



**HAL**  
open science

# Des revêtements autoportés en aluminosilicates jusqu'à 1 cm d'épaisseur et 80 % de porosité par projection plasma : développement et caractérisation thermomécanique

Vincent Fournier

► **To cite this version:**

Vincent Fournier. Des revêtements autoportés en aluminosilicates jusqu'à 1 cm d'épaisseur et 80 % de porosité par projection plasma : développement et caractérisation thermomécanique. Matériaux. Université de Limoges, 2021. Français. NNT : 2021LIMO0043 . tel-03334456

**HAL Id: tel-03334456**

**<https://theses.hal.science/tel-03334456v1>**

Submitted on 3 Sep 2021

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

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

École doctorale n°609 : Sciences et Ingénierie des Matériaux,  
Mécanique, Énergétique

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

*présentée et soutenue publiquement par*

**Vincent Fournier**

le 11 mai 2021

---

**Des revêtements autoportés en aluminosilicates  
jusqu'à 1 cm d'épaisseur et 80 % de porosité par  
projection plasma : développement et caractérisation  
thermomécanique**

---

Thèse dirigée par

Hélène Ageorges et Erick Meillot

**Jury :**

M. François Gitzhofer	Pr., Université de Sherbrooke, Canada	Rapporteur
M. Vincent Guipont	CR, HDR, MINES ParisTech	Rapporteur
M. Erick Meillot	Dr. HDR, CEA Le Ripault, Monts	Examineur
Mme. Hélène Ageorges	MCF, HDR, IRCER, Université de Limoges	Examineur
M. Marc Huger	Pr., IRCER, Université de Limoges	Examineur
M. Vincent Rat	DR, HDR, IRCER, UMR CNRS, Université de Limoges	Examineur
Mme. Aurélie Quet	Dr. Ingénieur, CEA Le Ripault, Monts	Invitée
M. Vincent Debout	Dr. Ingénieur, ArianeGroup, Bordeaux	Invité







# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de revêtements par projection du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) du Ripault.

Je remercie M. Vincent Guipont et M. François Gitzhofer de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteur de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à M. Vincent Rat et à M. Marc Huger d'être rapporteur de cette thèse.

Je tiens à remercier M. Vincent Debout pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Mme Aurélie Quet pour m'avoir encadré lors de cette thèse.

Je remercie Mme Hélène Ageorges, maître de conférences à l'université de Limoges et M. Erick Meillot, ingénieur de recherche au CEA Le Ripault d'avoir dirigé ces travaux de thèse.

Je remercie également tout le personnel du laboratoire de m'avoir accompagné durant ces trois années dans la bonne humeur.

Enfin, un grand merci à tous mes proches et à ma famille pour leur soutien.

# Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



# Table des matières

Liste des acronymes .....	xii
Nomenclature .....	xiv
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 – État de l’art .....	7
1.1. Revêtements poreux par projection thermique .....	9
1.1.1. Cas de la projection plasma .....	9
1.1.1.1. Procédés de projection plasma conventionnels.....	9
1.1.1.2. Procédés de projection plasma de suspensions et de solutions.....	13
1.1.1.3. Projection plasma hybride.....	14
1.1.1.4. Projection plasma d’agents porogènes.....	15
1.1.2. Autres procédés .....	16
1.2. Projection plasma d’aluminosilicates .....	17
1.2.1. Cas des revêtements de mullite, leurs propriétés.....	18
1.2.2. Revêtements de cordiérite et leurs caractéristiques.....	22
1.3. Procédé de projection plasma .....	24
1.3.1. Principe général .....	24
1.3.2. Influence des paramètres de fonctionnement sur l’écoulement plasma .....	25
1.3.2.1. Nature et débit des gaz plasmagènes .....	25
1.3.2.2. Intensité d’arc et diamètre de tuyère.....	26
1.3.3. Traitement des particules dans le jet plasma .....	27
1.3.3.1. Injection des particules .....	27
1.3.3.2. Traitement thermochimique des particules.....	28
1.3.4. Des particules aux lamelles .....	29
1.3.5. Des lamelles aux revêtements.....	31
1.4. Contraintes résiduelles en projection plasma.....	32
1.4.1. Contraintes dues à la préparation de surface : le sablage .....	32
1.4.2. Contraintes induites par la projection plasma.....	33
1.4.2.1. Contraintes de trempe .....	33
1.4.2.2. Contraintes de refroidissement .....	35
1.4.2.3. Contraintes de changement de phase .....	36
1.4.2.4. Contraintes liées au gradient de température .....	36
1.4.3. Principe de mesure de la flèche .....	37
1.5. Conclusion .....	40
Chapitre 2 – Stratégie expérimentale .....	41
2.1. Réalisation des revêtements .....	43



2.1.1. Matériaux sélectionnés .....	43
2.1.1.1. Matrice en aluminosilicate .....	43
2.1.1.2. Agents porogènes .....	45
2.1.1.2.1. Agent minéral .....	45
2.1.1.2.2. Agent organique .....	45
2.1.1.3. Substrats et leur préparation de surface .....	46
2.1.2. Dispositif de projection plasma .....	47
2.1.2.1. Torche de projection .....	47
2.1.2.2. Configurations et cinématiques de projection.....	47
2.1.2.2.1. Configuration cylindrique .....	47
2.1.2.2.2. Configuration plateau .....	48
2.1.2.2.3. Configuration statique .....	49
2.1.2.3. Régulation de la température .....	50
2.1.2.4. Conditions opératoires .....	52
2.1.3. Caractérisation physico-chimique des poudres et des revêtements.....	53
2.1.4. Mesure des contraintes résiduelles .....	54
2.1.4.1. Dispositif expérimental .....	54
2.1.4.2. Modèles utilisés .....	56
2.2. Mesure des propriétés thermiques .....	57
2.2.1. Diffusivimétrie.....	57
2.2.1.1. La diffusivité thermique.....	57
2.2.1.2. Dispositif expérimental et méthodologie .....	58
2.2.1.3. Modèles utilisés pour la détermination de $a_{th}$ .....	60
2.2.2. Estimation du pouvoir d'isolation des matériaux poreux .....	61
2.2.2.1. Préambule .....	61
2.2.2.2. Principe et dispositif expérimental.....	61
2.3. Mesure des propriétés mécaniques .....	63
2.3.1. Méthodes non destructives .....	63
2.3.1.1. Instrument « RFDA professional » .....	63
2.3.1.2. Instrument GrindoSonic®MK6A .....	65
2.3.2. Méthodes destructives .....	65
2.4. Conclusion .....	67
Chapitre 3 – Développement architectural de revêtements poreux .....	69
3.1. Microstructures poreuses obtenues via l'évacuation de l'agent organique .....	71
3.1.1. Cas de la matrice céramique en cordiérite.....	72
3.1.1.1. Étude du degré d'étalement des particules.....	72

3.1.1.2. Microstructure des revêtements .....	74
3.1.1.3. Revêtements de polyester aromatique .....	77
3.1.1.4. Revêtements de cordiérite et de polyester aromatique .....	80
3.1.1.5. Réalisation des microstructures poreuses .....	84
3.1.1.5.1. Influence du traitement thermique sur les revêtements de cordiérite.	84
3.1.1.5.2. Revêtements poreux de cordiérite et de polyester aromatique.....	86
3.1.2. Cas de la matrice céramique en mullite.....	92
3.2. Microstructures poreuses obtenues via l'évacuation du composé minéral .....	96
3.2.1. Cas d'un squelette en mullite.....	97
3.2.2. Cas d'une matrice en cordiérite .....	100
3.3. Conclusion .....	101
Chapitre 4 – Étude des contraintes résiduelles .....	105
4.1. Étude préliminaire.....	108
4.1.1. Profil caractéristique obtenu avec l'ICP .....	108
4.1.2. Influence du plasma et du flux cryogénique.....	111
4.2. Projection plasma d'aluminosilicates .....	113
4.2.1. Influence du système de refroidissement cryogénique.....	113
4.2.2. Influence du débit de poudre d'aluminosilicate .....	117
4.2.2.1. Projection plasma de cordiérite.....	117
4.2.2.2. Comparaison avec la projection plasma de mullite .....	119
4.2.3. Influence de la cinématique robot .....	120
4.2.4. Montée en épaisseur des revêtements de cordiérite.....	122
4.2.4.1. Influence de l'épaisseur sur la génération des contraintes résiduelles....	122
4.2.4.2. Influence de la reprise de projection sur les contraintes résiduelles .....	123
4.3. Projection plasma des agents porogènes.....	124
4.3.1. Cas du composé organique .....	124
4.3.2. Projection de l'agent minéral.....	127
4.4. Coprojection plasma d'aluminosilicates et d'agents porogènes .....	128
4.4.1. Coprojection de cordiérite/polyester sans sous-couche intermédiaire .....	129
4.4.2. Coprojection de cordiérite/polyester avec une sous-couche organique.....	130
4.4.3. Coprojection de mullite/polyester avec une sous-couche.....	133
4.4.3.1. Illustration du phénomène de délamination .....	133
4.4.3.2. Obtention de revêtements épais .....	136
4.5. Quantification des contraintes résiduelles .....	138
4.5.1. Contraintes de refroidissement .....	139
4.5.1.1. Influence de l'épaisseur des revêtements.....	139
4.5.1.2. Influence du refroidissement cryogénique.....	140

4.5.1.3. Influence du débit de poudre.....	141
4.5.1.4. Influence de la cinématique de projection .....	142
4.5.1.5. Influence de la nature de la matrice céramique .....	142
4.5.2. Contraintes de trempe et contraintes résiduelles .....	143
4.6. Prémices à la réalisation de pièces épaisses autoportées .....	145
4.7. Conclusion .....	147
Chapitre 5 – Structures autoportées épaisses poreuses .....	149
5.1. Influence du refroidissement cryogénique sur le rendement pondéral des agents porogènes .....	151
5.1.1. Cas de l’agent minéral .....	152
5.1.2. Cas de l’agent organique .....	154
5.2. Élaboration de pièces épaisses planes .....	157
5.2.1. Coprojection de cordiérite et d’agent minéral .....	157
5.2.2. Cas de la mullite et de l’agent organique .....	162
5.2.2.1. Emploi de la sous-couche minérale .....	162
5.2.2.2. Utilisation de la sous-couche organique .....	164
5.2.2.2.1. Utilisation de la configuration cylindrique.....	164
5.2.2.2.2. Utilisation de la configuration plateau .....	165
5.2.2.2.3. Utilisation de la configuration statique .....	167
5.3. Élaboration de pièces épaisses cylindriques .....	171
5.4. Conclusion .....	173
Chapitre 6 – Comportement thermomécanique des isolants.....	175
6.1. Comportement mécanique des isolants.....	177
6.1.1. Évaluation du module d’Young.....	178
6.1.1.1. Nuances poreuses évaluées .....	178
6.1.1.2. Méthodes non destructives.....	180
6.1.1.2.1. Instrument « <b>RFDA</b> professionnel » .....	180
6.1.1.2.2. GrindoSonic®MK6A .....	184
6.1.1.3. Méthode destructive : essais de flexion .....	185
6.1.1.3.1. Préambule aux essais de rupture .....	185
6.1.1.3.2. Essais de flexion 4 points .....	186
6.1.1.4. Récapitulatif.....	188
6.1.1.5. Lois de comportement.....	189
6.1.1.5.1. Relation de Mackenzie .....	190
6.1.1.5.2. Expression d’Eudier .....	191
6.1.2. Mesure des grandeurs à la rupture .....	194
6.1.2.1. Contrainte à la rupture .....	194

6.1.2.2. Déformation à la rupture .....	195
6.2. Comportement thermique des isolants .....	199
6.2.1. Évaluation de la conductivité thermique .....	199
6.2.1.1. Conductivité thermique à température ambiante .....	199
6.2.1.1.1. Mesure de la diffusivité thermique.....	199
6.2.1.1.2. Calcul de la conductivité thermique.....	203
6.2.1.2. Conductivité thermique mesurée en température, jusqu'à 800 °C .....	205
6.2.1.2.1. Mesure de la diffusivité thermique.....	205
6.2.1.2.2. Calcul de la conductivité thermique.....	206
6.2.1.3. Lois de comportement.....	207
6.2.1.3.1. À température ambiante .....	207
6.2.1.3.2. En température jusqu'à 800 °C .....	210
6.2.2. Mesure de la clarté.....	210
6.2.3. Caractérisation du pouvoir d'isolation .....	212
6.3. Comparaison avec la littérature .....	214
6.4. Conclusion .....	216
Conclusion générale .....	219
Références bibliographiques .....	227
Annexes .....	245
Annexe A – Principaux procédés d'élaboration des aluminosilicates et propriétés des isolants obtenus .....	247
Annexe B – Introduction aux transferts thermiques.....	261
Annexe C – Projection plasma .....	265
Annexe D – Modèles de détermination des contraintes résiduelles.....	279
Annexe E – Caractérisation des poudres et revêtements.....	304
Résumé.....	317
Abstract .....	317

## Liste des acronymes

**ATD** : Analyse Thermique Différentielle ;  
**ASTM** : American Society for Testing and Materials ;  
**ATG** : Analyse Thermogravimétrique ;  
**APS** : Atmospheric Plasma Spraying ;  
**CEA** : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives ;  
**CES** : Cambridge Engineering Selector ;  
**CVD** : Chemical Vapor Deposition ;  
**DRX** : Diffraction des Rayons X ;  
**DSC** : Differential Scanning Calorimetry ;  
**DET** : Déterminant d'une matrice ;  
**DHD** : Deep-Hole Drilling ;  
**EN** : European Norm ;  
**ESA** : European Space Agency ;  
**HDPE** : High Density Polyethylene ;  
**HDR** : Habilitation à Diriger des Recherches ;  
**HVOF** : High Velocity Oxy Fuel ;  
**ICP** : *In Situ* Coating Property ;  
**ISO** : International Organization for Standardization ;  
**IR** : Rayonnement Infrarouge ;  
**IRCER** : Institut de Recherche sur les Céramiques ;  
**IUPAC** : International Union of Pure and Applied Chemistry ;  
**IXV** : Intermediate eXperimental Vehicle ;  
**LPPS** : Low Pressure Plasma Spraying ;  
**LZO** : Lanthanum Zirconium Oxide ;  
**MCMB** : MesoCarbon-MicroBead carbon powder ;  
**MEB** : Microscope Électronique à Balayage ;  
**MET** : Microscopie Électronique en Transmission ;  
**NiO** : Nickel Oxide ;  
**NF** : Norme Française ;  
**PCL** : Polymères à Cristaux Liquides ;  
**PDF** : Projection Dynamique à Froid ;  
**PEEK** : PolyEtherEtherKetone ;  
**PMMA** : Polyméthacrylate de méthyle ;  
**PVD** : Physical Vapor Deposition ;

**RIDER** : Reusable Integrated Demonstrator for Europe Return ;

**RFDA** : Resonance Frequency & Damping Analysis ;

**SPS** : Suspension Plasma Spraying ;

**SPPS** : Solution Precursor Plasma Spraying ;

**SLPM** : Standard Liter Per Minute ;

**SrO** : Strontium Oxide ;

**WIP** : Water Immersion Porosimetry ;

**XPS** : X-Ray Photoelectron Spectroscopy ;

**YSZ** : Yttria-Stabilized Zirconia.

# Nomenclature

## Lettres grecques

- $\alpha_c$  : coefficient de dilatation thermique du revêtement ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ;
- $\alpha_0$  : coefficient de dilatation thermique du matériau, avant projection ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ;
- $\alpha_s$  : coefficient de dilatation thermique du substrat ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ;
- $\beta$  : coefficient de dilatation thermique isobare ( $1/T$  pour un gaz parfait) ;
- $\varphi_c$  : travail de sortie du matériau constituant la cathode (eV) ;
- $\xi_{\max}$  : degré d'étalement maximale des particules ;
- $\varepsilon_f$  : déformation en flexion 3 – 4 points (%) ;
- $\varepsilon$  : rapport du rayon du disque du matériau fondu à l'instant de l'impact rapporté au diamètre de la gouttelette avant impact ;
- $\Delta\varepsilon_0$  : différence de déformation entre le revêtement et le substrat ;
- $\delta$  : rapport entre l'épaisseur du revêtement et du substrat ;
- $\delta_j$  : position de l'axe neutre à l'issue de la projection de la  $i^{\text{ème}}$  couche (m) ;
- $\gamma$  : rapport entre le module d'Young du revêtement et du substrat ;
- $\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;
- $d_{\text{réelle}}$  : densité réelle ;
- $d_{\text{apparente}}$  : densité apparente ;
- $\rho_l$  : masse volumique de la gouttelette à l'état liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;
- $\rho_s$  : masse volumique de la particule à l'état solide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;
- $\nu_c$  : coefficient de Poisson du revêtement
- $\nu_s$  : coefficient de Poisson du substrat ;
- $\sigma$  : tension superficielle ( $\text{N.m}^{-1}$ ) ;
- $\sigma_{\text{At}}$  : contrainte d'Atkinson (MPa) ;
- $\sigma_f$  : contrainte de flexion (MPa) ;
- $\sigma_{c_j}$  : contrainte développée au sein de la  $j^{\text{ème}}$  couche de dépôt (MPa) ;
- $\sigma_{\text{BS}}$  : contrainte de Brenner et Senderoff (MPa) ;
- $\sigma_{\text{Th}}$  : contrainte de refroidissement (MPa) ;
- $\sigma_{\text{St}}$  : contrainte de Stoney (MPa) ;
- $\sigma_{\text{Qcm}}$  : contrainte de trempe moyenne, définie pour chaque cycle (MPa) ;
- $\sigma_c$  : contrainte développée au sein du revêtement (MPa) ;
- $\sigma_s$  : contrainte développée au sein du substrat (MPa) ;
- $\sigma_Q$  : contrainte de trempe intrinsèque au matériau (MPa) ;
- $\bar{\sigma}_c$  : contrainte moyenne développée au sein du revêtement, pour  $z = t_s + t_c/2$  (MPa) ;

$\sigma_{\max}$  : contrainte maximale développée au sein d'un splat (GPa) ;  
 $\sigma_0$  : contrainte résiduelle présente dans le revêtement, postdépôt (MPa) ;  
 $\lambda_X$  : longueur d'onde des rayons X (nm) ;  
 $\mu$  : viscosité dynamique du fluide (Pa.s<sup>-1</sup>) ;  
 $\chi^2$  : écart quadratique ;  
 $\tau$  : constante de temps (s) ;  
 $\tau_p$  : taux de particules partiellement étalées ;  
 $\theta_c$  : angle de contact liquide/solide (°) ;  
 $\theta_B$  : angle de Bragg, l'angle du rayon incident sur l'échantillon à analyser (°) ;  
 $\theta$  : position de la fibre neutre (mm) ;  
 $\Delta y$  : flèche de l'éprouvette positionnée sur le système de fixation de l'ICP (m) ;  
 $\Delta K$  : variation de courbure entre l'instant final et initial (m<sup>-1</sup>) ;  
 $\Delta K_d$  : variation de courbure à la fin de la projection plasma (m<sup>-1</sup>) ;  
 $\Delta K_{in}$  : variation initiale de courbure induite par le premier passage de la torche (m<sup>-1</sup>) ;  
 $\Delta K_{th}$  : variation de courbure induite par le refroidissement substrat/revêtement ;  
 $\Delta V_z$  : volume de la vanne Z en position fermée (m<sup>3</sup>) ;  
 $\Delta T_c$  : différence de température au sein d'une cellule poreuse (K).

## Lettres latines

$a_{th}$  : diffusivité thermique (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) ;  
 $A$  : aire d'un objet (m<sup>2</sup>) ;  
 $B$  : constante utilisée pour la mesure des ondes acoustiques ;  
 $C$  : circularité ;  
 $D$  : constante utilisée pour la mesure des ondes acoustiques ;  
 $c$  : célérité de la lumière (m.s<sup>-1</sup>) ;  
 $c_p$  : chaleur spécifique à pression constante (J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ;  
 $d_i$  : distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques (nm) ;  
 $d$  : constante empirique utilisée dans la loi de comportement de type exponentiel ;  
 $D_a$  : diamètre de l'anode de la torche (m) ;  
 $D_{\max}$  : diamètre d'une particule suite à son impact sur le substrat ou le revêtement (μm) ;  
 $D_m$  : débit de poudre injecté au sein du plasma (g/min) ;  
 $D_{mg}$  : débit massique du mélange de gaz plasmagènes (kg.s<sup>-1</sup>) ;  
 $D_o$  : diamètre initial d'une particule impactant le substrat ou le revêtement (μm) ;  
 $E_0$  : module d'Young du matériau, avant projection (GPa) ;  
 $E_s$  : module d'Young du substrat (GPa) ;  
 $E_i$  : module d'Young de la couche  $i$  du dépôt (GPa) ;



$E_c$  : module d'Young du revêtement (GPa) ;  
 $E_s'$  : module d'Young biaxial du substrat (GPa) ;  
 $E_c'$  : module d'Young biaxial du revêtement (GPa) ;  
 $f_a$  : déplacement des appuis internes du montage de flexion (mm) ;  
 $f_1$  : constante empirique utilisée dans la relation de Mackenzie ;  
 $f_2$  : constante empirique utilisée dans la relation de Mackenzie ;  
 $f_3$  : constante empirique utilisée dans la relation de Mackenzie ;  
 $f_4$  : constante empirique utilisée dans la relation de Mackenzie ;  
 $f_f$  : fréquence de résonance fondamentale de flexion (Hz) ;  
 $f_t$  : fréquence de résonance fondamentale de torsion (Hz) ;  
 $F$  : effort à rupture (N) ;  
 $F_1$  : force générée par suite à la projection de la première couche (N) ;  
 $g$  : accélération de la pesanteur ( $9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ) ;  
 $G$  : constante utilisée dans le modèle de Pureza *et al.* ;  
 $G_c$  : module de cisaillement du revêtement (GPa) ;  
 $h$  : constante de Planck ( $6,62.10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-1}$ ) ;  
 $H$  : constante utilisée dans le modèle de Brenner et Senderoff ;  
 $H_c$  : grandeur caractéristique de la plasticité du matériau, lié à l'écroutissage (GPa) ;  
 $I$  : intensité du courant d'arc (A) ;  
 $j$  : densité de courant ( $\text{A.m}^{-2}$ ) ;  
 $k_s$  : coefficient de solidification ;  
 $k_c$  : conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;  
 $k_B$  : constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) ;  
 $k$  : constante utilisée pour un mélange Ar + 25 %  $\text{H}_2$  ( $k = 0,0259$ ) ;  
 $K$  : courbure du système ( $\text{m}^{-1}$ ) ;  
 $K_i$  : courbure de la couche  $i$  du dépôt, après projection ( $\text{m}^{-1}$ ) ;  
 $K_S$  : facteur de Sommerfeld ;  
 $l$  : distance séparant les lasers 3 et 2 de l'ICP (m) ;  
 $l$  : distance entre un bord de l'éprouvette et la position du point nodal (mm) ;  
 $l_e$  : entraxe supérieur du montage de flexion (mm) ;  
 $L_0$  : dimension caractéristique d'un pore (m) ;  
 $L_c$  : longueur caractéristique du système (m) ;  
 $L_c$  : longueur de l'éprouvette céramique (mm) ;  
 $L_s$  : longueur du substrat métallique (mm) ;  
 $L_e$  : entraxe inférieur du montage de flexion (mm) ;  
 $L$  : chaleur latente de fusion ( $\text{J.kg}^{-1}$ ) ;

$m_c$  : masse du revêtement en céramique (g) ;  
 $m_e$  : masse d'un électron ( $9,11 \cdot 10^{-31}$  kg) ;  
 $m_p$  : masse de poudre envoyée sur le substrat (g) ;  
 $m_s$  : masse sèche du matériau à caractériser (g) ;  
 $m_h$  : masse humide du matériau à caractériser, **WIP** (g) ;  
 $m_i$  : masse immergée du matériau à caractériser, **WIP** (g) ;  
 $n_{cycles}$  : nombre de cycles effectué par le dispositif de projection ;  
 $n_{passes}$  : nombre de passes effectuées par la torche à plasma ;  
 $n_d$  : ordre de diffraction ;  
 $n$  : nombre de points du thermogramme ;  
 $P_f$  : pression finale dans la chambre du pycnomètre à hélium où est situé l'échantillon (Pa) ;  
 $P_j$  : pression initiale dans la chambre de référence (Pa) ;  
 $P_i$  : pression initiale dans la chambre de l'échantillon, avant intrusion de He (Pa) ;  
 $P$  : périmètre d'un objet (m) ;  
 $q_e$  : charge d'un électron ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C) ;  
 $Q$  : constante utilisée dans la modèle de Brenner et Senderoff ;  
 $p$  : pas, distance parcourue par la torche lorsque le porte-substrat a fait un tour (mm) ;  
 $r$  : rayon de courbure (m) ;  
 $R$  : rayon du cylindre, du porte-substrat (mm) ;  
 $R_a$  : Rugosité arithmétique à la surface des revêtements ( $\mu\text{m}$ ) ;  
 $R_{\mu\text{m}}$  : rendement micrométrique de projection thermique ( $\mu\text{m}/\text{cycle}$ ) ;  
 $R_{pondéral}$  : rendement pondéral de projection thermique (%) ;  
 $t$  : temps (ms) ;  
 $t_p$  : temps réel de passage de la torche plasma sur le substrat métallique (s) ;  
 $t_c$  : épaisseur du revêtement (mm) ;  
 $t_c'$  : épaisseur moyenne de chaque couche (modèle de Tsui *et al.*) constituant le revêtement (mm) ;  
 $t_s$  : épaisseur du substrat (mm) ;  
 $t_i$  : épaisseur de la couche  $i$  du dépôt (mm) ;  
 $T$  : facteur de correction utilisée pour les tests d'ondes acoustiques ;  
 $T$  : température du système (K) ;  
 $T_f$  : température de fusion (K) ;  
 $T_{amb}$  : température ambiante (K) ;  
 $T_c$  : température de la cathode (K) ;  
 $T_d$  : température moyenne à la surface du revêtement en cours de construction (K) ;  
 $T_i$  : température de l'enceinte du pycnomètre associée à la pression  $P_i$  (K) ;  
 $T_j$  : température associée à la pression  $P_j$  (K) ;

$T_f$  : température associée à la pression  $P_r$  (K) ;

$u$  : constante empirique utilisée dans la relation d'Eudier ;

$U$  : constante de refroidissement ;

$v_{max}$  : vitesse maximale du plasma au niveau de l'axe de l'anode ( $m.s^{-1}$ ) ;

$v_{rotation}$  : vitesse de rotation du support de projection ( $trs.min^{-1}$ ) ;

$v_{translation}$  : vitesse de translation du robot ( $mm.s^{-1}$ ) ;

$v_{éclairage}$  : vitesse relative du robot par rapport au substrat ( $mm.s^{-1}$ ) ;

$V_s$  : volume de l'échantillon ( $m^3$ ) ;

$V_c$  : volume de la chambre de l'échantillon, de la tuyauterie et de la valve Z du pycnomètre ( $m^3$ ) ;

$V_t$  : volume de la chambre de référence du pycnomètre à hélium et des canalisations associées ( $m^3$ ) ;

$w_c$  : largeur de l'éprouvette céramique (mm) ;

$w_s$  : largeur du substrat métallique (mm).

## Nombres adimensionnels

$O_h$  : nombre d'Ohnesorge, caractérise la déformation de bulles et des gouttelettes, il correspond au rapport des forces visqueuses aux forces d'inertie.

$$O_h = \frac{\mu}{\sqrt{\rho L_c \sigma}}$$

$P_e$  : nombre de Péclet, représente le rapport du transfert par convection sur le transfert par conduction.

$$P_e = R_e P_r = \frac{\rho C_p L_c^2}{t k_c}$$

$P_r$  : nombre de Prandtl, compare la rapidité des phénomènes thermiques et hydrodynamiques dans un fluide,  $P_r$  élevé indique que le profil de température est fortement influencé par le profil de vitesse.

$$P_r = \frac{v}{a_{th}} = \frac{\mu C_p}{k_c}$$

$R_e$  : nombre de Reynolds, caractérise l'écoulement d'un fluide, la nature de son régime (laminaire, transitoire, turbulent).

$$R_e = \frac{\rho v L_c}{\mu}$$

$S_{te}$  : nombre de Stefan, utilisé pour étudier le transfert thermique lors d'un changement de phase.

$$S_{te} = \frac{C_p(T_f - T)}{L}$$

$W_e$  : nombre de Weber, caractérise l'écoulement de fluides à l'interface d'un système multiphasique, il correspond au rapport des forces d'inertie aux forces de tension superficielle.

$$W_e = \frac{\rho v^2 L_c}{\sigma}$$

# **Introduction générale**



Les céramiques poreuses font l'objet d'une très grande attention dans le domaine de l'industrie. Elles sont utilisées dans une grande variété d'applications, telles que l'isolation thermique, les membranes filtrantes, les catalyseurs, les échangeurs thermiques, les bioréacteurs et les réfractaires [1], [2].

Les céramiques poreuses peuvent être définies comme des céramiques possédant une porosité comprise entre 20 et 95 %. Elles se caractérisent par ailleurs par des conductivités thermiques relativement faibles, jusqu'à  $30 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Elles sont alors qualifiées de céramiques super isolantes. Avec leur tenue à température élevée (jusqu'à  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ ), elles constituent de très bons candidats pour des applications d'isolation thermique à haute température. Elles possèdent également une très bonne tenue aux chocs thermiques, une forte stabilité chimique, une bonne tenue mécanique (module d'Young de quelques GPa) ainsi qu'une excellente résistance à l'abrasion. De plus, leur excellente perméabilité explique leur utilisation massive comme membranes filtrantes. Dans la plupart des cas, le contrôle de la distribution en taille des pores présents au sein du matériau est l'élément clé à maîtriser lors de la fabrication. Cette distribution affecte les propriétés thermiques et mécaniques et donc les applications pour lesquelles sont utilisées ces céramiques.

Macroscopiquement, les céramiques poreuses sont composées d'au moins deux phases bien distinctes, une phase solide ou squelette céramique et une phase gazeuse, généralement de l'air, logé dans les pores. Dans certains cas, lorsque la porosité est majoritairement fermée, certains gaz, de propriétés d'isolation thermique meilleures que l'air (argon, krypton par exemple), peuvent être utilisés pour abaisser la conductivité thermique du matériau. Pour la majorité des isolants, la porosité est de type ouverte : les pores sont connectés les uns aux autres avec une distribution en taille et un réseau tridimensionnel dépendant du procédé d'élaboration utilisé.

L'utilisation des céramiques poreuses s'est accentuée avec les développements technologiques. De nombreux procédés d'élaboration permettent la fabrication de céramiques à fort taux de porosité, les plus utilisés sont :

- le frittage de poudre, pour lequel le taux de porosité dépasse rarement 50 % ;
- les procédés utilisant des gabarits : le but étant de reproduire une structure déjà existante ;
- et les émulsions où le réseau poreux est le résultat d'une chimie complexe et instable.

Dans le domaine de la chimie, peuvent être également cités les procédés utilisant des surfactants, des agents moussants ou des gels à base de monomères, où la décomposition d'une barbotine organique issue de la polymérisation d'un polymère entraîne la formation de la porosité. Dans la quasi-totalité des procédés d'élaboration utilisés, un traitement thermique est indispensable. Il permet d'éliminer les différentes phases organiques présentes, de fritter la poudre et de consolider le squelette céramique. Cette étape clé est principalement responsable des propriétés thermiques et mécaniques des matériaux finaux.

Enfin, avec le développement des outils numériques et de l'impression 3D, de nouveaux matériaux fortement structurés et isotropes sont apparus ces dernières années. La conception numérique conduit à l'apparition de nouveaux matériaux poreux. Elle permet par ailleurs d'améliorer la connaissance des différents mécanismes de transfert thermique intervenant dans ceux-ci (conduction, convection et rayonnement électromagnétique).

Les céramiques poreuses super isolantes sont envisagées dans cette étude pour des applications d'isolation thermique liées à l'aérospatial. Elles sont indispensables pour maintenir l'intégrité de la sous-structure interne, de véhicules spatiaux, des conditions extérieures de température et de flux thermique lors de la rentrée atmosphérique, sur des temps caractéristiques de la dizaine de minutes.

L'agence spatiale européenne (ESA : European Space Agency) a procédé, le 11 février 2015, au lancement du véhicule spatial expérimental de type corps portant, nommé **IXV** (Intermediate eXperimental Vehicle). Il s'agit d'un prototype de véhicule spatial réutilisable. Il est le précurseur des prochains modèles développés dans le cadre du projet « Space **RIDER** » (Space Reusable Integrated Demonstrator for European Return) ayant pour but de mettre en orbite basse (450 km d'altitude) un laboratoire spatial réutilisable pour des durées de mission de deux mois. Il aurait pour fonction la réalisation d'expériences en microgravité et la validation technologique des matériaux employés comme protection thermique durant les différents vols successifs envisagés à l'horizon 2024. Une structure en composite à matrice céramique (C-SiC) a été développée pour supporter les sollicitations thermiques et mécaniques extrêmes durant la rentrée atmosphérique (Figure 1, « mechanical shell ») [3].

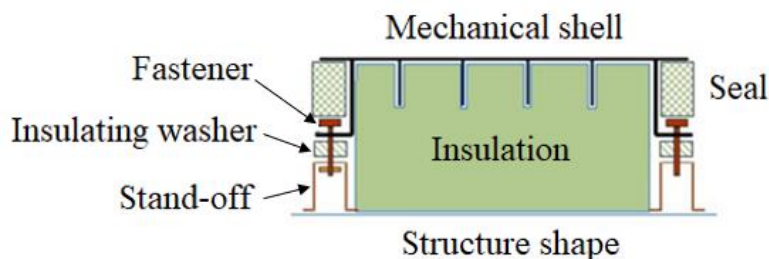


Figure 1 : Système de protection thermique présent au sein de l'IXV [3]

Cette coque, réutilisable, est le premier élément exposé à l'environnement. Elle absorbe et dissipe une partie du flux de chaleur induit par la friction de la structure durant sa traversée de l'atmosphère. Une couche d'isolants est disposée entre la structure rigide extérieure et l'environnement intérieur (Figure 1, « insulation »). Elle retarde pendant la durée de la rentrée atmosphérique la transmission de chaleur et protège par conséquent le système électronique embarqué.

Cette couche doit être la plus isolante et la plus légère possible. Pour ces deux raisons, les matériaux utilisés sont généralement à base d'alumine et de silice. En l'occurrence, pour le test effectué en 2015, des couvertures en alumine ont été disposées au contact du composite et des aérogels en silice au contact de la structure interne, où les sollicitations mécaniques sont moins importantes. Ces couches sont ensuite encapsulées dans un film en polyimide pour éviter le relargage de poussières. Des panneaux isolants sont ainsi constitués. Le système de protection

thermique est formé par l'encastrement de plusieurs panneaux grâce à des systèmes de fixation jouant également un rôle d'étanchéité. Les panneaux sont principalement disposés sur l'avant et la partie basse du véhicule spatial, où les flux thermiques sont les plus importants.

L'étude présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre des matériaux isolants pouvant être utilisés comme protection thermique. Elle a pour objectif l'évaluation du procédé de projection plasma pour la réalisation de ces matériaux. Ce procédé présente en effet quelques atouts tels la possibilité de générer des microstructures variées et donc d'influer sur les propriétés thermiques des revêtements, ou la capacité de revêtir des pièces de géométrie relativement complexe. La porosité est une caractéristique inhérente aux matériaux obtenus par projection plasma. De façon classique, les taux de porosité se situent entre 5 et 20 %. L'utilisation de poudres poreuses, telles des poudres agglomérées, permet d'obtenir des taux de porosité de l'ordre de 30 %. Au-delà, des porogènes éliminés postprojection sont utilisés. Le principal exemple correspond aux matériaux abrasables, dans l'aéronautique, qui présentent des taux de porosités de 35 à 40 %. Dans l'état de l'art, peu de matériaux obtenus par projection plasma présentent des taux de porosité supérieurs à 50 %, comme visés dans cette thèse. L'autre originalité de ces travaux réside dans l'épaisseur cible, de l'ordre de 10 millimètres. En effet, la projection plasma est en premier lieu un procédé de traitement de surface. Les revêtements réalisés ont, de façon classique, des épaisseurs de quelques centaines de microns. Plusieurs millimètres peuvent cependant être obtenus en maîtrisant, en particulier, l'accumulation des contraintes au fur et à mesure de la construction du revêtement. En désolidarisant le revêtement épais du support de projection, des pièces autoportées peuvent alors être obtenues.

Les matériaux attendus doivent être les plus isolants et les plus légers possible, manipulables et usinables, d'épaisseur caractéristique le centimètre et doivent résister à des températures de l'ordre de 1 200 °C tout en maintenant leur intégrité. Pour satisfaire ces exigences, l'étude s'est portée sur la famille des aluminosilicates (matériaux similaires à ceux utilisés comme protection thermique au sein de l'**IXV**, à base d'alumine et de silice).

Le développement des microstructures super isolantes, objet de ce travail de thèse, est présenté en six chapitres :

- le [chapitre 1](#) est une étude bibliographique présentant de façon générale les différents revêtements poreux réalisés dans le domaine de la projection thermique. Elle se focalise ensuite sur la réalisation de revêtements en aluminosilicates avec un procédé de projection plasma ;
- le [chapitre 2](#) décrit la stratégie de développement avec les matériaux, les dispositifs expérimentaux et les moyens de caractérisation utilisés pour le développement d'isolants en aluminosilicates ;
- le [chapitre 3](#) expose le développement architectural de revêtements en aluminosilicates réalisés par projection plasma et les différentes microstructures poreuses en résultant ;



- le **chapitre 4** présente l'évaluation des contraintes résiduelles générées par le procédé de projection plasma pouvant nuire à la réalisation des microstructures poreuses épaisses, d'épaisseur un centimètre ;
- le **chapitre 5** se focalise sur le développement de microstructures poreuses de géométries planes et cylindriques, d'épaisseurs de l'ordre du centimètre ;
- le **chapitre 6** présente le comportement thermomécanique des isolants avec des mesures, entre autres, de conductivités thermiques et de modules d'Young.

Le manuscrit se termine par la conclusion générale sur l'élaboration des microstructures poreuses en aluminosilicates et leurs caractéristiques mécaniques et thermiques obtenues, et par quelques perspectives.

# **Chapitre 1 – État de l’art**



Cet état de l'art a pour but de présenter les différents matériaux poreux existant dans le domaine de la projection thermique. La première partie permet la compréhension des mécanismes d'obtention des revêtements poreux employés dans les milieux industriels, scientifiques et techniques.

Une deuxième partie s'oriente autour de la présentation des revêtements en aluminosilicates obtenus par projection plasma, leurs moyens d'obtention et leurs principales propriétés microstructurales.

Ce premier chapitre s'attache, ensuite, à dresser une présentation générale du procédé de projection plasma utilisée pour la réalisation des isolants en aluminosilicates. Une attention particulière est portée sur la génération des contraintes résiduelles induites par le procédé, du fait de l'épaisseur d'un centimètre souhaitée pour les isolants et des différents moyens de mesure associés.

## **1.1. Revêtements poreux par projection thermique**

Les matériaux poreux, usuellement obtenus dans la littérature par des procédés classiques (« gelcasting », « foam-gelcasting »), sont caractérisés par des taux de porosité supérieurs à 60 % (exemple avec les aluminosilicates en [Annexe A](#)). En projection thermique, il est difficile d'obtenir de telles porosités (la porosité maximale est de l'ordre de 40 %). Cependant, par abus de langage, les revêtements obtenus par projection thermique sont qualifiés de poreux dans cette partie lorsque leur porosité est supérieure à 40 %. Du fait de la difficulté de leur mise en œuvre, les revêtements poreux réalisés par projection thermique, ont rencontré peu d'applications.

### **1.1.1. Cas de la projection plasma**

#### **1.1.1.1. Procédés de projection plasma conventionnels**

Les taux de porosité en projection plasma à pression atmosphérique (APS : Atmospheric Plasma Spraying) sont compris entre 10 et 30 %, ce qui limite la gamme d'utilisation des revêtements « poreux » obtenus. La réalisation de ce type de dépôt se prête bien aux applications de barrières thermiques, dans le domaine de l'aéronautique avec la réalisation de matériaux abrasables utilisés dans les aubes de turbines [4], [5]. De nombreuses études se sont focalisées sur le développement de revêtements par projection plasma utilisables pour ces applications. Dans la majorité des cas, de la zircone dopée est utilisée, du fait de ses propriétés mécaniques et thermiques [6], [7], [8].

La porosité intrinsèque au procédé de projection plasma favorise également une diminution des propriétés thermiques [9]. La porosité interlamellaire, responsable d'une baisse de la conductivité thermique, présente une épaisseur caractéristique inférieure à 200 nm, disparaît lors du traitement thermique, via le frittage de la microstructure. Zhang *et al.* [9] ont également montré l'importance des porosités les plus larges possibles, avec un rapport longueur sur largeur le plus élevé possible. La porosité interlamellaire distribuée horizontalement au sein du revêtement et donc perpendiculaire au flux de chaleur, constitue un frein puissant pour diminuer

la propagation du flux thermique au sein de la microstructure. Par contre, la présence de fissures verticales au sein des revêtements après traitement thermique est responsable de l'augmentation de la conductivité thermique.

Afin de mettre en application l'importance de la porosité interlamellaire et son rapport longueur/largeur, Zhang *et al.* [9] ont introduit un deuxième matériau au sein même du revêtement : **SrO** (oxyde de strontium, composé minéral), qui a la particularité de se dissoudre dans l'eau et joue le rôle d'agent porogène. Leur idée était d'insérer des splats de **SrO** au sein de la microstructure en céramique, comme proposé dans leur modèle théorique (Figure 2.1). Ces splats, ou « large-scale pore » après l'élimination du **SrO** (Figure 2.1a,c), sont distribués idéalement dans le plan du revêtement, avec une épaisseur caractéristique nettement inférieure à leur longueur. Cet enchevêtrement de **SrO** non connecté entraîne la formation de porosité fermée, pour laquelle le transfert par convection est négligeable (définition du transfert par convection et des autres modes de transfert thermiques en Annexe B).

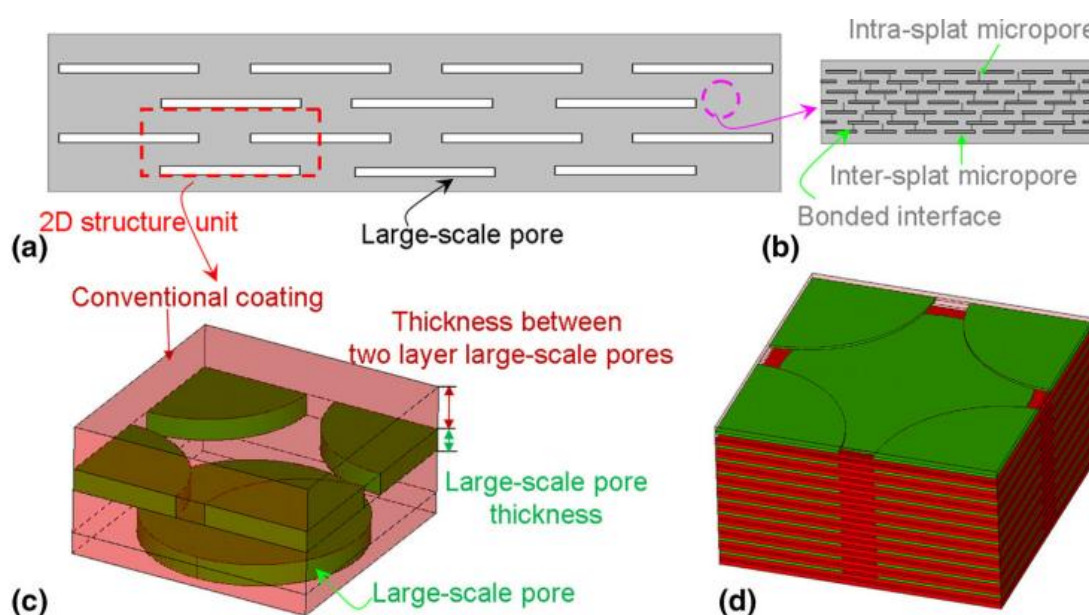


Figure 2.1 : Illustration de l'architecture développée pour diminuer le transfert de chaleur au sein des revêtements réalisés par APS, importance de la taille des pores et de leur agencement [9]

Cette distribution homogène et perpendiculaire au flux de chaleur incident permet la réduction drastique de la conductivité thermique apparente du revêtement. De plus, le squelette céramique est pourvu dans toute son épaisseur d'une porosité interlamellaire (Figure 2.1b), liée au procédé de projection, et d'une microporosité ou fissuration induite principalement par la trempe des particules. Ces porosités dont la taille caractéristique est inférieure à celle induite par l'évacuation de **SrO** favorisent également une diminution de la conductivité thermique apparente du revêtement. Une distribution bimodale de la porosité est recherchée pour améliorer les propriétés thermiques des revêtements de **LZO** (Lanthanum Zirconium Oxide).

Ainsi, une microstructure composée à la fois de pores conventionnels et d'une porosité interlamellaire large et architecturée a été obtenue (Figure 2.2).

Cette microstructure de conductivité thermique inférieure à  $0,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $T_{\text{amb}}$ , présente une porosité de l'ordre de 40 %, résultant de la dissolution dans l'eau de **SrO**. Plus le pourcentage

volumique en **SrO** augmente dans les revêtements, plus les conductivités thermiques postdissolution sont faibles [10]. Elles augmentent lors d'un traitement thermique à 1 300 °C, pour atteindre 0,7 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Ces conductivités thermiques restent cependant plus faibles que celles obtenues pour les barrières thermiques utilisées classiquement, pour lesquelles l'intégration de fines porosités par voie solide est favorisée, via la morphologie de départ de la poudre de céramique.

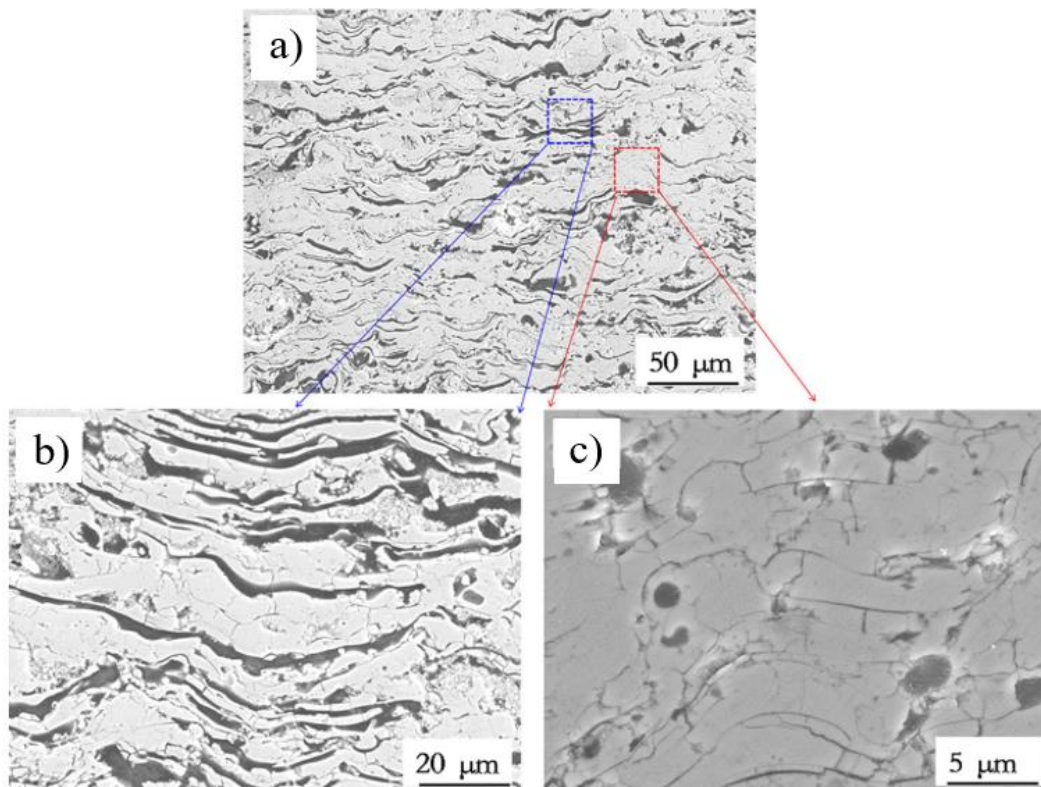


Figure 2.2 : (a) Revêtement de **LZO** après dissolution de l'agent minéral, (b) de porosité interlamellaire architecturée, (c) et de porosité conventionnelle [9]

Dans tous les cas, la conductivité thermique mesurée ne peut pas être uniquement reliée à un seul paramètre caractérisant la porosité. La compréhension et la quantification totale du réseau poreux doivent être effectuées : porosité interlamellaire, fissuration et porosité intralamellaire.

Bobzin *et al.* [11] ont ainsi obtenu des revêtements de zircone dopée (**YSZ** : Ytria Stabilized Zirconia) avec des taux de porosité avoisinant 40 % (cf. Figure 2.3a). Ces revêtements ont été réalisés par projection d'une poudre agglomérée, dont la taille caractéristique des constituants était inférieure au micromètre, en conservant la morphologie de la poudre initiale au sein des revêtements postprojection. Il est possible en traitant partiellement le matériau d'apport au sein du plasma, de restituer la morphologie de la poudre initiale. Dans le cas de l'exemple, illustré Figure 2.3b, l'introduction d'agglomérats dans le revêtement, induit de la porosité nanométrique, favorable à une augmentation de l'isolation du matériau projeté. Comme la microstructure de la Figure 2.2, la porosité est qualifiée de bimodale.

La restitution de la morphologie de la poudre initiale dans le revêtement implique la maîtrise des paramètres de projection plasma pour contrôler la fusion superficielle des particules projetées. En utilisant un paramètre faiblement enthalpique, Bobzin *et al.* [11] ont obtenu des

revêtements à base d'YSZ de conductivité thermique à  $T_{amb}$  avoisinant  $0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et inférieure à  $1,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , à  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ils ont utilisé une torche plasma de type TriPlexPro™ 210 et un plasma binaire, constitué d'argon (70 SLPM : Standard Liter Per Minute) et de diazote (4,5 SLPM), pour une intensité de 450 A et un diamètre d'anode fixé à 9 mm.

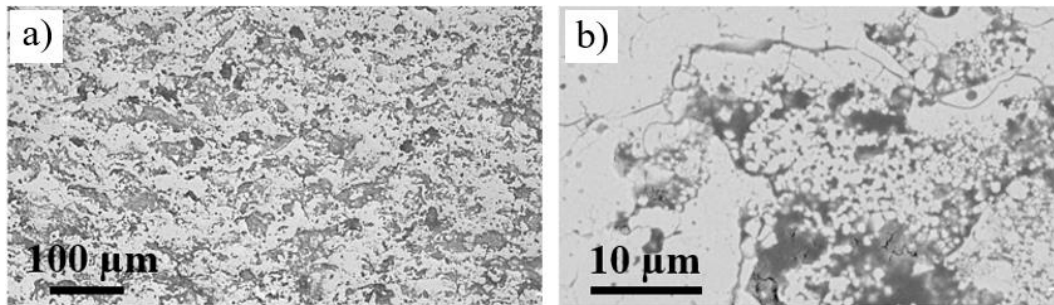


Figure 2.3 : Micrographies d'un revêtement à base d'YSZ en coupe polie a) vue générale, b) exemple d'agglomérat issu du matériau d'apport [11]

La taille des pores constituant les revêtements est un facteur déterminant des propriétés thermiques du matériau, il en est de même pour la taille des grains. Ces deux aspects affectent directement le transfert de chaleur par rayonnement, prépondérant aux hautes températures. Les pores générés en projection plasma à la pression atmosphérique sont constitués d'air. Plus faible est la taille de ces pores, plus faible est la conductivité thermique apparente du gaz constituant le pore.

En effet, la conductivité thermique diminue quand la taille caractéristique du pore est plus faible que le libre parcours moyen des molécules du gaz occupant le pore [9]. Dans le cas de molécules d'air, le libre parcours moyen est de 70 nm, ce qui est bien plus faible que la taille des pores présents dans les revêtements plasma, supérieure à 200 nm, correspondant à la taille caractéristique de la porosité interlamellaire.

D'autres études se sont focalisées sur l'influence de la morphologie de la poudre (autre que l'agglomérée-frittée), sur la morphologie des pores obtenus dans le dépôt et leur influence sur les propriétés thermiques des revêtements. Wang *et al.* [12] ont étudié l'influence de quatre morphologies de poudre d'YSZ sur la génération des interfaces, des fissures et de la porosité en générale : une poudre fondue broyée de forme irrégulière, une poudre sphérique à corps creux, une poudre sphérique dense et une autre sphérique frittée. La conductivité thermique la plus faible a été obtenue avec les particules creuses. Cela est attribué à la présence abondante d'interfaces entre les splats lors de la construction du dépôt. Les particules creuses faiblement fondues viennent s'écraser et s'aplanir sur le substrat et les couches en construction. Du fait de la faible épaisseur des parois des particules, les splats après solidification sont très fins, ce qui génère un nombre de résistances thermiques de contact élevé dans le dépôt à cause du nombre important d'interfaces [13], [14].

Ainsi, Kulkarni *et al.* [13] ont montré que l'utilisation de particules creuses donnent de meilleures propriétés thermiques que les poudres agglomérées-frittées, par la présence de fine porosité induite dans les dépôts. Néanmoins, cet effet s'amenuise lorsque des traitements

thermiques sont réalisés sur ces microstructures [13] : le frittage fait disparaître les fissures horizontales et les porosités interlamellaires du fait de leur faible taille ( $< 200$  nm).

Par le procédé **APS**, la taille minimale des particules qui peuvent être injectées dans le plasma est limitée du fait de la faible coulabilité des poudres et de leur faible quantité de mouvement par rapport à celle du plasma. Lorsque la taille des poudres est inférieure à  $5\ \mu\text{m}$ , les particules s'agglomèrent et empêchent l'écoulement de la poudre dans le circuit du distributeur. Ce sont les raisons du développement de la voie d'injection liquide, pour permettre la projection plasma de particules dont la taille caractéristique est inférieure au micron (**SPS** : Suspension Plasma Spraying).

Pour le procédé **SPS**, l'idée est la même que celle utilisée pour la projection plasma de particules agglomérées, c'est-à-dire instaurer autant que possible de la fine porosité au sein des revêtements, pour favoriser, *inter alia*, une diminution de la conductivité thermique apparente des revêtements.

#### 1.1.1.2. Procédés de projection plasma de suspensions et de solutions

De nombreuses études proposent la réalisation de revêtements à « fort taux de porosité » par projection plasma de suspensions (SPS) ou de solutions (SPPS) comparées à la projection classique (APS).

Zhao *et al.* [15] ont développé des revêtements d'**YSZ** par **SPS** à 44 % de porosité dont 12 % sont attribués à une porosité de taille caractéristique inférieure au micron. Ces revêtements possèdent une conductivité thermique à  $900\ ^\circ\text{C}$  inférieure à  $0,6\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Néanmoins, malgré les très bonnes propriétés thermiques obtenues, les rendements pondéraux et micrométriques obtenus dans le cadre de ces projections restent faibles. Si de forts rendements sont souhaités, des torches à fortes puissances, telles que la SinPlex™ ou la TriPlex™ sont nécessaires car une partie de l'enthalpie du plasma est utilisée pour évaporer le solvant qui véhicule la poudre céramique submicrométrique.

Jadhav *et al.* [16] ont réalisé des microstructures poreuses à 30 % via le procédé **SPPS** (Solution Precursor Plasma Spraying) en injectant dans le plasma des précurseurs organométalliques en solution. Des microstructures poreuses d'**YSZ** à 32 % ont été obtenues, elles ont la particularité d'être stratifiées et fissurées (Figure 2.4).

La stratification est favorable à une diminution des propriétés thermiques alors que la fissuration parallèle au flux de chaleur incident est préjudiciable. Pour ce genre de microstructure architecturée dont l'épaisseur de chaque couche déposée est d'environ  $5\ \mu\text{m}$ , une conductivité thermique de l'ordre de  $0,7\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  est obtenue à  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ .

Toujours dans l'optique d'obtenir des conductivités thermiques les plus faibles possibles, des procédés dits de projection hybride ont été utilisés. Ils combinent les avantages de l'**APS** à ceux du **SPS** et du **SPPS**.



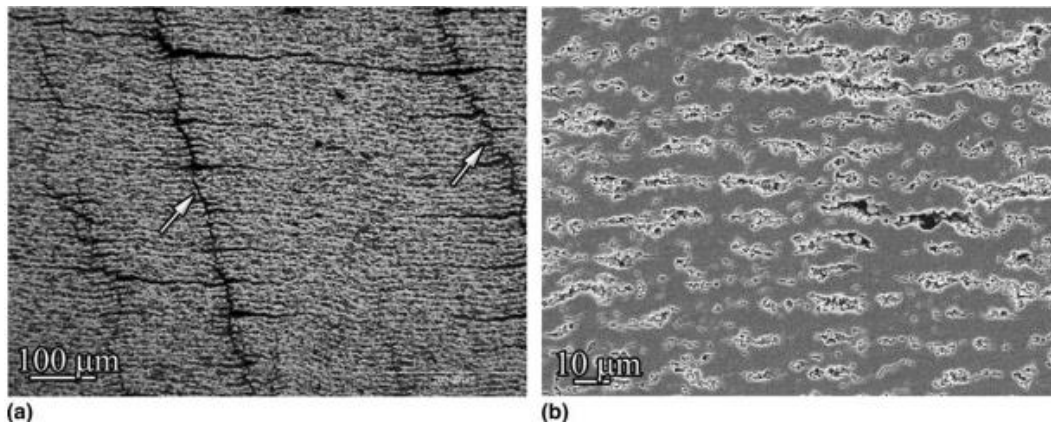


Figure 2.4 : (a) Micrographie optique d'une microstructure stratifiée constituée d'une alternance de couches denses et de couches poreuses d'YSZ, (b) micrographie MEB à plus fort grandissement illustrant la stratification [16]

### 1.1.1.3. Projection plasma hybride

Au début des années 2010, toujours dans l'optique d'améliorer les propriétés thermiques des revêtements obtenus par projection plasma, un procédé de coprojection, dit également procédé hybride a été développé.

Le procédé hybride consiste en la projection simultanée via deux injecteurs différents d'une poudre de granulométrie classique (40 – 80 μm) introduite dans le plasma avec un gaz porteur et d'une poudre submicrométrique ou nanométrique injectée à l'aide d'une suspension. Le but est de combiner à la fois les avantages de la projection plasma classique (APS) (rendement supérieur au procédé SPS de l'ordre de 15 à 20 %, contrôle de la morphologie des pores et de l'architecture des revêtements) avec ceux de la projection plasma en voie liquide (SPS) (intégration de fines porosités via l'injection de particules nanométriques dans la suspension). Le principe de la projection plasma hybride est illustré par Zhang *et al.* [18] sur la Figure 2.5.

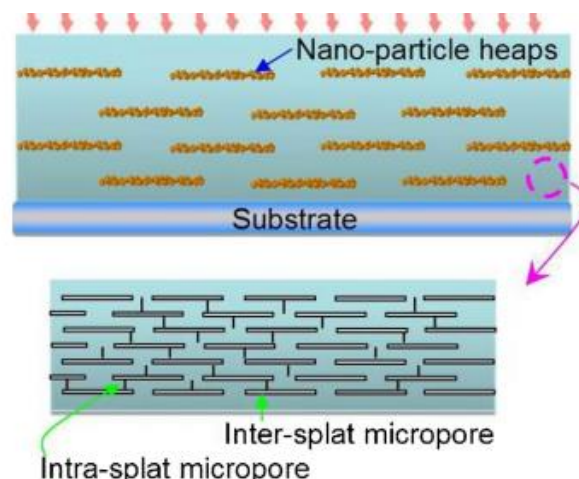


Figure 2.5 : Illustration d'une microstructure architecturée obtenue par projection hybride [18]

Pour ce genre de microstructure, des conductivités thermiques inférieures à celles obtenues avec le procédé APS ont été calculées, elles sont de l'ordre de  $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $900 \text{ °C}$  et sont parmi les plus faibles obtenues par projection plasma. Cette microstructure est similaire à celle décrite avec l'insertion d'un agent porogène [9] (Figure 2.1).

Dans la microstructure obtenue par Lohia *et al.* [19], la porosité macroscopique a été remplacée par un amoncellement de particules nanométriques obtenue par **SPPS** espacées les unes des autres par une porosité également nanométrique. Cette nanoporosité est favorable à une diminution des propriétés thermiques des revêtements.

Cependant quel que soit le type de projection utilisé, la porosité des revêtements réalisés par projection plasma reste inférieure à 45 % : Siegmann *et al.* [17], Arai *et al.* [20] et Aussavy *et al.* [21] obtiennent des revêtements poreux en **YSZ** à respectivement 44, 42 et 37 % de porosité.

La solution la plus prometteuse pour obtenir un taux de porosité élevé de 70 à 80 % a été mise en évidence par Zhang *et al.* [9] en utilisant un agent porogène comme **SrO**.

#### 1.1.1.4. Projection plasma d'agents porogènes

La notion d'agents porogènes dans le domaine de la projection thermique a très peu été abordée dans la littérature ; seules quelques études l'évoquent et n'ont pas pour rôle d'obtenir des taux de porosité supérieurs à 50 %.

Par exemple, Poon et Kesler [22] ont projeté quatre agents porogènes différents, du **PEEK** (PolyEtherEtherKeton), de la farine, du **HDPE** (High Density Polyethylene) et des microbilles de graphite (**MCMB** : MesoCarbon-MicroBead carbon powder), par projection plasma (avec une torche Axial III de Mettech et une injection des particules dans l'axe de la torche), pour la fabrication d'anodes de piles à combustibles. L'agent porogène a été mélangé à la céramique (particules agglomérées de **NiO** – **YSZ**) avant la projection.

Ils ont constaté une décomposition complète du polyéthylène (**HDPE**) entre les passes successives de la torche à plasma [22]. Du fait des températures trop élevées durant la projection, la farine se décompose également, seules les poudres de carbone et de **PEEK** restent majoritairement présentes au sein des microstructures postprojection. Pour ces deux éléments, des traitements thermiques respectifs à 600 et à 800 °C visant à les éliminer, ont été réalisés postprojection.

Ces deux agents porogènes sont deux candidats potentiels à la réalisation de revêtements poreux, ils ont été également utilisés par d'autres auteurs [23], [24]. L'introduction de polymère en tant qu'agent porogène est la classe de matériau la plus détaillée dans la littérature [25], [26], [27], [28].

La projection d'un polyester aromatique (poly(1,4-oxybenzoyl)), fourni par Oerlikon Metco, a été envisagée par plusieurs auteurs [20], [21], [29], [30]. Ce polymère a la particularité de posséder une température de fusion supérieure à sa température de décomposition. En pratique, s'il n'est pas décomposé par le plasma, cela signifie qu'il n'est pas traité par ce dernier, il conserve sa morphologie postprojection. Des exemples de microstructures obtenues sont représentées Figure 2.6 et Figure 2.7.

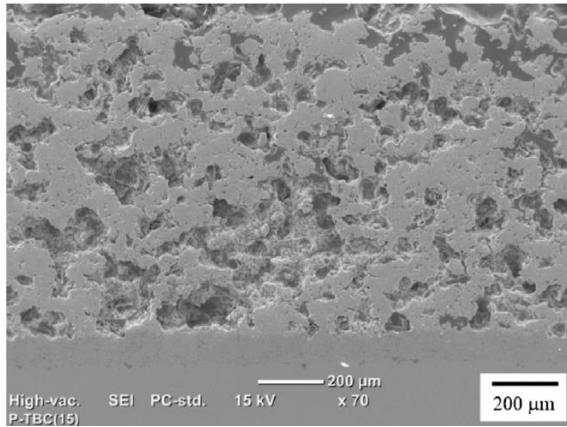


Figure 2.6 : Microstructure de zircone poreuse à 40 %, obtenue suite à l'élimination du polyester aromatique, traitement thermique à 800 °C pendant 2 h [20]

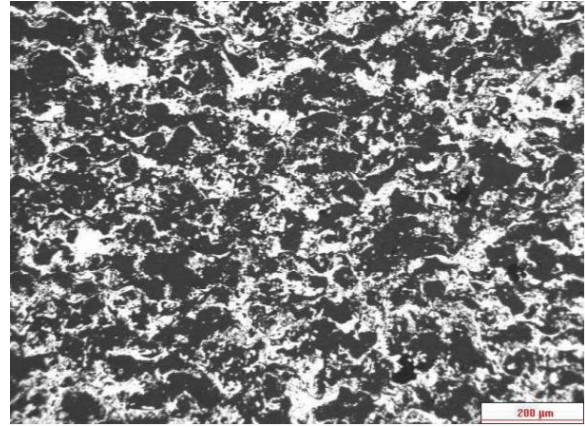


Figure 2.7 : Micrographie optique d'un revêtement constitué d'AlSi et de polyester [31]

Pour ces deux exemples, la porosité obtenue est de type sphérique, dont la taille est caractéristique du matériau d'apport (quelques dizaines de micromètres). Une conductivité thermique de  $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 °C a été obtenue pour la microstructure de zircone poreuse à 40 % représentée Figure 2.6.

### 1.1.2. Autres procédés

Outre le procédé de projection plasma, la littérature sur la projection thermique est riche d'utilisation du procédé flamme pour des microstructures de dépôts dont les taux de porosité dépassent 50 %. Cette richesse est principalement due à la faible énergie fournie par la flamme, les particules injectées sont ainsi peu traitées thermiquement, ce qui est l'une des causes responsables des forts taux de porosité réalisés (50 %).

Chen *et al.* [32] ont obtenu par projection flamme de molybdène, des revêtements à 61 % de porosité grâce à des vitesses de particules très faibles, comprises entre 7 et 15 m/s, des paramètres très peu énergétiques (200 à 700 L/h d'acétylène à une pression de 0,1 MPa) et des distances de projection courtes (de 20 à 40 mm). L'empilement des particules montre un agencement irrégulier et chaotique (Figure 2.8).

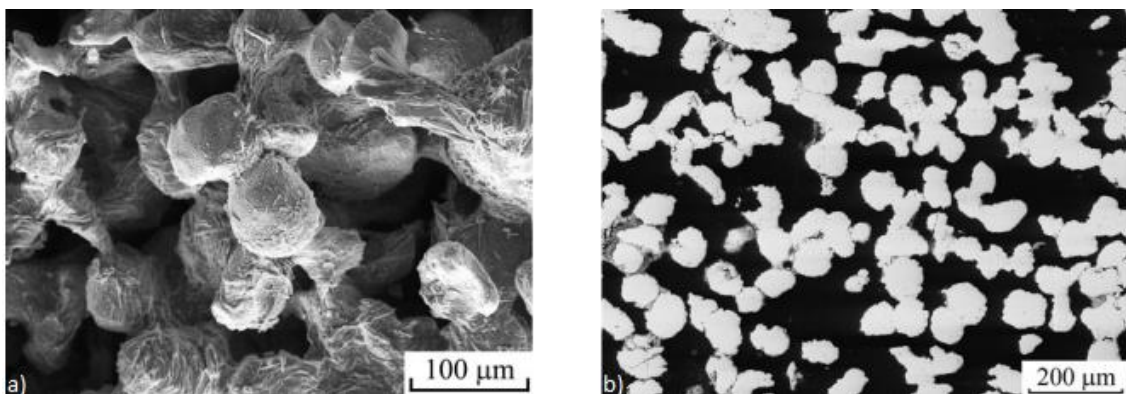


Figure 2.8 : Revêtement poreux à 60 % obtenu par projection flamme de molybdène, (a) en vue de surface, (b) en coupe polie [32]

Yao *et al.* [33] ont projeté de l'acier inoxydable, 316 L, par projection flamme pour la réalisation de revêtements poreux à 60 %. Contrairement à la microstructure présentée Figure 2.8, ces matériaux ont été obtenus avec un angle de projection de 15 ° (entre l'axe du pistolet flamme et la surface de la cible). Pour ce développement, une distance de tir de 40 mm ainsi qu'un débit en acétylène de 100 L/h à une pression de 0,1 MPa ont été utilisés. Ce paramètre peu énergétique est similaire à celui employé par Chen *et al.* [32]. Des microstructures colonnaires, sont illustrées sur la Figure 2.9, pour des angles de projection inférieurs à 30 °.

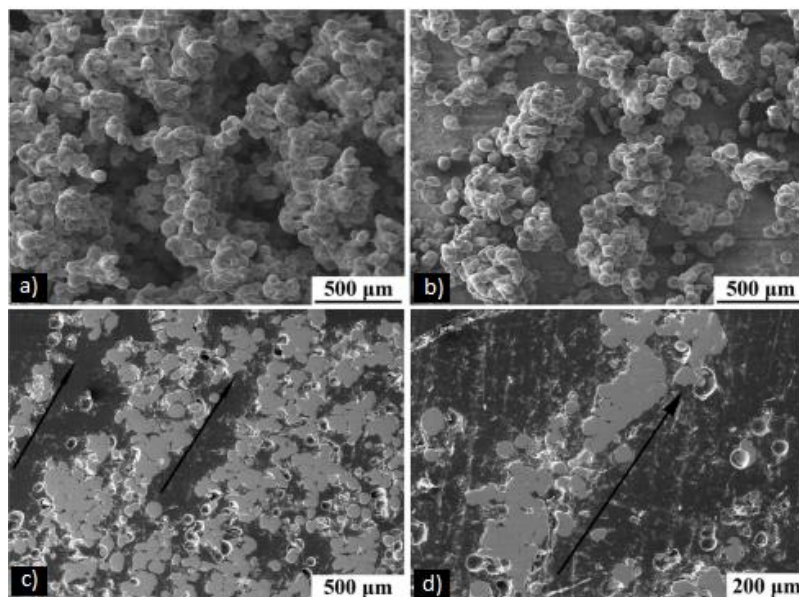


Figure 2.9 : Microstructures poreuses en acier inoxydable obtenues avec, (a),(c) un angle de projection de 30 ° et (b),(d) un angle de projection de 15 °. (a),(b) vue de surface, (c),(d) vue en coupe polie [33]

Li *et al.* [34] ont projeté par flamme de l'alumine. La même stratégie expérimentale que celle employée par Chen *et al.* [32] a conduit à des revêtements de microstructure similaire à celle représentée Figure 2.8 (même agencement microstructural et taux de porosité).

Pour l'étude proposée dans ce manuscrit, les procédés **SPS** et **SPPS** n'ont pas été choisis pour la réalisation des revêtements poreux épais en aluminosilicates. Cela s'explique par l'épaisseur d'un centimètre souhaitée pour ces derniers, ce qui est incompatible avec les rendements très faibles obtenus lors de la projection de solutions et de suspensions. Afin d'obtenir un rendement pondéral de la céramique le plus important possible, ainsi qu'un bon degré de fusion et d'étalement des particules, le procédé flamme a été écarté. Le procédé **APS** est choisi pour la projection des aluminosilicates.

La réalisation des revêtements poreux en aluminosilicates obtenus par le procédé de projection plasma est présentée dans la partie suivante.

## 1.2. Projection plasma d'aluminosilicates

Contrairement à certains matériaux tels que l'**YSZ**, utilisée en abondance dans les applications de barrières thermiques, aucune recherche n'a été entreprise pour la réalisation de revêtements poreux en aluminosilicates par projection plasma. Ainsi, le paragraphe suivant

propose de traiter de l'ensemble des revêtements de mullite et de cordiérite réalisés par projection plasma afin d'identifier les points clés nécessaires à la compréhension du comportement thermomécanique des microstructures poreuses.

Les aluminosilicates, en particulier la mullite et la cordiérite, ont beaucoup été développés dans la littérature, en tant que matériaux poreux pour leurs vastes domaines d'applications industrielles : filtres, membranes, isolants thermiques, supports catalytiques, réfractaires et stockages énergétiques. La mullite de composition,  $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ SiO}_2$ , est l'un des matériaux poreux les plus développés pour les applications d'isolation thermique du fait de ses remarquables propriétés thermiques et physiques [35], [36], [37], [38]. La cordiérite de composition,  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ MgO} - 5 \text{ SiO}_2$ , couvre également une gamme d'applications tout aussi large, du fait de ses propriétés diélectriques, de sa très forte stabilité chimique et de sa très grande stabilité thermique [35], [39], [40], [41]. Elle est principalement présente dans les domaines liés aux convertisseurs catalytiques, aux filtres de particules et aux membranes filtrantes.

### 1.2.1. Cas des revêtements de mullite, leurs propriétés

La quasi-totalité de la littérature liée à la projection plasma de mullite évoque l'absence d'une microstructure lamellaire caractéristique et typique d'une microstructure obtenue par projection plasma [42], [43], [44], [45].

La poudre de mullite ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ SiO}_2$ ) possède une phase prépondérante orthorhombique [35] avec des traces d'alumine alpha généralement présentes initialement et qui se retrouve dans les revêtements [35], [46]. La phase  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  dans les revêtements peut être attribuée au sein des dépôts aux particules de mullite partiellement fondues [42].

Un exemple typique de diffractogrammes obtenus dans le cas d'un revêtement de mullite postprojection et traité thermiquement est représenté sur la Figure 2.10.

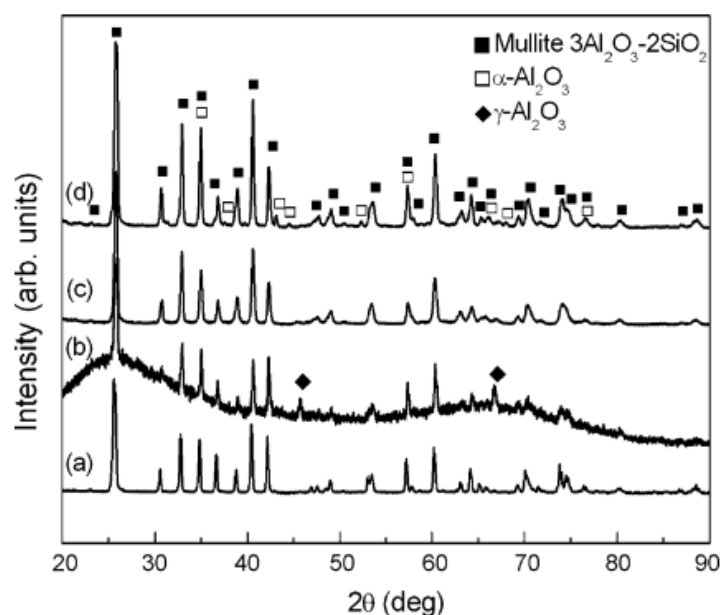


Figure 2.10 : Diffractogramme d'une poudre de mullite et des revêtements associés : (a) poudre de mullite, (b) revêtement postprojection, (c) revêtement traité à 1 100 °C, (d) revêtement traité à 1 300 °C [42]

Les revêtements postprojection obtenus apparaissent tous amorphes du fait de la vitesse de trempe des particules à l'impact très élevée, comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  K.s<sup>-1</sup>. Le caractère amorphe des revêtements obtenus est amplifié pour les aluminosilicates, par la présence abondante de silice (SiO<sub>2</sub>) au sein du matériau (30 % mol. pour la mullite) [35], [44], [47], [48], [49]. Il est possible dans certains cas, de diminuer le pourcentage de phase amorphe présent au sein des revêtements en modifiant les paramètres de projection plasma, la morphologie de la poudre initiale et les paramètres de refroidissement [50], [51]. En effet, la structure cristallographique des matériaux projetés influence directement leur comportement thermomécanique.

Dans certains cas, la phase métastable alumine gamma, caractérisée par deux pics de diffraction (46 et 67 °), est également présente au sein des dépôts [36], [42], [43], [47] (Figure 2.10). La silice seule n'est pas détectable dans les revêtements de mullite, à cause de son caractère vitreux, elle est confondue avec la phase amorphe.

Il semblerait qu'un traitement thermique à 1 100 °C durant 2 h soit suffisant pour entièrement cristalliser la phase amorphe [42] (cf. Figure 2.10). À cette température, l'alumine gamma se recristallise.

Hou *et al.* [47] ont montré, *inter alia*, qu'en augmentant le débit du gaz primaire d'argon, le pourcentage de la phase amorphe diminuait. En effet, le temps de séjour des particules au sein du jet plasma se trouve alors réduit. Les particules de mullite sont alors moins bien traitées par le plasma, leur structure cristalline à cœur reste alors inchangée, à condition que la poudre préprojection soit cristallisée.

La cristallisation dans certains cas s'accompagne d'une variation de volume du matériau, du fait de réarrangements atomiques dans la structure cristalline, qui engendrent dans la plupart des cas des fissurations dans le revêtement [52]. Latzel *et al.* [53] ont montré que la recristallisation du revêtement était possible durant la projection plasma par le passage répétitif de la torche (traitement thermique) sur le revêtement en cours de construction, lorsqu'aucun système de refroidissement n'est utilisé. Cette recristallisation *in situ* entraîne une variation de volume du système et donc l'apparition de contraintes dans ce dernier, contribuant à la fissuration du revêtement durant la projection [52]. Ces fissures font en moyenne 2 à 30 µm et sont régulièrement espacées au sein du revêtement. Ainsi, le choix du substrat via son coefficient de dilatation s'avère crucial.

La mullite lors de sa cristallisation se contracte, sa valeur mesurée par des analyses dilatométriques dans la littérature est estimée à moins de 1 % : 0,4 % pour Rohan *et al.* [35] ; 1 % pour Girolamo *et al.* [42]. Pour ces mêmes auteurs, la température de cristallisation de la mullite est estimée, via des mesures réalisées par DSC (Differential Scanning Calorimetry), aux alentours de 980 °C. Un exemple de résultat est montré Figure 2.11. Avec la même méthode de mesure mais une poudre différente, Lee *et al.* [54] estiment la température de cristallisation de la mullite à 1 000 °C.

La courbe illustrant les transitions de phase d'un revêtement de mullite pour une gamme de température comprise entre 800 et 1 400 K, montre un pic exothermique très étroit représentatif

d'une cristallisation très rapide aux alentours de 1 250 K (Figure 2.11), ce qui est en accord avec de nombreux auteurs [52], [55], [56], [57]. De plus, des mesures par calorimétrie conduisent à la détermination de la capacité thermique massique ( $c_p$ ) de la mullite en fonction de la température, un exemple est montré Figure 2.12. Pour cet exemple, la chaleur massique de la mullite augmente très légèrement avec la température. Elle passe de 0,9 à 1,3 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour une gamme de température de 273 à 1700 K.

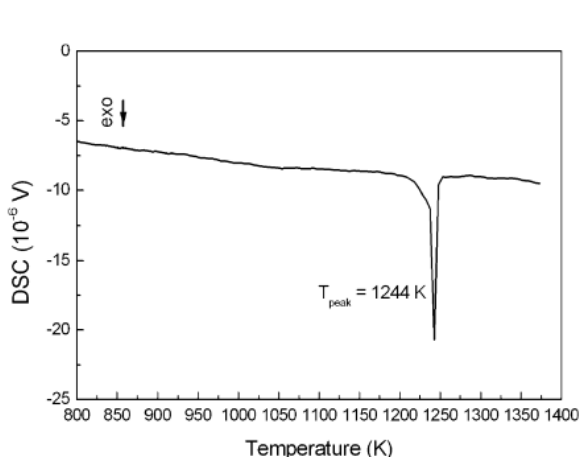


Figure 2.11 : Mesure DSC postprojection d'un revêtement en mullite, pente à 3 °C.min<sup>-1</sup> [42]

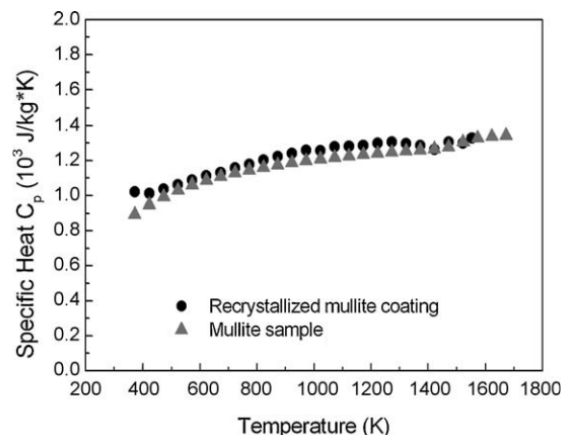


Figure 2.12 : Évolution de la chaleur spécifique d'un revêtement de mullite en fonction de la température [42]

Une étude détaillée sur la capacité thermique massique de la mullite proposée par Hildmann *et al.* [58] corrobore les résultats présentés Figure 2.11 et Figure 2.12 et expose les valeurs du  $c_p$  de la mullite tous les 25 °C pour des températures comprises entre - 125 et 625 °C. À  $T_{amb}$ , la chaleur massique de la mullite est estimée à 0,80 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, ce qui est en accord avec celle déterminée par Lee *et al.* [54].

De plus, lorsque la température dépasse 1 200 °C, la variation de la chaleur spécifique prend une allure particulière dans le cas d'un polycristal, expliquée par les travaux de Hildmann *et al.* [58]. Ce comportement mis en évidence également dans le cas d'un monocristal est similaire à une phase vitreuse (effet Hedvall). Néanmoins, cette transition ne correspond à aucun changement de phase. Elle est probablement due à un mouvement dynamique moléculaire entre les sites tétraédriques occupés par les cations et les lacunes en oxygène présentes dans la structure orthorhombique de la mullite.

Une formule détaillant l'évolution du  $c_p$  en fonction de la température, de  $T_{amb}$  à 1 100 °C, a été proposée par Hildmann *et al.* [58], dans le cas d'un monocristal (Équation 2.1) :

$$c_p = a + 10^{-5}bT + 10^4cT^{-2} + 10dT^{-0,5} + 10^6eT^{-3} \quad \text{Équation 2.1}$$

Où a à e sont des constantes qui dépendent du matériau, pour la mullite, a = 1,588 ; b = - 1,2254 ; c = - 2,240 ; d = - 1,1142 et e = 2,487.

Les résultats obtenus expérimentalement par Girolamo *et al.* [42], c'est-à-dire des mesures de  $c_p$  sur des revêtements de mullite obtenus par projection plasma, sont extrêmement proches des travaux menés par Hildmann *et al.* [58].

Les coefficients de dilatation, pour un revêtement de mullite, avant et après cristallisation ont également été déterminés [35] et sont respectivement de  $5,2$  et de  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour une plage de température comprise entre  $150$  et  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les travaux de Bolelli *et al.* [59] corroborent ces mesures, ils trouvent un coefficient de dilatation après cristallisation de  $4,93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour une plage de température comprise entre  $100$  et  $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les propriétés thermiques intègrent également les notions de conductivité thermique et de diffusivité thermique. Samadi *et al.* [48] ont montré une augmentation de la conductivité thermique avec la température (Figure 2.13) mais également avec la cristallisation des revêtements.

Les revêtements de mullite cristallisés sont moins isolants. La conductivité thermique calculée à partir de la diffusivité thermique augmente d'environ  $500 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  après cristallisation. Cette augmentation s'explique par un réarrangement atomique au sein de la structure cristalline. Avec un moindre désordre au sein de la microstructure, le libre parcours moyen des phonons diminue, ce qui rend le matériau plus conducteur. Une deuxième explication pouvant s'ajouter à la première est liée au frittage de la microstructure, pour une température de traitement de  $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$  : la porosité interlamellaire de dimension caractéristique  $150/200 \text{ nm}$  disparaît.

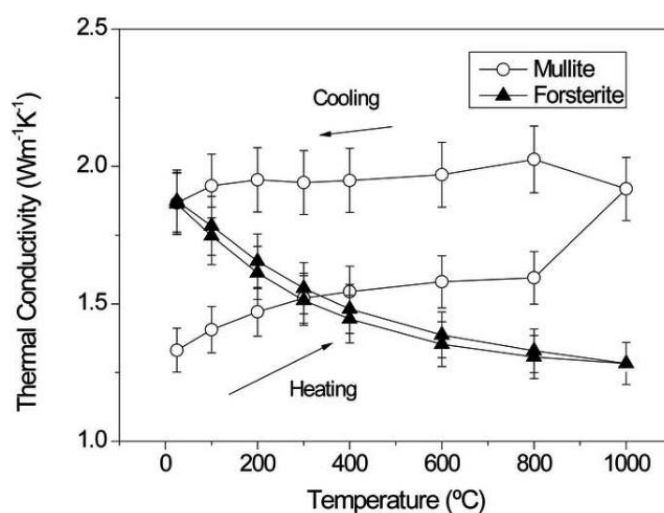


Figure 2.13 : Évolution de la conductivité thermique de revêtements de mullite et de forstérite, pour une gamme de température de  $T_{\text{amb}}$  à  $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$  [48]

Concernant les propriétés mécaniques, les revêtements de mullite possèdent une dureté de l'ordre de  $600 - 650 \text{ HV}_{3\text{N}}$ , à  $T_{\text{amb}}$ , pour une porosité inférieure à  $8 \%$ , d'après Hou *et al.* [47]. Cette dureté et de façon générale, les propriétés mécaniques dépendent majoritairement de la microstructure des revêtements et du degré de fusion des particules, fonction des paramètres de projection. Mekap *et al.* [36] obtiennent une dureté de l'ordre de  $5,5 - 5,6 \text{ GPa}$ , pour une porosité de  $12 \%$ . Ces mesures de dureté représentent environ  $570 \text{ HV}$ , ce qui est du même ordre de grandeur que les duretés calculées par Hou *et al.* [47].

Rohan *et al.* [35] en mesurant le module d'Young de revêtements en mullite avec des tests de flexion 4 points et d'indentation, ont montré sa variation selon la méthode utilisée. Les mesures d'indentation faites sur la surface et sur la section des revêtements sont également



différentes. Cette différence s'explique par une anisotropie de la microstructure. Les revêtements sont construits par un empilement de splats les uns sur les autres. Ainsi, les propriétés mécaniques sont nécessairement différentes lorsque l'indentation est faite sur la section transversale ou sur la surface des splats. La valeur du module d'Young mesurée sur la section transversale des revêtements ( $47 \pm 4$  GPa) est plus faible que celle mesurée à la surface ( $57 \pm 5$  GPa).

Pour les tests de flexion, le module d'Young des revêtements postprojection est mesuré entre 22 et  $27 \pm 3$  GPa, suivant les conditions opératoires utilisées. Le fait que ces dernières valeurs soient plus basses que celles mesurées par indentation s'explique par les microfissures présentes au sein de la microstructure. Durant les tests de flexion, la charge appliquée sur le revêtement est un mélange de contraintes en tension et en compression. Pour les tests d'indentation, le système applique uniquement une compression sur le revêtement.

Enfin, l'application d'un traitement thermique sur ces revêtements modifie leur microstructure et leurs propriétés thermique et mécanique. Toutes ces valeurs dépendent des conditions opératoires et des poudres de départ utilisées. Wang *et al.* [45] ont obtenu des modules d'Young compris entre 43 et 82 GPa, en faisant varier les paramètres intrinsèques à la projection plasma (puissance électrique, distance de tir) et la morphologie de la poudre. Ils obtiennent les modules d'Young les plus élevés avec une poudre fondue-broyée, une puissance électrique de 113 kW, par **APS**, pour une température et une vitesse moyenne des particules de 2 622 °C et de 566 m/s. Les revêtements présentant un module d'Young de 43 GPa sont obtenus avec une puissance de 71 kW par **SPS**, pour une température et une vitesse moyenne des particules de 3 240 °C et 715 m/s.

Dans certains cas, il est possible d'obtenir des modules d'Young dont les valeurs sont très proches du matériau de base (compris en 150 et 200 GPa). Ainsi, Bolelli *et al.* [59] ont obtenu des modules d'Young d'environ 150 GPa, sans traitement thermique.

### 1.2.2. Revêtements de cordiérite et leurs caractéristiques

Contrairement à la mullite où quelques publications évoquaient sa réalisation par projection plasma, très peu de publications traitent de la réalisation de la cordiérite par plasma.

La quasi-totalité de la littérature liée à la projection plasma de cordiérite ( $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ MgO} - 5 \text{ SiO}_2$ ) évoque l'absence d'une microstructure lamellaire typique d'une microstructure obtenue par projection plasma. Les microstructures obtenues sont également amorphes, cela a été confirmé par des mesures de **DRX** et par **MET** (Microscopie Électronique en Transmission) [35], [60], [61]. Comme pour la mullite, cela s'explique par la présence de la silice au sein du matériau, de l'ordre de 45 % mol., et par le refroidissement brutal des particules à l'impact. Dans certains cas, l'utilisation d'un système de refroidissement cryogénique, amplifiant le refroidissement localisé des particules à l'impact et du revêtement en cours de construction, affecte la cristallinité et l'adhésion des revêtements obtenus [50], [62].

Concernant la structure cristallographique de la cordiérite, elle s’avère plus complexe que celle de la mullite. Deux changements de phases semblent s’opérer avec la température, comme le montre le diagramme de l’analyse thermique différentielle de la [Figure 2.14](#).

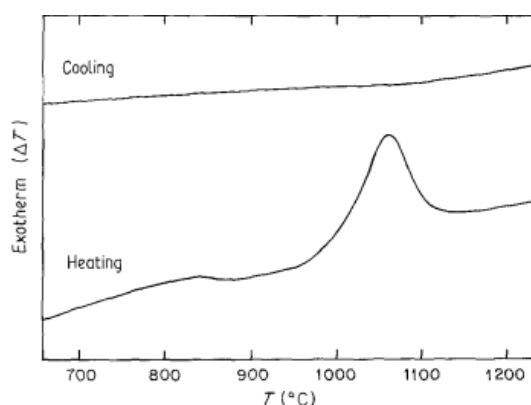


Figure 2.14 : Analyse thermique différentielle (ATD) d’un revêtement de cordiérite postprojection, pente à 40  C.min<sup>-1</sup> [61]

Un premier pic, d’intensité très faible, exothermique vers 830  C est associé à la transition de la phase amorphe à la phase métastable dite  $\mu$ -cordiérite, elle possède une structure cristalline similaire à celle du  $\alpha$ -quartz, cette réaction s’apparente à une dévitrification. Razavy *et al.* [63] ont montré une légère expansion volumique durant cette transition.

Le deuxième pic, exothermique vers 1 070  C, correspond à la transition de la phase  $\mu$ -cordiérite à la formation de deux polymorphes connus sous le nom d’indialite et de  $\alpha$ -cordiérite, ou à une combinaison des deux. L’indialite est de type hexagonal alors que la  $\alpha$ -cordiérite est de type orthorhombique.

Rohan *et al.* [35] ont travaillé sur la projection plasma de la cordiérite, outre le caractère amorphe et une microstructure non caractéristique du domaine de la projection thermique, ils ont quantifié les propriétés thermiques des revêtements de cordiérite. Ils possèdent une température de cristallisation proche de celle de la mullite, aux alentours de 920  C. Un début de cristallisation de la phase amorphe semble s’opérer d s 850  C, cela pourrait correspondre à la transition de la phase amorphe à la phase  $\mu$ -cordiérite. Cette température de cristallisation, située vers 920  C, diverge beaucoup suivant la composition de la cordiérite utilisée [64]. Dans certaines études, elle se situe aux alentours de 1 000  C [61]. Les mesures faites par analyse thermique différentielle ont montré une réponse exothermique à la cristallisation. Cette réaction, très intense et très brève est représentative d’une cristallisation rapide, comme cela a été observé avec la mullite postprojection. Néanmoins, contrairement à son homologue, la cordiérite possède une forte variation de volume lors de sa cristallisation : une contraction de 4,7 % a ainsi été mise en évidence [35].

Le coefficient de dilatation de la cordiérite a également été estimé par ces auteurs [35]. Il est respectivement avant et après cristallisation égale à 3,8 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> et   1,3 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> pour une plage de température comprise entre 150 et 620  C. Wang *et al.* [39] estiment ce coefficient avant cristallisation à 3,2 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> pour une température comprise entre 25 et 400  C et après cristallisation à 1,9 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> pour une plage de température comprise entre 25 et 1 000  C, ce qui est cohérent avec les travaux de Rohan *et al.* [35]. Ces valeurs relativement faibles s’expliquent

par la structure hexagonale du matériau, résultat d'un réseau de sites tétraédriques « rigides » et d'une expansion anisotropique des sites octaédriques isolés les uns des autres [65].

Concernant les propriétés mécaniques, des tests de flexion 4 points et des tests d'indentation ont été réalisés. Les phénomènes constatés sont les mêmes que ceux déjà évoqués dans le cas de la projection plasma de mullite. Le module d'Young issu des tests de flexion est d'environ  $15 \pm 2$  GPa [35]. Par indentation, ce dernier atteint  $39 \pm 9$  GPa pour les mesures faites en surface et dans la section transversale des revêtements [35]. Ces valeurs sont affectées par la cristallisation du revêtement et son retrait suite au frittage induit par la température. Les microstructures présentent également un réseau de pores intralamellaires et interlamellaires très fin, dont la taille caractéristique est de l'ordre de 200 nm. La quasi-totalité de ces fissures disparaissent avec la température, conduisant à une augmentation des propriétés mécaniques et thermiques. La présence d'un point de fusion relativement bas, de l'ordre de 1 470 °C [60], pourrait expliquer les résultats obtenus sur l'évaluation du module d'Young.

En conclusion, la cordiérite semble avoir de moins bonnes propriétés mécaniques que la mullite mais présente néanmoins des propriétés thermiques plus intéressantes. Cependant, son retrait à la cristallisation sera certainement dommageable pour le fonctionnement en températures des pièces épaisses.

La présentation du procédé de projection plasma utilisé pour la réalisation des isolants en aluminosilicates est l'objet de la prochaine partie.

## 1.3. Procédé de projection plasma

### 1.3.1. Principe général

Le procédé de projection plasma utilise comme source thermique un arc électrique éclatant entre une cathode conique en tungstène thorié et une anode cylindrique en cuivre, ces deux éléments étant refroidis par un circuit d'eau pressurisée. Cet ensemble constitue communément la torche à plasma. Cet arc électrique va entraîner l'ionisation partielle du mélange de gaz circulant autour de la cathode (Figure 2.15) et au travers de l'anode formant le plasma. Les gaz plasmagènes utilisés sont généralement de l'argon, du diazote, du dihydrogène et de l'hélium. Le matériau d'apport sous forme de poudre est apporté au cœur de cet écoulement à la sortie de la torche, par l'intermédiaire d'un injecteur et d'un fluide porteur, où il est chauffé et accéléré vers le substrat. Le revêtement est alors construit par l'empilement successif de particules plus ou moins fondues qui impactent le substrat où elles sont refroidies avec des vitesses de trempe de l'ordre de  $10^6$  à  $10^8$  K.s<sup>-1</sup> [66]. La vitesse des particules avant impact peut atteindre 100 à 400 m.s<sup>-1</sup>, selon le débit et la composition des différents gaz plasmagènes. Les températures mises en jeu dans le plasma sont de l'ordre de 14 000 K [67]. La torche à plasma produit un flux enthalpique avec des densités d'énergie de l'ordre de  $10^6$  à  $10^7$  J.m<sup>-3</sup> correspondant à des densités de flux au niveau du substrat de l'ordre de 1 MW.m<sup>-2</sup>, ce qui permet le traitement d'une large gamme de matériaux (céramiques, métaux, polymères).

