermique plus élevée du substrat (comparaison entre Alu et Acier) accélère la vitesse de refroidissement de la particule. Le nombre de particules déposées sous forme sphérique est plus important et le revêtement affiche une porosité plus élevée. En augmentant la rugosité de surface de substrat, la microstructure du revêtement SPS glisse d'une structure présentant des fissures verticales vers une structure colonnaire si bien qu'un revêtement dense avec moins de fissures a été élaboré sur un substrat épais de surface lisse avec une capacité de transfert thermique faible. L'augmentation de la température de préchauffage du substrat a été un moyen efficace pour réduire les défauts d'interface dans les revêtements et a permis d'augmenter l'adhérence des revêtements.
 - Une suspension à faible charge massique amène à un revêtement à porosité élevée et une suspension bien dispersée facilite la production de revêtements denses. Un taux de dépôt élevé résulte d'une

suspension avec une charge massique plus élevée ou d'une suspension à base de phase liquide avec une chaleur latente de vaporisation plus faible.

L'augmentation de la distance de projection a été efficace pour réduire la porosité des revêtements tout comme l'augmentation du pas de projection qui a permis de générer une structure colonnaire.

- Les performances des revêtements SPS (mécanique, thermique, tribologique) ont été mesurées en fonction de leur taux de porosité. Trois techniques de mesure de la porosité ont été employées pour une analyse complète de la porosité au sein des revêtements: la méthode par analyse d'images, la transmission des rayons X et la méthode USAXS pour la détection de la nanoporosité. Dans la fenêtre de tests opérés au cours de cette thèse, les résultats ont montré que :
 - La microdureté des revêtements SPS diminue avec l'augmentation de la porosité du revêtement alors que l'écart type sur ces mesures évolue à l'inverse. La dureté la plus élevée apparaît sur les revêtements les plus denses et la valeur peut atteindre Hv 850.
 - La diffusivité thermique et la conductivité thermique diminuent avec l'augmentation de la porosité du revêtement., la conductivité thermique des revêtements peut être modifiée d'environ 0,5 à 1,4 Wm⁻¹K⁻¹. La conductivité thermique inférieure des revêtements SPS est très prometteuse pour la fabrication de revêtements de type barrière thermique (TBCs).
 - La diminution de la porosité du revêtement permet de réduire le coefficient de frottement, et permet d'obtenir un revêtement avec une résistance à l'usure plus élevée. Le coefficient de frottement et le taux d'usure le plus faible du revêtement peuvent être réduits à 0.5 et 13.10⁻⁵ mm³N⁻¹m⁻¹, respectivement.
- L'analyse multivariée sur les données expérimentales a été réalisée en employant des méthodes statistiques mathématiques pour étudier l'influence des paramètres d'entrée sur la porosité du revêtement (choisi comme paramètre de sortie). La tendance et la sensibilité de l'influence des paramètres d'entrée ont également été étudiées en utilisant l'analyse statistique de variance (ANOVA) et le coefficient standard de corrélation. Les résultats ont montré que:

- La porosité des revêtements SPS présente une corrélation négative avec la puissance du plasma (via le changement de l'intensité de courant) et la charge massique de suspension alors qu'une corrélation positive est trouvée avec la taille initiale de la poudre, la distance de projection, le pas de projection et la rugosité de la surface du substrat. Cela signifie alors que la porosité peut être réduite par l'augmentation de la puissance du plasma et la charge massique de suspension, ou par la diminution de la taille initiale de la poudre, la distance de projection, le pas de projection et la rugosité de la surface du substrat. La distance de projection est le facteur principal affectant la porosité totale, la charge massique de suspension et la rugosité de surface du substrat sont aussi deux paramètres sensibles.
- La teneur en petits pores ($<1 \mu\text{m}$) des revêtements SPS présente une corrélation négative avec la charge massique de suspension et la taille de la poudre, et une corrélation positive avec la distance de projection, le pas de projection et la rugosité du substrat. En conclusion, les deux principaux facteurs qui influent sur la teneur en petits pores dans les revêtements SPS sont la charge massique de suspension et la taille de la poudre.
- Un modèle linéaire et un modèle prédictif quadratique ont été développés pour évaluer la porosité totale et les petits pores au sein des revêtements. Les résultats des simulations des modèles prédictifs ont indiqué que, dans la fenêtre de tests opérés au cours de cette thèse, la porosité totale des revêtements pouvait être ajustée de 18% à 42% et la teneur en petits pores ($<1 \mu\text{m}$) pouvait être modifiée dans la plage de 7% à 28%.