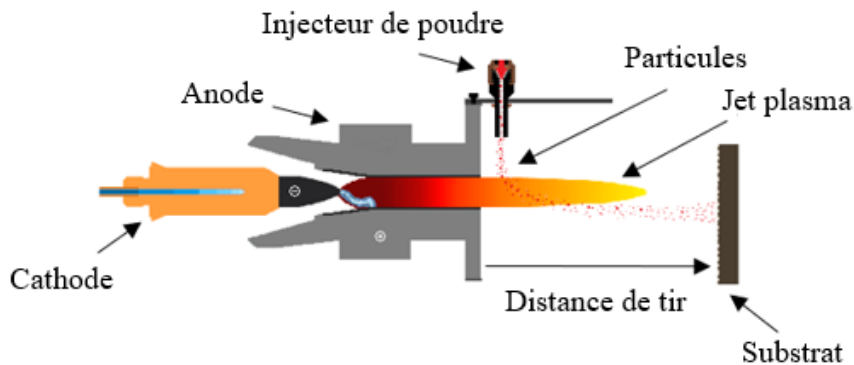


Figure 2.15 : Illustration du procédé de projection plasma

De nombreux paramètres sont à contrôler pour réaliser un dépôt, par exemple les interactions plasma/particules, la nature et le débit des gaz plasmagènes, le type de tuyère (géométrie et diamètre interne), l'intensité du courant d'arc, les caractéristiques de la poudre et la distance de projection. La génération du plasma, son interaction avec l'atmosphère et les différents modes de fonctionnement d'une torche à arc soufflé sont présentés en [Annexe C](#).

### 1.3.2. Influence des paramètres de fonctionnement sur l'écoulement plasma

#### 1.3.2.1. Nature et débit des gaz plasmagènes

Les gaz plasmagènes sont classiquement le diazote, le dihydrogène, l'hélium et l'argon. Il en découle des enthalpies différentes ainsi que des caractéristiques propres à chaque gaz, ce qui a une influence spécifique sur le traitement thermique et/ou le transport des particules [68].

L'argon (Ar), confère au plasma une quantité de mouvement plus importante que les autres gaz, du fait de sa masse atomique élevée. Il déplace le pied d'arc vers la sortie de l'anode et accélère les particules du matériau à traiter dans le jet plasma. Facilement ionisable, l'argon est le gaz le plus utilisé en projection plasma. Il est employé à la fois comme gaz initiateur de la décharge et comme gaz plasmagène. Néanmoins, utilisé seul, l'argon ne permet pas d'assurer un état de fusion suffisamment important pour les matériaux réfractaires tels que les céramiques, d'où l'utilisation d'autres gaz plasmagènes.

L'hélium (He), permet d'étirer les isothermes en sortie de torche grâce à sa viscosité élevée en évitant un mélange trop rapide du plasma avec l'atmosphère environnante [69]. L'hélium permet ainsi de diminuer l'engouffrement de l'air dans le plasma et d'augmenter légèrement, comparé au dihydrogène, la conductivité thermique du plasma [69]. Un meilleur transfert de chaleur aux particules sur des distances plus grandes dans le plasma est ainsi assuré.

Le dihydrogène ( $H_2$ ), du fait de sa dissociation (aux alentours de 3 500 K) augmente fortement l'enthalpie et la conductivité thermique du plasma mais diminue sa viscosité et favorise ainsi l'engouffrement d'air au sein du plasma. Son utilisation permet d'améliorer le transfert thermique entre le plasma et les particules [70]. Il est principalement utilisé pour la projection de matériaux à faible conductivité thermique et à température de fusion élevée (comme les céramiques).

La Figure 2.16 permet de récapituler l'influence de chacun de ces gaz plasmagènes. En les combinant, il peut être obtenu un mélange plasmagène avec des propriétés de transfert thermique et d'accélération élargies ; de nombreuses études ont été réalisées avec des mélanges ternaires Ar/H<sub>2</sub>/He [71].

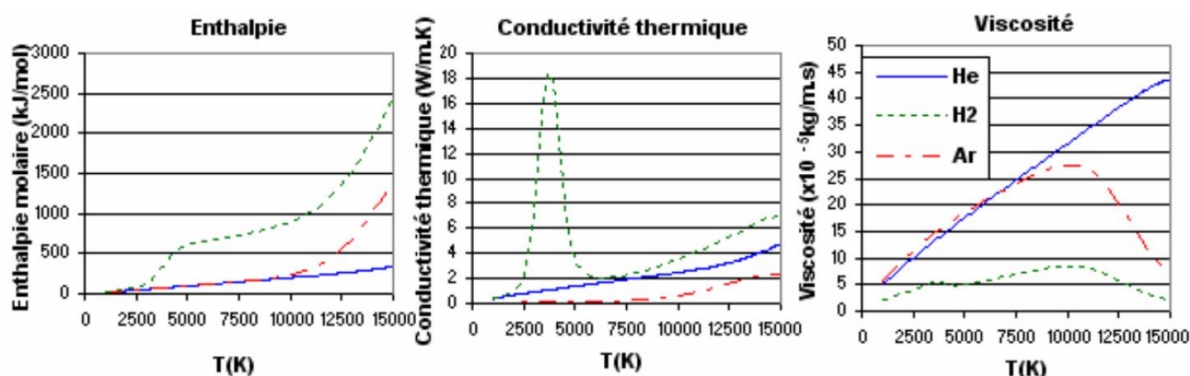


Figure 2.16 : Propriétés des principaux gaz plasmagènes utilisés pour le fonctionnement d'une torche à plasma à arc soufflé [71]

### 1.3.2.2. Intensité d'arc et diamètre de tuyère

L'intensité d'arc et le diamètre de la tuyère ont une influence importante sur les propriétés du plasma, principalement sur sa vitesse [72]. Une étude menée par Planche *et al.* [73] a montré l'influence de ces deux paramètres sur la vitesse d'un plasma généré, par une torche classique à décharge électrique, avec un mélange binaire de gaz plasmagène Ar/H<sub>2</sub>. La Figure 2.17 représente la variation de vitesse mesurée à 4 mm de la sortie de l'anode sur l'axe de la tuyère (zone maximale de vitesse) en fonction de l'intensité d'arc et pour différents diamètres d'anode.

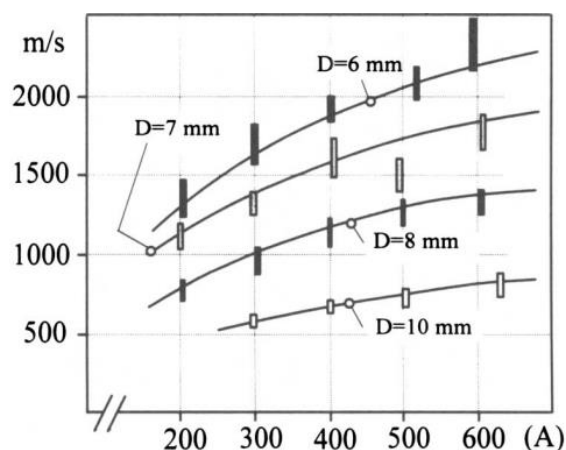


Figure 2.17 : Évolution de la vitesse du plasma en fonction de l'intensité du courant d'arc et du diamètre interne de l'anode pour un mélange binaire de gaz Ar + 25 % vol. H<sub>2</sub>, à débit constant [73]

Plus le diamètre de la tuyère est faible, plus la variation de vitesse liée à l'intensité du courant d'arc est grande, lorsque ce dernier varie entre 200 et 600 A. L'intensité du courant d'arc joue également un rôle sur la forme du profil des vitesses générées à 4 mm en sortie de l'anode. Planche *et al.* [73] ont montré que pour un diamètre de tuyère de 10 mm, pour lequel la constriction de l'arc électrique est moins efficace que dans le cas d'une anode de diamètre plus faible, l'augmentation de l'intensité d'arc favorise une augmentation de la largeur du profil des

vitesse. Les travaux de Roumilhac *et al.* [74] montrent également un léger accroissement des isothermes avec une augmentation de l'intensité d'arc.

Les lignes de champ des vitesses sont plus homogènes lorsque l'on s'écarte radialement de l'axe du plasma. À partir de leurs résultats expérimentaux, Planche *et al.* [73] ont proposé une expression de la vitesse maximale du plasma ( $v_{\max}$ ) au centre de l'axe de l'anode, définie par l'Équation 2.2.

$$v_{\max} = k \frac{D_{\text{mg}}^{0,21} I^{0,44}}{D_a^{1,96}} \quad \text{Équation 2.2}$$

Avec  $k$  une constante liée au mélange binaire de gaz Ar + 25 % vol. H<sub>2</sub> de valeur 0,0259 pour une torche utilisée au sein de l'IRCER (Institut de Recherche sur les Céramiques),  $D_a$  le diamètre de l'anode (m),  $D_{\text{mg}}$  le débit massique du mélange de gaz plasmagènes (kg/s) et  $I$  l'intensité électrique du courant d'arc (A).

L'étape qui suit est relative à l'injection des particules dans le jet plasma.

### 1.3.3. Traitement des particules dans le jet plasma

#### 1.3.3.1. Injection des particules

Il est possible d'injecter de différentes manières la poudre dans le jet plasma : de façon axiale ou radiale, ou de façon interne ou externe à l'anode pour l'injection radiale. Ces différents types d'injection conduisent à des traitements différents de la poudre. En effet, dans le cas d'une injection axiale, toute la poudre reçoit approximativement la même enthalpie de la part du plasma. La poudre suit les lignes de vitesse et de température de l'écoulement.

L'injection radiale de la poudre dans le jet plasma se fait perpendiculairement au jet plasma, à l'extérieur ou à l'intérieur de l'anode. La trajectoire des particules dans le jet plasma est dans ce cas directement influencée par leur taille.

Ainsi, avec une distribution granulométrique dispersée, les particules fines peuvent ne pas entrer dans le plasma ou seulement interférer à sa périphérie alors que les grosses particules peuvent traverser le jet plasma. Ces particules arrivent dans un état non fondu ou partiellement fondu sur le substrat, puis sur le dépôt en cours de construction, par manque de traitement thermique avec le jet plasma. Une distribution granulométrique resserrée permet un traitement des particules plus uniforme.

Dans le cas de poudres micrométriques, un gaz porteur lourd tel que l'argon est généralement utilisé pour véhiculer les particules au cœur du jet plasma afin que la quantité de mouvement des particules soit à peu près égale à celle du jet plasma. Le débit du gaz porteur doit être ajusté en fonction des paramètres de projection plasma et des caractéristiques de la poudre. Plus le diamètre de la poudre est petit, plus l'accélération apportée au gaz porteur est grande. Certaines études ont montré que l'argon, utilisé comme gaz porteur, perturbait le jet plasma pour des débits de l'ordre de 8 SLPM [75], [76].

Un exemple de l'influence du débit du gaz porteur sur la trajectoire des particules postinjection est illustré dans le cadre d'une injection radiale interne sur la [Figure 2.18](#) ([77]). Si le gaz porteur est trop faible, les particules possédant une quantité de mouvement plus faible que celle du plasma peinent à pénétrer dans le plasma ([Figure 2.18a](#)) ; s'il est trop fort, les particules traversent prématurément le plasma ([Figure 2.18c](#)), ce qui est en adéquation avec les travaux de Planche *et al.* [78]. Pour ces deux cas, les particules se retrouvant à la périphérie du jet plasma sont moins bien fondues, voire infondues, ce qui provoque des défauts au sein des dépôts [79].

Dans le cas général d'une injection radiale, le débit du gaz porteur doit être réglé pour engendrer une déviation du jet de particules de l'ordre de 3 à 4 ° par rapport à l'axe du jet plasma [80]. Cette déviation correspond à une trajectoire optimisée des particules ([Figure 2.18](#), cas b), dans laquelle le plus de particules sont traitées, c'est-à-dire la situation caractérisée par un rendement de projection plus élevé que les deux autres cas ([Figure 2.18](#), cas a et c).

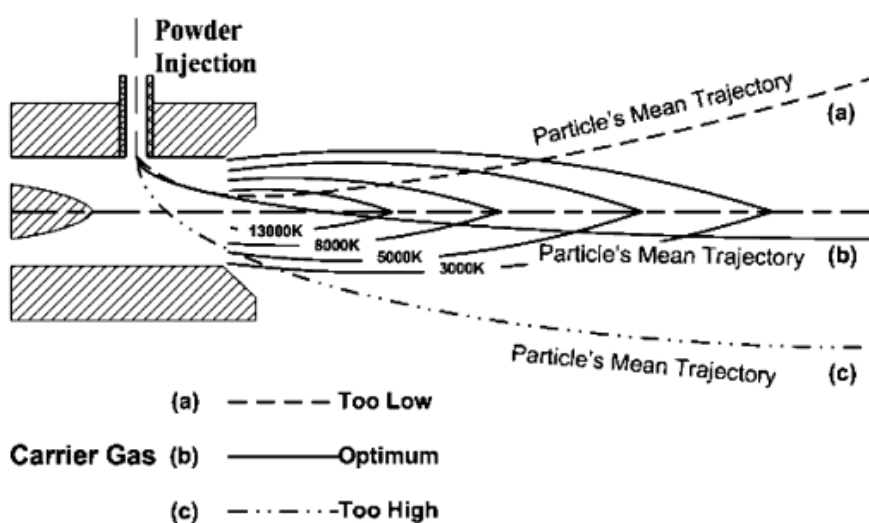


Figure 2.18 : Illustration de l'influence du gaz porteur sur la trajectoire moyenne des particules injectées dans le plasma via une injection radiale interne [77]

Durant leur séjour dans le plasma, l'état physico-chimique des particules change, elles passent généralement d'un état solide à un état liquide, voire gazeux pour les plus fines.

### 1.3.3.2. Traitement thermochimique des particules

Les particules injectées au sein du plasma peuvent subir des réactions chimiques durant leur parcours jusqu'au substrat. Ces réactions d'oxydoréduction sont principalement dues à la composition du gaz plasmagène utilisé et à l'atmosphère dans laquelle le plasma est créé. Proche de la sortie de l'anode, dans l'écoulement laminaire du plasma, les ions  $H^+$  issus de la décomposition du dihydrogène réagissent avec les particules : des réductions sont possibles avec des céramiques oxydes [81]. Ces particules réduites ou non peuvent s'oxyder/se réoxyder plus loin dans le jet plasma, lorsque l'air s'engouffre dans celui-ci. Les particules se retrouvent avec une composition chimique altérée, ce qui affecte directement, les propriétés intrinsèques des revêtements réalisés. Ces phénomènes peuvent être évités ou amplifiés suivant l'atmosphère de projection. Ces modifications thermochimiques sont généralement visualisées

par un changement de couleur des revêtements postprojection par rapport aux poudres de départ.

Ce sujet est très controversé dans la littérature et donne lieu à différentes origines et explications possibles. Certaines études attribuent ce changement de couleur des revêtements à leurs sous-stœchiométries, d'autres à la ségrégation des impuretés aux surfaces et interfaces, aux changements de valence des atomes au sein des structures cristallines (cf. [Annexe C](#)). La couleur des dépôts peut être quantifiée par la mesure de la clarté et corrélée aux paramètres de projection plasma [82].

Un autre phénomène apparaît lors de la projection plasma, c'est la vaporisation partielle des particules injectées par le plasma. Cette vaporisation perturbe le traitement thermocinétique des particules et le rendement pondéral de la poudre utilisée.

Wang *et al.* [77] ont montré expérimentalement ce phénomène de vaporisation partielle de la surface des particules dans le cas de la projection plasma de zircone yttrée, par la mesure du diamètre moyen des particules avant et après injection au sein du plasma. Dans le cas de la céramique à faible conductivité thermique, un gradient thermique se développe au sein de la particule durant son traitement thermocinétique par le plasma. La transmission de la chaleur issue du plasma se fait moins bien dans le cas d'une céramique comparée aux métaux, où les électrons de conduction présents dans la matière vont faciliter la fusion des particules. Ce phénomène d'évaporation se développe dans un premier temps pour les particules les plus fines. La température à la surface des particules peut alors avoisiner 5 000 K et engendrer une évaporation partielle massique supérieure à 20 % de la masse initiale des particules [77].

Après leur injection dans le plasma, les particules sont accélérées et propulsées vers le substrat à revêtir. Les revêtements obtenus dans le cas de la projection plasma se présentent sous la forme d'un empilement de lamelles correspondant aux particules fondues plaquées sur la surface du substrat ou sur les couches en construction et s'étalant sur celles-ci. Les gouttelettes en fusion arrivant sur le substrat sont généralement sphériques ; lors de l'impact elles s'étalent et remplissent les interstices sous-jacents.

### 1.3.4. Des particules aux lamelles

L'étalement des particules en projection plasma dépend d'un nombre de paramètres considérables ; il en est de même des régimes d'impact. Les particules qui arrivent fondues sur le substrat ou le dépôt en construction, forment, après leur impact dans certains cas, des splats homogènes, étalés sans imperfection. Dans d'autres cas, des phénomènes d'éclaboussures sont présents [83], [84], de la matière a été éjectée dans toutes les directions à l'impact ([Figure 2.19](#)). Ces résultats sont principalement liés d'une part à la vitesse et à la nature des particules, d'autre part à la topologie et à la température de surface du substrat, ainsi qu'à sa nature [85], [86], [87].

Mundo *et al.* [89] ont étudié le phénomène d'éclaboussures à l'impact de gouttelettes d'eau et d'éthanol et d'un mélange eau/éthanol/saccharose. Ils ont remarqué que l'éclaboussure de particules liquides à l'impact sur des surfaces lisses et rugueuses dépendait de deux nombres



adimensionnels : les nombres de Reynolds ( $Re$ ) et d'Ohnesorge ( $Oh$ ). Ces nombres caractérisent respectivement les propriétés et la cinématique d'impact du fluide. Pour chaque test effectué avec des conditions opératoires différentes (matériau, vitesse et topologie du substrat), Mundo *et al.* [89] ont calculé ces nombres adimensionnels. Ils les ont corrélés à leurs résultats expérimentaux et comparés avec ceux déjà présents dans la littérature (Figure 2.20).

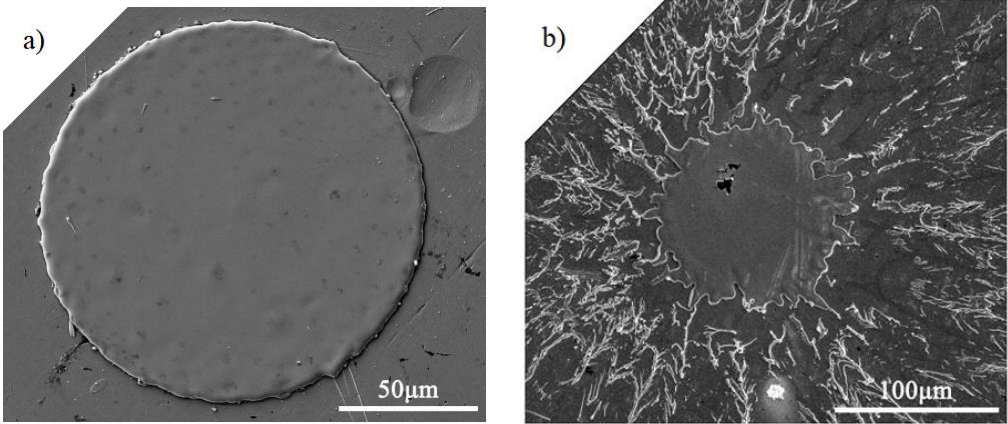


Figure 2.19 : Morphologies typiques de splats obtenus postprojection, (a) splat homogène de type disque, (b) splat fragmenté [88]

La représentation graphique du logarithme d' $Oh$  en fonction de celui du  $Re$  est une fonction linéaire. Cette frontière caractérise le comportement du splat à l'impact : au-dessus de cette délimitation, des phénomènes d'éclaboussures sont présents, en dessous, les splats s'étalent sans éjection de matière.

À partir de ces résultats, Mundo *et al.* [89] ont défini un critère d'éclaboussure à l'impact, noté  $K_S$  (facteur de Sommerfeld) et défini par l'Équation 2.3 :

$$K_S = \sqrt{We\sqrt{Re}} \tag{Équation 2.3}$$

Où  $We$  est le nombre adimensionnel de Weber.

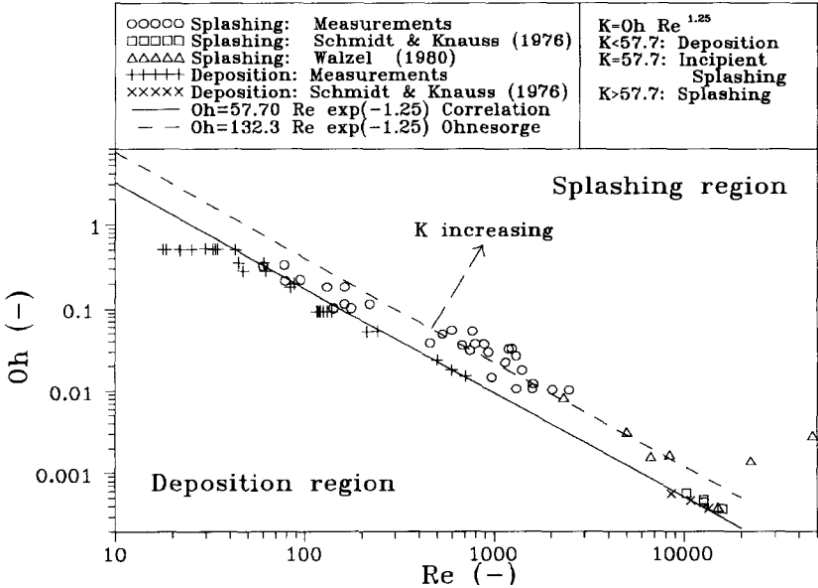


Figure 2.20 : Corrélation entre le comportement du splat à l'impact et les nombres adimensionnels  $Oh$  et  $Re$  [89]

Dans le cas des matériaux liquides utilisés, lorsque  $K_S$  est supérieur à 57,7 un phénomène d'éclaboussures se produit ; pour des valeurs inférieures, la réalisation d'un splat circulaire, sous forme de disque, est observée. Dans le cas de matériau plus conventionnel, Fataoui [90] a étudié  $K_S$  lors de l'impact de particules de zircone projetée par plasma sur un substrat en acier préchauffé à 700 K. Il a obtenu un  $K_S$  compris entre 40 et 400 et constaté qu'une augmentation de ce facteur entraînait l'éjection de gouttelettes perpendiculairement à la surface du substrat, similaire à ce qu'avait observé Mundo *et al.* [89].

Escure *et al.* [91] ont étudié l'impact de gouttelettes d'alumine projetées par plasma sur différents types de substrats et à différentes températures. Ils ont mis en évidence deux types de phénomènes d'éclaboussures.

- un premier phénomène dit « vertical » se produit à l'impact, il y a éjection de particules perpendiculairement à la surface. Il ne dépend pas de la température du substrat ni de la solidification de la gouttelette. Ce phénomène est directement corrélé à  $K_S$ . L'étude réalisée indique que pour  $K_S$  compris entre 3 et 80, des splats circulaires étaient observés et pour  $K_S > 20$ , des éclaboussures se produisaient, ne permettant pas de décrire la morphologie du splat avec la valeur de  $K_S$  ;
- le deuxième phénomène se produit à la fin de l'étalement de la gouttelette, durant le refroidissement. Dans ce cas, la température du substrat et la vitesse d'impact des particules fondues sont les deux paramètres clés du degré d'étalement. Les splats ayant les diamètres les plus grands sont obtenus lorsque la température en surface est maintenue proche de 1 800 K ; la solidification ne peut pas avoir lieu pendant la phase d'étalement.

Dans des conditions de projection plasma réelles, la plupart des gouttelettes issues du premier phénomène sont emportés par le flux plasma résiduel ou par le système de refroidissement [91].

Dans tous les cas, il apparaît difficile de quantifier avec exactitude le changement de comportement des splats lors de la construction des revêtements par un critère, tel que le facteur  $K_S$  (facteur de Sommerfeld).

Plus d'informations sur l'étalement des particules et les différents mécanismes intervenant dans la construction des revêtements, sont reportées dans l'[Annexe C](#).

### 1.3.5. Des lamelles aux revêtements

Dans la plupart des cas, les lamelles (ou splats) formées après l'impact des particules sur la cible, se contractent puis se solidifient et laissent un vide entre elles. La porosité formée est alors qualifiée d'interlamellaire [92], [93], [94]. Elle est également due au mauvais contact induit par le chevauchement des splats. Une lamelle peut également contenir des gaz piégés, ce qui conduit à la formation de pores (porosité qualifiée d'intralamellaire [95]). Par ailleurs, la structure lamellaire est indicative du degré de fusion des particules, de même que la rugosité de surface des échantillons. En effet, plus le taux de particules infondues est important, plus la rugosité de surface du revêtement est grande.

Ainsi, la microstructure générale du revêtement dépend *in situ* du comportement individuel des particules à l'impact, qui lui-même dépend de toutes les interactions amont entre les particules et le plasma. Le refroidissement de chaque lamelle au cours de la projection conduit à un transfert de chaleur vers l'intégralité du dépôt déjà construit et vers le substrat. Après la projection, l'ensemble dépôt et substrat va se refroidir plus ou moins rapidement pour atteindre la température ambiante ( $T_{amb}$ ). Ces refroidissements, conduisent à des contraintes au sein du dépôt postprojection, communément appelées contraintes résiduelles, qui peuvent nuire à la stabilité du revêtement dans le temps et modifient les propriétés thermiques et mécaniques. La section suivante fait l'état de l'art sur ce phénomène.

## 1.4. Contraintes résiduelles en projection plasma

Les contraintes d'un système substrat/revêtement obtenues par projection plasma, appelées contraintes résiduelles, peuvent avoir trois origines :

- les contraintes induites par la préparation de la surface du substrat ;
- les contraintes générées durant le procédé de projection ;
- et les contraintes issues du refroidissement du système substrat/revêtement.

### 1.4.1. Contraintes dues à la préparation de surface : le sablage

Avant d'évoquer les différentes contraintes induites par la préparation de surface du substrat, il convient d'évoquer les différentes méthodes de préparation de surface. Usuellement en projection plasma, deux types de préparations peuvent être réalisées : le sablage et le grenailage. Ces deux procédés ont pour but la création d'aspérités à la surface du substrat permettant l'accrochage mécanique des premières lamelles durant la projection plasma et sont primordial pour obtenir un dépôt le plus adhérent possible [67], [96], [97].

Le procédé de grenailage, non utilisé comme préparation de surface dans ce manuscrit, est décrit en [Annexe C](#).

Le sablage est une technique industrielle de nettoyage de grandes surfaces qui utilise un abrasif d'aspect angulaire projeté à grande vitesse à l'aide d'air comprimé au travers d'une buse sur le matériel à décaper. Le sablage est aussi un prétraitement mécanique permettant la création d'un état de surface rugueux, nécessaire pour la projection plasma [98]. Le sablage crée une rugosité de surface, permettant l'adhérence des premières gouttelettes du matériau projeté grâce à une augmentation de la surface spécifique d'accroche ([Figure 2.21](#)). Plus la rugosité de surface est importante et meilleure est l'adhérence du revêtement au substrat [99], [100], [101]. Néanmoins, après une certaine valeur de rugosité, dépendant des paramètres de projection et du matériau à projeter, cet effet s'inverse [102].

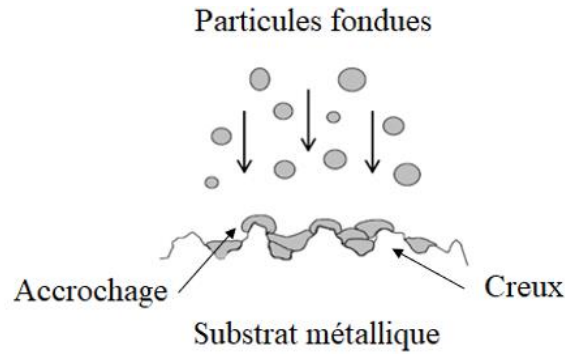


Figure 2.21 : Accrochage mécanique des premières particules après sablage du substrat [103]

Le procédé de sablage, tout comme le grenailage, précontraint la surface sur laquelle la projection est effectuée [104], [105], [106]. Cette mise en compression de la surface joue un rôle sur la tenue en fatigue des pièces.

## 1.4.2. Contraintes induites par la projection plasma

Les contraintes induites par la projection plasma sont multiples : les contraintes liées à un éventuel changement de phase du matériau d'apport et/ou du substrat, à la présence d'un gradient thermique du revêtement vers le substrat, à la trempe des particules lors de la construction du revêtement, à un effet de grenailage du substrat et du revêtement par les particules lorsque les vitesses mises en jeu sont importantes et que le degré de fusion des particules est faible.

### 1.4.2.1. Contraintes de trempe

Les revêtements élaborés par projection plasma se caractérisent en général par leur structure lamellaire, ces lamelles sont générées par l'étalement et la solidification des particules fondues et accélérées par le plasma. L'étalement et la solidification d'une particule s'effectuent, dans la plupart des cas, indépendamment des autres particules : la particule sur laquelle percute une nouvelle gouttelette est généralement solidifiée. Cet empilement confère aux dépôts une structure lamellaire particulière anisotrope et hétérogène de lamelles individuelles.

Cependant, à la suite de leur écrasement sur le substrat, les particules se déforment, se solidifient et subissent un refroidissement très rapide atteignant  $10^8 \text{ K.s}^{-1}$  [66]. Elles subissent ainsi une trempe jusqu'à la température du substrat. Leur contraction liée au refroidissement est freinée par leur adhésion au substrat, ce qui conduit au développement d'une contrainte de tension, appelée contrainte de trempe interne aux lamelles [107]. Ces contraintes s'additionnent avec l'empilement des lamelles et varient avec la température de projection [108]. La contrainte de trempe maximale développée au sein d'un splat, notée  $\sigma_{\max}$ , peut être déterminée par l'Équation 2.4 [109] :

$$\sigma_{\max} = \alpha_0 E_0 \Delta T \quad \text{Équation 2.4}$$

Avec  $\alpha_0$  et  $E_0$  respectivement le coefficient de dilatation ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et le module d'Young (GPa) du matériau projeté,  $\Delta T$  représente la variation de température subit par le revêtement (K).

Kuroda *et al.* [110], [111] ont montré que les contraintes de trempe développées au sein des revêtements deviennent indépendantes de la nature du substrat et de son traitement de surface dès lors que l'épaisseur du revêtement dépasse dix microns. Ainsi, la valeur de la contrainte de trempe est seulement fonction des caractéristiques des particules impactant la surface à revêtir et de leur température. La valeur de ces contraintes pour les céramiques dépasse rarement 50 MPa : par définition, elles sont toujours en tension [109]. En effet, des phénomènes de relaxation des contraintes peuvent avoir lieu [112], ils sont représentés Figure 2.22.

Dans le cas des céramiques, de nature fragile, cette relaxation est principalement visualisée par une microfissuration verticale relativement intensive des splats [113], [114].

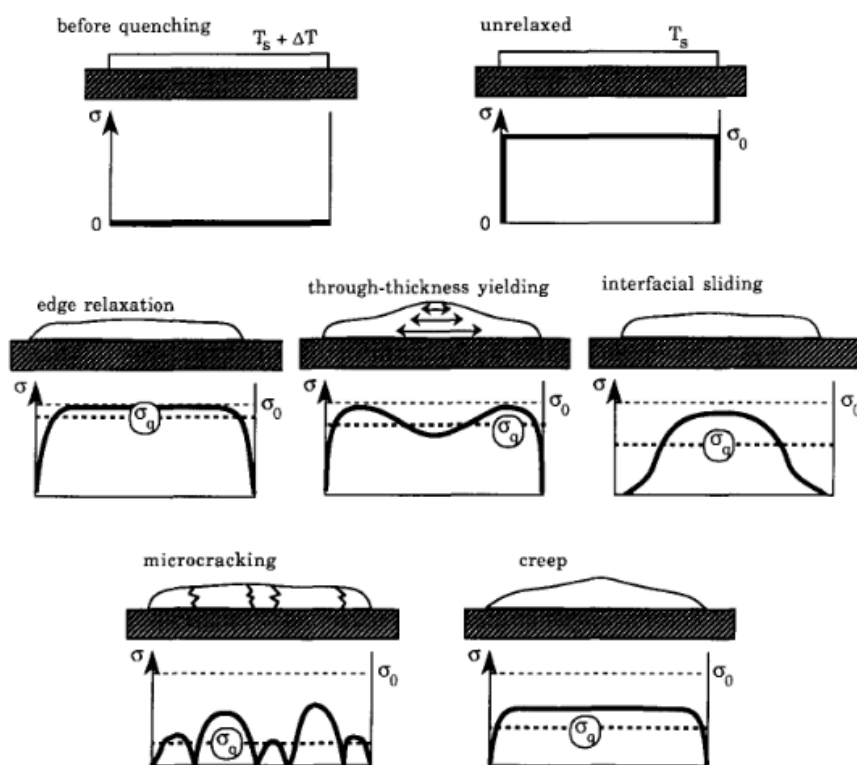


Figure 2.22 : Représentation schématique de la distribution des contraintes au sein d'un splat avant et après intervention des phénomènes de relaxation [109]

Ces phénomènes de fissuration altèrent directement les propriétés des revêtements réalisés, notamment les propriétés thermiques et mécaniques. L'importance de cet endommagement est mise en évidence par l'observation d'un réseau de microfissures très développé au sein d'une particule d'YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) [115], illustré sur la Figure 2.23.

Dans le cadre de la projection de céramiques, la contrainte de trempe augmente légèrement avec la température de projection [107], [116]. En effet, lorsque la température de l'ensemble substrat/revêtement augmente pendant la projection, l'adhésion des lamelles est meilleure, cela se traduit par une meilleure accroche mécanique. L'amélioration de la liaison interlamellaire réduit la contraction des lamelles liée à leur trempe, ce qui conduit à une contrainte de trempe plus élevée.

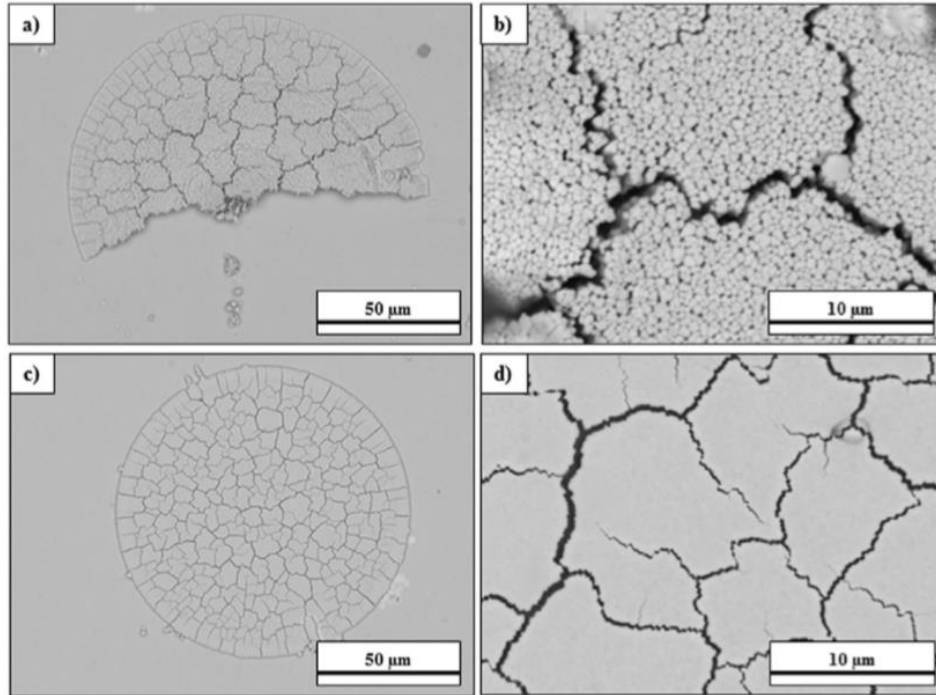


Figure 2.23 : Mise en évidence de la relaxation des contraintes de trempage au sein d'une particule d'YSZ possédant (a), (b) une mauvaise et (c), (d) une bonne adhérence au substrat [115]

#### 1.4.2.2. Contraintes de refroidissement

Postérieurement à la projection, le système substrat/revêtement se refroidit jusqu'à la température ambiante ( $T_{amb}$ ). Au début du refroidissement, un phénomène de cisaillement à l'interface du système apparaît, induit par la différence de dilatation des matériaux. Le revêtement pour s'opposer à la rétraction du substrat se contracte et se courbe, générant des contraintes dans le dépôt et le substrat (Figure 2.24). Elles existent tant que le revêtement est solidaire du substrat, tant qu'il n'y a pas de délamination de ce dernier.

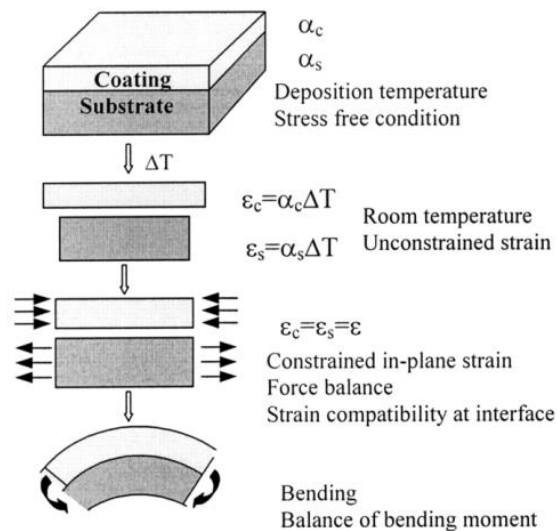


Figure 2.24 : Illustration de la génération de la contrainte de refroidissement via la différence des coefficients de dilatation, dépôt en céramique sur substrat métallique [117]

Les contraintes de refroidissement sont dues à la différence des coefficients des deux matériaux  $\alpha_s$  et  $\alpha_c$ . En théorie, les contraintes sont générées lorsque le couple substrat/revêtement passe

de la température à la surface du revêtement en cours de construction ( $T_d$ ) à  $T_{amb}$ . Ces contraintes dans le dépôt sont en compression si  $\alpha_c < \alpha_s$  (Figure 2.24) et en tension dans le cas contraire. Si les coefficients de dilatation sont égaux, la contrainte de refroidissement dans le dépôt est nulle.

La contrainte de refroidissement est proportionnelle à la différence des coefficients de dilatation du substrat et du dépôt  $\alpha_s - \alpha_c$  et à l'écart de température  $T_{amb} - T_d$ . Une sous-couche d'accrochage de faible épaisseur et de coefficient de dilatation intermédiaire permet de réduire la discontinuité de contraintes.

La contrainte de refroidissement théorique globale peut être calculée avec l'Équation 2.5, selon la méthode de Teixeira [117], où, par hypothèse, le dépôt est un solide homogène sans gradient de température interne. L'approximation est obtenue lorsque l'épaisseur du revêtement est négligeable devant celle du substrat.

$$\sigma_{Th} = \frac{E_c(\alpha_s - \alpha_c)(T_{amb} - T_d)}{(1 - \nu_c) + \frac{2E_c t_c}{E_s t_s}(1 - \nu_s)} \approx \frac{E_c(\alpha_s - \alpha_c)(T_{amb} - T_d)}{(1 - \nu_c)} \quad \text{Équation 2.5}$$

Avec  $E$  le module d'Young (GPa),  $\alpha$  le coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),  $t$  l'épaisseur (mm),  $\nu$  le coefficient de Poisson, les indices  $s$  et  $c$  font respectivement référence au substrat et au revêtement.

#### 1.4.2.3. Contraintes de changement de phase

Dans certains cas, par exemple lorsqu'un revêtement est refroidi de sa température postprojection à  $T_{amb}$ , une transformation de phase peut se produire dans le substrat métallique et/ou dans le revêtement. Cette transformation est très souvent associée à une variation de volume de la maille cristalline. Cette variation de volume génère des contraintes entre la région subissant la transformation et le reste du système. Haoliang *et al.* [118] ont ainsi observé la transformation martensitique de l'acier inoxydable utilisé comme substrat. Il devient alors impératif de contrôler autant que faire se peut la température de projection pour contrôler ces contraintes et donc directement les contraintes résiduelles générées durant et après la projection thermique.

#### 1.4.2.4. Contraintes liées au gradient de température

Enfin, ce tour d'horizon des mécanismes générant des contraintes se termine par les contraintes dues au gradient de température généré, lors de la projection plasma, entre la surface exposée au flux de chaleur et l'arrière du substrat. Ce transfert de chaleur imposé pendant quelques millisecondes à chaque passage de la torche plasma et pendant le refroidissement thermique des particules après leur étalement, génère des gradients thermiques. Il est observé un phénomène de dilatation différentielle selon la profondeur dans le matériau et une modification de l'équilibre mécanique local. Des contraintes se développent alors dans le matériau et peuvent endommager le dépôt jusqu'à provoquer son décollement. Néanmoins, ces contraintes disparaissent une fois que les gradients thermiques se sont dissipés,

à condition que la limite d'élasticité du matériau sollicité ne soit pas dépassée [119]. Toutefois, le contrôle de ces contraintes par la limitation des fluctuations de température et des gradients thermiques est nécessaire à la bonne tenue du revêtement. Pour cela, il est possible d'utiliser des jets d'air ou des dispositifs cryogéniques embarqués avec la torche plasma afin de réduire ces gradients thermiques.

Pour les revêtements obtenus dans cette étude, seules les contraintes de trempe et de refroidissement sont considérées. Il n'y a pas de contraintes de changement de phase pour les revêtements en aluminosilicates et les contraintes liées au gradient de température sont contrôlées par un refroidissement cryogénique de CO<sub>2</sub>.

### 1.4.3. Principe de mesure de la flèche

La quasi-totalité des méthodes utilisées pour la détermination des contraintes résiduelles présentes au sein des dépôts réalisés par projection plasma sont appliquées postprojection, sur le système substrat/revêtement à T<sub>amb</sub>. Seule la méthode de mesure de la flèche permet l'étude du comportement du système au cours de la projection plasma et de son refroidissement. À l'exception de cette méthode, seules des analyses numériques peuvent être envisagées pour une analyse *in situ*.

Trois grandes catégories de méthodes de caractérisation des contraintes résiduelles postprojection, illustrées sur la [Figure 2.25](#) peuvent être citées [120] :

- les méthodes non destructives (méthode de Barkhausen [121], [122], diffraction des rayons X (**DRX**) [123], [124], [125], diffraction des neutrons « Neutron diffraction » [126], [127], [128] et méthodes ultrasonores « ultrasonic » [129], [130]) ;
- les méthodes semi-destructives (technique du trou incrémental « hole drilling » [131], [132], [133], la méthode « ring-core » [134] et la technique deep-hole drilling (**DHD**) [135], [136], [137]) ;
- les méthodes destructives (la technique par découpage « sectioning » [138], [139] et la méthode du contour « contour method » [140], [141]).

La méthode basée sur la mesure de la flèche permet la détermination des contraintes présentes au sein du revêtement et du substrat via la connaissance de la courbure de l'échantillon caractérisé [106], [142], [143]. Cette méthode s'effectue en cours de projection.

La courbure est ensuite directement reliée à l'état de contraintes du revêtement et du substrat via différents modèles mathématiques basés sur la résistance des matériaux.

L'évolution caractéristique de la courbure d'un échantillon obtenue par projection plasma, mesurée par l'ICP (« *In Situ Coating Property* ») est présentée [Figure 2.26](#), pour un revêtement d'**YSZ** sur un substrat d'acier inoxydable [116].



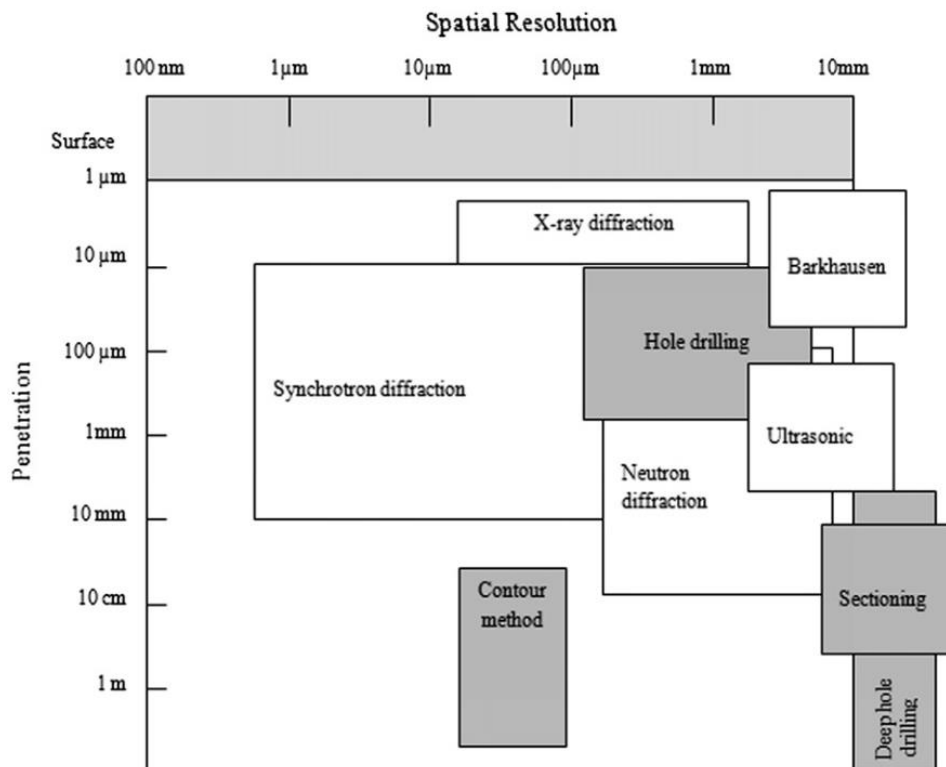


Figure 2.25 : Récapitulatif de l'ensemble des méthodes permettant d'évaluer les contraintes résiduelles présentes au sein d'un matériau, représentation de ces différentes techniques (destructives, semi-destructives en gris et non destructives en blanc) selon la profondeur caractéristique d'évaluation et la résolution de la mesure [120]

La courbe représentative de la courbure en fonction du temps peut être découpée en trois intervalles (Figure 2.26 et Figure 2.27).

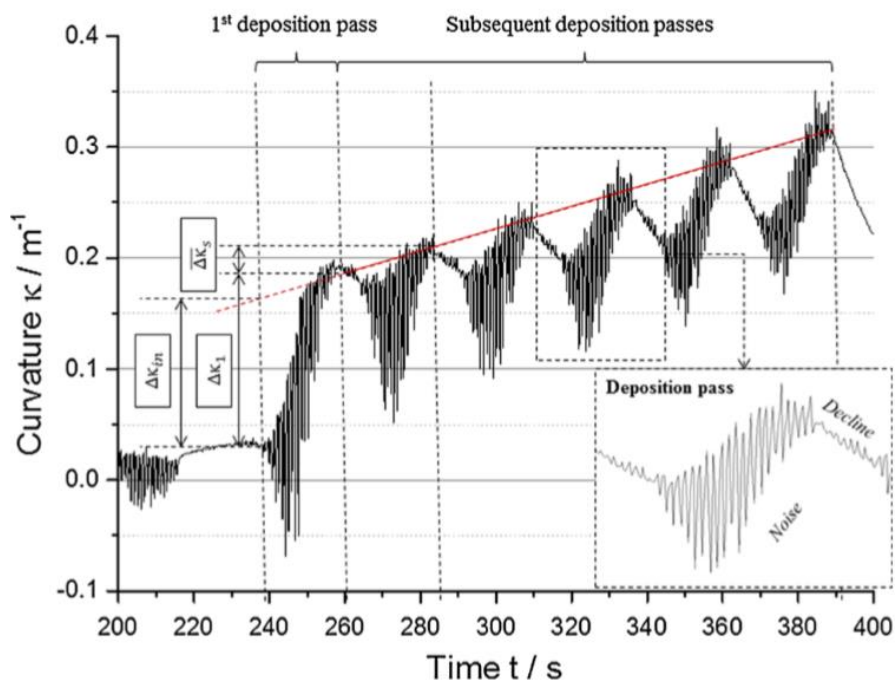


Figure 2.26 : Exemple caractéristique de l'évolution de la courbure d'une éprouvette normalisée utilisée avec l'ICP, illustration avec la projection plasma d'YSZ sur une éprouvette en acier inoxydable [116]

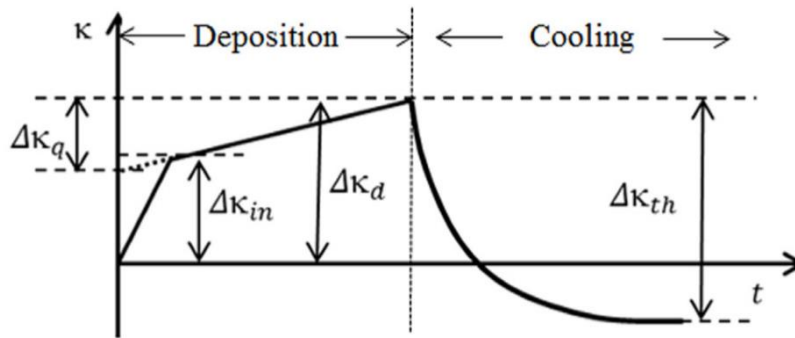


Figure 2.27 : Représentation schématique de l'évolution de la courbure en fonction du temps et des étapes de la projection [116]

Le premier intervalle concerne l'évolution de la courbure des échantillons durant le premier cycle, où une forte élévation de la courbure est observée ; le deuxième correspond à l'évolution de la courbure jusqu'à la fin de la projection plasma ; le dernier correspond au refroidissement de l'échantillon jusqu'à  $T_{amb}$ . Lors de la projection plasma, seules les contraintes de trempe sont présentes, puisque la variation de température au bout d'un certain temps est supposée constante, alors que durant le refroidissement seules les contraintes de refroidissement interviennent.

L'élévation brutale de la courbure au début de la projection (Figure 2.27) est expliquée dans la littérature par deux raisons principales :

- la première stipule la formation d'une couche à l'interface présentant une très forte adhérence au substrat. Ceci s'explique par la rugosité de surface. En effet, lors de la première passe, les gouttelettes issues du traitement des particules par le plasma s'étalent sur et autour des aspérités de surface créées par l'étape de préparation de surface (sablage [116] et/ou grenailage). Cela génère une adhérence préférentielle des gouttelettes lors du premier passage de la torche. Plus la rugosité de surface est importante, plus cet ancrage est élevé et plus la première couche est adhérente ;
- la seconde stipule une relaxation partielle des contraintes de compression à la surface du substrat induite par le procédé de préparation de surface. Cette relaxation s'effectue grâce à l'apport de chaleur du plasma et des premières particules impactant le substrat. Cette relaxation est incomplète dans la plupart des cas, étant donné que le temps de projection est généralement plus court que le temps nécessaire à la relaxation des contraintes au sein du matériau [144].

Mutter *et al.* [116] ont montré, l'influence des paramètres de projection sur l'évolution de la courbure initiale d'éprouvettes en acier induite lors du premier passage de la torche à plasma. Ils ont montré qu'il était possible d'augmenter drastiquement la courbure initiale avec une augmentation de la température de projection en surface, résultant principalement d'une diminution de la distance de tir (de 250 à 175 mm), d'une augmentation du débit de poudre (de 14,5 à 43,5 g/min) et d'une absence de refroidissement. Ils montrent également l'influence de la nature du substrat (acier inoxydable et Inconel® 718) sur l'évolution de la courbure initiale, avec des résultats similaires à ceux obtenus par Kuroda *et al.* [110], [111]. Ils montrent que l'évolution de la courbure durant la projection, c'est-à-dire l'évolution de la contrainte de

trempe, est indépendante de la nature du substrat dès que l'épaisseur du revêtement dépasse 10  $\mu\text{m}$ . Seule la courbure des échantillons lors de la première passe diffère suivant la nature des éprouvettes.

Enfin, via l'utilisation de traitements de relaxation (traitement thermique), Mutter *et al.* [116] ont montré l'absence d'évolution brutale de la courbure du système substrat/revêtement lors des premiers cycles. Ils montrent ainsi l'importance de la préparation de surface sur l'évolution des contraintes résiduelles issues de la projection plasma.

Plusieurs modèles mathématiques sont utilisés pour évaluer les contraintes résiduelles du système substrat/revêtement, avec différentes hypothèses liées à l'épaisseur du revêtement, à son homogénéité et aux propriétés mécaniques du système. La majorité des modèles développés pour la détermination des contraintes résiduelles sont représentés en [Annexe D](#).

## 1.5. Conclusion

Outre la présentation du procédé de projection plasma et des contraintes résiduelles associées, ce premier chapitre révèle l'innovation proposée par le sujet du manuscrit dans le domaine de la projection thermique.

En effet, les revêtements obtenus par projection plasma présentent des taux de porosité n'excédant pas 45 %. Or, les applications d'isolation thermique envisagées ambitionnent d'atteindre une porosité de l'ordre de 70 à 80 %. La solution proposée réside dans l'introduction d'agents porogènes lors de la projection plasma pour augmenter la porosité du dépôt après son élimination. Ces agents, usuellement employés pour l'élaboration des isolants présentés dans ce chapitre influencent la distribution en taille des pores des microstructures. Ainsi, plusieurs agents porogènes de nature distincte peuvent être employés pour la génération de revêtements poreux.

Une deuxième contrainte, autre que les taux de porosité à atteindre concerne l'épaisseur souhaitée pour la génération des structures poreuses, de l'ordre du centimètre. La génération de telles épaisseurs par projection plasma n'est pas évoquée dans la littérature pour des revêtements issus de ce procédé.

L'obtention de telles épaisseurs conduit à étudier les contraintes résiduelles mais la bibliographie est pauvre sur cet aspect avec des matériaux en aluminosilicates.

# **Chapitre 2 – Stratégie expérimentale**



Ce chapitre décrit la stratégie expérimentale employée pour la réalisation des revêtements poreux en aluminosilicates par projection plasma. Il s'articule autour de trois grands axes :

- le premier présente les matériaux et les dispositifs expérimentaux pour l'obtention des microstructures poreuses à l'échelle du millimètre et du centimètre. Une présentation succincte des moyens de caractérisation utilisés est également faite ;
- le deuxième s'articule autour de l'évaluation des propriétés thermiques des isolants obtenus ;
- le dernier présente les techniques de caractérisation employées pour la détermination des propriétés mécaniques des matériaux poreux.

## 2.1. Réalisation des revêtements

### 2.1.1. Matériaux sélectionnés

#### 2.1.1.1. Matrice en aluminosilicate

L'application visée pour la réalisation des revêtements présentés dans cette étude s'oriente autour de l'isolation thermique. Il a donc été recherché des matériaux à faible conductivité thermique et à faible densité : c'est le cas de la famille des aluminosilicates.

Deux matériaux céramiques, étudiés en abondance dans la littérature, ont été utilisés comme matrice pour la réalisation de microstructures poreuses structurées : la mullite ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ SiO}_2$ ) et la cordiérite ( $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ MgO} - 5 \text{ SiO}_2$ ).

Leurs principales propriétés, issues du logiciel Cambridge Engineering Selector (**CES**), sont regroupées dans le [Tableau 2.1](#).

Tableau 2.1 : Principales propriétés de la mullite et de la cordiérite issues du logiciel **CES**

Propriétés	Mullite	Cordiérite
Densité	2,8 – 3,0	2,5 – 2,6
Module d'Young (GPa)	110 – 220	70 – 125
Résistance à la compression (MPa)	550 – 1 320	300 – 500
Résistance à la traction (MPa)	175 – 250	190
Limite d'élasticité (MPa)	55 – 132	/
Ténacité ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	2,1 – 2,3	1,0 – 2,0
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1 840 – 1 850	1 450 – 1 500
Conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	2,0 – 6,0	1,5 – 2,5
Chaleur spécifique ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	0,7 – 1,0	0,8 – 1,2
Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	3,5 – 5,0	1,5 – 4,0
Température de cristallisation ( $^{\circ}\text{C}$ )	950 – 1 000	900 – 1 000
Variation de volume à la cristallisation (%)	< 1	$\approx 5$

De façon générale, la cordiérite comparée à la mullite a de meilleures propriétés thermiques mais une tenue mécanique plus faible. Le [Tableau 2.1](#) met en évidence, pour la cordiérite, une forte variation de volume (contraction) lors de la cristallisation ( $\approx 5\%$ ) et une température de fusion relativement faible pour une céramique ( $< 1\,500\text{ °C}$ ).

Deux poudres de chaque matériau de morphologies et granulométries différentes ont été utilisées pour la réalisation des revêtements poreux (cf. [Figure 2.1](#)) :

- une poudre de mullite fondue-broyée fournie par Oerlikon Metco, de distribution granulométrique  $-42 + 5\ \mu\text{m}$  ([Figure 2.1a](#)) ;
- une poudre de mullite agglomérée-frittée (fournisseur Höganäs), de distribution granulométrique  $-79 + 37\ \mu\text{m}$ , avec un diamètre médian à  $56\ \mu\text{m}$ . Pour cette poudre, les agglomérats sont constitués de particules élémentaires dont la taille est comprise entre  $1$  et  $10\ \mu\text{m}$  ([Figure 2.1b](#)) ;
- une poudre de cordiérite fondue-broyée fournie par Medicoat, de distribution granulométrique  $-54 + 18\ \mu\text{m}$  ([Figure 2.1c](#)) ;
- une poudre de cordiérite agglomérée-frittée achetée chez Fujimi, de distribution granulométrique  $-64 + 28\ \mu\text{m}$  ([Figure 2.1d](#)). Pour cette poudre, les agglomérats sont constitués de particules élémentaires dont la taille caractéristique est de l'ordre du micromètre.

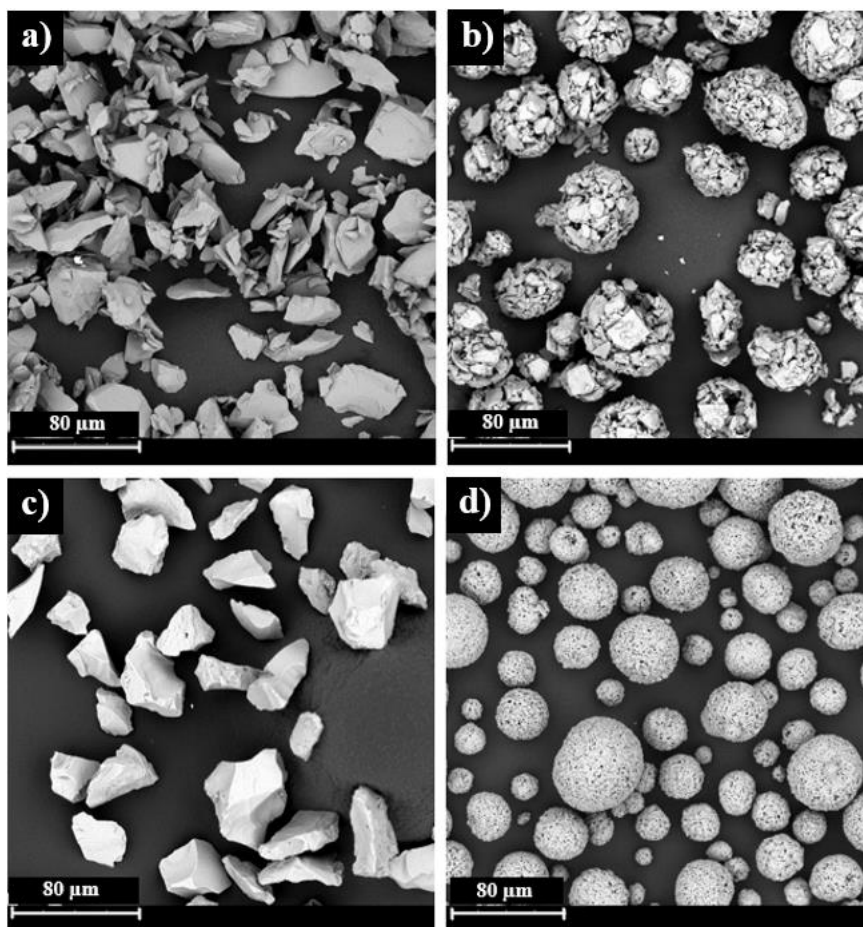


Figure 2.1 : Micrographies, des poudres de mullite, (a) fondue-broyée, (b) agglomérée-frittée et des poudres de cordiérite, (c) fondue-broyée, (d) agglomérée-frittée

### 2.1.1.2. Agents porogènes

Deux agents porogènes (un minéral et un organique) ont été utilisés pour la formation d'une porosité augmentée par projection plasma.

#### 2.1.1.2.1. Agent minéral

La poudre minérale utilisée pour le développement des matériaux poreux possède une morphologie de type fondue-broyée et a une distribution en taille de  $- 100 + 40 \mu\text{m}$  (mesurée par granulométrie laser). Sa composition et son utilisation relevant du savoir-faire du **CEA** resteront confidentielles, tout comme son procédé d'évacuation. Cet agent porogène est simplement nommé agent minéral ou composé minéral dans ce manuscrit. Il a la particularité de fondre et à une température relativement basse ( $< 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ ), comparée aux aluminosilicates projetés, permettant une utilisation facile.

#### 2.1.1.2.2. Agent organique

Le deuxième agent porogène utilisé est un polyester aromatique commercialisé par Oerlikon Metco, agent déjà utilisé dans la littérature (§1.1.1.4) pour l'obtention de barrières thermiques [20], [21], [29], [30].

Il possède une morphologie de poudre de type sphérique avec un aspect « chou-fleur » en surface (cf. Figure 2.2) et une distribution en taille de  $- 84 + 44 \mu\text{m}$ . Contrairement à l'agent minéral, il se décompose avant de fondre : sa température de fusion n'a pas de sens physique. Les polyesters aromatiques sont dans la majorité des cas obtenus par auto-réaction d'aramides et d'acide p-hydrobenzoïc.

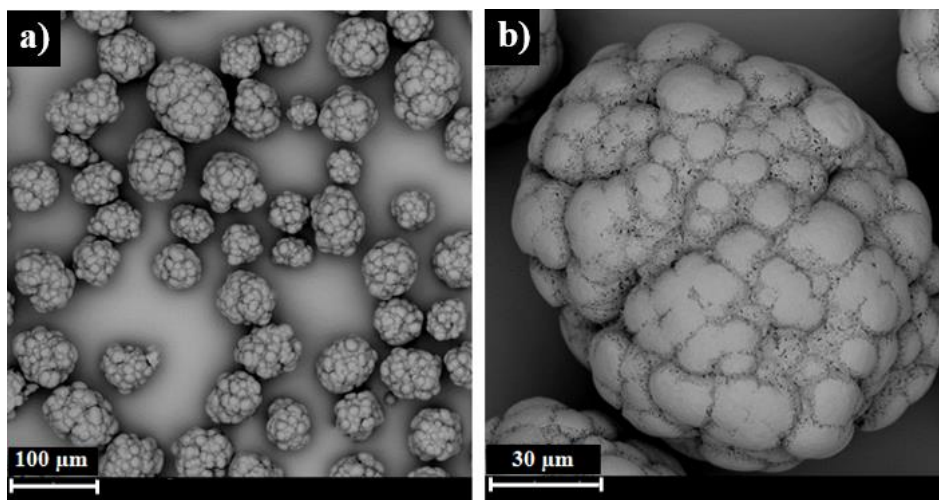


Figure 2.2 : Micrographies de la poudre de polyester aromatique utilisée en tant qu'agent porogène, (a) vue d'ensemble, (b) grandissement d'une particule

Le polymère utilisé de désignation poly(1,4-oxybenzoyl) ou poly(oxy-1,4-phenylenecarbonyl) selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) dont la formule chimique est représentée sur la Figure 2.3. C'est un composé chimique faisant partie de la famille des polyesters aromatiques thermotropes à cristaux liquides. Il est appelé dans la suite de cette étude polyester aromatique, agent organique ou composé organique.





Figure 2.3 : Représentation chimique du poly(1,4-oxybenzoyl)

### 2.1.1.3. Substrats et leur préparation de surface

Trois géométries de substrats avec différentes préparations de surface ont été employées.

Pour le développement architectural des revêtements poreux (cf. [chapitre 3](#)), des plaquettes en aluminium, de dimensions 50x50x2 mm, ont été utilisées. Avant la projection des poudres, les substrats ont préalablement été sablés avec du corindon (de référence AVB 46 et une taille de grains de 350  $\mu\text{m}$ ), sous une pression de 4 bars. Le sablage est réalisé à l'aide d'une sableuse automatique permettant d'obtenir une rugosité de surface, en moyenne de  $5 \pm 1 \mu\text{m}$ . Les échantillons ont ensuite été nettoyés à l'éthanol avec l'assistance d'ultrasons, afin d'éliminer les grains de corindon encore présents sur les substrats, avant d'être montés sur le porte-substrat.

Afin de faciliter la désolidarisation du revêtement du substrat, une sous-couche a été réalisée avec l'agent minéral pour les revêtements présentés dans le [chapitre 3](#). L'épaisseur de cette sous-couche pouvait varier de 50  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$  selon les conditions opératoires choisies.

Pour la réalisation des échantillons d'aluminosilicates épais (présentés dans le [chapitre 5](#)), des plaques de dimensions 100x100x5 mm, en aluminium et en acier inoxydable sont requises comme substrat :

- pour les plaques en aluminium, une sous-couche a été réalisée avec l'agent minéral avant la projection des aluminosilicates. Sa rugosité de surface et son épaisseur étaient différentes des substrats plaquettes pour permettre l'obtention d'autoportés épais ;
- pour les plaques en acier, une sous-couche en polyester aromatique (130  $\mu\text{m}$ ) a été réalisée et a été éliminée postprojection en même temps que l'agent porogène contenu dans le revêtement, par un traitement thermique à 500 °C pendant 2 h. Ces plaques étaient ensuite récupérées et réutilisées.

Des substrats cylindriques en aluminium ont également été utilisés pour la réalisation de prototypes épais. La surface extérieure des cylindres a été préalablement sablée dans les mêmes conditions que celles des plaques et plaquettes utilisées. Puis, une sous-couche d'une épaisseur de 200  $\mu\text{m}$  a été réalisée avec l'agent minéral.

Après leur préparation et la réalisation de la sous-couche, tous les substrats ont été placés dans une étuve à 50 °C (sous air et à la pression atmosphérique) afin d'éviter d'éventuelles pollutions à la surface de la sous-couche (quelle que soit sa nature) préprojection plasma.

## 2.1.2. Dispositif de projection plasma

### 2.1.2.1. Torche de projection

L'ensemble des essais s'est déroulé sous air, dans une cabine de projection en dépression d'air reliée à un système d'aspiration des poussières et des gaz plasmagènes. Le dispositif expérimental de projection est composé d'un robot 6-axes (Stäubli TX200) sur lequel sont embarqués une torche à plasma, un système de refroidissement et un pyromètre, de deux distributeurs de poudre et de deux injecteurs.

Une torche à plasma de type F4VB d'Oerlikon Metco a été utilisée pour l'ensemble de l'étude. L'injection des poudres dans le plasma se fait à la sortie de la torche et perpendiculairement au flux plasma. Pour cette configuration, la poudre est envoyée dans le plasma grâce à un injecteur de diamètre variable situé sur un porte-injecteur placé sur une bague spécifique à la torche F4.

Pour la réalisation des revêtements avec une seule poudre, en aluminosilicate ou en agent porogène, l'injecteur est positionné sur une bague montée à la sortie de la torche. Pour la projection simultanée de la matrice céramique en aluminosilicate et de l'agent porogène, un deuxième injecteur de poudre permettant l'injection de l'agent porogène a été utilisé et positionné en aval de l'injecteur de céramique (cf. Figure 2.4).

Les paramètres liés à la position des injecteurs de poudres tels que la distance interinjecteurs notée  $y$  (Figure 2.4), la différence de distance entre la sortie des injecteurs et l'axe de la torche à plasma notée  $x$ , ainsi que les distances entre les injecteurs de céramique et de porogène et le plan de sortie de la torche, notées respectivement  $y_c$  et  $y_a$  tel que  $y_c + y = y_a$  ont été adaptés en fonction des conditions de projection et des matériaux projetés. Il en est de même de la cinématique du robot, dépendant principalement de la configuration de projection adoptée.

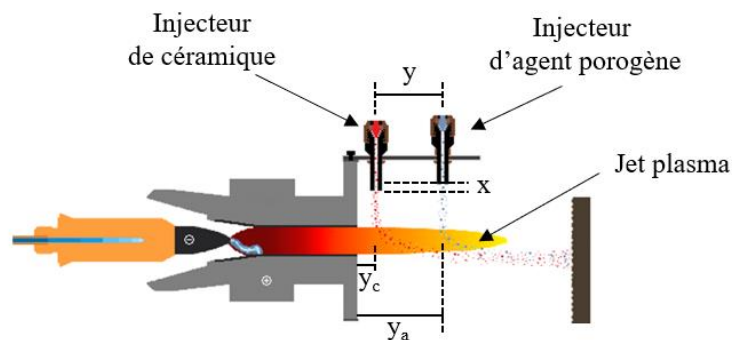


Figure 2.4 : Procédé de coprojection utilisé pour le développement architectural des revêtements poreux

### 2.1.2.2. Configurations et cinématiques de projection

Différentes configurations et cinématiques du robot ont été employées suivant l'objectif visé, pour la réalisation des revêtements poreux.

#### 2.1.2.2.1. Configuration cylindrique

La configuration dite cylindrique (cf. Figure 2.5) a été employée pour le développement architectural. Les substrats à revêtir étaient placés sur un cylindre, à base octogonale de

diamètre 160 mm, animé d'un mouvement de rotation uniforme. La torche à plasma effectuait un mouvement de translation uniforme par rapport au porte-substrat.

Pour cette configuration, les vitesses de translation ( $v_{\text{translation}}$ ) et de rotation ( $v_{\text{rotation}}$ ) mises en jeu étaient constantes au cours des projections. Les valeurs ont été calculées à partir de la vitesse d'éclairage de l'échantillon ( $v_{\text{éclairage}}$ ) et du pas choisis ( $p$ ), selon l'Équation 2.1 et l'Équation 2.2 :

$$v_{\text{translation}} = \frac{pv_{\text{rotation}}}{60} \quad \text{Équation 2.1}$$

$$v_{\text{rotation}} = \frac{60v_{\text{éclairage}}}{2\pi R} \quad \text{Équation 2.2}$$

La vitesse d'éclairage choisie de  $1\,000\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  et le pas de 6 mm, conduisent à une vitesse de translation de la torche de  $11,9\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour une vitesse de rotation du cylindre de  $119\text{ trs}\cdot\text{min}^{-1}$ . Un cycle correspond à deux passages de la torche (un aller-retour de haut en bas).

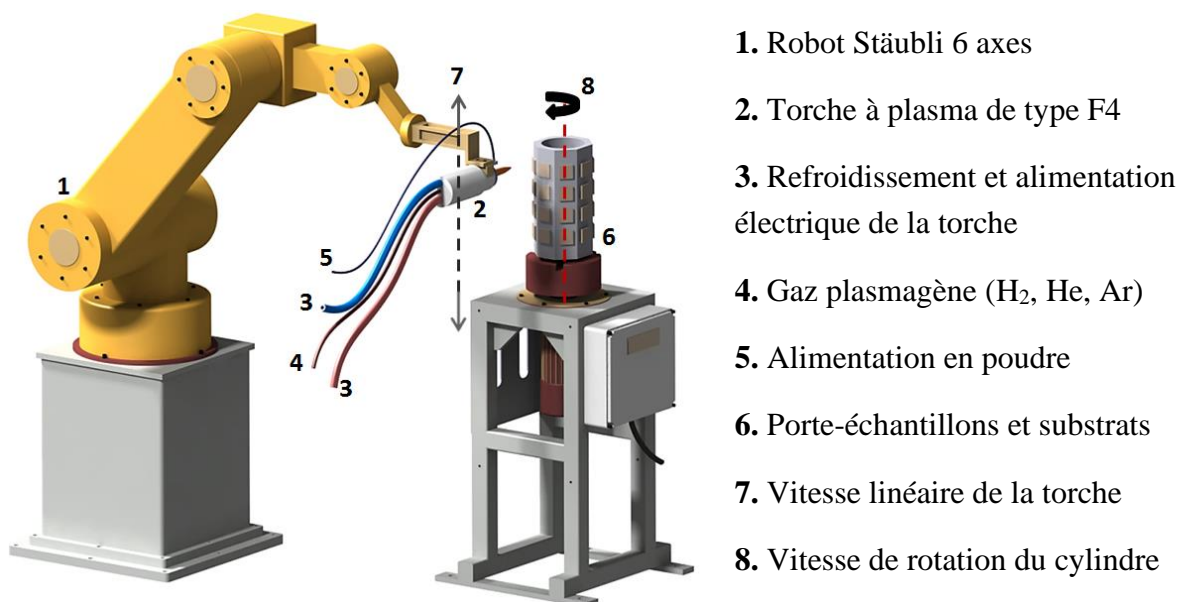
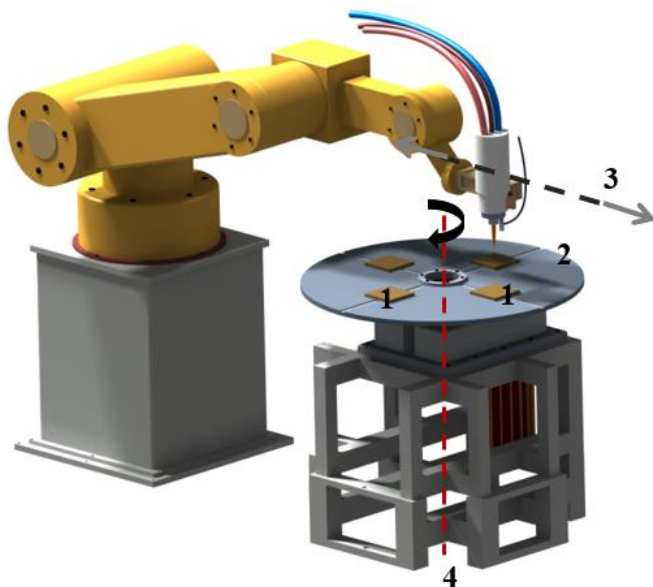


Figure 2.5 : Configuration cylindrique utilisée pour le développement architectural des autoportés poreux en aluminosilicates

#### 2.1.2.2.2. Configuration plateau

La réalisation des revêtements épais (de l'ordre d'un centimètre) a nécessité une configuration dite plateau (Figure 2.6) pour positionner les substrats plans de dimensions  $100\times 100\times 5\text{ mm}$ . Le cylindre à faces octogonales n'étant pas adapté à cette taille de substrats.

Les vitesses de rotation du plateau et de translation du robot ne sont pas constantes pour maintenir la vitesse d'éclairage des échantillons fixe à  $1\,000\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Lorsque le robot avance vers le centre du plateau, le diamètre apparent de ce dernier diminue. En conséquence, la vitesse de rotation du plateau et la vitesse de translation du robot sont augmentées. Pour cette configuration, un cycle correspond à deux passes du robot (un aller-retour).



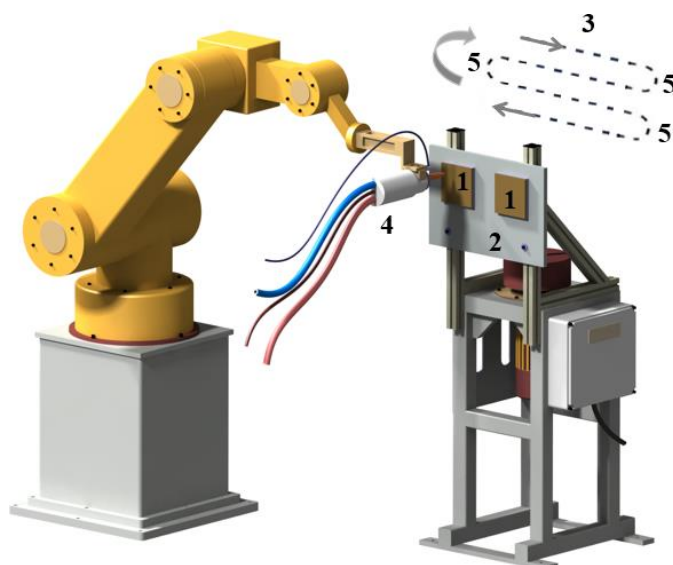
1. Échantillons (plaques)
2. Porte-échantillons (plateau)
3. Vitesse linéaire de la torche
4. Vitesse de rotation du plateau

Figure 2.6 : Configuration dite plateau utilisée pour la réalisation de revêtements épais

Pour les configurations cylindrique et plateau, un contrôle de l'homogénéité de l'épaisseur des revêtements implique une vitesse d'éclairement constante du dispositif de projection. Il pourrait y avoir des défauts au niveau des épaisseurs du fait des accélérations et décélérations du robot vers le centre du plateau où les vitesses de rotation avoisinent  $300 \text{ trs.min}^{-1}$ .

#### 2.1.2.2.3. Configuration statique

Une troisième configuration, a été définie avec un support d'échantillons (pour les plaques d'épaisseur un centimètre) fixe (cf. Figure 2.7) où seule la torche est en mouvement avec une vitesse de translation égale à la vitesse d'éclairement ( $1\ 000 \text{ mm.s}^{-1}$ ). En fin de course, le robot décale la torche d'un pas de 6 mm. Pour cette configuration un cycle équivaut à un passage de la torche à plasma devant l'échantillon : le robot fait une passe et revient à son point de départ. Le contrôle de la vitesse est assuré, *a posteriori*, par l'homogénéité des épaisseurs. Si la vitesse d'éclairement est constante sur l'ensemble des échantillons alors l'épaisseur déposée à chaque passe l'est également.



1. Échantillons (plaques)
2. Porte-échantillons (plaque)
3. Cinématique de projection
4. Torche à plasma
5. Pas de projection (6 mm)

Figure 2.7 : Configuration dite statique utilisée pour la réalisation des revêtements épais en aluminosilicates

Cette configuration est, dans le principe, similaire à celle utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles des revêtements, où les substrats sont fixes pour la mesure de la flèche.

Une variante à cette configuration dite statique à trois pans (cf. [Figure 2.8](#)), a été proposée pour la réalisation des plaques épaisses poreuses en aluminosilicates, décrite dans le [chapitre 5](#) (§5.2.2.2.3).

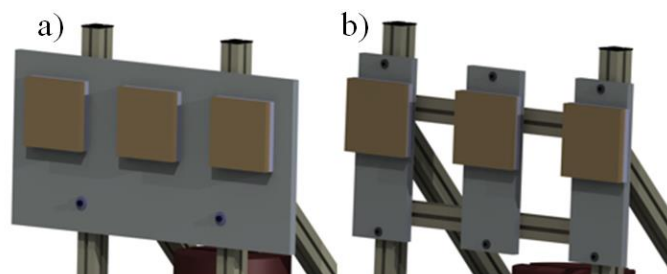


Figure 2.8 : Schématisation de la différence entre (a) la configuration statique et (b) le montage à trois pans

Cette variante permet une meilleure évacuation des gaz plasma et cryogénique durant la projection autour des substrats. Tout comme le montage statique, cette variante permet la projection simultanée de trois substrats, de dimensions 100x100x5 mm.

### 2.1.2.3. Régulation de la température

Pour toutes les configurations de projection, un refroidissement cryogénique embarqué avec la torche sur le robot Stäubli permet un maintien de la température de projection.

Deux buses de pulvérisation d'un liquide cryogénique (du dioxyde de carbone) positionnées de part et d'autre de la torche refroidissent le substrat et le revêtement en cours de projection ([Figure 2.9,1](#)). Le liquide cryogénique est stocké à  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une pression d'utilisation variant de 16 à 30 bars.

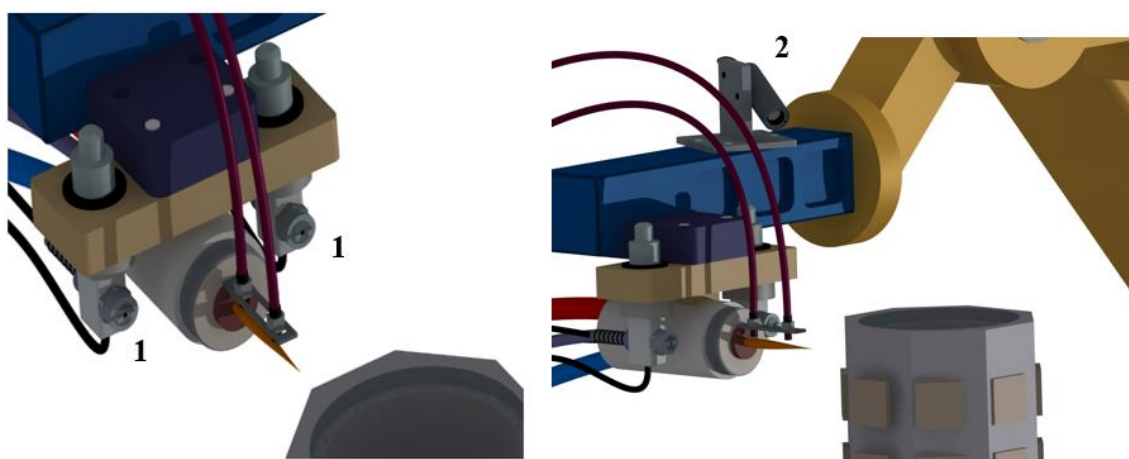


Figure 2.9 : Système de refroidissement cryogénique utilisé pour le contrôle de la température pendant les projections plasma, 1 : buses cryogéniques, 2 : pyromètre embarqué

La distance de convergence des deux buses cryogéniques et leur diamètre sont choisis en fonction du refroidissement souhaité, pour contrôler la température des échantillons au cours de la projection. Deux buses de refroidissement de diamètre différent,  $d_1$  et  $d_2$  avec  $d_1 < d_2$ , ont été utilisées pour des distances de convergence de 180, 220, 240, 300 mm et infinie.

Un exemple des nuages de dioxyde de carbone biphasiques issus de chaque buse est représenté sur la [Figure 2.10](#).

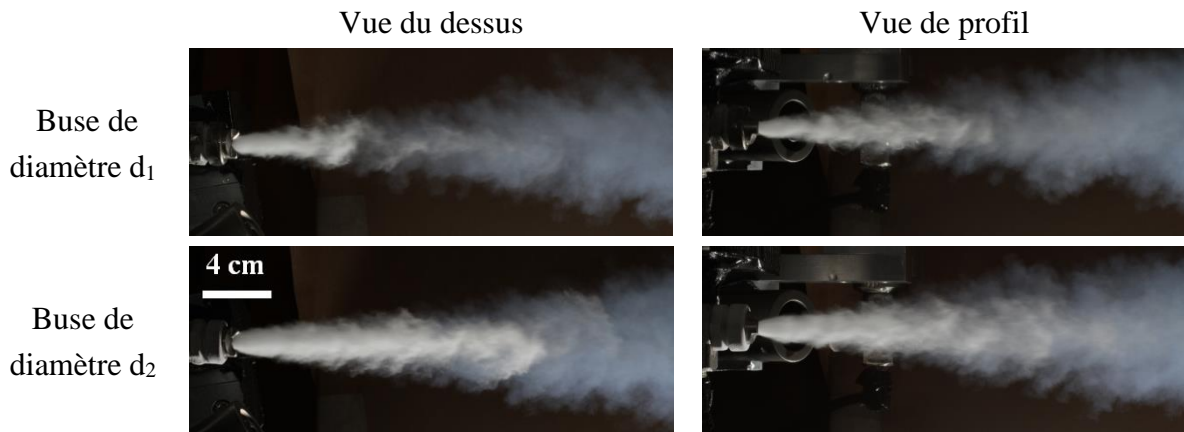


Figure 2.10 : Flux cryogénique de dioxyde de carbone utilisé pour le refroidissement des revêtements durant la projection plasma. Illustration de la taille du nuage biphasique, en vue de profil et en vue de dessus selon le diamètre de la buse de refroidissement utilisé pour une pression de  $\text{CO}_2$  de 23 bars et une distance de convergence de 300 mm

La zone blanche dense en sortie de buse correspond au dioxyde de carbone sous forme liquide et les zones plus claires à un mélange de liquide et de gaz. Le panache de  $\text{CO}_2$  liquide est plus étendu et plus large pour une buse de diamètre  $d_2$ , cela s'explique par la conservation de la pression hydrostatique de stockage au sein du liquide en écoulement. Pour une buse de diamètre inférieur  $d_1$ , la longueur du jet à partir de laquelle le  $\text{CO}_2$  devient gazeux est deux fois plus faible que celle observée pour l'autre buse.

Dans le cas d'une distance de convergence infinie, les deux jets cryogéniques sont parallèles au flux plasma (cf. [Figure 2.11](#),a) sans interaction entre ces trois éléments.

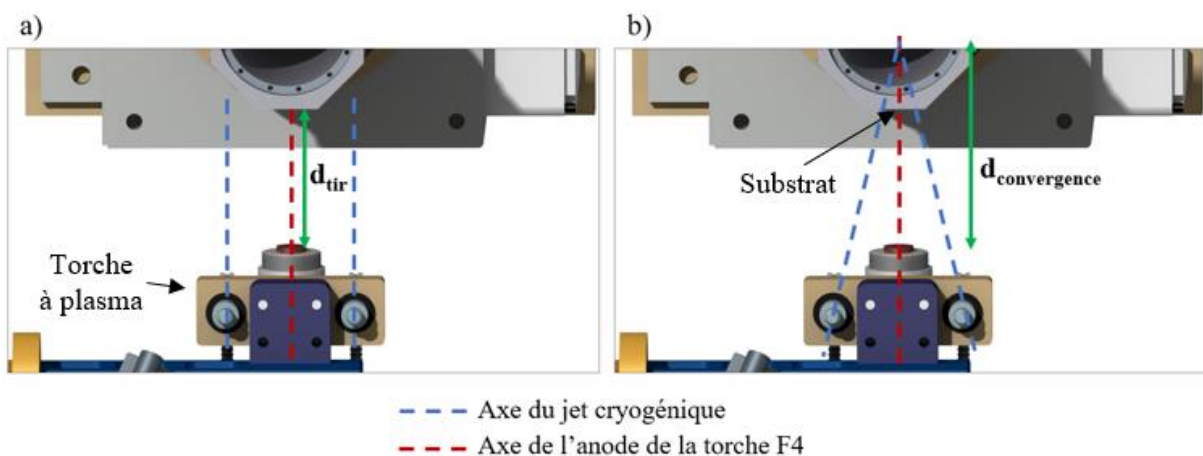


Figure 2.11 : Représentation de la distance de convergence, paramètre intrinsèque au dispositif de refroidissement utilisé pour le maintien de la température de projection. Illustration d'une distance de convergence (a) infinie et (b) non infinie

Dans le cas d'une distance de convergence non infinie et en l'absence de substrat, le jet cryogénique rencontre le jet plasma à une distance donnée, appelée distance de convergence (cf. [Figure 2.11](#),b). Dans cette configuration, la distance de convergence doit être supérieure à la distance de tir pour éviter toute interaction entre les particules fondues et le jet cryogénique.

Pour le développement architectural des revêtements poreux en aluminosilicates, la température de surface des échantillons est maintenue à environ 50 °C pendant les projections. Cette température est mesurée grâce à un pyromètre embarqué (Impact In 5) dont l'émissivité est réglée en fonction du matériau à projeter (Figure 2.9,2).

Pour la coprojection, où deux matériaux sont présents dans les revêtements, la valeur de l'émissivité est la moyenne de leurs émissivités.

Pour la détermination des contraintes résiduelles, avec l'emploi d'une configuration analogue à celle statique décrite précédemment (§2.1.2.2.3), deux thermocouples de type K mesurent la température en face arrière. La valeur de la température à l'arrière des échantillons est obtenue par la moyenne des températures mesurées avec les thermocouples. Cette température est en accord avec celle mesurée par pyrométrie, quelles que soient les conditions de projection.

#### 2.1.2.4. Conditions opératoires

Quatre conditions de projection ont été définies pour le développement architectural des revêtements poreux (cf. Tableau 2.2). Les paramètres A, B et C ont été utilisés pour la coprojection. Les paramètres C et D ont été utilisés pour la réalisation de la sous-couche.

Le paramètre A, avec la plus faible intensité de courant électrique et les plus faibles débits d'argon et de dihydrogène conduit à l'enthalpie et la vitesse d'écoulement plasma les plus faibles (cf. chapitre 1, §1.3.2.1). Ces deux grandeurs influent directement sur les transferts thermiques plasma/particules et donc sur le degré de fusion des particules. *A contrario*, le paramètre C permet d'obtenir l'enthalpie la plus élevée (17 kJ.g<sup>-1</sup>).

Tableau 2.2 : Paramètres de projection plasma utilisés pour la réalisation des revêtements poreux en aluminosilicates et de la sous-couche

Paramètre	A	B	C	D
Composition (% vol.)	29Ar / 7H <sub>2</sub> / 64He	38Ar / 11H <sub>2</sub> / 51He	37Ar / 13H <sub>2</sub> / 50He	95Ar / 5H <sub>2</sub>
Intensité électrique (A)	400	500	600	500
Puissance électrique (kW)	27	38	45	39
Enthalpie (kJ.g <sup>-1</sup> )	11	14	17	9
Diamètre de tuyère (mm)	6	6	6	6
Distance de tir (mm)	110	110	110	110
Débit massique (g/s)	1,54	1,73	1,74	2,69

L'utilisation de l'hélium en quantité relativement importante (7 à 13 % vol. du gaz plasmagène) permet, entre autres, d'augmenter la viscosité du plasma et de limiter l'introduction d'air dans le jet plasma pour un traitement thermique maximal des particules (§1.3.2.1).

Pour l'injection des matériaux (cordiérite, mullite, agents minéral et organique), le gaz porteur est de l'argon dont le débit a été réglé pour chaque matériau et chaque condition plasma afin

d'obtenir une déviation de 3 à 4 ° (§1.3.3.1) du jet de particules par rapport à l'axe du jet gazeux [80].

Pour les coprojections, la distance d'injection de l'agent porogène change avec les conditions opératoires afin de maintenir le rendement pondéral de ce dernier le plus élevé possible. Ainsi, l'injecteur d'agent minéral est placé à une distance  $y_a$  (Figure 2.4) de 25, 30 et 35 mm, respectivement pour les conditions A, B et C. Pour ces mêmes conditions, la distance vaut 18, 35 et 40 mm pour l'injecteur de polyester. Enfin, quelle que soit la condition opératoire, la variable  $x$  (Figure 2.4) est toujours égale à 3 mm. L'injecteur d'agent porogène est écarté de l'axe par rapport à celui de la céramique pour éviter son obstruction par les particules fines fondues de céramique.

Les deux paramètres de projection C et D sont utilisés pour la réalisation de la sous-couche intermédiaire pour l'obtention des autoportés : le paramètre C pour la réalisation des sous-couches minérale et organique et le paramètre D pour la sous-couche organique.

### 2.1.3. Caractérisation physico-chimique des poudres et des revêtements

Différents moyens expérimentaux ont été utilisés pour caractériser les poudres de départ et les revêtements obtenus postprojection plasma et post-traitement thermique. La totalité des échantillons sont désolidarisés de leurs substrats postprojection avant l'observation de la microstructure et des caractérisations physico-chimiques. Ce paragraphe évoque très succinctement les différentes grandeurs caractérisées et les stratégies employées (la description de l'ensemble des moyens de caractérisation est présentée en Annexe E) :

- la taille des particules des poudres de départ est déterminée par des analyses granulométriques par diffraction laser à l'aide d'un granulomètre Cilas 1064 ;
- pour observer la microstructure des revêtements, une préparation métallographique en trois étapes a été effectuée : le découpage des échantillons, leur enrobage dans une résine avant polissage. Dans certains cas, afin d'observer la microstructure, une métallisation de surface à l'or a été effectuée. Un appareil de type Phenom Pure, avec un détecteur à électrons rétrodiffusés a été utilisé pour la caractérisation des microstructures et poudres de départ ;
- pour quantifier le réseau de pores des microstructures poreuses et pour l'analyse du squelette céramique (porosité supérieure à 40 %), le facteur géométrique de la circularité a été utilisée avec l'analyse d'images.

La circularité permet de quantifier l'influence des conditions opératoires utilisées avant et après traitement thermique des dépôts (cf. chapitre 3, §3.1.1.5.2).

La circularité (C), nombre adimensionnel compris entre 0 et 1, fait partie des nombreux outils proposés par le logiciel ImageJ, utilisé principalement dans cette étude pour la quantification de la porosité (fermée, ouverte et globale). Elle est définie par l'Équation 2.3 :



$$C = \frac{4\pi A}{P^2}$$

Équation  
2.3

Avec A l'aire d'un objet (m<sup>2</sup>) et P son périmètre (m).

Une valeur de circularité égale à 1 décrit un cercle parfait. Lorsqu'elle vaut 0, elle pointe un objet caractérisé par un polygone infiniment allongé.

- pour mesurer la porosité des différents revêtements obtenus par projection plasma, le principe de la poussée d'Archimède ou poussée hydrostatique a été utilisé. Il s'agit d'une méthode relativement simple à mettre en place, ne dépendant pas de la qualité de la préparation métallographique [145]. La porosité a également été déterminée par analyse d'images, avec le logiciel multiplateforme en « open source » ImageJ, et est corroborée aux mesures faites par la méthode de la poussée d'Archimède ;
- pour déterminer les densités des aluminosilicates et des agents porogènes présents dans les dépôts, la pycnométrie à hélium, technique plus précise, a été envisagée ;
- pour caractériser l'amorphisation des matériaux projetés et les structures cristallines de ces derniers, après différents traitements thermiques pour évacuer les agents porogènes et consolider les microstructures poreuses, l'analyse par **DRX** a été utilisée ;
- un spectrophotomètre Elcometer® 6085 à sphères a permis de quantifier le changement de couleur observé à la surface des revêtements postprojection et post-traitement thermique ;
- enfin, un rugosimètre de type MarSurf a été utilisé pour mesure la rugosité de surface des revêtements de céramiques, d'agents porogènes et des revêtements autoportés poreux.

## 2.1.4. Mesure des contraintes résiduelles

### 2.1.4.1. Dispositif expérimental

L'évaluation des contraintes résiduelles dans un revêtement réalisé par projection plasma, c'est-à-dire des contraintes de trempe et des contraintes de refroidissement (cf. §1.4), est réalisée à l'aide d'un outil industriel, « l'**ICP** (*In Situ* Coating Property) Sensor » (principe représenté sur la Figure 2.12). C'est un appareil commercial, développé par ReliaCoat Technologies (EAST Setauket, USA), mettant en œuvre une méthode basée sur la mesure de la flèche de l'échantillon ( $\Delta y$ ), liée à la courbure (K) de l'éprouvette, inverse du rayon de courbure (r) [146], par l'Équation 2.4 :

$$K = \frac{1}{r} \approx \frac{8\Delta y}{l^2}$$

Équation  
2.4

Avec l la distance (m) séparant les lasers 2 et 3 de l'ICP (cf. Figure 2.12).

D'après cette relation, une éprouvette convexe par rapport à l'**ICP**, comme le cas représenté sur la Figure 2.12, induit une courbure et un déplacement  $\Delta y$  positif. Ce cas est caractéristique

de la phase de projection plasma avec la génération des contraintes de trempe (cf. §1.4.2.1). Pour le cas opposé, c'est-à-dire où l'éprouvette est concave par rapport à l'ICP, la courbure et le déplacement  $\Delta y$  correspondant à la flèche de l'éprouvette sont négatifs.

Les contraintes générées durant les phases de projection et de refroidissement courbent le substrat et son dépôt. Cette courbure est mesurée par un dispositif de trois lasers (Figure 2.12) sur des éprouvettes normalisées. Ces éprouvettes, de dimensions 229x25x2,3 mm, d'épaisseur variable (de 2,30 à 4,15 mm) et de rugosité 8  $\mu\text{m}$  sont en aluminium 6061. Le choix de ce substrat implique, via les coefficients de dilatation, des revêtements en compression pendant le refroidissement. Ces derniers sont toujours en tension, pendant la projection du fait de l'empilement des contraintes de trempe (cf. chapitre 1, §1.4.2.1).

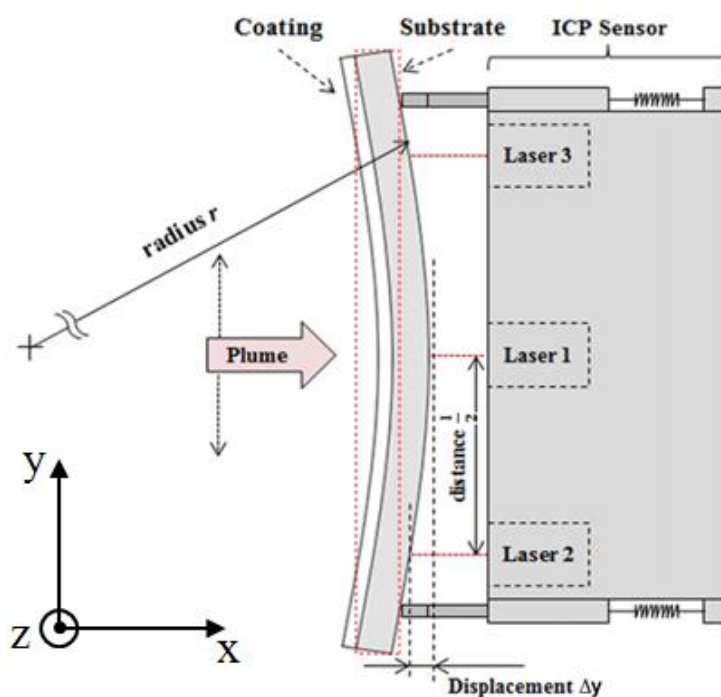


Figure 2.12 : Mesure de la courbure d'un échantillon basée sur le principe de la flèche avec « l'ICP Sensor » [116]

Certaines éprouvettes sont traitées thermiquement afin de relaxer les contraintes issues de la préparation de surface et de leur mise en forme. D'autres, non traitées thermiquement, sont utilisées pour voir l'influence de ces phénomènes sur l'état de contraintes du système substrat/revêtement.

Les contraintes liées aux effets de martelage (grenailage) et aux changements de phases ne sont pas considérées car négligeables dans cette étude.

L'ICP est connecté à un système de refroidissement à eau pressurisé en circuit fermé afin de le refroidir et le maintenir à température constante (25 °C), durant les mesures expérimentales. Un système d'air comprimé empêche les poussières et résidus issus de la projection de pénétrer au sein des cellules de mesure. Des lentilles en verre au niveau des fenêtres laser, servent de protection et empêchent les poussières de pénétrer à l'intérieur de l'appareil. Enfin, l'étalonnage du dispositif laser est vérifié après chaque campagne d'essais pour contrer sa dérive dans le

temps, liée aux conditions de projection (flux de chaleur, variation de température brutale, poussières).

La cinématique de projection est analogue à celle utilisée pour la configuration statique : le substrat est fixe (Figure 2.7). La vitesse de la torche au niveau du substrat est constante avec une vitesse d'éclairement de 1 000 mm.s<sup>-1</sup> et un pas de 6 mm.

Connaissant la valeur de la courbure et les propriétés mécaniques et géométriques de base des matériaux utilisés (revêtement et substrat), il est possible d'obtenir les valeurs des contraintes présentes dans le système substrat/revêtement via l'utilisation de modèles mathématiques.

#### 2.1.4.2. Modèles utilisés

Les modèles implantés dans le logiciel de l'ICP sont ceux relatifs aux équations de Stoney (Équation D.1) et de Brenner et Senderoff (Équation D.7). Mais, ils sont inadaptés aux conditions d'étude présentées dans le chapitre 4 d'où une recherche des modèles présentés en Annexe D.

La littérature a mis en évidence une vingtaine d'équations potentiellement utilisables pour l'évaluation des contraintes résiduelles. En considérant les épaisseurs réalisées (au minimum 700 μm) et les modules d'Young des matériaux utilisés (37 et 57 GPa pour des revêtements respectifs de cordiérite et de mullite dont la porosité est comprise entre 5 et 10 %, et 69 GPa pour l'aluminium), sept équations peuvent toujours être appliquées. La littérature ne permet pas de trancher sur le modèle à choisir et ce dernier a donc dû être choisi empiriquement.

Pour alléger la lecture du manuscrit, la sélection des modèles retenus est présentée en détail en Annexe D et a conduit à retenir le modèle de Benabdi et Roche [147] (Équation 2.5) et l'approximation de Xiancheng *et al.* [148] (Équation 2.6). Ces deux modèles sont utilisés pour déterminer les contraintes de refroidissement.

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s}{6\delta} \left( 1 + \delta(4\gamma - 1) + \delta^2 \left( \gamma^2(\delta - 1) + 4\gamma + \frac{(1 - \gamma)^2}{1 + \delta} \right) \right) \Delta K$$

Équation 2.5 issue du modèle de Benabdi et Roche (Équation D.26)

$$\sigma_c = E_s \gamma \left( \frac{(\alpha_s - \alpha_c)(T_{amb} - T_d)}{1 + \delta\gamma} + \left( \frac{1}{2} \left( \frac{1 - \gamma\delta^2}{1 + \delta\gamma} \right) + \delta \right) t_s \Delta K \right)$$

Équation 2.6 issue du modèle de Xiancheng *et al.* (Équation D.53)

Avec  $E_s$  le module d'Young du substrat (GPa),  $t_s$  l'épaisseur du substrat (mm),  $\delta$  le rapport entre l'épaisseur du revêtement et celle du substrat,  $\gamma$  le rapport entre le module d'Young du revêtement et celui du substrat,  $T_d$  la température de projection, c'est-à-dire la température moyenne à la surface du revêtement pendant sa construction (K),  $\sigma_c$  la contrainte générée dans le revêtement (MPa),  $\alpha_s$  et  $\alpha_c$  respectivement les coefficients de dilatation thermique du substrat et du revêtement ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et  $\Delta K$  la variation de courbure subit par le système substrat/revêtement ( $\text{m}^{-1}$ ).

Pour le calcul des contraintes de trempe, seul le modèle de Benabdi et Roche (Équation 2.5) est retenu étant donné que l'approximation de Xiancheng *et al.* [148] est valable uniquement pour le calcul des contraintes de refroidissement. En complément, l'Équation 2.7 (issue du modèle de Benabdi) correspondant à l'approximation à l'ordre 1 de l'Équation 2.5 est également utilisée (équation plus simple dans sa forme).

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s}{6\delta} (1 + \delta(4\gamma - 1)) \Delta K$$

Équation 2.7 issue de l'Équation D.24

Pour le calcul des contraintes résiduelles, le modèle de Benabdi et Roche a été utilisé (Équation 2.5). Pour cela, il suffit d'ajouter la contrainte liée à la trempe des particules et celle liée au refroidissement du système substrat/revêtement.

## 2.2. Mesure des propriétés thermiques

La diffusivité thermique est la principale grandeur caractérisée pour l'étude du comportement thermique des isolants en aluminosilicates.

En complément, la dilatométrie a été utilisée pour déterminer le coefficient de dilatation thermique des aluminosilicates, ainsi que la variation de volume induite lors de la cristallisation de ces matériaux (du fait des différents traitements thermiques envisagés). Des analyses thermique différentielle et thermogravimétrie ont également été effectuées sur le polyester aromatique pour déduire, entre autres, sa température de décomposition. Le principe et les appareils associés à ces différentes techniques de caractérisation sont détaillés en Annexe E.

### 2.2.1. Diffusivimétrie

#### 2.2.1.1. La diffusivité thermique

La diffusivité thermique et la conductivité thermique font parties des deux caractéristiques essentielles pour la détermination des propriétés thermiques des revêtements poreux réalisés dans cette étude.

Par définition, la diffusivité thermique ( $a_{th}$ ) définit la vitesse à laquelle la chaleur au sein d'un matériau se propage par conduction, elle est définie par l'Équation 2.8 :

$$a_{th} = \frac{k_c}{\rho c_p} \quad \text{Équation 2.8}$$

Avec  $k_c$  la conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ),  $\rho$  la masse volumique et  $c_p$  la chaleur spécifique ( $J.g^{-1}.K^{-1}$ ) du matériau.

Plus la diffusivité thermique est faible, plus la chaleur met du temps à traverser l'échantillon. Par sa définition, la diffusivité thermique caractérise uniquement le transfert par conduction.

Dans cette étude, les conductivités thermiques ont été calculées par l'Équation 2.8. Une faible diffusivité thermique n'implique pas une faible conductivité thermique. Un matériau faiblement

conducteur peut être très diffusif. Par exemple, l'air possède une diffusivité thermique identique à celle du fer ( $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) mais une conductivité thermique beaucoup plus faible ( $25 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour l'air [149] et  $73 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour le fer).

La diffusivité thermique permet également la détermination de la constante de temps ( $\tau$ ), temps nécessaire à un système pour atteindre le régime permanent (s'il existe). Il s'exprime en fonction du carré de l'épaisseur du matériau à caractériser et de la diffusivité thermique, par l'Équation 2.9 :

$$\tau = \frac{t_c^2}{a_{th}} \quad \text{Équation 2.9}$$

### 2.2.1.2. Dispositif expérimental et méthodologie

La diffusivité thermique a été mesurée à  $T_{amb}$  par une méthode classique par flash, avec un appareil de type LFA 447 NanoFlash® (Netzsch). Pour ce dernier, la méthode flash consiste à exciter thermiquement un échantillon sur une face via un flash Xénon, de longueur d'onde comprise entre 150 nm et 2  $\mu\text{m}$ , et de recueillir le signal émis par cet échantillon sur la face opposée par un détecteur **IR**, refroidi par de l'azote liquide. Le signal recueilli en fonction du temps (thermogramme) est caractéristique de la microstructure et du matériau testé. C'est à partir de ce thermogramme que la valeur de la diffusivité thermique est calculée.

Un deuxième appareil, réalisé au laboratoire, a été utilisé pour les mesures en température ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Il est basé sur le même principe que le LFA 447, seule sa source d'excitation est changée par un laser monochromatique centré sur 1,6  $\mu\text{m}$ .

Le caractère semi-transparent des céramiques utilisées induit une transmission partielle de la chaleur issue de la lampe Xénon au sein de l'échantillon. Il est donc indispensable de forcer l'absorption du flux incident sur la face avant et son émission en face arrière par une couche absorbante. Dans cette partie et dans les suivantes, la face avant est considérée comme la face recevant l'impulsion, la face arrière désigne la face émissive.

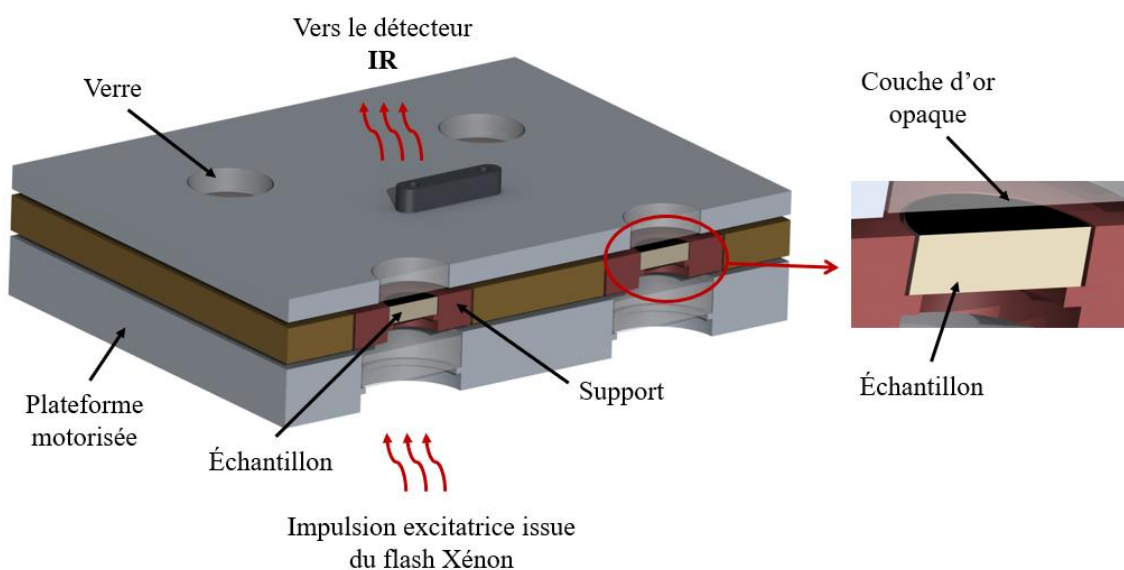


Figure 2.13: Illustration de la méthode flash sur des échantillons cylindriques

Une sous-couche d'or (Figure 2.13) est déposée par un métalliseur sur les deux faces de l'échantillon. Cette fine couche d'or, de l'ordre de quelques nanomètres, force le flux de chaleur à se propager au sein de la microstructure poreuse. Cette couche étant très fine, elle est négligée dans les modèles de détermination de la diffusivité thermique. Un modèle monocouche est considéré au lieu d'un modèle tricouche (or – revêtement – or).

Le signal enregistré par le détecteur **IR** (Rayonnement Infrarouge) se présente sous la forme d'un thermogramme, d'allure caractéristique représentée sur la Figure 2.14. Un tel thermogramme commence généralement par une tangente nulle à l'origine. Après un certain temps, variable selon les microstructures et matériaux testés, la température monte jusqu'à un maximum, avant de chuter progressivement. La détermination de la diffusivité thermique, se base sur la partie ascendante de la courbe. La partie descendante est liée au refroidissement de l'échantillon.

Les mesures de diffusivités et de conductivités thermiques, ont été réalisées sur des échantillons poreux cylindriques en mullite métallisés. Les échantillons utilisés à  $T_{amb}$  ont un diamètre de 25,4 mm, les autres utilisés avec le diffusivimètre laser, jusqu'à 900 °C, sont cylindriques de diamètre 20 mm. Dans tous les cas, les épaisseurs des échantillons sont proches de 2 mm, afin que les diffusivités thermiques mesurées soient caractéristiques des microstructures obtenues. En travaillant sur de fortes épaisseurs, l'influence de la rugosité de surface est négligée. En effet, pour les revêtements poreux, la surface des échantillons n'est pas plane, même après la métallisation. Ainsi, le flux de chaleur peut être absorbé au fond d'un pore en face avant et réémis au fond d'un autre pore en face arrière, ce qui fausse la propagation temporelle du front de chaleur au sein de l'échantillon. En travaillant avec de fortes épaisseurs (> 2 mm), ces phénomènes peuvent être négligés.

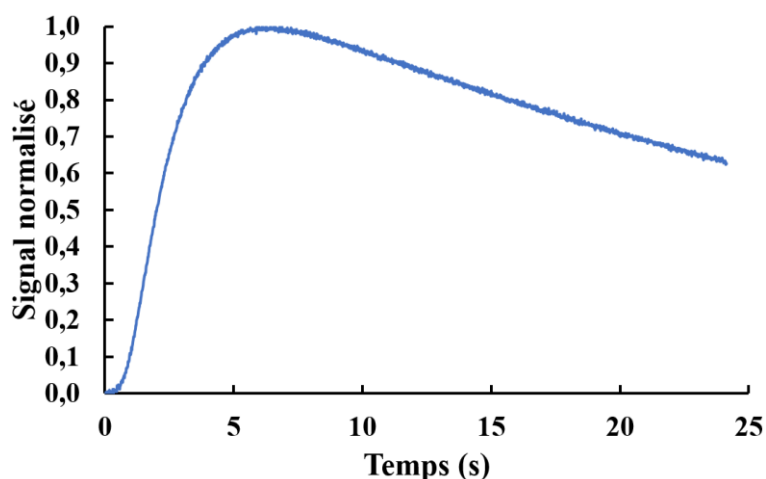


Figure 2.14 : Exemple de thermogramme obtenu par la méthode flash

Il faut ensuite modéliser thermiquement la réponse en température de l'échantillon testé afin d'approximer la courbe expérimentale obtenue et d'en déduire la diffusivité thermique par une méthode dite inverse. Cette méthode a préalablement été introduite pour la caractérisation de matériaux opaques aux transferts thermiques dans l'**IR**, c'est-à-dire pour des matériaux gouvernés par des transferts purement conductifs.

De nombreux modèles de détermination de la diffusivité thermique existent dans la littérature. La section suivante traite des modèles utilisés pour la caractérisation des aluminosilicates poreux.

### 2.2.1.3. Modèles utilisés pour la détermination de $a_{th}$

Une méthode inverse a été utilisée pour estimer les diffusivités thermiques. Elle consiste à déterminer les paramètres d'un système, connaissant son état d'entrée, son état courant et son état de sortie. Il s'agit de reproduire à l'aide d'un modèle théorique le thermogramme expérimental et d'en déduire la valeur de la diffusivité thermique.

Parker *et al.* [150] furent parmi les premiers à estimer la diffusivité thermique, à partir de modèles simples, basés sur le temps de demi-montée. Une autre méthode proposée par Clark III et Taylor [151], estime  $a_{th}$  à partir de plusieurs points caractéristiques du thermogramme expérimental obtenu.

Ces méthodes sont peu précises, car elles n'utilisent pas l'intégralité du thermogramme, seulement quelques points caractéristiques. Il a été décidé d'utiliser l'intégralité du thermogramme par la méthode des moindres carrés, pour l'estimation des paramètres du système, noté  $\beta$  (coefficient de convection, diffusivité, temps caractéristique, indice optique, coefficient d'absorption). Cette méthode minimise la somme des écarts quadratiques entre les thermogrammes théorique  $T_{th}$  et expérimental  $T_{exp}$ , en ajustant dans ce dernier les paramètres  $\beta$ .

L'écart quadratique  $\chi^2$  est calculé suivant l'Équation 2.10 [152] :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left( T_{th_i}(t, \beta) - T_{exp_i}(t, \beta_{exp}) \right)^2 \quad \text{Équation 2.10}$$

Avec  $n$  le nombre de points du thermogramme expérimental.

Cette méthode de minimisation des moindres carrés utilise un algorithme de type Levenberg-Marquardt [153], [154], [155], avec des pondérations pour donner plus d'importance aux temps où les paramètres  $\beta$  sont sensibles.

Le thermogramme théorique est simulé grâce à la méthode des quadripôles qui est une méthode analytique exacte et explicite de modélisation des systèmes linéaires [156], [157], [158]. Cette méthode permet le calcul des champs  $\Theta$  et  $\Phi$ , représentant respectivement les transformées de Laplace des températures et des flux thermiques en prenant en compte diverses phénomènes : résistances de contact, pertes convectives, multicouches, sources internes. Les transformées de Laplace sont utilisées pour résoudre de manière simple des problèmes compliqués dans l'espace réel : problèmes monodimensionnels et transitoires.

Dans le cas d'un revêtement d'épaisseur  $t_c$  à l'équilibre thermique, en se plaçant en régime transitoire, sans source interne et en considérant un flux de chaleur unidirectionnel selon un axe  $z$  perpendiculaire au revêtement, l'équation de la chaleur peut s'écrire (Équation 2.11) :

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k_{c_z} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{Équation 2.11}$$

Il existe une relation linéaire (Équation 2.12) entre les grandeurs d'entrée et de sortie :

$$\begin{aligned} \theta_e &= A\theta_s + B\Phi_s \\ \Phi_s &= C\theta_e + D\Phi_s \end{aligned} \quad \text{Équation 2.12}$$

Où les indices e et s font respectivement référence aux grandeurs physiques présentes en entrée ( $z = 0$ ) et en sortie ( $z = t_c$ ) du système et la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}$$

est la matrice de transfert inverse du quadripôle associé au revêtement d'épaisseur  $t_c$ , dont la forme est illustrée sur la Figure 2.15 :

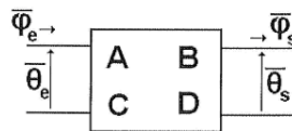


Figure 2.15 : Représentation d'un quadripôle thermique utilisé pour la résolution de l'Équation 2.11 [152]

Lorsque l'étude du transfert conductif seul n'est plus suffisante et qu'il faut prendre en compte la contribution du transfert radiatif, une méthode des hexadécapôles peut être utilisée [159]. Cette méthode, non employée dans cette étude, est basée sur le même principe que celle évoquée précédemment (méthode des quadripôles) mais considère l'équation de transfert radiatif (ETR) en plus de l'équation de la chaleur (Équation 2.11).

## 2.2.2. Estimation du pouvoir d'isolation des matériaux poreux

### 2.2.2.1. Préambule

L'évaluation des propriétés thermiques est faite essentiellement avec la détermination de la conductivité thermique, déduite des mesures de la diffusivité thermique, par la méthode flash. Cette manipulation, introduite dans le paragraphe ci-dessus (§2.2.1.2), illustre seulement le transfert par conduction, dans le solide céramique et dans les pores (cf. Annexe B pour plus d'informations sur la notion de transfert thermique). En condition réelle, par exemple lors de la rentrée atmosphérique de véhicules spatiaux, du fait des fortes températures mises en jeu (1 200 °C), les phénomènes radiatifs deviennent prépondérants. Pour étudier le comportement des isolants réalisés par projection plasma dans cet environnement, une expérience basée sur celle de la plaque chaude gardée a été mise en place [160], [161], [162].

### 2.2.2.2. Principe et dispositif expérimental

L'expérience de la plaque chaude gardée utilise des échantillons plans de dimensions 100x100x10 mm, justifiées par l'hypothèse d'un transfert thermique unidirectionnel dans l'épaisseur de l'échantillon. Par analogie aux mesures des diffusivités thermiques, il faut respecter un coefficient (facteur 10) entre l'épaisseur du retardateur (de l'isolant) et sa largeur.



Le pouvoir d'isolation des structures est quantifié par des mesures de températures via des thermocouples de type K, sur les faces supérieure et inférieure des plaques, lorsque ces dernières sont sollicitées thermiquement. Le dispositif utilisé est représenté sur la [Figure 2.16](#).

Une plaque est soumise brutalement à une montée en température sur sa face supérieure par convection forcée, via un dispositif de chauffage résistif. Ce dispositif permet une variation de température comprise entre  $T_{amb}$  et  $800\text{ °C}$  sur des temps caractéristiques très courts, de quelques secondes ; le caractère instationnaire est ainsi supposé.

Néanmoins, de l'air présent entre le système de chauffage et le dessus de l'échantillon à tester, génère toujours une différence de température entre la consigne du dispositif de chauffage et la température mesurée en face supérieure. Enfin, l'excitation thermique de l'échantillon pour cette expérience est continue, contrairement aux mesures de la diffusivité thermique, où la forme temporelle de l'excitation est supposée être analogue à un pic de Dirac.

La température en face arrière de l'échantillon est alors enregistrée pendant 10 à 15 min. Pour isoler thermiquement l'échantillon et s'assurer d'une transmission de chaleur la plus unidirectionnelle possible, un ensemble d'éléments, tel que des plaques de garde, une cale, une coiffe et des plaques en acier, est incorporé à l'échantillon à tester ([Figure 2.16](#), vue éclatée). Les plaques en acier inoxydable sont positionnées de part et d'autre de l'échantillon pour la fixation des thermocouples.

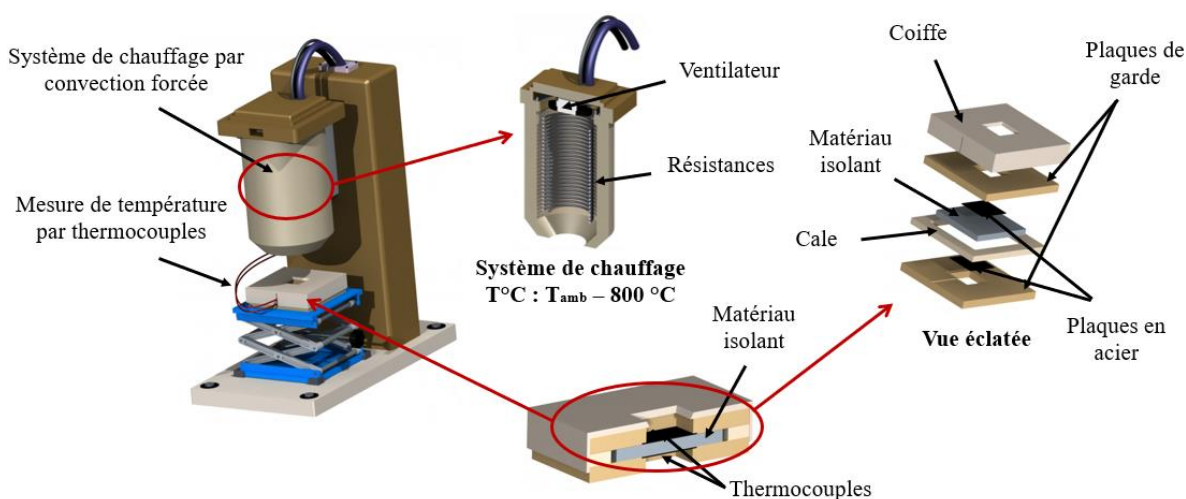


Figure 2.16 : Illustration du dispositif expérimental utilisé pour la quantification du pouvoir d'isolation des revêtements autoportés poreux

Les plaques de garde et la cale ([Figure 2.16](#)) servent à maintenir l'échantillon fixe et à réduire au maximum les pertes de chaleur vers l'extérieur. Ces éléments sont en Zircar®, fibres d'YSZ. La coiffe permet le maintien du système en un seul bloc, elle joue également un rôle de barrière aux déperditions d'énergie. Ces déperditions de chaleur ont été mesurées sur la coiffe, afin de s'assurer que la chaleur est bien transmise au sein de l'échantillon sur les temps caractéristiques des manipulations. Les incertitudes sur les mesures sont estimées à quelques degrés ( $< 10\text{ °C}$ ). Ainsi, une différence de température au niveau de la face arrière supérieure à une dizaine de degrés semble être significative. Cette manipulation implique la contrainte de planéité des échantillons pour une meilleure reproductibilité.

## 2.3. Mesure des propriétés mécaniques

### 2.3.1. Méthodes non destructives

Du fait de leur fragilité, les propriétés mécaniques des matériaux poreux ont été déterminées par des méthodes de mesures d'ondes acoustiques qui ne détériorent pas les microstructures.

#### 2.3.1.1. Instrument « RFDA professional »

Les tests par ondes acoustiques ont l'avantage d'être non destructifs et adaptés aux matériaux fragiles. Ils sont largement utilisés dans la littérature pour la caractérisation mécanique de mousses [163], [164], [165].

Cette méthode mesure la fréquence de résonance d'éprouvettes normalisées en les excitant mécaniquement à l'aide d'un système automatisé (cf. Figure 2.17). Un transducteur (ici, un microphone), enregistre les ondes acoustiques émises par le matériau excité. Le transducteur convertit alors le signal acoustique en signal électrique. L'analyse de ce dernier permet de remonter à la fréquence de résonance fondamentale de l'échantillon et d'en déduire son module d'Young, son module de cisaillement ainsi que son coefficient de Poisson.

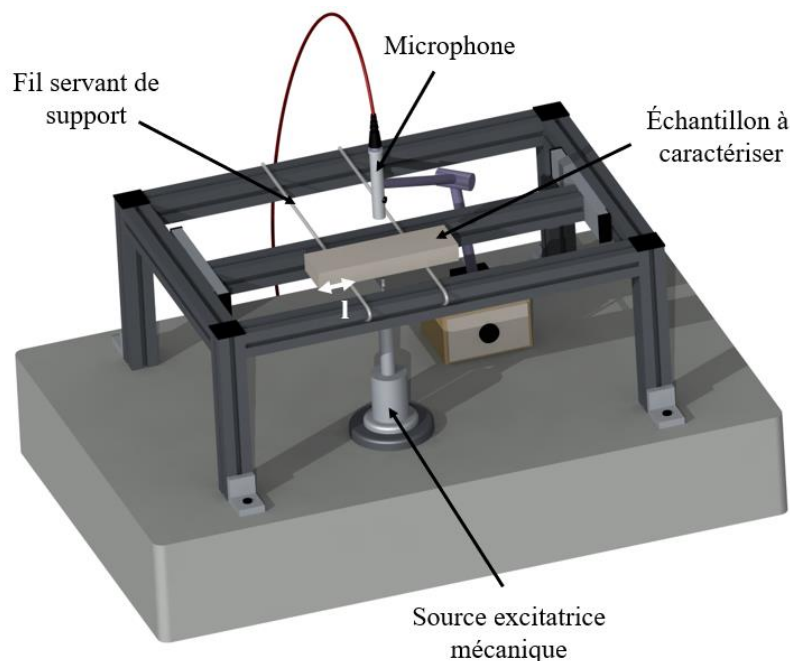


Figure 2.17 : Représentation graphique du dispositif « RFDA professional » (Resonance Frequency & Damping Analysis) utilisé pour l'évaluation des propriétés mécaniques des revêtements poreux autoportés

Les échantillons à tester sont rectangulaires, de dimensions 80x25x5 mm. Pour réceptionner les ondes acoustiques émises par le matériau, celui-ci est positionné sur des fils (cf. Figure 2.17) servant de support aux différents points nodaux. Ils correspondent aux endroits où l'amplitude de l'onde émise par le matériau excité est nulle. La localisation de ces nœuds dépend exclusivement des dimensions de l'échantillon. Les fils sont placés à une distance  $l$  des bords de l'échantillon (Équation 2.13) :

$$l = 0,224 L_c$$

Équation  
2.13

Avec  $L_c$  la longueur de l'éprouvette autoportée en céramique (m)

Les propriétés mécaniques sont déterminées grâce à différents modes d'excitation. Le mode dit flexion permet la détermination du module d'Young. Dans ce mode, l'excitation est localisée au centre de la pièce. Pour le mode dit torsion, permettant la détermination du module de cisaillement et du coefficient de Poisson, la source (un maillet), est localisée sur l'un des bords de l'éprouvette (Figure 2.17).

Le module d'Young du revêtement ( $E_c$ ) peut être déterminé selon l'Équation 2.14, extraite de la norme ASTM E 1876 – 01.

$$E_c = 0,9465 \left( \frac{m_c f_f^2}{w_c} \right) \left( \frac{L_c}{t_c} \right)^3 T$$

Équation  
2.14

Avec  $m_c$  la masse (g),  $w_c$  la largeur (mm),  $t_c$  l'épaisseur (mm),  $L_c$  la longueur (mm), de l'éprouvette autoportée en céramique,  $f_f$  la fréquence de résonance fondamentale de flexion (Hz) et T et un facteur de correction calculé par l'Équation 2.15 :

$$T = 1 + 6,585 (1 + 0,0752 \nu_c + 0,8109 \nu_c^2) \left( \frac{t_c}{L_c} \right)^2 - 0,868 \left( \frac{t_c}{L_c} \right)^4 - \left( \frac{8,340 (1 + 0,2023 \nu_c + 2,173 \nu_c^2) \left( \frac{L_c}{t_c} \right)^4}{1,000 + 6,338 (1 + 1,1408 \nu_c + 1,536 \nu_c^2) \left( \frac{L_c}{t_c} \right)^2} \right)$$

Équation  
2.15

Le facteur de correction peut être simplifié lorsque  $L_c/t_c \geq 20$ , l'Équation 2.15 devient :

$$T = 1 + 6,585 \left( \frac{t_c}{L_c} \right)^2$$

Équation  
2.16

L'Équation 2.14 devient :

$$E_c = 0,9465 \left( \frac{m_c f_f^2}{w_c} \right) \left( \frac{L_c}{t_c} \right)^3 \left( 1 + 6,585 \left( \frac{t_c}{L_c} \right)^2 \right)$$

Équation  
2.17

Le module de cisaillement, déterminé avec le mode torsion, est déterminé par l'Équation 2.18, extraite de la norme ASTM E 1876 – 01.

$$G_c = \frac{4L_c m_c f_t^2}{w_c t_c} \left( \frac{B}{1 + D} \right)$$

Équation  
2.18

Les constantes D et B, sont exprimées respectivement par l'Équation 2.19 et l'Équation 2.20 :

$$D = \left( \frac{\frac{w_c}{t_c} + \frac{t_c}{w_c}}{4 \left( \frac{t_c}{w_c} \right) - 2,52 \left( \frac{t_c}{w_c} \right)^2 + 0,21 \left( \frac{t_c}{w_c} \right)^6} \right)$$

Équation  
2.19

et,

$$B = \left( \frac{0,5062 - 0,8776 \left(\frac{w_c}{t_c}\right) + 0,3504 \left(\frac{w_c}{t_c}\right)^2 - 0,0078 \left(\frac{w_c}{t_c}\right)^3}{12,03 \left(\frac{w_c}{t_c}\right) - 9,892 \left(\frac{w_c}{t_c}\right)^2} \right) \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ 2.20 \end{array}$$

Enfin, le coefficient de Poisson du revêtement ( $\nu_c$ ) est déduit de son module d'Young ( $E_c$ ) et de son module de cisaillement ( $G_c$ ), par l'Équation 2.21 :

$$\nu_c = \frac{E_c}{2G_c} - 1 \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ 2.21 \end{array}$$

### 2.3.1.2. Instrument GrindoSonic®MK6A

Un deuxième appareil commercial, GrindoSonic®MK6A, a été utilisé pour la détermination du module d'Young. Il corrobore les valeurs mesurées avec l'instrument « **RFDA** professional ».

La méthode de mesure de l'appareil GrindoSonic®MK6A est la même que celle détaillée précédemment (§2.3.1.1). La détermination du module d'Young du revêtement autoporté est réalisée à partir de la mesure de la fréquence de résonance fondamentale de ce dernier en le sollicitant mécaniquement par un unique et bref coup de marteau. Seul un effort négligeable est appliqué sur l'échantillon. De cette manière, les fréquences sont mesurées au début de la courbe contrainte-déformation. La détermination du module d'élasticité n'est donc pas, *a priori*, affectée par d'éventuels endommagements du matériau par microfissuration, issue du choc mécanique initial.

Les dimensions des éprouvettes, de 60x8x6 mm, suivent la norme **ASTM E 1876 – 01** et n'affectent pas, théoriquement, la détermination des propriétés mécaniques des revêtements testés.

### 2.3.2. Méthodes destructives

Les tests de flexion permettent la détermination du module d'Young et des grandeurs à la rupture (contrainte et déformation). Contrairement aux méthodes d'ondes acoustiques, les tests par flexion sont destructifs. Les éprouvettes, de dimensions 60x8x6 mm, de même taille que celles utilisées avec le GrindoSonic®MK6A corroborent les résultats issus des mesures d'ondes acoustiques. Pour la réalisation de ces expériences, une machine de traction électromécanique MTS Criterion 42 d'une portée de 5 kN munie d'une cellule de force de 500 N a été utilisée.

L'essai 4 points (Figure 2.18), contrairement à l'essai 3 points, est qualifié d'essai de flexion pure : il n'y a pas de phénomène de cisaillement entre les deux appuis. Le moment appliqué à l'éprouvette rectangulaire est uniforme entre ces deux appuis.

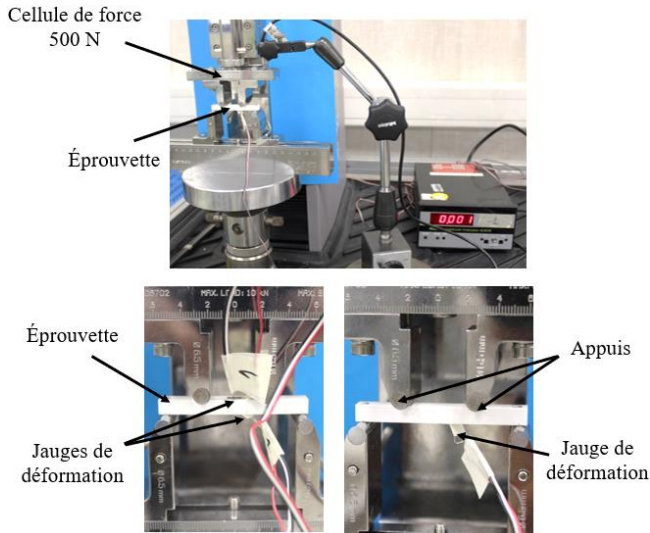


Figure 2.18 : Machine de traction électromécanique MTS Criterion 42, en configuration 4 points, équipée d'une cellule de force de 500 N

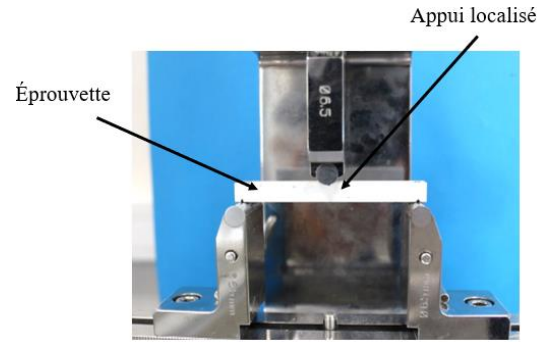


Figure 2.19 : Machine de traction électromécanique MTS Criterion 42, en configuration 3 points, équipée d'une cellule de force de 500 N

Pour le montage de flexion 4 points (Figure 2.18), l'Équation 2.22 et l'Équation 2.23 permettent respectivement la détermination de la contrainte en flexion ( $\sigma_f$ ) appliquée sur l'éprouvette et sa déformation en flexion ( $\varepsilon_f$ ).

$$\sigma_f = \frac{3 F(L_e - l_e)}{2 w_c t_c^2} \quad \text{Équation 2.22}$$

$$\varepsilon_f = \frac{6 t_c f_a}{(L_e - l_e)(L_e + 2l_e)} \quad \text{Équation 2.23}$$

Avec  $F$  la force appliquée sur les éprouvettes en céramique (N),  $L_e$  l'entraxe supérieur du montage de flexion (mm),  $l_e$  l'entraxe inférieur du montage de flexion (mm),  $w_c$  la largeur de l'échantillon (mm),  $t_c$  l'épaisseur de l'échantillon (mm) et  $f_a$  le déplacement des appuis internes (mm).

Pour le montage de flexion 3 points (Figure 2.19), les équations utilisées ci-dessus deviennent respectivement l'Équation 2.24 et l'Équation 2.25

$$\sigma_f = \frac{3 FL_e}{2 w_c t_c^2} \quad \text{Équation 2.24}$$

$$\varepsilon_f = \frac{6 t_c f_a}{L_e^2} \quad \text{Équation 2.25}$$

Le module d'Young ( $E$ ) est ensuite déduit des courbes expérimentales par la loi de Hooke (Équation 2.26). En effet, le rapport de la contrainte ( $\sigma$ ) appliquée au matériau et sa déformation ( $\varepsilon$ ) est constant tant que la déformation est faible et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte.

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{Équation 2.26}$$

Pour s'affranchir de la souplesse des montages et de la machine d'essai, il a été décidé, uniquement pour la détermination du module d'Young, d'utiliser des jauges de déformation, collées à la surface des éprouvettes. La mesure directe de l'allongement est ainsi remplacée par une mesure de variation de résistance électrique, qui en est une conséquence.

Ces jauges sont positionnées sur les éprouvettes caractérisées sur le montage de flexion 4 points (Figure 2.18). En effet, ce montage est propice au positionnement des jauges à la surface des éprouvettes entre les deux appuis du montage. Ces jauges permettent également de vérifier la symétrie des déformations vues par la face en traction et celle en compression.

Les montages de flexion 3 et 4 points ont été utilisés pour déterminer la contrainte et la déformation à la rupture en flexion. Le module d'Young est déterminé avec les jauges de déformation dans le cas de la configuration 4 points.

## 2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les deux aluminosilicates et agents porogènes utilisés pour le développement des matériaux poreux ont été présentés, ainsi que les configurations de projection plasma, cylindrique, plateau et statique employées pour le développement des structures épaisses, dont les épaisseurs avoisinent le centimètre.

Les microstructures issues du développement architectural (décrit dans le chapitre 3) sont observées par microscopie électronique à balayage. Cette caractérisation permet la détermination du taux de porosité, par analyse d'images en effectuant des mesures de seuillage grâce au logiciel ImageJ, et la distribution spatiale de la céramique au sein des microstructures autoportées obtenues. Des analyses complémentaires des taux de porosité par la méthode de la poussée d'Archimède sont également réalisées.

Dans le cas de la montée en épaisseur des microstructures préétablies avec le développement architectural, une étude des contraintes résiduelles est faite avec la méthode de mesure de la flèche, sur des éprouvettes normalisées, via l'utilisation de l'ICP.

La caractérisation du comportement thermomécanique des isolants obtenus, réalisée par des tests de flexion et d'ondes acoustiques, a permis la détermination du module d'Young et des grandeurs à la rupture des matériaux (contrainte et déformation) et des mesures de diffusivités thermiques, donc de conductivités thermiques. Ces dernières sont envisagées sur les mêmes nuances caractérisées mécaniquement.

En complément des mesures des propriétés thermiques, un dispositif expérimental permettant d'estimer le pouvoir d'isolation en température des matériaux poreux réalisés est utilisé sur différentes nuances. Ce test permet de tenir compte du couplage conducto-radiatif, prépondérant au sein des microstructures poreuses réalisées lorsqu'elles sont soumises à des températures supérieures à 1 000 °C, températures proches de celles envisagées pour l'application visée (IXV : Intermediate eXperimental Vehicle) [166], [167], [168].



# **Chapitre 3 – Développement architectural de revêtements poreux**





L'état de l'art a permis de référencer l'ensemble des microstructures poreuses réalisées par projection thermique. Pour cette famille, le taux de porosité ne dépasse pas 60 % en projection flamme [32], [33], alors qu'il n'est que de 45 % en projection plasma [17], [20], [21]. De plus, ces études (§1.1.1.1) se concentrent sur l'YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) comme matrice céramique, comme barrières thermiques dans le secteur aéronautique [11], [15].

La mullite et la cordiérite, largement employées pour la fabrication de mousses, via des procédés de « gelcasting » par exemple [169], [170], ont été obtenues pour la matrice céramique de cette étude. La réalisation de revêtements en mullite ou cordiérite par projection plasma, dont la porosité dépasse 50 % n'a, *a priori*, jamais été envisagée dans la littérature (§1.2).

Pour l'obtention de telle porosité, des matériaux sacrificiels ont été utilisés, communément appelés agents porogènes. Ils sont largement employés dans la littérature pour ce type de réalisation [9], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [171], [172], [173].

Deux agents porogènes sont utilisés séparément : un composé organique et un composé minéral. Ils possèdent des propriétés physiques très différentes, avec comme conséquence l'obtention de microstructures poreuses distinctes.

Ce chapitre est consacré à l'élaboration de revêtements en aluminosilicates par projection plasma avec un taux de porosité le plus élevé possible, tout en gardant une tenue mécanique suffisante pour pouvoir les manipuler. Tous les revêtements ont été réalisés sur des substrats en aluminium de dimensions 50x50x2 mm avec une sous-couche minérale d'épaisseur 100 µm (pour les désolidariser). La première partie se focalise sur l'utilisation de l'agent organique et la seconde sur celle de l'agent minéral.

### **3.1. Microstructures poreuses obtenues via l'évacuation de l'agent organique**

La faculté du polyester aromatique choisi à ne pas fondre est utilisée pour l'élaboration des microstructures poreuses. L'idée est de construire un réseau matriciel structuré le plus fin possible : l'aluminosilicate projeté s'étale autour des microsphères de polyester non fondues. Pour garantir la cohésion mécanique du revêtement poreux, le réseau en céramique et la distribution des pores doivent être le plus homogène possible. Pour obtenir un tel réseau, les particules de céramique doivent être bien fondues pour favoriser leur étalement à l'impact (éclaboussure) afin d'amincir la matrice céramique. Plus la microstructure est homogène et fine, plus le taux de porosité réalisable est important.

Différentes conditions opératoires ont été utilisées avec différentes matières premières (cf. chapitre 2, §2.1.1). La cordiérite et la mullite se comportent de la même façon en projection plasma. Les microstructures obtenues sont similaires quel que soit le matériau utilisé. Aussi, l'influence des conditions opératoires et les mécanismes de formation de la microstructure poreuse sont décrits uniquement pour les revêtements de cordiérite. Les revêtements de mullite poreux autoportés sont détaillés avec la condition de projection plasma appropriée.

### 3.1.1. Cas de la matrice céramique en cordiérite

#### 3.1.1.1. Étude du degré d'étalement des particules

Une étude préliminaire sur le comportement des particules isolées lors de la construction du dépôt a été faite sur des lamelles en **PMMA** (polyméthacrylate de méthyle, plexiglass®). Cette étude permet la compréhension des mécanismes intervenant dans l'obtention d'un réseau tridimensionnel fin et homogène résultant de l'évacuation du polyester aromatique. Cette étude consiste à étudier la fusion et l'étalement des particules de cordiérite dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour la réalisation des microstructures poreuses. La configuration cylindrique (dispositif de projection en translation, échantillons sur un porte-substrat en rotation devant la torche à plasma) détaillée dans le chapitre 2 (§2.1.2.2.1) a été utilisée pour cette étude.

Afin d'obtenir des particules isolées de cordiérite étalées sur les lamelles, la cinématique du robot 6-axes utilisé pour la projection plasma a été modifiée, en augmentant le pas et la vitesse d'éclairage afin d'obtenir une vitesse de translation élevée (50 mm/s) ; le débit de poudre a également été drastiquement réduit (< 5 g/min). Ces tests ont été effectués avec la poudre de cordiérite ( $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ MgO} - 5 \text{ SiO}_2$ ) fondue/broyée, pour les trois paramètres plasma, A, B et C, définis dans le chapitre 2 (§2.1.2.4).

Des observations au **MEB** ont ensuite permis d'étudier l'influence de ces trois conditions opératoires sur le degré d'étalement des particules sur le substrat et d'en déduire leur degré de fusion à l'impact (Figure 3.1).

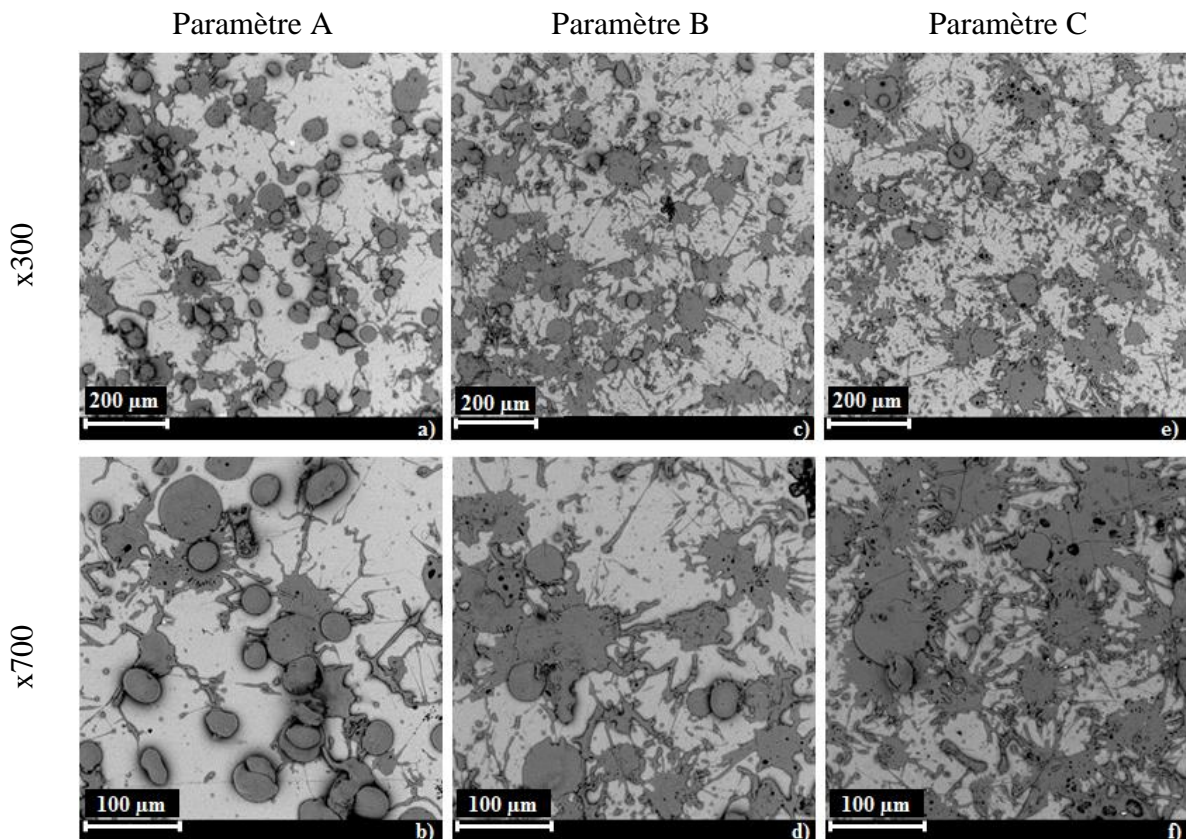


Figure 3.1 : Particules de cordiérite projetées par plasma et collectées sur des lamelles en **PMMA**  
(a),(b) paramètre plasma A, (c),(d) paramètre B (e),(f) paramètre C

De façon qualitative, le degré d'étalement des particules augmente de la condition A à la condition C pour lesquelles l'enthalpie du plasma augmente de 11 à 17 kJ/g. Dans le cas des paramètres B et C, pour lesquels le débit total du gaz plasmagène est supérieur (1,73 g/s) à celui de la condition A (1,54 g/s), un phénomène d'éclaboussures est observé (de la matière liquide a été projetée dans toutes les directions). Il peut être attribué à l'énergie cinétique la plus forte des particules à l'impact et au degré de fusion plus important. Ces phénomènes d'étalement et d'éclaboussures sont directement reliés à la condition plasma utilisée. Du paramètre A au paramètre C, l'intensité d'arc et le taux de dihydrogène injecté en amont augmentent. Or, l'augmentation du débit de dihydrogène entraîne une augmentation de l'enthalpie plasma et donc de l'énergie thermique transmise aux particules. Une augmentation de l'intensité électrique entraîne une augmentation de la vitesse du plasma et donc de celle des particules dans l'écoulement. L'énergie cinétique à l'impact et le transfert thermique plasma/particules sont donc plus importants du paramètre A au paramètre C. Ainsi, l'augmentation des températures et des vitesses au sein du plasma, génèrent une augmentation du degré de fusion et d'étalement des particules à l'impact. La condition opératoire C semble être la plus appropriée pour obtenir le degré d'étalement le plus élevé.

Pour quantifier ce dernier, le logiciel ImageJ a été utilisé. Le taux de particules partiellement étalées a été déterminé en fonction de l'opacité des particules pour l'ensemble des conditions opératoires. La méthode utilisée consiste à calculer le taux de particules partiellement étalées, appelé  $\tau_p$ . Pour cela, les particules collectées sur les lamelles en **PMMA** sont dénombrées, puis  $\tau_p$  est calculé en faisant le rapport des particules partiellement étalées sur l'ensemble des particules présentes sur la zone de la lamelle observée (Figure 3.2). Au total, pour chaque paramètre, quatre mesures sont recueillies sur la même lamelle (cf. Tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Évolution du taux de particules infondues pour les conditions opératoires A, B et C

Paramètre plasma	Nombre de particules partiellement étalées	Nombre de particules totales présentes	Taux de particules partiellement étalées (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
A	26	81	32	32	1
	50	166	30		
	33	97	34		
	22	70	31		
B	14	56	25	20	3
	25	122	20		
	25	119	21		
	8	55	15		
C	15	96	16	15	2
	15	93	16		
	11	94	12		
	14	83	17		

Cette quantification montre une diminution du taux de particules partiellement étalées ( $\tau_p$ ) du paramètre A au paramètre C, en accord avec les observations de la Figure 3.1. Cette étude

confirme l'intérêt porté sur la condition plasma C qui semble être la plus adéquate à la génération de revêtements céramiques poreux.

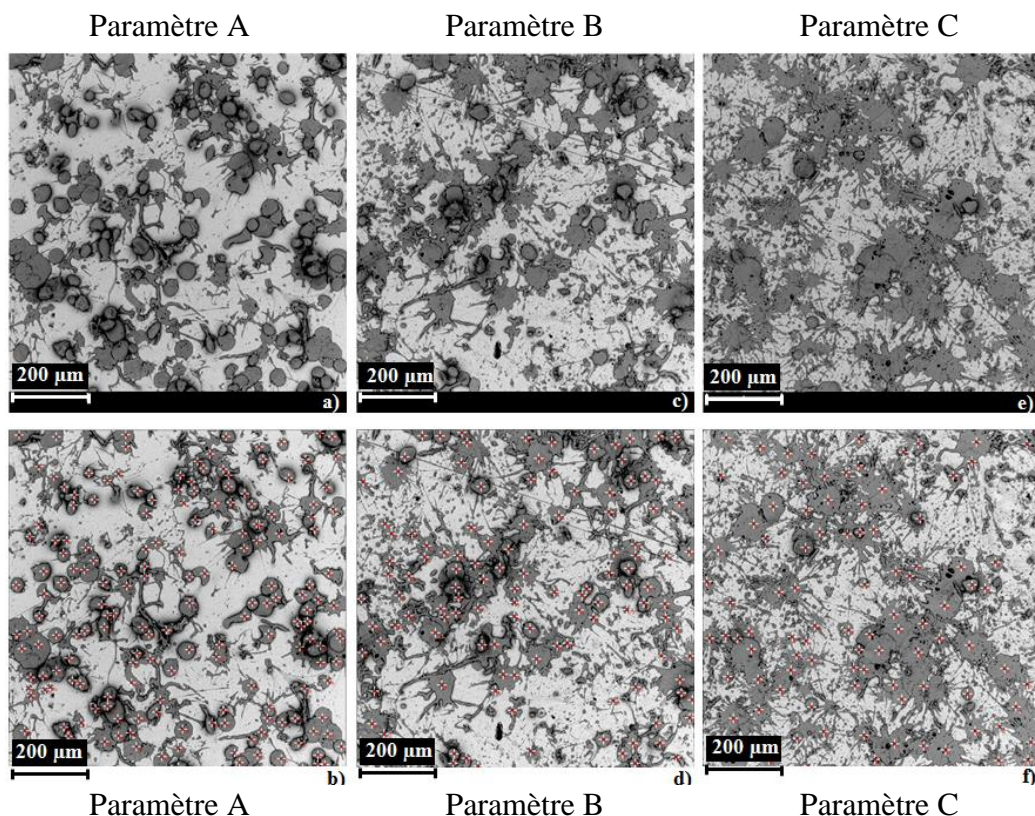


Figure 3.2 : Analyse par le logiciel ImageJ du nombre de particules partiellement étalées de cordiérite pour les trois conditions opératoires utilisées : (a),(b) paramètre A, (c),(d) paramètre B, (e),(f) paramètre C

### 3.1.1.2. Microstructure des revêtements

Le développement architectural des revêtements de cordiérite d'épaisseur un millimètre a été réalisé avec un débit de la poudre fondue-broyée de 29 g/min, avec la même configuration cylindrique et les mêmes conditions plasma. Les micrographies de la section transversale polie et du faciès de rupture des revêtements sont présentées [Figure 3.3](#).

Selon l'étude sur l'étalement des particules, le paramètre A est celui possédant le taux de particules partiellement étalées ( $\tau_p$ ) le plus important. La faible fusion des particules au sein du plasma et leur faible étalement à l'impact sur le substrat puis sur les lamelles déjà déposées, engendrent l'apparition de porosité résultant d'un mauvais empilement des splats durant la construction du revêtement (cf. [Figure 3.3b](#)). Avec l'augmentation de la vitesse et de la température du plasma (conditions plasma B et C), les degrés de fusion et d'étalement des particules augmentent. Cela se traduit par une diminution de la porosité au sein de la microstructure et par une modification de la distribution en taille des pores (cf. [Figure 3.3e](#) et h).

La microstructure obtenue avec la condition C ([Figure 3.3h](#)) possède une porosité plus fine comparée à celle des autres microstructures ([Figure 3.3b,e](#)). Du paramètre A au paramètre C, la circularité des pores a tendance à tendre vers un, avec une sphéroïdisation de ces derniers. De plus, pour l'ensemble des conditions plasma, une porosité interlamellaire d'épaisseur

caractéristique 100 à 200 nm se distingue et l'apparition de fissures au sein des splats, due aux contraintes de trempe, est également visible (cf. [chapitre 1, §1.4.2.1](#)).

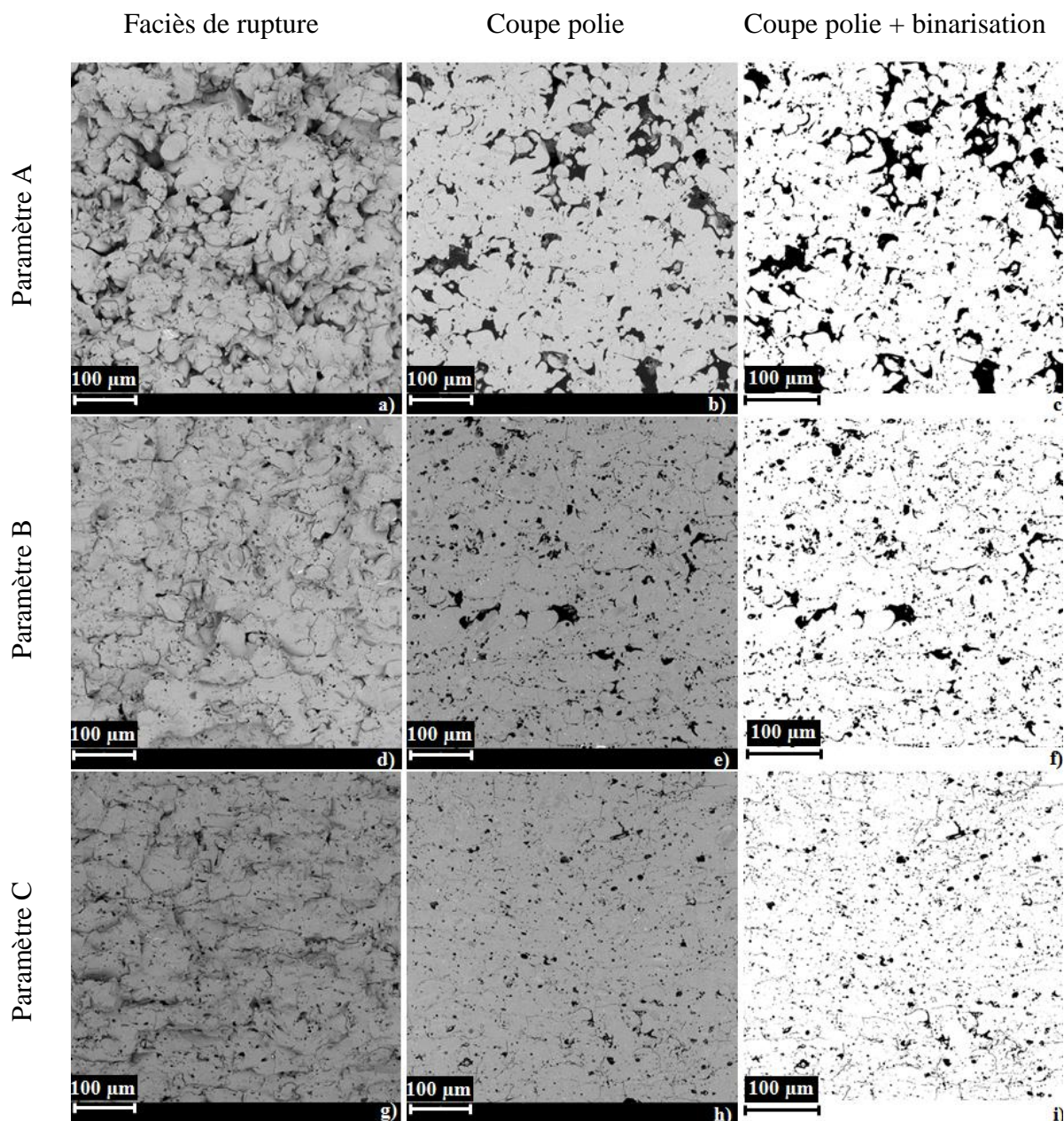


Figure 3.3 : Micrographies des revêtements autoportés de cordiérite (d'épaisseur un millimètre) obtenus avec les trois conditions plasma : (a),(b),(c) condition A, (d),(e),(f) condition B, (g),(h),(i) condition C. Ces micrographies représentent respectivement les revêtements en faciès de rupture, en coupe polie et binarisé avec le logiciel ImageJ

Les taux de porosité évalués avec la méthode de la poussée d'Archimède et d'analyse d'images sont reportés dans le [Tableau 3.2](#), avec la rugosité de surface ( $R_a$ ) des revêtements, représentative du taux de particules partiellement fondues/étalées. Les valeurs du taux de porosité sont similaires avec les deux méthodes de mesure employées.

Les mesures du taux de porosité montrent que la porosité diminue de la condition A à la condition C (quelle que soit la méthode de mesure employée). Elle diminue de moitié lors du passage du paramètre A au paramètre B, en revanche, elle évolue peu lors du passage de la condition B à la condition C. Ces variations coïncident avec les variations du taux de

dihydrogène, plus importantes entre les paramètres A et B qu'entre les paramètres B et C, et à l'augmentation constante de l'intensité électrique pour ces mêmes conditions.

Tableau 3.2 : Évolution du taux de porosité et de la rugosité de surface des revêtements de cordiérite réalisés avec les conditions A, B et C

	Paramètre A	Paramètre B	Paramètre C
Porosité Archimède (%)	20,0 ± 0,1	8,9 ± 0,2	7,9 ± 0,1
Porosité ImageJ (%)	17,0 ± 0,5	10,0 ± 0,5	7,8 ± 0,7
Rugosité de surface (µm)	17 ± 1	13 ± 1	10 ± 1

Concernant la rugosité de surface, elle diminue du paramètre A au paramètre C, ce qui signifie que le taux de particules partiellement fondues et étalées diminue, conformément aux résultats de l'étude de l'étalement des particules sur les lamelles en **PMMA**.

Le calcul de deux rendements du procédé de projection plasma a été effectué. Dans tout le manuscrit, le rendement micrométrique ( $R_{\mu m}$ ) est défini comme l'épaisseur de matière déposée par cycle. Le rendement pondéral ( $R_{\text{Pondéral}}$ ) ou rendement de projection correspond au rapport de la masse du revêtement  $m_c$  (g) sur la masse de poudre projetée sur l'échantillon  $m_p$  (g) durant la projection. Il est calculé avec l'Équation 3.1 :

$$R_{\text{Pondéral}} = \frac{m_c}{m_p} = 60 \frac{m_c}{D_m t_p} = 60 \frac{m_c}{D_m \left( \frac{n_{\text{passes}}}{v_{\text{translation}}} \right) \left( \frac{w_s * L_s}{2 \pi R} \right)} \quad \text{Équation 3.1}$$

Avec  $D_m$  le débit de poudre injectée dans le plasma (g/min),  $t_p$  le temps réel de passage de la torche à plasma sur le substrat métallique (s),  $n_{\text{passes}}$  le nombre de passes effectuées par la torche à plasma,  $v_{\text{translation}}$  la vitesse de translation du dispositif de projection (mm/s),  $R$  le rayon du cylindre porte-substrat (mm),  $L_s$  et  $w_s$  la longueur et la largeur du substrat (mm).

Le [Tableau 3.3](#) montre l'évolution de ces deux rendements pondéral et micrométrique associés aux microstructures de la [Figure 3.3](#) en fonction de l'enthalpie du plasma et de la puissance électrique.

Le rendement pondéral associé à la condition A est faible (< 50 %). Il augmente jusqu'à 70 % pour les conditions B et C, dû à l'augmentation de la puissance électrique et de l'enthalpie du plasma.

Tableau 3.3 : Évolution des principaux paramètres liés aux différentes conditions opératoires employées

	Paramètre A	Paramètre B	Paramètre C
Enthalpie (kJ/g)	11 ± 1	14 ± 1	17 ± 1
Puissance électrique (kW)	27 ± 1	38 ± 1	46 ± 1
Rendement pondéral (%)	48 ± 5	71 ± 5	70 ± 5
Rendement micrométrique (µm/cycle)	37 ± 2	48 ± 2	48 ± 2

De la condition B à la condition C les deux rendements mesurés n'évoluent pas, malgré une augmentation de l'enthalpie du plasma. Cette stagnation peut s'expliquer par la dispersion en

taille de la poudre de cordiérite utilisée. En augmentant l'enthalpie du plasma, le transfert thermique vers les particules est favorisé. Les grosses particules de taille avoisinant 80 µm sont mieux traitées que les plus fines (40 µm). Ces dernières peuvent s'évaporer partiellement, contribuant à une diminution du rendement de projection. Ce phénomène explique l'absence d'évolution du rendement pondéral de la condition B à la condition C.

La littérature indique des rendements de projection compris entre 40 et 80 %, en accord avec les résultats obtenus. Il est plus intéressant cependant d'utiliser les conditions opératoires B et C qui donnent un rendement de projection de l'ordre de 70 % pour construire des dépôts épais de l'ordre du centimètre, et de préférence la condition C pour laquelle la répartition des pores est la plus homogène, avec une distribution en taille des pores plus petite.

Les trois microstructures représentées sur la [Figure 3.3](#) ont été obtenues avec un débit massique de poudre de 29 g/min, permettant d'obtenir des rendements micrométriques de l'ordre de 50 µm par cycle avec les conditions plasma B et C. Ce rendement élevé permettra la réalisation d'échantillons poreux d'épaisseur un centimètre avec des temps de projection relativement faibles. Le risque de former des artefacts (fissures, aspérités de surface par exemple) au cours de la projection, pouvant nuire à l'intégrité des revêtements obtenus, est ainsi réduit.

Enfin, les différentes microstructures de cordiérite présentées sur la [Figure 3.3](#), quelle que soit la condition plasma utilisée, sont peu caractéristiques des revêtements classiquement obtenus en projection plasma : aucune microstructure lamellaire n'a été observée. Ce phénomène identifié dans la littérature (§1.2.1) a été attribué au comportement viscoélastique de la cordiérite, lié à la présence importante de silice (SiO<sub>2</sub>) au sein du matériau (45 % mol.) [35].

Des microstructures similaires ont été obtenues avec la mullite (3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 SiO<sub>2</sub>) projetée seule, du fait de la faible différence dans leur composition chimique.

Avant d'étudier la coprojection de la cordiérite et de l'agent porogène, le comportement de cet agent doit être appréhendé, en fonction des conditions plasma sélectionnées.

### 3.1.1.3. Revêtements de polyester aromatique

Un polyester aromatique, décrit dans le chapitre 2 (§2.1.1.2.2), a été utilisé pour le développement architectural des revêtements poreux de cordiérite. Pour rappel, ce polymère appartenant à la famille des **PCL** (Polymères à Cristaux Liquides) ne possède pas de température de fusion.

Les revêtements de polyester ont été réalisés avec les mêmes paramètres opératoires que ceux utilisés avec la cordiérite (mêmes configurations et types de substrat et mêmes paramètres de projection plasma, débit de poudre de l'ordre de 8 g/min). La [Figure 3.4](#) montre la surface d'un revêtement de polyester réalisé avec la condition C, métallisée à l'or pour faciliter son observation, du fait de sa mauvaise conductivité électrique.



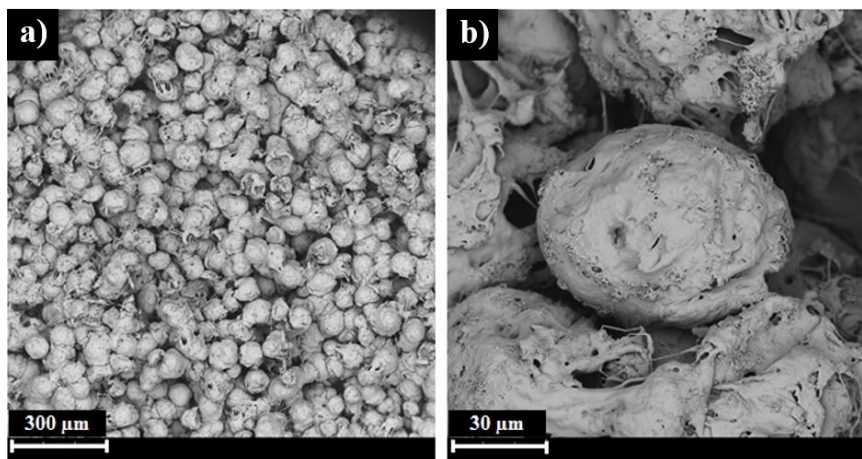


Figure 3.4 : (a) Micrographie de la surface d'un revêtement de polyester aromatique obtenu avec le paramètre C, (b) focus sur une microsphère de polyester constituant le revêtement

La microstructure est caractéristique de la nature du polyester et de son absence de fusion. Le revêtement est construit par l'empilement de particules sans étalement. La cohésion du revêtement est assurée par la formation de ponts filamenteux entre les différentes particules (Figure 3.4b). La morphologie sphérique de la poudre de départ présentée dans le chapitre 2 (§2.1.1.2.2) est conservée. Néanmoins, l'aspect de surface de l'ensemble des particules semble avoir été modifié. En effet, les particules paraissent avoir été ramollies en surface à la manière d'une transition vitreuse observée pour la famille des polymères thermoplastiques.

Les rendements pondéraux et micrométriques des revêtements de polyester (Tableau 3.4) ont été calculés dans l'optique de travailler avec des valeurs importantes, permettant la réalisation de revêtements épais, dont l'épaisseur avoisine le centimètre.

Tableau 3.4 : Caractéristiques des revêtements de polyester obtenus avec les conditions plasma A, B et C

	Paramètre A	Paramètre B	Paramètre C
Rugosité de surface (µm)	22 ± 1	27 ± 2	25 ± 1
Porosité Archimède (%)	41 ± 1	44 ± 1	44 ± 1
Rendement pondéral (%)	34 ± 5	46 ± 5	48 ± 5
Rendement micrométrique (µm/cycle)	21 ± 2	31 ± 2	36 ± 2

Le rendement pondéral associé aux trois projections du polyester est inférieur à 50 %, quelle que soit la condition plasma. Ces faibles valeurs s'expliquent par la nature du polyester. Du fait de l'absence de température de fusion, les particules de polyester ne sont traitées que superficiellement par le plasma (cf. Figure 3.4). Une partie des particules à l'impact n'adhère pas au revêtement en cours de construction. De plus, certaines fines particules de taille proche de 45 µm peuvent se décomposer du fait des températures élevées du plasma, ce qui entraîne une diminution du rendement de projection.

Toutefois, le Tableau 3.4 montre que les rendements pondéraux et micrométriques augmentent de la condition A à la condition C. Ce constat s'explique principalement par l'augmentation, d'une part, de la quantité de mouvement du plasma et donc des particules à l'impact, d'autre part, des températures de projection plus importantes avec l'emploi de la condition C. Il apparaît

difficile de décrire les mécanismes régissant la construction des revêtements de polyester. En effet, une augmentation de la quantité de mouvement induit une augmentation de l'énergie cinétique à l'impact. Les microsphères de polyester s'ancrent plus facilement à la surface du revêtement en cours de construction. Cet ancrage pourrait s'accompagner de déformations des particules, ce qui, additionné au ramollissement de la surface des microsphères, établiraient la formation de ponts entre les différentes particules. Dans tous les cas et quelles que soient les conditions opératoires utilisées, les revêtements de polyester sont très peu cohésifs, ils sont poudreux en surface et se délaminent partiellement sur les bords des échantillons, lorsque ces derniers sont grattés.

La porosité mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède évolue peu avec les différents paramètres utilisés. Cette porosité, majoritairement de type ouverte, résulte de l'entassement des particules sphériques non fondues. Les valeurs élevées de la rugosité de surface, en moyenne 25  $\mu\text{m}$ , sont également dues à l'absence de fusion des particules.

L'utilisation du polyester aromatique comme agent porogène implique une étape d'élimination postprojection. L'analyse thermogravimétrique (Figure 3.5) montre que la combustion du polyester commence à partir de 350 °C avec une réaction de type exothermique. Au-delà de 530 °C, tout le polyester présent initialement dans le creuset en alumine est éliminé, l'absence de résidu apparent à l'intérieur du creuset montre que la combustion est totale.

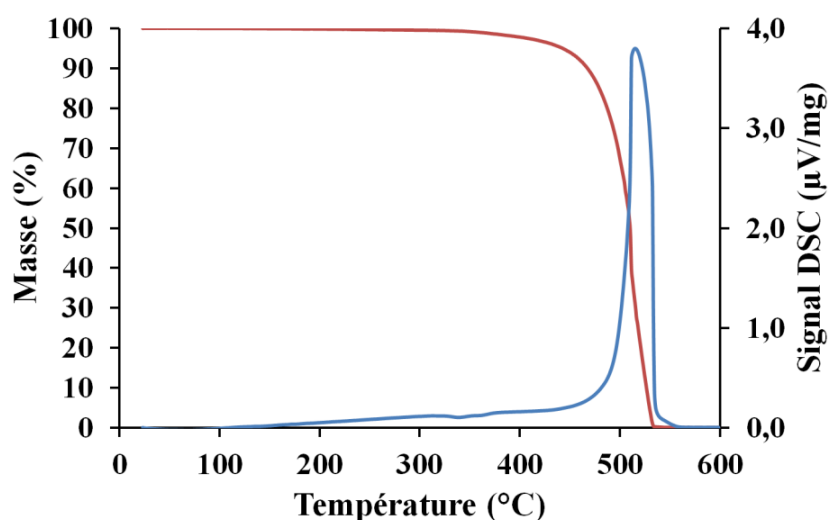


Figure 3.5 : Courbe ATG/DSC de la poudre de polyester aromatique utilisée pour la réalisation des revêtements poreux, analyse sous air (5 °C/min)

Un traitement thermique à 500 °C sous air pendant 4 h a été envisagé pour la combustion du polyester. Pour s'assurer de la décomposition totale du polyester, des mesures de la masse d'échantillons ont été réalisées avant et après différents essais à 500 °C pendant 4 h. Ces mesures ont montré qu'un seul traitement thermique suffisait à éliminer entièrement le polyester aromatique.

En s'appuyant sur les résultats obtenus avec les revêtements de cordiérite et de polyester projetés seuls, une étude de la coprojection plasma de ces matériaux a été réalisée pour obtenir des revêtements poreux se tenant mécaniquement (non friables).

### 3.1.1.4. Revêtements de cordiérite et de polyester aromatique

La coprojection plasma consiste à injecter simultanément via deux injecteurs distincts deux matériaux différents au sein du plasma. Dans cette étude, la cordiérite représente la matrice céramique, elle est injectée en amont de l'injection du polyester pour favoriser son traitement thermocinétique. Le polyester aromatique est le deuxième matériau, injecté comme agent porogène. Les trois conditions opératoires (A, B et C) étudiées précédemment lors des projections plasma de cordiérite et de polyester sont employées pour les coprojections plasma de ces mêmes matériaux.

Les résultats se focalisent dans un premier temps sur les conditions de projection A et B avec l'utilisation de la configuration cylindrique (porte-échantillon cylindrique en rotation) pour des revêtements d'épaisseur un millimètre.

La [Figure 3.6](#) représente les microstructures issues de la coprojection de cordiérite et de polyester aromatique pour les conditions A et B, pour différents débits massiques en polyester (de 8 à 32 g/min), celui de la cordiérite est fixé à 29 g/min. Le paramètre P, mesuré par analyse d'images, correspond à la somme des fractions volumiques de polyester et de la porosité induite par les paramètres de projection.

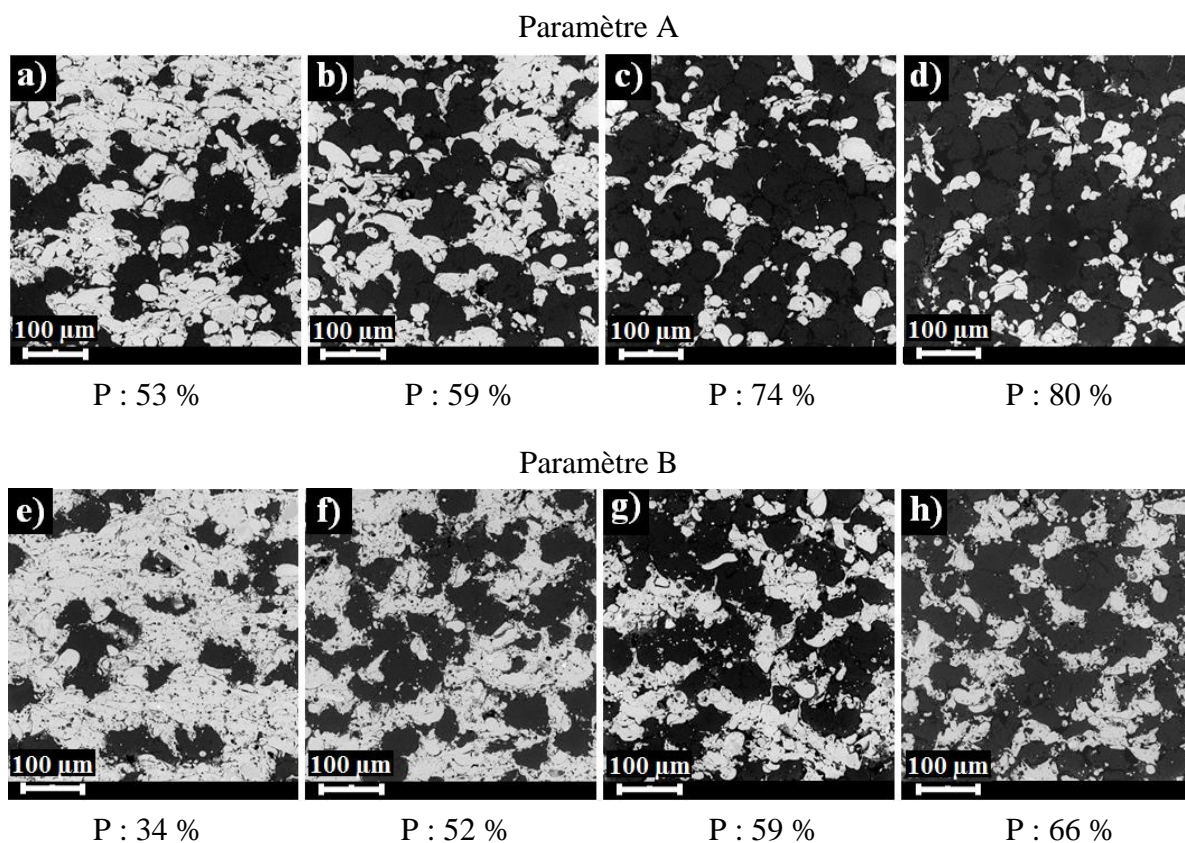


Figure 3.6 : Micrographies **MEB** en coupe polie de revêtements en cordiérite/polyester obtenus en coprojection avec (a),(b),(c),(d) le paramètre A et (e),(f),(g),(h) le paramètre B pour des débits massiques de polyester respectivement de 8, 16, 24 et 32 g/min, le débit massique en cordiérite est fixé à 29 g/min, P est la somme des fractions volumiques de polyester et de la porosité induite par les paramètres de projection

Les microstructures ont été observées au **MEB** en mode rétrodiffusé : les zones noires correspondent au matériau de numéro atomique le plus faible, en l'occurrence le polyester

aromatique, et les zones claires correspondent à la cordiérite. La porosité induite par les paramètres plasma et le mauvais étalement des particules des deux matériaux à l'impact n'est pas dissociable du polyester aromatique. En effet, la porosité ressort également en noire, à cause de la présence partielle d'air. Les microstructures sont constituées d'un empilement de microsphères de polyester non fondues et de splats de cordiérite. Le comportement du polyester est similaire à celui observé avec les microstructures obtenues lorsqu'il est projeté seul (cf. [Figure 3.4](#)) avec un empilement de particules sphériques.

De façon qualitative, d'après la [Figure 3.6](#), la proportion volumique de polyester (incluse dans la variable P) présente dans tous les revêtements augmente avec le débit de polyester injecté dans le jet plasma. De plus, cette proportion, à débits égaux en polyester, est plus importante pour le paramètre A, quelle que soit la quantité de polyester injecté. Ce constat s'explique par les mesures des rendements pondéraux présentés [Tableau 3.3](#) et [Tableau 3.4](#). En effet, de la condition A à la condition B, la cordiérite et le polyester sont mieux traités par le plasma. Néanmoins, ce traitement est plus important pour la cordiérite, ce qui explique, à iso-débit en matériaux injecté, que la fraction volumique en polyester soit moins importante pour la condition B.

Un revêtement avec une fraction P de 80 % est obtenu pour la condition A avec des débits respectifs en polyester et en cordiérite de 32 et 29 g/min ([Figure 3.6d](#)). Pour les mêmes débits, la fraction chute à 66 % lorsque la condition B est utilisée ([Figure 3.6h](#)). Il est possible d'obtenir des fractions P plus importantes, en augmentant le débit de polyester, mais l'intégrité des revêtements est alors remise en question lors de l'évacuation de l'agent porogène (effritement du matériau sous les doigts). L'élimination du polyester aromatique est l'objet de la partie suivante.

Les résultats mis en évidence par l'étude du comportement des particules de cordiérite à l'impact sur des lamelles en **PMMA** et celle des revêtements de cordiérite sont retrouvés au sein des microstructures représentées sur la [Figure 3.6](#). En effet, les microstructures obtenues avec la condition A présentent, qualitativement, un taux de particules de cordiérite partiellement fondues et étalées plus important que celui présent dans les revêtements obtenus avec le paramètre B.

Pour obtenir des microstructures possédant une fraction P proche de 80 %, d'autres essais ont été faits avec la condition B en diminuant le débit de cordiérite (13 g/min). En effet, avec la configuration utilisée (un seul injecteur d'agent porogène), le débit de polyester disponible par le distributeur de poudre atteint sa valeur maximale. La rotation du plateau du distributeur, associée à un débit de 32 g/min est de 80 %. Pour des valeurs de rotation supérieures, les débits de poudre mesurés deviennent irréguliers. L'approvisionnement du disque doseur ne suit pas la vitesse de rotation du plateau sur lequel il est situé. Pour cette raison, le débit de cordiérite a été diminué dans le but d'augmenter la fraction P.

La [Figure 3.7](#) présente les microstructures obtenues en diminuant le débit de cordiérite à 21 et à 13 g/min permettant l'obtention de la fraction P (de l'ordre de 80 %), analogue à celle quantifiée avec la condition plasma A ([Figure 3.6d](#)).

Les revêtements possédant une fraction P supérieure à 82 % obtenus avec un débit de cordiérite inférieur à 13 g/min, ne sont pas représentés. En effet, au-delà de cette valeur, les revêtements poreux ne sont pas mécaniquement utilisables.

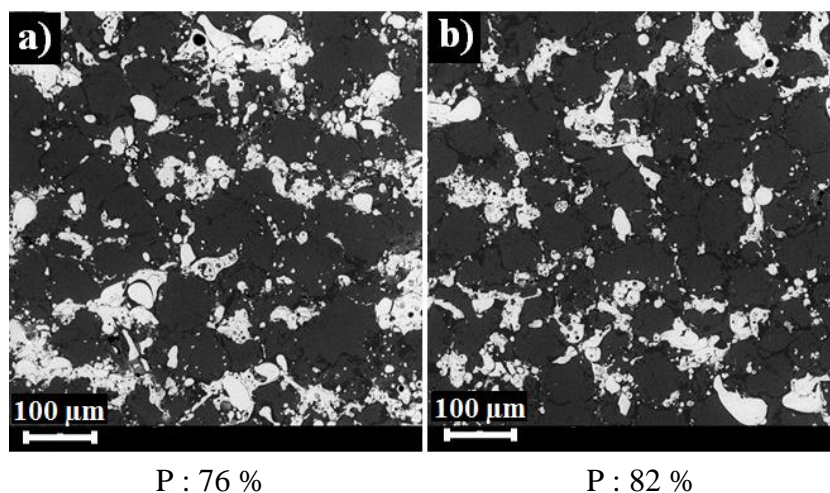


Figure 3.7 : Micrographies MEB d'une section transversale polie des revêtements de cordiérite/polyester obtenus avec la condition B pour un débit massique de cordiérite de (a) 21 g/min, (b) 13 g/min ; le débit massique de polyester est maintenu à 32 g/min

Si les microstructures avec une fraction P voisine de 80 %, résultant des conditions A (Figure 3.6d) et B (Figure 3.7b), semblent similaires, de légères différences sont observées en les comparant. En effet, des éléments fins de cordiérite sont présents en nombre plus important pour la condition B. Ces éléments jouent un rôle très important dans la cohésion mécanique des revêtements lors de l'évacuation de l'agent porogène. Ces éléments de cordiérite sont attribués au phénomène d'éclaboussures mis en évidence par l'étude sur l'étalement des particules (Figure 3.1) avec comme conséquence l'amincissement du squelette en céramique. Ces éléments sont mis en évidence sur la Figure 3.8 et isolés avec le logiciel d'analyse d'images ImageJ.

La circularité est utilisée sur la matrice en céramique. Un exemple d'éléments de cordiérite de circularité comprise entre 0,8 et 1,0 sont isolés des autres éléments et représentés sur la Figure 3.8c pour la condition A et sur la Figure 3.8d pour la condition B. Ces fins éléments et fines particules de cordiérite vont permettre, postévacuation, l'amélioration de la cohésion au sein des revêtements en entraînant la formation en trois dimensions de ponts permettant le maintien de la microstructure de cordiérite. La répartition de la céramique est plus homogène au sein du revêtement avec la condition B.

Une méthodologie similaire a été utilisée pour obtenir une fraction P de 85 % avec la condition C. La Figure 3.9 représente la microstructure en cordiérite obtenue pour des débits massiques respectifs de cordiérite et de polyester de 13 g/min et de 32 g/min. Le paramètre C est celui favorisant le plus l'éclaboussure des particules à l'impact grâce à la température et à la vitesse du plasma généré. Ces caractéristiques sont suffisamment importantes pour contrecarrer la viscosité de la cordiérite diminuant l'étalement des particules.

Ainsi, la présence d'éléments fins de cordiérite au sein de la microstructure est amplifiée comparée aux éléments présents dans les microstructures de la Figure 3.8 obtenues avec les

conditions plasma A et B. Néanmoins, quelques particules partiellement fondues/étalées peuvent être encore présentes au sein de la microstructure. Ces particules ne sont pas souhaitées car non favorables à la réalisation d'un réseau matriciel fin et homogène.

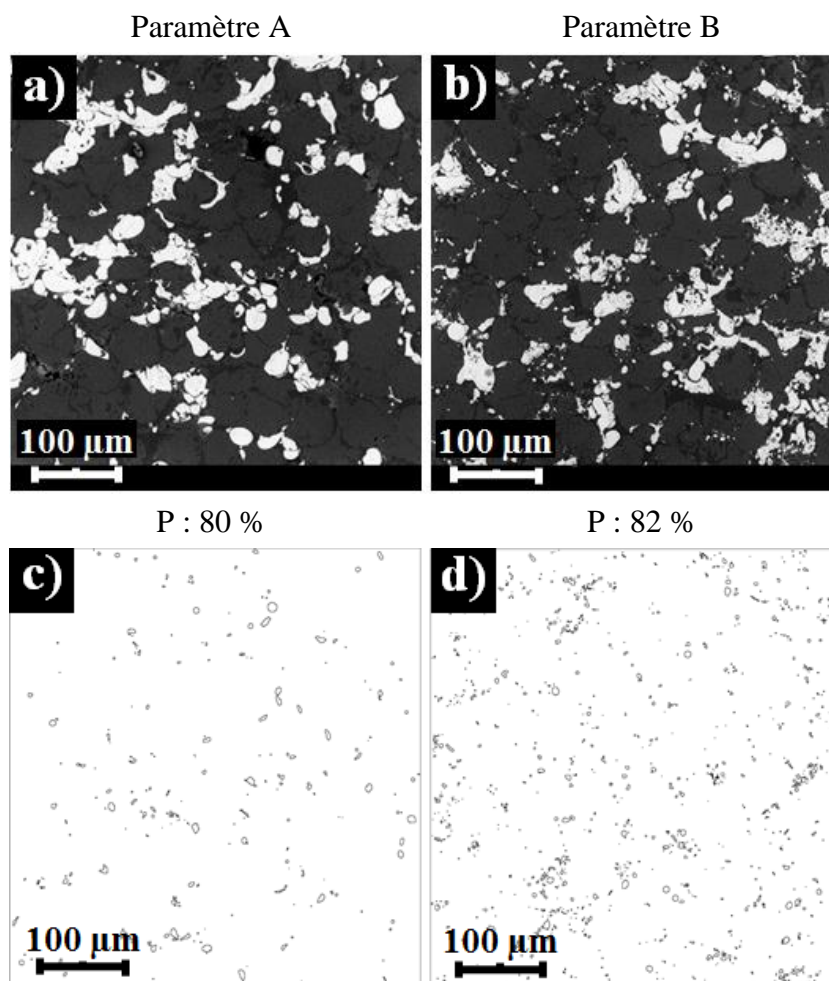


Figure 3.8 : Microstructures des revêtements de cordiérite possédant une fraction P proche de 80 % obtenues respectivement avec (a),(c) la condition A et (b),(d) la condition B. (c) et (d) représentent les éléments fins de cordiérite isolés de circularité entre 0,8 et 1,0 avec le logiciel d'analyse d'images ImageJ

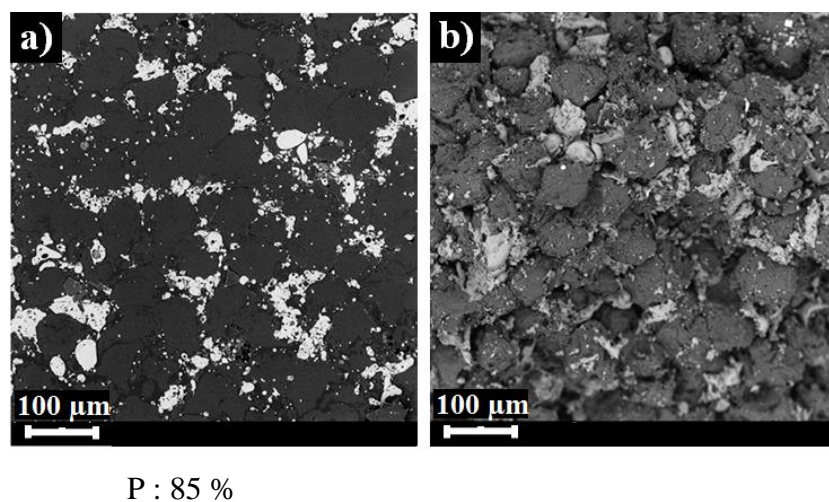


Figure 3.9 : Micrographies d'une microstructure en cordiérite possédant une fraction P de 85 % obtenue avec la condition C pour des débits massiques respectifs de cordiérite et de polyester de 13 g/min et de 32 g/min, (a) en coupe polie et (b) en faciès de rupture

Il apparaît difficile avec la puissance électrique fournie à la torche F4, pour la condition C (45 kW), d'augmenter le degré de fusion des particules sans altérer grandement la durée de vie des électrodes (torche utilisée dans sa valeur haute de fonctionnement).

L'évacuation de l'agent organique et son influence sur les microstructures en cordiérite font l'objet de la partie suivante.

### 3.1.1.5. Réalisation des microstructures poreuses

Le cahier des charges impose des températures de fonctionnement des microstructures poreuses de l'ordre de 1 100 °C, or, le composé organique utilisé comme agent porogène s'élimine par traitement thermique. En conséquence, un traitement à 1 100 °C pendant 1 h sous air a été envisagé pour éliminer le polyester aromatique et se placer dans les conditions de fonctionnement.

#### 3.1.1.5.1. Influence du traitement thermique sur les revêtements de cordiérite

Une étude préalable a cherché à mesurer l'influence du traitement thermique sur les microstructures en cordiérite sans agent porogène. Les microstructures avant et après traitement thermique sont présentées sur la [Figure 3.10](#).

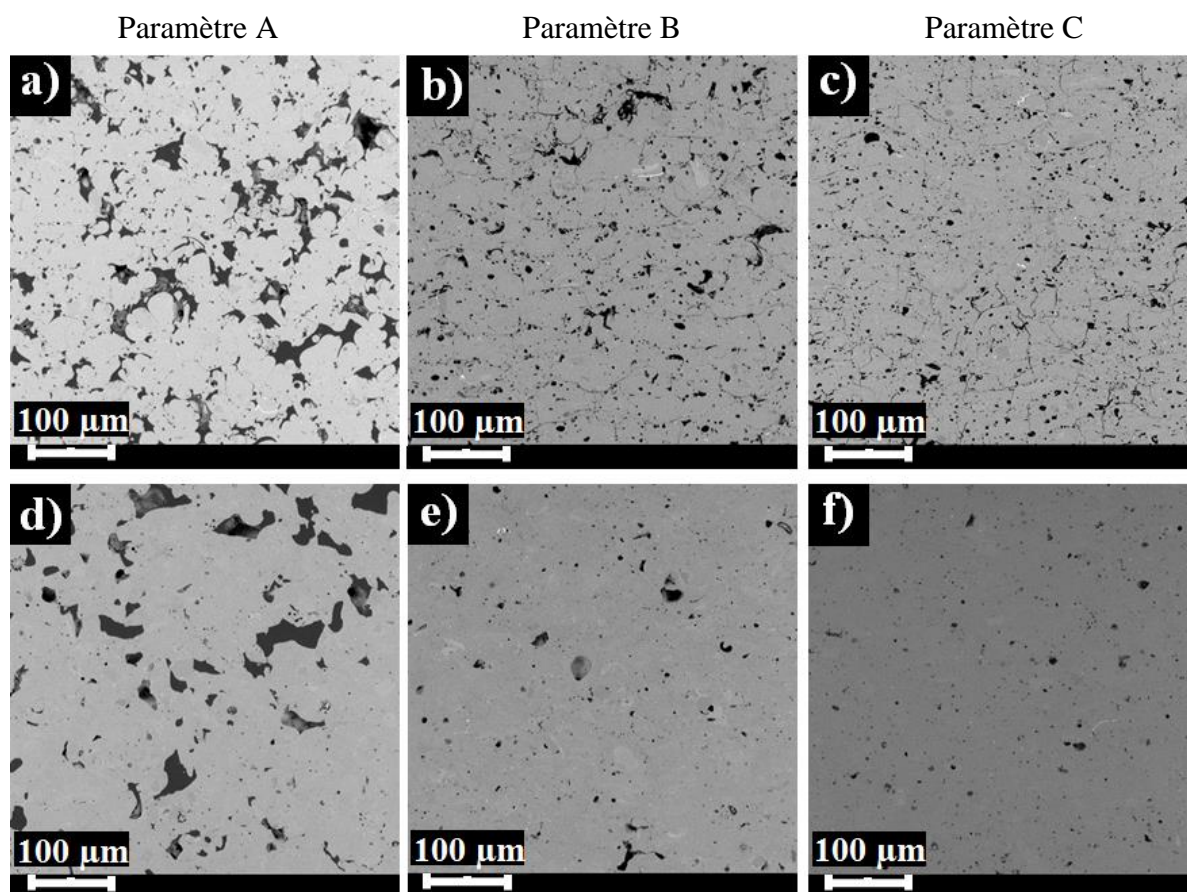


Figure 3.10 : Micrographies des revêtements de cordiérite obtenus (a),(b),(c) avant et (d),(e),(f) après traitement thermique à 1 100 °C, respectivement pour les conditions A, B et C

La porosité au sein des différents revêtements diminue de façon qualitative après traitement thermique, pour les trois conditions plasma utilisées. Une disparition totale de la porosité

interlamellaire et des fissures résultantes de la libération des contraintes résiduelles générées lors de la construction du revêtement est observée. Ces fissures plus importantes en nombre sur la [Figure 3.10b,c](#) ont une taille caractéristique évaluée à 150/200 nm. Les microstructures se densifient lors du traitement thermique. Cette densification peut s'expliquer par deux phénomènes : le frittage induit par la température du traitement et la variation de volume induite par la cristallisation (cf. [chapitre 1, §1.2.2](#)). Il y a alors diffusion et migration des atomes de cordiérite au sein du revêtement. En effet, dans la littérature, le frittage d'une céramique commence lorsque la température du traitement thermique avoisine en moyenne 0,5 fois la température de fusion de cette dernière soit environ 750 °C pour la cordiérite.