Concernant le deuxième objectif : Des revêtements composites YSZ/h-BN destinés à améliorer les performances tribologiques du revêtement céramique ont été élaborés à partir de différents contenus (1, 2,5, 5 et 8 wt.%) et de différentes tailles de poudre h-BN (0,3, 0,6 et 4 μm). Les revêtements composites YSZ/h-BN ont été fabriqués par la projection plasma de suspension et leur microstructure, performance mécanique et comportements tribologiques ont été étudiés pour confirmer que :

- La réduction du coefficient de frottement et du taux d'usure est obtenue en incorporant de la poudre h-BN dans le revêtement YSZ. Le

coefficient de frottement de ce revêtement composite est de 0,42 (0,55 pour le revêtement YSZ) et son taux d'usure de $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ($13,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour le revêtement YSZ).

- Lorsque le contenu et la taille de particules h-BN dans le mélange augmentent, la distribution de probabilité de la microdureté du revêtement peut devenir bimodale. Une particule h-BN plus fine est plus utile pour améliorer les propriétés tribologiques du revêtement mais le contenu optimal de cet ajout de poudres h-BN dépend de leur taille.
- Trois conditions d'usure sont observées sur les revêtements composites YSZ/h-BN à savoir la surface abimée par de nombreuses rainures, la surface contenant un film lubrifiant, et la surface contenant les délaminations, et correspondent à trois mécanismes d'usure.

Perspectives

Le travail présenté dans cette thèse ouvre maintenant de nombreuses perspectives de recherche pour faire suite à ces résultats :

- Dans l'analyse de la porosité, les résultats expérimentaux ont démontré que la combinaison des différentes méthodes (analyse d'images, transmission des rayons X et analyse de la nanoporosité par USAXS) se révélait une bonne approche pour caractériser l'architecture poreuse des revêtements SPS. Cependant, la connaissance des mécanismes de formation des pores (nano ou micro) serait intéressante à expérimenter. Par conséquent, avec l'aide de ces techniques, il est envisagé d'étudier ces aspects dans nos futurs travaux.
- Parce que des modèles statistiques ont été employés pour l'évaluation quantitative de la porosité du revêtement et sont basés sur l'analyse de résultats expérimentaux, la qualité du modèle dépend inévitablement de la précision des données expérimentales. Afin d'améliorer ces modèles prédictifs, une campagne de tests où d'autres variables seraient étudiées serait souhaitable car elle permettrait d'enrichir la base expérimentale, d'affiner les poids de la contribution de chaque variable et de proposer ensuite des modèles intégrant des plages de

variations plus étendues.

- Comparés aux techniques de fabrication traditionnelles (APS, EB-PVD,), les revêtements SPS obtenus dans cette thèse ont une conductivité thermique relativement faible ($0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Ils sont donc particulièrement prometteurs pour un usage en tant que barrière thermique (TBCs). Cependant, pour de telles applications industrielles, la durée de vie du revêtement à une température élevée devrait être considérée aussi. Ainsi, des expériences, telles que les essais de fatigue thermocyclique (TCF) et les essais de choc thermique, devraient finir de compléter cette étude.
- L'étude du revêtement composite YSZ/h-BN a démontré la faisabilité du procédé SPS pour la fabrication de revêtements composites nanostructurés. Par conséquent, il serait important de tester le potentiel de la technique sur d'autres additifs (par exemple YSZ/polymère, SiC, Al_2O_3) qui sont utilisés pour des applications bien spécifiques et de comparer leurs performances avec celles obtenues avec d'autres procédés.

Etude de la microstructure et des performances des revêtements céramiques YSZ finement structurés obtenus
par projection plasma de suspension



SPIM

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