Afin de quantifier la température de cristallisation de la cordiérite et la variation de volume associée, une analyse par dilatométrie a été effectuée sur un revêtement obtenu avec le paramètre C. Cette analyse a été faite, sous air, sur un échantillon cylindrique d'épaisseur 2,1 mm et de diamètre 8 mm dans la gamme de température  $T_{amb} - 1\ 100\ ^\circ\text{C}$ , sous air.

La courbe résultante de l'analyse dilatométrique ([Figure 3.11](#)) peut se décomposer en trois parties :

- une légère augmentation du volume de l'échantillon due à la dilatation lorsque la température augmente de  $T_{amb}$  à 850 °C. Elle correspond à une augmentation de 5 µm de l'épaisseur de l'échantillon, pour une épaisseur initiale de 2 110 µm. Le coefficient de dilatation associé à cette gamme de température est ainsi estimé à  $2,79\ 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$  ;
- une forte diminution de l'épaisseur de l'échantillon d'environ 5 %, correspondant à un retrait de 105 µm, dans la plage de température de 850 – 975 °C. Cette diminution est associée à la cristallisation de la cordiérite d'une phase majoritairement amorphe à une phase orthorhombique stable (cf. diffractogramme en [Annexe E](#)) ;
- une réaugmentation de l'épaisseur de l'échantillon, pour une température supérieure à 975 °C, de 0,5 % due à la dilatation de la phase cristalline formée.

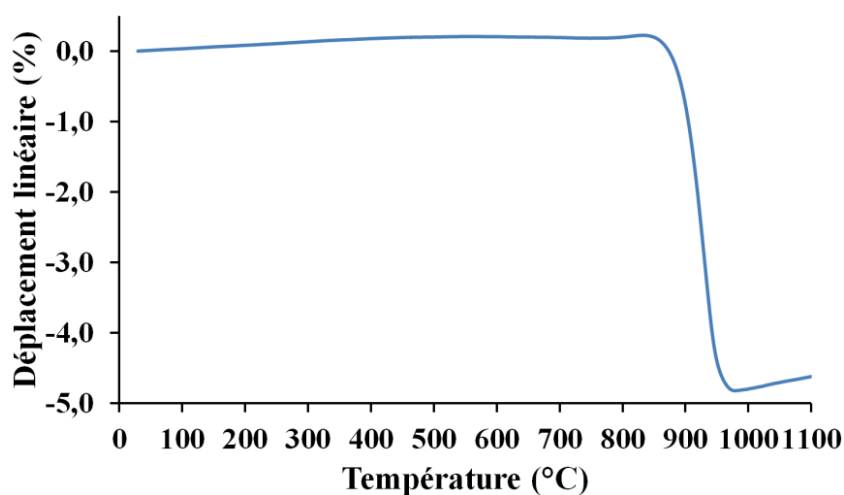


Figure 3.11 : Analyse dilatométrique sous air d'un échantillon cylindrique de cordiérite d'épaisseur 2,1 mm, de diamètre 8 mm (plage de température  $T_{amb} - 1\ 100\ ^\circ\text{C}$ , pente 5 °C/min)



Les parties liées à une expansion du volume de la cordiérite ne sont pas préjudiciables pour le développement architectural effectué dans le cadre de cette étude, du fait des faibles valeurs mises en jeu. Par contre, la contraction à la cristallisation de la cordiérite de l'ordre de 5 % peut altérer l'intégrité des microstructures poreuses obtenues post-traitement thermique.

Les taux de porosité associés aux microstructures représentées [Figure 3.10d,e,f](#), après traitement thermique, ont été mesurés par analyse d'images et par la méthode de la poussée d'Archimède ([Tableau 3.5](#)). Les porosités associées à ces microstructures avant traitement thermique sont présentées dans le [Tableau 3.2](#).

La porosité générale est divisée par 1,5 dans le cas de la condition A et quasiment par 3 avec les paramètres B et C. Pour le paramètre C, il est possible d'obtenir des revêtements denses en cordiérite dont la porosité globale est estimée approximativement à 3 %. Bien que la porosité mesurée soit similaire pour les deux méthodes de mesure utilisées, pour des taux de porosité faibles, les mesures effectuées par analyse d'images sont plus représentatives de la porosité globale des revêtements du fait de la forte proportion de pores de type fermé. En effet, avec la disparition totale de la porosité interlamellaire, la porosité devient majoritairement fermée, caractérisée par des pores sphériques, avec une circularité proche de 1.

Tableau 3.5 : Évolution de la porosité et de la rugosité de surface des revêtements de cordiérite ([Figure 3.10](#)) réalisés avec les conditions A, B et C après traitement thermique à 1 100 °C pendant 1 h

	Paramètre A	Paramètre B	Paramètre C
Porosité <b>WIP</b> (%)	13 ± 0,2	3,3 ± 0,1	1,4 ± 0,2
Porosité ImageJ (%)	12 ± 0,7	2,6 ± 0,3	3,3 ± 0,4
Rugosité de surface (µm)	12,9 ± 0,8	11,2 ± 0,1	10,3 ± 0,4

Les mesures montrent également une diminution de la rugosité arithmétique avec le traitement thermique pour les conditions A et B mais pas de variation avec la condition C. Cela s'explique par la plus faible rugosité de surface (10 µm) mesurée initialement et par le peu de particules partiellement fondues/étalées. Ce taux est bien plus important pour la condition A, comme le témoigne l'étude sur les lamelles en **PMMA** ([Figure 3.1](#)).

#### 3.1.1.5.2. Revêtements poreux de cordiérite et de polyester aromatique

Les microstructures en cordiérite/polyester obtenues avec les trois conditions plasma utilisées ont été traitées thermiquement à 1 100 °C pendant 1 h pour éliminer le polyester aromatique.

La [Figure 3.12](#) illustre deux revêtements, avant et après traitement thermique en coupe polie, de cordiérite/polyester obtenus avec les conditions A et B et en faciès de rupture après traitement thermique. Comme pour les microstructures en cordiérite (sans agent porogène) présentées dans le [Tableau 3.5](#), la fraction P, correspondant à la porosité globale du revêtement diminue après traitement thermique. À iso-porosité, le revêtement obtenu avec la condition A est celui qui subit une diminution de sa fraction P la plus importante par rapport à la condition B, de 53 à 35 %, du fait du réagencement de la matière. Les microstructures sont constituées

d'un nombre de particules partiellement fondues/étalées suffisamment important pour entraîner l'apparition de porosité macroscopique irrégulière majoritaire. La présence de particules sphériques au sein du revêtement durant le frittage favorise la coalescence de la matière avec la température.

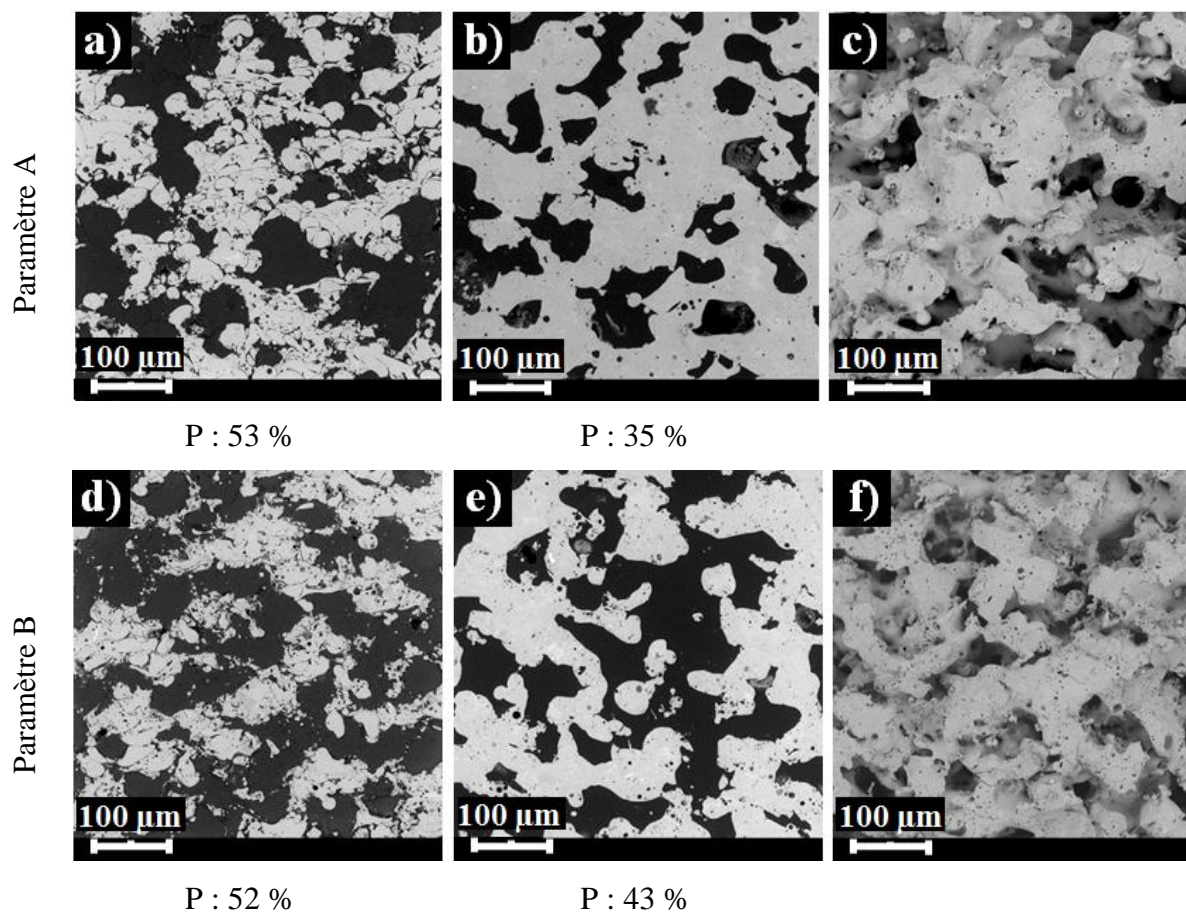


Figure 3.12 : Micrographies (MEB) de revêtements en cordiérite/polyester obtenus avec (a),(b),(c) la condition A et (d),(e),(f) la condition B. Les micrographies représentent respectivement la microstructure en coupe polie avant et après traitement thermique à 1 100 °C pendant 1 h et en faciès de rupture après le traitement thermique

De plus, tout comme les revêtements denses en cordiérite, la porosité interlamellaire disparaît totalement avec le traitement thermique. Le phénomène de frittage induit par la température entraîne une diffusion des atomes et une coalescence de la matière (Figure 3.12b,e). De façon générale, les remarques faites sur les revêtements denses de cordiérite sont transposables aux revêtements poreux obtenus post-traitement thermique avec l'élimination de l'agent porogène.

La densification des revêtements s'accompagne également d'un retrait des échantillons, à la fois dans l'épaisseur et dans le plan de ces derniers. Les éprouvettes carrées se courbent légèrement au niveau de leurs arêtes.

Le retrait dans l'épaisseur et la porosité ont été évalués dans le cas du paramètre C, pour quatre microstructures de fraction P postprojection différentes (36, 54, 65 et 70 %), pour des revêtements d'épaisseur initiale de l'ordre du millimètre, en fonction de la température du traitement thermique, pour une durée de palier fixée à 1 h (Figure 3.13). Le retrait est obtenu

en faisant le rapport des épaisseurs du revêtement après et avant traitement thermique sur des images **MEB**. Les valeurs reportées du retrait sont la moyenne de cinq mesures de l'épaisseur à des endroits aléatoires. Les incertitudes sont comprises entre 3 et 6 % pour l'ensemble des nuances et traitements thermiques (du fait de l'imprécision de la mesure des épaisseurs et de la rugosité de surface des revêtements). La porosité est mesurée une fois sur chaque échantillon avec la méthode de la poussée d'Archimède (d'où l'absence d'incertitude sur la [Figure 3.13a](#)).

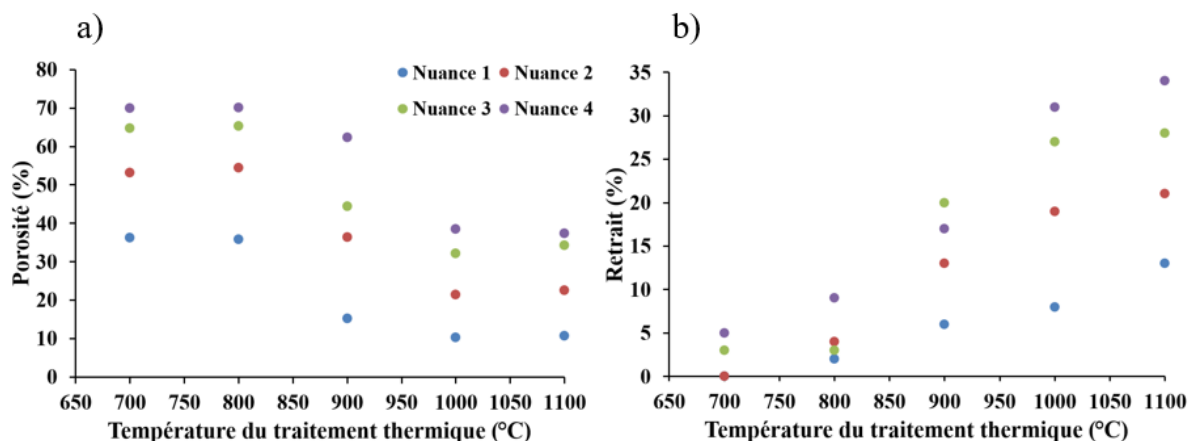


Figure 3.13 : Évolution de la porosité et du retrait de différents revêtements en cordiérite obtenus avec la condition B, en fonction du traitement thermique, de 700 à 1 100 °C pendant 1 h

La [Figure 3.13](#) met en évidence une diminution de la porosité et une augmentation du retrait avec l'augmentation de la température du traitement thermique. De façon générale, plus le taux de porosité est grand (quelle que soit la température du traitement thermique), plus le retrait mesuré est important. Il avoisine 35 % pour un revêtement de fraction P initiale de 70 % traité thermiquement à 1 100 °C. Ce retrait considérable entraîne dans certains cas l'apparition de fissures localisées sur les bords des échantillons ([Figure 3.15](#)). Ainsi, une température de traitement de 800 °C (température inférieure à la température de fonctionnement de l'**IXV**) n'a pas d'influence apparente sur les microstructures poreuses de cordiérite.

Les mesures de la porosité, jusqu'à une température de traitement thermique de 800 °C, coïncident avec celles de la fraction P effectuées postprojection plasma, traduisant l'absence de phénomène de frittage. Les faibles valeurs de retrait associés à ces taux de porosité sont négligeables du fait des incertitudes sur la mesure (jusqu'à 6 %).

Pour une variation de la température de 800 à 900 °C, le retrait pour les quatre nuances caractérisées est quasiment multiplié par deux et est plus important pour la nuance à 70 % de porosité initialement (cf. [Figure 3.13b](#)). Ces retraits et variations de la porosité sont attribués à un phénomène de frittage alors que les différences observées pour une variation de la température de 900 à 1 000 °C sont dues, d'une part, au frittage de la microstructure, et d'autre part, à la cristallisation de la cordiérite (variation de volume de l'ordre de 5 %).

Un revêtement de fraction P initialement à 70 % subit une modification microstructurale majeure lors d'un traitement thermique à 1 100 °C (cf. [Annexe E](#)). La porosité chute de 70 à 40 %, conséquence d'un retrait dans l'épaisseur de l'ordre de 35 %.

La Figure 3.14 montre des microstructures obtenues avec les trois conditions plasma A, B et C, dont la fraction P avoisine 80 à 85 %. Comme pour les revêtements présentés sur la Figure 3.12, la porosité globale diminue après traitement thermique. Le retrait, non représenté avec les microstructures, diminue de la condition A à la condition B pour des revêtements de même fraction P. Des phénomènes de coalescence de la matière sont également présents pour l'ensemble des microstructures. Une augmentation de la porosité fermée au sein des microstructures poreuses est constatée après traitement thermique. Elle est directement due à la fragmentation initiale des particules de cordiérite lors de leur impact sur le revêtement. Ces taux de porosité sont évalués grâce au logiciel ImageJ. Pour les conditions B et C, la porosité fermée est quantifiée à 5 – 6 % alors que pour la condition A, elle représente moins de 1 % de la porosité globale.

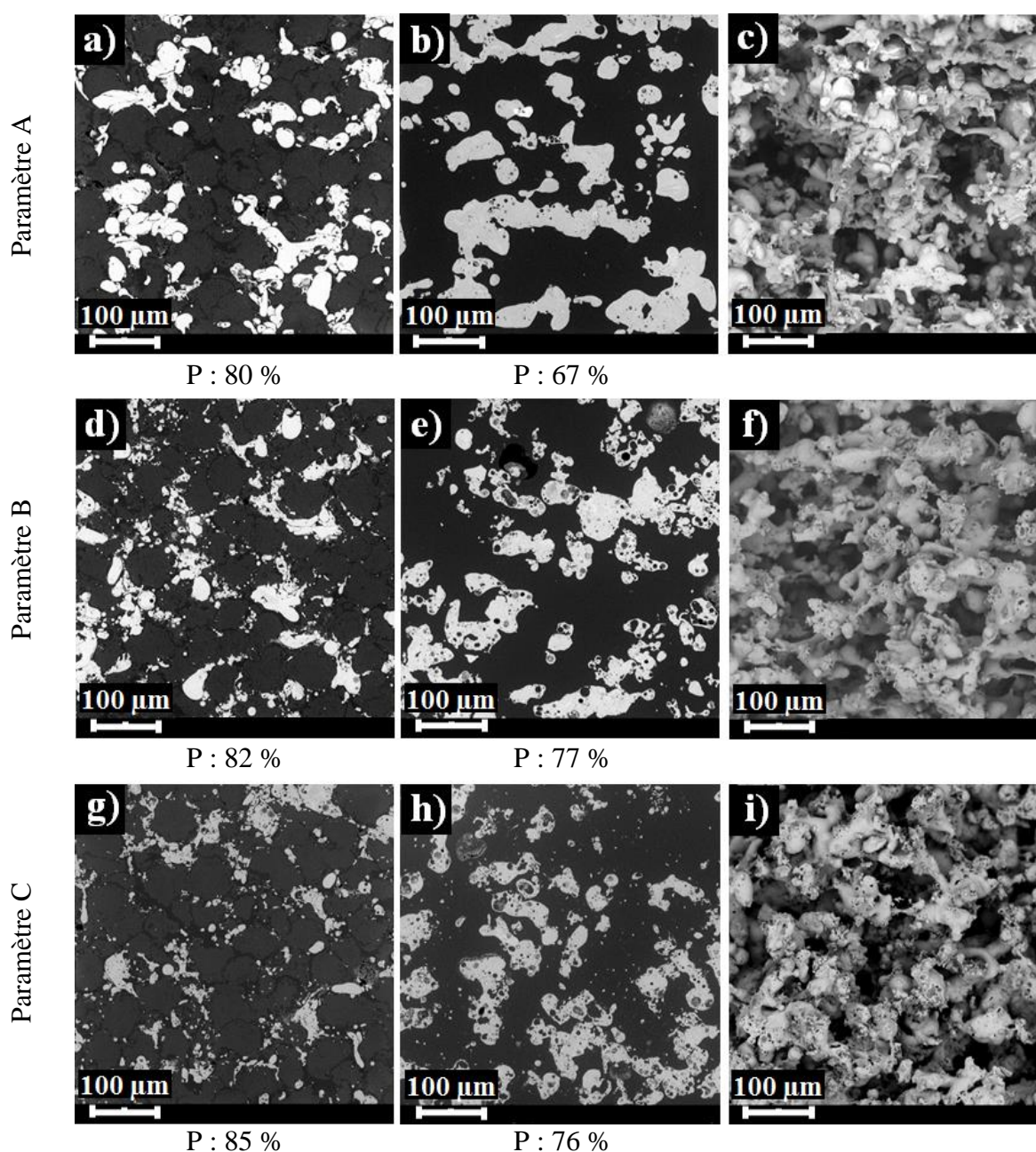


Figure 3.14 : Micrographies illustrant l'influence du traitement thermique à 1 100 °C sur les microstructures possédant une fraction P avant traitement thermique proche de 80/85 % obtenues avec les conditions (a),(b),(c) A, (d),(e),(f) B et (g),(h),(i) C. Les micrographies représentent respectivement la microstructure en coupe polie avant et après traitement thermique et en faciès de rupture après traitement thermique

Après traitement thermique, les porosités les plus élevées, de l'ordre de 75 % sont obtenues pour les revêtements réalisés avec les conditions B et C. Au-delà de ce pourcentage, il n'est plus possible d'augmenter la fraction P au sein des revêtements de cordiérite/polyester sans détériorer le revêtement post-traitement.

De façon générale, plus la répartition de la céramique est homogène au sein des microstructures, plus la microstructure l'est après le traitement à 1 100 °C. Néanmoins, il faut également un squelette en céramique le plus fin possible afin d'obtenir une microstructure structurée à 75 % de porosité. Le fait d'introduire des particules partiellement fondues/étalées favorise le frittage des microstructures et donc une diminution de la porosité globale au sein des revêtements poreux. Le retrait induit par le frittage et par la cristallisation peut être préjudiciable à la réalisation de pièces épaisses d'épaisseur un centimètre.

Enfin, le retrait induit des phénomènes de fissuration, pour les revêtements dont la fraction P dépasse 80 %. Comme l'illustre la [Figure 3.15](#), les fissures sont essentiellement localisées sur le bord des échantillons autoportés obtenus après traitement thermique et s'orientent des bords de l'échantillon vers son centre.

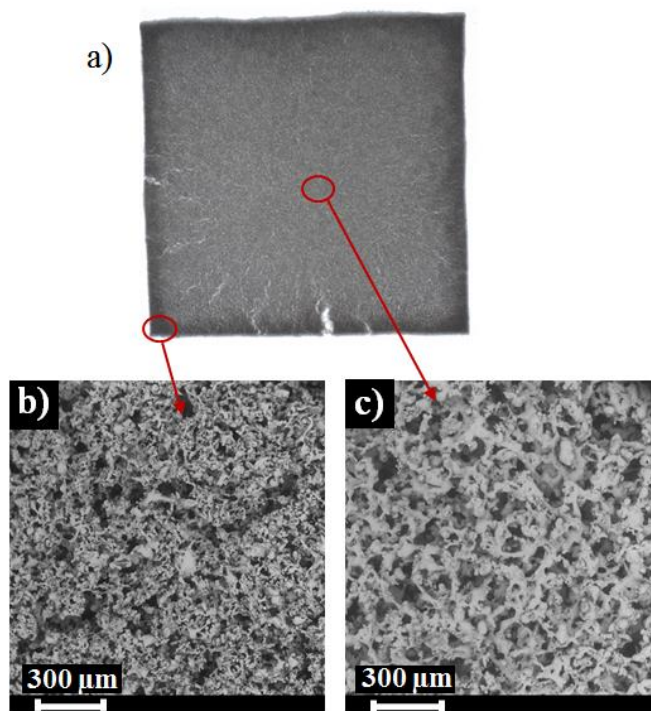


Figure 3.15 : (a) Illustration des phénomènes de fissuration induit par le traitement thermique sur un revêtement de cordiérite dont la fraction P est supérieure à 85 % (optique), (b), (c) micrographies représentant la microstructure d'un échantillon respectivement dans un coin et en son centre (MEB)

La [Figure 3.15](#) met également en évidence, le retrait induit dans le plan de l'échantillon. En effet, les bords de l'échantillon, initialement droits, sont légèrement courbés après le traitement thermique. Ce retrait est faible en termes d'amplitude et est négligé dans la suite de l'étude, seul le retrait dans l'épaisseur du revêtement est pris en compte pour l'obtention des microstructures poreuses.

La [Figure 3.15](#) montre une différence au niveau de la microstructure selon la zone d'observation de l'échantillon (différence de contraste).

La couleur de la zone est directement liée au parcours de la lumière au travers de la matière, cette dernière rencontre plus d'obstacles lorsque la matière est finement divisée. Les zones sombres localisées sur les bords des échantillons (Figure 3.15b) possèdent une distribution en taille de pores plus fine que celle présente au centre de l'échantillon (Figure 3.15c). Ces différences de microstructure sont liées au traitement thermique et aux effets de bords induits par la géométrie de l'éprouvette. Des caractérisations microstructurales au centre des échantillons ont été envisagées pour ne pas tenir compte des effets de bords.

La distribution en taille des éléments de cordiérite présents au sein des microstructures (Figure 3.14) a été quantifiée à l'aide du logiciel ImageJ et est présentée sur la Figure 3.16.

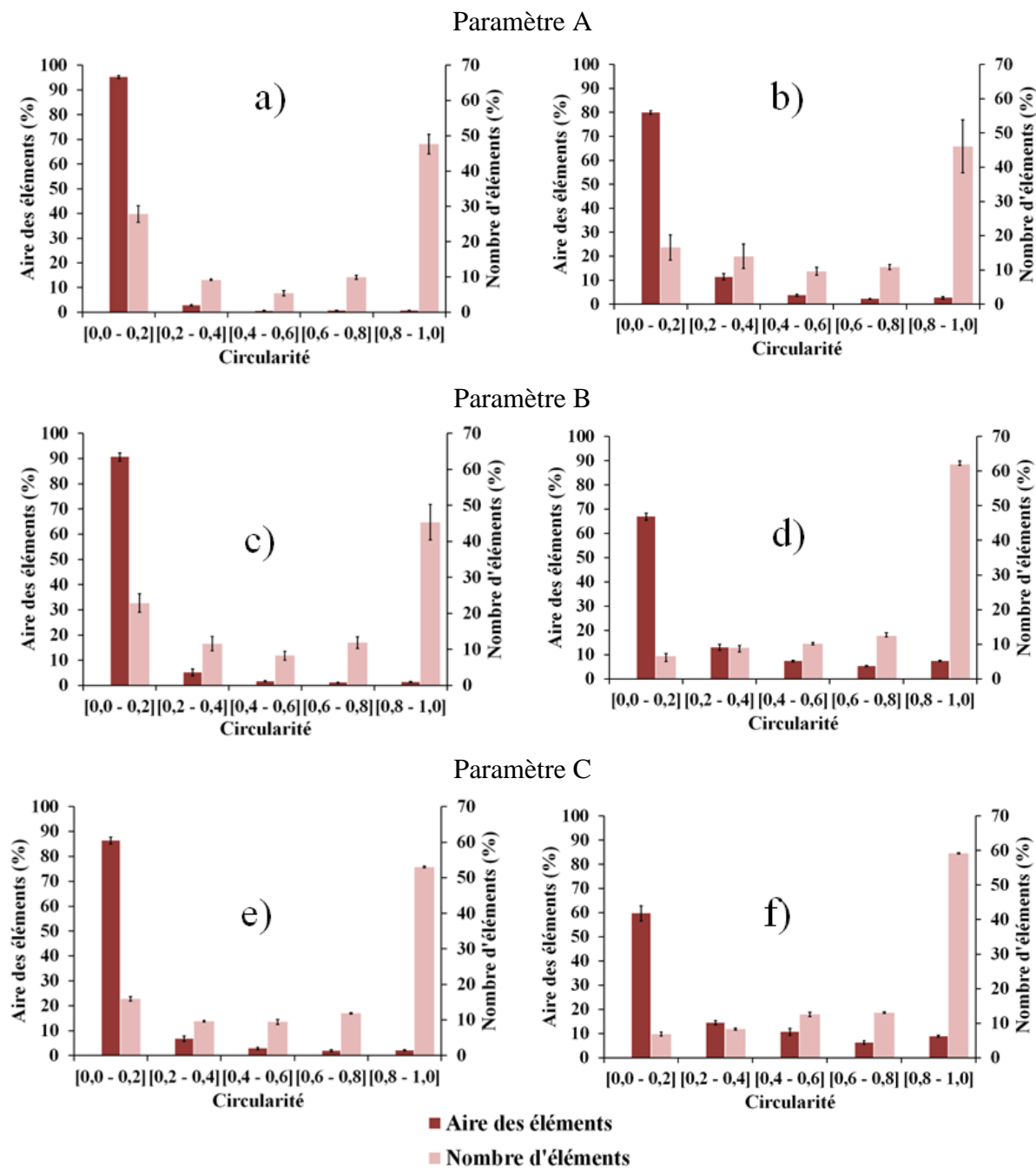


Figure 3.16 : Quantification du nombre d'éléments de cordiérite et de l'aire de ces éléments grâce à la notion de circularité introduite avec le logiciel ImageJ sur les microstructures présentées Figure 3.14. Les résultats sont associés aux microstructures obtenues avec les conditions (a), (b) A, (c), (d) B et (e), (f) C, respectivement avant et après traitement thermique

Deux informations caractérisant le squelette en cordiérite sont quantifiées avec la circularité : le pourcentage d'éléments de cordiérite et le pourcentage de l'aire de ces éléments. Quels que soient les revêtements obtenus, avant et après traitement thermique, la matrice de cordiérite est majoritairement composée d'éléments fins, dont la circularité est comprise entre 0,8 et 1,0 (c'est-à-dire à tendance circulaire). Leur pourcentage augmente, de la condition A à la condition plasma C, de 48 à 53 % et de 46 à 59 % avant et après traitement thermique. Ce résultat est en accord avec l'étude sur le comportement des particules à l'impact (cf. [Figure 3.1](#)), où la condition C mettait en évidence un grand nombre de petites éclaboussures.

Le nombre et l'aire des éléments de cordiérite dont la circularité est comprise entre 0,0 et 0,2 (c'est-à-dire de forme allongée) avant et après traitement thermique diminue de la condition A à la condition C. Cela confirme la présence de particules partiellement fondues/étalées plus importantes pour la condition A. Les éléments dont la circularité est comprise entre 0,0 et 0,2 représentent à eux seuls 95 % de l'aire totale des éléments, comparés aux conditions B et C, caractérisées par un phénomène d'éclaboussures des particules à l'impact plus important. Pour ces deux conditions, l'aire de ces éléments représente toutefois 85 à 90 % de l'aire totale des éléments.

Comme l'a révélé l'étude sur l'étalement des particules, la condition C est la plus propice à la réalisation d'un réseau fin et homogène de la cordiérite, modulo les problèmes de retrait induit par le traitement thermique. Ceci est également corroboré par l'étude sur la circularité.

En effet, la présence d'éléments fins, caractérisés par une circularité de 1, illustre la présence d'un phénomène d'éclaboussures des particules important. Ces dernières favorisent l'homogénéité de la microstructure et l'obtention de taux de porosité avoisinant 76 % (suite à l'évacuation de l'agent organique).

La cordiérite, de par sa température de fusion relativement basse (1 470 °C) et les phénomènes de frittage qui en découlent semble difficile à mettre en œuvre, avec les retraits importants pour une porosité supérieure à 70 %, en dehors du cadre du développement architectural, sur des échantillons de dimensions 50x50 mm. Ainsi, la mullite, autre céramique appartenant à la famille des aluminosilicates a été substituée à la cordiérite avec la même stratégie expérimentale.

De l'étude précédente, il a été montré expérimentalement que la condition C était la plus adéquate à la réalisation de microstructures poreuses fortement structurées.

Compte tenu de la ressemblance des deux matériaux et des résultats expérimentaux observés avec la cordiérite, seule la condition plasma C est utilisée avec la poudre de mullite fondue-broyée.

### **3.1.2. Cas de la matrice céramique en mullite**

Un exemple de revêtement dense de mullite obtenu avec la condition C est représenté sur la [Figure 3.17](#). La microstructure obtenue est très similaire à celle obtenue avec la projection de cordiérite fondue-broyée ([Figure 3.3h](#)). Comme les microstructures de cordiérite, celles de mullite ne sont pas caractéristiques des microstructures classiquement obtenues par le procédé

de projection plasma, principalement du fait de la viscosité importante du matériau empêchant l'étalement des particules.

La seule différence au niveau du procédé réside dans le changement de nature de la poudre. Ainsi, seules les différences au niveau des propriétés intrinsèques à ces matériaux vont influencer les microstructures et leurs propriétés thermiques et mécaniques.

Du fait majoritairement de sa température de fusion plus élevée (1 850 °C), la mullite est plus difficile à traiter que la cordiérite pour les mêmes conditions opératoires. Le rendement pondéral obtenu pour le paramètre de projection C se situe aux alentours de 60 % (70 % pour la cordiérite). Cette diminution du rendement ne porte pas préjudice au développement architectural. Par contre, il faudra en tenir compte pour la réalisation de pièces de fortes épaisseurs avec des temps de projection plus longs.

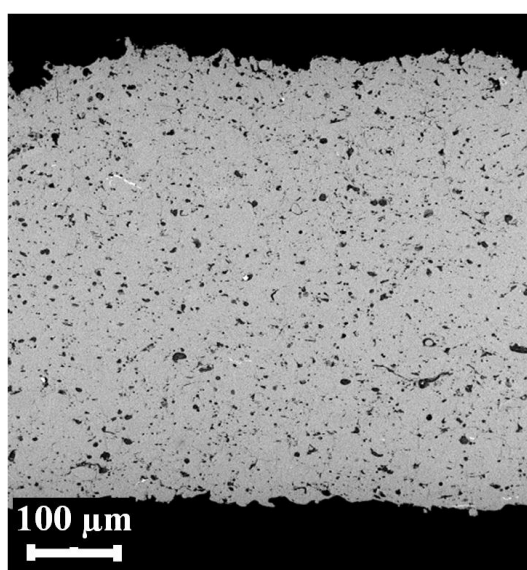


Figure 3.17 : Micrographie d'un revêtement de mullite obtenu avec la condition plasma C

La [Figure 3.18](#) représente l'évolution de la microstructure de trois revêtements en mullite/polyester de différentes porosités, obtenus avec la condition plasma C, après un traitement thermique à différentes températures (500, 900 et 1 100 °C). Ces trois revêtements possèdent respectivement une fraction P, mesurée par analyse d'images, avant traitement thermique de 55, 70 et 80 %.

La fraction P n'a pas évolué avec l'augmentation de la température du traitement thermique, de 500 à 1 100 °C, ce qui implique peu de modifications de la microstructure durant les traitements thermiques. Ainsi, le phénomène de frittage et la variation de volume induite par la cristallisation de la mullite n'engendrent pas de modifications apparentes de la microstructure. La porosité interlamellaire de taille caractéristique 150/200 nm est toujours présente au sein des revêtements traités à 1 100 °C. Ces fines porosités jouent un rôle dans le comportement thermomécanique des microstructures poreuses en mullite.

Des microstructures autoportées en mullite à 80 % de porosité se tenant mécaniquement sur une épaisseur d'un millimètre sont ainsi obtenues sans être modifiées par le traitement thermique.



Des essais ont été réalisés pour obtenir des taux de porosité plus importants, mais au-delà de 80 %, l'intégrité des revêtements est remise en question. Des fissures apparaissent au sein des autoportés comme dans les revêtements poreux de cordiérite (cf. [Figure 3.15](#)).

Des mesures du retrait sur l'épaisseur ont été effectuées sur les microstructures représentées sur la [Figure 3.18](#) afin de corroborer les mesures de porosité et justifier l'absence de frittage lors des différents traitements thermiques effectués (cf. [Tableau 3.6](#)).

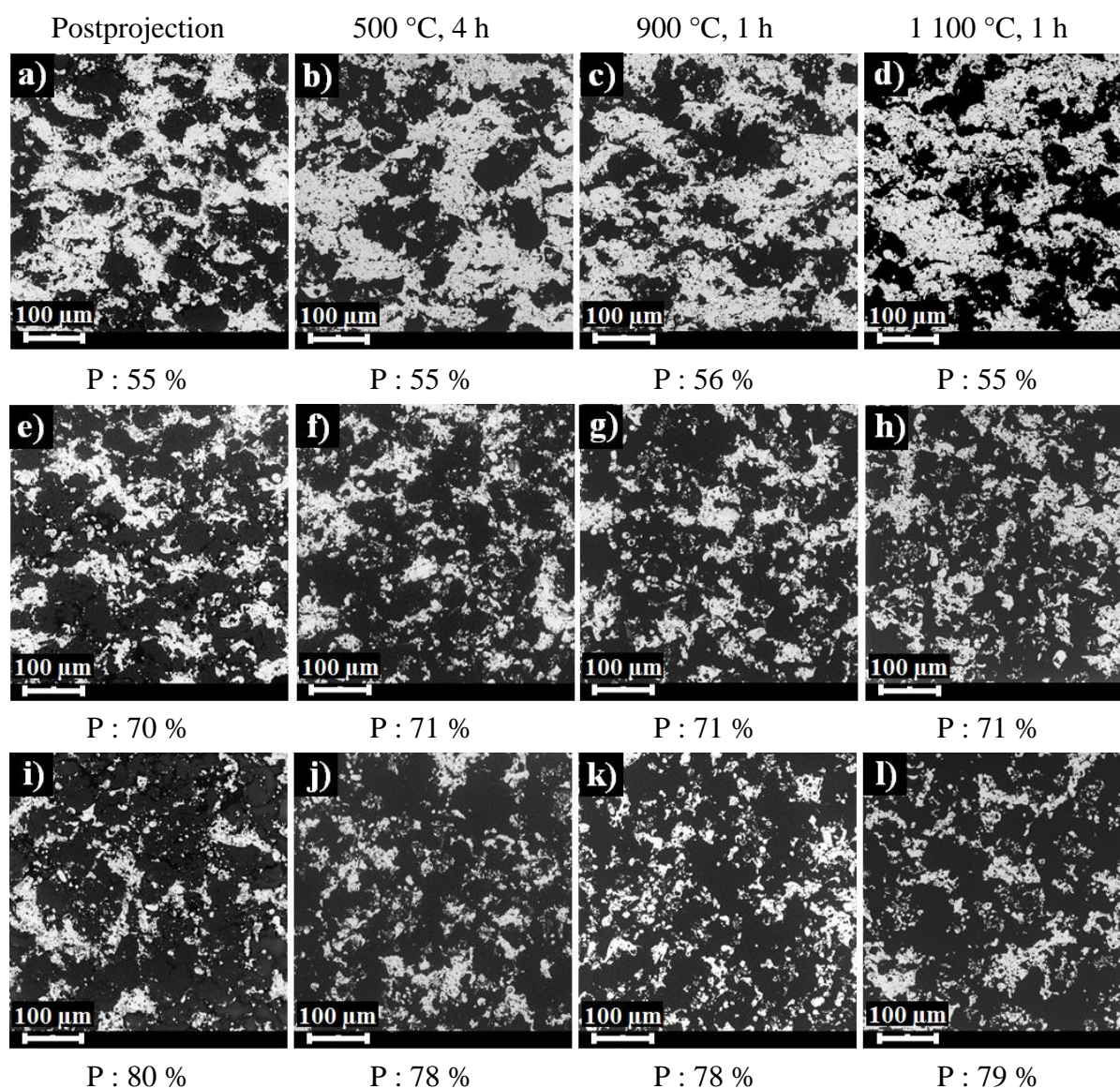


Figure 3.18 : Revêtements en mullite/polyester obtenus avec la condition plasma C, (a),(e),(i) avant traitement thermique (b),(f),(j) après traitement à 500 °C pendant 4 h, (c),(g),(k) après traitement à 900 °C pendant 1 h, (d),(h),(l) après traitement à 1 100 °C pendant 1 h, respectivement pour des revêtements dont la fraction P postprojection est de 55, 70 et 80 %

Il n'y a pas de retrait apparent. En effet, l'ensemble des valeurs mesurées oscillent entre - 5 et + 5 % dans l'épaisseur du revêtement. Or, les valeurs négatives n'ont pas de sens physique puisque le phénomène de frittage, s'il a lieu, induit nécessairement une compression de l'échantillon. Ces valeurs négatives sont dues aux incertitudes sur la mesure du retrait (le rapport des épaisseurs du revêtement après et avant traitement thermique, obtenues sur des images MEB).

En effet, la forte rugosité de surface, induite par la présence des microsphères de polyester (cf. [Tableau 3.4](#)), génère de forts écarts sur la précision de la mesure des épaisseurs des revêtements postprojection, ce qui, *a fortiori*, conduit à une grande disparité sur le calcul du retrait. Il n’y a donc pas de variation de volume significative lors des différents traitements thermiques testés sur les microstructures poreuses en mullite. Cela corrobore les taux de porosité obtenus sur la [Figure 3.18](#) et l’absence de frittage. Par ailleurs, le retrait dans le plan des revêtements est négligeable.

En conclusion, la poudre fondue-broyée de mullite est plus adéquate à la mise en place de la première stratégie expérimentale (réalisation d’un réseau tridimensionnel le plus fin et homogène possible). L’absence de frittage apparent couplée à une très faible variation de volume lors de la cristallisation entraîne une absence de modification du squelette céramique, avec un traitement thermique à 1 100 °C, durant 1 h. Ainsi, il est possible d’obtenir une microstructure fortement structurée pour laquelle la mullite est finement divisée au sein du revêtement. De plus, la répartition de la mullite au sein de la microstructure est homogène, il n’y a pas de particules partiellement fondues/étalées pouvant altérer la cohésion mécanique des revêtements poreux.

Tableau 3.6 : Retrait associé aux différentes températures du traitement thermique sur l’épaisseur des microstructures en mullite obtenues avec la condition C, présentées sur la [Figure 3.18](#)

Traitement thermique	Fraction P postprojection		
	55 %	70 %	80 %
500 °C, 4 h	3,0 ± 2,1 %	1,1 ± 3,0 %	1,5 ± 1,8 %
900 °C, 1 h	5,0 ± 1,2 %	- 4,3 ± 3,2 %	0,7 ± 1,3 %
1 100 °C, 1 h	0,5 ± 2,5 %	- 1,3 ± 2,5 %	3,2 ± 0,8 %

Néanmoins, lorsque les microstructures en cordiérite et en mullite obtenues avec la condition C sont comparées, une cohésion mécanique plus forte est constatée de façon qualitative pour les revêtements de cordiérite ([Figure 3.19](#)). Cela s’explique par la coalescence de la matière lors du frittage et par une diminution de la porosité au sein des revêtements. Les microstructures sont certes plus résistantes en cordiérite mais l’agencement du squelette solide et l’épaisseur de ce réseau semblent moins intéressants vis-à-vis des propriétés thermiques par comparaison à la microstructure poreuse en mullite.

Les différentes propriétés thermiques et mécaniques associées à ces microstructures, dont la valeur P obtenue après traitement thermique est maximale, font l’objet du [chapitre 6](#).

L’agencement spatial des microstructures en aluminosilicates est dépendant de la nature du polyester aromatique utilisé. En effet, son absence de fusion engendre la création de microstructures à porosité majoritairement sphérique. Or, cet agencement est également un facteur important afin d’obtenir les conductivités thermiques les plus faibles possibles. Dans le cas des microstructures obtenues, la porosité de type ouverte est majoritairement sphérique. Pour diminuer autant que possible la conductivité thermique des revêtements, il faut obtenir une porosité plutôt lamellaire, disposée perpendiculairement au flux de chaleur incident.

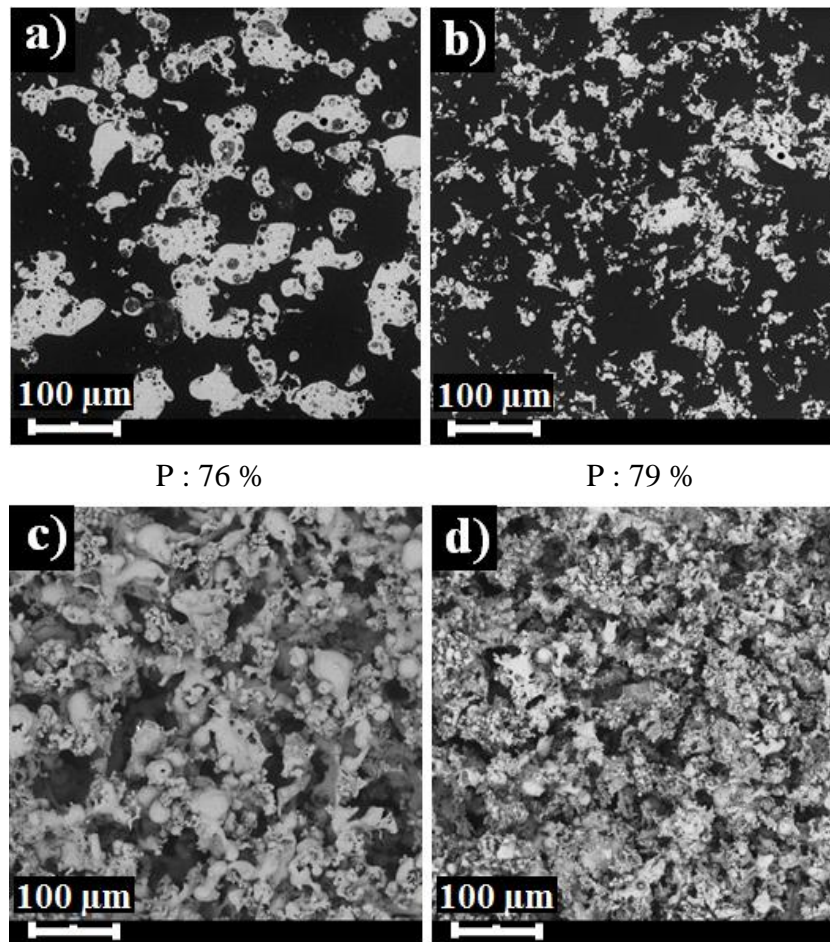


Figure 3.19 : Microstructures poreuses (traitées à 1 100 °C pendant 1 h) des revêtements (a),(c) de cordiérite et (b),(d) de mullite obtenues avec la condition C présentant les taux de porosité réalisables les plus élevés possibles, respectivement en coupe polie et en faciès de rupture

Il est intéressant d'un point de vue thermique et mécanique de faire varier l'épaisseur des splats et donc des strates constituant les microstructures. La porosité peut être obtenue via l'utilisation d'un agent porogène possédant un point de fusion, d'où l'utilisation d'un composé minéral comme agent porogène. Cet agent fait partie de la seconde stratégie expérimentale consistant à réaliser une microstructure constituée d'un empilement de splats de céramique et de porogène. L'agencement spatial de la matrice céramique de ces nouvelles microstructures est comparé à ceux des matrices obtenues suite à l'élimination du composé organique.

### 3.2. Microstructures poreuses obtenues via l'évacuation du composé minéral

Le composé minéral est injecté au sein du plasma via un deuxième injecteur de poudre comme pour le composé organique. La configuration cylindrique décrite dans le chapitre 2 (§2.1.2.2.1) est également employée. L'agent minéral possédant une température de fusion est ainsi traité par le plasma. Par la même occasion, des phénomènes de vaporisation peuvent également apparaître s'il est injecté trop en amont du plasma et de l'injecteur de poudre de la céramique. Une comparaison des revêtements poreux avec la mullite et la cordiérite est effectuée afin d'en déduire le meilleur candidat possible à l'obtention de super isolants se tenant mécaniquement. Contrairement à la partie précédente, l'étude portant sur la mullite est

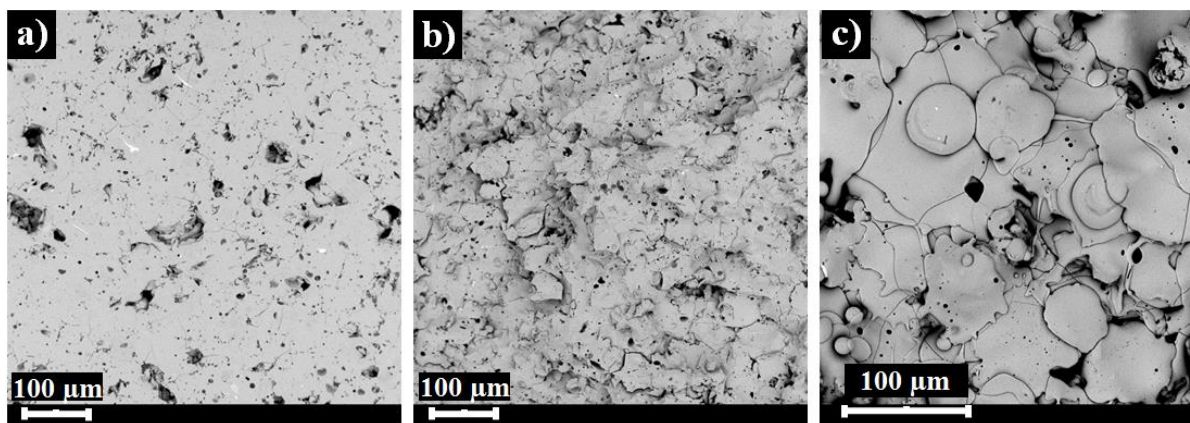
présentée dans un premier temps, les résultats sur la cordiérite suivront succinctement dans la suite de cette partie, du fait de son retrait préjudiciable pour l'application envisagée.

### 3.2.1. Cas d'un squelette en mullite

La deuxième stratégie expérimentale basée sur l'obtention de microstructures poreuses lamellaires se décline en deux axes selon les poudres et les conditions de projection utilisées. Le premier axe s'articule autour de la formation de microstructures stratifiées à forte épaisseur de strates alors que le second s'oriente sur la réalisation de microstructures plus homogènes, avec un squelette céramique plus fin et plus dispersé au sein de la microstructure.

La première stratégie est mise en place à l'aide de la poudre agglomérée-frittée de mullite, projetée par plasma avec la condition A compte tenu de la taille des particules (1 – 10  $\mu\text{m}$ ) constituant les agglomérats. Le deuxième axe, quant à lui est réalisé avec le paramètre de projection C et la poudre de type fondue-broyée.

La projection plasma de mullite agglomérée-frittée seule (sans agent porogène) fait l'objet de la microstructure présentée sur la [Figure 3.20](#). Celle-ci montre l'absence d'agglomérats dans le revêtement. La poudre de mullite agglomérée-frittée a donc bien été traitée par le plasma, même avec le paramètre de projection le moins enthalpique (condition A). La morphologie de la poudre initiale n'est pas conservée.



P : 14 %

Figure 3.20 : Revêtement de mullite obtenu avec la poudre agglomérée-frittée et la condition de projection plasma A. (a) Microstructure en coupe polie, (b) faciès de rupture associé et (c) topographie de surface

La [Figure 3.20c](#) montre l'absence notable de fissures au sein même des splats de mullite. Ces fissures dans les microstructures classiquement obtenues par projection plasma sont dues à une relaxation partielle des contraintes de trempe. Dans le cas des revêtements de mullite, ce phénomène de relaxation par fissuration n'apparaît pas, ce qui pourrait s'expliquer par le comportement viscoélastique du matériau projeté. Ce dernier point et la compréhension des mécanismes aboutissant à la génération des contraintes de trempe sont abordés dans le [chapitre 4](#).

Comme la projection de l'agent organique, l'agent minéral est injecté au sein du plasma par un deuxième injecteur de poudre disposé en aval de l'injecteur de mullite.

Pour l'utilisation de l'agent minéral, la fraction P fait référence à la porosité globale comprise au sein des revêtements. Il s'agit de la porosité induite par l'évacuation de l'agent minéral et celle intrinsèque à la projection plasma, du fait qu'aucun traitement thermique n'ait été utilisé. Seules les microstructures postévacuation sont présentées dans la suite de ce chapitre. La phase noire représente la porosité globale du revêtement et la phase claire la mullite.

La [Figure 3.21](#) illustre l'évolution de l'architecture des revêtements obtenus selon différents débits massiques d'agent minéral allant de 15 à 34 g/min (débit de mullite fixé à 28 g/min) après évacuation. Les taux de porosité et les différents débits associés sont mentionnés sur la [Figure 3.22](#). Elle met en évidence la similitude du taux de porosité mesurés par les méthodes d'analyse d'images et de la poussée d'Archimède.

Les [Figure 3.21](#) et [Figure 3.22](#) montrent une augmentation de la porosité avec une augmentation du débit de l'agent porogène. Les taux de porosité mesurés par analyse d'images ne dépassent pas 66 %. Au-delà de cette valeur, l'intégrité du revêtement n'est plus maintenue.

Les microstructures poreuses obtenues par la coprojection de l'agent minéral et de la mullite, sont stratifiées avec un empilement successif de strates de mullite et d'agent minéral d'égale épaisseur. De façon générale, pour les microstructures représentées sur la [Figure 3.21](#) le nombre de strates de mullite est égale au nombre de strates d'air (dû à l'évacuation de l'agent minéral), qui est lui-même égale au nombre de cycles de projection effectués.

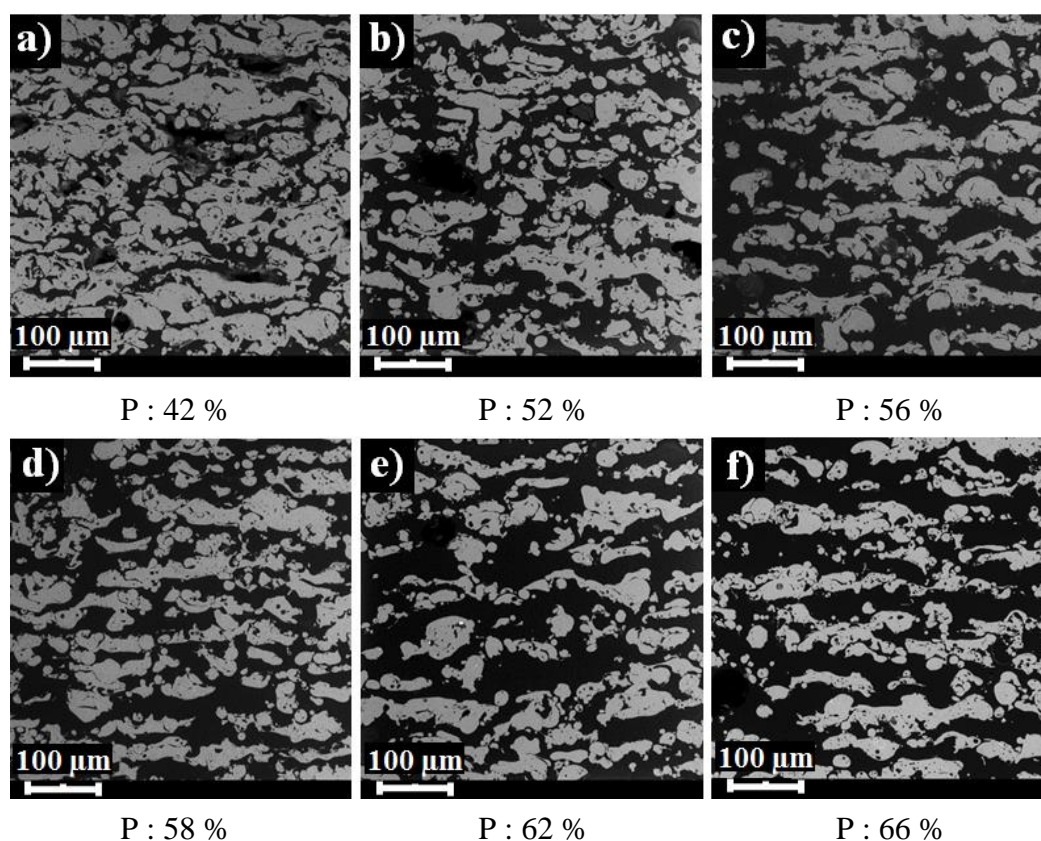


Figure 3.21 : Revêtements de mullite obtenus avec débits massiques d'agent minéral allant de 15 à 34 g/min

L'épaisseur des strates, en moyenne de 30 à 50 µm, de l'ordre de l'épaisseur des particules agglomérées de mullite ( $-79 + 37$  µm), s'explique par l'utilisation de la condition plasma A. Les particules agglomérées sont plutôt fondues/étalées, sans phénomène d'éclaboussures.

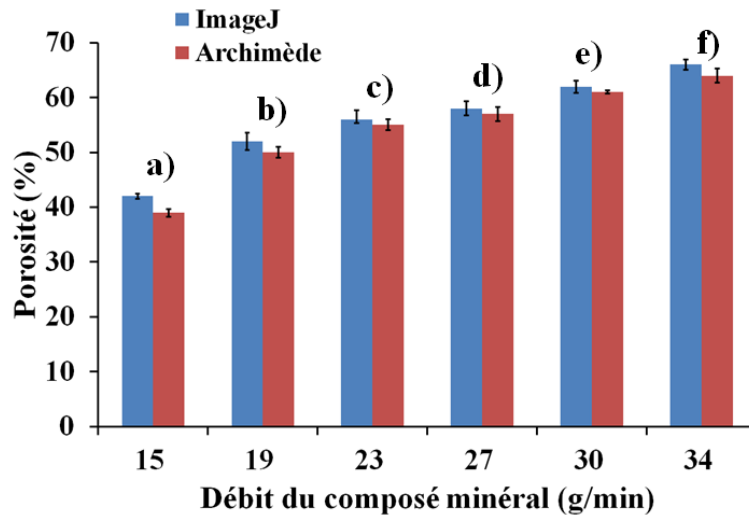


Figure 3.22 : Évolution de la porosité mesurée par analyse d’images et par la méthode de la poussée d’Archimède en fonction du débit d’agent minéral injecté dans le plasma

Cette stratégie montre l’importance du choix de la morphologie de la poudre de départ et des conditions opératoires sur la distribution spatiale de la céramique au sein des microstructures obtenues. Ainsi, un second axe a été choisi pour la suite du développement architectural en se rapprochant autant que possible des microstructures obtenues via l’élimination du polyester aromatique. Pour cela la même stratégie est employée avec l’agent minéral, l’utilisation de la condition plasma C et la poudre de mullite de type fondue-broyée (cf. Figure 3.23a).

Ce dépôt est similaire à la microstructure obtenue avec la cordiérite fondue broyée présentée sur la Figure 3.3h (pas de microstructure lamellaire apparente, les splats ne sont pas visibles). La distribution en taille des pores ainsi que le taux de porosité global sont sensiblement identiques. En effet, les deux poudres ont des granulométries et un comportement vis-à-vis du plasma, similaires.

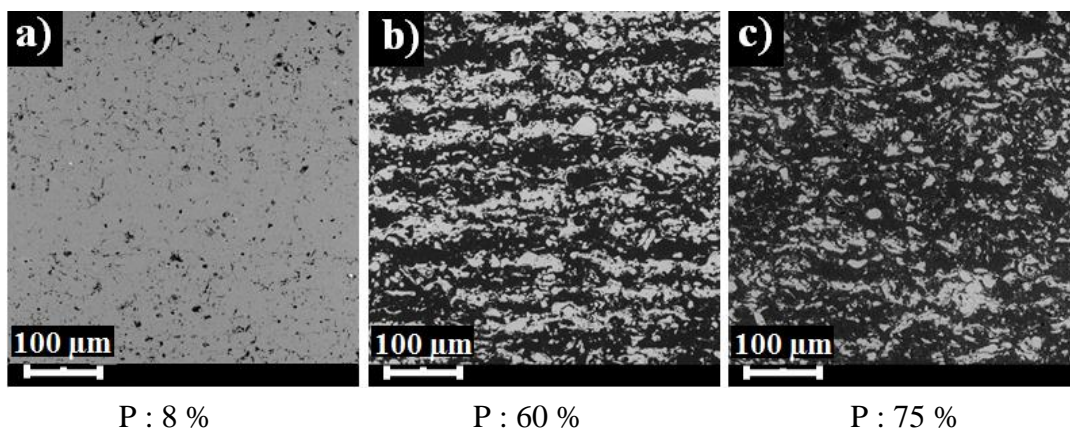


Figure 3.23 : (a) Revêtement de mullite à 6 % de porosité  
Microstructures poreuses issues de l’évacuation de l’agent minéral (b) à 60 % et (c) à 75 % de porosité

La microstructure obtenue suite à l’injection de l’agent minéral dans le plasma (Figure 3.23b), avec 60 % de porosité est similaire à celles présentées sur la Figure 3.21d,e. Les principales différences proviennent de la taille des strates constituant le revêtement et de la présence d’éléments fins de mullite dispersés dans le dépôt. Ces différences sont dues à la granulométrie de la poudre plus faible ( $- 42 + 5 \mu\text{m}$  pour la fondue broyée et  $- 79 + 37 \mu\text{m}$

pour l'agglomérée-frittée) et à l'éclaboussure des particules plus importante avec la condition C par rapport à la condition A lors de la construction du revêtement. Ces éclaboussures favorisent une augmentation de la porosité au sein des revêtements, avec une matrice céramique plus fine et plus dispersée au sein du dépôt, ce qui entraîne une amélioration de la cohésion mécanique. Cela explique également le taux de porosité obtenu pour la microstructure de la [Figure 3.23c](#), de l'ordre de 75 %. Cependant, pour cette dernière microstructure, le côté stratifié a disparu.

La partie suivante traite du développement architectural des revêtements poreux en cordiérite en utilisant l'agent minéral comme agent porogène.

### 3.2.2. Cas d'une matrice en cordiérite

Les stratégies employées sont les mêmes que celles utilisées précédemment pour le développement des matériaux poreux en mullite. Ainsi, la [Figure 3.24](#) présente les microstructures obtenues lors de la coprojection de l'agent minéral et des deux types de poudres de cordiérite (fondue/broyée et agglomérée/frittée, cf. chapitre 2, §2.1.1) avec la condition de projection C. L'emploi de cette condition plasma pour les deux stratégies s'explique par la taille des particules submicrométriques constituant les agglomérats avant leur injection dans le plasma.

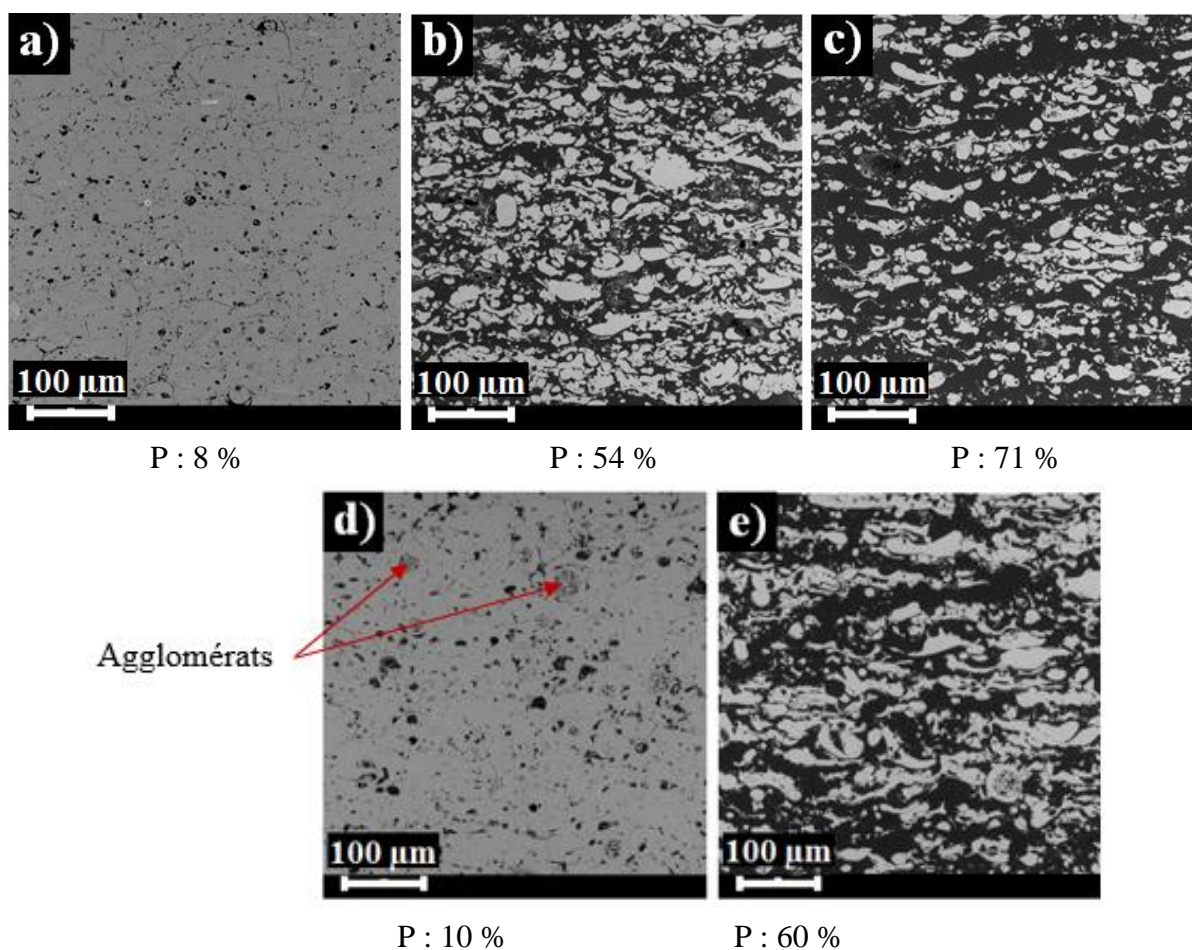


Figure 3.24 : Revêtements de cordiérite obtenus avec (a),(b),(c) la poudre fondue-broyée et (d),(e) la poudre agglomérée-frittée, possédant différentes fractions P

Les microstructures présentées sur la [Figure 3.24a](#) et [d](#) sont obtenues respectivement avec les poudres de cordiérite fondue-broyée et agglomérée-frittée, sans agent porogène. À l'inverse de la microstructure obtenue avec la mullite agglomérée-frittée, celle en cordiérite recense au sein même du revêtement quelques particules encore agglomérées. Cela s'explique par une taille des particules constituant les agglomérats plus faible (inférieure au micromètre) que celle des particules formant la poudre agglomérée de mullite (1 à 10  $\mu\text{m}$ ). Avec la coprojection plasma de la cordiérite et de l'agent minéral, les microstructures poreuses sont présentées sur la [Figure 3.24b,c,e](#). Des taux de porosité de 71 % ([Figure 3.24c](#)) peuvent être atteints avant l'apparition d'artefacts durant l'évacuation de l'agent porogène. Pour les microstructures stratifiées, les taux de porosité dépassent difficilement 60 %, du fait de la présence de particules agglomérées-frittées partiellement fondues ([Figure 3.24e](#)).

### 3.3. Conclusion

Ce troisième chapitre avait pour but de présenter les microstructures poreuses autoportées obtenues avec l'ensemble des agents porogènes et céramiques projetés. Leurs propriétés thermiques et mécaniques sont évaluées dans le [chapitre 6](#).

La mullite et la cordiérite, deux candidats potentiels pour la formation de céramiques poreuses, ont été projetées avec deux agents porogènes (un organique et un minéral), trois conditions de projection plasma (A, B et C) et la configuration cylindrique (cf. [§2.1.2.4](#)). Selon les conditions plasma, les morphologies et granulométries des poudres utilisées (fondues/broyées ou agglomérées-frittées), différentes microstructures dont la porosité maximale varie entre 66 et 79 %, se tenant mécaniquement (non friables), sont réalisées.

Pour la mullite, trois microstructures poreuses ont été obtenues (cf. [Figure 3.25](#)) :

- une première microstructure ([Figure 3.25a](#)) a été réalisée avec le composé minéral, la poudre de type fondue-broyée (- 42 + 5  $\mu\text{m}$ ) et la condition de projection plasma C. Cette microstructure possède une porosité globale de 75 % ;
- une deuxième microstructure ([Figure 3.25b](#)), dite stratifiée, avec une porosité de l'ordre de 66 % est obtenue avec la condition A (condition plasma de faible enthalpie) et la poudre de type agglomérée-frittée (- 79 + 37  $\mu\text{m}$ ) ;
- une troisième microstructure à porosité sphérique de l'ordre de 79 % est obtenue avec le polyester aromatique ([Figure 3.25c](#)), avec la condition de projection C et la poudre de type fondue-broyée.

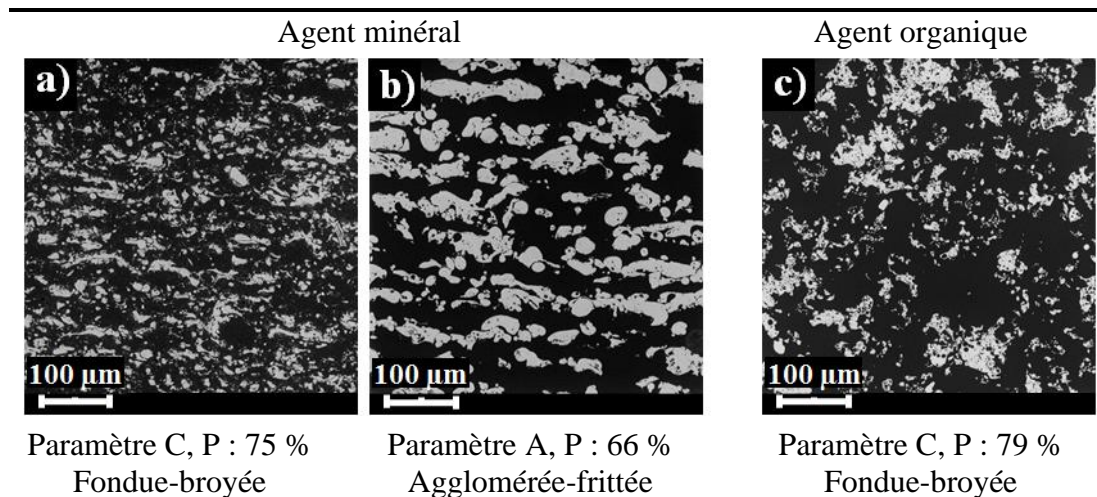
L'absence de frittage et de variation de volume lors de la cristallisation du matériau avec le traitement thermique, n'altère pas ces microstructures poreuses obtenues suite à l'évacuation des agents porogènes. Un traitement thermique à 1 100 °C pendant 1 h peut être réalisé sur l'ensemble des microstructures pour satisfaire les conditions de température liées à l'application.

De la littérature, il peut d'ores et déjà être stipulé que la microstructure stratifiée ([Figure 3.25b](#)) a des propriétés thermiques certainement plus intéressantes que celles des autres



microstructures. Néanmoins, de par sa forte anisotropie et sa constitution (alternance de feuillet de mullite et d'air), ses propriétés mécaniques sont probablement plus faibles que celles des autres microstructures. Le revêtement autoporté représenté sur la [Figure 3.25c](#), du fait de son taux de porosité proche de 80 %, et de sa très bonne solidité en comparaison avec les autres autoportés pourrait être le meilleur candidat pour les applications liées à de fortes sollicitations thermiques et mécaniques, telles que l'IXV.

### Mullite



### Cordiérite

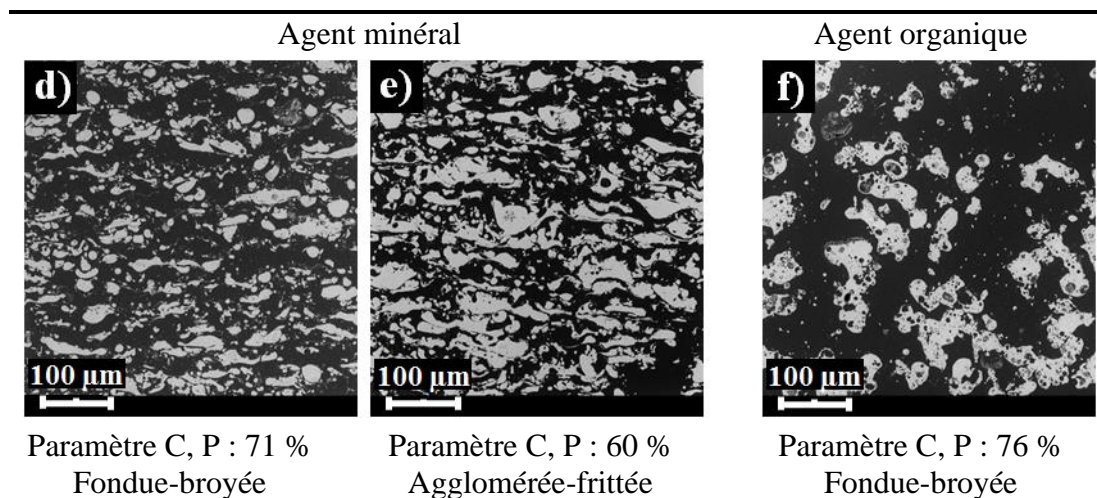


Figure 3.25 : Récapitulatif de l'ensemble des microstructures obtenues avec les différents matériaux et paramètres de projection utilisés pour des applications d'isolation thermique

Pour la cordiérite, les microstructures poreuses obtenues via les mêmes stratégies expérimentales changent selon la température du traitement réalisée sur ces dernières. En effet, la cordiérite est sensible au frittage, ce dernier commence aux alentours de 800 °C. De plus, via la réduction de volume de la cordiérite durant sa cristallisation, des phénomènes de retrait s'additionnent à celui imposé par le frittage. Ces retraits sont préjudiciables pour la réalisation de structures épaisses poreuses en cordiérite avec l'apparition de fissures potentielles. Ce retrait est difficile à contrôler. Néanmoins, à basse température (< 800 °C), des revêtements poreux à 76 % de porosité peuvent être obtenus, suite à la combustion du polyester ([Figure 3.25f](#)). Il est également possible d'obtenir des microstructures stratifiées via l'utilisation

de l'agent minéral (Figure 3.25e). Avec le même agent porogène et une poudre de type fondue-broyée, une microstructure poreuse à 71 % est obtenue (Figure 3.25d).

À l'issue de ces premières constatations, une attention toute particulière est apportée aux microstructures poreuses autoportées en mullite. Avec une température d'utilisation élevée (supérieure à 800 °C), le choix pourra se tourner sur la mullite en tant que matrice, du fait de l'absence apparente de modification de sa microstructure.

Néanmoins, avant d'entreprendre la caractérisation des propriétés thermiques et mécaniques des microstructures synthétisées, il reste à réaliser les microstructures représentées sur la Figure 3.25, sur des épaisseurs de l'ordre du centimètre, ce qui par projection plasma représente un réel défi du fait de la génération de contraintes induites par ce procédé. La montée en épaisseur des revêtements engendre une augmentation des contraintes de trempe et de refroidissement intrinsèques au procédé de projection plasma. Ainsi, une étude sur les contraintes générées dans les revêtements au cours de leur réalisation est tout d'abord menée et fait l'objet du chapitre 4.



# **Chapitre 4 – Étude des contraintes résiduelles**



Le procédé de projection plasma, de par son principe de fonctionnement entraîne la génération de contraintes durant la construction du revêtement, quelle que soit la nature des matériaux projetés. La compréhension des mécanismes générant ces contraintes est indispensable à la réalisation de revêtements épais, dont les épaisseurs avoisinent le centimètre. Ces contraintes, si elles ne sont pas maîtrisées peuvent nuire à l'intégrité des revêtements obtenus, conduisant à leur fissuration et délamination. Ainsi, l'évaluation des contraintes générées par la projection des matériaux a été étudiée dans ce chapitre afin de comprendre leur formation et de les minimiser.

Pour les revêtements en aluminosilicates, les contraintes issues de la projection plasma se limitent à la contrainte de trempe des particules à l'impact et à la contrainte de refroidissement du système substrat/revêtement. Les contraintes de grenailage induites lorsque les particules injectées au sein du plasma sont peu fondues et pourvues d'une vitesse suffisamment importante pour générer une déformation plastique à l'impact sont négligeables devant les autres contraintes en projection plasma et ne sont donc pas prises en compte dans cette étude.

La quantification des contraintes résiduelles induites par les conditions opératoires utilisées pour le développement architectural des revêtements poreux a été réalisée avec la méthode de la mesure de la flèche, à l'aide d'un appareil commercial, l'**ICP** (*In Situ Coating Property*), de ReliaCoat Technologies (détaillé dans le chapitre 2, cf. §2.1.4.1). Les contraintes résiduelles sont ensuite calculées, avec la valeur de la courbure des éprouvettes caractérisées, grâce à des modèles mathématiques. La littérature ne met pas en évidence un modèle spécifique pour la détermination des contraintes résiduelles pour un revêtement épais. Ainsi, le choix du modèle (présenté en détail en [Annexe D](#)) a été fait empiriquement à partir de résultats issus des mesures de la courbure de revêtements d'épaisseurs variables (de 700 à 2 000  $\mu\text{m}$ ). Ce choix s'est orienté sur le modèle de Benabdi et Roche [147] et sur l'approximation de Xiancheng *et al.* [148] pour le calcul des contraintes de refroidissement. Pour l'évaluation des contraintes de trempe, seul le modèle de Benabdi et Roche [147] est retenu, du fait de la non validité du modèle de Xiancheng *et al.* [148]. Il en est de même du calcul des contraintes résiduelles, résultant de la somme des composantes liées à la trempe des particules à leur impact et au refroidissement du système substrat/revêtement.

Il a été choisi, de façon arbitraire de travailler principalement avec la cordiérite pour comprendre les mécanismes générant les contraintes résiduelles. Les mécanismes déterminés peuvent ensuite être appliqués aux revêtements de mullite du fait des comportements similaires des deux matériaux en projection plasma.

Des éprouvettes en aluminium normalisées et relaxées thermiquement, pour s'abstenir de leur passé métallurgique et de leur préparation de surface, ont été utilisées pour la quasi-totalité de cette étude afin d'isoler les contraintes générées durant et après les projections.

Avant d'étudier les contraintes générées avec le procédé de coprojection plasma, la céramique formant la matrice et les deux agents porogènes utilisés pour la génération des revêtements poreux sont étudiés indépendamment.

## 4.1. Étude préliminaire

L'évaluation des contraintes résiduelles générées pendant les phases de projection et de refroidissement est faite avec l'ICP, qui mesure la courbure des éprouvettes par laser. Le logiciel associé à l'appareil détermine alors la flèche de l'éprouvette à partir du déplacement mesuré puis la courbure via l'Équation 2.4.

### 4.1.1. Profil caractéristique obtenu avec l'ICP

La Figure 4.1 représente le profil typique d'une courbe obtenue avec l'ICP (cas d'une projection de cordiérite, avec la condition C, un débit de poudre de 29 g/min, l'emploi d'une buse de refroidissement de diamètre  $d_2$ , une pression de  $\text{CO}_2$  de 22 bars et une distance de convergence de 220 mm pour le refroidissement) lors de la réalisation d'un revêtement d'épaisseur 700  $\mu\text{m}$ . La vitesse d'éclairement est de 1 000 mm/s.

Ce profil se décompose en deux parties, contrairement aux courbes conventionnellement obtenues dans la littérature pour lesquelles une étape de préchauffage des éprouvettes a lieu [174], [175]. La première partie, du point 1 au point 2, représente l'évolution de la courbure de l'éprouvette (substrat et revêtement) durant la projection plasma : la courbure résiduelle (partie basse du profil) évolue de 0,00 à 0,04  $\text{m}^{-1}$ . La seconde partie, du point 2 au point 3, caractérise l'évolution de la courbure durant le refroidissement du système substrat/revêtement : elle évolue de 0,04  $\text{m}^{-1}$  à approximativement 0,00  $\text{m}^{-1}$ . L'évolution de la courbure en cours de projection est toujours assimilée à la génération de contraintes de trempe des particules sur la cible. Ces contraintes sont toujours en tension alors que celles générées pendant le refroidissement du système substrat/revêtement dépendent du coefficient de dilatation du matériau projeté par rapport à celui du substrat (dans cette étude de l'aluminium). Elles sont en compression pour la projection plasma de céramique et en tension pour la projection des agents organique et minéral.

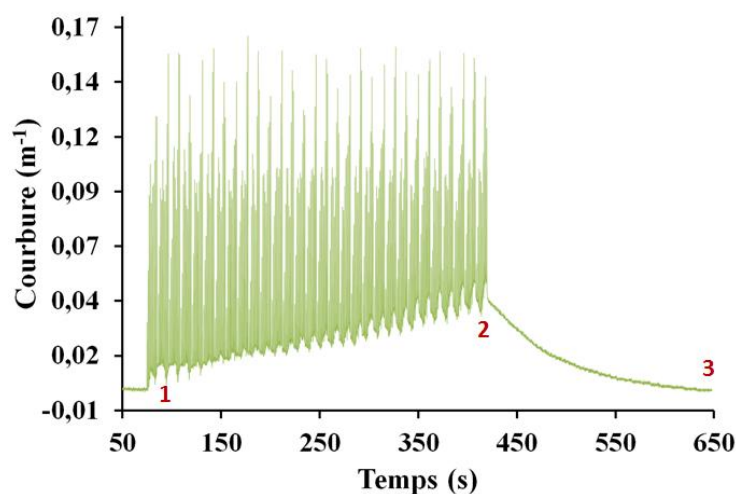


Figure 4.1 : Évolution caractéristique de la courbure d'une éprouvette en aluminium revêtue de cordiérite avec l'utilisation du système de refroidissement cryogénique, en fonction du temps (étude menée avec l'ICP)

Une légère augmentation de la courbure est présente initialement, durant la première passe de la torche devant l'éprouvette (Figure 4.1). Cette augmentation est caractéristique d'un calage

mécanique de l'éprouvette sur les trois tiges métalliques utilisées pour le positionnement de l'éprouvette (cf. [Figure 4.2](#)). Cette infime augmentation ne dépasse pas 50  $\mu\text{m}$  en amplitude.

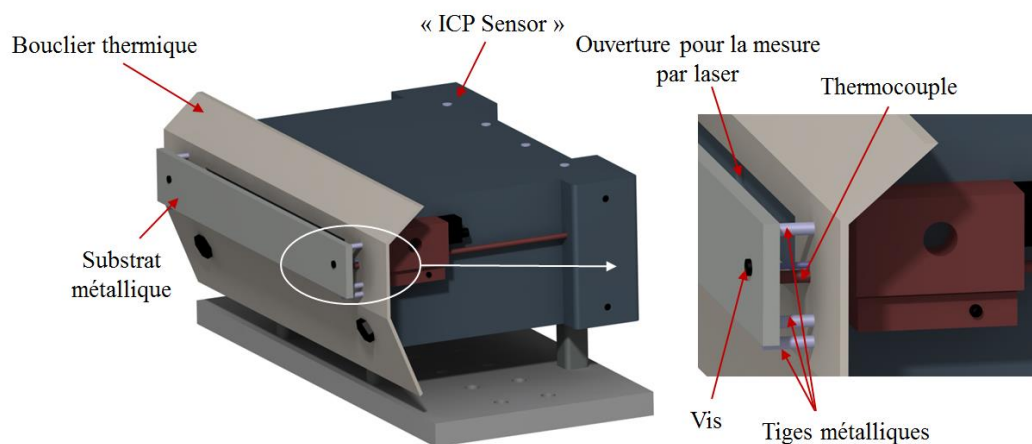


Figure 4.2 : Représentation du dispositif utilisé pour la mesure de la flèche d'éprouvettes normalisées, illustration du placage mécanique de l'éprouvette sur les trois tiges métalliques et de la mesure de la température avec un thermocouple de type K

Pour s'assurer que cet artefact est réellement dû au positionnement du substrat, une deuxième expérience (sans poudre mais avec refroidissement pour maintenir la température du substrat basse) a été effectuée en faisant deux projections sur le même substrat et sans arrêter l'enregistrement ([Figure 4.3a](#)).

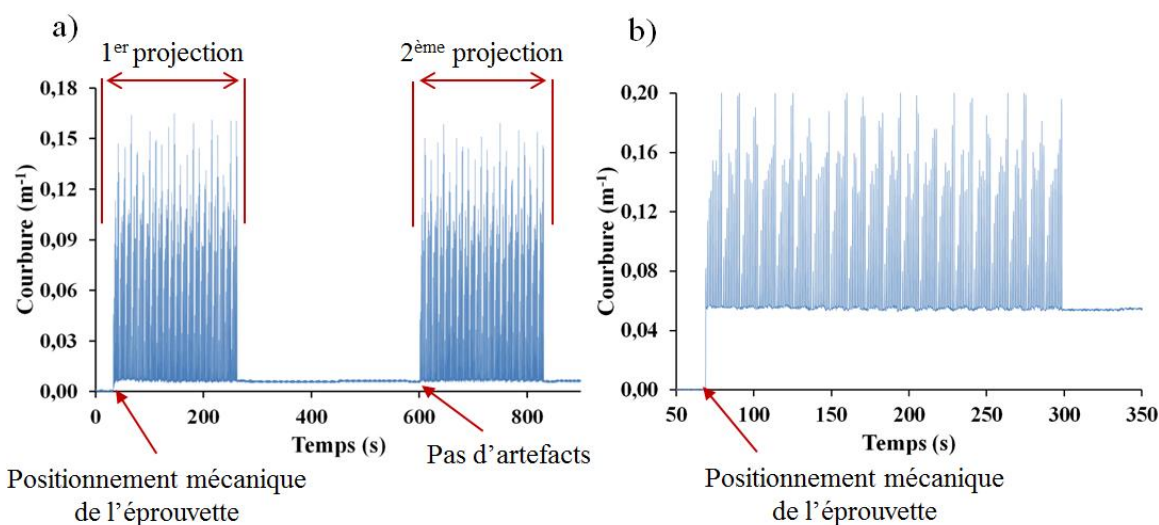


Figure 4.3 : (a),(b) Illustration de l'artefact résultant du mauvais positionnement mécanique de l'éprouvette sur son système de fixation dans le cas d'une projection plasma sans l'utilisation de poudre mais avec refroidissement

Pour ces deux projections, il n'y a pas d'évolution de la courbure liée aux contraintes de trempe des particules et de refroidissement, du fait de l'absence de poudre. Un saut de courbure dès la première passe similaire à celui de la [Figure 4.1](#) est mis en évidence. Ce qui implique que la variation de courbure initiale est due à un recalage de l'éprouvette sous l'action des flux plasma et cryogénique. Pour s'assurer de ce phénomène, une autre expérience de projection plasma pour laquelle l'éprouvette est intentionnellement mal positionnée vis-à-vis du système de maintien mécanique (cf. [Figure 4.2](#)), toujours sans l'injection de poudre au sein du plasma, a été réalisée ([Figure 4.3b](#)). Le même phénomène (de façon amplifiée) lors du premier passage



du système de projection devant l'ICP est constaté, ce qui confirme l'interprétation de la [Figure 4.3a](#).

L'évolution de la courbure pendant la projection plasma, représentée sur la première partie de la [Figure 4.1](#) et reportée sur la [Figure 4.4a](#) montre que la courbure résiduelle (partie basse du profil) augmente avec le temps de projection, c'est-à-dire avec l'épaisseur du revêtement (comparaison avec la [Figure 4.3](#) sans poudre). L'évolution de cette courbure résiduelle est composée d'une série d'oscillations dont l'amplitude augmente également avec le temps de projection et donc avec l'épaisseur du dépôt. Une oscillation est mise en évidence sur la [Figure 4.4b](#) et appelée « oscillation de l'éprouvette à chaque cycle ». Par la suite, le terme courbure de l'éprouvette se réfère à la moyenne de la courbure résiduelle.

Chaque cycle de projection est également caractérisé par un ensemble d'oscillations, de variations brutales correspondant à chaque passage de la torche devant l'éprouvette ([Figure 4.4c](#)). La durée caractéristique d'un cycle est de 12 s et celle des oscillations est de l'ordre de 500 ms. Ces dernières correspondent à l'oscillation mécanique de l'éprouvette sous l'influence du jet plasma, du flux cryogénique et des particules durant la projection à chaque passage du dispositif de projection. Leur amplitude dépend des conditions de projection. Elle diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement ([Figure 4.4a](#)). Cela s'explique par la rigidité du système. Avec l'augmentation de l'épaisseur du système substrat/revêtement, ce dernier devient plus difficile à déformer mécaniquement. Pour une certaine épaisseur, ces oscillations peuvent totalement disparaître.

L'oscillation induite à chaque passage du dispositif de projection peut être réduite en augmentant l'épaisseur du substrat ou en travaillant avec des matériaux plus rigides, de l'acier par exemple. Ces oscillations induisent une contrainte supplémentaire d'origine mécanique au système substrat/revêtement. Dans le cas de l'exemple illustré [Figure 4.4a](#), la flèche générée par l'oscillation « mécanique » de l'éprouvette atteint 1 mm au centre de l'éprouvette.

L'oscillation caractéristique d'un cycle de projection (c'est-à-dire l'oscillation de la courbure résiduelle de l'éprouvette) est due au gradient de température généré localement par les particules à l'impact, les gaz issus de la torche et le flux cryogénique. Son amplitude augmente avec la durée de projection ([Figure 4.4b](#)). Cette augmentation est également une conséquence de l'augmentation de l'épaisseur du revêtement : plus celle-ci est grande, plus l'inertie thermique du matériau est élevée. Le gradient de température imposé à chaque cycle lors de la projection génère une variation de courbure du fait de la différence de coefficient de dilatation entre le revêtement et le substrat. Ce phénomène est confirmé avec la [Figure 4.3b](#), lors de la projection plasma sans poudre, donc sans formation de revêtement, aucune augmentation n'est constatée. Toutefois, il est difficile de découpler totalement les générations de courbure induites par le flux plasma, l'impact des particules et le système de refroidissement.

La répétition des mêmes motifs sur le profil de la courbure des éprouvettes est mise en évidence lors d'essais en présence et en l'absence de poudre. L'oscillation de la courbure à chaque passe du robot est similaire lorsque celle de la [Figure 4.3a](#) (sans poudre) est comparée à celle de la [Figure 4.4a](#) (avec poudre) durant les premiers cycles. Dans le cas des aluminosilicates, il est

ainsi montré la faible contribution de l'impact des particules à la variation brutale de la courbure. Cette dernière, peut être due principalement au flux plasma et/ou au jet de particules de CO<sub>2</sub> liquide fragmentées impactant l'éprouvette.

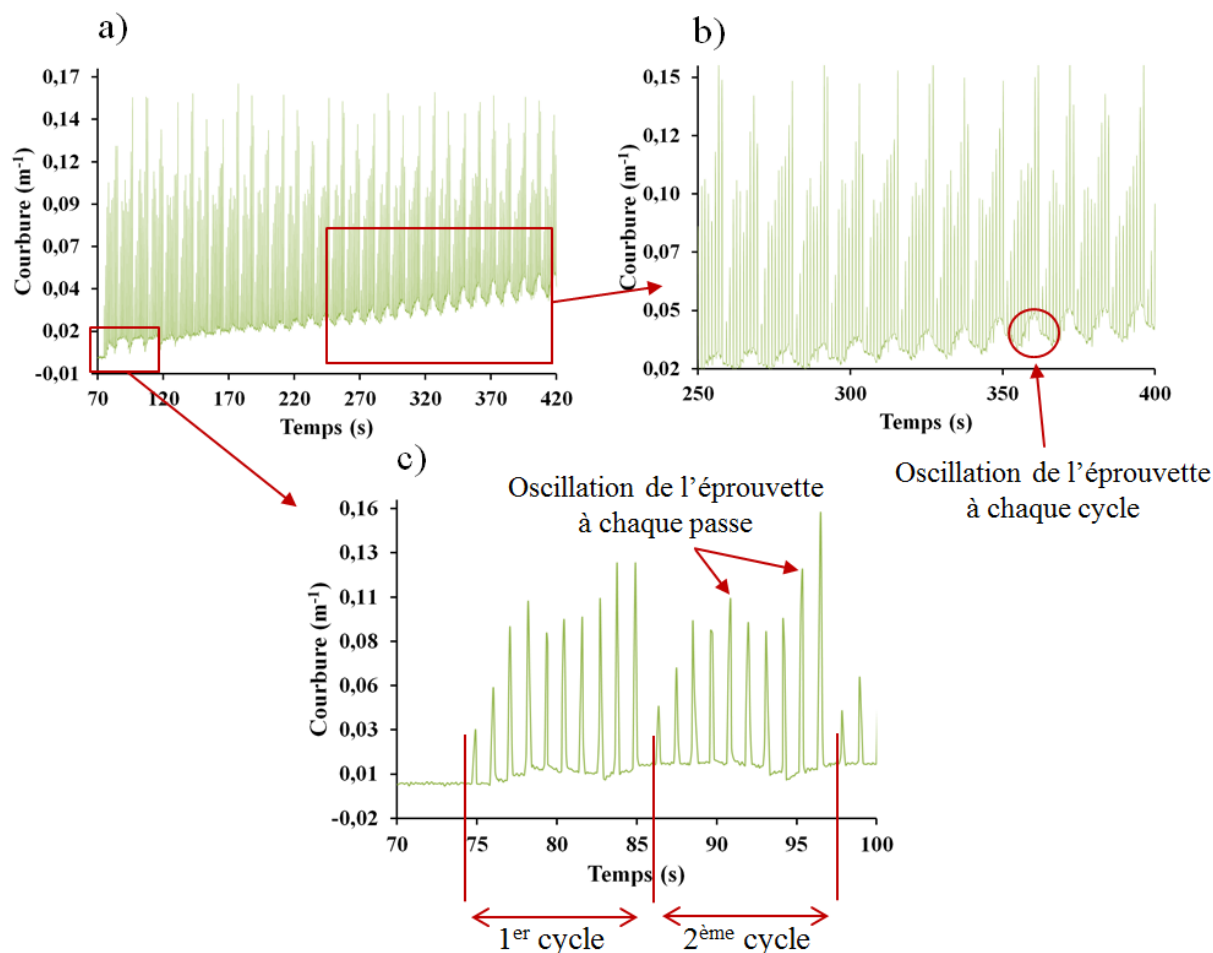


Figure 4.4 : Illustration des phénomènes d'oscillations propres aux courbes caractéristiques obtenues avec l'ICP, pour la projection plasma de cordiérite, avec la condition opératoire C et un débit de poudre de 29 g/min, avec l'utilisation du système de refroidissement cryogénique

#### 4.1.2. Influence du plasma et du flux cryogénique

La Figure 4.5 représente l'évolution de la courbure d'une éprouvette subissant uniquement un flux cryogénique de dioxyde de carbone, pour une buse de diamètre  $d_2$  et une distance de convergence de 220 mm.

D'après la Figure 4.5a, une augmentation de la courbure résiduelle est observée en fonction du temps de l'essai (elle atteint 0,03 m<sup>-1</sup>), avec l'utilisation du dispositif de refroidissement. Cette augmentation s'explique par la formation à la surface de l'éprouvette d'une couche de glace, liée à l'humidité présente dans l'air et aux faibles températures obtenues à la surface de l'éprouvette, jusqu'à - 20 °C (Figure 4.5b) Un gradient de température dans le système éprouvette/glace est alors généré. Les températures sont mesurées avec deux thermocouples de type K, placés à l'arrière de l'éprouvette, dont la plage nominale de fonctionnement se situe entre 0 et 900 °C : dans ce cas, les valeurs sont enregistrées en mode dégradé. La Figure 4.5a illustre la contribution du flux cryogénique à l'oscillation mécanique de l'éprouvette à chaque passage du dispositif de refroidissement. En effet, la répétition des mêmes motifs de la

Figure 4.1 est obtenue avec des amplitudes d'oscillations similaires. Ainsi, la variation brutale de la courbure générée à chaque passage du dispositif de projection semble être principalement due à l'impact du flux cryogénique sur l'éprouvette.

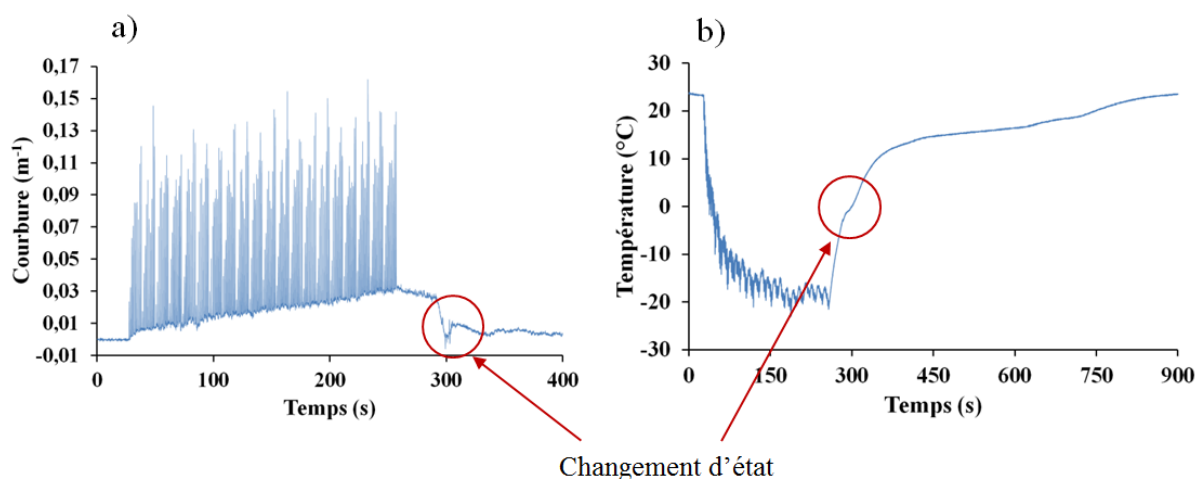


Figure 4.5 : Utilisation du dispositif de refroidissement cryogénique sans projection plasma, (a) variation de la courbure en fonction du temps de pulvérisation du liquide cryogénique, (b) température associée

Dans le but de dissocier l'ensemble des mécanismes affectant la variation de la courbure de l'éprouvette, une projection a été réalisée en utilisant uniquement le flux gazeux du plasma sans poudre et sans refroidissement (Figure 4.6).

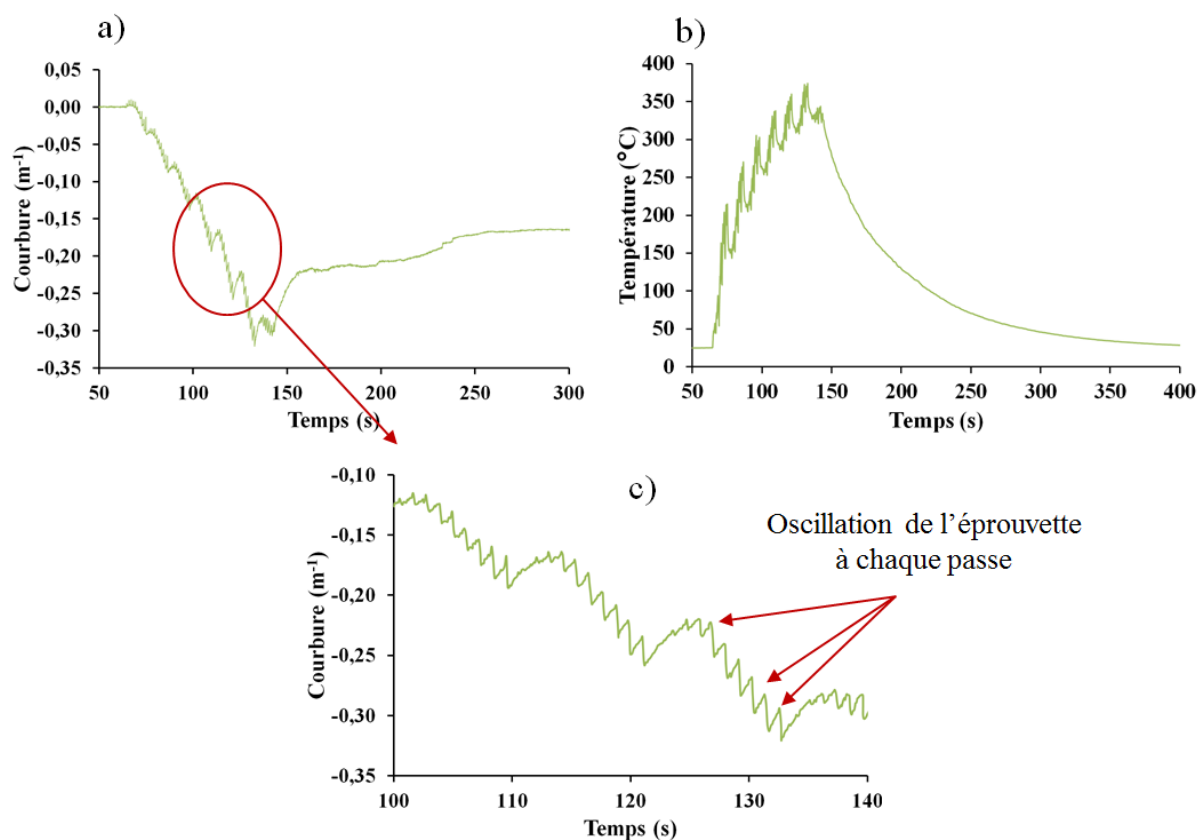


Figure 4.6 : (a) Variation de la courbure d'une éprouvette lors d'une projection sans poudre et sans refroidissement, (b) température mesurée par les thermocouples en face arrière de l'éprouvette, (c) illustration de l'amplitude des oscillations induites par le flux plasma

La [Figure 4.6a](#) montre une diminution brutale et cyclique de la courbure. Cette variation suit l'augmentation de la température de l'éprouvette sous l'influence du jet plasma ([Figure 4.6b](#)). De légères oscillations sont présentes au sein même du cycle de projection due au passage de la torche devant l'éprouvette ([Figure 4.6c](#)). Les courbes présentées sur la [Figure 4.6](#) sont toutes obtenues avec la condition opératoire C, celle possédant le débit massique de gaz plasmagènes le plus important (1,75 g/s). C'est avec cette condition que la force exercée par le flux plasma sur les éprouvettes est la plus élevée. Ainsi, l'amplitude des oscillations de l'éprouvette induite par le plasma à chaque passe ne dépasse pas  $0,03 \text{ m}^{-1}$ .

La sollicitation mécanique de l'éprouvette à chaque passe en condition réelle de fonctionnement semble être générée, par ordre de contribution, par le flux cryogénique, le flux plasma et par les particules.

Enfin, la flexion de l'éprouvette lors d'une projection plasma seule, sans l'utilisation d'un quelconque refroidissement peut s'expliquer par un phénomène de flambement. En effet, le substrat se dilate progressivement avec l'augmentation de sa température, or, l'éprouvette est contrainte mécaniquement par son système de fixation (cf. [Figure 4.2](#)). Cette absence de degré de liberté conduit le système de fixation à exercer un effort sur l'éprouvette. L'éprouvette se courbe dans la direction perpendiculaire à l'axe de compression, ce qui explique la variation de courbure obtenue [Figure 4.6a](#) ( $- 0,30 \text{ m}^{-1}$ ). Du fait des températures mises en jeu et des déformations induites sur l'éprouvette, la courbure à l'état final (à la fin du refroidissement) diffère de celle initialement présente. L'éprouvette en aluminium a été déformée plastiquement (cf. [Figure 4.6a](#)).

La principale particularité du dispositif de projection plasma utilisé provient du système de refroidissement cryogénique permettant le maintien du système substrat/revêtement à une température souhaitée durant la projection.

Ainsi, la partie suivante présente l'influence de ce refroidissement sur les contraintes générées durant la projection plasma. Pour des raisons de disponibilité de la poudre, l'étude a été réalisée essentiellement sur la poudre de cordiérite de type agglomérée-frittée. Une comparaison avec la poudre de mullite de type fondue-broyée a néanmoins été faite.

## **4.2. Projection plasma d'aluminosilicates**

### **4.2.1. Influence du système de refroidissement cryogénique**

Le système de refroidissement décrit dans le chapitre 2 (§2.1.2.3) possède différents paramètres de fonctionnement. Le type de buse et la pression du  $\text{CO}_2$  à la sortie de la buse d'une part, et la convergence des deux jets de  $\text{CO}_2$  d'autre part, sont les paramètres les plus influents sur la température mesurée à la surface des échantillons durant les projections. La [Figure 4.7a](#) représente l'évolution de la courbure d'éprouvettes avec la projection de cordiérite selon différentes pressions de  $\text{CO}_2$ , pour une buse de diamètre interne  $d_2$ . Les températures associées sont représentées sur la [Figure 4.7b](#).

Les revêtements associés aux courbures représentées sur la [Figure 4.7](#) ont tous une épaisseur de 700  $\mu\text{m}$ . Ils sont obtenus avec les mêmes débits de poudre de cordiérite (28 g/min) et la même condition de projection plasma (paramètre C), seul le refroidissement a été modifié.

De façon générale, à la fin du refroidissement, il est constaté une diminution de la courbure avec une augmentation de  $\text{CO}_2$ , ce qui correspond à une diminution de la température de projection. Cette dernière est en moyenne de 35  $^\circ\text{C}$  pour une pression de  $\text{CO}_2$  de 22 bars, alors qu'elle avoisine 55  $^\circ\text{C}$  pour une pression de 18 bars.

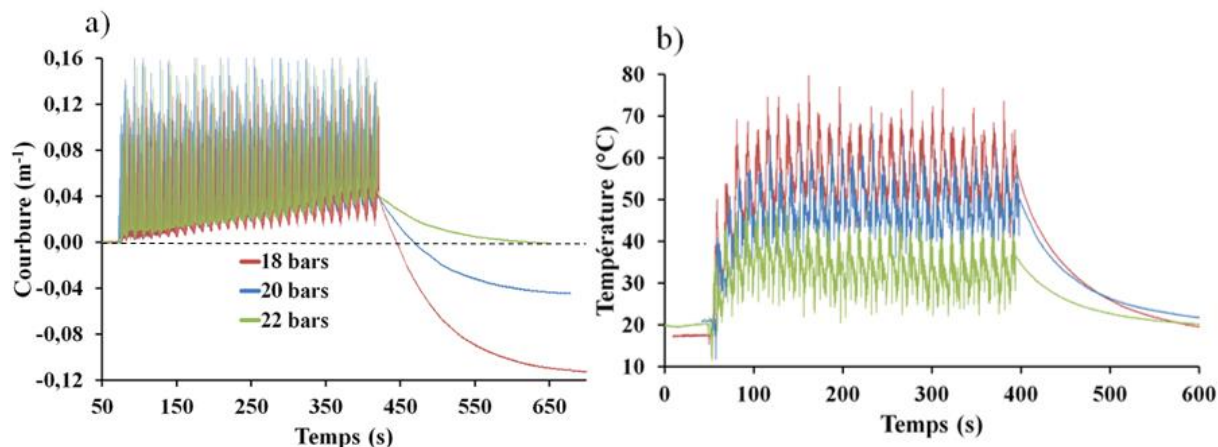


Figure 4.7 : (a) Évolution de la courbure d'éprouvettes avec la projection de cordiérite selon différentes pressions de  $\text{CO}_2$  pour une buse de diamètre interne  $d_2$ , (b) évolution de la température associée aux mesures effectuées avec l'ICP

Les contraintes résiduelles associées aux revêtements de cordiérite obtenus pour une pression de  $\text{CO}_2$  de 22 bars sont quasiment nulles et en compression pour les pressions de 18 et 20 bars (courbure négative). Pour la pression de 22 bars, la courbure induite par l'étalement des particules est égale en intensité à celle générée pendant le refroidissement du système substrat/revêtement.

Du fait de la sollicitation mécanique du système à chaque passage de la torche, il semble difficile de tirer une conclusion quant à l'évolution de la contrainte de trempe, développée dans l'épaisseur du revêtement. Cette dernière semble ne pas évoluer avec les variations de température présentées sur la [Figure 4.7b](#), c'est-à-dire de 35 à 55  $^\circ\text{C}$  en moyenne selon les conditions de refroidissement.

Une buse plus petite, de diamètre  $d_1$  permettant de faire la projection plasma à des températures de substrat plus importantes a été utilisée. Ainsi, des températures de projection de 115  $^\circ\text{C}$  en moyenne sont atteintes ([Figure 4.8b](#)). La [Figure 4.8a](#) représente l'évolution de la courbure obtenue selon une pression de  $\text{CO}_2$  de 18, 20, 22 et 24 bars. Pour une meilleure lisibilité des courbes expérimentales, la valeur moyennée de la courbure est affichée.

Les mêmes conclusions sont observées, plus le refroidissement est important, moins les contraintes résiduelles associées le sont. Quelle que soit la température de projection, aucune différence notable n'est observée au niveau des contraintes de trempe. Cela peut être expliqué par la faible variation de la température de projection des différentes manipulations (45  $^\circ\text{C}$  au maximum). Or, les valeurs de la température de projection restent bien inférieures à

celles trouvées dans la littérature, pour lesquelles les températures de projection peuvent avoisiner 300 – 400 °C [176], [177]. Dans ces conditions, la contrainte de trempe semble augmenter avec l'augmentation de la température de projection.

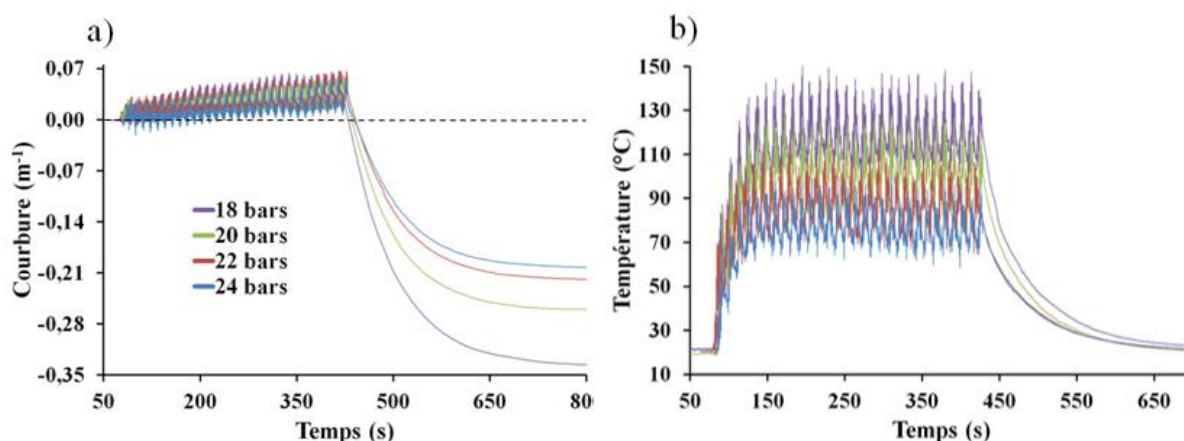


Figure 4.8 : (a) Évolution de la courbure moyennée d'éprouvettes avec la projection de la cordiérite obtenues avec une buse de diamètre  $d_1$  selon différentes pressions de CO<sub>2</sub>, (b) évolution de la température associée à ces mesures

La Figure 4.9 compare les conditions les plus extrêmes utilisées pour le refroidissement cryogénique. La courbure finale obtenue après le refroidissement dans le cas de l'utilisation du refroidissement le plus intense est proche de zéro (contraintes résiduelles nulles) alors qu'elle est négative dans le cas le moins intense (contraintes résiduelles en compression). Dans le cas d'une buse de diamètre  $d_1$ , la flèche de l'éprouvette atteint approximativement 2 mm, pour une pression de CO<sub>2</sub> de 18 bars, du fait de la température induite durant la projection (110 °C en moyenne).

Pour minimiser l'état de contraintes au sein du revêtement de cordiérite, il convient donc d'utiliser un refroidissement cryogénique intense (buse de diamètre  $d_2$ , pression de CO<sub>2</sub> de 22 bars au minimum). Néanmoins, l'utilisation d'un tel refroidissement, génère une sollicitation mécanique de l'éprouvette plus importante, pour un substrat d'épaisseur 2,30 mm.

L'oscillation du système substrat/revêtement induite à chaque cycle par le gradient de température entre la couche de céramique déposée et la partie du substrat en contact avec les thermocouples augmente avec la température de projection et l'épaisseur déposée. Ces résultats corroborent les interprétations issues de la Figure 4.4.

Un autre paramètre propre au système de refroidissement cryogénique employé peut influencer la courbure de l'éprouvette, il s'agit de la distance de convergence des deux jets cryogéniques de CO<sub>2</sub>. Une distance de convergence de 220 mm ainsi qu'une distance dite infinie ont été testées. La distance de 220 mm correspond à la distance de convergence utilisée pour le développement architectural des revêtements poreux. Celle infinie signifie que les jets cryogéniques de CO<sub>2</sub> impactant le système substrat/revêtement sont parallèles au flux plasma. Les résultats issus de ces deux configurations de refroidissement sont présentés sur la Figure 4.10. Le diamètre de la buse cryogénique utilisée est  $d_2$  et la pression de CO<sub>2</sub> liquide de 20 bars dans les deux cas (paramètres principalement utilisés pour le développement architectural).

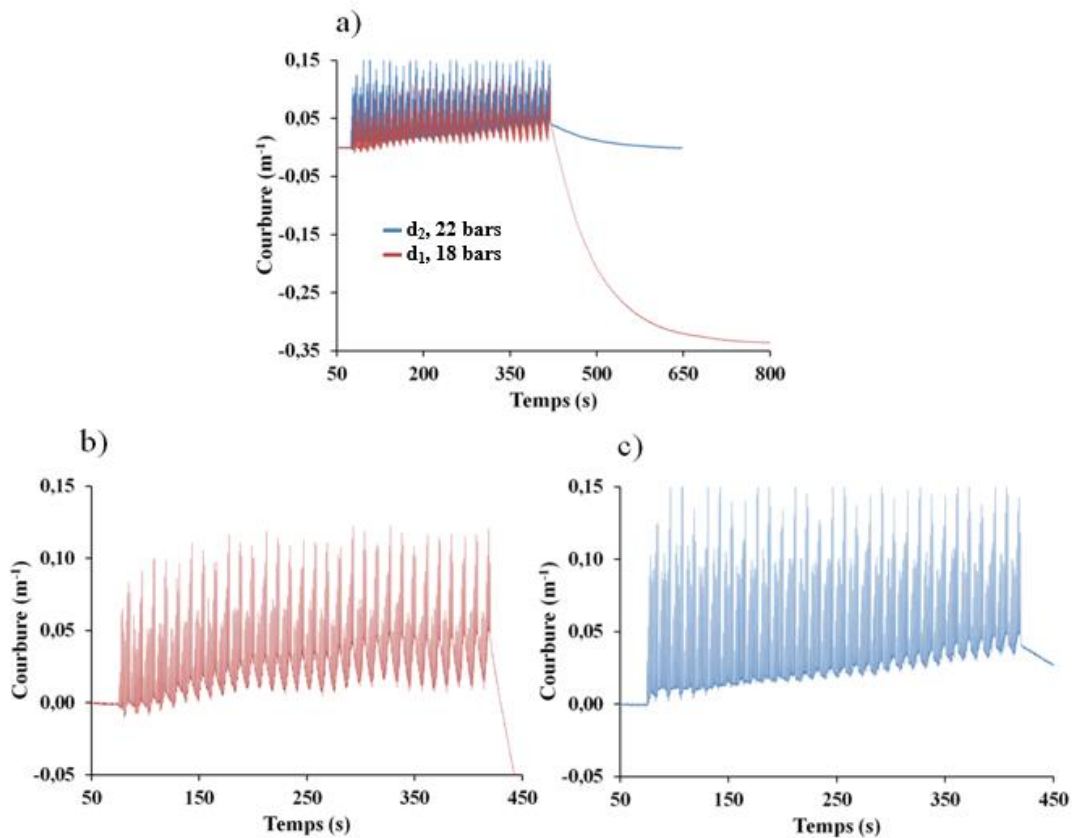


Figure 4.9 : (a) Illustration de l'influence du refroidissement cryogénique dans les cas les plus extrêmes testés, c'est-à-dire pour (b) une pression de 18 bars avec un diamètre de  $d_1$  mm et (c) une pression de  $CO_2$  de 22 bars, un diamètre de buse de  $d_2$  mm

La Figure 4.10a illustre l'augmentation de la température de projection avec l'augmentation de la distance de convergence. L'augmentation de la température est responsable de l'augmentation des contraintes de refroidissement (Figure 4.10b), en accord avec les résultats précédents.

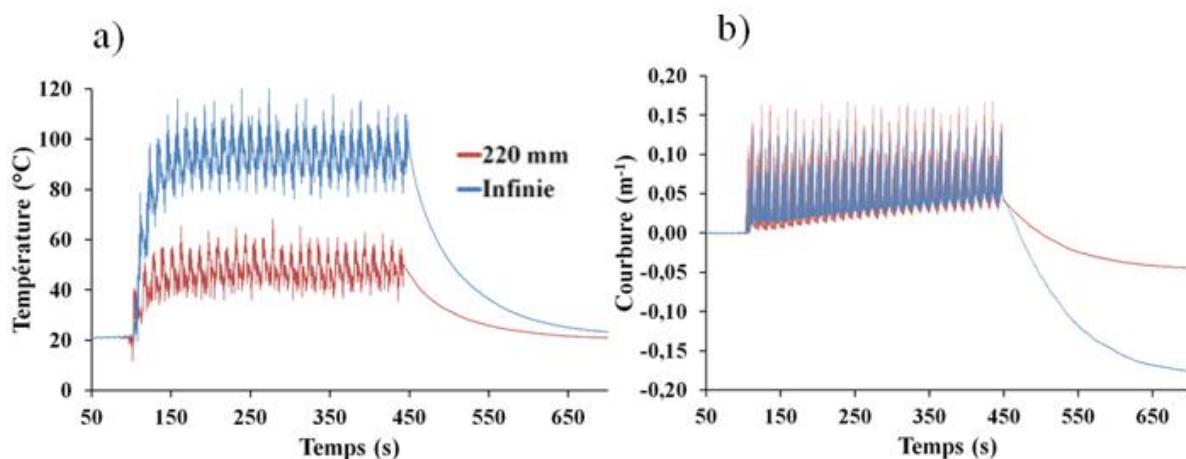


Figure 4.10 : Illustration de l'influence de la distance de convergence sur (a) la température de projection et sur (b) la variation de la courbure mesurée par l'ICP

Les résultats présentés sur la Figure 4.10 peuvent être expliqués par des phénomènes de diffusion par conduction. En effet, le fait d'augmenter la distance de convergence augmente le délai entre l'impact des particules de cordiérite et l'impact du flux cryogénique. Une quantité

de chaleur plus élevée peut ainsi diffuser à l'intérieur du revêtement, élevant sa température locale. Pour une distance de convergence finie supérieure à la distance de projection, la chaleur issue du flux plasma et des particules à l'impact n'a pas le temps de se diffuser en surface et en profondeur. Cette zone affectée thermiquement est immédiatement refroidie par le flux cryogénique.

En plus des paramètres intrinsèques au système de refroidissement, les conditions de projection ont également un rôle prépondérant sur l'évolution des contraintes résiduelles. Néanmoins, certains paramètres liés à ces projections ont été fixés par le développement architectural des revêtements poreux (distance de tir et par exemple).

L'influence de la cinématique du système de projection et des débits de poudre employés sur la génération de la courbure (donc des contraintes) sont traitées dans la suite de cette étude.

#### 4.2.2. Influence du débit de poudre d'aluminosilicate

L'influence du débit de poudre est un paramètre important tout particulièrement dans la réalisation de revêtements épais car il est directement relié, entre autres, au temps de projection. Ainsi, pour diminuer l'éventuelle présence d'artefacts, il est intéressant d'utiliser de forts débits de poudre.

##### 4.2.2.1. Projection plasma de cordiérite

Trois différents débits de poudre de cordiérite sont explorés avec la condition plasma C : 14, 28 et 42 g/min (Figure 4.11). Le nombre de cycles a été diminué lorsque le débit de poudre augmentait de façon à conserver la même épaisseur de revêtement en fin de projection (700  $\mu\text{m}$ ). La pression des jets cryogéniques de dioxyde de carbone est ajustée selon les expériences afin de limiter autant que possible l'augmentation de la température à la surface des revêtements avec l'augmentation du débit de poudre. Elle est respectivement de 18, 20 et 21 bars (buse de diamètre  $d_2$ ) pour des débits de poudre de 14, 28 et 42 g/min. En effet, plus le débit de poudre augmente, plus l'apport de chaleur issue de l'impact des particules augmente.

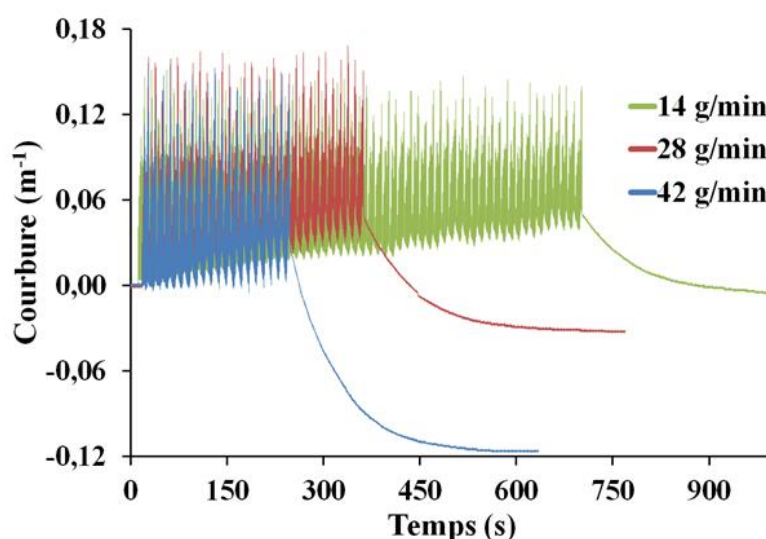


Figure 4.11 : Influence du débit de poudre de cordiérite sur l'évolution de la courbure d'éprouvettes mesurée avec l'ICP



La courbure générée par le refroidissement du système substrat/revêtement augmente (en valeur absolue de 0,05 à 0,15  $m^{-1}$ ) avec l'augmentation du débit de poudre (de 14 à 42 g/min), du fait de l'augmentation de la température de projection (cf. [Figure 4.12](#)). Une température moyenne de projection de 35 °C est obtenue pour un débit de poudre de 14 g/min alors qu'elle est de 45 à 50 °C pour les débits de 28 et 42 g/min. Il est difficile de définir la pression en CO<sub>2</sub> à appliquer pour prévoir l'augmentation de la température de projection. C'est pourquoi, de légères variations de la température sont observées pour les trois expériences réalisées ([Figure 4.12](#)). Néanmoins, la variation de température, de l'ordre de 20 °C, reste faible et l'étude sur l'influence du système de refroidissement a montré une absence de variation de la courbure postprojection plasma (absence de variation de la contrainte de trempe) avec une augmentation de la température de projection (pour la gamme de température mesurée).

La [Figure 4.11](#) montre une légère diminution de la courbure postprojection avec une augmentation du débit de poudre de cordiérite (changement de débit de 28 à 42 g/min). Cette diminution est moins perceptible lors du passage du débit de poudre de 14 à 28 g/min mais ne peut pas être uniquement attribuée à la variation de la température ([Figure 4.12](#)).

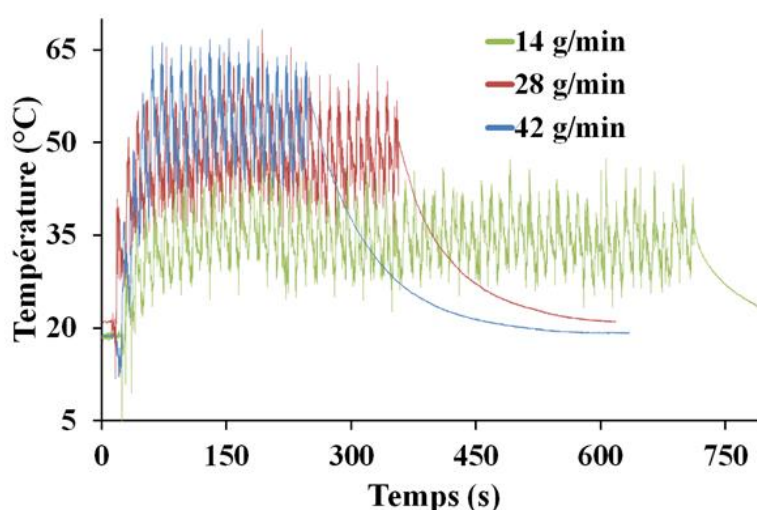


Figure 4.12 : Température de projection associée aux mesures de courbures présentées sur la [Figure 4.11](#)

Une explication pourrait résider dans la détérioration du contact entre les différentes lamelles lors de leur étalement, lorsque leur nombre devient trop important. Il se formerait une porosité interlamellaire plus importante. Or, la qualité du contact entre les lamelles durant leur étalement est déterminante sur la valeur de la contrainte de trempe générée par la contraction du splat. En effet, plus la surface de contact entre les splats augmente, plus la surface d'échange durant la contraction de ces derniers est importante. La contrainte de trempe générée est ainsi plus grande. Le fait d'employer des débits de poudre élevés (42 g/min pour la cordiérite) sollicite mécaniquement de façon plus importante le système substrat/revêtement. Ceci est corroboré par l'amplitude des oscillations mécaniques, induites à chaque passage du dispositif de projection, plus élevée avec un débit de poudre de 42 g/min ([Figure 4.11](#)).

#### 4.2.2.2. Comparaison avec la projection plasma de mullite

Des mesures ont été effectuées avec la mullite déposée dans les mêmes conditions de projection plasma et de refroidissement. Deux débits ont été testés avec la condition C (14 et 28 g/min). Les résultats de la variation de la courbure et de la température associée sont présentés sur la [Figure 4.13](#).

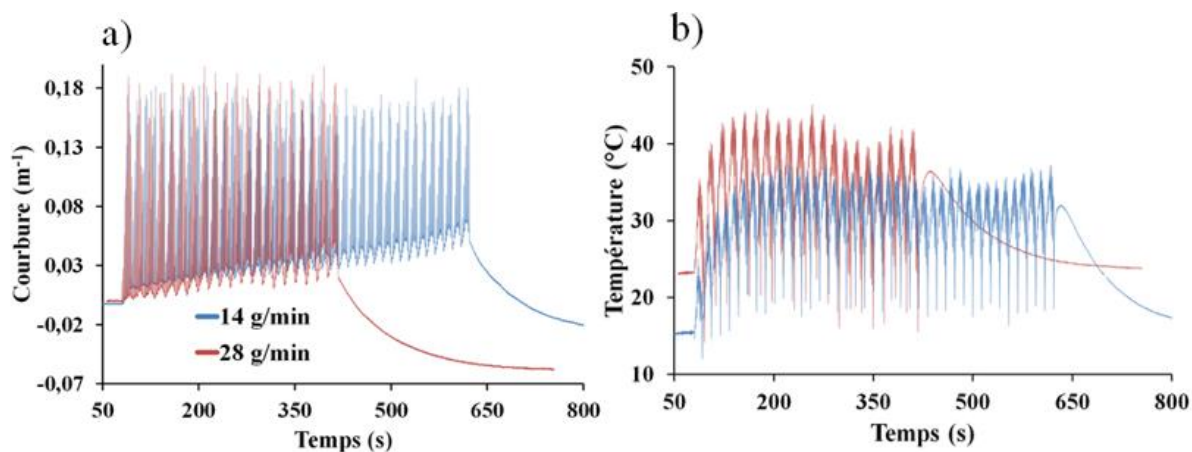


Figure 4.13 : (a) Évolution de la courbure d'éprouvettes avec la projection de mullite (épaisseur de 450 µm) en fonction du temps pour deux débits de poudre (14 et 28 g/min), (b) températures associées à ces expériences

La courbure postprojection plasma est plus importante pour un débit de poudre de 14 g/min comparée à celle obtenue avec un débit de 28 g/min. La contrainte générée durant la projection plasma est ainsi plus importante pour un débit de poudre plus faible. Les résultats sont similaires à ceux présentés avec la projection de la poudre de cordiérite ([Figure 4.11](#)). La mullite ayant un comportement viscoélastique similaire à celui de la cordiérite, il n'est pas étonnant d'obtenir la même tendance quant à la variation de la courbure. La faible différence au niveau de la température de projection explique la variation de la courbure lors du refroidissement du système substrat/revêtement. Ainsi, l'explication induite par le mauvais étalement des particules s'appliquerait également à la projection de mullite. La seule différence, ici, réside dans l'épaisseur des revêtements obtenus (450 µm pour le revêtement de mullite et 700 µm pour ceux de cordiérite). Or, la courbure avant le refroidissement entre les projections de mullite et de cordiérite est similaire. Cela signifie qu'à iso-épaisseur les contraintes de trempe intrinsèques au matériau projeté sont plus importantes pour la mullite.

Une projection supplémentaire a été faite sur une épaisseur de 700 µm pour affirmer ce constat ([Figure 4.14](#)).

À iso-épaisseur des revêtements de mullite et de cordiérite, la courbure postprojection est effectivement plus importante pour la mullite. Elle est de 0,085 m<sup>-1</sup> pour cette dernière et de 0,045 m<sup>-1</sup> pour la cordiérite. Il en est donc de même de la contrainte de trempe générée par les particules. Cela peut être expliqué par la plus faible proportion de silice au sein de la mullite et donc par le comportement viscoélastique résultant plus faible, lors de l'étalement des particules.

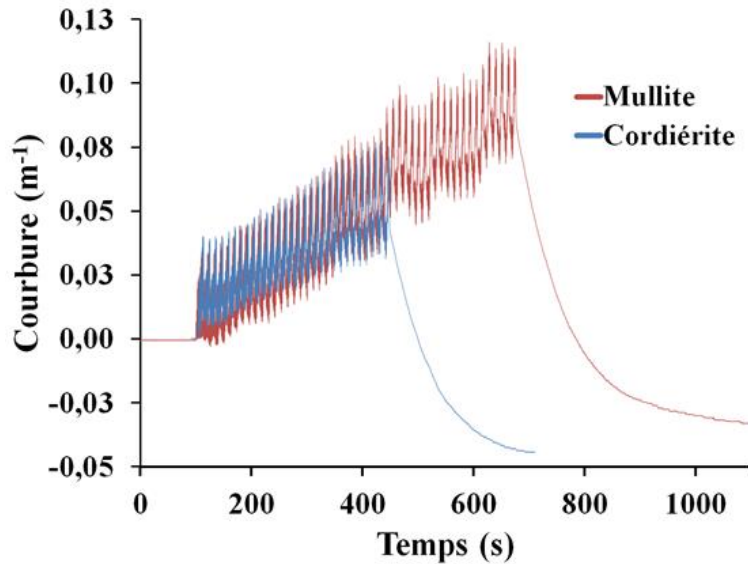


Figure 4.14 : Comparaison pour les mêmes paramètres de projection et de refroidissement, de l'évolution de la courbure de revêtements de mullite et de cordiérite, d'épaisseur 700  $\mu\text{m}$

### 4.2.3. Influence de la cinématique robot

Un seul paramètre lié à la cinématique de projection peut avoir une incidence sur les contraintes résiduelles : il s'agit de la vitesse d'éclairement. Le pas de projection n'a pas d'influence apparente sur la génération des contraintes résiduelles. Il caractérise l'homogénéité des revêtements obtenus et a été fixé pour l'ensemble du développement architectural à 6 mm. Trois vitesses d'éclairement ont été testées : 500, 750 et 1 000 mm/s. En fonction de cette vitesse, les paramètres liés au système de refroidissement sont changés de telle sorte que la température de projection soit similaire (en moyenne 45 °C).

L'évolution de la courbure postprojection ne montre pas de différences notables à la vue des courbes représentées sur la [Figure 4.15a](#). Elle est similaire pour les trois vitesses d'éclairement. Il n'y a donc pas, *a priori*, de variation de la contrainte de trempe selon la vitesse d'éclairement du dispositif de projection pour une température de projection similaire (comprise entre 40 et 60 °C, [Figure 4.15b](#)).

La différence de courbure à la fin du refroidissement entre la vitesse de 500 mm/s et celles de 750 et 1 000 mm/s ([Figure 4.15a](#)) s'explique par une température de projection légèrement supérieure (5 à 10 °C).

La principale différence générée par la vitesse d'éclairement sur le système substrat/revêtement se situe au niveau du gradient local de température généré pour chaque cycle de projection ([Figure 4.15a](#)). Ce dernier est d'autant plus important que la vitesse de déplacement du robot est faible. L'intervalle de temps entre le moment où les particules impactent le substrat/revêtement en cours de construction et l'instant où le système est refroidi par le fluide cryogénique augmente avec une diminution de la vitesse d'éclairement. La chaleur issue majoritairement du flux plasma diffuse ainsi plus en profondeur pour une vitesse d'éclairement de 500 mm/s. Ce phénomène de diffusion de la chaleur par conduction explique l'augmentation de l'amplitude de l'oscillation générée par un cycle de projection.

En fonction des résultats obtenus avec la variation du débit de poudre (Figure 4.11), il aurait été attendu des résultats similaires avec la variation de la vitesse d'éclairement, c'est-à-dire une diminution de l'amplitude de la courbure générée pendant la projection plasma avec une augmentation de la vitesse, ce qui n'est pas le cas. En effet, le fait de diminuer la vitesse d'éclairement a deux conséquences. La première consiste à augmenter localement la température de projection par l'apport de chaleur issue des flux du plasma et de la poudre. Deuxièmement, le rendement micrométrique augmente. Néanmoins, les temps de projection sont similaires puisque la durée des cycles est plus grande pour des vitesses de déplacement plus faibles. La légère différence au niveau des temps de projection présentés sur la Figure 4.15a signifie que les revêtements ne possèdent pas rigoureusement la même épaisseur. Néanmoins, les légères variations de l'épaisseur des revêtements observées (20  $\mu\text{m}$  d'écart au maximum) ne sont pas assez significatives pour en déduire une comparaison entre les différentes courbures postprojection obtenues.

Contrairement à ce qui était attendu, la vitesse d'éclairement dans le cas de la projection de cordiérite, et par conséquent d'aluminosilicates, n'a pas d'influence apparente sur la génération des contraintes de trempé durant la projection.

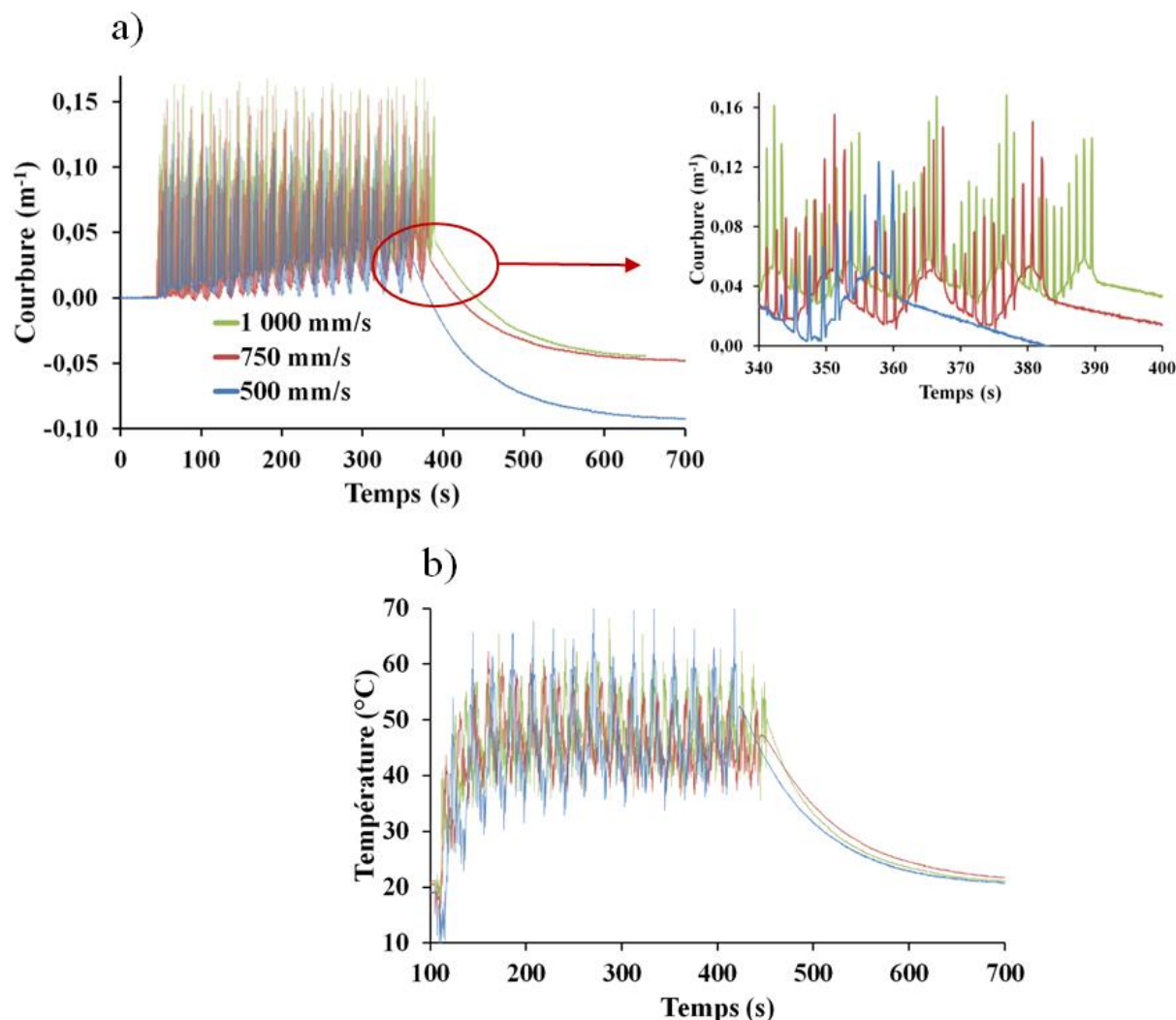


Figure 4.15 : Influence de la vitesse d'éclairement sur (a) l'évolution de la courbure d'éprouvettes revêtues en cordiérite d'épaisseur  $700 \pm 20 \mu\text{m}$  et (b) sur la température de ces dernières

Afin d'aboutir à l'obtention de revêtements épais, l'influence de la montée en épaisseur sur la génération des contraintes résiduelles est étudiée.

#### 4.2.4. Montée en épaisseur des revêtements de cordiérite

##### 4.2.4.1. Influence de l'épaisseur sur la génération des contraintes résiduelles

Des revêtements en cordiérite avec des épaisseurs supérieures au millimètre ont été réalisés, sans l'utilisation de sous-couche intermédiaire. La Figure 4.16 montre l'évolution de la courbure de six revêtements d'épaisseurs différentes obtenus sur des éprouvettes d'épaisseur 2,30 mm. Ces expériences sont réalisées avec les mêmes conditions opératoires de projection et de refroidissement : le paramètre de projection C, un débit de poudre de cordiérite de 29 g/min, une buse de refroidissement cryogénique de diamètre  $d_1$  et une pression de CO<sub>2</sub> de 18 bars. Un faible refroidissement a été mis en place afin d'amplifier les variations de courbure, dans l'optique d'illustrer la présence d'éventuels artefacts (délamination, fissuration).

Pour l'ensemble des expériences illustrées Figure 4.16, la température de projection moyenne se situe aux alentours de 110 °C. L'amplitude des contraintes résiduelles augmente avec l'épaisseur du dépôt final. Au niveau des contraintes de trempe, il n'y a pas d'évolution avec la gamme de température obtenue durant les différentes projections. La seule différence observable se situe entre les courbes représentatives des revêtements d'épaisseurs 2,0 et 2,7 mm. En effet, la courbure résiduelle du revêtement de 2,0 mm (Figure 4.17a) est supérieure à celle du dépôt de 2,7 mm (Figure 4.17b) : elle passe respectivement de 0,08 à 0,06 m<sup>-1</sup>. Cette différence de courbure pourrait s'expliquer par des phénomènes de relaxation. En effet, à certains endroits des courbes, représentés par des cercles sur la Figure 4.17, des variations de pente marquées sont observées.

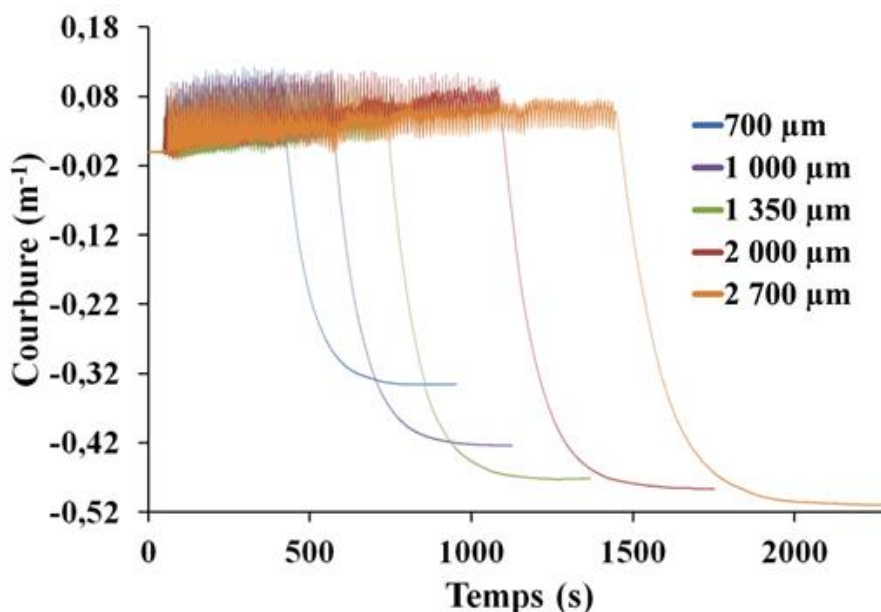


Figure 4.16 : Évolution de la courbure d'éprouvettes avec la projection de cordiérite selon différentes épaisseurs, obtenues avec un débit de 29 g/min, une buse de diamètre  $d_1$  et une pression en CO<sub>2</sub> de 18 bars

Avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement, le système substrat/revêtement se rigidifie, d'où la diminution des oscillations, générées à chaque passage du dispositif de projection, de l'éprouvette avec l'augmentation du temps de projection.

Les principales différences apparaissent durant la phase de refroidissement. En effet, plus l'épaisseur du revêtement augmente, plus la courbure générée à la fin du refroidissement est grande (de 0,37 à 0,57  $m^{-1}$ , en valeur absolue). Néanmoins, selon les courbures de la [Figure 4.16](#), il semblerait qu'une valeur de courbure maximale après le refroidissement soit atteinte au-delà d'une certaine épaisseur (de l'ordre de 1,3 mm). Entre le revêtement d'épaisseur 1,35 mm et celui à 2,70 mm, il n'y a quasiment plus de variation de la courbure générée par le refroidissement (elle est constante à environ 0,55  $m^{-1}$ , en valeur absolue).

Une explication réside dans le montage même de l'ICP et du système de fixation (cf. [Figure 4.2](#)). Le système de fixation possède un certain degré de liberté, pour une courbure de l'éprouvette suffisamment importante, ce degré de liberté disparaît. Ainsi, l'éprouvette n'est plus libre de se déplacer pour compenser sa flexion, ce qui expliquerait la stagnation de la courbure induite pendant le refroidissement. De la même façon, des forces de compression peuvent être générées perpendiculairement à la flexion de l'éprouvette. Des phénomènes de flambement peuvent alors apparaître avec la température. Ce phénomène a été mis en évidence lors de la projection de plasma seule ([Figure 4.6](#)).

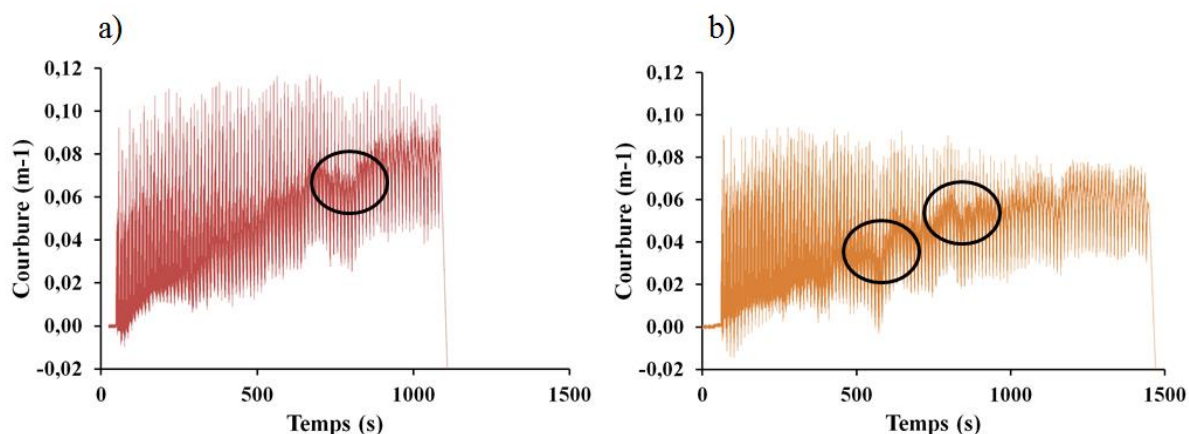


Figure 4.17 : Évolution de la courbure d'éprouvettes avec la projection de cordiérite générée durant la phase de dépôt, revêtements d'épaisseur (a) 2,0 mm et (b) 2,7 mm

Différentes questions peuvent également se poser sur l'influence de la reprise de projection sur la continuité ou non des contraintes : Vaut-il mieux, pour avoir un état de contraintes le plus faible possible, faire plusieurs projections successives ou une seule projection ?

#### 4.2.4.2. Influence de la reprise de projection sur les contraintes résiduelles

L'influence de la reprise de projection sur l'amplitude de la courbure générée par des revêtements de cordiérite a été mise en évidence grâce à trois expériences (cf. [Figure 4.18](#)) :

- une projection de 3,0 mm en une seule fois ;
- une projection en deux étapes de 1,5 mm chacune ;

➤ et une projection en trois étapes d'un millimètre.

Pour limiter l'influence du système de fixation (cf. Figure 4.2), des substrats plus épais d'épaisseur 4,15 mm ont été utilisés. La courbure générée par les contraintes de trempe et de refroidissement ( $\approx 0,08 \text{ m}^{-1}$ ) est ainsi drastiquement réduite. Les courbures associées aux différentes projections réalisées sont représentées sur la Figure 4.18.

La courbure générée après le refroidissement du système substrat/revêtement est sensiblement la même à la fin de la réalisation du dépôt de 3 mm, quel que soit le nombre d'étapes effectuées.

Concernant la courbure postprojection, il n'y a pas de tendance discernable. En effet, celle issue de la projection d'un dépôt de 3 mm réalisé en une seule fois, présente une valeur intermédiaire ( $0,044 \text{ m}^{-1}$ ) aux deux autres ( $2 \times 1,5 \text{ mm}$  ( $0,038 \text{ m}^{-1}$ ) et  $3 \times 1,0 \text{ mm}$  ( $0,045 \text{ m}^{-1}$ )). *A priori*, la courbure et donc la contrainte de trempe sont les mêmes, quel que soit le nombre de reprises réalisées. Enfin, lors d'une reprise de projection, la courbure générée par la trempe des particules suit la valeur de la courbure finale obtenue lors de la précédente projection. Cette reprise de la courbure s'effectue progressivement, elle a lieu sur 3/4 cycles, avec une continuité de la contrainte de trempe au sein du revêtement.

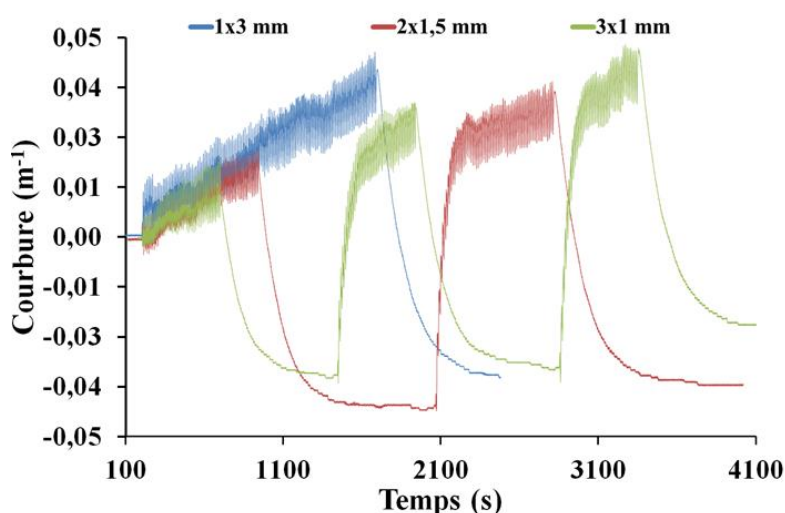


Figure 4.18 : Courbure générée par trois projections de cordiérite en une, deux ou trois étapes, pour une même épaisseur finale de 3 mm. Illustration du phénomène de reprise de projection

L'étude de la génération de contraintes générées par les deux agents porogènes utilisés indépendamment l'un de l'autre est l'objet de la partie suivante.

## 4.3. Projection plasma des agents porogènes

### 4.3.1. Cas du composé organique

Le polyester aromatique a principalement été utilisé durant le développement architectural à la fois comme agent porogène et comme sous-couche d'accroche, pour la formation d'autoportés. Deux conditions opératoires ont été envisagées pour la projection plasma du polyester aromatique : le paramètre C à la fois pour l'intégration du composé organique au sein des microstructures et pour la réalisation de la sous-couche ou le paramètre

D pour la réalisation de la sous-couche uniquement. Afin d'étudier la génération de contraintes induites par la projection du polyester, les deux paramètres employés ont été testés lors des projections avec l'ICP (Figure 4.19). L'épaisseur des revêtements obtenus se situent aux alentours de 130  $\mu\text{m}$ , correspondant à l'épaisseur de la sous-couche organique pour la réalisation des autoportés (cf. chapitre 5).

De façon globale, la variation brutale de la courbure induite par le passage du dispositif de projection est également présente pour la projection de polyester. Une plus grande amplitude de la courbure résiduelle est observée pour la condition D (0,013  $\text{m}^{-1}$ ), correspondant à une température de projection plus grande. La courbure générée durant la projection par le dépôt de polyester augmente très légèrement avec son épaisseur. Les mêmes amplitudes sont observées pour les paramètres C et D ( $\approx 0,005 \text{ m}^{-1}$ ). Elles correspondent à un déplacement au centre de l'éprouvette d'environ 50  $\mu\text{m}$ .

Une légère augmentation de la courbure pendant le refroidissement apparaît également. Cette dernière est due au coefficient de dilatation du polyester utilisé, supérieur à celui de l'aluminium employé en tant que substrat. Le substrat est en compression alors que le revêtement est en tension (cf. chapitre 1). Les contraintes accumulées durant la projection de polyester sont donc doublement en tension : une composante est due à la formation du revêtement, une autre à son refroidissement.

Dans tous les cas, les amplitudes des courbures postprojection observées (de l'ordre de 0,005  $\text{m}^{-1}$ ) sont inférieures à celles obtenues lors de la projection des aluminosilicates (en moyenne de 0,01  $\text{m}^{-1}$ ) à iso-épaisseur (130  $\mu\text{m}$ ). La diminution de la courbure générée durant la projection des particules de polyester peut s'expliquer par leur nature (cf. chapitre 3).

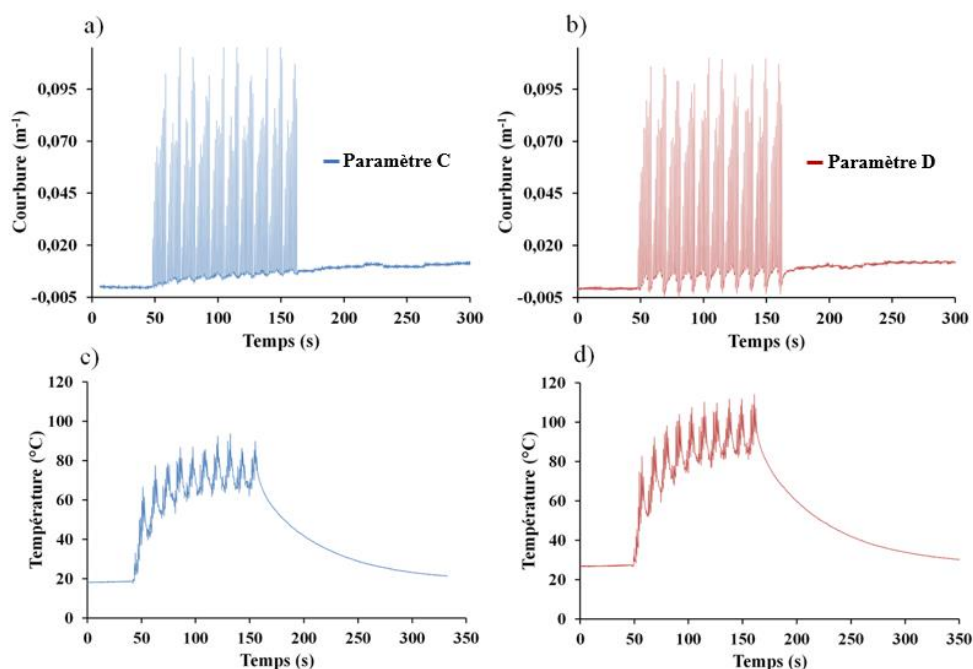


Figure 4.19 : (a),(b) Évolution de la courbure et (c),(d) de la température des revêtements de polyester aromatique obtenus respectivement avec les paramètres C et D, un diamètre de buse  $d_1$  et une pression de  $\text{CO}_2$  de 20 bars



Pour identifier la génération de contraintes induites par la projection de polyester, des revêtements d'épaisseur de l'ordre de 700  $\mu\text{m}$  (cf. [Figure 4.20](#)) ont été réalisés avec le paramètre D. Ces revêtements sont comparés à ceux réalisés en aluminosilicates.

Deux conditions de refroidissement ont été utilisées :

- une buse cryogénique de diamètre  $d_2$  avec une pression de  $\text{CO}_2$  de 20 bars ([Figure 4.20a](#), fort refroidissement) ;
- et une buse de diamètre  $d_1$  avec une pression de 22,5 bars ([Figure 4.20b](#), faible refroidissement).

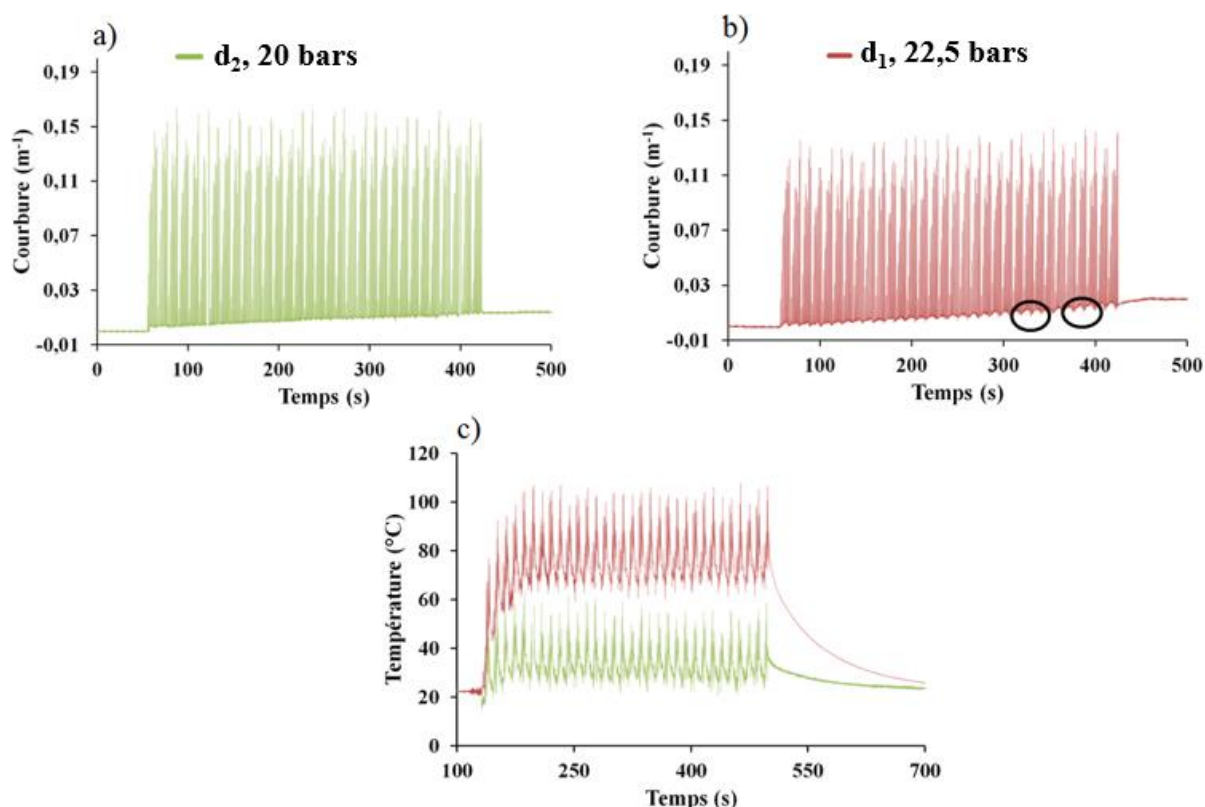


Figure 4.20 : Évolution de la courbure d'éprouvettes avec la projection de polyester d'une épaisseur de 700  $\mu\text{m}$  obtenues avec (a) un fort et (b) un faible refroidissement, (c) températures associées

Les courbures postrefroidissement obtenues avec le paramètre D sont situées aux alentours de 0,015  $\text{m}^{-1}$ , quel que soit le refroidissement utilisé ([Figure 4.20a,b](#)). L'amplitude brutale de la courbure (à chaque passage du dispositif de projection) induite principalement par le refroidissement cryogénique est plus importante pour un diamètre de buse plus grand (0,15  $\text{m}^{-1}$  pour la buse de diamètre  $d_2$ ). Cela corrobore les résultats obtenus avec la cordiérite avec un fort et un faible refroidissement (cf. [Figure 4.9](#)). L'amplitude des oscillations de la courbure résiduelle (entourées sur la [Figure 4.20b](#)), est légèrement plus importante et est due au gradient de température généré au sein du revêtement avec la montée en épaisseur de ce dernier (température de projection de l'ordre de 75  $^{\circ}\text{C}$ ).

Ainsi, *a priori*, l'utilisation du système de coprojection plasma devrait générer un état de contrainte plus faible que celui généré par la projection de céramique seule. L'absence de fusion du polyester aromatique diminue la contrainte générée par les particules. La contrainte de dépôt

pour un revêtement de cordiérite/polyester est donc plus faible qu'un revêtement seul de cordiérite à iso-épaisseur.

### 4.3.2. Projection de l'agent minéral

De la même façon que l'agent organique, l'agent minéral a été employé comme agent porogène et comme sous-couche d'accrochage, avec l'utilisation de la condition C.

La Figure 4.21 représente la courbure de trois dépôts d'agent minéral d'épaisseur 50, 100 et 150  $\mu\text{m}$ . Il n'y a quasiment pas de variation de la courbure durant les phases de projection et de refroidissement pour ces dépôts. Les faibles amplitudes des variations brutales à chaque passage du système de projection recensées sur l'ensemble des profils s'expliquent par l'absence de  $\text{CO}_2$  liquide dans le système de refroidissement. Seul du  $\text{CO}_2$  gazeux circule dans les buses de pulvérisation car l'utilisation de la cryogénique ne se justifie pas. Les températures mesurées en face arrière des substrats n'excèdent pas 80 °C avec uniquement du  $\text{CO}_2$  gazeux.

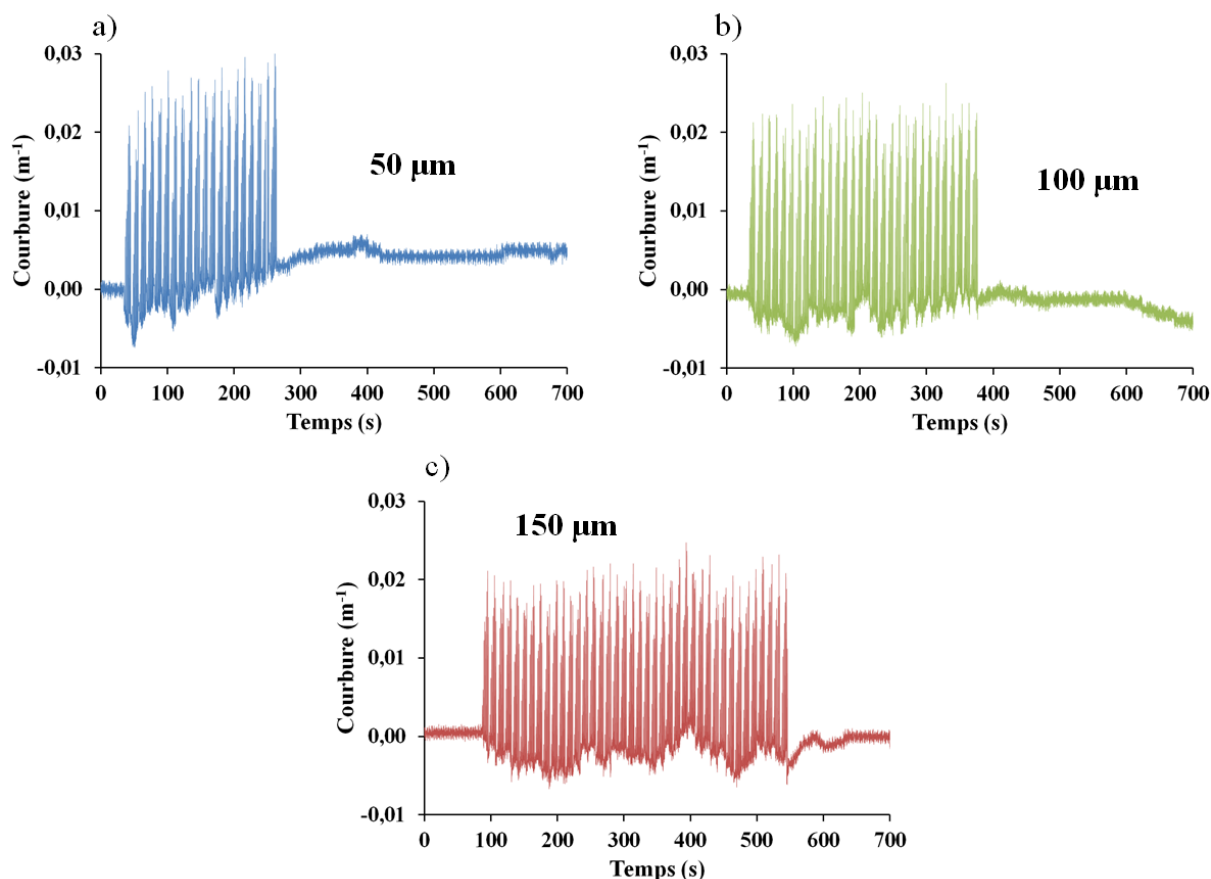


Figure 4.21 : Évolution de la courbure d'éprouvettes en aluminium relaxées thermiquement avec la projection de l'agent minéral avec la condition C, pour différentes épaisseurs, (a) 50  $\mu\text{m}$ , (b) 100  $\mu\text{m}$ , (c) 150  $\mu\text{m}$

L'absence de flèche notable (10  $\mu\text{m}$  dans le cas de la Figure 4.21 a) durant l'ensemble de la projection, s'explique par la faible adhérence du composé minéral sur les éprouvettes, malgré leur très forte rugosité de surface ( $R_a = 8 \mu\text{m}$ ). Cette faible adhérence explique l'allure de courbure similaire pour les différentes épaisseurs de revêtements. Il n'y a pas de réponse de la part du substrat dû à l'absence de liaisons fortes à l'interface.

Cette faible adhérence, inférieure à celle mesurée avec le polyester aromatique, peut éventuellement poser problème lors de la réalisation des revêtements poreux épais (risque de délamination aux interfaces) si les contraintes induites par la coprojection plasma sont supérieures à la contrainte d'adhésion du composé minéral sur les substrats utilisés.

L'ensemble des études précédentes a permis de montrer l'influence du refroidissement cryogénique, de la cinématique du système de projection et du débit de poudre sur la génération de la courbure et donc des contraintes résiduelles dans les revêtements de cordiérite obtenus. Dans le but de réaliser des pièces épaisses (cf. [chapitre 5](#)), il convient, pour introduire le moins d'artefacts possible avec la montée en épaisseur, de diminuer autant que faire se peut les contraintes résiduelles générées par le procédé de projection plasma.

Ainsi, l'utilisation d'un refroidissement cryogénique important, en privilégiant une buse de diamètre  $d_2$ , permet de maintenir une température de surface proche de  $T_{amb}$ .

La vitesse d'éclairement n'a pas d'influence apparente sur la génération des contraintes, aussi, une vitesse d'éclairement de 1 000 mm/s est choisie pour l'ensemble des projections présentées dans la suite de cette étude (vitesse standard utilisée notamment durant le développement architectural, cf. [chapitre 3](#)).

Pour la réalisation de revêtements épais, des débits de poudre relativement élevés sont nécessaires, pour minimiser les durées de projection et l'apparition d'artefacts. Cependant pour la céramique, de forts débits engendrent une élévation locale de la température de projection et une difficulté à refroidir le revêtement, du fait d'un apport thermique plus important. Un compromis acceptable avec un débit intermédiaire, de 29 g/min pour la cordiérite est utilisé pour la coprojection et la montée en épaisseur.

Pour les débits d'agents porogènes, ils sont conditionnés par le taux de porosité souhaité.

#### **4.4. Coprojection plasma d'aluminosilicates et d'agents porogènes**

Dans cette partie de l'étude, les composés organique et minéral ont été utilisés à la fois comme agent porogène et comme sous-couche pour la formation des autoportés.

Dans le cas de l'utilisation de la cordiérite comme matrice céramique, cinq cas ont été réalisés :

- la coprojection de cordiérite/polyester, sans sous-couche intermédiaire ;
- la coprojection de cordiérite/polyester, sur une interface de polyester ;
- la coprojection de cordiérite/composé minéral, sur une interface de polyester ;
- la coprojection de cordiérite/polyester, sur une sous-couche d'accroche minérale ;
- et la coprojection de cordiérite/composé minéral, sur une sous-couche d'accroche minérale.

Il a été décidé de façon arbitraire de se focaliser sur l'utilisation du polyester comme agent porogène. Les trois premiers cas ci-dessus sont ainsi étudiés dans la suite de cette étude.

#### 4.4.1. Coprojection de cordiérite/polyester sans sous-couche intermédiaire

La Figure 4.22 représente les courbures de différentes éprouvettes revêtues de cordiérite/polyester sur des épaisseurs de l'ordre de 700  $\mu\text{m}$ , sans sous-couche intermédiaire, obtenues avec un débit de cordiérite fixé à 29 g/min, un débit massique de polyester de 4 à 20 g/min ; le paramètre de projection plasma C et un refroidissement cryogénique en adéquation avec les débits massiques utilisés de manière à ce que les températures de projection soient comprises entre 35 et 45  $^{\circ}\text{C}$  (buse de diamètre  $d_2$ , pression comprise entre 18,5 et 20 bars).

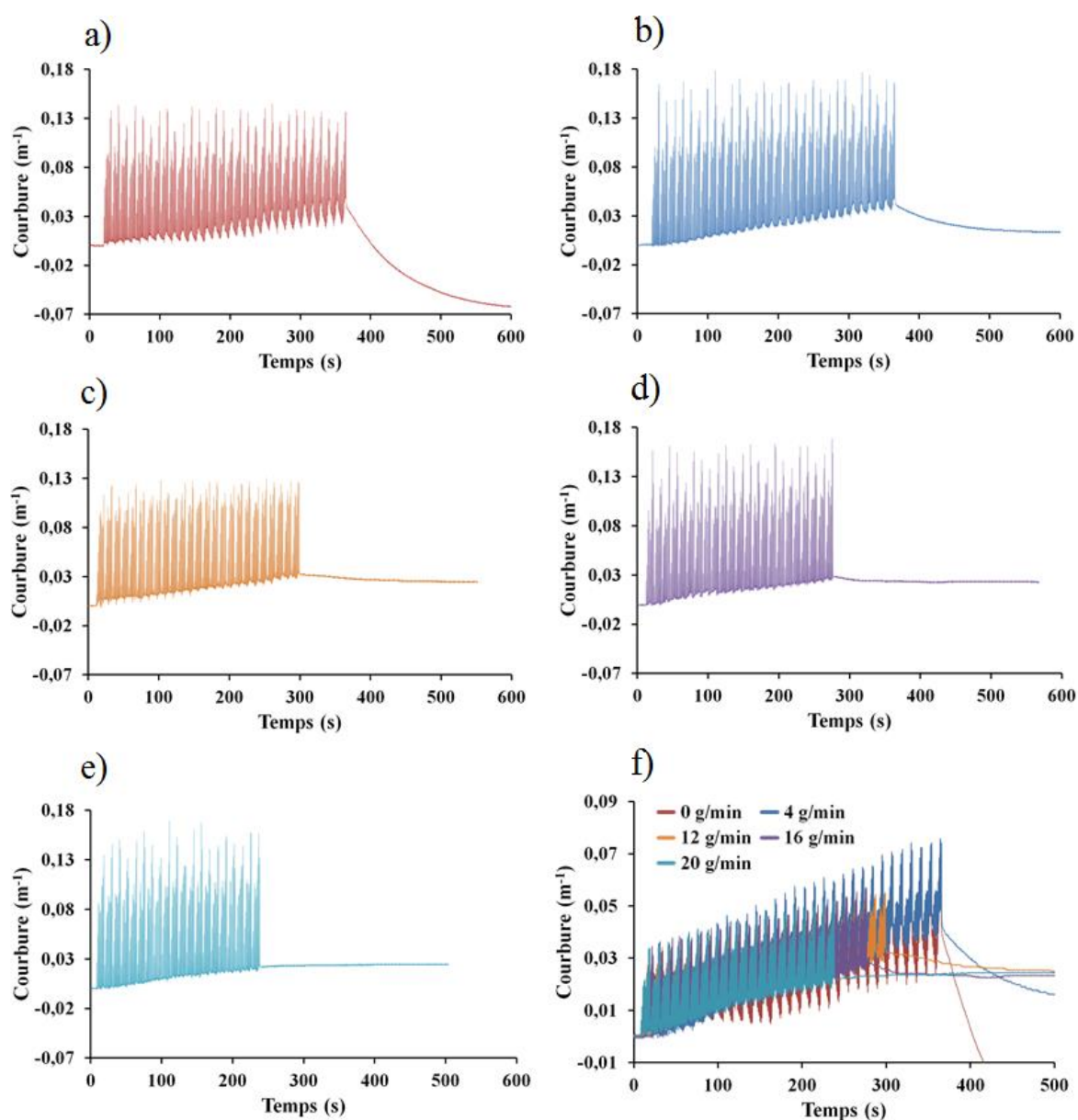


Figure 4.22 : Évolution de la courbure de différentes éprouvettes avec des revêtements de cordiérite/polyester obtenus sur des substrats d'aluminium relaxés thermiquement, sans sous-couche intermédiaire, avec différents débits de polyester, (a) 0 g/min, (b) 4 g/min, (c) 12 g/min, (d) 16 g/min, (e) 20 g/min. (f) récapitulatif des courbures moyennées générées pendant la coprojection plasma

La courbure, à la fin des coprojections plasma, diminue avec une augmentation du débit de polyester aromatique. En effet, la courbure générée par le polyester est plus faible que celle induite par la cordiérite, du fait de sa nature.

La courbure postrefroidissement diminue avec une augmentation du débit de polyester. Au-delà d'un débit de 12 g/min elle semble ne plus évoluer. Cette stagnation s'explique par les coefficients de dilatation des deux matériaux, avec l'apparition de contraintes en tension pour le polyester aromatique et de contraintes en compression pour la cordiérite. Ainsi, la courbure induite par le refroidissement des deux matériaux présents dans les revêtements s'oppose. Cela ne signifie pas pour autant que le revêtement n'est pas contraint suite au refroidissement. En effet, les contraintes induites par la contraction des lamelles de cordiérite et par l'adhésion des particules de polyester restent présentes au sein du dépôt tant qu'il n'y a pas eu de relaxation de ces dernières (par un traitement thermique par exemple).

Pour la réalisation des revêtements poreux autoportés, une sous-couche intermédiaire a été utilisée pour désolidariser les revêtements des substrats.

Dans un premier temps, l'influence de la sous-couche organique sur l'évolution de la courbure du système substrat/sous-couche/revêtement est étudiée avant celle de la sous-couche minérale.

#### **4.4.2. Coprojection de cordiérite/polyester avec une sous-couche organique**

Avant la coprojection de la cordiérite et du polyester, une sous-couche de polyester aromatique d'épaisseur 130  $\mu\text{m}$  est réalisée sur un substrat d'épaisseur variable (2,30 ou 4,15 mm).

Le but de cette étude est de montrer l'éventuelle délamination de la sous-couche organique ou du revêtement durant les phases de projection ou de refroidissement sous l'influence de l'accumulation des contraintes de trempe dans le premier cas, et sous l'influence de la différence de coefficient de dilatation et du gradient de température induit par le procédé de projection plasma dans le second cas.

Avant d'évoquer la réalisation de revêtements épais, une éprouvette revêtue par deux coprojections de 700  $\mu\text{m}$  de cordiérite et de polyester, préalablement revêtue d'une sous-couche en polyester est étudiée (Figure 4.23).

Les paramètres de coprojection utilisés sont les mêmes dans toute la suite de l'étude :

- des débits massiques de cordiérite et de polyester respectivement de 29 et de 20 g/min ;
- une buse cryogénique de diamètre  $d_2$  et une pression de  $\text{CO}_2$  comprise entre 18 et 20 bars selon les conditions météorologiques et la température extérieure. Cette pression est modulée afin d'obtenir une température de projection aux alentours de 35 °C ;
- la condition opératoire C.

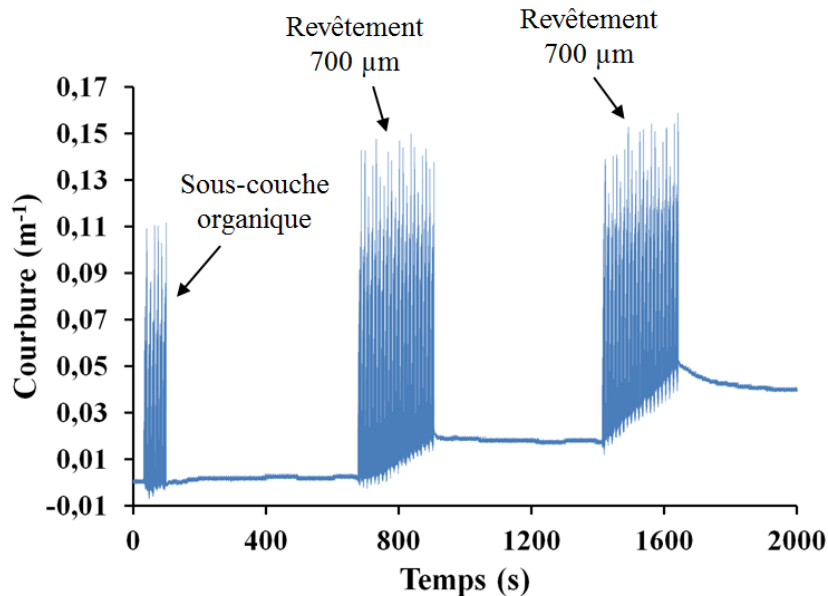


Figure 4.23 : Évolution de la courbure du système substrat/sous-couche/revêtement en fonction du temps, réalisation de deux coprojections de cordiérite/polyester d'épaisseur 700  $\mu\text{m}$ , sur une sous-couche intermédiaire en polyester (130  $\mu\text{m}$ ), sur un substrat en aluminium relaxé thermiquement d'épaisseur 2,30 mm

La Figure 4.23 montre que la courbure postrefroidissement induite par la projection de polyester comme sous-couche intermédiaire est négligeable comparée à celle issue de la coprojection. L'allure de la courbure représentative des deux coprojections réalisées est similaire ainsi que la variation de la courbure résiduelle.

Tout comme les résultats issus de la Figure 4.18, une reprise de l'état de contrainte, donc de courbure lors de la deuxième coprojection est observée. La principale différence provient de la courbure en fin de refroidissement, elle est plus importante lors de la 2<sup>ème</sup> coprojection. Ceci s'explique par la montée en épaisseur du revêtement et par le gradient de température générée. Le revêtement est relativement isolant vis-à-vis du flux de chaleur transmis par le plasma et les particules.

Aucun artefact n'est visible à l'œil nu sur l'éprouvette, il n'y a pas de décollement ni de surélévation des bords des éprouvettes (similaire aux résultats obtenus par Tang [178]).

Enfin, avant d'étudier la réalisation de revêtements épais, la courbure obtenue avec le revêtement de 700  $\mu\text{m}$  présentée sur la Figure 4.22e, est comparée à celle de la première projection représentée sur la Figure 4.23, avec l'utilisation de la sous-couche organique. Cette comparaison est illustrée sur la Figure 4.24.

La courbure à la fin de la projection plasma est similaire pour les deux expériences réalisées (de l'ordre de 0,02  $\text{m}^{-1}$ ) ; l'écart induit par le refroidissement est négligeable. La sous-couche en polyester réalisée au préalable n'a donc pas d'influence mesurable sur le niveau de contraintes résiduelles présent dans le revêtement de céramique. Néanmoins, cette sous-couche pourrait avoir un effet sur la discontinuité des contraintes présentes à l'interface avec le revêtement. Selon Hobbs *et al.* [179], la présence d'une sous-couche intermédiaire permet la diminution de cette discontinuité.

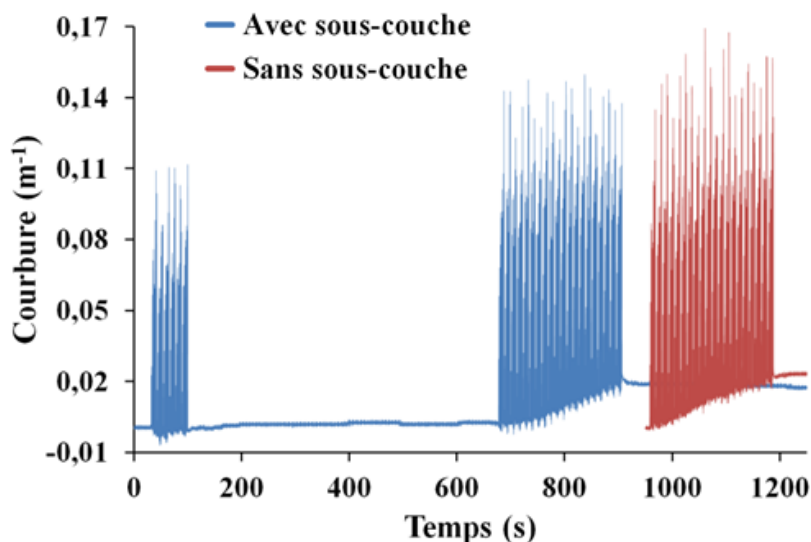


Figure 4.24 : Comparaison de la courbure des revêtements de cordiérite obtenus avec et sans projection au préalable d'une sous-couche en polyester (130  $\mu\text{m}$ )

Une autre expérience portant sur l'étude d'un revêtement de 5 mm a été réalisée en deux étapes (deux coprojections de 2,5 mm d'épaisseur) sur un substrat d'épaisseur 4,15 mm afin de réduire autant que possible l'influence du maintien mécanique de l'éprouvette : l'amplitude des courbures obtenues est plus faible (Figure 4.25).

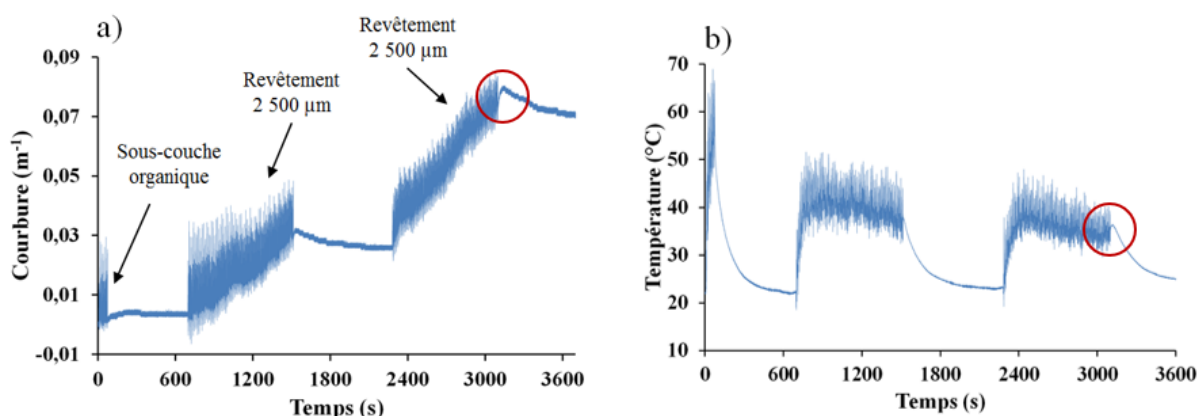


Figure 4.25 : Évolution de la (a) courbure et de la (b) température de deux coprojections de cordiérite/polyester d'épaisseur 2 500  $\mu\text{m}$ , sur une sous-couche intermédiaire en polyester (130  $\mu\text{m}$ ) et sur un substrat d'épaisseur 4,15 mm

Tout comme l'expérience présentée sur la Figure 4.23, l'évolution de la courbure est similaire à celle observée aux expériences précédentes. Les faibles oscillations mécaniques du système sont dues à sa rigidification. Une augmentation des contraintes de trempe et des contraintes liées au refroidissement avec la montée en épaisseur du dépôt est observée. Enfin, contrairement aux coprojections réalisées sur 700  $\mu\text{m}$  (Figure 4.23), celles obtenues sur 2 500  $\mu\text{m}$ , sur la même interface, présentent une augmentation de la courbure postprojection. Cette augmentation de la courbure au début du refroidissement (entourée en rouge sur la Figure 4.25a) est à mettre en parallèle avec l'augmentation de la température mesurée en face arrière des substrats (entourée en rouge sur la Figure 4.25b). Du fait de l'épaisseur du revêtement, la température postprojection n'est pas la même au sein du système. Un gradient est dirigé du dépôt vers le substrat du fait de l'inertie de la diffusion de la chaleur dans le système. La diminution de la

température de projection enregistrée est due à l'épaisseur du revêtement obtenu (Figure 4.25b). En effet, la quantité de chaleur apportée sur la surface du revêtement en cours de construction est constante au cours du temps, il en est de même du flux cryogénique. La quantité de chaleur reçue à la surface de l'éprouvette diffuse dans tout le revêtement. Au-delà d'une certaine épaisseur, les thermocouples positionnés au contact des substrats métalliques ne mesurent plus l'apport de chaleur incident, du fait de l'isolation du revêtement construit et des pertes de chaleur par conducto-convection.

L'évolution de la courbure ne montre pas d'artefacts. Il n'y a pas de variation de pente brutale de la courbe pendant les phases de projection et/ou de refroidissement (Figure 4.25a). Néanmoins, visuellement un décollement du revêtement aux bords de l'éprouvette apparaît (Figure 4.26). Ce décollement se produit entre le substrat et la sous-couche organique, rien ne permet à ce niveau de l'étude de préciser s'il intervient pendant la projection ou pendant la phase de refroidissement du système.

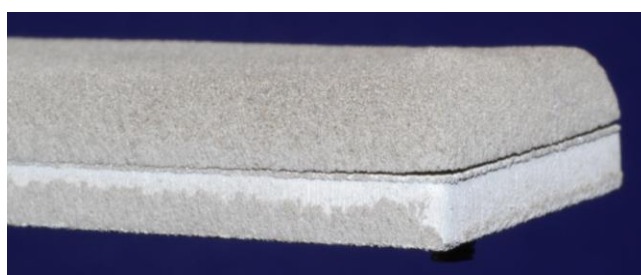


Figure 4.26 : Illustration du décollement de la sous-couche en polyester et donc du revêtement de cordiérite/polyester sur les extrémités de l'éprouvette

Avant d'étudier la réalisation de revêtements sur une épaisseur de l'ordre du centimètre, la coprojection a été étudiée sur une sous-couche minérale.

### 4.4.3. Coprojection de mullite/polyester avec une sous-couche

#### 4.4.3.1. Illustration du phénomène de délamination

Dans ce paragraphe, la sous-couche est réalisée préalablement aux coprojections, avec l'agent minéral sur une épaisseur de 200  $\mu\text{m}$  avec le paramètre de projection C.

Trois coprojections successives de mullite/polyester sur des épaisseurs de 2,5 mm ont été réalisées. La mullite est utilisée pour accentuer la courbure générée pendant la projection (cf. Figure 4.14) et ainsi le risque d'apparition d'artefacts. La Figure 4.27 présente l'évolution de la courbure d'une éprouvette revêtue de mullite/polyester, pour laquelle la sous-couche minérale réalisée préalablement n'est pas représentée graphiquement.

Les spécificités de la courbe obtenues sont similaires à celles obtenues sur la Figure 4.25a, pour un revêtement en cordiérite/polyester réalisé en deux étapes sur une sous-couche organique. Aucune irrégularité n'est observée.



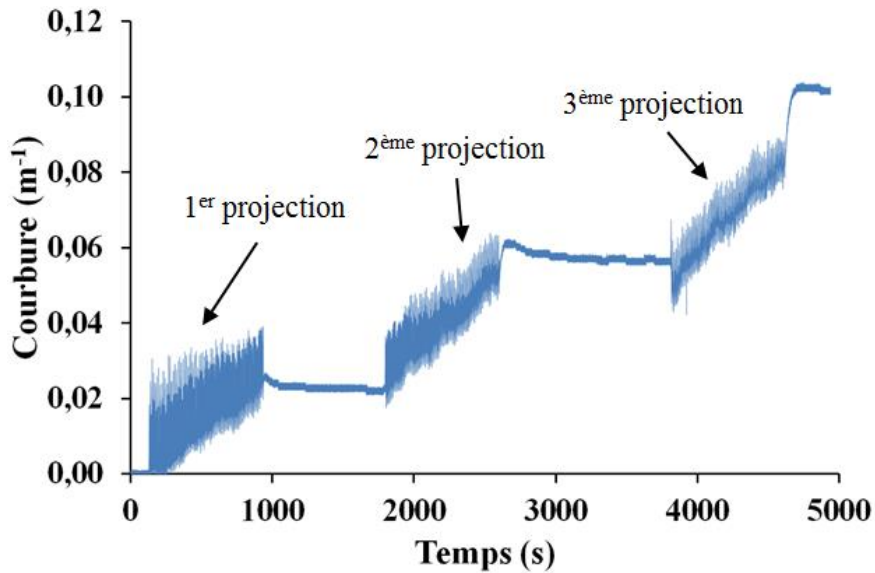


Figure 4.27 : Illustration de la courbure de l'éprouvette obtenue lors de la coprojection plasma d'un revêtement de mullite/polyester sur une épaisseur de 7,5 mm, avec l'utilisation d'une sous-couche minérale (200  $\mu\text{m}$ )

Les courbures pour l'ensemble des manipulations réalisées sont obtenues durant les projections, c'est-à-dire lorsque les éprouvettes sont retenues mécaniquement au support de fixation. Avec la montée en épaisseur, les vis permettant le placage du substrat sur les tiges métalliques (cf. Figure 4.2) se retrouvent recouvertes du revêtement de mullite/polyester, comme l'illustre la Figure 4.28. Le revêtement est donc à son tour contraint mécaniquement par les vis de fixation et n'est plus libre d'évoluer dans l'espace, ce qui pourrait expliquer l'absence de délamination avec sa montée en épaisseur et l'accumulation des contraintes de trempe.

La Figure 4.28 met également en évidence un phénomène d'ondulation peu marqué à la surface du revêtement. Cette ondulation due au pas de projection utilisé montre que le recouvrement à chaque passage de la torche n'est pas optimisé. Ce phénomène induit par le mauvais recouvrement s'accroît avec la montée en épaisseur.



Figure 4.28 : Illustration du recouvrement de la vis utilisée, pour le maintien mécanique du substrat, pour les mesures avec l'ICP, mise en évidence d'un léger phénomène d'ondulation en surface

Le revêtement obtenu à la suite des trois coprojections de mullite et de polyester (Figure 4.27), solidaire du système substrat/sous-couche, se détache totalement après le retrait du système de fixation du substrat (Figure 4.29). Ce dernier est donc responsable du maintien mécanique du

revêtement sur le substrat durant les phases de projection et de refroidissement. Il est impossible avec le système utilisé d'illustrer les phénomènes de décollement liés à l'utilisation des sous-couches organique et minérale.

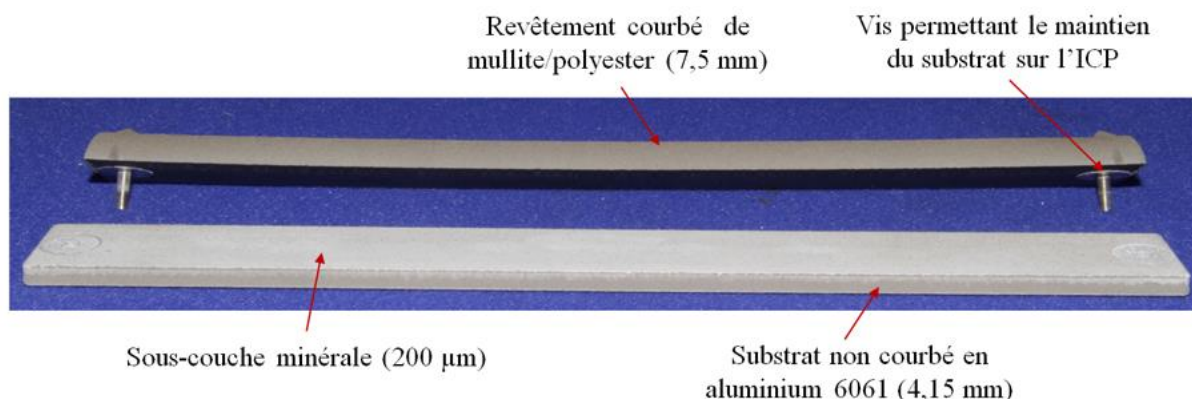


Figure 4.29 : Illustration du décollement du revêtement de mullite/polyester d'épaisseur 7,5 mm, rupture à l'interface dépôt/sous-couche minérale

Une modification a été apportée au système (Figure 4.30) afin de protéger les zones de fixation des substrats lors de la projection. Le revêtement peut ainsi évoluer librement durant les phases de projection et de refroidissement. La zone non recouverte par le dépôt mesure 15 mm à chaque extrémité, soit 3 cm sur la longueur totale de l'éprouvette. Cette absence de revêtement diminue la courbure générée durant les phases de projection et de refroidissement.

La même expérience que celle utilisée pour la réalisation de l'éprouvette présentée sur la Figure 4.27 a été renouvelée avec ce nouveau dispositif (Figure 4.30).

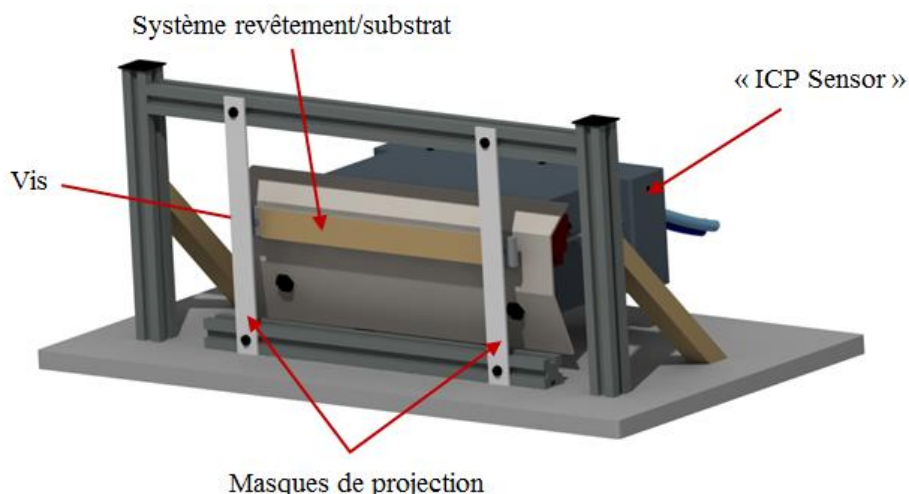


Figure 4.30 : Illustration du nouveau système utilisé pour la coprojection plasma sur de forte épaisseur, mise en place de deux masques de projection pour empêcher le système de fixation d'être revêtu

Les résultats représentés sur la Figure 4.31 mettent en évidence la délamination du revêtement de mullite/polyester (la courbure induite par la sous-couche minérale n'est pas représentée).

Une chute progressive de la courbure observée lors de la troisième coprojection correspond au décollement du revêtement de la sous-couche minérale. Il commence à la fin du 10<sup>ème</sup> cycle de coprojection et continue sur 30 cycles. Après 40 cycles de projection, la courbure moyenne n'augmente plus, du fait de l'absence de liaisons mécaniques entre le substrat et le revêtement.

La courbure finale retombe à son état initial signifiant l'absence de déformation plastique de l'éprouvette en aluminium, contrairement à l'expérience représentée sur la [Figure 4.6](#).

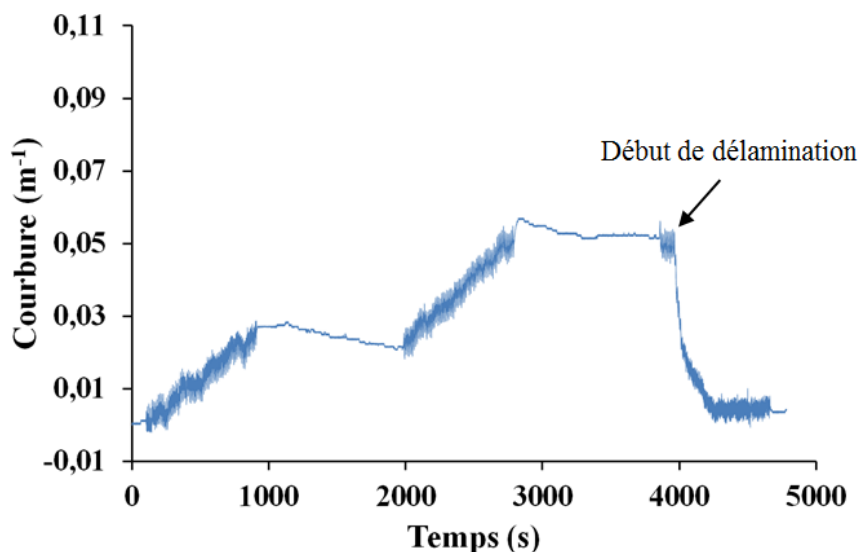


Figure 4.31: Illustration du décollement du revêtement sous l'accumulation des contraintes induites par la coprojection plasma avec l'utilisation des masques de projection ([Figure 4.30](#))

Cette expérience met en évidence l'influence du système de fixation (cf. [Figure 4.2](#)) lors de la réalisation de revêtement de forte épaisseur, ainsi que la faible adhérence du revêtement sur la sous-couche minérale. Les contraintes de trempe deviennent supérieures à la contrainte d'adhésion du revêtement. Enfin, il apparaît que la courbure mesurée pour les deux premières coprojections avec le nouveau système (cf. [Figure 4.30](#)) est inférieure à celle mesurée sans l'utilisation des deux masques de projection.

En conclusion, pour des revêtements de mullite/polyester d'épaisseurs identiques, un phénomène de délamination du dépôt se produit lorsque l'agent minéral est utilisé en tant que sous-couche. Avec l'utilisation du polyester aromatique comme sous-couche, seule une légère surélévation des bords de l'éprouvette est mise en évidence ([Figure 4.26](#)), sans délamination.

#### 4.4.3.2. Obtention de revêtements épais

La [Figure 4.32](#) présente l'évolution de la courbure d'un revêtement réalisé en trois coprojections successives de mullite/polyester de 2,5 mm d'épaisseur avec l'utilisation des deux masques de projection et une sous-couche organique (130  $\mu\text{m}$ ).

Inversement à ce qui avait été observé avec l'emploi de la sous-couche minérale ([Figure 4.31](#)), aucune diminution de la courbure n'est observée pendant les phases de projection. Il n'y a aucun signe d'une quelconque délamination.

Le revêtement obtenu d'épaisseur 7,5 mm est présenté sur la [Figure 4.33](#) et comparé à celui obtenu avec l'emploi de la sous-couche minérale, dont l'évolution de la courbure a été présentée sur la [Figure 4.31](#). Le revêtement sur sous-couche minérale présente un décollement partiel du système substrat/sous-couche, tandis que celui sur la sous-couche organique reste solidaire.

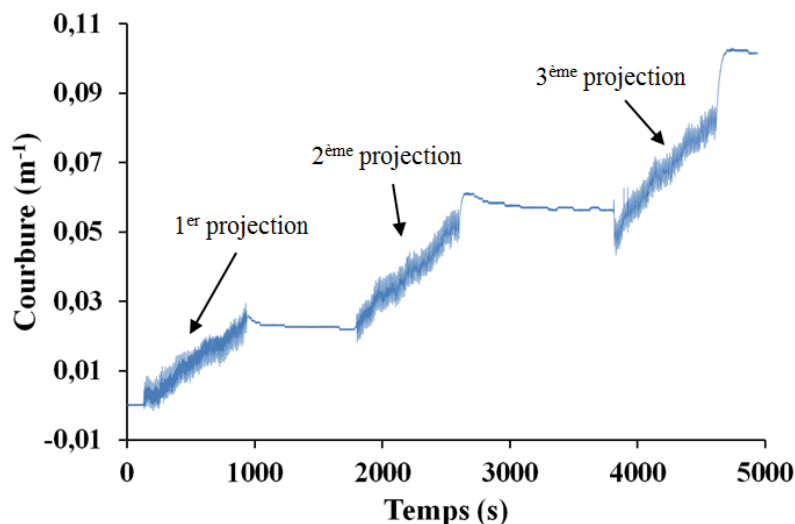


Figure 4.32 : Réalisation d'un revêtement de mullite/polyester sur une épaisseur de 7,5 mm avec les masques de projection (Figure 4.30) et le dépôt au préalable d'une sous-couche organique (130  $\mu\text{m}$ )

Aucun artefact apparent en surface de ce dernier et aucune surélévation sur les bords n'est observé.

Néanmoins, il reste encore à projeter 2,5 mm pour obtenir le revêtement d'un centimètre souhaité et s'assurer de la possibilité de réaliser de tels dépôts épais avec l'utilisation du polyester en tant que sous-couche. Cependant cette expérience ne peut pas être faite avec le dispositif actuel de l'ICP, pour des raisons physiques.

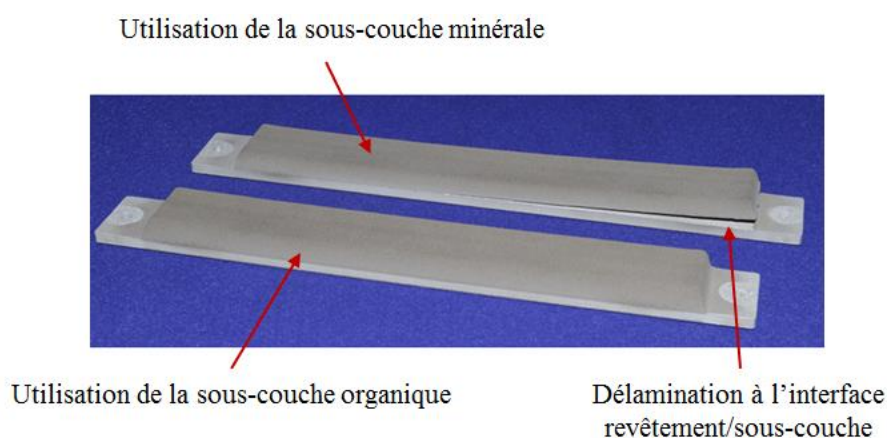


Figure 4.33 : Illustration de l'importance du choix de la sous-couche permettant la réalisation d'autoportés sur l'obtention de ces derniers, sur de forte épaisseur, proche du centimètre

En effet, la mullite et le polyester adhèrent également lors des projections sur le bouclier thermique de l'ICP (cf. Figure 4.2). Or, pour ne pas perturber les mesures, le bouclier thermique n'est pas nettoyé entre chaque projection. Au-delà de 8 mm, le dépôt présent sur le bouclier thermique devient solidaire de celui présent sur l'éprouvette en aluminium. Les mesures de courbure obtenues sont alors faussées, compte tenu du maintien mécanique du dépôt par le bouclier thermique. Pour se prémunir de tels effets, il aurait fallu disposer tout autour de l'éprouvette à revêtir d'un masque pour éviter la projection sur le bouclier thermique (Figure 4.34). Ce dispositif n'a pas été réalisé dans le temps imparti de ce travail.

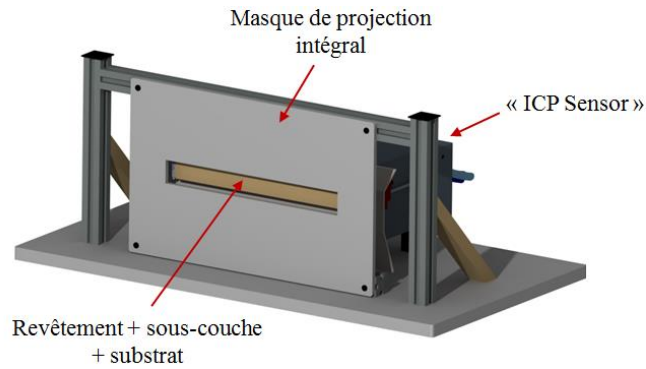


Figure 4.34 : Illustration du dispositif utilisable pour la réalisation de revêtements d'épaisseur le centimètre avec l'utilisation de l'ICP

Avant d'étudier la réalisation de pièces épaisses poreuses, l'utilisation du composé minéral en tant qu'agent porogène est discuté (cas non traité avec l'ICP). En effet, aucune contrainte apparente n'est générée par la projection de l'agent porogène compte tenu de l'absence de génération de courbure observée lors de la réalisation des sous-couches minérales (Figure 4.21). Il est donc attendu pour l'utilisation de la cordiérite et de la mullite, un état de contraintes plus faible que celui observé avec le polyester aromatique. En choisissant ce dernier pour l'étude sur la coprojection, les courbures et contraintes obtenues ont donc été maximisées. Il en est donc de même du risque de décollement et d'apparition d'artefacts non souhaités. Ainsi, il peut être supposé que si la délamination a lieu avec le polyester aromatique, alors elle aura également lieu avec le composé minéral.

## 4.5. Quantification des contraintes résiduelles

La quantification des contraintes résiduelles complète l'étude présentée au début de ce chapitre (§4.2). Cette partie se focalise exclusivement dans un premier temps, sur la projection des aluminosilicates et dans un second temps sur celle des agents porogènes, sur des substrats en aluminium d'épaisseur 2,30 mm. L'évaluation des contraintes issues des coprojections n'est pas réalisée du fait de l'absence de modèle permettant de les quantifier avec la génération de revêtements multiconstituants. De plus, les projections des sous-couches organiques et minérales ne sont pas prises en compte dans les calculs.

Dans le cas de revêtements obtenus par projection plasma, les contraintes résiduelles peuvent être calculées par deux composantes : les contraintes de trempe et de refroidissement (cf. chapitre 1, §1.4.2).

Les contraintes de refroidissement sont étudiées à partir d'un choix fait sur l'analyse préalable des modèles présentés en Annexe D. En effet, la littérature ne permet pas de choisir un modèle unique de détermination des contraintes résiduelles. Six modèles différents sont, *a priori*, utilisables aux revêtements en aluminosilicates. Le choix du ou des modèle(s) a donc été fait empiriquement à partir des résultats issus de l'influence de l'épaisseur des revêtements sur la variation de la courbure (cf. §4.2.4.1).

Le modèle de Benabdi et Roche (Équation 2.5) et l'approximation de Xiancheng *et al.* (Équation 2.6) ont été retenus pour le calcul des contraintes de refroidissement.

Les contraintes de trempes sont évaluées grâce au modèle de Benabdi et Roche (Équation 2.5 et Équation 2.7).

Enfin, les contraintes résiduelles sont également calculées avec le modèle de Benabdi et Roche (Équation 2.5).

#### 4.5.1. Contraintes de refroidissement

Les modèles utilisés pour la détermination des contraintes de refroidissement, sont basés sur des hypothèses reliées aux épaisseurs du substrat et du revêtement. Ainsi, l'influence de la montée en épaisseur sur la variation de la courbure est étudiée avant celles du refroidissement cryogénique, du débit de poudre, de la cinématique et de la matrice céramique.

##### 4.5.1.1. Influence de l'épaisseur des revêtements

Pour le calcul des contraintes de refroidissement, la variation de la courbure, mesurée par l'ICP et représentée sur la Figure 4.16, a été utilisée. Pour les calculs associés aux modèles de Benabdi et Roche et de Xiancheng *et al.* présentés dans le chapitre 2 (cf. §2.1.4.2) :

- la courbure  $K$  est prise comme étant la différence de courbure à la fin du refroidissement et à la fin de la projection ;
- les modules d'Young du substrat et du revêtement sont respectivement évalués à 69 GPa (aluminium) et à 37 GPa (cordiérite) : celui en aluminium est issu des données de ReliaCoat Technologies et celui en cordiérite est mesuré expérimentalement par des tests d'ondes acoustiques et de flexion 4 points (cf. chapitre 6) ;
- le coefficient de dilatation thermique de la cordiérite, évalué par dilatométrie, est de  $2,79 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et celui de l'aluminium fourni par ReliaCoat Technologies est de  $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Les valeurs des contraintes de refroidissement du modèle de Benabdi et Roche et de l'approximation de Xiancheng *et al.* sont regroupées dans le Tableau 4.1 ainsi que les valeurs de la courbure, de l'épaisseur du revêtement et de la température de projection.

Tableau 4.1 : Contraintes de refroidissement selon quatre épaisseurs de revêtements en cordiérite

Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Courbure ( $\text{m}^{-1}$ )	$\delta = t_c/t_s$	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Contraintes (MPa)	
				Équation 2.5 Benabdi <i>et al.</i>	Équation 2.6 Xiancheng <i>et al.</i>
700	- 0,369	0,30	110	- 50	- 77
1 000	- 0,466	0,43		- 54	- 83
1 350	- 0,528	0,59		- 58	- 89
2 000	- 0,569	0,87		- 64	- 95

Les contraintes de refroidissement calculées avec le modèle de Benabdi et Roche et l'approximation de Xiancheng *et al.* sont négatives. Le revêtement est donc en compression, ce qui est cohérent avec la littérature, cf. §1.4.2. Elle augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des revêtements (de 700 à 2 000  $\mu\text{m}$ ) pour les deux modèles. Cette augmentation, fonction de l'épaisseur, n'est pas linéaire. La contrainte de refroidissement augmente de 50 à 64 MPa (en valeur absolue) pour une augmentation de l'épaisseur du revêtement de 700 à 1 350  $\mu\text{m}$  selon le modèle de Benabdi et Roche.

Les valeurs des contraintes obtenues sont relativement élevées (quasiment – 100 MPa pour le modèle de Xiancheng *et al.* et une épaisseur de revêtement de 2 mm) et peuvent être expliquées par la température de projection de 110 °C. La partie suivante traite ainsi de l'influence du refroidissement cryogénique sur la valeur de la contrainte de refroidissement. Pour la suite, les revêtements en aluminosilicates ont tous une épaisseur proche de 700  $\mu\text{m}$  ( $\delta \approx 0,3$ ).

#### 4.5.1.2. Influence du refroidissement cryogénique

Les contraintes de refroidissement sont fonction du coefficient de dilatation des matériaux constituant le système et de la température de projection [117]. Cette généralité (cf. chapitre 1, §1.4.2.2), est montrée via le calcul des contraintes de refroidissement (Tableau 4.2), issues des expériences présentées sur la Figure 4.7 et la Figure 4.8. Ces expériences avaient pour but de montrer l'influence du diamètre des buses de refroidissement et de la pression de CO<sub>2</sub> sur la génération de la courbure pendant les phases de projection et de refroidissement.

Tableau 4.2 : Évolution des contraintes de refroidissement pour des revêtements en cordiérite (700  $\mu\text{m}$ ) selon le refroidissement cryogénique utilisé (diamètres de la buse  $d_1$  et  $d_2$  et trois pressions de CO<sub>2</sub>), pour le modèle de Benabdi et Roche et l'approximation de Xiancheng *et al.*

Pression CO <sub>2</sub> (bars)	Courbure (m <sup>-1</sup> )	$\delta = t_c/t_s$	Température (°C)	Contraintes (MPa)	
				Équation 2.5 Benabdi <i>et al.</i>	Équation 2.6 Xiancheng <i>et al.</i>
<b>Buse de diamètre <math>d_1</math></b>					
18	- 0,378	0,30	120	- 51	- 84
20	- 0,294	0,29	100	- 40	- 66
22	- 0,257	0,30	90	- 35	- 57
24	- 0,227	0,30	75	- 31	- 46
<b>Buse de diamètre <math>d_2 &gt; d_1</math></b>					
18	- 0,147	0,31	55	- 20	- 25
20	- 0,085	0,30	45	- 12	- 18
22	- 0,041	0,30	35	- 6	- 9

Avec l'utilisation d'une buse cryogénique de diamètre  $d_1$  et une pression de CO<sub>2</sub> de 18 bars, la contrainte de refroidissement avoisine – 51 à – 84 MPa, selon la loi utilisée. Elle est inférieure à – 10 MPa, pour une buse cryogénique de diamètre  $d_2$  et une pression en CO<sub>2</sub> de 22 bars.

Pour les deux modèles sélectionnés, la contrainte est quasiment divisée par dix, lors du passage d'une température de projection de 120 °C à 35 °C. Ces contraintes passent respectivement de - 51 à - 6 et de - 84 à - 9 MPa pour les modèles de Benabdi et Roche [147] et de Xiancheng *et al.* [148]. Par exemple, avec le modèle de Benabdi et Roche et en divisant la température par deux, de 75 à 35 °C, la contrainte est divisée par cinq (de - 31 à - 6 MPa). Pour un même facteur (deux) et pour un changement de température de 100 à 55 °C, la contrainte de refroidissement est divisée par deux (de - 40 à - 20 MPa).

Une diminution de la courbure de refroidissement entraîne systématiquement une diminution de la contrainte de refroidissement, quelles que soient les valeurs de la courbure. Par contre, le fait de diminuer par deux la courbure résultante du refroidissement n'induit pas nécessairement une diminution de la contrainte d'un même facteur.

Les deux modèles utilisés mettent en évidence l'importance d'obtenir des températures de projection proches de  $T_{amb}$ , étant donné l'évolution non linéaire de la contrainte de refroidissement suivant la température de projection.

#### 4.5.1.3. Influence du débit de poudre

Les résultats présentés sur la [Figure 4.11](#), illustrant l'influence du débit de poudre de cordiérite sur la génération de la courbure du système substrat/revêtement, sont exploités avec le modèle de Benabdi et Roche et l'approximation de Xiancheng *et al.* (cf. [Tableau 4.3](#)). À partir des résultats affichés, des expériences complémentaires (une expérience en plus pour chaque débit de poudre) ont été réalisées pour quantifier en parallèle la reproductibilité des mesures et des contraintes calculées.

Le [Tableau 4.3](#) montre que la contrainte de refroidissement est plus importante pour un débit de poudre de cordiérite élevé (42 g/min). Cela s'explique par l'apport d'énergie des particules et donc par les variations des températures observées : 55 °C en moyenne pour un débit de 42 g/min, au lieu de 35 °C pour un débit de 14 g/min.

Tableau 4.3 : Évolution des contraintes de refroidissement calculées avec le modèle de Benabdi et Roche ([Équation 2.5](#)) et l'approximation de Xiancheng *et al.* ([Équation 2.6](#)), pour différents débits de poudre de cordiérite (14 à 42 g/min)

Débit (g/min)	Courbure (m <sup>-1</sup> )	$\delta = t_c/t_s$	Température (°C)	Contraintes (MPa)	
				<a href="#">Équation 2.5</a> Benabdi <i>et al.</i>	<a href="#">Équation 2.6</a> Xiancheng <i>et al.</i>
14	- 0,059	0,31	35	- 8	- 10
	- 0,054	0,31		- 7	- 10
28	- 0,081	0,30	45	- 11	- 18
	- 0,086	0,30		- 12	- 18
42	- 0,130	0,31	55	- 17	- 24
	- 0,143	0,31		- 19	- 25



Les contraintes calculées sont comprises, en moyenne, entre – 10 et – 20 MPa, quels que soient le débit de poudre utilisé et la température de projection mesurée (35 à 55 °C).

Enfin, la duplication des expériences réalisées montre des valeurs de contraintes similaires (écart au maximum de 2 MPa).

#### 4.5.1.4. Influence de la cinématique de projection

Les modèles mathématiques précédents ont été appliqués aux courbures issues de la [Figure 4.15](#), pour l'évaluation de la contrainte de refroidissement ([Tableau 4.4](#)).

Tableau 4.4 : Contraintes de refroidissement pour différentes vitesses d'éclairement (500 à 1 000 mm/s)

$V_e$ (mm/s)	Courbure (m <sup>-1</sup> )	$\delta = t_c/t_s$	Température (°C)	Contraintes (MPa)	
				Équation 2.5 Benabdi <i>et al.</i>	Équation 2.6 Xiancheng <i>et al.</i>
500	- 0,068	0,30	45	- 9	- 17
	- 0,126	0,31		- 17	- 21
750	- 0,079	0,31	45	- 11	- 18
	- 0,129	0,32		- 17	- 21
1 000	- 0,080	0,30	45	- 11	- 18
	- 0,086	0,30		- 12	- 18

La contrainte évolue en moyenne entre – 10 et – 20 MPa, pour les deux modèles, quelle que soit la vitesse d'éclairement. Les contraintes de refroidissement calculées entre les deux modèles pour une même condition de projection montrent un écart compris entre 4 et 8 MPa. Le modèle de Benabdi et Roche étant systématiquement minimaliste.

Il n'y a pas d'influence apparente de la vitesse d'éclairement sur la contrainte de refroidissement générée pendant le refroidissement. Les écarts observés peuvent également être dus à des variations d'épaisseurs entre les six expériences réalisées (quelques dizaines de micromètres).

#### 4.5.1.5. Influence de la nature de la matrice céramique

L'influence de la matrice céramique (cordiérite et mullite) est quantifiée pour conclure cette partie. Un module d'Young de 57 GPa (cf. [chapitre 6](#)) et un coefficient de dilatation, issu de la littérature (cf. [§1.2.1](#)), égale à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sont utilisés pour la mullite et pour les deux modèles ([Tableau 4.5](#)).

La contrainte de refroidissement développée par la cordiérite, est en moyenne 1,5 fois plus faible que celle générée par la mullite, pour une même épaisseur de revêtement (700 µm), dans les mêmes conditions de projection et de refroidissement. L'ordre de grandeur observé est peu significatif. Il s'explique par la faible température de projection mesurée à la surface des revêtements (< 50 °C). Du fait de la différence des coefficients de dilatation entre la mullite et la cordiérite, des contraintes de refroidissement plus importantes pour la mullite étaient attendues. Ceci est expérimentalement observé, mais les incertitudes de l'ordre de la dizaine de

MPa au maximum, mise en évidence avec l'influence de la vitesse d'éclairement rendent l'interprétation délicate, vis-à-vis des faibles valeurs de contraintes calculées (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : Comparaison des contraintes de refroidissement entre des revêtements (700  $\mu\text{m}$ ) de mullite et de cordiérite obtenus avec les mêmes conditions de projection plasma et de refroidissement

Matériaux	Courbure ( $\text{m}^{-1}$ )	Module d'Young (MPa)	CTE ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	Contraintes (MPa)	
				Équation 2.5 Benabdi <i>et al.</i>	Équation 2.6 Xiancheng <i>et al.</i>
Mullite	- 0,117	57 000	5,00	- 20	- 32
Cordiérite	- 0,089	37 000	2,79	- 12	- 21

Pour conclure sur les contraintes de refroidissement, ces dernières, comme il a été mis en évidence dans le chapitre 1, sont sensibles, à la température de projection, au choix du matériau et à l'épaisseur déposée. Avec un refroidissement cryogénique fort (buse de diamètre  $d_2$  et pression en  $\text{CO}_2$  de 20 bars) des contraintes de refroidissement, pour un revêtement d'épaisseur 700  $\mu\text{m}$ , peuvent être inférieures à 20 MPa, en valeur absolue.

Pour la projection des agents porogènes, les contraintes ont été mesurées approximativement à 1 MPa (quels que soient les paramètres de projection, les épaisseurs, le refroidissement). Du fait de ces faibles valeurs calculées, seules les contraintes issues des projections de la cordiérite et de la mullite sont évoquées dans le paragraphe suivant.

#### 4.5.2. Contraintes de trempe et contraintes résiduelles

Le Tableau 4.6 recense l'influence du refroidissement cryogénique, de l'épaisseur du revêtement, du débit de poudre de cordiérite, de la vitesse d'éclairement et du choix de la céramique sur l'évolution des contraintes de trempe et des contraintes résiduelles. Les contraintes de trempe sont calculées uniquement avec le modèle de Benabdi et Roche. En effet, l'approximation de Xiancheng *et al.* (cf. Annexe D) n'est valable que pour l'évaluation des contraintes de refroidissement. En complément de l'Équation 2.5, l'Équation 2.7 est également utilisée pour le calcul des contraintes de trempe (équation plus simple par sa forme).

Pour le calcul des contraintes résiduelles, le modèle de Benabdi et Roche est également retenu. Ces contraintes sont la somme des composantes liées à la trempe des particules et au refroidissement du système substrat/revêtement, calculées toutes les deux avec l'Équation 2.5. Les courbures associées à l'utilisation de ces modèles sont issues des graphiques représentés en début de ce chapitre.

De façon générale, la contrainte de trempe calculée n'excède pas 10 MPa. Cette contrainte en tension est caractéristique de la trempe des particules en projection plasma. Ces faibles valeurs de contraintes peuvent être expliquées par la forte viscosité des matériaux.

L'ensemble des contraintes résiduelles calculées pour les revêtements de cordiérite et de mullite est négatif (donc en tension).

Tableau 4.6 : Contraintes de trempe et contraintes résiduelles, selon le modèle de Benabdi et Roche, pour les projections plasma de cordiérite et de mullite

	Courbure (m <sup>-1</sup> )	Contraintes de trempe (MPa)		Contraintes résiduelles (MPa)
		Équation 2.5 <i>Benabdi et al.</i>	Équation 2.7 <i>Benabdi et al.</i>	Équation 2.5 <i>Benabdi et al.</i>
<b>Influence de la pression du refroidissement cryogénique, buse d<sub>1</sub> (bars)</b>				
18	0,038	5	5	- 46
20	0,034	5	4	- 36
22	0,037	5	4	- 30
24	0,027	4	3	- 27
<b>Influence de la pression du refroidissement cryogénique, buse d<sub>2</sub> &gt; d<sub>1</sub> (bars)</b>				
18	0,037	5	4	- 15
20	0,042	6	5	- 6
22	0,040	5	5	≈ 0
<b>Influence de l'épaisseur du revêtement (μm)</b>				
700	0,039	5	5	- 44
1 000	0,046	5	4	- 49
1 350	0,058	6	4	- 51
2 000	0,079	9	5	- 55
<b>Influence du débit de poudre de cordiérite (g/min)</b>				
14	0,0526	5	4	- 3
	0,0367	5	4	- 2
28	0,0483	7	6	- 5
	0,0419	6	5	- 6
48	0,0357	5	4	- 13
	0,0269	4	3	- 15
<b>Influence de la vitesse d'éclairement (mm/s)</b>				
500	0,0249	3	3	- 6
	0,0337	5	4	- 12
750	0,0320	5	4	- 6
	0,0197	3	2	- 14
1 000	0,0483	7	6	- 4
	0,0419	6	5	- 6
<b>Influence du choix de la céramique</b>				
Mullite	0,0850	14	12	- 5
Cordiérite	0,0450	6	5	- 6

D'après les équations de Benabdi et Roche, la contrainte de trempe de la mullite, est deux à trois fois supérieure à celle générée par la cordiérite, pour des revêtements d'épaisseur 700  $\mu\text{m}$ .

Néanmoins, la contrainte de refroidissement également plus élevée en valeur absolue pour la mullite vient compenser l'augmentation de la contrainte de trempe. Au final, les contraintes résiduelles sont de mêmes amplitudes pour les deux céramiques projetées ( $\approx -5$  MPa).

D'après le [Tableau 4.6](#), il n'y a pas d'évolution de la contrainte de trempe avec une augmentation du débit de  $\text{CO}_2$ , pour les deux buses cryogéniques utilisées. Elle augmente avec l'épaisseur du revêtement de cordiérite : elle passe de 5 à 9 MPa pour une épaisseur de 700 à 2 000  $\mu\text{m}$ . Les contraintes résiduelles résultantes, du fait des fortes valeurs de la contrainte de refroidissement, sont négatives et suivent l'évolution de cette dernière.

Dans les cas les plus extrêmes, les contraintes résiduelles sont de  $-46$  MPa pour la condition de refroidissement la moins importante et sont quasiment nulles pour celle refroidissant le plus le système substrat/revêtement (buse de diamètre  $d_2$  et pression de  $\text{CO}_2$  de 22 bars). Pour cette dernière condition, la contrainte de trempe en tension s'oppose avec la même amplitude à celle générée par le refroidissement du système, ce qui conduit à une contrainte résiduelle globalement nulle dans le revêtement.

Le débit de poudre de la céramique et la vitesse d'éclairement du dispositif de projection n'ont pas d'influence apparente sur l'amplitude de la contrainte de trempe : elle est identique pour les six expériences représentées dans le [Tableau 4.6](#).

Au début de ce chapitre (§4.2.2), l'influence du débit de poudre sur la génération de la courbure en cours de projection a été mise en évidence, ce qui n'était pas le cas de la vitesse d'éclairement. Avec le calcul de la contrainte de trempe, il semblerait qu'aucun de ces deux paramètres n'ait une influence. La diminution de la courbure, à la fin de la projection plasma, n'est pas assez significative pour en déduire une tendance sur l'évolution de la contrainte de trempe.

L'augmentation de la contrainte résiduelle avec une augmentation du débit de poudre est due à la contrainte de refroidissement (température de projection).

Pour conclure, la réalisation de revêtements d'épaisseur un centimètre est réalisable grâce à la très faible contrainte de trempe et au fort refroidissement mis en place. La contrainte de refroidissement en amplitude est proche de celle de la contrainte de trempe (courbure et contrainte résiduelle nulle après le refroidissement du système à  $T_{\text{amb}}$ ), pour des revêtements d'épaisseur 700  $\mu\text{m}$ .

## 4.6. Prémices à la réalisation de pièces épaisses autoportées

Avant d'évoquer la réalisation de pièces autoportées épaisses, un dernier point mérite une analyse, *a priori*, l'influence de la préparation de surface.

En effet, les éprouvettes utilisées avec l'ICP sont toutes relaxées thermiquement, ce qui n'a pas été le cas des différents substrats utilisés pour le développement architectural (cf. [chapitre 3](#)).

Or, la préparation de surface génère des contraintes non négligeables comparées à celles introduites durant les phases de projection et de refroidissement.

Pour illustrer cette influence, deux projections de cordiérite seule avec des vitesses d'éclairement différentes (500 et 1 000 mm/s) ont été faites avec le paramètre de projection C sur des éprouvettes en acier sablées non relaxées thermiquement. Les rugosités de surface sont proches de celles des éprouvettes utilisées avec l'ICP ( $R_a = 8 \mu\text{m}$ ) et de mêmes dimensions, seule l'épaisseur change (2,9 mm).

La courbure et la température issues de l'expérience réalisée avec la vitesse d'éclairement de 1 000 mm/s sont illustrées sur la [Figure 4.35](#) pour une épaisseur du revêtement de 500  $\mu\text{m}$ , alors qu'elle est de 700  $\mu\text{m}$  pour la vitesse d'éclairement plus faible (500 mm/s).

Une génération brutale de la courbure lors du premier cycle de projection ( $0,08 \text{ m}^{-1}$ ) apparaît sans évolution majeure par la suite. Hormis les premiers instants de la projection, l'allure de la courbure est caractéristique de l'ensemble des courbures observées dans l'étude précédente. Cette évolution de la courbure durant le premier cycle peut s'expliquer par une relaxation partielle des contraintes liées à la préparation de surface (sable, usinage, mise en forme). L'apport de chaleur fournie par les particules en fusion et le plasma est suffisamment important pour relaxer en surface ces contraintes. Après la première couche de cordiérite déposée, c'est-à-dire au bout d'un cycle de projection, l'influence du substrat ne se fait plus ressentir sur cette dissipation de contraintes.

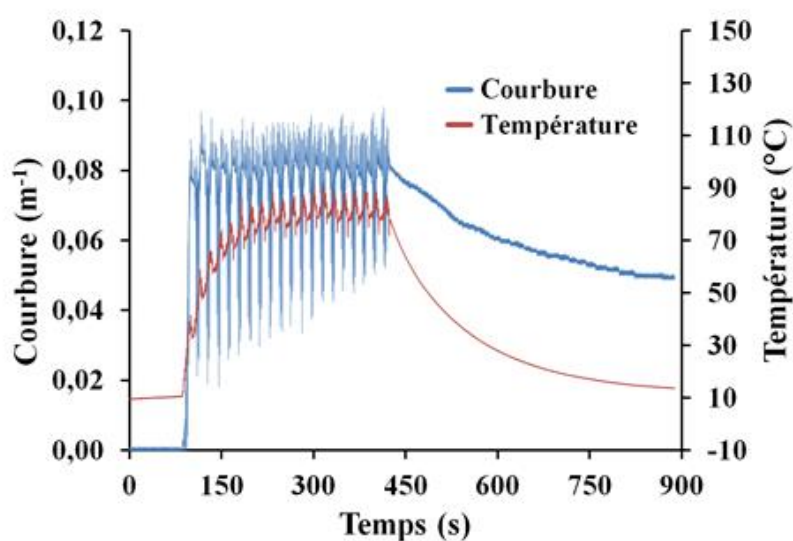


Figure 4.35 : Représentation de la courbure et de la température mesurées lors de la projection plasma de cordiérite sur une éprouvette en acier inoxydable sablée non relaxée thermiquement, avec une vitesse d'éclairement de 1 000 mm/s

Une deuxième explication proposée provient de l'influence de la rugosité de surface et des aspérités créées par le sablage. Pour les résultats présentés sur la [Figure 4.35](#), il semblerait que l'évolution de la courbure soit exclusivement due à la relaxation des contraintes liées à la préparation de surface. En effet, si des effets liés aux aspérités de surface étaient présents, ils auraient été mis en évidence avec les éprouvettes en aluminium relaxées thermiquement, or ce n'est pas le cas.

La nature du substrat de projection et son épaisseur (acier au lieu de l'aluminium) montrent une nette différence au niveau des amplitudes des oscillations mécaniques. Cela s'explique par la rigidité du substrat ( $E = 210 \text{ GPa}$ ), nettement supérieure à celle de l'aluminium ( $E = 69 \text{ GPa}$ ).

Également, l'inertie thermique est plus importante pour le système substrat/revêtement car l'acier conduit moins bien la chaleur que l'aluminium. L'introduction d'un gradient thermique dans ce système explique la flexion de l'éprouvette vers le dispositif de projection, ces oscillations suivent celles de la température mesurée avec les thermocouples.

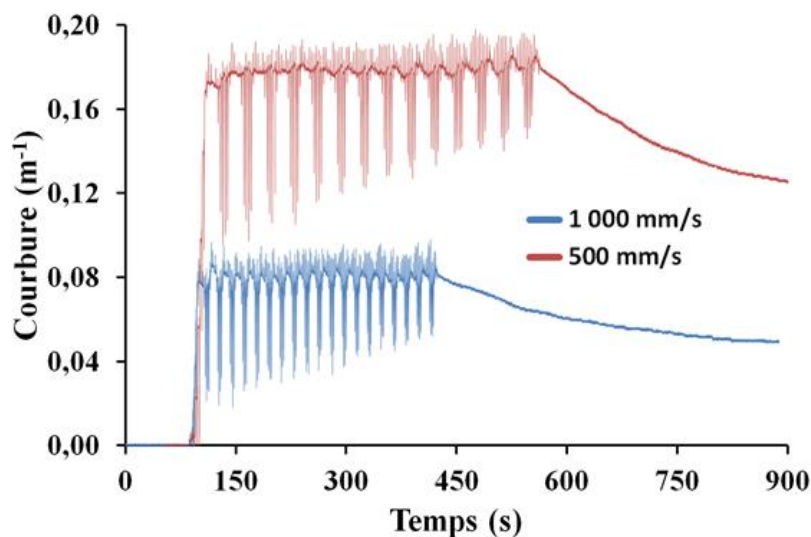


Figure 4.36 : Courbures du système cordiérite/substrat pour deux vitesses d'éclairage (500 et 1 000 mm/s) lors de la projection plasma de cordiérite sur une éprouvette en acier inoxydable sablée non relaxée thermiquement

La deuxième expérience réalisée avec une vitesse d'éclairage de 500 mm/s est représentée sur la Figure 4.36. La principale différence observée sur la variation de la courbure provient de l'instant initial. La courbure est environ deux fois plus grande après le premier cycle de projection, de l'ordre de  $0,17 \text{ m}^{-1}$  et de  $0,08 \text{ m}^{-1}$  pour des vitesses d'éclairage respectives de 500 et de 1 000 mm/s. L'augmentation drastique s'explique par l'apport de chaleur plus important liée à la vitesse de passage du dispositif de projection plus faible. Il y a alors une relaxation plus importante des contraintes de préparation de surface. Tout comme l'expérience représentée sur la Figure 4.35, cette relaxation n'est visible que lors du premier cycle.

## 4.7. Conclusion

Ce chapitre, basé sur l'étude de la génération des contraintes résiduelles avec la montée en épaisseur des revêtements obtenus par le procédé de coprojection plasma, a permis de mettre en évidence différents points notables :

- les contraintes de trempe développées par la projection plasma de mullite sont plus importantes que celles générées par la projection de la cordiérite (deux à trois fois supérieure). Elles n'excèdent pas 15 MPa en intensité avec la condition de projection plasma C et un débit de poudre proche de 30 g/min. La différence a été attribuée à la composition chimique des matériaux, avec la présence de silice plus importante pour la cordiérite (45 % mol.) ;

- les contraintes développées pendant les projections de polyester aromatique dépendent exclusivement de la température de projection. Plus elle est importante, plus la contrainte générée est grande. Néanmoins, du fait de la nature du polyester aromatique, les contraintes en amplitudes sont drastiquement inférieures (de l'ordre du MPa) à celles générées par la trempe des aluminosilicates ;
- les courbures générées par la projection du composé minéral sont négligeables comparées à toutes les autres. Cela témoigne de la faible adhérence du composé minéral au substrat et de la présence d'une forte discontinuité aux interfaces substrat/sous-couche et sous-couche/revêtement ;
- la vitesse d'éclairement n'a pas d'incidence apparente sur l'évolution de la contrainte de trempe des aluminosilicates. Il en est de même du débit de poudre, en prenant en compte les valeurs de contraintes calculées par le modèle de Benabdi et Roche et l'approximation de Xiancheng *et al.* ;
- il n'y a pas de discontinuités de contraintes générées par les phénomènes de reprise des projections plasma ;
- la projection de revêtements épais (épaisseur proche du centimètre) semble être réalisable avec l'emploi d'une sous-couche organique (130  $\mu\text{m}$ ). Lors de l'emploi de la sous-couche minérale, des phénomènes de décollement sont mis en évidence avec la configuration modifiée issue de l'ICP.

L'étude de la génération des contraintes résiduelles a mis en évidence les paramètres influant sur ces dernières. Ces paramètres sont pris en compte pour la réalisation des pièces épaisses poreuses autoportées présentée dans le [chapitre 5](#).

# **Chapitre 5 – Structures autoportées épaisses poreuses**





Les dispositifs de coprojection plasma et de refroidissement employés pour le développement architectural des revêtements poreux introduisent un certain nombre de paramètres à contrôler pour l'obtention des microstructures poreuses. De même, plus les temps de projection sont longs, plus le risque d'apparition d'artefacts devient également important. L'étude de la génération des contraintes résiduelles en fonction de l'influence des paramètres expérimentaux a mis en évidence l'importance significative de la température de projection. Plus cette dernière est faible (proche de la température ambiante), plus les contraintes résiduelles dans les revêtements, générées par le procédé, sont faibles.

Ainsi, le développement de structures épaisses implique de travailler avec un refroidissement cryogénique intense : des pressions de CO<sub>2</sub> élevées, un diamètre de buse important et une distance de convergence des deux jets de CO<sub>2</sub> faible. Par ailleurs, compte tenu de la forte épaisseur de revêtement attendue (approximativement un centimètre), il est intéressant d'avoir un rendement de dépôt le plus élevé possible. Dans ce but, des expériences préliminaires, aux essais sur de fortes épaisseurs de dépôt, sont réalisées pour montrer l'influence du refroidissement cryogénique et de la température de projection sur l'évolution du rendement pondéral de projection des deux agents porogènes utilisés.

Ces résultats et leur interprétation, font l'objet du début de ce chapitre, préambule à la partie portant sur la réalisation de structures épaisses poreuses autoportées. La seconde partie présente les pièces épaisses planes et cylindriques réalisées en mullite et en cordiérite. L'importance de la configuration de projection (cylindrique/plateau/statique) est mise en évidence avec la nature des sous-couches organique et minérale utilisées.

## **5.1. Influence du refroidissement cryogénique sur le rendement pondéral des agents porogènes**

Les deux composés organique et minéral utilisés en tant qu'agent porogène et sous-couche intermédiaire se comportent différemment vis-à-vis du plasma (due à l'absence de température de fusion du composé organique). Néanmoins, la projection plasma de ces deux matériaux est altérée par le dispositif de refroidissement cryogénique utilisé et par les conditions de refroidissement qui en découlent. L'influence du dispositif de refroidissement sur le rendement micrométrique de l'agent minéral et du composé organique est présentée.

Différentes expériences de coprojection de mullite avec le composé minéral et de cordiérite avec le polyester ont été réalisées sur des revêtements d'épaisseur de l'ordre du millimètre, épaisseur obtenue durant le développement architectural. Ces expériences ont été conduites en faisant varier les paramètres liés au système de refroidissement, dans le but d'obtenir des températures de projection proches de  $T_{amb}$ . Pour l'ensemble des expériences, la distance de projection est maintenue à 110 mm, le pas de déplacement de la torche à plasma à 6 mm et sa vitesse d'éclairement à 1 000 mm/s. Les débits de poudre de la mullite et de la cordiérite sont respectivement de 29 g/min et de 13 g/min.

### 5.1.1. Cas de l'agent minéral

Dans un premier temps, l'influence de la distance de convergence des deux jets cryogéniques de CO<sub>2</sub> du dispositif de refroidissement sur le rendement micrométrique du composé minéral (épaisseur déposée par cycle de projection) est mise en évidence avec une matrice de mullite (condition de projection C). La Figure 5.1 présente les rendements micrométriques obtenus avec un diamètre de buse d'injection du CO<sub>2</sub> d<sub>2</sub> et des distances de convergence de 180, 220, 240 et 300 mm. Les pressions du CO<sub>2</sub> associées à ces différentes distances de convergence sont respectivement de 18,5, 18,5, 19 et 20 bars. Le taux de porosité, mesuré par la méthode de la poussée d'Archimède, associé aux microstructures obtenues après l'évacuation de l'agent porogène est également présenté.

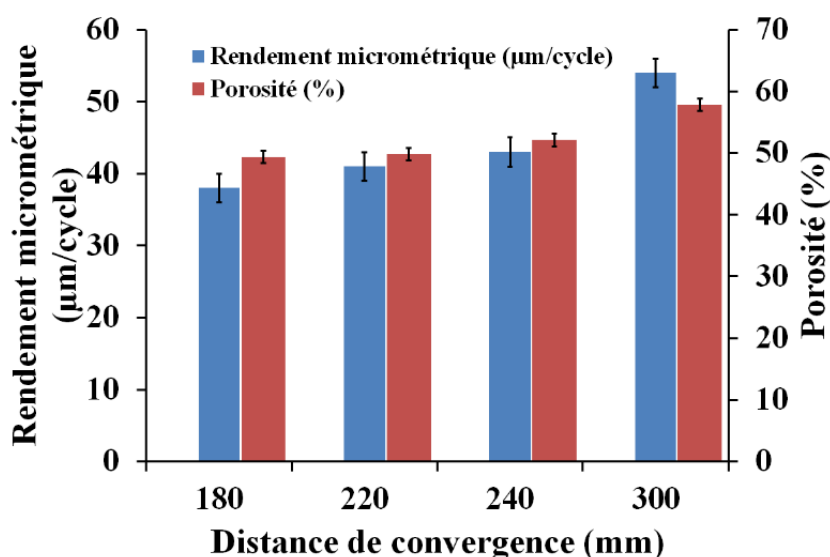


Figure 5.1 : Influence de la distance de convergence des deux jets cryogéniques de CO<sub>2</sub> du dispositif de refroidissement utilisé sur le rendement micrométrique et sur le taux de porosité des revêtements obtenus (diamètre de buse de l'injection du CO<sub>2</sub> : d<sub>2</sub>, pression du CO<sub>2</sub> : 18,5, 18,5, 19 et 20 bars pour des distances de convergence respectives de 180, 220, 240 et 300 mm)

Les mesures montrent que le rendement micrométrique augmente avec l'augmentation de la distance de convergence des deux jets de CO<sub>2</sub>, il passe de 38 à 54 µm/cycle pour des distances respectives de 180 et 300 mm. Cette tendance est observée sur la porosité des revêtements augmentant de 49 à 58 % pour les mêmes distances de convergence. La porosité étant principalement due à l'évacuation de l'agent porogène, donc à sa quantité dans le revêtement, cela signifie que l'augmentation du rendement micrométrique est étroitement liée au taux de dépôt du composé minéral. Cette augmentation ne peut pas être attribuée à la température de projection car elle est similaire pour les quatre expériences réalisées, de l'ordre de 30 à 40 °C, du fait de l'augmentation de la pression du CO<sub>2</sub>.

Le flux cryogénique semble directement affecter le dépôt de l'agent porogène lors des coprojections. Cela peut s'expliquer par une interaction entre le flux cryogénique et les particules minérales avant leur étalement sur le substrat. Des expériences complémentaires en projetant uniquement de la céramique ont été faites en faisant varier la distance de convergence.

Il n'y a pas d'influence du dispositif de refroidissement, pour la gamme de température évoquée ci-dessus, sur le rendement micrométrique de la céramique.

Il conviendrait de choisir pour la suite de l'étude, une distance de convergence des deux jets de CO<sub>2</sub> à laquelle le rendement du composé minéral est maximal (300 mm). Cependant, à cette distance, les revêtements autoportés présentent une forte rugosité de surface avec de nombreuses aspérités (cf. Figure 5.2). L'augmentation de la distance de convergence s'accompagne d'une augmentation de la rugosité de surface. Ces aspérités sont attribuées à la présence de grosses particules minérales partiellement fondues (de taille supérieure à 100 μm), sur lesquelles les particules de mullite viennent s'étaler et recouvrir la surface. Aussi, la distance de convergence est limitée à 220 mm pour la réalisation des pièces épaisses.



Figure 5.2 : État de surface d'un revêtement de mullite, obtenu pour une distance de convergence des jets de CO<sub>2</sub> de 300 mm, un diamètre de buse  $d_2$  et une pression du CO<sub>2</sub> de 20 bars, après évacuation de l'agent porogène

La Figure 5.3 compare le rendement micrométrique et le taux de porosité d'un revêtement obtenu avec la même distance de convergence des jets de CO<sub>2</sub> (180 mm), pour deux diamètres de buse d'injection ( $d_2$ , pour un refroidissement intense et  $d_1$  pour un refroidissement plus faible).

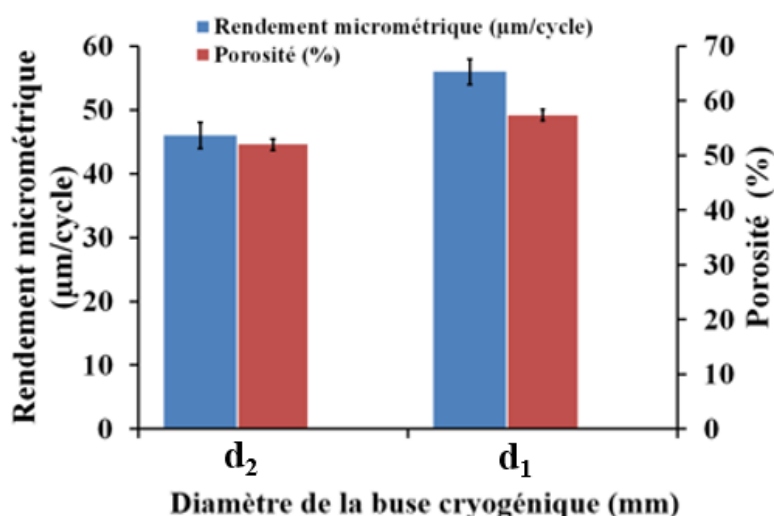


Figure 5.3 : Influence du diamètre des buses cryogéniques sur le rendement micrométrique (pression de 20 bars pour une buse de diamètre  $d_2$  et de 27 bars pour la deuxième buse) et la porosité d'un revêtement de mullite pour une distance de convergence des jets de CO<sub>2</sub> fixée à 180 mm

Le rendement micrométrique et la porosité sont plus faibles avec un fort refroidissement (buse de diamètre  $d_2$ ), mettant en évidence des interactions entre le flux cryogénique et le composé minéral plus importantes avec un tel refroidissement. En effet, plus le diamètre de la buse est important, plus le débit à la sortie de cette dernière est grand et plus le nuage qui suit est large et dense sur une plus grande distance (cf. [Figure 2.10](#)). Les interactions avec les particules en vol sont alors accrues pour un diamètre de buse important et pour une distance de convergence faible.

Le fait de travailler avec un diamètre de buse  $d_1$  limite la capacité à refroidir les revêtements en cours de construction, avec de forts débits de poudre ( $> 50$  g/min).

Compte tenu des résultats précédents, avec le composé minéral comme agent porogène, la réalisation des pièces a été faite avec un refroidissement cryogénique selon les conditions suivantes : une buse de diamètre  $d_2$  et une distance de convergence de 220 à 240 mm. La pression du  $\text{CO}_2$  est ajustée pour conserver une température de projection proche de la température ambiante. Par ailleurs, la présence d'irrégularités en surface est limitée, en travaillant avec des rendements micrométriques satisfaisants pour la réalisation de microstructures à l'échelle du centimètre.

### 5.1.2. Cas de l'agent organique

Différentes conditions de refroidissement ont été étudiées en utilisant le polyester aromatique afin de déterminer leur optimisation pour obtenir des contraintes de refroidissement dans les revêtements les plus faibles possibles. La cordiérite est utilisée comme matrice céramique. Les revêtements ont été réalisés avec la condition opératoire B, un débit en polyester fixé à 33 g/min et un débit en cordiérite de 13 g/min. La [Figure 5.4](#) représente le rendement micrométrique obtenu en fonction de la température de coprojection pour cinq conditions de refroidissement différentes, présentées dans le [Tableau 5.1](#).

Tableau 5.1 : Rendement micrométrique des revêtements obtenus par coprojection de cordiérite/polyester en fonction des conditions de refroidissement

Diamètre de la buse de refroidissement	Pression de $\text{CO}_2$ (bars)	Distance de convergence (mm)	Température moyenne de projection ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rendement micrométrique ( $\mu\text{m}/\text{cycle}$ )
$d_2$	21,5	180	20	48
$d_1$	26	180	40	71
$d_2$	20	180	45	82
$d_1$	27	180	50	109
$d_1$	21	180	80	103

La [Figure 5.4](#) met en évidence une augmentation du rendement micrométrique avec une augmentation de la température de projection. Au-delà de  $50^{\circ}\text{C}$ , il semblerait que le rendement de projection n'évolue plus, avec une stagnation aux alentours de  $100 - 110 \mu\text{m}/\text{cycle}$ . Cette augmentation a été attribuée à une augmentation du taux de dépôt du polyester aromatique

durant les coprojections, confirmé par une tendance similaire du taux de porosité, après évacuation de l'agent porogène.

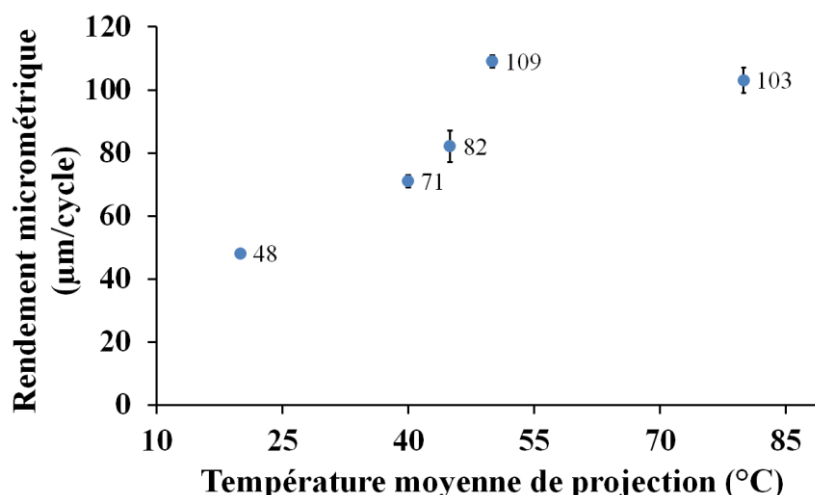


Figure 5.4 : Influence de la température de projection, liée aux conditions de refroidissement, sur le rendement micrométrique d'un revêtement de cordiérite/polyester

Par ailleurs, contrairement à ce qui a été obtenu avec la coprojection plasma de l'agent minéral, le rendement pondéral du polyester n'est pas affecté pour une distance de convergence située entre 180 et 300 mm, à iso-température à la surface des revêtements. Il n'y a pas, *a priori*, d'interactions entre le flux cryogénique biphasique et les particules de polyester en vol.

Des expériences ont été réalisées sans l'utilisation de la céramique, en projetant uniquement du polyester aromatique, avec un débit de polyester fixé à 33 g/min, pour différentes conditions de refroidissement (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Influence du rendement micrométrique de projection du polyester seul en fonction de la température de projection, obtenue avec des conditions de refroidissement différentes

Température moyenne de projection (°C)	30	50	70
Rendement micrométrique (µm/cycle)	31 ± 1	35 ± 1	34 ± 1
Diamètre buse de refroidissement (mm)	d <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>
Pression de CO <sub>2</sub> (bars)	21,5	24,5	20
Distance de convergence (mm)	180	180	180

Contrairement aux résultats de coprojection de cordiérite et de polyester (cf. Figure 5.4), la projection de polyester ne présente pas de variation du rendement micrométrique avec l'augmentation de la température moyenne de projection. Il y a donc une interaction entre la céramique projetée et le polyester durant la construction du revêtement. Cette interaction cesse lorsque la température de projection dépasse approximativement 55 °C. Une hypothèse serait d'envisager une ablation du polyester par la céramique projetée. La température de projection a une influence sur l'adhésion du polyester utilisé comme sous-couche intermédiaire. Cette diminution de l'adhérence est attribuée à la diminution de la formation des ponts filamenteux entre les différentes particules sphériques de polyester. La cohésion mécanique

est donc plus faible lorsque la température de projection est basse (< 30 °C). L'ablation du polyester serait donc favorisée pour de telles températures lorsqu'un dispositif de coprojection est utilisé.

Des expériences complémentaires ont été réalisées afin de s'assurer de l'absence de variation du rendement micrométrique en polyester selon le débit de particules injectées dans le plasma avec une température de projection de 80 °C (buse de diamètre  $d_1$  et une pression de CO<sub>2</sub> de 19 bars). À cette température, il n'y a plus, *a priori*, d'interactions entre les différents matériaux projetés. Au total, quatre débits de polyester ont été testés. Les mesures du rendement micrométrique associées à la coprojection, présentées sur la Figure 5.5, montrent une augmentation linéaire, ce qui illustre l'absence d'interaction entre les différents matériaux projetés.

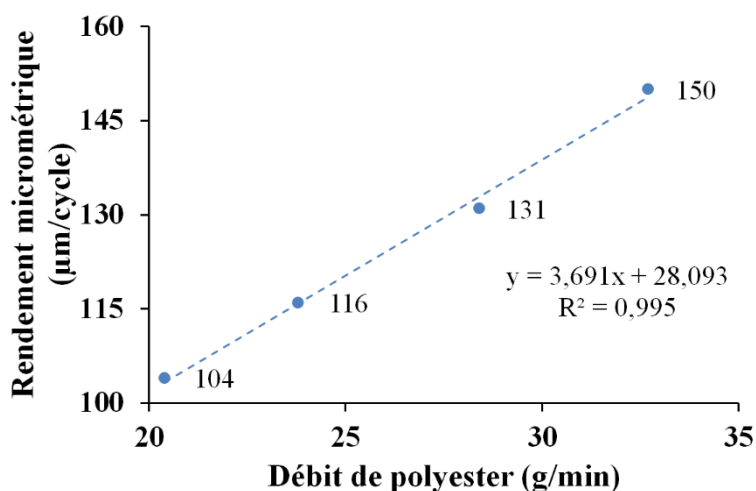


Figure 5.5 : Rendement micrométrique de revêtement en cordiérite/polyester (obtenu avec la condition de projection B et un débit en cordiérite de 13 g/min) en fonction du débit de polyester aromatique (20, 24, 29 et 33 g/min)

Les rendements micrométriques obtenus sont conséquents vis-à-vis des matériaux employés et de la température de projection recherchée. Un rendement de 150 µm/cycle est ainsi obtenu pour un débit de polyester de 33 g/min et un débit de cordiérite de 13 g/min.

Les deux agents porogènes employés sont donc directement sensibles aux conditions de refroidissement cryogénique utilisées :

- pour le composé minéral, les meilleures conditions de refroidissement pour obtenir un rendement micrométrique en coprojection supérieur à 50 µm/cycle sont une distance de convergence supérieure ou égale à 300 mm. Travailler avec une distance de convergence forte conduit à utiliser une pression de CO<sub>2</sub> plus importante pour maintenir des températures favorables à une diminution des contraintes résiduelles induites par le procédé de coprojection. Cependant, cette distance de convergence des deux jets de CO<sub>2</sub> de 300 mm conduit à une modification de la rugosité de surface avec d'importantes aspérités. Pour ces raisons, une distance de convergence de 220 mm est retenue pour la réalisation des pièces épaisses autoportées ;

- pour le composé organique, bien que des rendements de 150  $\mu\text{m}/\text{cycle}$  peuvent être atteints, du fait de la difficulté à maintenir une température de projection proche de 80 °C durant les projections plasma, avec la dimension des pièces revêtues et des contraintes résiduelles générées par une telle température sur des épaisseurs proches du centimètre, des rendements micrométriques plus faibles aux alentours de 70  $\mu\text{m}/\text{cycle}$  sont utilisés (Figure 5.4).

## 5.2. Élaboration de pièces épaisses planes

Le développement architectural présenté au chapitre 3 a été réalisé avec des épaisseurs de revêtement de l'ordre du millimètre. Or, les spécifications liées aux applications d'isolation thermique visées imposent un centimètre d'épaisseur pour les pièces structurées poreuses. Les études précédentes ont mis en évidence les paramètres clés nécessaires à la montée en épaisseur des microstructures obtenues dans le chapitre 3. Ces microstructures diffèrent, *inter alia*, selon la nature de l'agent porogène utilisé.

Le mot épais dans la suite de ce chapitre fait toujours référence à un revêtement d'épaisseur un centimètre.

Une première étude porte sur la coprojection de la cordiérite et de l'agent minéral pour minimiser l'état de contraintes présent dans les revêtements (Figure 4.14), du fait de la présence plus importante de silice dans la cordiérite par rapport à la mullite. Ensuite, une seconde étude sur la coprojection de mullite et de polyester est présentée.

Pour rappel, l'architecture des revêtements obtenus avec l'agent minéral est similaire, quelle que soit la céramique utilisée, seuls les taux de porosité diffèrent. En effet, contrairement à l'utilisation de l'agent organique, il n'est pas nécessaire de faire un traitement thermique des échantillons obtenus postprojection plasma. Du chapitre 3 découlent deux microstructures différentes qui sont étudiées dans la suite : une première obtenue avec la poudre agglomérée-frittée et une deuxième obtenue avec la poudre de type fondue-broyée. Les conditions de projection plasma diffèrent selon la céramique utilisée comme matrice.

### 5.2.1. Coprojection de cordiérite et d'agent minéral

Comme pour les revêtements obtenus durant le développement architectural, une sous-couche minérale d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  est réalisée dans cette partie sur des éprouvettes en aluminium, de dimensions 100x100x5 mm, pour l'obtention de revêtements en cordiérite épais.

Pour éviter d'introduire, dès le début de ce développement d'éventuels artefacts liés à un fort taux de porosité, un revêtement à 55 % de porosité est obtenu avec la condition de projection C et la poudre de type agglomérée-frittée. Sa microstructure est représentée sur la Figure 5.6. Cette dernière a été obtenue sans la présence d'artefacts (fissures, cloquage, décollement et délamination du revêtement) avec un rendement micrométrique de 52  $\mu\text{m}/\text{cycle}$ , il faut donc 200 cycles pour obtenir un revêtement épais. Du fait de la capacité des distributeurs de poudre utilisés (1,1 L), cette projection est réalisée en 6 fois. Cela permet d'incrémenter manuellement la distance de projection afin de maintenir cette dernière fixe à 110 mm durant les coprojections.



Les conditions de refroidissement, dépendantes de la température ambiante et des conditions climatiques extérieures, ont été fixées pour maintenir la température de projection la plus faible possible (40 à 50 °C). Du fait de la géométrie de l'éprouvette (100x100x10 mm), la configuration plateau décrite dans le chapitre 2 (§2.1.2.2.2) permettant de revêtir simultanément quatre plaques est utilisée.

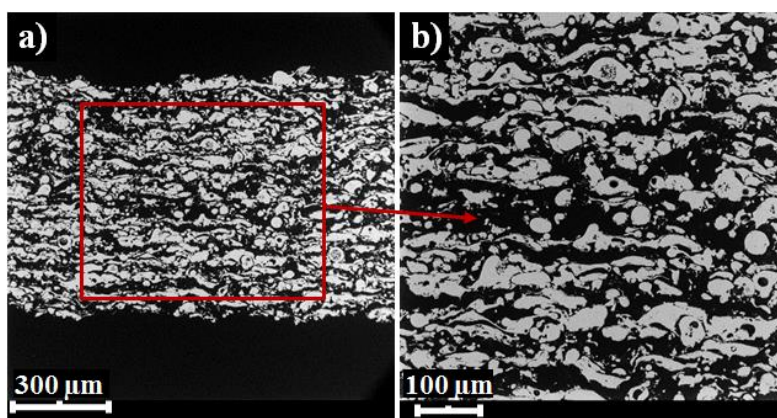


Figure 5.6 : Microstructure poreuse (55 %) en cordiérite visée pour obtenir une épaisseur d'un centimètre, (a) grandissement x225 et (b) grandissement x500, sans sous-couche intermédiaire

Le sablage est effectué sur les deux faces des plaques pour diminuer autant que faire se peut la flèche générée par ce dernier. Une rugosité arithmétique de l'ordre de 5 µm a été réalisée, avec du corindon (de type AVB 46).

L'étude sur la génération des contraintes résiduelles a montré que la flèche est une grandeur caractéristique des contraintes emmagasinées. Une mesure du profil de la surface, après la réalisation de la sous-couche minérale (de 100 µm d'épaisseur), a donc été effectuée avec un profilomètre (de type MarSurf). La flèche a une valeur de 100 µm suivant l'axe x (Figure 5.7), c'est-à-dire l'axe parallèle à celui du déplacement de la torche à plasma. Les mêmes valeurs de flèche sont obtenues pour des mesures faites suivant un axe perpendiculaire. L'amplitude mesurée est suffisamment faible par rapport aux dimensions du substrat, donc négligeable. L'éprouvette peut être considérée comme plane à l'issue de la projection de la sous-couche.

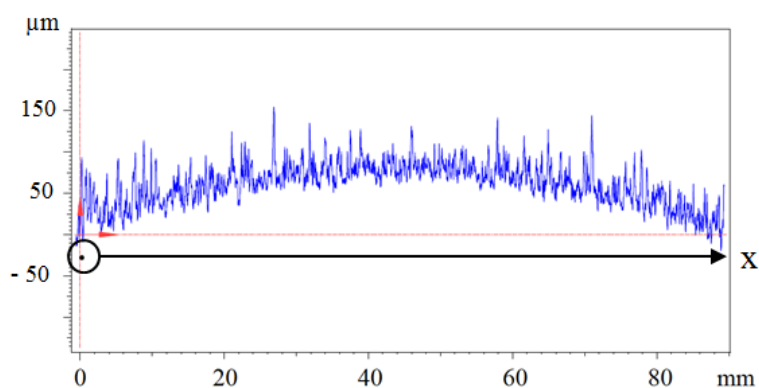


Figure 5.7 : Profil suivant une largeur d'une plaque revêtue de la sous-couche minérale (100 µm)

Après trois coprojections, une étape intermédiaire d'analyse est introduite dans la procédure pour :

- la vérification de l'absence d'artefacts en surface des revêtements ;
- l'étude du comportement du revêtement durant l'évacuation de l'agent porogène : contrôle qualitatif de l'intégrité du revêtement autoporté ;
- et la mesure du rendement micrométrique obtenu.

Un échantillon est enlevé du plateau, les trois autres sont laissés en place.

L'échantillon obtenu après 100 cycles ne présente aucun artefact à sa surface (Figure 5.8a,b). Le rendement micrométrique correspond à la valeur attendue (52  $\mu\text{m}/\text{cycle}$ ). La comparaison du rendement micrométrique mesuré avec ceux obtenus durant le développement architectural permet d'envisager une microstructure similaire pour un même rendement. L'analyse de la surface ne montre pas d'inhomogénéité de l'épaisseur, ni d'aspérité de surface, ni de décohésion du revêtement, ni de délamination des bords de l'éprouvette ni de fissures apparentes au sein du revêtement.

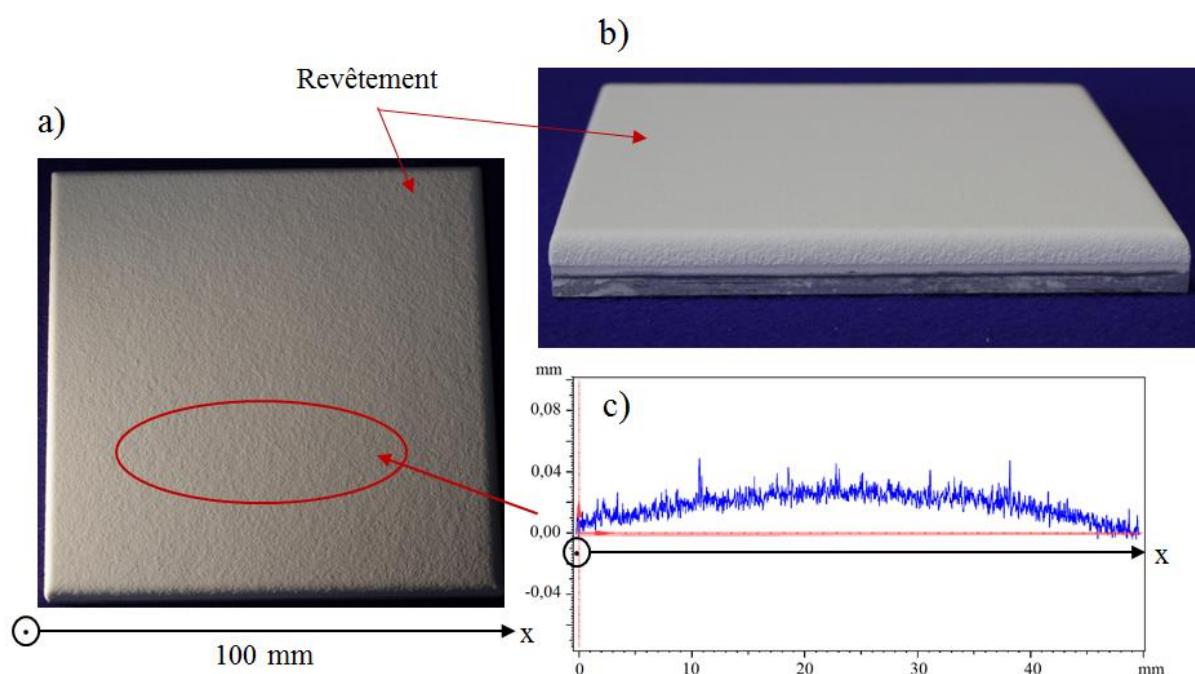


Figure 5.8 : (a) Plaque en aluminium (100x100x5 mm) revêtue de 5 mm de cordiérite/agent minéral et d'une sous-couche minérale d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$ , (b) même plaque vue de profil, (c) profil de la surface selon une largeur pour illustrer l'absence de flèche apparente et d'artefacts

La flèche mesurée, de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$  (Figure 5.8c), est plus faible que celle présente à l'issue de la projection de la sous-couche (100  $\mu\text{m}$ ), principalement due à la préparation de surface (sablage). Cette diminution peut s'expliquer par la trempe des particules et la mise en tension du revêtement suite aux coprojections plasma de cordiérite et d'agent minéral. La génération des contraintes résiduelles en tension a pour conséquence de courber légèrement le système substrat/revêtement dans le sens opposé à celui généré par la préparation de surface, où le substrat était en compression.

L'élimination de l'agent minéral entraîne la formation du revêtement poreux autoporté présenté sur la Figure 5.9. Sa surface n'est pas modifiée et ne présente pas d'artefact apparent, comme le revêtement postprojection de la Figure 5.8. Néanmoins, plusieurs ouvertures dans le

revêtement formant des feuillets, non identique en nombre, sont observées sur l'ensemble des côtés de l'éprouvette, dues à l'élimination du composé minéral. Par exemple, sur l'échantillon présenté sur la [Figure 5.9](#), trois côtés présentent une seule ouverture, localisée au milieu de l'épaisseur du revêtement (coin 1). Le dernier côté montre deux ouvertures formant trois feuillets de même épaisseur (coin 2).

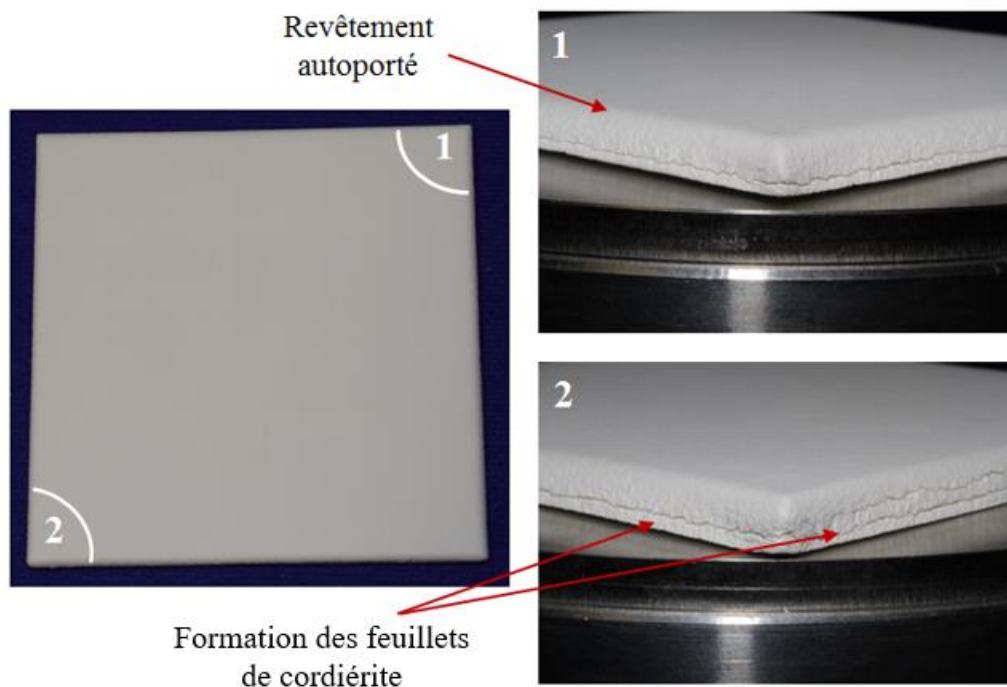


Figure 5.9 : Revêtement de cordiérite autoporté, d'épaisseur 5 mm obtenu avec la configuration plateau suite à l'évacuation de l'agent minéral. Illustration de la formation de feuillets

Ces ouvertures engendrent des zones de fragilité à l'intérieur du revêtement et une augmentation de son épaisseur (de l'ordre d'un millimètre), ce qui entraîne un affaiblissement de la tenue mécanique même pour de faibles taux de porosité (55 %). Concernant les propriétés thermiques, l'ouverture des feuillets, et par conséquent, l'introduction de couches d'air à l'intérieur du revêtement, peuvent engendrer une diminution de la conductivité thermique du matériau. Ces couches d'air épaisses, disposées perpendiculairement aux flux de chaleur incident cassent la continuité des lignes de flux de chaleur dans la microstructure, ce qui améliore les propriétés thermiques.

Ce problème n'a pas été mis en évidence durant le développement architectural, du fait de la « faible » épaisseur des revêtements obtenus (1 mm). Pour éviter la formation des feuillets, il serait nécessaire de travailler avec des taux de porosité plus faibles (< 55 %), pour que l'augmentation de la rigidité de la structure s'oppose aux forces générées par l'évacuation de l'agent minéral, responsable de la formation des feuillets de cordiérite. Cependant, les taux de porosité expérimentalement réalisables, sans délamination, sont insuffisants pour les applications d'isolation thermique visées (> 70 %).

L'expérience avec les trois plaques restantes sur le plateau a été poursuivie jusqu'à l'obtention des revêtements épais. Les échantillons finaux ne présentent pas d'artefact apparent en surface ni sur les bords. Néanmoins, une légère surélévation de ces derniers est constatée. Elle témoigne

du faible état de contraintes généré par l'ensemble des projections, malgré l'épaisseur du revêtement.

Les mêmes observations de formation de feuillets (quatre sur la [Figure 5.10b](#)) ont été observées sur les revêtements épais de cordiérite/agent minéral, après l'évacuation de l'agent minéral. Un exemple de revêtement obtenu est présenté sur la [Figure 5.10](#).

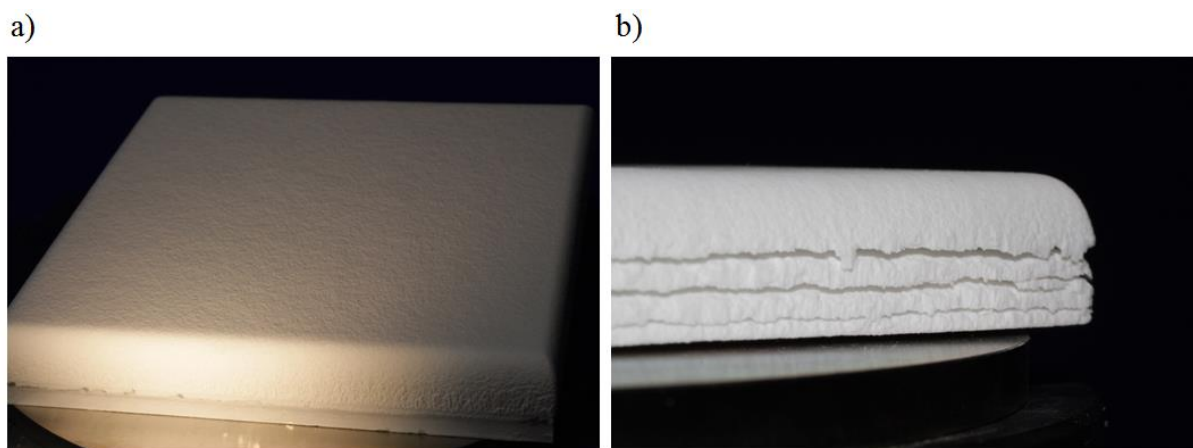


Figure 5.10 : Revêtement épais de cordiérite/agent minéral obtenu avec la configuration plateau, (a) postprojection, (b) après l'élimination de l'agent minéral, formation de plusieurs feuillets au sein du dépôt

Les rendements micrométriques mesurés sur les revêtements à la fin des coprojections, et en conséquence, les microstructures obtenues, sont similaires à celles présentées dans le [chapitre 3](#). Globalement, aucun artefact n'est issu de l'étape de la projection. Ces derniers apparaissent durant l'élimination de l'agent porogène et sont intrinsèques à sa nature, lorsque les taux de porosité dépassent 50 %, pour les matériaux et substrats utilisés.

Les revêtements de cordiérite autoportés épais obtenus avec l'agent minéral présentent plusieurs feuillets d'épaisseurs similaires. Une augmentation de l'épaisseur des dépôts, de 10 à 12,5 mm (soit 25 %), est constatée après l'élimination de l'agent porogène. La quantité d'air présente dans les revêtements, générée par la formation des feuillets, augmente avec l'épaisseur des dépôts.

La formation des microstructures de cordiérite stratifiées épaisses, dont les taux de porosité sont supérieurs à 50 %, est difficilement réalisable avec l'utilisation du composé minéral comme agent porogène. En conséquence, les coprojections de mullite ou de cordiérite et d'agent minéral n'ont pas été envisagées.

Néanmoins, les coprojections ont abouti à la réalisation de dépôt épais grâce aux expériences préliminaires de la maîtrise du procédé de projection, en contrôlant la génération des contraintes avec le système de refroidissement, tout en considérant les interactions entre le flux cryogénique et l'agent minéral.

Pour la suite de l'étude, l'agent minéral a été remplacé par le polyester aromatique, évacué par traitement thermique. Pour la matrice céramique, la mullite a été préférée compte tenu du retrait de la cordiérite après traitement thermique. En effet, pour une plage de température comprise entre  $T_{amb}$  et 1 100 °C, les microstructures en mullite ne sont pas altérées par les traitements

thermiques réalisés. Néanmoins, pour des températures de fonctionnement inférieures à 800 °C, température à laquelle la cordiérite commence à fritter, la coprojection de polyester associée à cette dernière peut être envisagée.

## 5.2.2. Cas de la mullite et de l'agent organique

### 5.2.2.1. Emploi de la sous-couche minérale

La même stratégie expérimentale employée avec l'agent minéral est utilisée avec le composé organique pour la réalisation de microstructures en mullite à 70 % de porosité. Cette valeur est supérieure à celle visée précédemment (§5.2.1) du fait d'une meilleure cohésion mécanique des échantillons obtenus après l'évacuation du polyester aromatique. La microstructure attendue est celle de la [Figure 5.11](#), obtenue avec des débits de poudres, pour la mullite (de type fondue-broyée) et le polyester, respectivement de 28 et de 20 g/min, et la condition de projection plasma C.

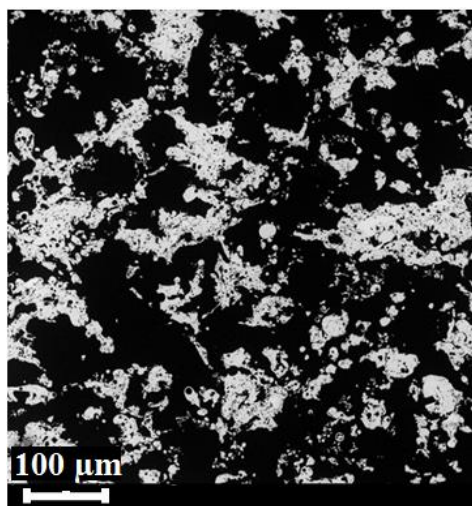


Figure 5.11 : Microstructure de mullite poreuse attendue pour la réalisation de revêtement épais autoporté

Des éprouvettes en aluminium, de dimensions 100x100x5 mm, sont utilisées pour la réalisation des plaques poreuses en mullite. Elles ont subi la même préparation de surface (sablage avec du corindon,  $R_a = 5 \mu\text{m}$ ) et sont revêtues d'une sous-couche minérale de 100  $\mu\text{m}$ . Contrairement à la projection plasma de cordiérite, l'utilisation de la mullite en tant que matrice céramique peut induire une délamination du revêtement pendant la projection. En effet, les contraintes de trempe générées par l'étalement et la solidification des particules de mullite sont plus importantes que celles générées lors de la projection de cordiérite (cf. [Figure 4.14](#)).

Le système de refroidissement est contrôlé de façon à maintenir une température moyenne de projection proche de 40 °C, afin de garder un rendement micrométrique de 70  $\mu\text{m}/\text{cycle}$ . Avec un tel rendement, 150 cycles de projection suffisent pour atteindre un centimètre d'épaisseur. Deux projections successives de 75 cycles sont ainsi envisagées afin d'incrémenter la distance de projection et de vérifier l'intégrité des revêtements.

Contrairement aux plaquettes de cordiérite/agent minéral, celles de mullite/polyester sur une sous-couche minérale se sont désolidarisées de leur substrat avant la fin de la première

projection des 75 cycles. Cette désolidarisation, attendue (cf. [Figure 4.33](#)), est due à la faible adhérence de la sous-couche minérale au substrat en aluminium et à l'accumulation des contraintes de trempe durant la coprojection (cf. [chapitre 4](#)). L'utilisation de la mullite accentue la génération de contraintes et diminue l'épaisseur du revêtement à laquelle la délamination se produit. La différence de géométrie des substrats employés (éprouvettes de 229x25x2,3 mm pour les mesures de contraintes résiduelles avec l'ICP et plaques de 100x100x5 mm pour la réalisation de dépôts épais avec la configuration plateau) explique l'écart des épaisseurs de revêtement pour cette délamination. Également, les rugosités de surface utilisées pour la réalisation des plaques sont plus faibles (4,5  $\mu\text{m}$ ) que celles mesurées sur les éprouvettes utilisées avec l'ICP (8 – 9  $\mu\text{m}$ ). Or, plus la rugosité de surface est grande, plus l'adhérence du revêtement est élevée [99], [100]. Par ailleurs, l'épaisseur de la sous-couche est propice à la réalisation des revêtements épais, 100  $\mu\text{m}$  pour les plaques alors qu'elle était de 200  $\mu\text{m}$  pour les éprouvettes (ICP).

Ainsi, une solution potentielle réside dans l'augmentation de la rugosité de surface des plaques en aluminium mais en augmentant cette dernière de 4,5  $\mu\text{m}$  à 9,0  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur des revêtements obtenus n'excède jamais 4 mm ([Figure 5.12a,b](#)). Le phénomène de délamination du dépôt a toujours lieu et se produit à l'interface sous-couche minérale/revêtement. Il avait lieu entre le substrat et la sous-couche pour les éprouvettes en aluminium (ICP). Cela signifie que l'adhérence du revêtement sur la sous-couche est plus faible que celle entre le substrat et la sous-couche. Dans les deux situations, c'est la nature de l'agent minéral, sous la forme de cristaux peu cohésifs, qui entraîne ces délaminations.

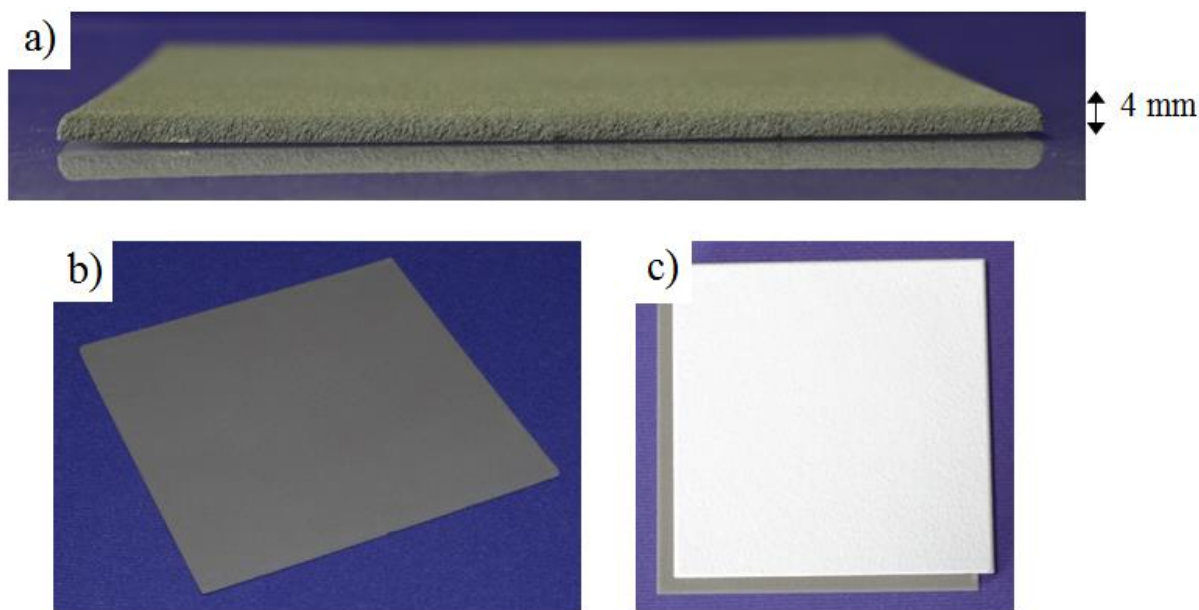


Figure 5.12 : Revêtement autoporté de mullite/polyester obtenu avec la configuration plateau sur une sous-couche minérale (100  $\mu\text{m}$ ) (a),(b) avant et (c) après traitement thermique (900  $^{\circ}\text{C}$ , 1 h, 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

Par ailleurs, les quatre extrémités des plaques sont courbées, du fait des contraintes résiduelles emmagasinées.

Les plaques obtenues ont néanmoins été traitées thermiquement pour éliminer l'agent porogène. Le traitement thermique réalisé avec le développement architectural des microstructures

poreuses, à 500 °C durant 4 h ([chapitre 3](#)), n'est pas suffisant pour les dimensions employées : des traces de résidus carbonés sont visibles sur les échantillons. Un deuxième traitement thermique à 900 °C, pendant 1 h ([Figure 5.12c](#)), a alors été effectué et permet l'élimination totale du polyester dans toute l'épaisseur des autoportés sans retrait dans l'épaisseur ni dans le plan des dépôts obtenus.

Devant l'incapacité à obtenir des dépôts épais avec la sous-couche minérale, le polyester aromatique a été utilisé comme sous-couche intermédiaire.

### 5.2.2.2. Utilisation de la sous-couche organique

#### 5.2.2.2.1. Utilisation de la configuration cylindrique

L'emploi du polyester comme sous-couche intermédiaire (130 µm) impose un changement de nature du substrat : l'aluminium ne supporte pas la température du traitement thermique envisagé pour éliminer la sous-couche (500 °C). Pour pallier ce problème, des plaques en acier inoxydable (316 L), de dimensions 100x100x5 mm, sont utilisées. Un traitement thermique à 500 °C durant 2 h est alors suffisant pour désolidariser les dépôts et ainsi récupérer les différents substrats qui sont recyclés. Puis, un second traitement thermique à 900 °C durant 1 h garantit l'élimination totale du polyester dans l'épaisseur du revêtement.

Une première étape avec des plaquettes en acier inoxydable, de dimensions 50x50x2 mm, a prévalu avant d'utiliser des supports plus grands (plaques de dimensions 100x100x5 mm) afin d'étudier l'intégrité des revêtements après l'élimination du polyester aromatique. La configuration cylindrique mise en œuvre dans le chapitre 3 ([§2.1.2.2.1](#)), avec les mêmes conditions de projection que celles employées précédemment, sont utilisées. Pour corroborer les phénomènes de décollement observés avec la projection de la sous-couche minérale (cf. [chapitre 4](#)), des plaquettes en aluminium recouvertes au préalable de la sous-couche minérale sont également revêtues avec celles en acier, recouvertes de polyester.

Les coprojections réalisées sur les plaquettes en aluminium sont infructueuses. Les revêtements se décollent lorsque l'épaisseur de 3 mm est atteinte. La sous-couche minérale, en l'état, ne peut donc plus être utilisée pour la réalisation des revêtements épais.

Les revêtements de mullite/polyester issus des plaquettes en acier (de dimensions 50x50x2 mm) recouvertes d'une sous-couche de polyester ne présentent pas d'artefacts apparents à leur surface, avec les épaisseurs d'un centimètre visées.

La [Figure 5.13](#) présente un exemple de revêtement réalisé avant et après les deux traitements thermiques. Une analyse microstructurale a montré l'absence de modification de l'agencement et de la structure de la matrice céramique obtenue, ce qui est en adéquation avec le développement architectural effectué [chapitre 3](#).

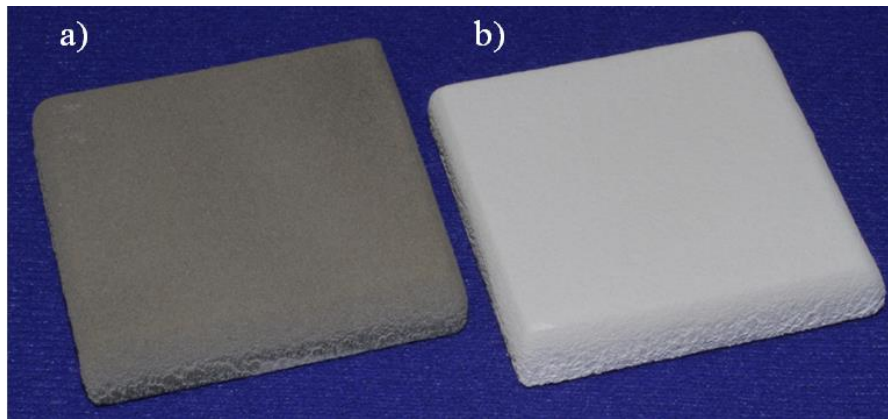


Figure 5.13 : Revêtement de mullite/polyester épais autoporté (50x50x10 mm) obtenu avec la projection de la sous-couche organique et la configuration cylindrique, (a) postprojection plasma, (b) après traitements thermiques

Les résultats sont transposés sur des plaques en acier de dimensions 100x100x5 mm. Pour cela, la configuration plateau est de nouveau utilisée.

#### 5.2.2.2.2. Utilisation de la configuration plateau

La configuration plateau permettant de projeter sur des substrats de plus grande taille a été utilisée avec les plaques en acier de dimensions 100x100x5 mm. Une sous-couche organique de 130  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est réalisée avec la condition opératoire D sur les plaques en acier sablées, caractérisées par une rugosité arithmétique de 5 – 6  $\mu\text{m}$ , obtenue avec du corindon.

La mullite et le polyester sont ensuite projetés (en deux étapes) pour obtenir des plaques épaisses autoportées (Figure 5.14). La surélévation à chaque bord des éprouvettes témoigne des contraintes résiduelles emmagasinées (Figure 5.14a). L'absence de planéité des revêtements est préjudiciable à leur emploi ultérieur.

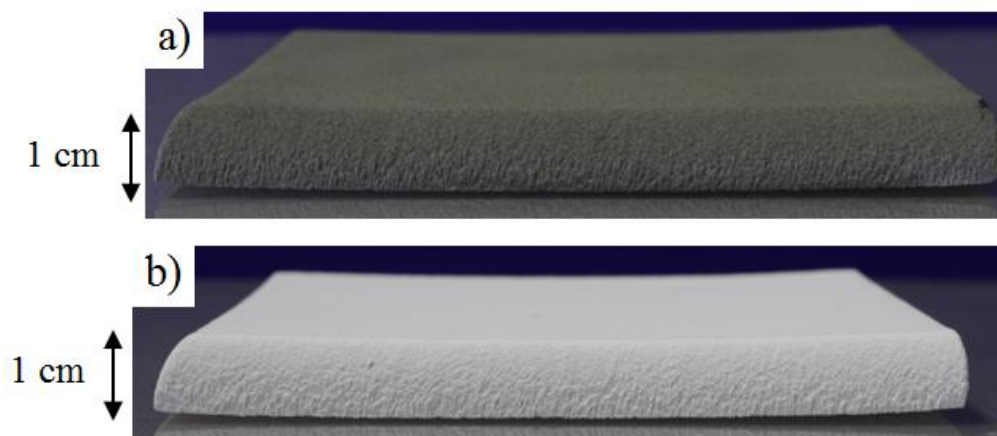


Figure 5.14 : (a) Revêtement de mullite/polyester autoporté épais obtenu avec la configuration plateau et l'utilisation d'une sous-couche organique d'épaisseur 130  $\mu\text{m}$ , (b) revêtement poreux obtenu après traitement thermique (900 °C, 1 h, 5 °C/min)

Les revêtements se sont désolidarisés manuellement du fait de la courbure du revêtement. Le traitement thermique à 500 °C permettant d'éliminer la sous-couche organique n'a donc pas été réalisé (il a été fait ultérieurement pour réutiliser les substrats).



Aucune différence au niveau de la microstructure n'est observée à l'issue du traitement thermique à 900 °C : la flèche générée et l'épaisseur des revêtements sont identiques.

Pour corriger la courbure des échantillons obtenus, il convient de s'intéresser à la température de projection. En effet, l'augmentation de cette dernière est principalement responsable de l'augmentation des contraintes résiduelles. Néanmoins, le même système de refroidissement a été utilisé pour les configurations cylindrique et plateau. Pour rappel, des plaquettes sans courbure apparente ont été réalisées au préalable avec la configuration cylindrique (Figure 5.13). Une spécificité intrinsèque au support de projection est donc responsable de l'augmentation des contraintes générées durant les phases de projection et de refroidissement. Les mesures de températures enregistrées avec le pyromètre embarqué, dont la zone de mesure se situe à 2 cm au-dessus du point d'impact des particules, pour les configurations plateau et statique sont illustrées sur la Figure 5.15.

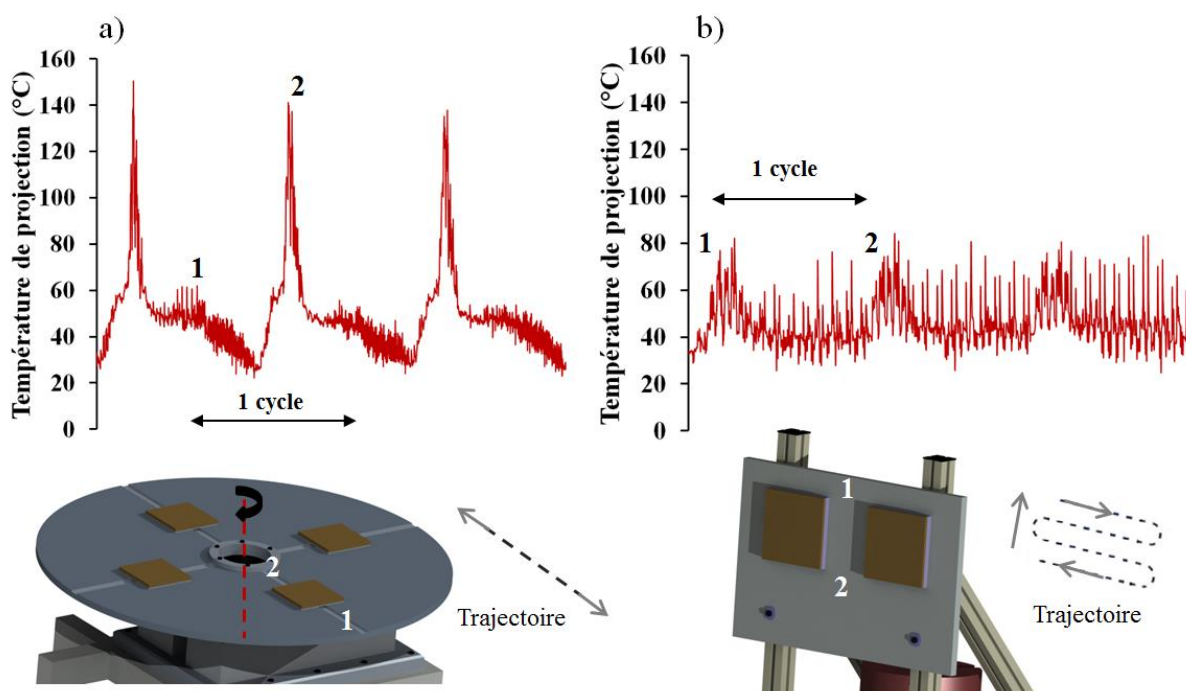


Figure 5.15 : Évolution de la température de projection selon la configuration utilisée : (a) plateau et (b) statique

Le cas de la configuration statique évoquée sur la Figure 5.15b est explicité dans la prochaine partie. Avec le dispositif plateau, les mesures de la température de projection montrent une inhomogénéité de cette dernière au cours de la projection, selon la localisation de la torche à plasma sur le rayon du plateau, elle varie en moyenne de 30 à 140 °C. Quand le jet plasma se situe à la localisation 1 (Figure 5.15a), la température se situe entre 30 et 50 °C alors qu'elle dépasse 130 °C à la localisation 2. Or, le système de refroidissement cryogénique a un débit constant pendant la projection et le temps de séjour du plasma sur les quatre plaques disposées sur le plateau est constant quelle que soit la position du dispositif de projection. Plus il avance vers l'intérieur du plateau, plus ce dernier accélère pour maintenir la vitesse d'éclairement constante à 1 000 mm/s. Cependant, l'évacuation de la chaleur issue du plasma et de l'étalement des particules est plus importante à la localisation 1 comparée à celle de la position 2. Cette élévation de la température explique la surélévation des bords des revêtements durant leurs constructions, conséquence de l'augmentation des contraintes résiduelles. Cet effet de

bord est plus intense pour ceux localisés vers l'intérieur du plateau. Cette augmentation de la température génère une augmentation des contraintes de trempe avec l'apparition et la disparition d'un gradient de température au sein des dépôts à chaque cycle de projection. Une dilatation du système revêtement/sous-couche/substrat s'effectue à chaque cycle et porte préjudice à l'intégrité du dépôt obtenu.

Pour diminuer l'inhomogénéité de la température de projection, la pression du CO<sub>2</sub> devrait être modifiée lorsque le dispositif de projection s'avance vers le centre ou l'extérieur du plateau. Du fait de l'inertie du système de refroidissement et de la faible durée d'un cycle de projection, approximativement 15 s, cet asservissement est impossible. Aussi, une autre configuration de projection, décrite dans le chapitre 2 (§2.1.2.2.3), dite statique, a été employée.

#### 5.2.2.2.3. Utilisation de la configuration statique

Pour cette configuration, le substrat est fixe, la torche à plasma et le système de refroidissement se déplacent, garantissant un dépôt et un refroidissement uniformes sur la surface des plaques. Ainsi, l'expérience réalisée avec la configuration plateau a été reproduite avec la configuration statique, avec une réduction du nombre de substrats, 3 au lieu de 4. Les plaques obtenues sont illustrées sur la [Figure 5.16](#) et sont comparées à celles obtenues avec le dispositif plateau.

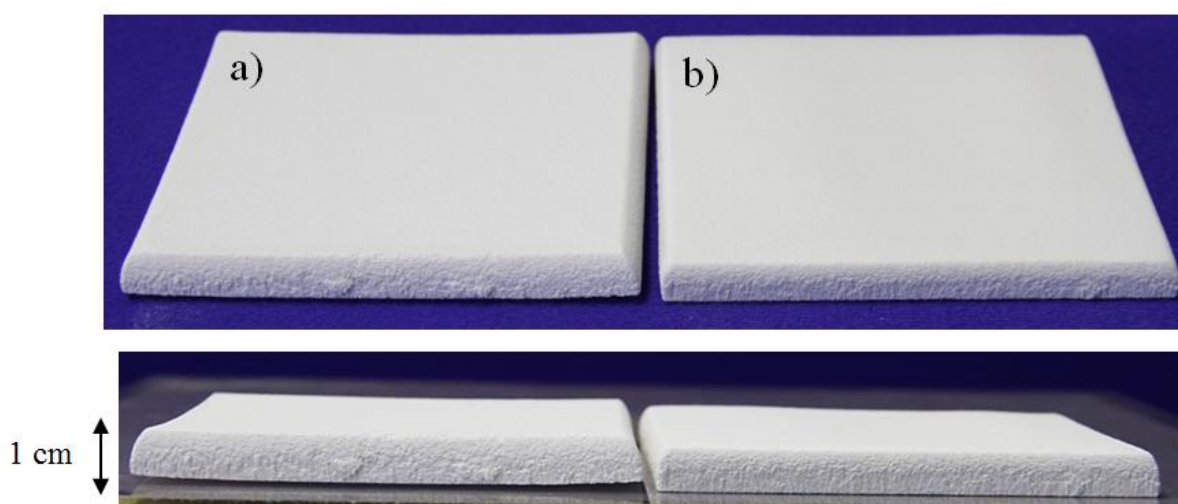


Figure 5.16 : Comparaison entre les revêtements de mullite poreux, de dimensions 100x100x10 mm, obtenus avec les configurations (a) plateau et (b) statique, après le traitement thermique à 900 °C, et l'emploi du polyester en tant que sous-couche intermédiaire (130 μm)

Les plaques finales sont planes sans élévation apparente des coins des échantillons ([Figure 5.16b](#)). L'épaisseur ciblée d'un centimètre est atteinte. Il en va de même de la microstructure et du taux de porosité (70 %). Seul un défaut d'homogénéité de la surface est présent, il est évoqué plus en détail par la suite.

Les mesures de température associées à l'obtention de ces plaques sont illustrées sur la [Figure 5.15b](#). En moyenne, la température de projection mesurée oscille entre 40 et 80 °C, inférieure à l'amplitude mesurée avec le dispositif plateau. Le contrôle de la température a été réalisé avec celui du refroidissement cryogénique. Il n'y a pas de variation du flux du

refroidissement étant donné que le substrat est fixe. Les gradients thermiques générés sont plus faibles que ceux observés sur la [Figure 5.15a](#).

Le défaut à corriger concerne l'inhomogénéité de la surface des échantillons obtenus. Cet effet peu visible sur la [Figure 5.16](#) est illustré sur la [Figure 5.17](#). La surface des revêtements présente des ondulations liées à un taux de recouvrement imparfait entre les passes. Un défaut de planéité pouvant aller jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  a été mesurée et correspond à une inhomogénéité du recouvrement de 1 à 2  $\mu\text{m}$  par cycle de projection. Avec la montée en épaisseur, il s'accroît jusqu'à devenir visible. Ce défaut ne peut être corrigé vis-à-vis des débits de poudre employés. Une étape d'usinage est utilisée pour l'obtention d'un dépôt plan sur chacune de ses faces.



Figure 5.17 : Illustration de l'effet du pas de projection sur la réalisation de pièce épaisse.  
Exemple d'un revêtement de mullite à 70 % de porosité

Des mesures de profil de la surface du revêtement, dont la stratégie est illustrée sur la [Figure 5.18](#), ont été réalisées pour quantifier les problèmes induits par le taux de recouvrement.

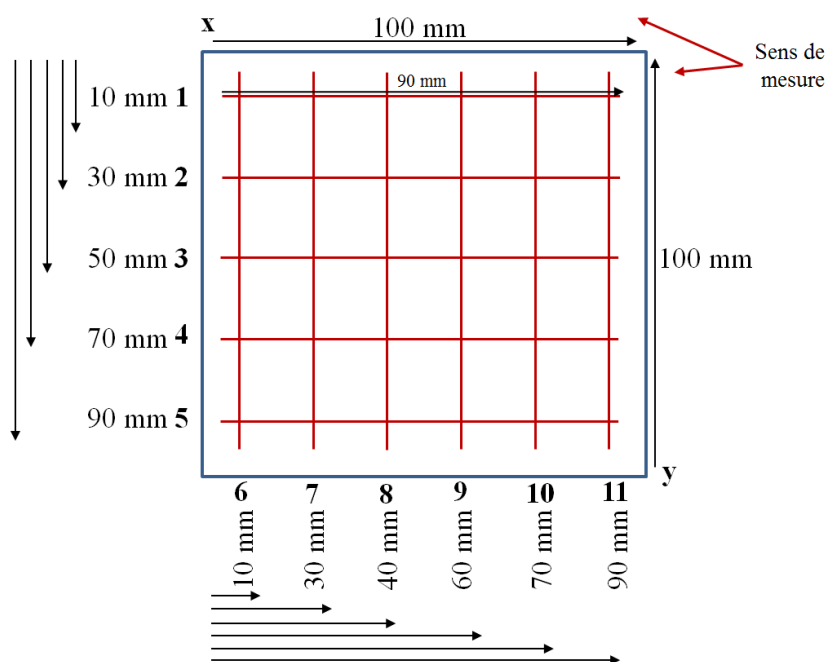


Figure 5.18 : Stratégie mise en place pour illustrer les inhomogénéités identifiées à la surface des échantillons réalisés avec la configuration statique

Au total 11 mesures sont effectuées selon les axes x et y, sur une distance de 90 mm. Elles sont faites de telles sortes à ne pas tenir compte des bords de l'échantillon : présence de chanfreins issus de la projection. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la [Figure 5.19](#).

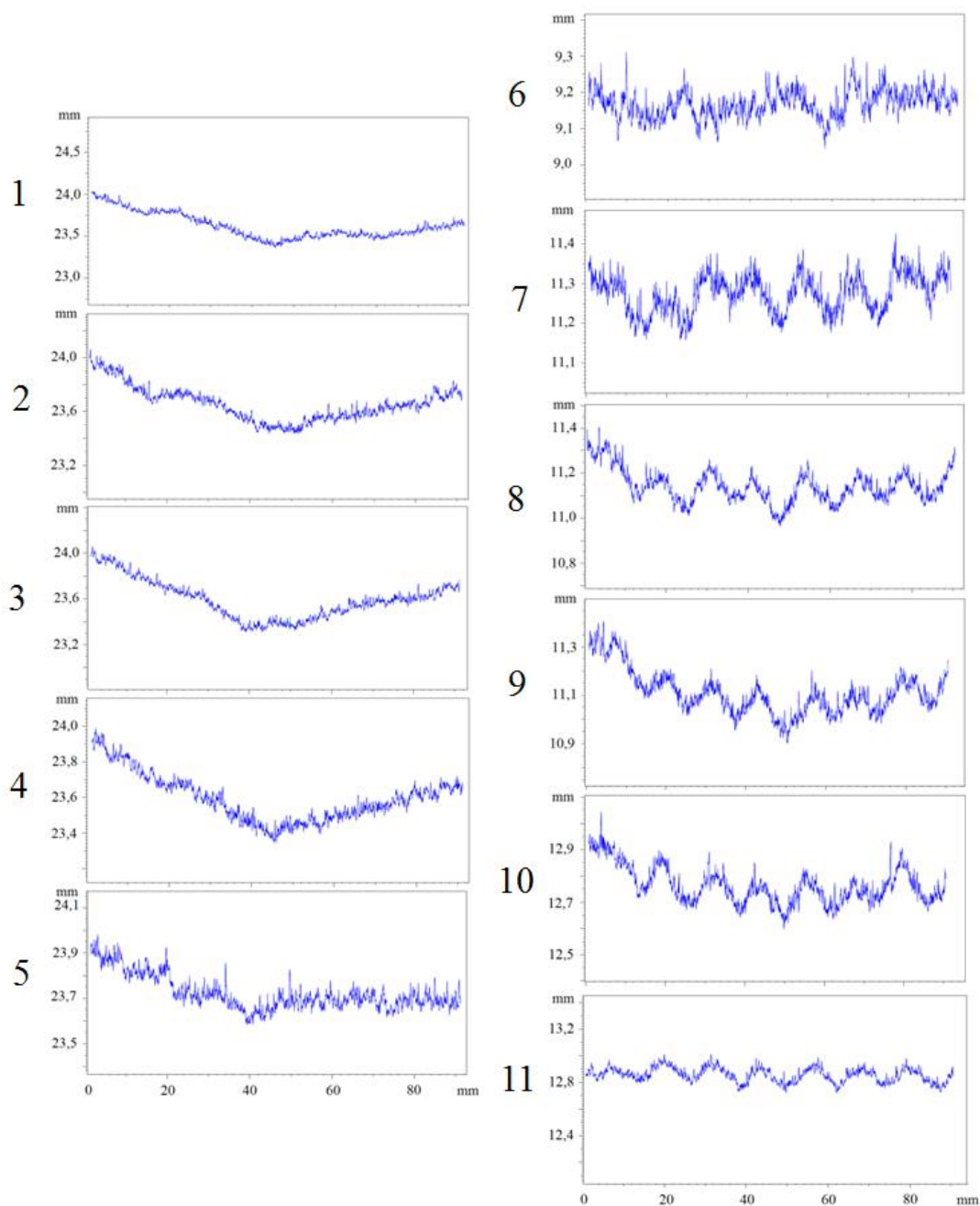


Figure 5.19 : Ensemble des mesures de profils effectués sur un échantillon de mullite poreuse issus de la configuration plateau. Les mesures découlent de la stratégie représentée sur la [Figure 5.18](#)

S'ajoutant à la mise en évidence des ondulations à la surface des échantillons, quel que soit l'endroit de la mesure, les mesures au profilomètre indiquent la présence d'une irrégularité selon l'axe y avec une cuvette d'épaisseur avoisinant 600  $\mu\text{m}$  ([Figure 5.19](#), profils 3, 4). Cette irrégularité est présente sur les trois plaques revêtues et est localisée sur la partie gauche des éprouvettes (lorsque celles-ci sont sur leur support, face à la torche à plasma). À ce jour, aucune explication plausible n'a été trouvée. Certaines hypothèses se concentraient sur des phénomènes de rebroussement des flux plasma et cryogénique, lorsque ces derniers se situaient

entre les plaques en acier. C'est pour cette raison que le montage dit 3 pans, décrit dans le [chapitre 2](#) (§2.1.2.2.3), a été utilisé sans succès pour éliminer ce problème de cuvette.

Ainsi, les deux irrégularités de surface imposent un surfaçage des échantillons postprojection plasma, alors qu'il n'y a pas de modifications apparentes de la microstructure durant les traitements thermiques réalisés : les revêtements restent plans dans l'ensemble.

Pour conclure sur la réalisation des pièces épaisses planes en mullite, une solution artisanale pour réduire les artefacts induits lors de la montée en épaisseur des revêtements est illustrée sur la [Figure 5.20](#). Cette solution consiste à tourner les substrats de 90 ° sur le support de projection permettant le nivellement de la surface des échantillons. Les ondulations à la surface des échantillons ne sont quasiment plus visibles ([Figure 5.20a](#)). Mais la profondeur de la cuvette n'est pas réduite. Elle est toujours estimée à 300 µm et entraîne une étape d'usinage pour l'obtention de surface plane.

En conclusion, des plaques épaisses autoportées, de dimensions 100x100x10 mm, avec un taux de porosité de l'ordre de 70 %, ont été réalisées avec l'utilisation du polyester aromatique en comme sous-couche intermédiaire et agent porogène.

Par contre, l'obtention de microstructures poreuses sur des épaisseurs proches du centimètre semble compromise avec le composé minéral. Lorsque la porosité est supérieure à 50 % des phénomènes de délamination et de décohésion de la matrice céramique, phénomènes intrinsèques à la nature du composé minéral, apparaissent pour les revêtements épais.

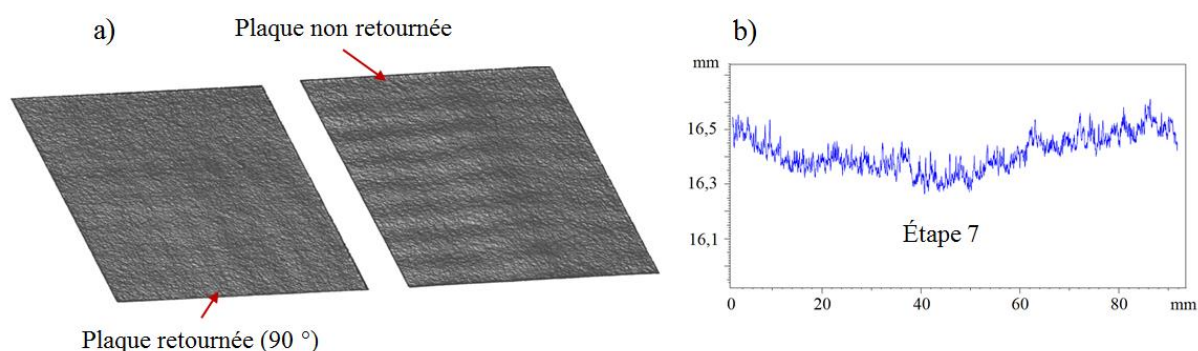


Figure 5.20 : (a) Illustration des inhomogénéités de surface pour les plaques en mullite/polyester, texturation laser de la topologie de surface d'une plaque retournée et non retournée à la moitié des projections, (b) mesure du profil de la surface suivant l'étape 7, étape définie avec la même stratégie expérimentale que celle employée sur la [Figure 5.18](#)

Pour rappel, le développement architectural a abouti à l'obtention de microstructures d'épaisseur un millimètre présentant des taux de porosité proches de 70 %. Ces revêtements sont certes fragiles et difficilement manipulables, mais aucun phénomène lié à une formation préférentielle de feuillets n'a été observé.

Des substrats cylindriques ont également été utilisés pour obtenir des structures épaisses autoportées poreuses en vue d'utiliser l'agent minéral. Ces géométries sont propices au maintien mécanique du revêtement en cours de construction. Les éventuelles délaminations liées à l'utilisation de la sous-couche minérale peuvent ainsi être évitées. La principale

problématique résulte maintenant sur la réalisation de microstructures poreuses cylindriques issues de l'évacuation de l'agent porogène.

### 5.3. Élaboration de pièces épaisses cylindriques

L'étude se focalise sur l'obtention de revêtements en cordiérite/agent minéral. Une sous-couche minérale (150  $\mu\text{m}$ ) est réalisée avant la coprojection. Le substrat utilisé est en aluminium, de diamètre externe 130 mm et de hauteur 180 mm.

Une microstructure à 45 % de porosité est visée, elle a été obtenue durant le développement architectural avec la condition C et la poudre agglomérée-frittée. La même stratégie que celle employée avec la réalisation des plaques en cordiérite est mise en place pour la réalisation d'un revêtement cylindrique de 5 mm d'épaisseur, avec l'emploi de la configuration cylindrique. La projection du cylindre a été obtenue en une seule étape de projection. Il n'y a aucun artefact apparent à la surface de l'échantillon postprojection ni après l'évacuation de l'agent minéral (Figure 5.21).

Il n'y a pas de délamination apparente ou de formation de quelconques feuilletts. Cette absence est justifiée par la faible porosité obtenue, de l'ordre de 45 %. Cette dernière est corroborée via la mesure de la masse du cylindre.

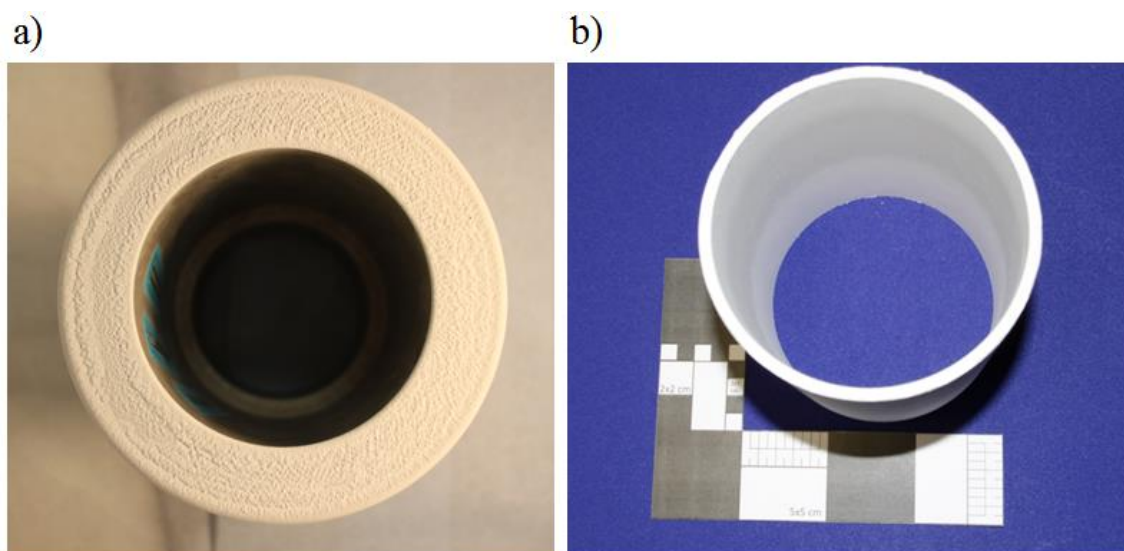


Figure 5.21 : (a) Système substrat/revêtement obtenu en une seule étape, (b) revêtement autoporté en cordiérite (épaisseur de 5 mm) résultant de l'élimination de l'agent minéral en tant qu'agent porogène et sous-couche intermédiaire

À la vue du cylindre présenté sur la Figure 5.21b, il a été entrepris d'augmenter, d'une part, l'épaisseur du revêtement jusqu'à obtenir un centimètre, et d'autre part, sa porosité. La même microstructure que celle illustrée sur la Figure 5.6 a été envisagée (55 % de porosité). Dans ce cas, six étapes de projection ont été mises en œuvre et permettent l'incrémentation de la distance de tir et le contrôle visuel du cylindre durant sa construction. Le rendement micrométrique associé aux projections est de 52  $\mu\text{m}/\text{cycle}$  ; le nombre de cycles correspondant est alors de 200. De façon qualitative, aucun artefact n'est présent durant et après les projections (Figure 5.22).

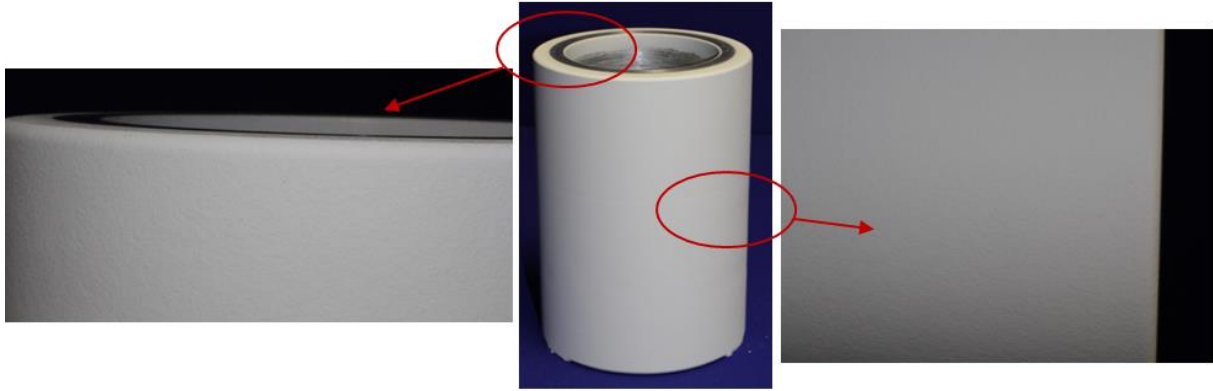


Figure 5.22 : Cylindre de cordiérite/agent minéral d'épaisseur un centimètre obtenu avec la configuration cylindrique (6 étapes), un substrat en aluminium et une sous-couche minérale (150  $\mu\text{m}$ )

Aucun problème d'utilisation de l'agent minéral en tant que sous-couche n'est apparu, du fait de la géométrie du substrat. En effet, dès les premières passes du plasma, le dépôt en cours de construction contraint la sous-couche intermédiaire au substrat, ce qui empêche sa délamination. Des épaisseurs de 300  $\mu\text{m}$  pour la sous-couche pourraient alors être envisagées, pour faciliter son élimination et l'obtention du cylindre autoporté.

Les difficultés sont ressenties durant l'élimination de l'agent minéral, lorsqu'il est utilisé comme agent porogène. En effet, tout comme les revêtements plans épais en cordiérite (Figure 5.10), ceux cylindriques obtenus avec le même paramètre de projection plasma C présentent les mêmes défauts : formation de feuillets de cordiérite (Figure 5.23b,c).

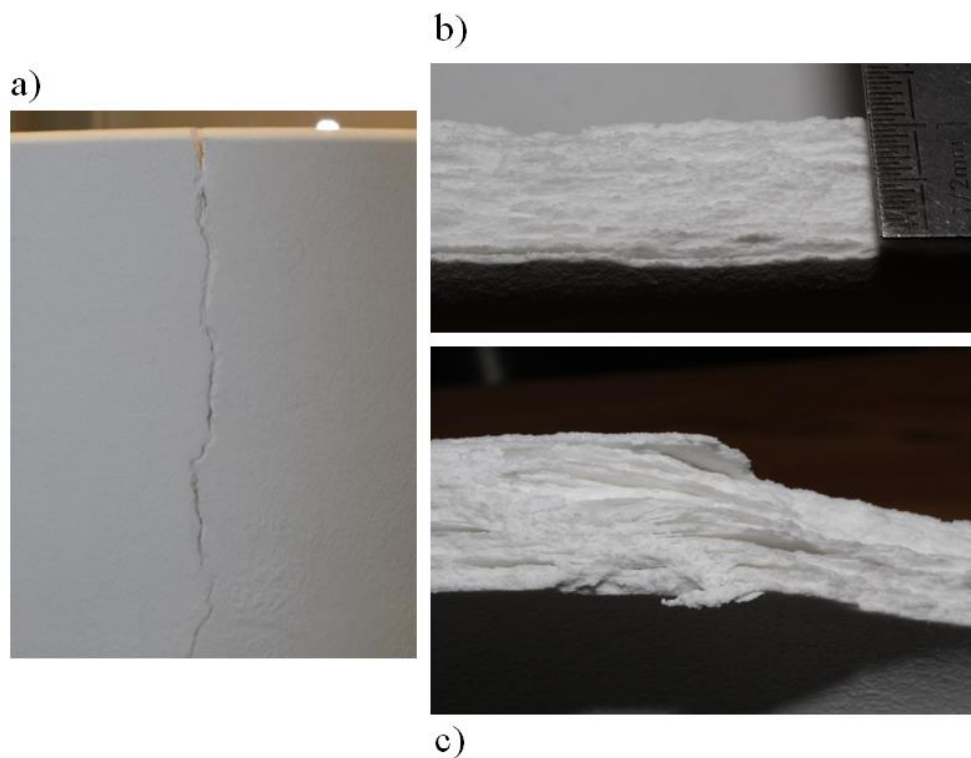


Figure 5.23 : Revêtement cylindrique de cordiérite à 55 % de porosité, (a) fissuration sur toute sa hauteur, (b) et (c) faciès de rupture du revêtement, représentation de la structure stratifiée

L'augmentation de l'épaisseur du revêtement provoque des ouvertures formant des feuillets et la fragilité de la matrice céramique, entraînant la fissuration du revêtement sur toute sa hauteur (Figure 5.23a). Le manque de cohésion mécanique associé à la porosité de 55 % du revêtement autoporté ainsi que la géométrie du substrat et par conséquent du revêtement sont responsables de la détérioration du dépôt, durant l'élimination de l'agent minéral. Les revêtements cylindriques ainsi obtenus sont inutilisables par la suite, ce qui n'était pas le cas des revêtements plans. Certes, leur cohésion mécanique pouvait être remise en question mais ce n'était pas le cas de leur intégrité.

Les résultats présentés sur la Figure 5.23 auraient été les mêmes avec la projection de la mullite compte tenu des problèmes rencontrés (liés au composé minéral). Pour cette raison, les projections de mullite sur cylindre n'ont pas été envisagées avec le composé minéral. Néanmoins, la mullite peut être utilisée en coprojection avec le polyester aromatique. Comparée aux plaques réalisées précédemment (§5.2) et à la géométrie cylindrique à revêtir, une sous-couche minérale peut être employée. Les mêmes substrats en aluminium peuvent être à nouveau utilisés sans avoir recours aux substrats en acier.

## 5.4. Conclusion

Une première étude de l'influence du refroidissement cryogénique et de la température de projection sur les rendements pondéraux des agents porogènes utilisés a montré que :

- pour le composé minéral, des interactions ont lieu avec le fluide cryogénique pour des distances de convergence des deux jets de CO<sub>2</sub> grandes, jusqu'à 300 mm. Pour de telles distances, des aspérités à la surface des échantillons sont observées. Une distance de convergence des jets de CO<sub>2</sub> de 220 mm semble être un bon compromis entre le rendement pondéral obtenu pour le composé minéral et l'aspect de surface des revêtements obtenus ;
- pour le composé organique, la température de projection influence son rendement pondéral. Le rendement micrométrique semble ne plus être affecté lorsque la température de projection dépasse 50 °C. Ce rendement peut atteindre 150 µm/cycle. Néanmoins, du fait de la difficulté à maintenir une telle température minimale pendant les projections, sur des pièces de dimensions 100x100x10 mm, et de la volonté de maintenir les contraintes résiduelles les plus basses possibles, des rendements dégradés sont utilisés (70 µm/cycle).

Dans un second temps, des pièces autoportées poreuses épaisses (plaques et cylindres), en mullite et en cordiérite, ont été réalisées.

La réalisation de pièces planes ne pose pas de problème apparent avec l'emploi de la cordiérite et de la sous-couche minérale (aucun artefact issu de la projection). Néanmoins, l'évacuation de l'agent minéral entraîne le feuilletage des revêtements, tout en maintenant l'intégrité de la structure. Ce qui a pour conséquence une dégradation de la cohésion mécanique de la microstructure mais une éventuelle amélioration des propriétés thermiques (présence de lamelles d'air dans l'épaisseur du revêtement, disposées perpendiculairement aux flux de



chaleur incident à la surface). Du fait de la nature de l'agent minéral, les plaques en mullite n'ont pas été réalisées mais les mêmes problèmes et limites auraient été rencontrés. Ces derniers ont été rencontrés pour la projection de revêtements cylindriques.

Des plaques épaisses issues de la coprojection de mullite/polyester ont été obtenues avec l'emploi de la sous-couche organique. Ces plaques ont été obtenues en maintenant la température de projection homogène avec l'emploi de la configuration statique (§2.1.2.2.3). Néanmoins, du fait des fortes épaisseurs obtenues, un surfaçage des échantillons est nécessaire dû à la présence d'ondulations à la surface, à cause de la cinématique de la torche à plasma (notamment le pas) et d'une cuvette d'épaisseur maximale 600  $\mu\text{m}$  (sur la largeur des échantillons), pour laquelle l'origine reste inconnue (probablement due à un problème de cinématique robot).

# **Chapitre 6 – Comportement thermomécanique des isolants**



Ce dernier chapitre se focalise sur le comportement thermomécanique des microstructures poreuses en mullite (épaisseur comprise entre 2 et 6 mm), après l'évacuation du polyester aromatique, suivant trois grands axes :

- le premier s'articule autour de l'évaluation des propriétés mécaniques de plusieurs structures poreuses, présentant des taux de porosité de 5, 36, 54, 62, 71, 74 et 79 %. Ces microstructures sont traitées thermiquement afin d'analyser l'influence de la structure cristallographique sur le module d'Young et sur la contrainte de flexion à la rupture. Le module d'Young est mesuré avec trois méthodes différentes : deux tests d'ondes acoustiques (« **RFDA** professional », GrindoSonic®MK6A) et des tests de flexion 4 points instrumentés avec des jauges de déformation. La contrainte de flexion à la rupture est déterminée grâce aux tests de flexion 3 – 4 points et la déformation à la rupture est mesurée avec des jauges de déformation ;
- le deuxième axe s'oriente sur la quantification des propriétés thermiques (diffusivité et conductivité thermique). Ces mesures sont réalisées sur les microstructures identiques à celles testées mécaniquement, après différents traitements thermiques, pour estimer l'influence du caractère amorphe/cristallin de la microstructure poreuse en mullite. Des mesures de clarté sont également présentées pour illustrer le changement de couleur des revêtements à l'issue des traitements thermiques. Enfin, les plaques en mullite réalisées (cf. [chapitre 5](#), §5.2.2) sont testées en température avec un montage analogue à l'expérience de la plaque chaude gardée (montage expérimental présenté dans le [chapitre 2](#) (§2.2.2.2)) ;
- le dernier axe présente une analyse des propriétés mécaniques et thermiques de ces échantillons et la comparaison des valeurs avec celles obtenues pour des procédés plus conventionnels ([Annexe A](#)).

L'objectif global de ce chapitre est de comparer les différentes microstructures réalisées par projection plasma avec celles de la littérature mais aussi de déterminer quantitativement celles qui présentent le meilleur compromis en termes de cohésion et donc de manutention, manœuvrabilité et de performance d'isolation.

## 6.1. Comportement mécanique des isolants

L'étude du comportement mécanique des isolants réalisés au cours de ces travaux de thèse est présentée selon deux parties :

- la première partie traite de l'évaluation du module d'Young via des méthodes destructives (tests de flexion) et non destructives (tests d'ondes acoustiques) ;
- la deuxième s'oriente sur la détermination des propriétés à la rupture des isolants (contrainte et déformation), via les essais de flexion 3 – 4 points.

## 6.1.1. Évaluation du module d'Young

### 6.1.1.1. Nuances poreuses évaluées

Différentes microstructures poreuses en mullite sont utilisées pour la quantification des propriétés mécaniques afin de mettre en évidence l'influence de la porosité sur les valeurs du module d'Young. De plus, des lois de comportement propres à la microstructure de mullite, obtenue suite à l'élimination du polyester aromatique, sont établies. Afin d'évaluer l'influence de la structure cristalline sur les propriétés mécaniques, différents traitements thermiques sont également envisagés préalablement aux essais mécaniques.

De façon générale, comme il avait été évoqué au [chapitre 3](#), il n'y a pas de frittage ni de phénomène de retrait apparent liés aux différents traitements thermiques réalisés. La microstructure n'évolue pas dans la gamme de température testée ( $T_{amb}$  à 1 100 °C).

La [Figure 6.2](#) présente les microstructures de mullite utilisées pour la caractérisation mécanique, ainsi que les taux de porosité moyens associés, mesurés par analyse d'images.

La [Figure 6.1](#) montre l'évolution du taux de porosité en fonction de la température du traitement thermique et selon différentes fractions P initiales (pourcentage volumique de polyester additionné à la porosité induite, entre autres, par le mauvais étalement des particules) présentées sur la [Figure 6.2](#) pour une température de 25 °C ( $T_{amb}$ ).

La porosité peut être considérée comme constante pour chaque nuance poreuse, c'est-à-dire pour l'ensemble des microstructures de même fraction P postprojection traitées thermiquement à différentes températures. Pour la nuance la plus dense (non représentée sur la [Figure 6.2](#)), l'augmentation de la porosité pour une microstructure traitée thermiquement à 900 °C et celle traitée à 1 100 °C a été attribuée à un phénomène de fissuration (expliqué en détail dans la partie suivante, cf. [6.1.1.2.1](#)). Par souci de simplification, dans la suite de l'étude, le taux de porosité moyen associé à la nuance dense (sans polyester aromatique) est considéré à 5 %.

Les microstructures obtenues suite à l'évacuation de l'agent organique sont toutes autoportées et dépourvues de résidus pouvant être liés à une combustion partielle de l'agent porogène.

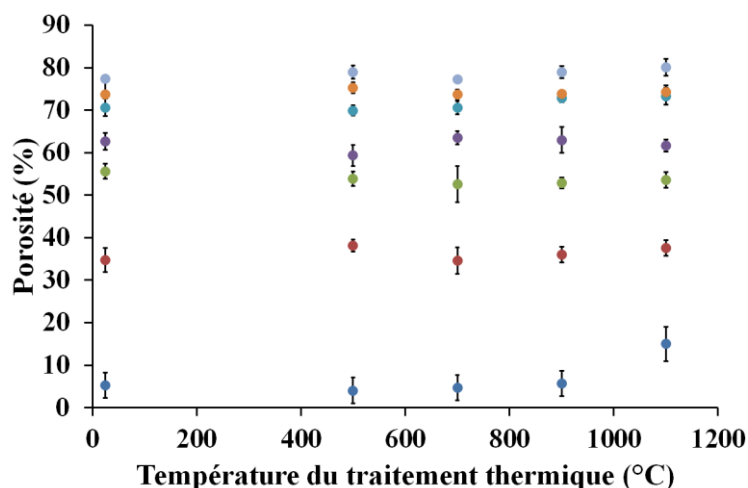


Figure 6.1 : Évolution de la porosité, mesurée par analyse d'images, selon la température du traitement thermique pour chaque microstructure représentée sur la [Figure 6.2](#)

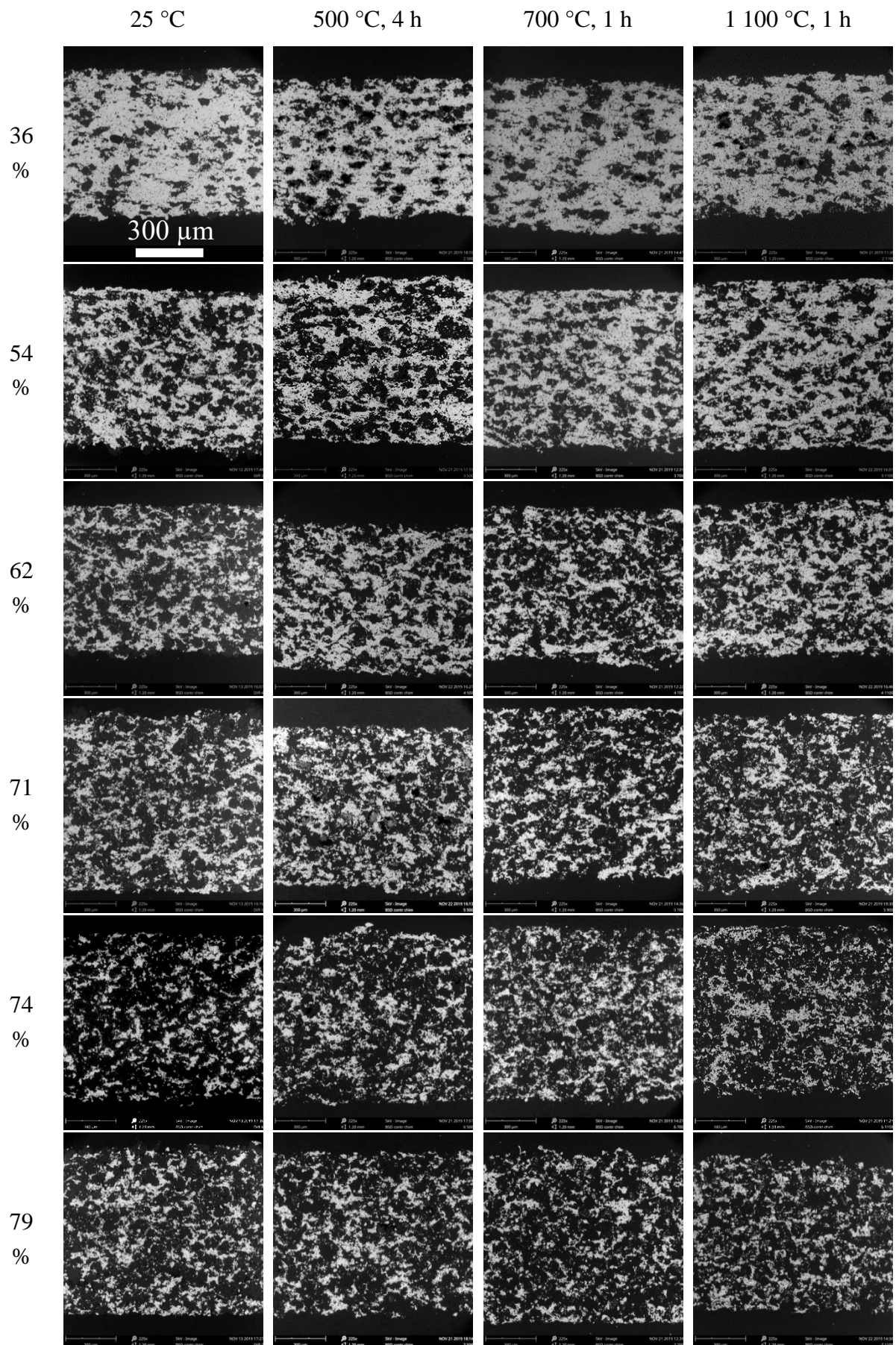


Figure 6.2 : Principales nuances poreuses en mullite utilisées pour la détermination des propriétés mécaniques. Illustration des microstructures pour 6 taux de porosité moyens (36, 54, 62, 71, 74 et 79 %) et de 3 traitements thermiques différents (500, 700 et 1 100 °C). Les microstructures à 25 °C sont celles obtenues postprojection (avec la présence du polyester)

Deux types d'éprouvettes rectangulaires de dimensions différentes sont utilisés pour les tests d'ondes acoustiques (80x25x5 mm) et les tests de flexion (60x8x6 mm). Les deux types d'éprouvettes associés à chaque nuance poreuse sont issus de la même coprojection plasma. De cette façon, les microstructures sont rigoureusement homogènes les unes par rapport aux autres ; le risque d'apparition de dispersion dans les mesures est théoriquement réduit.

Dans un premier temps, les modules d'Young issus des méthodes non destructives sont présentés. Dans un second temps, les résultats issus des essais de flexion 3 – 4 points sont détaillés.

### 6.1.1.2. Méthodes non destructives

Les méthodes non destructives employées pour l'étude du comportement mécanique des isolants de mullite utilisent l'émission d'ondes acoustiques et les propriétés de résonance du matériau pour évaluer, via la norme **ASTM E 1876 – 01**, le module d'Young, caractéristique de la rigidité du matériau. Deux appareils basés sur le même principe ont été utilisés. Ils sont désignés dans la suite de cette étude comme le « **RFDA** professional » et le GrindoSonic®MK6A.

#### 6.1.1.2.1. Instrument « **RFDA** professional »

Avec le « **RFDA** professional » (cf. [chapitre 2](#), §2.3.1.1), deux mesures sur deux éprouvettes différentes sont faites pour chaque échantillon testé (cf. [Figure 6.2](#)). Pour les tests avec cet appareil, une vingtaine de traitements thermiques différents ont été réalisés : tous les 50 °C de 500 à 900 °C et de 1 000 à 1 200 °C (durée du palier : 1 h). Entre 900 et 1 000 °C, intervalle pendant lequel la mullite se cristallise, les traitements thermiques, de même durée de palier (1 h), sont au nombre de 8 (900, 925, 940, 950, 965, 975, 990 et 1 000 °C).

La [Figure 6.3](#) représente les mesures du module d'Young de la microstructure de mullite en fonction de la température de traitement thermique pour deux porosités différentes. La [Figure 6.3a](#) associée à la microstructure à 5 % de porosité présente trois zones distinctes :

- la zone 1, de 500 à 900 °C, où le module d'Young mesuré est constant, aux alentours de 55 GPa ;
- la zone 2, de 900 à 1 000 °C, où le module d'Young augmente drastiquement de 60 à plus de 80 GPa pour une température de traitement supérieure à 950 °C, avant de chuter jusqu'à environ 50 GPa ;
- et la zone 3, de 1 000 à 1 200 °C, où le module d'Young est de nouveau constant, de valeur moyenne 50 GPa.

L'évolution, de 900 à 1 000 °C (zone 2), du module d'Young du revêtement dense s'explique par la cristallisation progressive de la phase amorphe. Cette dernière croît un peu plus au fur et à mesure que la température du traitement thermique augmente, provoquant une augmentation du module d'Young, jusqu'à un certain seuil ( $\approx 950$  °C). Au-delà de cette limite, les contraintes induites par la contraction de l'éprouvette se relâchent du fait de leur intensité, ce qui

occasionne la fissuration progressive des éprouvettes et par conséquent la diminution graduelle du module d'Young, d'où l'aspect « courbe de Gauss » observé sur la [Figure 6.3a](#).

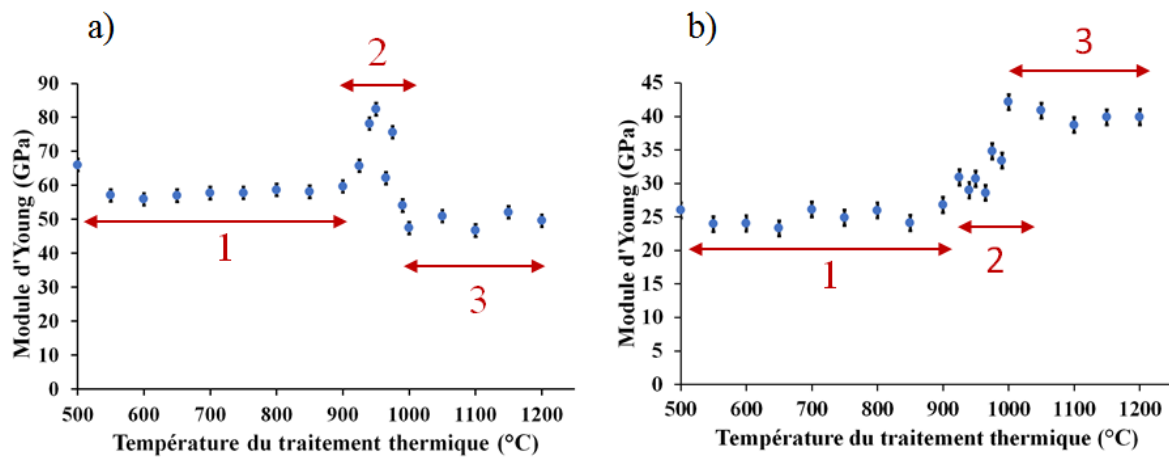


Figure 6.3 : Évolution du module d'Young selon la température du traitement thermique (de 500 à 1 200 °C) des microstructures possédant des taux de porosité moyens à (a) 5 %, (b) 36 %

La [Figure 6.4](#) représente la microstructure de mullite la plus dense (5 % de porosité) postprojection et après les traitements thermiques à 900 et à 1 100 °C. Il est constaté une légère densification de la microstructure traitée thermiquement à 900 °C et une diminution de la porosité interlamellaire (de dimension caractéristique 150/200 nm) est observée. Cette densification associée au frittage de la microstructure n'est pas répercutée sur la porosité représentée sur la [Figure 6.1](#), du fait des incertitudes de la mesure.

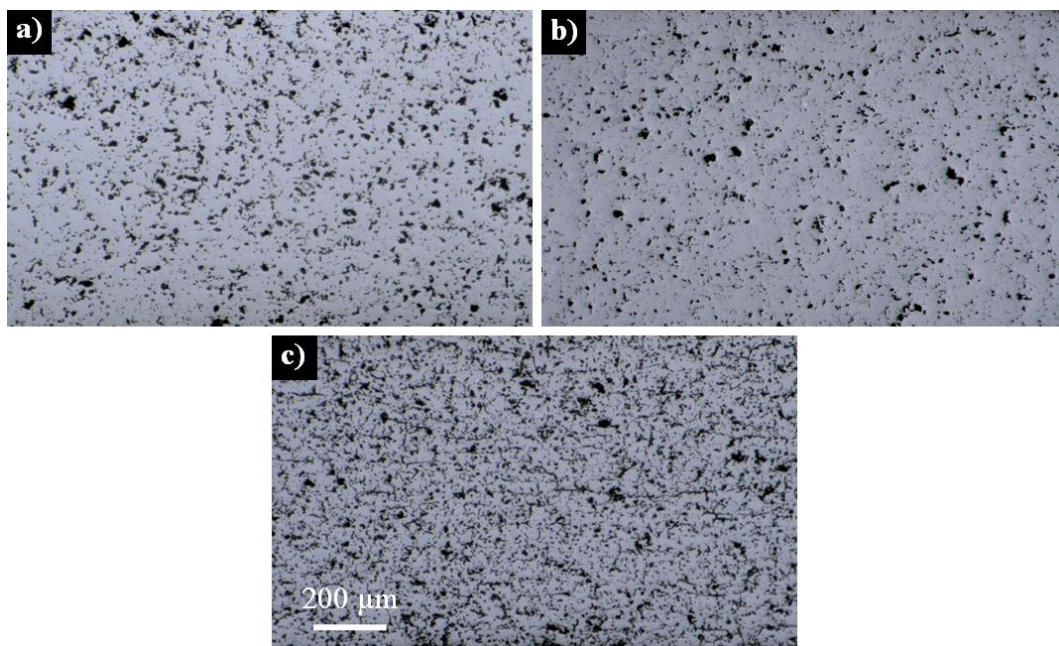


Figure 6.4 : Microstructure de mullite à 5 % de porosité en moyenne, (a) postprojection et ayant subi un traitement thermique à (b) 900 °C, 1 h et (c) 1 100 °C, 1 h

Lors de la cristallisation de la mullite, entre 900 et 1 000 °C, les revêtements se fissurent à l'échelle microscopique. La contraction de la mullite de l'ordre de 0,5 % à la cristallisation entraîne la fissuration de la microstructure. Cette fissuration explique l'augmentation de la porosité constatée sur la [Figure 6.1](#) pour la microstructure dense de mullite traitée à 1 100 °C comparée à celle traitée à 900 °C (augmentation d'un facteur trois, de 5 à 15 %).



Cette fissuration est accentuée par le faible taux de porosité mesuré. En effet, la matière possède peu de liberté pour évoluer dans l'espace et, sous l'accumulation des contraintes, le revêtement se fissure verticalement et horizontalement. Ces fissures sont également visibles macroscopiquement sur les bords des éprouvettes rectangulaires, comme le témoigne la [Figure 6.5](#).

La [Figure 6.5](#) représente une éprouvette de mullite dense traitée thermiquement à 1 100 °C, fissurée par la variation de volume induite lors de la cristallisation. Les fissures ne sont pas homogènes le long du bord de l'échantillon. Leur présence est responsable de la diminution du module d'Young (50 GPa) observée sur la [Figure 6.3a](#) (zone 3). S'il n'y avait pas de variation du volume à la cristallisation, le module d'Young de la phase cristallisée (température de traitement thermique supérieure à 1 000 °C) serait supérieur à celui de la phase amorphe (température de traitement inférieure à 900 °C, module d'Young de 60 GPa).



Figure 6.5 : Fissuration observée sur un échantillon de mullite dense après un traitement thermique à 1 100 °C pendant 1 h

La [Figure 6.3b](#) représente l'évolution du module d'Young d'un revêtement de mullite à 36 % de porosité selon les différents traitements thermiques réalisés. Comme pour la microstructure de mullite dense, trois zones représentant des évolutions distinctes sont observées :

- la zone 1, où la valeur du module d'Young est constante et vaut 25 GPa, soit moins de la moitié de celui de la mullite dense ;
- la zone 2, où le module d'Young augmente continuellement de 25 à 40 GPa ;
- et la zone 3, où le module d'Young est constant jusqu'à 1 200 °C, de valeur moyenne 40 GPa.

Contrairement aux résultats observés avec la microstructure dense de mullite, il n'y a aucune diminution du module d'Young avec une augmentation du pourcentage de la phase cristallisée. *A contrario*, il augmente de façon continue de 900 à 1 000 °C, ce qui est en accord avec la littérature [180], [181].

Cette augmentation du module d'Young s'explique par l'absence de fissuration de la microstructure, contrairement à ce qui a été observé sur l'échantillon de mullite dense.

L'échantillon étant plus poreux, le revêtement est moins contraint durant sa cristallisation et est libre d'évoluer dans l'espace laissé vacant suite à l'élimination du polyester aromatique.

La nuance de mullite à 36 % de porosité cristallisée (cf. diffractogramme en [Annexe E](#)) et traitée thermiquement à 1 100 °C, possède un module d'Young de 40 GPa, légèrement inférieur à celui de la nuance de mullite dense cristallisée (50 GPa). La dépendance du module d'Young au taux de porosité est mise en évidence dans la suite de ce chapitre, avec l'établissement de lois de comportement.

La [Figure 6.6](#) représente l'évolution du module d'Young en fonction de la température de traitement thermique pour deux nuances de mullite de porosité 54 et 74 %. Dans l'ensemble, le module d'Young associé à la microstructure de 54 % de porosité augmente avec la température du traitement thermique et varie entre 8 et 19 GPa. Aucune zone spécifique n'est discernable, contrairement aux résultats de la [Figure 6.3](#). Cela s'explique par l'augmentation de la porosité, engendrant des incertitudes plus importantes sur la mesure du module d'Young ( $(\Delta E/E) \approx 30\%$ ), du [Figure 6.6a](#) fait de l'amortissement de l'onde acoustique et de l'inhomogénéité du matériau.

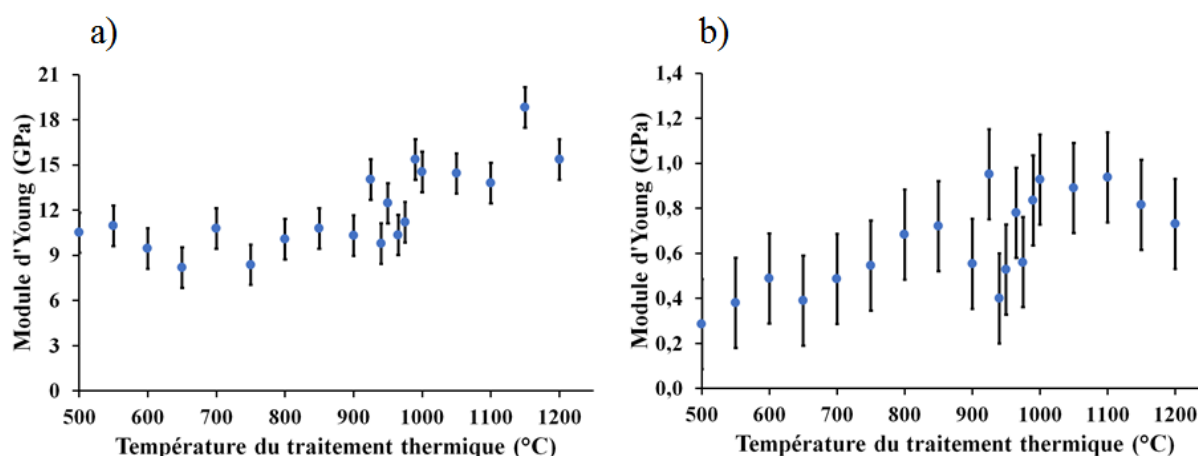


Figure 6.6 : Évolution du module d'Young selon la température du traitement thermique, de 500 à 1 200 °C, des microstructures de mullite possédant un taux de porosité moyen à (a) 54 %, (b) 74 %

De plus, avec l'élévation de la porosité, l'influence de la cristallisation de la mullite sur les propriétés mécaniques se fait moins ressentir, étant donné que le pourcentage volumique de la matrice céramique diminue.

Pour la microstructure à 74 %, du fait de la forte valeur de la porosité et des grandes incertitudes ( $(\Delta E/E) \approx 100\%$ , [Figure 6.6b](#)), il paraît difficile de discerner une évolution du module d'Young en fonction de la température du traitement thermique. Les limites d'utilisation de la méthode de mesure par ondes acoustiques sont atteintes.

Les modules d'Young mesurés pour des microstructures de 74 % de porosité sont inférieurs au GPa ([Figure 6.6b](#)) et sont 50 à 60 fois plus faibles que ceux mesurés avec la microstructure à 5 % de porosité en moyenne.

Deux signaux caractéristiques de la propagation d'une onde au sein d'un revêtement de mullite à 36 et 74 % de porosité sont représentés sur la [Figure 6.7](#). L'onde acoustique émise, suite au

choc d'un marteau sur l'une des surfaces de l'éprouvette, est considérablement amortie avec l'augmentation de la porosité. Pour contrecarrer cette atténuation, l'intensité du choc mécanique peut être augmentée. Néanmoins, cette augmentation entraîne la vibration de l'éprouvette sur les fils utilisés comme support, ce qui fausse les valeurs des fréquences de résonance obtenues et explique les fortes incertitudes sur la mesure du module d'Young (cf. Figure 6.6b).

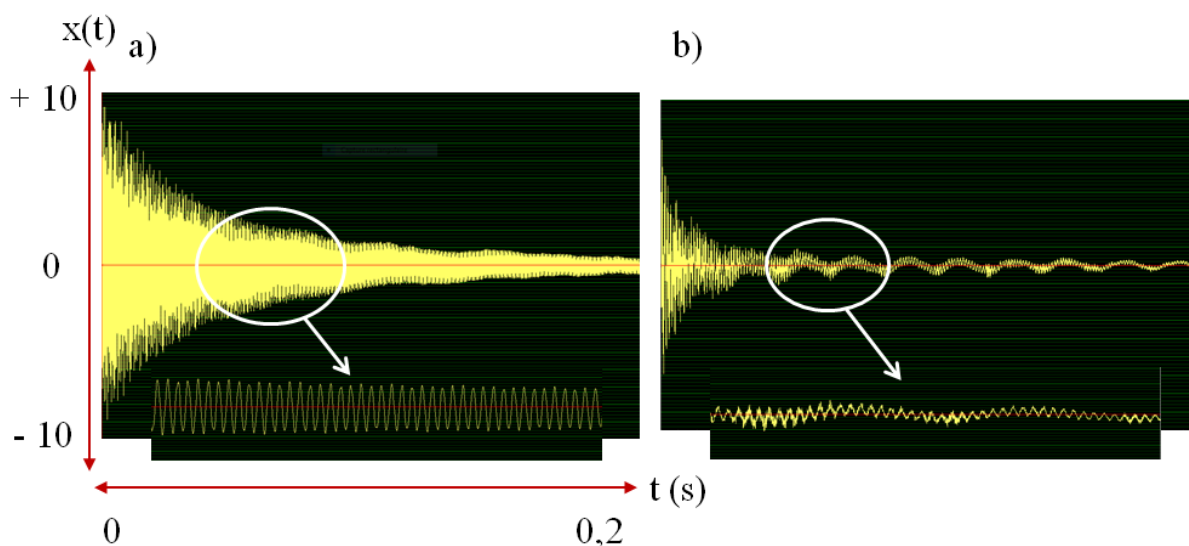


Figure 6.7 : Illustration de la propagation d'une onde acoustique issue d'une excitation mécanique manuelle, appliquée sur la surface inférieure d'échantillons rectangulaires en mullite traités thermiquement à 1 100 °C, poreux à (a) 36 % et à (b) 74 %. Illustration de l'amortissement de l'onde et des limites d'utilisation de la technique

De façon générale, le module d'Young diminue avec une augmentation de la porosité des revêtements de mullite, pour atteindre, l'ordre de grandeur, du GPa lorsque cette dernière est de 74 %. La structure, amorphe ou cristallisée, semble avoir un rôle non négligeable sur la rigidité de la microstructure. Néanmoins, son effet s'amenuise lorsque la porosité dépasse 50 %, du fait de la diminution du volume du squelette de mullite. Une microstructure amorphe semble plus intéressante, lorsque seul le module d'Young est considéré.

#### 6.1.1.2.2. GrindoSonic®MK6A

Un autre appareil de mesure d'ondes acoustiques, le GrindoSonic®MK6A, est utilisé pour corroborer les résultats précédents.

Les éprouvettes rectangulaires utilisées pour le GrindoSonic®MK6A sont différentes de celles utilisées avec le « **RFDA** professionnel ». L'influence de trois traitements thermiques (900, 935 et 1 100 °C, pendant 1 h) est mise en évidence sur quatre nuances poreuses testées (5, 36, 54 et 74 %). Trois mesures, sur deux éprouvettes, pour chaque nuance poreuse et chaque traitement thermique, ont été réalisées (Tableau 6.1).

Quel que soit le traitement thermique subi par la microstructure en mullite, le module d'Young diminue avec une augmentation de la porosité. Tout comme les résultats obtenus avec le « **RFDA** professionnel », le module d'Young le plus important est obtenu pour la phase amorphe de la nuance dense, du fait de la fissuration du revêtement cristallisé.

Pour un revêtement à 36 % de porosité, le module d'Young est plus important pour la phase cristallisée, il passe de 30 à 43 GPa. Enfin, il n'évolue pas pour la nuance à 54 % de porosité ( $\approx 15$  GPa) et est de l'ordre du GPa pour la nuance la plus poreuse à 74 %.

De façon générale, les mêmes tendances pour le module d'Young obtenu avec le « RFDA professionnel » sont observées avec les mesures faites avec le GrindoSonic®MK6A, avec des valeurs supérieures de 15 à 20 %.

Tableau 6.1 : Module d'Young (GPa), mesuré à  $T_{amb}$ , de microstructures en mullite, possédant un taux de porosité moyen de 5, 36, 54 et 74 %, et ayant subi des traitements thermiques à 900, 935 et 1 100 °C

	<b>5 ± 2 %</b>	<b>36 ± 2 %</b>	<b>54 ± 1 %</b>	<b>74 ± 1 %</b>
900 °C	81,2 ± 0,8	30,1 ± 3,4	14,0 ± 2,5	1,1 ± 0,1
935 °C	70,4 ± 4,3	40,1 ± 1,6	15,0 ± 2,9	1,4 ± 0,2
1 100 °C	66,5 ± 8,0	42,7 ± 3,2	15,2 ± 2,1	1,5 ± 0,3

### 6.1.1.3. Méthode destructive : essais de flexion

Des essais de flexion 4 points ont été réalisés pour la détermination, entre autres, du module d'Young, via la déformation d'éprouvettes préalablement instrumentées (cf. [chapitre 2, §2.3.2](#)).

#### 6.1.1.3.1. Préambule aux essais de rupture

Il convient de s'assurer préalablement de la symétrie du comportement des faces tendue et comprimée des éprouvettes testées, au niveau de la zone d'application de la charge (localisée entre les deux appuis), afin d'appliquer les lois présentées dans le [chapitre 2](#) ([Équation 2.22](#) et [Équation 2.23](#)). Ces lois permettent de déterminer la contrainte en flexion  $\sigma_f$  appliquée sur l'éprouvette et sa déformation en flexion  $\varepsilon_f$ . Pour ce faire, des jauges de déformation sont positionnées sur les surfaces de l'éprouvette (cf. [Figure 2.18](#)). Ces essais ont été faits sur les trois nuances poreuses en mullite testées en flexion 4 points (avec un taux de porosité de 5, 36 et 54 %) et les différents traitements thermiques réalisés (à 900, 935 et 1 100 °C, pendant 1 h). La nuance poreuse à 74 % n'est pas testée, du fait de la faible valeur du module d'Young mesurée par les techniques d'ondes acoustiques, inférieur à celle de la colle utilisée pour mettre en place les jauges de déformation (2 GPa).

La [Figure 6.8](#) représente l'évolution des déformations en compression et en traction mesurées respectivement par les jauges sur les faces supérieure et inférieure des éprouvettes en mullite. En complément, le comportement symétrique de ces deux faces, théoriquement obtenu dans le cas d'essai de flexion pure (absence de cisaillement), est également représenté.

Globalement, les résultats sont similaires. Les profils issus des mesures des déformations coïncident suffisamment avec le cas représentant une flexion pure théorique. Ainsi, un comportement symétrique des faces en traction et en compression est considéré dans la suite de cette étude pour l'ensemble des nuances et des traitements thermiques.

Les valeurs de déformation de la [Figure 6.8](#) montrent que la déformation à la rupture est plus importante pour un matériau amorphe, dont la température du traitement thermique est inférieure à 900 °C. Ces résultats sont également mis en évidence dans la suite de cette étude, où le module d'Young, issu de la loi de Hooke ([Équation 2.26](#)), est calculé via les mesures de la jauge de déformation positionnée sur la face de l'éprouvette en traction (face où l'entraxe est le plus important).

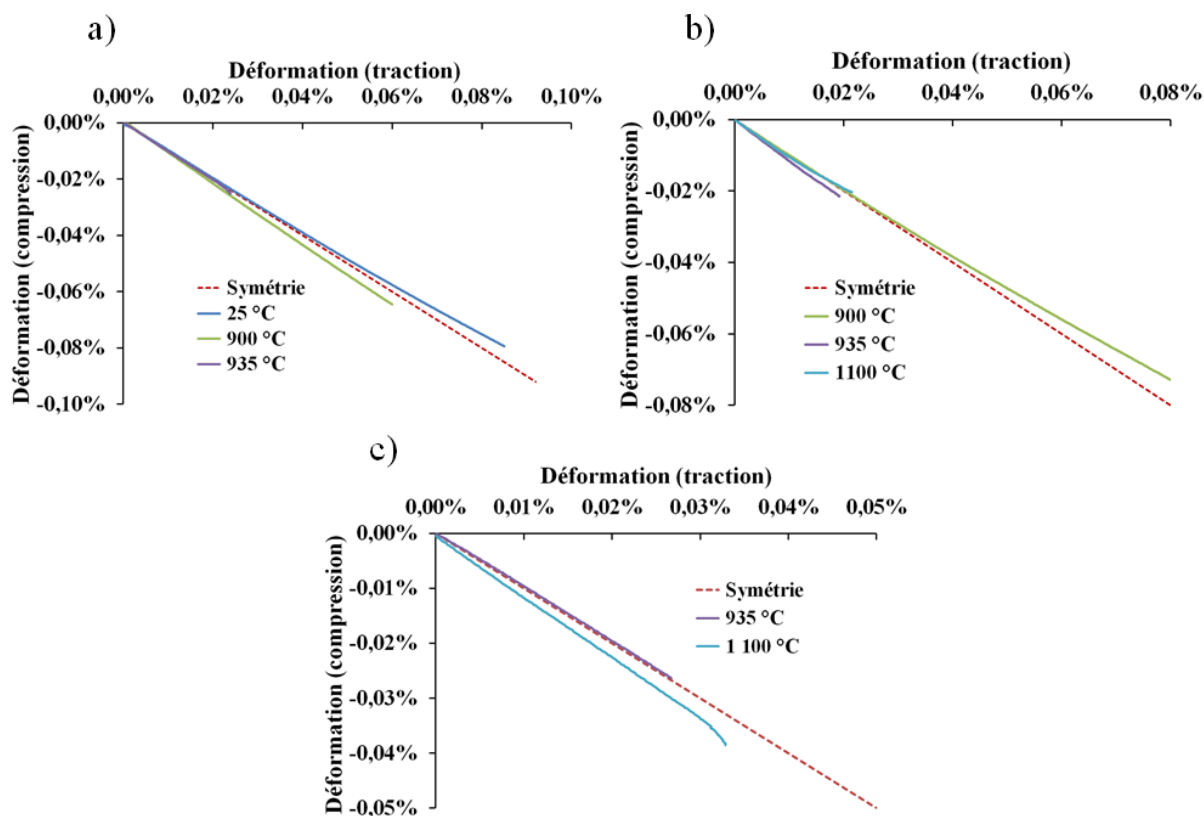


Figure 6.8 : Mesure par les jauges instrumentées de la déformation en compression et en traction, respectivement sur les faces inférieure et supérieure des éprouvettes en mullite, possédant un taux de porosité de (a) 5 %, (b) 36 % et (c) 54 %, pour trois traitements thermiques (900, 935 et 1 100 °C, durant 1 h)

#### 6.1.1.3.2. Essais de flexion 4 points

En moyenne, trois éprouvettes sont testées en flexion pour chaque nuance de mullite poreuse et chaque traitement thermique. L'interprétation de l'évolution de la contrainte et de la déformation à la rupture fait l'objet de la prochaine partie. Seule l'allure des courbes obtenues, en l'occurrence leur pente, à partir de laquelle le module d'Young est calculé, est discutée dans cette section.

La [Figure 6.9](#) représente la contrainte à la flexion, calculée via l'[Équation 2.22](#), en fonction de la déformation mesurée par la jauge de déformation, jusqu'à la rupture de l'éprouvette de mullite. Pour le traitement thermique à 935 °C de la mullite dense, seule une courbe est représentée sur la [Figure 6.9a](#), du fait de la perte des données informatiques.

Une bonne reproductibilité des mesures est constatée pour chaque traitement thermique excepté pour la microstructure dense de mullite traitée thermiquement à 1 100 °C qui présente une grande dispersion des courbes (cf. [Figure 6.9a](#)). Elle s'explique par les phénomènes de fissuration induits par la cristallisation, mis évidence précédemment avec les tests d'ondes

acoustiques (cf. [Figure 6.5](#)). Les ruptures de pente sont caractéristiques d'un endommagement du matériau. Pour les échantillons en mullite, les fissures sont localisées aléatoirement sur les bords des éprouvettes, d'où la dispersion des courbes obtenues. De plus, selon l'orientation des fissures, certaines peuvent se refermer sous les efforts de compression imposés, alors que d'autres s'ouvrent et entraînent la rupture prématurée du revêtement.

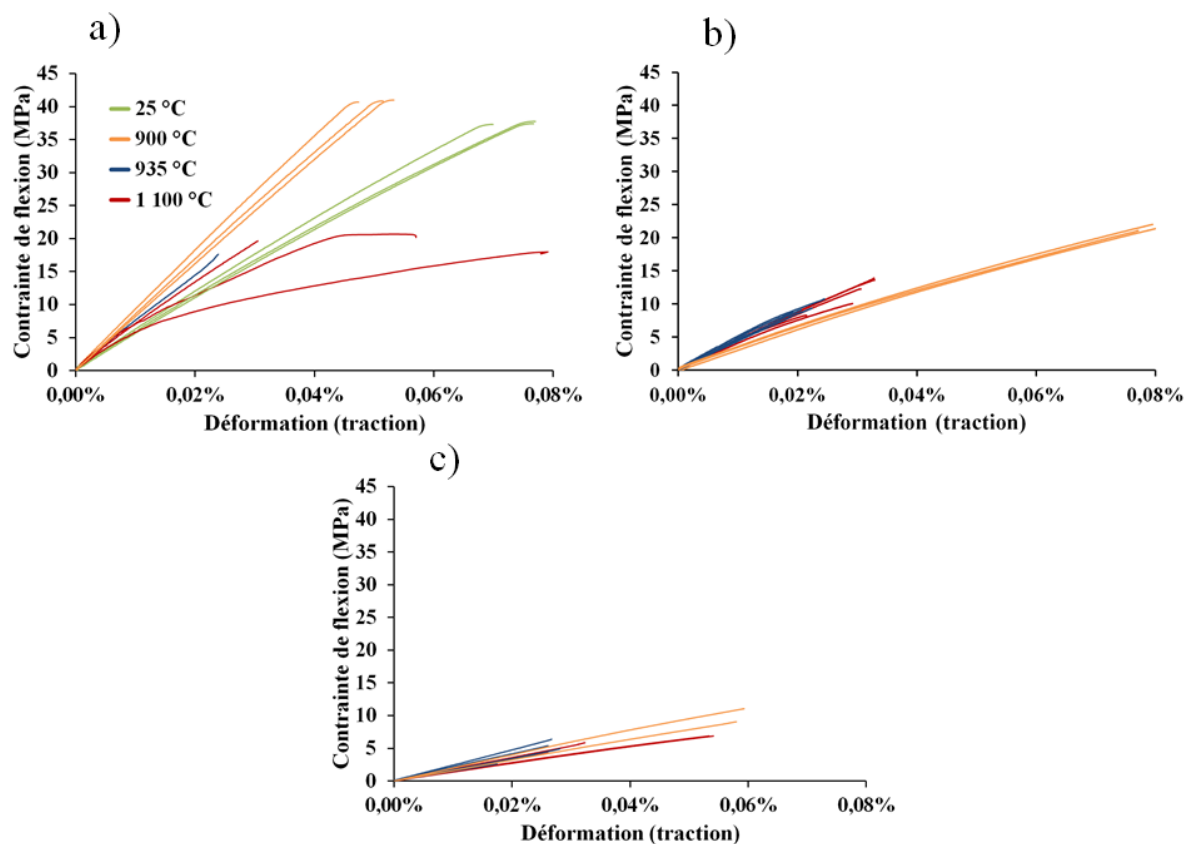


Figure 6.9 : Évolution de la contrainte à la flexion issue d'essais de flexion 4 points instrumentés, pour trois nuances de mullite poreuses (a) à 5 %, (b) à 36 % et (c) à 54 % et trois traitements thermiques (900, 935 et 1 100 °C, durant 1 h)

Pour la microstructure la plus dense de mullite, selon la [Figure 6.9a](#), le module d'Young déduit de la pente à l'origine, est plus important pour des revêtements traités thermiquement à 900 °C. En effet, comme le montre le [Tableau 6.2](#), la valeur associée à ce traitement thermique est de l'ordre de  $85 \pm 4$  GPa alors qu'elle est de  $72 \pm 7$  GPa pour le revêtement cristallisé (traitement à 1 100 °C). À 25 °C, cette nuance montre un module d'Young inférieur pour les éprouvettes brutes de projection ( $56 \pm 2$  GPa). Ce constat peut s'expliquer par le phénomène de frittage de la microstructure avec le traitement thermique ([Figure 6.4](#)).

Les résultats obtenus avec la nuance de mullite à 36 % de porosité sont représentés sur la [Figure 6.9b](#). Tout comme ceux de la nuance de mullite dense, il est constaté une faible dispersion des courbes représentées. De plus, aucun artefact apparent (rupture de pente, par exemple), du fait de la porosité des revêtements, n'est présent. Cela corrobore les observations faites avec le « **RFDA** professionnel » et le GrindoSonic®MK6A, sur l'absence de fissurations pour les revêtements à 36 % de porosité. Le module d'Young augmente de la phase amorphe à la phase cristallisée, de 32 à 44 GPa.

Pour la microstructure de mullite à 54 % de porosité, les résultats de la [Figure 6.9c](#) sont similaires à ceux observés sur la [Figure 6.6](#). Il n’y a pas d’évolution apparente du module d’Young avec la température du traitement thermique ( $\approx 18$  GPa).

Les différences et incertitudes intrinsèques à chaque technique de mesure du module d’Young sont évoquées dans le paragraphe suivant.

Tableau 6.2 : Module d’Young (GPa) des revêtements de mullite avec un taux de porosité à 5, 36 et 54 %, obtenu par la loi de Hooke ([Équation 2.26](#)), via la pente de la courbe représentant la contrainte à la flexion selon la déformation subie par les éprouvettes testées

	$5 \pm 2 \%$	$36 \pm 2 \%$	$54 \pm 1 \%$
25 °C	$56,1 \pm 1,6$	/	/
900 °C	$85,1 \pm 4,4$	$31,8 \pm 0,4$	$18,1 \pm 2,7$
935 °C	75,6	$46,9 \pm 3,1$	$18,7 \pm 3,3$
1 100 °C	$71,6 \pm 6,7$	$44,3 \pm 3,5$	$16,4 \pm 1,6$

#### 6.1.1.4. Récapitulatif

La [Figure 6.10](#) recense l’ensemble des valeurs du module d’Young issus des tests d’ondes acoustiques et des tests de flexion 4 points. Les incertitudes associées à chaque mesure, illustrées précédemment, ne sont pas représentées pour des soucis de lisibilité.

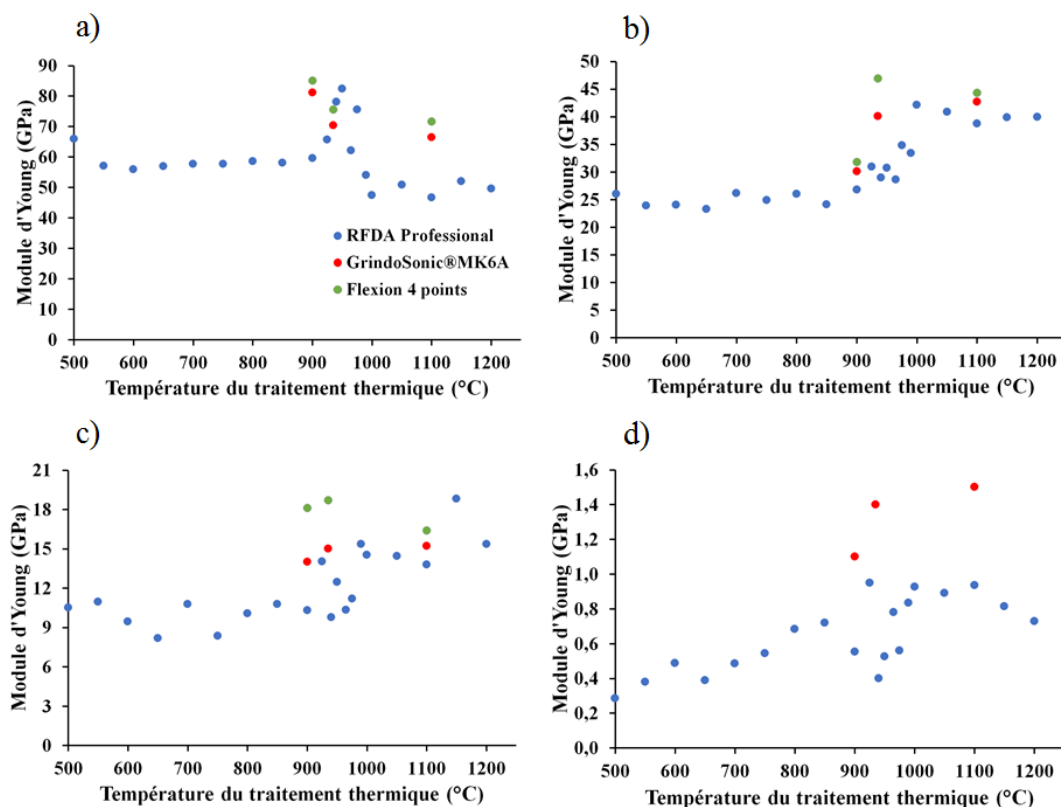


Figure 6.10 : Représentation des modules d’Young mesurés par les techniques d’ondes acoustiques et par flexion 4 points à  $T_{amb}$ , pour quatre nuances poreuses en mullite (a) 5, (b) 36, (c) 54 et (d) 74 % et différentes températures de traitement thermique (500 à 1 200 °C)

Pour le revêtement de mullite à 74 % de porosité (Figure 6.10d), les valeurs du module d'Young mesurées par les méthodes d'ondes acoustiques sont du même ordre de grandeur, de l'ordre du GPa. Il n'y a pas d'influence apparente de la structure cristalline sur les valeurs du module d'Young. Ce constat est également valable pour la microstructure à 54 % de porosité, pour laquelle le module d'Young évolue de 9 à 15 GPa (Figure 6.10c).

Pour les nuances de mullite à 5 et 36 % de porosité (plus denses), des différences notables sont observées ponctuellement selon les tests utilisés. Pour la nuance de mullite à 5 % de porosité représentée sur la Figure 6.10a, dans le cas des revêtements amorphes traités thermiquement à 900 °C durant 1 h, les mesures obtenues avec le « **RFDA** professionnel » et celles obtenues avec le GrindoSonic®MK6A et la machine de flexion présentent un écart de 20 GPa. Cette différence est également observée avec la microstructure de mullite cristallisée. Cette dernière pourrait être expliquée par une densité de fissures plus faible, présente au sein des éprouvettes de dimensions 60x8x6 mm utilisées avec le « **RFDA** professionnel ». Cependant, le revêtement traité thermiquement à 900 °C n'est pas fissuré, ce qui rend l'interprétation précédente inadaptée aux résultats associés à la microstructure amorphe.

Des expériences supplémentaires visant à caractériser les éprouvettes testées avec le « **RFDA** professionnel » sur le GrindoSonic®MK6A ont été réalisées. Quels que soient le traitement thermique réalisé et la nuance poreuse considérée, les mesures du module d'Young conduisent aux mêmes résultats. Cela signifie que la dimension des éprouvettes est responsable des divergences observées sur la Figure 6.10a.

Vis-à-vis des applications envisagées avec l'**IXV** (Intermediate eXperimental Vehicle), il serait plus intéressant de considérer les résultats issus des tests du « **RFDA** professionnel » où les dimensions plus importantes des éprouvettes mesurées sont davantage caractéristiques de celles désirées.

Pour résumer, la phase cristallisée à 5 % de porosité possède, du fait des phénomènes de fissuration, un module d'Young moins important que celui de la phase amorphe correspondante.

Les valeurs du module d'Young mesurées pour la microstructure à 36 % de porosité (Figure 6.10b) sont toutes plus importantes pour la phase cristallisée ( $\approx 40$  GPa), quelle que soit la technique employée, du fait de l'absence de fissuration des revêtements. Les différences observées entre les tests sont également allouées à l'incertitude propre à chaque technique utilisée et à la dimension des éprouvettes testées.

#### 6.1.1.5. Lois de comportement

Deux modèles semi-empiriques couramment utilisés pour prédire l'évolution du module d'Young d'isolants en fonction de leur porosité ont été utilisés pour les revêtements de mullite poreux obtenus par projection plasma. Il s'agit des modèles de Mackenzie [182] et d'Eudier [183]. Les deux modèles ont été appliqués aux résultats issus des tests d'ondes acoustiques, via l'utilisation du « **RFDA** professionnel », du fait du grand nombre d'essais réalisés.



### 6.1.1.5.1. Relation de Mackenzie

Le modèle de Mackenzie propose une équation semi-empirique polynomiale d'ordre deux (Équation 6.1), pour prédire l'évolution du module d'Young (E) selon la porosité (P) des revêtements. Les coefficients  $f_1$  et  $f_2$  sont des constantes empiriques et  $E_0$  est le module d'Young théorique du revêtement s'il possédait une porosité égale à zéro.

$$E = E_0(1 - f_1P + f_2P^2) \quad \text{Équation 6.1}$$

Les résultats sont représentés sur la Figure 6.11.

Le modèle proposé par Mackenzie coïncide avec l'ensemble des résultats expérimentaux (coefficients de corrélation des courbes de tendance supérieurs à 0,997), lorsque la température du traitement thermique réalisé postprojection n'excède pas 950 °C. Au-delà, le modèle décrit mal l'évolution du module d'Young du fait de la fissuration des revêtements de mullite. Cependant, il est prudent de relativiser ces résultats compte tenu du faible nombre de points utilisés.

Les coefficients empiriques, utilisés dans le modèle de Mackenzie, associés aux différents traitements thermiques et nuances poreuses testées sont reportés dans le Tableau 6.3. Les lois de comportement sont établies pour une température de traitement thermique inférieure à 950 °C (limite de la validité du modèle).

Tableau 6.3 : Coefficients intervenant dans la relation de Mackenzie pour calculer le module d'Young en fonction de la porosité pour des isolants en mullite traités thermiquement à différentes températures (550 – 900, 925, 940 et 950 °C)

T (°C)	$E_0$ (GPa)	$f_1$	$f_2$
550 – 900	$65 \pm 2$	$2,11 \pm 0,09$	$1,04 \pm 0,12$
925	73	1,87	0,72
940	89	2,40	1,42
950	93	2,33	1,34

Pour une gamme de température comprise entre 550 et 900 °C, une seule et même loi peut être utilisée du fait des valeurs expérimentales proches du module d'Young. Pour des températures supérieures, du fait d'un début de cristallisation et d'un léger frittage, une loi de comportement est associée à chaque température. Ces deux phénomènes ont pour conséquence une augmentation du module d'Young théorique  $E_0$  (de 65 à 93 GPa), pour des températures inférieures à 950 °C, à partir de laquelle la contraction de la mullite engendre de la fissuration micro et macroscopique des revêtements (Figure 6.5).

Les valeurs des coefficients  $f_1$  et  $f_2$  calculées pour les revêtements de mullite (Tableau 6.3) sont cohérentes avec celles présentes dans la littérature. Par exemple, Spinner *et al.* [184] obtiennent pour un matériau d'oxyde de thorium, de porosité comprise entre 0 et 40 %, des valeurs de  $f_1$  et  $f_2$  respectivement comprises entre  $2,7 \leq f_1 \leq 3,3$  et  $1,3 \leq f_2 \leq 1,5$ .

### 6.1.1.5.2. Expression d'Eudier

Quelques années après Mackenzie, en 1962, Eudier [183] propose une équation semi-empirique de type puissance (Équation 6.2) pour décrire l'évolution du module d'Young en fonction du taux de porosité du matériau, jusqu'à 79 %.

$$E = E_0 \left(1 - uP^{\frac{2}{3}}\right) \quad \text{Équation 6.2}$$

Les courbes obtenues sont présentées sur la (Figure 6.12). Le modèle d'Eudier coïncide également très bien avec les valeurs du module d'Young (coefficients de corrélation supérieurs à 0,984). Les valeurs de la constante empirique  $u$  et du module d'Young théorique  $E_0$  associées aux mêmes températures de traitement thermique (cf. Tableau 6.3) sont regroupées dans le Tableau 6.4.

Tableau 6.4 : Coefficients intervenant dans la relation issue du modèle d'Eudier selon la température du traitement thermique (550 – 900, 925, 940 et 950 °C)

T (°C)	E <sub>0</sub> (GPa)	u
550 – 900	70 ± 3	1,25 ± 0,01
925	79	1,22
940	92	1,28
950	97	1,27

Les valeurs du module d'Young théorique  $E_0$  sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en appliquant le modèle de Mackenzie. La valeur de  $u$  comprise entre 1,22 et 1,28 est du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature : par exemple, Herakovich *et al.* [185] obtiennent une valeur de  $u$  égale à 1,15 pour de l'alumine poreuse, de porosité comprise entre 0 et 90 %.

Ainsi, deux lois de comportement permettent de décrire l'évolution du module d'Young des revêtements de mullite poreux réalisés par projection plasma en fonction de leur porosité : une loi polynomiale d'ordre deux et une loi de type puissance. Autre que le module d'Young, les tests de flexion 3 – 4 points donnent des informations sur la rupture des éprouvettes. Ces tests permettent d'évaluer la déformation et la contrainte à la rupture, objets de la prochaine partie.

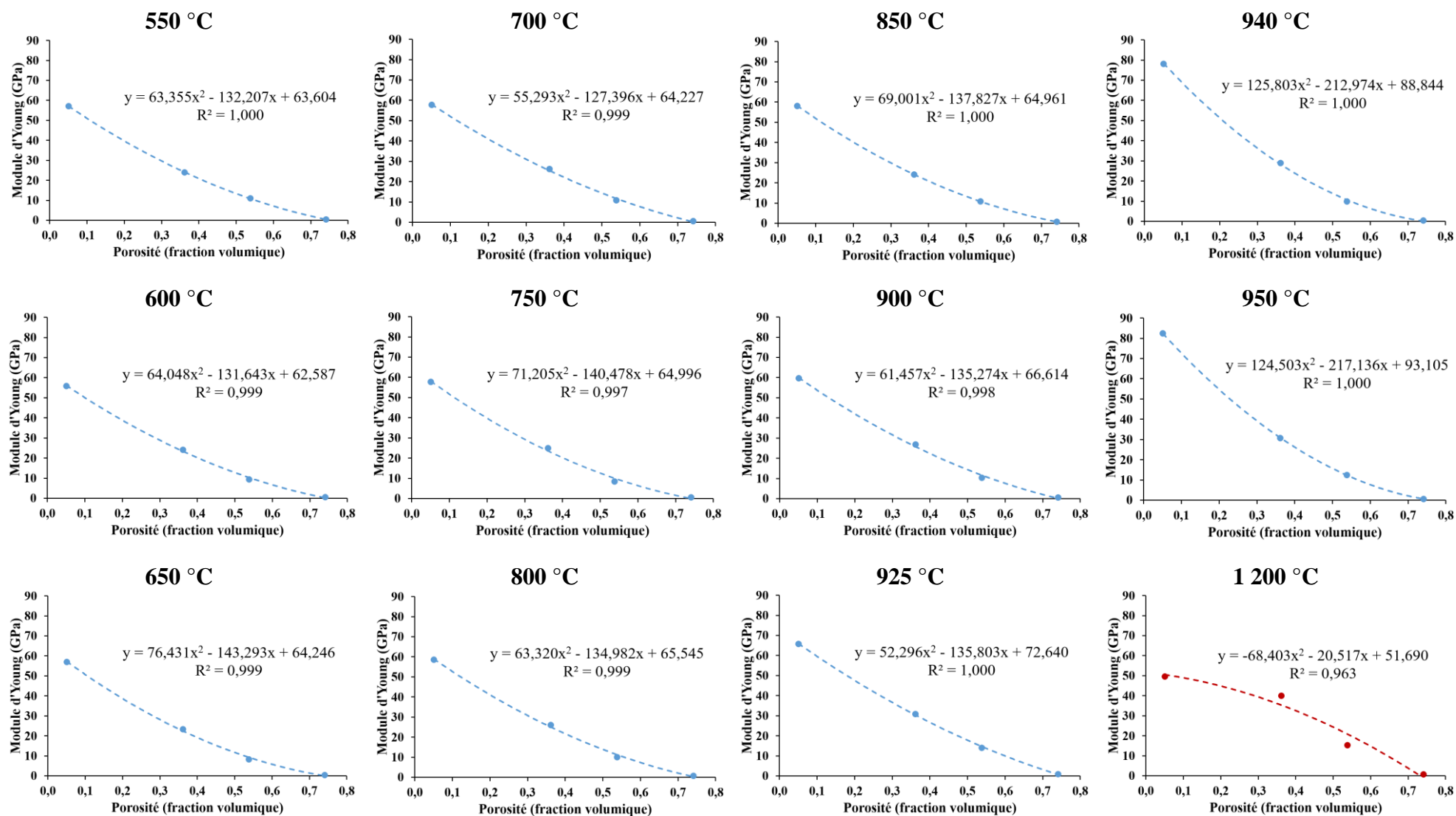


Figure 6.11 : Application d'une loi empirique polynomiale d'ordre deux sur les mesures du module d'Young, pour les quatre nuances poreuses en mullite et les différents traitements thermiques réalisés

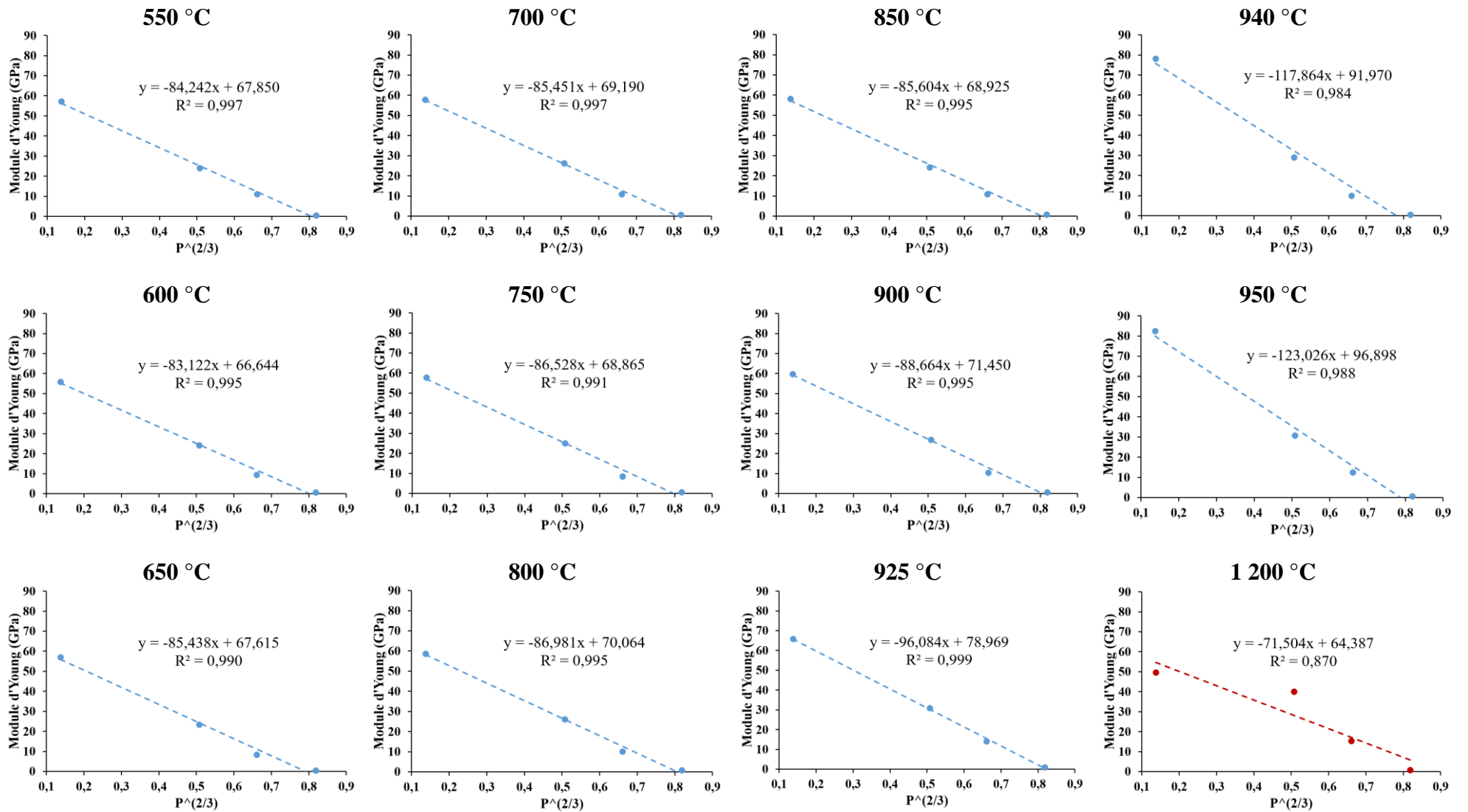


Figure 6.12 : Application d'une loi empirique de type puissance sur les mesures du module d'Young, pour les quatre nuances poreuses en mullite et les différents traitements thermiques réalisés

## 6.1.2. Mesure des grandeurs à la rupture

### 6.1.2.1. Contrainte à la rupture

Les contraintes à la rupture sont déterminées via les tests de flexion 3 et 4 points. Elles correspondent aux contraintes maximales subies par le matériau avant sa rupture. En moyenne, trois éprouvettes ont été testées expérimentalement.

La [Figure 6.13](#) montre l'évolution de la contrainte de flexion en fonction de la déformation pour la totalité des tests de flexion effectués sur les quatre nuances en mullite poreuses et les trois traitements thermiques réalisés postprojection (les courbes rouges représentent les essais de flexion 3 points et celles en bleues les tests de flexion 4 points). Pour la nuance à 74 % de porosité, seuls les résultats de la flexion 3 points sont représentés car durant les tests de flexion 4 points, les éprouvettes rompaient en dehors des deux appuis, ce qui rend inexploitable les données expérimentales.

Globalement, les contraintes à la rupture sont plus importantes pour les tests de flexion 3 points par rapport aux tests de flexion 4 points (quelle que soit la nuance en mullite poreuse). En effet, le volume contraint mécaniquement est plus important pour la flexion 4 points. Or, d'après la statistique de Weibull, plus le volume contraint est grand, plus la probabilité de trouver une fissure ou un défaut est grande, ce qui explique les écarts observés pour les contraintes issues des tests de flexion 3 et 4 points.

Les courbes de la [Figure 6.13](#) montrent qualitativement une faible dispersion des contraintes à la rupture. La nuance en mullite à 74 % de porosité présente une évolution particulière de la contrainte de flexion selon la déformation de l'éprouvette. Une évolution par palier est observée. Du fait de l'intensité croissante de la charge appliquée à la surface de l'éprouvette, cette dernière fissure. Pendant cette phase, la contrainte de flexion calculée est constante alors que la déformation mesurée augmente, ce qui indique un endommagement par fissuration. Ces paliers de contraintes sont également présents pour les deux autres nuances en mullite poreuses, pour les essais de flexion 3 et 4 points.

Les valeurs de la contrainte à la rupture d'éprouvettes en mullite selon la déformation qu'elles subissent, présentées sur la [Figure 6.13](#), sont compilées dans le [Tableau 6.5](#). Des essais sur les éprouvettes brutes de projection non représentés sur la [Figure 6.13](#), ont également été réalisés pour illustrer le léger frittage subi par la microstructure (mis en évidence avec les tests d'ondes acoustiques).

D'une façon générale, la contrainte à la rupture diminue avec une augmentation de la porosité. Une légère augmentation de la contrainte à la rupture de la mullite dense est constatée entre les éprouvettes non traitées et traitées thermiquement à 900 °C (de 44 à 52 MPa pour la flexion 4 points). Elle diminue drastiquement dès 935 °C à 17 MPa pour rester constante jusqu'à 1100 °C (19 MPa pour la flexion 4 points). La première augmentation est attribuée au frittage de la microstructure de mullite alors que la diminution brutale observée après 935 °C est attribuée à la cristallisation de la mullite amorphe (contrainte à la rupture divisée par trois, de 52 à 17 – 19 MPa pour la flexion 4 points). Pour les essais de flexion 3 points, la contrainte à

la rupture est quasiment divisée par 4 entre la phase amorphe et la phase cristalline (de 75 à 20 MPa).

Les mêmes phénomènes sont observés pour les nuances de mullite poreuses à 36 et à 54 % de porosité mais en moindre intensité. La contrainte à la rupture chute d'un facteur deux en moyenne pour les deux nuances lors du passage d'une structure amorphe à cristallisée. La diminution est moins importante pour la microstructure à 54 % de porosité. Plus le volume du squelette céramique diminue, plus faible est la contribution de la structure cristalline sur les propriétés mécaniques.

Enfin, la contrainte à la rupture pour la nuance en mullite la plus poreuse (74 %), évaluée avec la flexion 3 points, est de l'ordre du MPa, compte tenu des incertitudes expérimentales (jeu de la traverse et cellule de force inadaptée pour les faibles valeurs de force enregistrées, inférieures à 20 N) et des courbes obtenues sur la [Figure 6.13](#). Cette valeur est 75 fois moins élevée, comparée à la nuance la plus dense à l'état amorphe (température de traitement de 900 °C) ([Tableau 6.5](#)).

En résumé, un revêtement de mullite poreux amorphe résiste plus facilement à la flexion que le revêtement cristallisé de même porosité.

Tableau 6.5 : Évolution de la contrainte en flexion à la rupture (MPa) pour quatre nuances en mullite poreuses et quatre traitements thermiques

		<b>5 ± 2 %</b>	<b>36 ± 2 %</b>	<b>54 ± 1 %</b>	<b>74 ± 1 %</b>
25 °C	4 points	43,7 ± 4,0	/	/	/
	3 points	48,4 ± 4,7	/	/	/
900 °C	4 points	52,0 ± 2,1	20,8 ± 0,6	10,6 ± 0,2	/
	3 points	74,8 ± 4,0	25,8 ± 4,0	11,9 ± 2,9	0,90 ± 0,29
935 °C	4 points	16,9 ± 1,1	8,7 ± 3,1	5,6 ± 0,6	/
	3 points	/	11,0 ± 2,0	6,6 ± 1,0	0,87 ± 0,28
1 100 °C	4 points	19,1 ± 1,5	9,8 ± 2,0	5,9 ± 0,8	/
	3 points	20,2 ± 3,0	15,1 ± 2,0	7,3 ± 0,6	1,63 ± 0,40

### 6.1.2.2. Déformation à la rupture

En plus de la contrainte, la déformation à la rupture est également évaluée via les tests de flexion. Cette déformation mesurée avec les jauges de déformation est représentée sur la [Figure 6.14](#). Seuls les essais de flexion 4 points sont utilisés dans la suite de l'étude.

À partir de ces courbes les valeurs du module d'Young ont été déterminées (cf. [Tableau 6.2](#)). Les remarques faites sur la faible dispersion des mesures expérimentales restent valables. Il en va de même de l'interprétation de l'allure des tests de flexion effectués sur la nuance en mullite dense (15 % de porosité) traitée à 1 100 °C. Enfin, l'aspect des courbes obtenues avec cette même nuance mais pour une température de traitement à 900 °C s'explique par une saturation du signal lors de l'enregistrement de la déformation de la jauge. Les valeurs de

déformation à la rupture associées à ces différentes courbes (Figure 6.14) sont rassemblées dans le Tableau 6.6.

Tableau 6.6 : Évolution de la déformation à la rupture (%) pour les trois nuances poreuses de mullite caractérisées et les quatre traitements thermiques réalisés

	<b>5 ± 2 %</b>	<b>36 ± 2 %</b>	<b>54 ± 1 %</b>
25 °C	0,090 ± 0,001	/	/
900 °C	0,067 ± 0,005	0,079 ± 0,002	0,059 ± 0,001
935 °C	0,024	0,020 ± 0,004	0,025 ± 0,004
1 100 °C	0,031	0,029 ± 0,005	0,041 ± 0,014

De façon générale, il ne semble pas y avoir d'évolution apparente de la déformation à la rupture selon la porosité des nuances de mullite testées. Les ordres de grandeur des déformations sont extrêmement faibles, ce qui s'explique par la nature du matériau utilisé et sa fragilité (les céramiques sont fragiles) avec la présence de liaisons iono-covalentes (liaisons fortes) et absence de déformations ductiles.

Pour les trois nuances en mullite testées, une diminution d'un facteur deux à trois de la déformation à la rupture de 0,06 – 0,07 à 0,02 – 0,03 %, est constatée lors du passage d'un état amorphe à un état cristallisé (températures respectives de 900 et 935 à 1 100 °C).

Enfin, une déformation à la rupture plus importante est relevée pour la nuance la plus dense non traitée thermiquement (0,09 %) comparée aux autres valeurs obtenues avec les traitements thermiques à 900, 935 et 1 100 °C. La différence avec la température de 900 °C, s'explique par le léger frittage de la microstructure : plus elle est dense et dépourvue de défauts, moins elle se déforme, à iso-amorphicité.

Il est ainsi plus intéressant de travailler avec un revêtement de mullite amorphe lorsque de « fortes » déformations sont envisagées.

Dans la suite, les mêmes microstructures issues de l'élimination du polyester aromatique sont caractérisées thermiquement afin d'établir des lois de comportement décrivant l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la porosité des revêtements poreux en mullite.

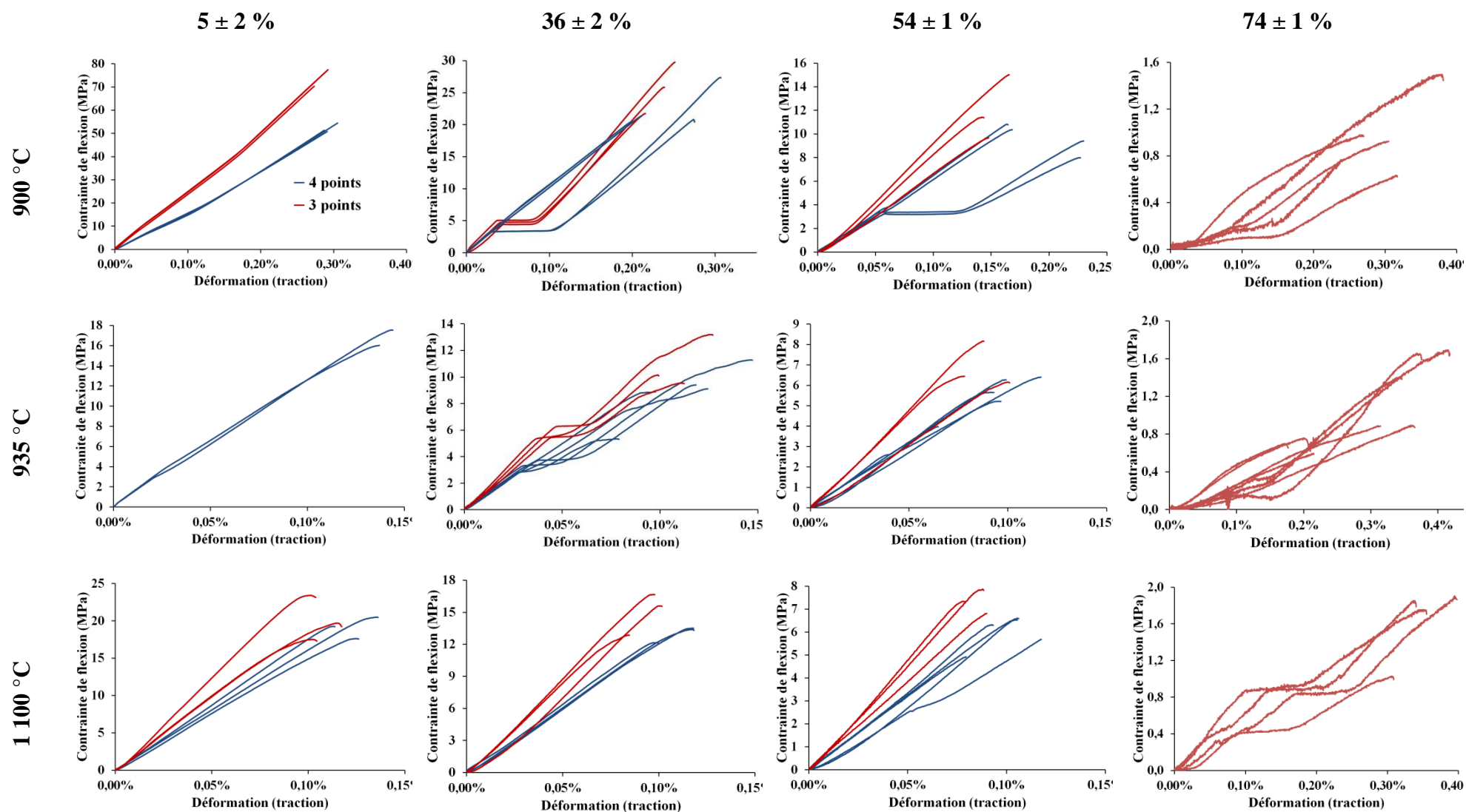


Figure 6.13 : Évolution de la contrainte à la flexion issue d'essais de flexion 4 points (en bleu) et 3 points (en rouge) non instrumentés, pour quatre nuances en mullite poreuses (5, 36, 54 et 74 %) et trois traitements thermiques (900, 935 et 1 100 °C)



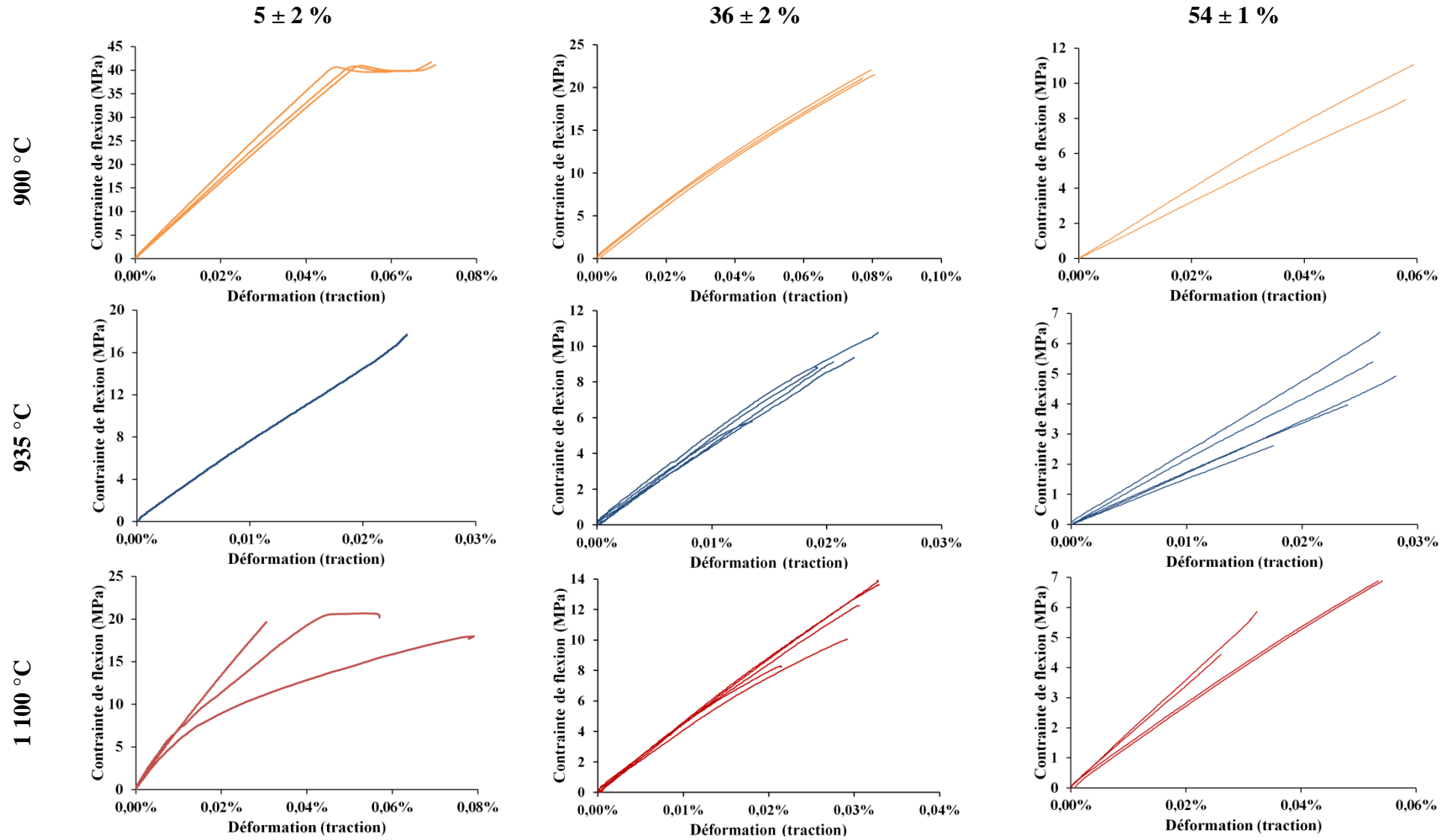


Figure 6.14 : Évolution de la contrainte à la flexion issue d'essais de flexion 4 points instrumentés, pour trois nuances en mullite poreuses (5, 36 et 54 %) et trois traitements thermiques (900, 935 et 1100 °C)

## 6.2. Comportement thermique des isolants

La conductivité est la principale grandeur évaluée pour caractériser le comportement thermique des isolants de mullite. Elle est calculée, entre autres, à partir de la diffusivité thermique issue de thermogrammes expérimentaux (cf. [chapitre 2](#), §2.2.1.2). La partie suivante présente les diffusivités et conductivités thermiques obtenues à  $T_{amb}$  et en température, jusqu'à 800 °C, pour les différentes nuances en mullite poreuses.

### 6.2.1. Évaluation de la conductivité thermique

#### 6.2.1.1. Conductivité thermique à température ambiante

##### 6.2.1.1.1. Mesure de la diffusivité thermique

Sept nuances en mullite poreuses, de 5 à 79 % de porosité, obtenues avec le polyester aromatique comme agent porogène, ayant subi quatre traitements thermiques différents (de 500 à 1 100 °C) sont analysées pour quantifier le comportement thermique des revêtements autoportés. Les mesures des propriétés thermiques sont effectuées dans un premier temps à  $T_{amb}$ . S'en suit, dans un second temps, l'étude en fonction de la température.

L'ensemble des mesures de diffusivité thermique présentées dans la suite de cette partie est obtenu par la méthode des quadripôles appliquée aux thermogrammes expérimentaux issus du diffusivimètre à flash xénon (cf. [chapitre 2](#), §2.2.1.3). Pour chaque nuance caractérisée, deux mesures sur deux échantillons cylindriques différents sont réalisées.

Des exemples de thermogrammes expérimentaux, obtenus pour des microstructures poreuses en mullite de différents taux de porosité ayant subi un même traitement thermique (à 900 °C) sont tracés sur la [Figure 6.15](#). Les valeurs des diffusivités thermiques associées sont représentées sur la [Figure 6.16](#). Elles sont calculées (sous air) en considérant un transfert de chaleur purement conductif. Les effets liés au transfert par rayonnement électromagnétique ne sont pas considérés pour une température proche de  $T_{amb}$  (cf. [Annexe B](#)).

Dans l'ensemble, les signaux recueillis par le détecteur **IR** (Rayonnement Infrarouge) sont tous exploitables et peu bruités. Le thermogramme le moins exploitable est celui de la mullite dense, ce qui explique les fortes incertitudes de la diffusivité thermique, comparées à celles mesurées sur les autres nuances. De plus, la pente de la phase ascendante, caractéristique de la vitesse de propagation de la chaleur issue de la source excitatrice, diminue avec l'augmentation de la porosité, ce qui est cohérent avec les mesures de diffusivités thermiques.

Quel que soit le traitement thermique réalisé postprojection, la diffusivité thermique diminue lorsque le taux de porosité des revêtements augmente.

Des diffusivités thermiques de l'ordre de  $1,7 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s sont calculées pour la nuance la plus poreuse et un traitement thermique à 500 °C, soit approximativement quatre fois moins que celle calculée avec la nuance dense.

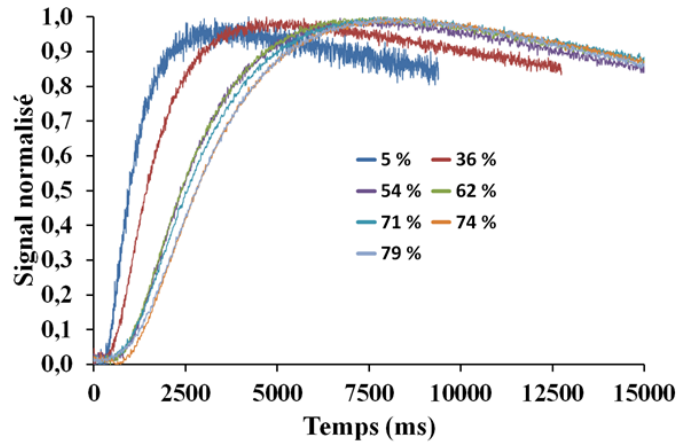


Figure 6.15 : Thermogrammes obtenus pour la caractérisation d'échantillons de mullite de différents taux de porosité, 5 à 79 %, traités à 900 °C

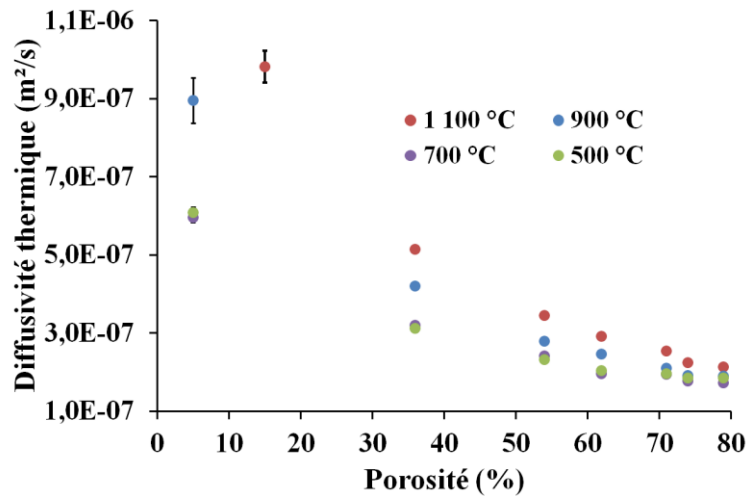


Figure 6.16 : Diffusivité thermique mesurée à  $T_{amb}$  (sous air) selon le taux de porosité de différentes microstructures en mullite et ayant subi différents traitements thermiques

En revanche, pour une même nuance et quelle que soit la porosité, la diffusivité mesurée à  $T_{amb}$  augmente avec la température du traitement thermique, de 700 à 1 100 °C. Les valeurs obtenues pour les températures de traitement thermique des microstructures à 500 et 700 °C sont similaires pour chaque nuance. Cette absence de variation s'explique par la non modification des microstructures de mullite durant ces deux traitements thermiques, ce qui n'est pas le cas pour une température de 900 °C, où un léger frittage est observé. La disparition notable de la porosité interlamellaire favorise le transfert de chaleur au sein des microstructures. Plus la porosité est importante, moins la contribution du squelette céramique influence la conduction de la chaleur. Cela explique que l'écart entre les diffusivités thermiques calculées, aux températures de 700 et 900 °C, diminue avec l'augmentation de la porosité des revêtements. Il est de  $3,0 \cdot 10^{-7}$  et de  $0,2 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s pour des taux de porosité respectifs à 5 et à 71 %.

L'écart constaté pour les mesures de diffusivité thermique calculées à des températures de traitement thermique de 900 et 1 100 °C peut s'expliquer par la cristallisation de la mullite et un éventuel frittage de la microstructure. Cet écart diminue également avec l'augmentation de la porosité du fait de la diminution du volume de céramique au sein des revêtements. En effet, le réarrangement atomique régulier de la mullite lors de la cristallisation favorise une diminution

du libre parcours moyen des phonons et une augmentation de la vitesse de propagation de la chaleur (supposée purement conductive) au travers des microstructures.

Le cas de la mullite la plus dense (à 5 % de porosité) peut être considéré à part, compte tenu de la fissuration micro et macroscopique de sa microstructure (cf. [Figure 6.4](#)), car la diffusivité thermique est sensible aux fissures et aux défauts présents dans les microstructures. Or, la diminution de la diffusivité thermique provoquée par l'apparition de fissures est contrecarrée par la cristallisation de la mullite, ce qui explique que la diffusivité calculée pour un traitement thermique à 900 °C ( $8,9 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s) soit proche de celle issue d'un traitement à 1 100 °C ( $9,8 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s). Sans la contraction induite par la cristallisation et le faible taux de porosité, une diffusivité thermique supérieure à  $10 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s aurait été obtenue ([Figure 6.16](#)).

Tout comme l'évolution des propriétés mécaniques analysée précédemment, une diminution drastique de la diffusivité thermique est constatée entre les nuances en mullite à 5 et à 36 % de porosité. La variation de la valeur de la diffusivité thermique est plus importante entre ces deux nuances de mullite comparées à celle calculée entre les nuances à 36 et à 79 %, ce qui témoigne de l'influence majeure de la porosité sur les propriétés thermiques.

Des mesures complémentaires aux diffusivités thermiques représentées sur la [Figure 6.16](#) ont été réalisées avec un diffusivimètre à flash laser, sous air et sous vide partiel pour quantifier la contribution de la phase gazeuse au transfert de chaleur par conduction ([Figure 6.17](#)). La nuance à 79 % de porosité n'a pas été caractérisée et seule l'influence de deux traitements thermiques est mise en évidence (900 et 1 100 °C, pendant 1 h).

L'évolution de la diffusivité thermique (sous air) est globalement similaire à celle présentée précédemment.

Les mesures de la diffusivité thermique, de revêtements sous vide partiel, sont inférieures à celles obtenues sous air, quels que soient les paramètres (température de traitement thermique et taux de porosité). Cette diminution s'explique par l'absence de contribution de la phase gazeuse. Le flux de chaleur incident sur l'échantillon doit nécessairement passer par le squelette céramique, qui, du fait de sa tortuosité met plus de temps à se propager qu'en présence d'air.

L'écart entre les diffusivités thermiques calculées sous air et sous vide, augmente avec l'augmentation de la porosité des revêtements. Il est de  $0,8 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s pour un échantillon dense (5 % de porosité) et de  $1,6 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s pour la nuance la plus poreuse caractérisée (74 %) et une microstructure traitée à 900 °C. Pour une microstructure traitée à 1 100 °C, il est respectivement de  $0,9 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s et de  $1,5 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s pour des nuances à 15 et à 74 % de porosité. Le flux de chaleur, contraint à se propager par l'intermédiaire du squelette de mullite, met plus de temps à traverser l'échantillon lorsque sa porosité est importante, du fait de l'absence de conduction gazeuse. Pour la microstructure de mullite traitée à 900 °C, la diffusivité thermique (sous vide partiel) avoisine  $0,3 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s, cette valeur est 7 fois moins importante que celle mesurée sous air.

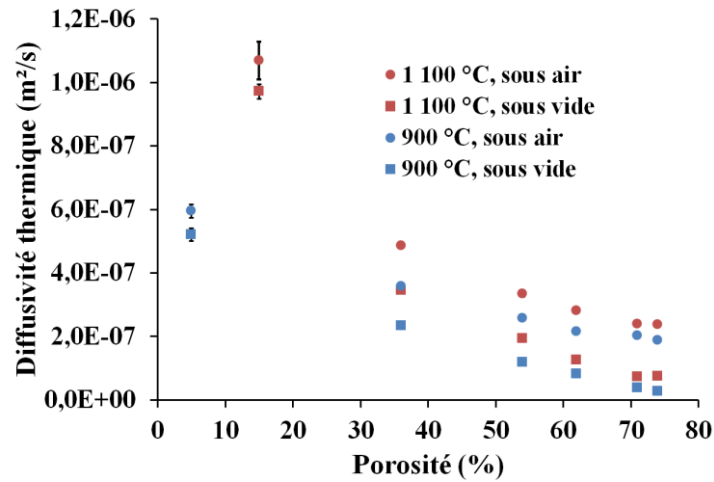


Figure 6.17 : Mesures de la diffusivité thermique obtenue avec le dispositif par flash laser, sous air et sous vide partiel, pour six nuances en mullite poreuses et deux traitements thermiques : pré (900 °C) et postcristallisation (1100 °C)

La Figure 6.18 illustre un exemple caractéristique de thermogrammes obtenus sous air et sous vide partiel avec le diffusivimètre à flash laser. Tout comme les thermogrammes présentés précédemment (Figure 6.15), ceux illustrés sur la Figure 6.18 ne présentent pas d'artefacts nuisant à l'évaluation de la diffusivité thermique. La méthode des quadripôles appliquée, couplée à l'algorithme de Levenberg-Marquardt [153], [154], [155] approxime très bien (Figure 6.18, courbe noire) la courbe obtenue expérimentalement (Figure 6.18, courbe rouge). Cette correspondance indique une bonne convergence du modèle utilisé et donne du crédit aux valeurs des diffusivités thermiques indiquées sur la Figure 6.17.

De plus, les temps caractéristiques du transfert de chaleur au sein des échantillons, liés à la partie ascendante des thermogrammes, sont six fois plus importants pour les expériences réalisées sous air (7 s) par rapport à celles réalisées sous vide partiel (40 s). Ceux liés à l'évacuation de l'énergie, partie descendante des thermogrammes, sont également plus importants, du fait de l'absence de convection dans la chambre expérimentale.

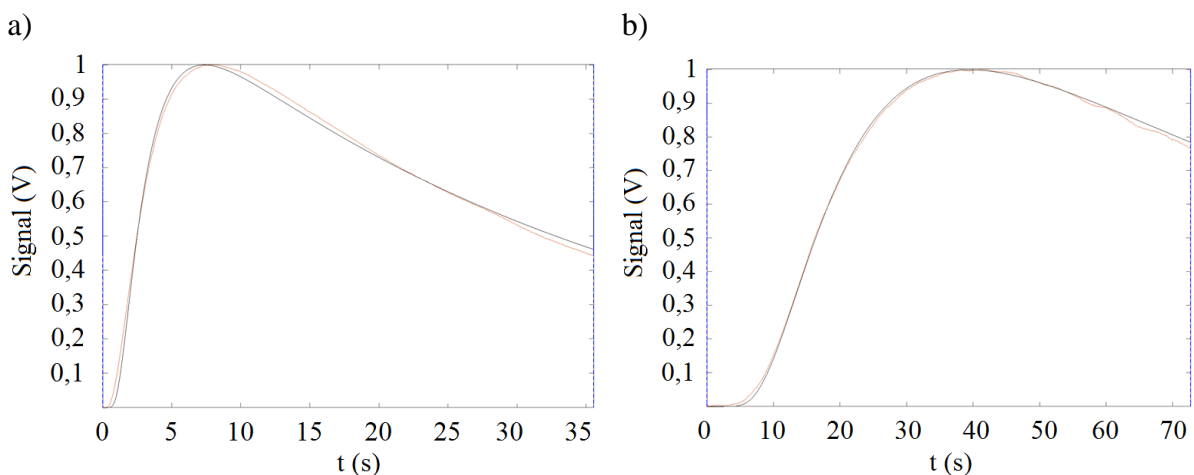


Figure 6.18 : Thermogrammes expérimentaux obtenus pour un échantillon de mullite testé (a) sous air et (b) sous vide partiel, courbe rouge réponse expérimentale à l'excitation par le flash, courbe noire simulée, de la méthode des quadripôles

L'utilisation d'un deuxième diffusivimètre pour les tests sous vide partiel a également été l'occasion de corroborer les diffusivités thermiques obtenues à  $T_{amb}$  avec deux sources d'excitation différentes (laser et lampe xénon). Ainsi, le [Tableau 6.7](#) recense les diffusivités obtenues pour six nuances poreuses de mullite et deux traitements thermiques (900 et 1 100 °C, 1 h).

Tableau 6.7 : Diffusivité thermique ( $10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s) obtenue par les deux appareils de mesure utilisés, pour les six nuances poreuses de mullite et un traitement thermique à 900 et 1 100 °C

Porosité (%)	Lampe xénon		Laser	
	1 100 °C	900 °C	1 100 °C	900 °C
5 ± 2	9,8 ± 0,4	8,9 ± 0,6	10,7 ± 0,6	5,9 ± 0,2
36 ± 2	5,1 ± 0,1	4,2 ± 0,1	4,9 ± 0,1	3,6 ± 0,1
54 ± 1	3,4 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1
62 ± 2	2,9 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,2 ± 0,1
71 ± 1	2,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2	2,4 ± 0,1	2,0 ± 0,1
74 ± 1	2,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1

Pour le traitement à 1 100 °C, quel que soit le diffusivimètre utilisé, les valeurs déduites des thermogrammes expérimentaux sont similaires (aux erreurs expérimentales près). Une légère différence est néanmoins observée pour la nuance dense, pouvant être attribuée à la qualité des thermogrammes obtenus.

Pour le traitement thermique à 900 °C, les mêmes tendances sont observées. Néanmoins, l'écart entre les deux appareils de mesure, pour la diffusivité thermique de la nuance dense mesurée n'est pas expliqué (1,5 fois plus faible avec l'utilisation du laser). Les dimensions et la préparation de surface des échantillons sont les mêmes quelle que soit la technique employée. Néanmoins, pour les applications d'isolation thermique envisagées, les nuances les plus denses sont moins intéressantes que les plus poreuses (> 54 %), pour lesquelles une bonne reproductibilité des mesures est constatée pour les traitements et nuances caractérisées ([Tableau 6.7](#)).

La diffusivité est peu employée pour décrire le comportement thermique des matériaux. Pour ces raisons, la conductivité thermique, déduite des mesures de la diffusivité thermique, est présentée dans la suite de cette étude.

#### 6.2.1.1.2. Calcul de la conductivité thermique

La conductivité thermique est déduite de la diffusivité thermique par l'[Équation 2.8](#), utilisant également la densité du matériau et sa chaleur spécifique. La densité a été mesurée par pycnométrie à hélium et par la méthode de la poussée d'Archimède. La chaleur spécifique de la mullite est issue d'une loi empirique présentée dans la littérature pour des revêtements réalisés par projection plasma (cf. [Équation 2.1](#), proposée par Hildmann *et al.* [58]).

La représentation graphique de la chaleur spécifique à pression constante, déduite de cette équation, pour une gamme de température de  $T_{amb}$  à 800 °C est représentée sur la [Figure 6.19](#).

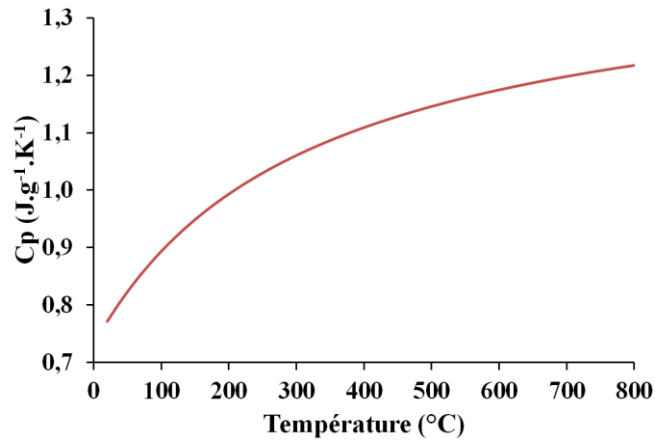


Figure 6.19 : Évolution de la chaleur spécifique de la mullite en fonction de sa température, de  $T_{amb}$  à 800 °C

La chaleur spécifique de la mullite augmente de  $0,77 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $1,22 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour des températures respectives de  $T_{amb}$  et de 800 °C (températures utilisées pour les mesures de la diffusivité thermique). Par ailleurs, la densité de la mullite est supposée constante dans la gamme de température testée et égale à 2,8. Ainsi, les conductivités thermiques associées aux microstructures préalablement testées en diffusivité (Figure 6.16, avec le diffusivimètre à flash xénon) sont calculées et reportées sur la Figure 6.20.

L'évolution de la conductivité thermique est similaire à celle observée avec la diffusivité thermique, il en est de même des interprétations liées à son évolution selon la température du traitement thermique et la porosité des revêtements.

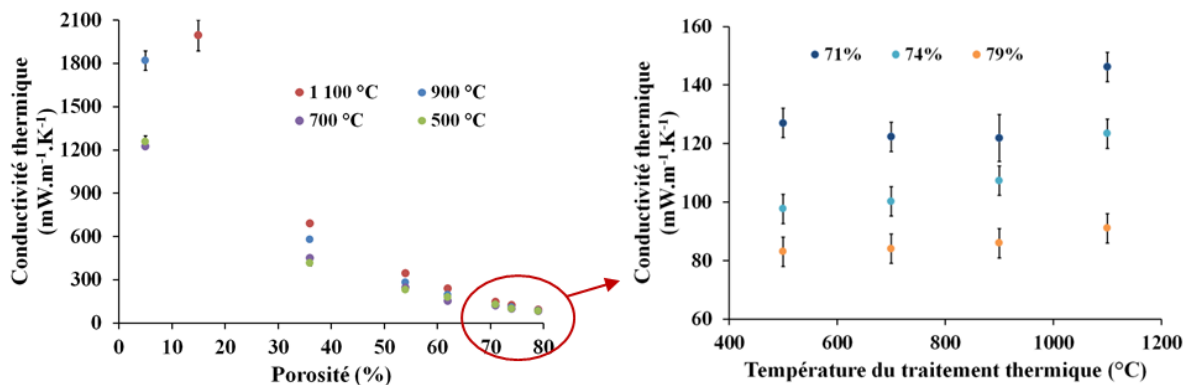


Figure 6.20 : Conductivité thermique calculée à  $T_{amb}$  selon le taux de porosité des différentes microstructures en mullite et selon les températures du traitement thermique

En effet, la conductivité thermique, calculée à  $T_{amb}$ , diminue avec l'augmentation de la porosité. Elle augmente avec le frittage et la cristallisation de la microstructure de mullite, ce qui est cohérent avec la littérature [48], [180]. Pour un revêtement dense de mullite traité à 1100 °C, elle est calculée à  $1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  alors qu'elle est de  $1,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour une microstructure amorphe (1,5 fois plus faible). Enfin, des conductivités thermiques de l'ordre de 80 à 90  $\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  sont obtenues à  $T_{amb}$  pour des revêtements à 79 % de porosité.

Du fait des applications d'isolations thermiques considérées (pour l'IXV [166], [167], [168]), il est essentiel de caractériser les microstructures de mullite en température par la détermination des diffusivité et conductivité thermiques.

## 6.2.1.2. Conductivité thermique mesurée en température, jusqu'à 800 °C

### 6.2.1.2.1. Mesure de la diffusivité thermique

Des mesures de la diffusivité thermique associées aux revêtements de mullite préalablement testés à  $T_{amb}$  ont été réalisées jusqu'à 800 °C. Cinq mesures de la diffusivité thermique sont réalisées de  $T_{amb}$  à 800 °C, sur deux échantillons différents. Ces derniers sont préalablement traités thermiquement à 900 et à 1 100 °C, afin d'éviter un changement microstructural et/ou un changement de phase durant les mesures de diffusivités.

La Figure 6.21 présente l'évolution de la diffusivité thermique des microstructures amorphes et cristallisées mesurées pour les deux échantillons de mullite traités thermiquement à 900 et à 1 100 °C, afin d'avoir une idée de la dispersion des mesures obtenues.

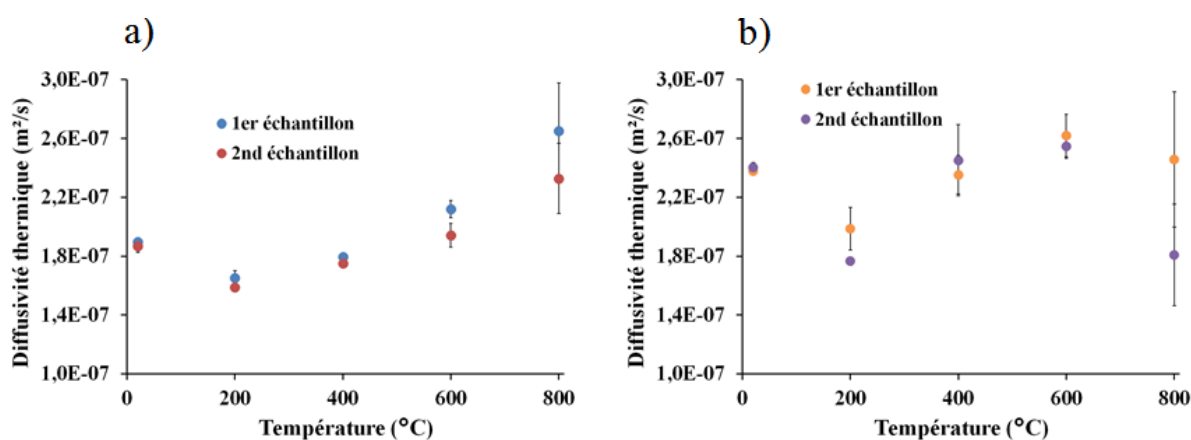


Figure 6.21 : Évolution de la diffusivité thermique, mesurée en température, de  $T_{amb}$  à 800 °C, d'échantillons poreux en mullite à 71 %, traités thermiquement (a) à 900 °C (structure amorphe) (b) et à 1 100 °C (structure cristallisée)

Pour la microstructure amorphe, la diffusivité thermique augmente globalement avec la température de mesure de l'échantillon testé. Seule une légère diminution est constatée de 25 °C à 200 °C (de  $1,9 \cdot 10^{-7}$  à  $1,7 \cdot 10^{-7}$  m²/s). À 800 °C, la diffusivité thermique atteint sa valeur maximale de  $2,65 \cdot 10^{-7}$  m²/s, ce qui est 1,5 fois plus élevée que celle mesurée à  $T_{amb}$ . De façon générale, la dispersion des mesures augmente avec la température des échantillons ( $0,6 \cdot 10^{-7}$  m²/s au maximum). La dégradation du thermogramme expérimental complique l'évaluation de la diffusivité thermique avec le thermogramme simulé.

Pour la microstructure cristallisée, l'évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température est plus chaotique. Une augmentation en fonction de la température est observée de 200 à 600 °C, alors qu'une diminution est présente entre  $T_{amb}$  et 200 °C et entre 600 et 800 °C. La diminution aux hautes températures s'explique, comme c'était le cas précédemment, par la dégradation du thermogramme expérimental (cf. Figure 6.22).

La Figure 6.22 représente les thermogrammes expérimentaux obtenus pour une température de test à 600 et à 800 °C, pour la nuance de mullite cristallisée poreuse à 71 %. La dégradation constatée du signal à 800 °C peut expliquer la dispersion et la diminution de la diffusivité



thermique observée sur la [Figure 6.21b](#). Il est également mis en évidence, contrairement au thermogramme obtenu à 600 °C, une élévation brutale du signal reçu par le détecteur **IR** dès les premiers instants du test ([Figure 6.22b](#)). Ce saut est dû au transfert par rayonnement électromagnétique, signe que l'hypothèse d'un transfert purement conductif n'est plus valable pour des températures de tests de 800 °C (cf. [Annexe B](#)). À de telles températures, la céramique semi-transparente rayonne et laisse passer partiellement le flux de chaleur issu de la source excitatrice. L'énergie thermique traverse la matière sans être absorbée, ni diffusée par cette dernière, ce qui explique le signal reçu dès le début du test par le détecteur **IR**. La contribution du transfert par rayonnement électromagnétique, contrairement à celui transmis par conduction, n'a pas été quantifiée, de par sa complexité (détermination des coefficients d'absorption, de diffusion, de l'indice optique) et les méthodes numériques employées pour la résolution approximative de l'**ETR** (Équation de Transfert Radiatif), dans le temps imparti de ce travail.

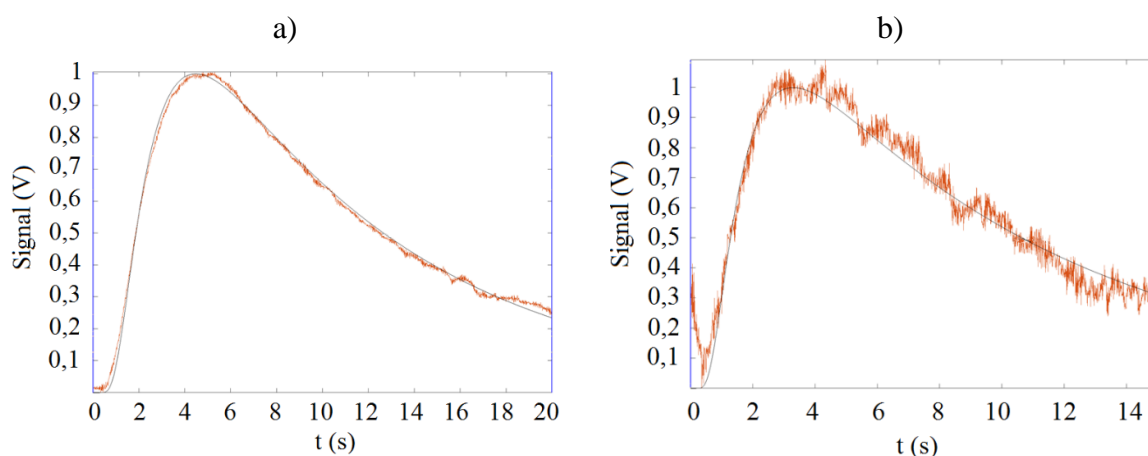


Figure 6.22 : Thermogrammes obtenus expérimentalement avec le flash par laser pour la nuance de mullite poreuse à 71 %, traitée thermiquement à 1100 °C, à une température (a) de 600 °C et (b) de 800 °C. Mise en évidence de la dégradation du signal recueilli par le détecteur **IR**

Enfin, tout comme les mesures de diffusivités thermiques à  $T_{amb}$ , celles mesurées en température sont toujours supérieures pour une microstructure cristallisée par rapport à une microstructure amorphe, en moyenne de 0,1 à  $0,2 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s pour des températures comprises entre 200 et 600 °C.

Les conductivités thermiques sont calculées à partir des diffusivités thermiques associées aux microstructures testées en température, de l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température (donnée par Hildmann *et al.* [58]) et de la densité supposée constante de  $T_{amb}$  à 800 °C.

#### 6.2.1.2.2. Calcul de la conductivité thermique

La conductivité thermique, déterminée par l'[Équation 2.8](#), est représentée sur la [Figure 6.23](#), pour les nuances poreuses en mullite amorphes et cristallisées évoquées précédemment.

Les évolutions de la diffusivité et de la conductivité thermiques sont similaires (elles augmentent avec la température). Contrairement à la diffusivité, il n'y a pas de diminution de la conductivité de  $T_{amb}$  à 200 °C, du fait de l'augmentation importante de la chaleur

spécifique (de 0,77 à 1,22 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) dans cette gamme de température, s'opposant à la diminution de la diffusivité thermique (constatée pour les deux nuances testées).

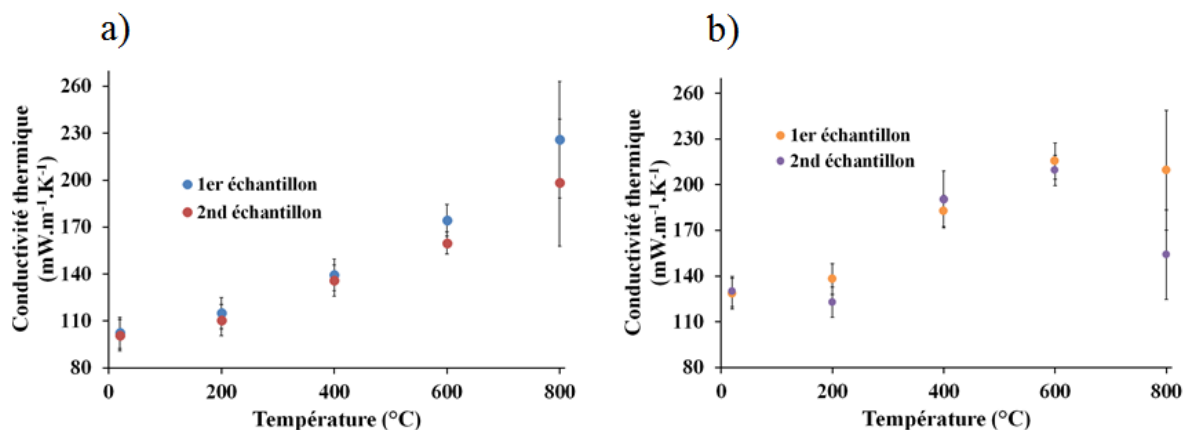


Figure 6.23 : Évolution de la conductivité thermique, calculée de  $T_{amb}$  à 800 °C, à partir des diffusivités thermiques mesurées sur des échantillons poreux en mullite à 71 %, traités thermiquement (a) à 900 °C (structure amorphe) (b) et à 1100 °C (structure cristallisée)

La dispersion et la difficulté de mesure de la diffusivité thermique à 800 °C (cf. thermogrammes expérimentaux Figure 6.22b) se répercutent directement sur l'incertitude des valeurs de la conductivité thermique. Ce qui explique la diminution de cette dernière pour la microstructure cristallisée de 600 à 800 °C (Figure 6.23b).

Pour la microstructure amorphe de mullite poreuse à 71 %, la conductivité thermique moyenne varie de 100 à 210 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour des températures respectives de  $T_{amb}$  et de 800 °C. Pour la microstructure cristallisée, elle varie, pour le premier échantillon, pour les mêmes températures, de 130 à 210 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Une valeur plus importante était attendue pour la température de 800 °C. Pour ces raisons, les tests n'ont pas été réalisés jusqu'à 1000 °C, température initialement visée.

La nature de la phase, cristallisée ou amorphe, a peu d'effet sur l'évolution de la diffusivité et de la conductivité thermique (environ 20 à 30 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), contrairement à un échantillon dense.

Le paragraphe suivant s'essaie à déterminer des lois de comportement de la conductivité thermique de  $T_{amb}$  jusqu'à 800 °C, en fonction du taux de porosité et de la température du traitement thermique des microstructures en mullite poreuses.

### 6.2.1.3. Lois de comportement

#### 6.2.1.3.1. À température ambiante

Tout comme l'évolution du module d'Young avec la porosité des microstructures, des lois reliant la conductivité thermique à la porosité ont été établies. Ces dernières sont déduites des données expérimentales. La Figure 6.24 présente l'application de deux modèles de type loi polynomiale et loi exponentielle pour la détermination de la conductivité thermique en fonction de la porosité.

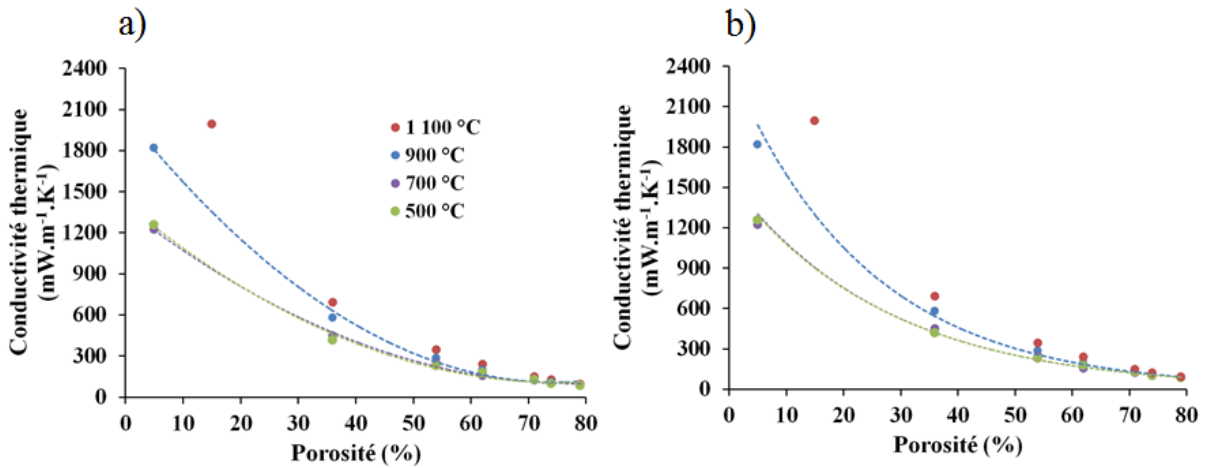


Figure 6.24 : Illustration de l'application (a) d'une loi de comportement polynomiale d'ordre deux et (b) d'une loi de type exponentielle pour l'évolution de la conductivité thermique à  $T_{amb}$  d'échantillons de mullite, possédant différents taux de porosité (de 5 à 79 %) et ayant subi préalablement différents traitements thermiques (de 500 à 1 100 °C)

La Figure 6.24a met en évidence la très bonne corrélation (coefficients de corrélation supérieurs à 0,9956) d'un modèle polynomial d'ordre deux avec les valeurs expérimentales de la conductivité thermique  $k_c$  de la mullite poreuse ayant subi trois traitements thermiques. Le cas du traitement thermique à 1 100 °C n'est pas traité du fait de la fissuration de la microstructure dense de mullite.

Un modèle similaire par la forme à celui proposé par Mackenzie en 1949 pour le calcul du module d'Young peut s'écrire (Équation 6.3) :

$$k_c = k_0(1 - f_3P + f_4P^2) \quad \text{Équation 6.3}$$

Où  $f_3$  et  $f_4$  sont des constantes empiriques,  $k_0$  représente la conductivité thermique théorique d'un revêtement de mullite de porosité nulle ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ),  $P$  est le taux de porosité.

Les trois lois associées aux températures de traitement thermique de 500, 700 et 900 °C, représentant l'évolution de la conductivité thermique selon la porosité des dépôts de mullite (Figure 6.24), sont obtenues à partir de 7 mesures de la diffusivité thermique, dont 5 sont issues de microstructure de porosité comprise entre 50 et 79 %.

Les constantes empiriques issues des lois de comportement illustrées sur la Figure 6.24a sont rassemblées dans le Tableau 6.8. Les valeurs de  $k_0$  sont plus faibles que celles indiquées dans le chapitre 2 (2 à 6  $W.m^{-1}.K^{-1}$ ). Cette différence s'explique par la nature de la loi de comportement obtenue. En effet, pour des revêtements denses dont la porosité est inférieure à 10 %, chaque pourcentage de porosité a une influence considérable sur les propriétés thermiques. Le comportement proche de l'origine pourrait être assimilé à une hyperbole car la loi binomiale sous-estime donc la valeur de  $k_0$ . Un échantillon de porosité inférieure à 5 % aurait été nécessaire pour ajuster les lois de comportement représentées sur la Figure 6.24a.

Tableau 6.8 : Coefficients intervenant dans la relation polynomiale d'ordre deux pour calculer la conductivité thermique en fonction de la porosité des microstructures de mullite, selon la température du traitement thermique (500, 700 et 900 °C)

T (°C)	$k_0$ (mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$f_3$	$f_4$	Coefficient de corrélation
500	1 410	2,45	1,62	0,9985
700	1 380	2,36	1,50	0,9956
900	2 060	2,54	1,69	0,9977

Cependant, pour les applications envisagées d'isolation thermique, à haute température, avec des microstructures hautement poreuses, le comportement à l'origine des lois obtenues peut être négligé.

Un modèle de type exponentiel illustré sur la [Figure 6.24b](#) et issu de l'[Équation 6.4](#) coïncide également très bien avec les données expérimentales (coefficients de corrélation supérieurs à 0,9907). Ce modèle est similaire à celui de Tichá *et al.* [186], pour des revêtements denses (lorsque la porosité tend vers zéro).

$$k_c = k_0 \exp(-d \cdot P) \quad \text{Équation 6.4}$$

Par rapport aux remarques faites précédemment, il semblerait que ce modèle soit plus représentatif des valeurs de la conductivité thermique calculée pour des revêtements denses de mullite. Les valeurs de  $k_0$  et de la constante empirique  $d$ , obtenues sont indiquées dans le [Tableau 6.9](#). Ces valeurs sont proches des données issues de la littérature ([Tableau 2.1](#)).

Tableau 6.9 : Coefficients intervenant dans la relation de type exponentiel pour calculer la conductivité thermique en fonction de la porosité des microstructures de mullite, selon la température du traitement thermique (500, 700 et 900 °C)

T (°C)	$k_0$ (mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$d$	Coefficient de corrélation
500	1 540	3,60	0,9951
700	1 560	3,63	0,9942
900	2 400	4,13	0,9958

Les deux lois de comportement de la conductivité thermique, déduites des données expérimentales, établies pour les revêtements de mullite, auraient été sensiblement du même type pour la cordiérite, avec des températures de traitement thermique inférieures à 800 °C (avant le phénomène de frittage). En effet, les lois obtenues sont sensibles à l'agencement spatial de la céramique, liées à la nature de l'agent porogène et aux conditions opératoires utilisées.

Cependant, ces lois de comportement sont insuffisantes pour décrire pleinement le comportement thermique des isolants, du fait de leur sollicitation en température pour l'application visée (objet de la prochaine partie).

### 6.2.1.3.2. En température jusqu'à 800 °C

Une loi de comportement en température prédisant la valeur de la conductivité thermique d'une microstructure en mullite avec un taux de porosité de 71 % est présentée sur la Figure 6.25. Cette loi de type polynomiale d'ordre deux a été appliquée sur les résultats issus des deux échantillons amorphes testés en température. Elle n'a pas été appliquée avec ceux de la caractérisation de la nuance cristallisée, du fait de la dégradation du signal enregistrée dès 800 °C (Figure 6.22b).

Les lois de comportement illustrées sur la Figure 6.25 présentent des constantes très similaires entre elles (coefficients de corrélation supérieurs à 0,9976). Une loi similaire a été obtenue expérimentalement par Živcová *et al.* [187] pour une gamme de température, de  $T_{amb}$  à 500 °C, pour une alumine poreuse, de porosité comprise entre 6 et 47 %.

Au-delà de 800 °C, il est nécessaire d'envisager un couplage conducto-radiatif pour étudier le comportement des isolants obtenus par projection plasma.

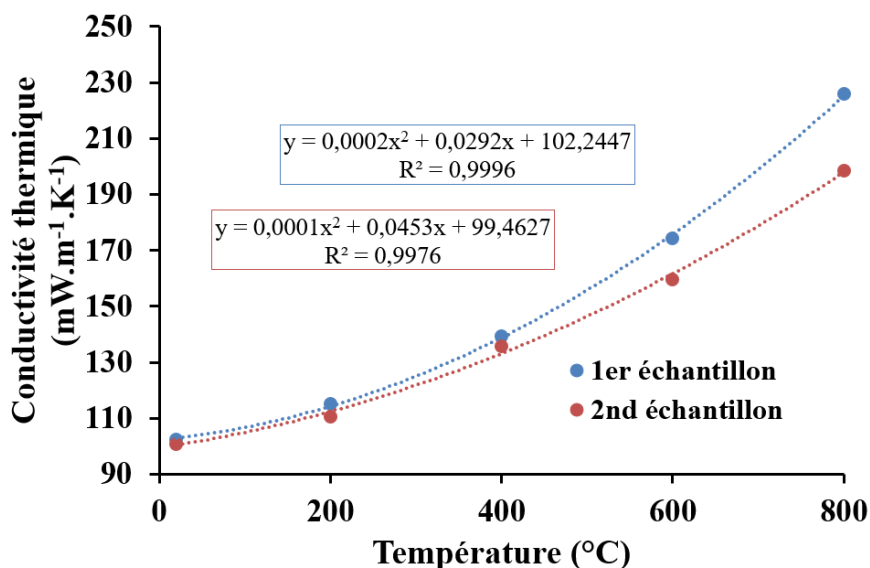


Figure 6.25 : Illustration de l'application d'une loi de comportement polynomiale d'ordre deux pour l'évolution de la conductivité thermique d'un échantillon de mullite amorphe à 71 % de porosité, pour une gamme de température de  $T_{amb}$  à 800 °C

Avant d'évoquer l'utilisation des plaques de mullite poreuses épaisses (décrites dans le chapitre 5, §5.2.2.2.3) en température, via le moyen de caractérisation décrit Figure 2.16, des mesures de la clarté des échantillons ont été réalisées suites à des observations expérimentales.

## 6.2.2. Mesure de la clarté

Il est courant en projection plasma d'observer des changements de couleur des revêtements selon les conditions opératoires. De nombreuses études se sont penchées sur la corrélation de la couleur avec la sous-stœchiométrie pour des revêtements d'YSZ (Yttria Stabilized Zirconia). Néanmoins, les mécanismes responsables de la variation de couleur restent méconnus, comme le témoigne la littérature (cf. chapitre 1, §1.3.3.2).

Durant le développement architectural, des variations de couleur des revêtements de mullite et de cordiérite ont été observées avec les traitements thermiques postprojection effectués. Cette couleur peut affecter les propriétés thermiques et mécaniques des revêtements postprojection et traités thermiquement.

En effet, l'introduction de lacunes en oxygène, issues de la réduction de la céramique au sein du plasma, augmente entre autres le libre parcours moyen des phonons lors de transferts thermiques. Ces lacunes peuvent être vues comme des défauts dans la structure cristalline et être le siège d'amorce de fissures affectant de ce fait le comportement thermomécanique des revêtements de mullite. Pour ces raisons, des mesures de clarté et de variation de masse ont été faites sur les échantillons de mullite utilisés pour la caractérisation des propriétés mécaniques et thermiques.

Les mesures de clarté ont été réalisées sur la surface des échantillons de mullite cylindriques de diamètre un pouce (25,4 mm) et d'épaisseur 2 mm utilisés pour les mesures de la diffusivité thermique. Trois mesures sont faites sur deux échantillons différents et pour chaque nuance en mullite poreuse et chaque traitement thermique.

Les mesures reportées sur la [Figure 6.26a](#) montrent une augmentation de la clarté des échantillons poreux, avec la température du traitement thermique, de 700 à 1 100 °C, de 72 à 95. La clarté reste constante pour les températures de traitement thermique de 500 et de 700 °C et vaut 72. Les échantillons blanchissent avec l'augmentation de la température du traitement. Cette variation de couleur pourrait être attribuée à une reprise en oxygène progressive de la mullite.

Pour la nuance dense, la clarté augmente légèrement, d'une microstructure postprojection à une microstructure traitée thermiquement à 1 100 °C, de 88 à 95 (cf. [Figure 6.26b](#)).

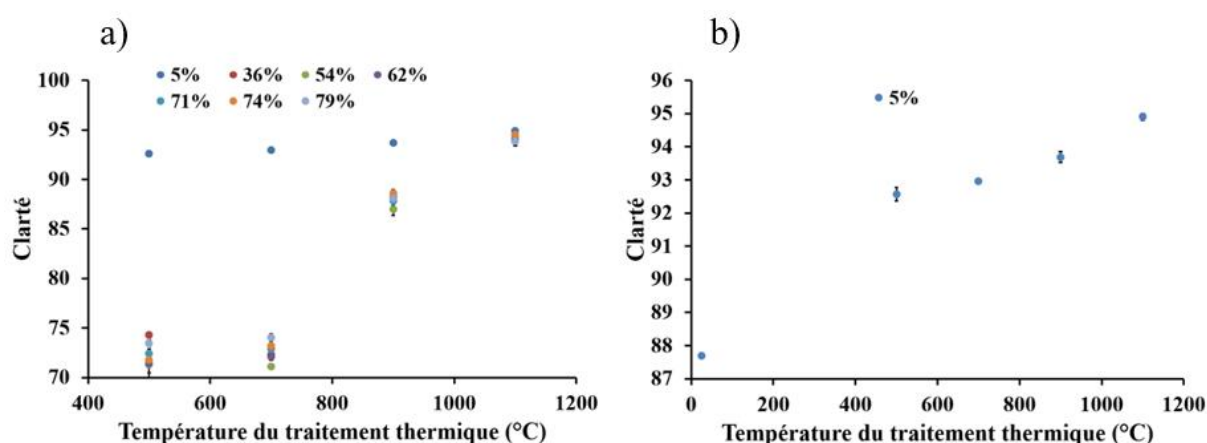


Figure 6.26 : Clarté de sept nuances poreuses en mullite de même épaisseur ( $\approx 2$  mm) ayant subi quatre traitements thermiques (500, 700, 900 et 1 100 °C)

La différence de clarté entre la nuance dense et les nuances poreuses peut être attribuée à l'agent porogène utilisé. Malgré les résultats issus de l'analyse **ATG/ATD** réalisés sur la poudre de polyester aromatique ([Figure 3.5](#)), des résidus carbonés noirs sont présents post-traitement thermique, jusqu'à 700 °C inclus, pour les revêtements épais (plaques décrites dans le [chapitre 5](#)). Ces résidus disparaissent visuellement avec un traitement à 900 °C, ce qui coïncide

avec la plage de température de décomposition du carbone. Le blanchissement des revêtements peut s'expliquer par la disparition du polyester aromatique. Pour les échantillons d'épaisseur 2 mm utilisés pour les mesures de clarté, la présence de ces résidus carbonés n'est pas mise en évidence à l'œil nu.

En complément des mesures de clarté, des mesures de la variation de masse sur les mêmes échantillons (pions cylindriques d'épaisseur 2 mm) sont indiquées dans le [Tableau 6.10](#). Ces mesures ont pour but d'observer une augmentation de masse induite par la reprise en oxygène des revêtements sous-stœchiométriques ou une diminution liée à l'élimination des résidus de polyester.

Tableau 6.10 : Évolution de la masse (mg) d'échantillons de mullite poreux, de 5 à 74 %, après les différents traitements thermiques réalisés, de 500 à 1 100 °C

Porosité (%)	500 °C	700 °C	900 °C	1 100 °C
	4 h	1 h	1 h	1 h
5 ± 2	1632	1632	1631	1631
36 ± 2	968	968	968	968
54 ± 1	904	904	903	903
62 ± 2	631	631	631	630
71 ± 1	528	528	528	527
74 ± 1	474	475	474	474

Le [Tableau 6.10](#) montre l'absence de variation de la masse mesurée avec une balance de précision d'incertitude sur la mesure le milligramme, pour les six nuances poreuses et les quatre traitements thermiques effectués. Cette absence de variation peut être due aux faibles dimensions et masses des échantillons réalisés. Il aurait fallu travailler avec des masses suffisamment importantes pour pouvoir quantifier une augmentation de cette dernière avec la température de traitement thermique, cependant la précision des balances diminue. Encore faudrait-il, si les échantillons sont réellement sous-stœchiométriques que le nombre de lacunes présentes soit suffisamment important pour affecter la masse des échantillons.

Des analyses complémentaires ont montré l'absence de l'influence de la rugosité de surface, des différentes nuances poreuses, sur les mesures de la clarté.

Autres que les mesures de diffusivités et de conductivités thermiques, des expériences basées sur le principe de la plaque chaude gardée (chapitre 2, [§2.2.2](#)) ont été réalisées avec les plaques obtenues dans le chapitre 5.

### 6.2.3. Caractérisation du pouvoir d'isolation

Les plaques en mullite à 70 % de porosité, possédant une très bonne intégrité mécanique, présentées sur la [Figure 5.16](#) ont été testées thermiquement à l'aide d'un dispositif analogue à celui de la plaque chaude gardée (cf. [Figure 2.16](#)). Les échantillons obtenus d'épaisseur le centimètre sont plans à l'issue du surfacage (usinage de la surface pour éliminer les phénomènes d'ondulation et de cuvette mis en évidence dans le chapitre 5, [§5.2.2.2.3](#)).

Suite aux résultats mis en évidence avec la diffusivité thermique sur les revêtements cristallisés et amorphes, deux traitements thermiques ont été réalisés :

- à 900 °C, pour fritter la microstructure sans modification microstructurale (structure amorphe) ;
- à 1 100 °C, pour cristalliser entièrement la mullite et ainsi mettre en évidence l'influence potentielle de la structure cristalline.

La [Figure 6.27](#) représente l'évolution de la température mesurée en face arrière avec un thermocouple de type K pour les deux plaques testées et trois consignes de température imposées par la source excitatrice (résistance). Les essais ont arbitrairement été menés sur une durée de 10 minutes (temps caractéristique de l'**IXV** lors de sa rentrée atmosphérique).

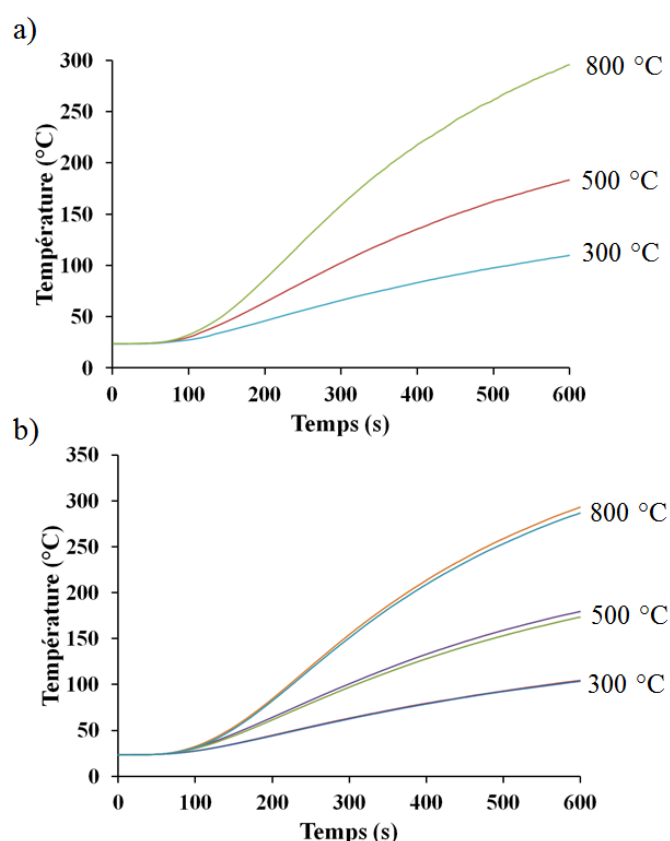


Figure 6.27 : Évolution de la température selon le temps d'acquisition du thermocouple, pour trois consignes de températures différentes (300, 500 et 800 °C) et deux microstructures différentes à 71 % de porosité, (a) mullite amorphe traitée à 900 °C, 1 h, (b) mullite cristallisée traitée à 1 100 °C, 1 h

De façon générale, les mesures de températures associées aux deux plaques cristallisées de mullite sont quasiment identiques ([Figure 6.27b](#)), ce qui témoigne de la bonne reproductibilité des essais et des microstructures obtenues par projection plasma. L'écart de température mesuré entre ces deux plaques n'excède pas 6 °C, comme l'illustre le [Tableau 6.11](#). Cet écart augmente avec la température imposée à la surface de l'échantillon, du fait des défauts présents dans les microstructures et des déperditions d'énergies dans le montage (notamment dans la coiffe, cf. [Figure 2.16](#)).

Le flux de chaleur imposé en surface de l'échantillon commence à être perçu par le thermocouple en face arrière au bout de 90 s. De plus, quelle que soit la température de consigne



imposée en surface, il semblerait que la température à l'issue des tests soit 2,7 à 2,8 fois inférieure à celle imposée.

Les résultats issus des tests réalisés avec la plaque amorphe, mis en évidence sur la [Figure 6.27a](#) sont également reportés dans le [Tableau 6.11](#). L'allure des courbes obtenues est similaire, voire superposée à celle issue des mesures de températures des plaques cristallisées, les valeurs mesurées au bout de 600 s sont ainsi comparables.

Ainsi, avec le test de la plaque chaude gardée, il n'y a pas d'influence apparente de la nature de la structure cristalline sur le comportement thermique d'un isolant de mullite obtenu par projection plasma.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la faible contribution de la nature de la phase cristalline à l'évolution de la conductivité thermique, comme illustrée sur la [Figure 6.20](#) issues de mesures conductives pures. L'expérience représentée sur la [Figure 2.16](#) ne dissocie pas les phénomènes conductifs, radiatifs et convectifs : seule une mesure de température est effectuée. Néanmoins, les phénomènes par convection peuvent être négligés de par la taille des pores des isolants obtenus (inférieure au millimètre, cf. [Annexe B](#)).

Tableau 6.11 : Température mesurée sur la face arrière des plaques de mullite à 71 % de porosité pour les trois consignes de température et les deux microstructures en mullite testées (amorphe et cristallisée, de traitement thermique respectif à 900 °C, 1 h et 1 100 °C, 1 h)

Nuance\Consigne	300 °C	500 °C	800 °C
Amorphe (900 °C, 1 h)	109 ± 5	183 ± 5	296 ± 5
Cristallisée (1 100 °C, 1 h)	104 ± 5	179 ± 5	286 ± 5
	105 ± 5	173 ± 5	293 ± 5

Les isolants en mullite obtenus par projection plasma possèdent des propriétés thermiques et mécaniques corrélées avec l'architecture des microstructures obtenues.

### 6.3. Comparaison avec la littérature

Les principales grandeurs utilisées pour quantifier le comportement thermomécanique dans la littérature sont la contrainte de flexion à la rupture et la conductivité thermique. Ainsi, ces grandeurs, présentées en [Annexe A](#), sont comparées à celles mesurées expérimentalement pour les isolants de mullite obtenus par projection plasma, suite à l'élimination du polyester aromatique. Le [Tableau 6.12](#) recense les données liées à la contrainte à la rupture et le [Tableau 6.13](#) celles de la conductivité thermique.

La contrainte à la rupture des matériaux de la thèse semble inférieure à celles issues de la littérature ([Tableau 6.12](#)), pour les deux nuances poreuses en mullite testées mécaniquement en flexion :

- pour la nuance en mullite à 54 % de porosité, la contrainte à la rupture ( $7,3 \pm 0,6$  MPa) est deux à cinq fois inférieure à celle obtenue pour les microstructures de mullite de Deng *et al.* [188] (32 MPa), et de Okada *et al.* [189] (16 MPa), pour des taux de porosité similaires. Cette différence s'explique par les températures des traitements thermiques réalisés, supérieures à celles de l'étude (1 100 °C au maximum), et par l'agencement du réseau matriciel de ces dernières ;
- pour la nuance à 74 % de porosité, la contrainte obtenue pour les revêtements de mullite est de l'ordre de 2 MPa alors qu'elle est au minimum de 3 MPa pour les autres microstructures. Ces valeurs restent néanmoins du même ordre de grandeur et peuvent être également attribuées au frittage de la mullite.

De plus, chaque appareil utilisé pour la réalisation des tests de flexion possède ses propres incertitudes.

Tableau 6.12 : Comparaison des valeurs de la contrainte à la rupture entre les microstructures en mullite obtenues par projection plasma à celles de la littérature présentées en [Annexe A](#)

Référence	Porosité (%)	Température de traitement (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)
[188]	53	1 600	32
[189]	59	1 500	16
<b>Étude</b>	<b>54 ± 1</b>	1 100	<b>7,3 ± 0,6</b>
[188]	76	1 600	3,7
[190]	75	1 100 – 1 250	5,0
[190]	77	1 100 – 1 250	3,8
[191]	73	1 300	5,3
[191]	79	1 300	2,7
[192]	78	1 500	5,3
<b>Étude</b>	<b>74 ± 1</b>	1 100	<b>1,6 ± 0,4</b>

Contrairement à l'évolution de la contrainte à la rupture, globalement inférieure à celle issue de la littérature, les conductivités thermiques calculées semblent du même ordre de grandeur, voire inférieures à celles usuellement obtenues pour les isolants de mullite ([Tableau 6.13](#)), quelle que soit la nuance poreuse considérée.

La conductivité thermique est calculée à partir des microstructures de mullite cristallisées, compte tenu des traitements thermiques représentés dans le [Tableau 6.12](#) (température de traitement supérieure à 1 100 °C).

Néanmoins, tout comme la comparaison de la contrainte à la rupture, il est difficile de comparer précisément les valeurs de la conductivité thermique calculées pour les autoportés de mullite à celles de la littérature. En effet, de nombreuses techniques sont utilisées pour leur détermination, il en va de même des modèles employés pour l'évaluation de la diffusivité thermique. Ainsi, les écarts observés avec les microstructures issues de la littérature sont à relativiser.

Tableau 6.13 : Comparaison des valeurs de la conductivité thermique, calculées à  $T_{amb}$  en supposant un transfert conductif pur, entre les microstructures en mullite obtenues par projection plasma à celles de la littérature présentées en [Annexe A](#)

Référence	Porosité (%)	$k_c$ (mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Référence	Porosité (%)	$k_c$ (mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
[193]	82	140	[193]	75	470
[194]	84	200	[190]	75	300
[171]	86	90	[171]	73	420
[195]	89	110	[172]	73	160
[196]	83	140	[169]	75	170
[197]	85	340	[192]	74	340
[196]	80	150	[198]	73	150
[199]	83	170	<b>Étude</b>	<b>74 ± 1</b>	<b>120 ± 10</b>
[191]	79	110	[169]	71	220
[200]	83	130	[201]	72	380
<b>Étude</b>	<b>79 ± 2</b>	<b>90 ± 10</b>	<b>Étude</b>	<b>71 ± 1</b>	<b>150 ± 10</b>
[201]	63	460	[172]	48	370
[199]	60	340	[202]	53	450
<b>Étude</b>	<b>62 ± 2</b>	<b>240 ± 10</b>	<b>Étude</b>	<b>54 ± 1</b>	<b>350 ± 10</b>

Que ce soit d'un point de vue thermique ou mécanique, les propriétés des revêtements de mullite poreux présentés dans les chapitres 3 et 5 et caractérisés dans ce chapitre sont cohérentes avec celles des matériaux usuellement fabriqués et employés dans les applications d'isolation thermique présentées en [Annexe A](#).

## 6.4. Conclusion

Ce chapitre scindé en trois parties, présente le comportement thermomécanique des isolants en mullite épais autoportés réalisés. Il concrétise le développement des microstructures super isolantes présentées dans le [chapitre 3](#) en comparant leurs principales propriétés thermiques et mécaniques à celles issues des isolants de mullite présentés dans la littérature.

- dans la première partie, l'évolution du module d'Young caractérisé par deux techniques et trois appareils différents selon la porosité des revêtements est étudiée. Dans l'ensemble, les résultats obtenus avec les trois appareils de mesure sont cohérents. Seules une à deux nuances présentent des écarts significatifs entre les modules d'Young mesurés avec le « **RFDA** professionnel » et ceux mesurés avec les tests de flexion 3 – 4 points et le GrindoSonic®MK6A. Cette différence est attribuée à la dimension des éprouvettes rectangulaires utilisées pour la caractérisation. Deux lois de comportement, issues des résultats du « **RFDA** professionnel », ont été établies pour les quatre traitements thermiques envisagés : une loi de type polynomial d'ordre deux issue du modèle de Mackenzie et une autre de type puissance, initialement développée par Eudier. Ces lois ont permis de mettre en évidence l'influence de la structure cristalline sur la valeur du module d'Young qui est plus importante pour une mullite cristallisée par rapport à une microstructure amorphe. Néanmoins, le module d'Young d'une

microstructure à 74 % de porosité n'excède pas le GPa, même pour une phase cristallisée. L'influence de l'état de la phase a également été mise en évidence avec les mesures des grandeurs à la rupture (contraintes et déformations). Ces deux dernières diminuent lors du passage d'une phase amorphe à une phase cristalline. Globalement d'un point de vue purement mécanique, l'emploi de mullite amorphe semble plus intéressant pour les applications visées (de type **IXV**), du fait de la faible variation du module d'Young selon la structure cristalline pour une porosité supérieure à 70 % ;

- la deuxième partie porte sur l'évolution de la conductivité thermique des nuances poreuses caractérisées mécaniquement. Ces conductivités, calculées à partir des diffusivités thermiques (calculées avec la méthode des quadripôles), sont plus importantes pour une structure cristallisée par rapport à la structure amorphe. Pour des revêtements amorphes à 79 % de porosité, des conductivités thermiques de l'ordre de  $80 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  sont obtenues. Deux lois de comportement, de type polynomial d'ordre deux et de type exponentiel, sont établies pour prédire leur conductivité thermique, après l'évacuation d'un polyester aromatique. Une loi polynomiale d'ordre deux permettant la prédiction de la conductivité thermique selon la température est également élaborée pour la structure amorphe uniquement, du fait de la dégradation des thermogrammes expérimentaux pour la phase cristallisée. En complément des propriétés thermiques, des mesures de la clarté ont été effectuées du fait du changement de couleur des revêtements post-traitement thermique. Cette évolution pourrait être corroborée à la sous-stœchiométrie des revêtements de mullite, pouvant avoir un impact sur leur comportement thermomécanique ;
- la dernière partie fait la comparaison des principales propriétés thermiques et mécaniques mesurées pour ces isolants de mullite à celles présentées dans la littérature. Elle présente également la synthèse du comportement thermomécanique des microstructures de mullite obtenues.

En conclusion, une nuance de mullite amorphe poreuse, à 74 % de porosité, après l'élimination d'un polyester aromatique, possédant une très bonne tenue mécanique semble adéquate pour l'application d'isolation thermique visée (de type **IXV**). Les températures de fonctionnement envisagées avec l'**IXV** (de l'ordre de 1 200 °C) ne permettent pas d'envisager l'utilisation de la cordiérite du fait de la coalescence de la matière (frittage dès 800 °C) qui entraîne la fissuration du matériau, pour des taux de porosité supérieurs à 70 %, et du retrait.



# **Conclusion générale**



L'étude présentée dans ce manuscrit s'oriente sur la réalisation, par projection plasma, de matériaux isolants en aluminosilicates pouvant être utilisés comme protection thermique pour des applications de rentrée atmosphérique telles l'**IXV**.

L'état de l'art met en évidence les différents procédés d'élaboration et stratégies utilisées pour la réalisation de super isolants en aluminosilicates (mullite et cordiérite), ainsi que leur évolution microstructurale et leurs propriétés résultantes. Les taux de porosité classiquement obtenus peuvent atteindre 95 %.

Il s'agit d'évaluer le procédé de projection plasma, décrit dans le chapitre 1 (§1.1), pour l'obtention de microstructures poreuses.

Néanmoins, les taux de porosité maximum caractéristiques de ce procédé sont de l'ordre de 45 %. Pour outrepasser cette limite, une technique inspirée des procédés d'élaboration de type « gelcasting » est utilisée avec l'introduction d'agents porogènes dans les revêtements. La projection plasma simultanée des deux matériaux, la céramique et le porogène, appelé procédé de coprojection, entraîne la formation d'un matériau composite. L'élimination ultérieure du porogène engendre majoritairement la porosité. La morphologie et la distribution en taille des pores sont directement reliées à celles de l'agent porogène. Le choix de ce dernier est ainsi déterminant sur les propriétés thermomécaniques du matériau final.

Deux agents porogènes différents ont été évalués. Un polyester aromatique, de la famille des **PCL** (Polymères à Cristaux Liquides), a été recensé à de multiples reprises dans l'étude bibliographique (§1.1.1.4). L'absence de température de fusion, propre au **PCL**, est intéressante pour l'obtention de microstructures différentes comparées à celles obtenues avec le second agent porogène, dit composé minéral, possédant une température de fusion. L'utilisation individuelle de ces deux agents comme matériaux sacrificiels, avec soit de la mullite, soit de la cordiérite, ont permis d'obtenir six microstructures poreuses autoportées différentes. Ces microstructures résultent de l'utilisation de trois conditions de projection plasma (A, B et C) et de la projection préalable d'une sous-couche intermédiaire sacrificielle pour la réalisation des autoportés. Cette sous-couche a été réalisée avec l'un ou l'autre des agents porogènes employés dans cette étude.

De façon générale, les microstructures réalisées avec la projection de mullite présentent des taux de porosité supérieurs à ceux mesurés avec les dépôts de cordiérite. Cela s'explique par la granulométrie des poudres projetées (distribution en taille des particules plus fine pour la poudre de mullite de type fondue-broyée) et par la nature de la céramique (variation de volume plus importante lors de la cristallisation de la cordiérite comparée à celle de la mullite). En effet, les microstructures poreuses, lorsque l'agent porogène est éliminé, sont principalement amorphes pour les deux aluminosilicates.

Du fait des températures de fonctionnement imposées par l'application visée (de type **IXV**), des traitements thermiques postprojection ont été réalisés sur les microstructures pour étudier leur influence sur la microstructure et les phases cristallines. Les dépôts de cordiérite subissent une contraction à la cristallisation de l'ordre de 5 % en volume, alors que la variation de volume induite lors de la cristallisation de la mullite est approximativement de 0,5 % (inférieur d'un



facteur 10). Cette variation de volume lors de la cristallisation, entre 950 et 1 000 °C, ainsi que le frittage de la matrice, observé dès 800 °C pour la cordiérite, rend son utilisation limitée pour les applications visées. La coalescence de la matière entraîne des retraits selon l'épaisseur de l'échantillon, atteignant 35 %. De plus, les matrices poreuses à 70 % en cordiérite perdent leur intégrité pour des températures de traitement thermiques supérieures à 800 °C, elles se fissurent sous la contrainte.

Concernant la nature de l'agent porogène projeté, trois types de microstructures peuvent être obtenues : deux avec le composé minéral et un avec le composé organique. Les deux premières, propices à la diminution de la conductivité thermique de par leur microstructure, ont des taux de porosité maximaux compris entre 60 et 75 %. Celles obtenues suite à l'élimination du polyester aromatique possèdent une porosité maximale avoisinant 80 %. Au stade de l'échantillon (plaquettes 50x50x2 mm), les six microstructures poreuses ne présentent pas d'artefacts apparents (fissures, décollement, cloquage).

Néanmoins, les remarques faites précédemment sur la cordiérite (sur le frittage et la variation de volume) ont orienté la continuité du développement avec la mullite. Pour garantir l'isolation de la sous-structure interne, vis-à-vis du flux extérieur agressif (500 kW.m<sup>-2</sup> [168]), des épaisseurs de l'ordre du centimètre sont requises. Pour cela, une étude des contraintes résiduelles générées par la coprojection et le refroidissement du système substrat/revêtement a été mise en place avec la méthode de la flèche sur des éprouvettes normalisées en aluminium. Réalisée avec un appareil commercial développé par ReliaCoat Technologies (ICP : « *In Situ Coating Property* »), elle a mis en évidence que :

- les contraintes de trempe générées par la projection de la mullite sont plus importantes que celles issues de la projection de cordiérite, du fait de leur composition chimique (présence de silice plus importante pour la cordiérite, à hauteur de 45 % mol.). Les microstructures en aluminosilicates sont très éloignées de celles usuellement obtenues par projection plasma de céramiques telles que l'alumine ou la zircone, avec l'absence significative de splats, du fait de la faible viscosité du matériau à l'impact. Cette viscosité est responsable des faibles valeurs de trempe observées avec la projection de cordiérite, grâce à la présence abondante de silice (45 % mol.) ;
- les contraintes de trempe ne varient pas avec la gamme de température de projection plasma obtenue ( $T_{amb} - 120$  °C), ce qui n'est pas le cas des contraintes de refroidissement, variant sensiblement avec cette dernière, avec l'épaisseur du revêtement et le choix du matériau projeté. Cette absence de variation des contraintes de trempe a également été mise en évidence avec les calculs de contraintes effectués, grâce au modèle de Benabdi et Roche [147] et à l'approximation de Xiancheng *et al.* [148]. De ces calculs, une absence d'influence du débit de poudre et de la vitesse d'éclairement est également révélée. Il en est de même de la reprise de projection où aucune discontinuité des contraintes n'apparaît ;
- la projection plasma des deux agents porogènes engendre des contraintes résiduelles négligeables comparées à celles issues de la projection des aluminosilicates.

Cette absence significative de contraintes est attribuée à leur nature. Néanmoins, cette absence, signe d'un manque d'adhérence à l'interface est préjudiciable à la réalisation des revêtements épais. Ce manque d'adhérence, en particulier pour la sous-couche minérale, est également observé avec l'ICP lors de la délamination *in situ* des revêtements, pour des épaisseurs supérieures à 5 mm.

Les contraintes résiduelles affectent directement la réalisation des pièces autoportées poreuses épaisses. Pour leur obtention, un fort refroidissement par pulvérisation cryogénique de CO<sub>2</sub> (buse de diamètre d<sub>2</sub> et pression proche de 20/22 bars) et l'emploi d'une sous-couche organique d'épaisseur 130 µm sont utilisés. Néanmoins, ce fort refroidissement peut interférer avec le flux plasma et les particules durant la coprojection. Deux problèmes majeurs sont mis en évidence :

- dans le cas du composé organique, la température à la surface des revêtements pendant la coprojection influence le rendement pondéral du polyester aromatique. Ce dernier n'est plus affecté lorsque la température excède 50 °C et avoisine dans ce cas 150 µm/cycle. Or, maintenir, une telle température durant la projection de pièces épaisses est difficilement réalisable à cause du fort refroidissement cryogénique utilisé pour diminuer les contraintes résiduelles. Ainsi, des rendements dégradés, proche de 70 µm/cycle ont été utilisés pour la réalisation de plaques (100x100x10 mm) ;
- dans le cas du composé minéral, des interactions se produisent avec le flux cryogénique pour des distances de convergence faibles des deux jets de CO<sub>2</sub>, jusqu'à 180 mm (des aspérités se forment à la surface des revêtements). Une distance de 220 mm a été choisie comme compromis entre le rendement pondéral du composé minéral et l'aspect de surface des dépôts.

L'étude des contraintes résiduelles couplée à celle des interactions intervenant lors de la projection des deux agents porogènes avec le flux cryogénique ont permis la réalisation de pièces épaisses (de l'ordre du centimètre) planes et cylindriques en mullite et en cordiérite.

Des plaques épaisses autoportées en cordiérite issues de l'évacuation de l'agent minéral présentent, de par la nature de l'agent porogène et de son élimination, une structure stratifiée. Le feuilletage apparent de la microstructure dégrade la cohésion mécanique des revêtements. Néanmoins, il permettrait une diminution drastique des propriétés thermiques grâce à la présence de lamelles d'air disposées perpendiculairement au flux thermique incident en condition de fonctionnement. La réalisation des plaques autoportées s'est faite grâce à la projection préalable d'une sous-couche organique. La délamination des revêtements induite par la sous-couche minérale a également été redémontrée avec la projection de pièces épaisses.

Des cylindres d'épaisseur un centimètre en cordiérite ont également été réalisés par coprojection mais avec l'apparition des mêmes problèmes de décohésion lors de l'élimination de l'agent porogène. Ce problème est intrinsèque à l'élimination du composé minéral.

Aussi, des plaques d'un centimètre d'épaisseur en mullite sont obtenues suite à l'élimination du polyester aromatique. Ces revêtements ont été obtenus grâce à un contrôle minutieux de la température de projection, rendu possible par le changement de configuration de projection. La projection pour laquelle le substrat est fixe (seule la torche à plasma sur le robot 6-axes se

déplace), semble adéquate pour l'obtention de structures poreuses épaisses. Les plaques ont été utilisées ultérieurement en température grâce à une expérience analogue à celle de la plaque chaude gardée.

Les phénomènes associés au frittage de la cordiérite et le feuilletage des échantillons suite à l'évacuation de l'agent minéral pour des revêtements épais ont réduit l'étude à l'analyse des propriétés thermomécaniques des revêtements poreux épais en mullite générés avec le polyester aromatique. Les influences de la structure cristalline et de la porosité sur les grandeurs mécaniques et thermiques usuellement quantifiées pour décrire le comportement thermomécanique des isolants ont conduit aux conclusions suivantes.

La déformation et la contrainte à la rupture sont plus importantes pour une phase amorphe. Le module d'Young est plus important pour une structure cristallisée. Néanmoins, vis-à-vis de ce dernier, la différence n'est quasiment plus observée pour des porosités proches de 80 %, du fait du faible volume de la matrice céramique. La conductivité thermique augmente également lors de la cristallisation des microstructures amorphes de mullite.

Ces constatations montrent l'intérêt d'utiliser des microstructures amorphes en mullite pour les applications d'isolation thermique liées à la rentrée atmosphérique. Des tests complémentaires, liés à la réalisation de plaques épaisses, caractérisent le pouvoir d'isolation des revêtements obtenus lors d'une excitation thermique, entre autres, à 800 °C. Ces tests mettent également en évidence l'absence significative d'une influence de la structure cristalline, pouvant s'expliquer tout comme les résultats issus du module d'Young par le faible volume de la matrice céramique (faible contribution de la structure cristallisée).

Des lois de comportement polynomiales d'ordre deux décrivent, de manière très satisfaisante (coefficients de corrélation supérieurs à 0,99) l'évolution du module d'Young et de la conductivité thermique (à  $T_{amb}$  et jusqu'à 800 °C) selon la porosité et la structure cristalline des autoportés de mullite.

Les lois de comportement thermique sont obtenues en considérant un transfert conductif pur, ce qui n'est plus le cas pour des températures de l'ordre de 800 °C. Pour décrire thermiquement les isolants de mullite, il faudrait incorporer l'étude du transfert radiatif à celle préalablement faite sur le transfert conductif. Cette étude nécessite la connaissance des grandeurs caractéristiques des phénomènes de diffusion, d'absorption et d'émission.

Le test analogue à celui de la plaque chaude gardée peut également être modifié pour travailler avec des températures de consigne plus importantes, proches des températures de fonctionnement lors de la rentrée atmosphérique de l'IXV, de l'ordre de 1 200 °C. Ces tests permettraient de mettre en évidence via la mesure de la température, l'influence notable du rayonnement de la matière, de microstructures plus ou moins denses en mullite. Pour de telles températures, il est également intéressant d'introduire au sein des microstructures un opacifiant (particules de SiC par exemple), ayant pour but d'absorber une part du transfert radiatif caractéristique de la longueur d'onde du flux thermique incident (de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ ). Cette incorporation au sein de la microstructure peut être réalisée avec un procédé de triprojection plasma.

Outre l'étude thermique, il est également intéressant de caractériser mécaniquement en température les matériaux poreux pour évaluer leur réponse mécanique aux sollicitations thermiques.

Ces différentes réponses thermiques et mécaniques pourraient être influencées par la sous-stœchiométrie des aluminosilicates projetés (variation de la clarté des échantillons observée à la surface des revêtements suite à différents traitements thermiques). Ce phénomène s'il est avéré appuie l'utilisation de structures épaisses amorphes en mullite.

La cordiérite, non quantifiée thermomécaniquement, peut être utilisée pour des applications dont les températures de fonctionnement sont inférieures à 800 °C, d'où son faible intérêt pour l'**IXV** (Intermediate eXperimental Vehicle). Les microstructures stratifiées par leur feuilletage et leur manque de cohésion mécanique peuvent également être utilisées pour des applications thermiques statiques, sans sollicitation mécanique et de géométries planes.

Enfin, la versatilité de la projection plasma permet la réalisation de multiples microstructures d'agencements tous plus différents les uns des autres, via la projection d'agents porogènes de nature et de morphologie différentes. Ainsi, la projection plasma offre un choix de possibilité considérable pour le développement de microstructures isolantes.



# **Références bibliographiques**



- [1] Y. Chen, N. Wang, O. Ola, Y. Xia, Y. Zhu, (2021), Porous ceramics: light in weight but heavy in energy and environment technologies, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 143:100589-1-100589-65.
- [2] T. Ohji, M. Fukushima, (2012), Macro-porous ceramics: processing and properties, *International materials reviews* 57(2):115-131.
- [3] R. Bernard, T. Pichon, J. Valverde, (2019), From IXV to Space Rider : CMC thermal protection system evolutions, 8<sup>th</sup> European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS) 1-8.
- [4] R.A. Muller, (1987), Current status of thermal barrier coatings – an overview, *Surf. Coat. Technol.* 30(1):1-11.
- [5] J.T. DeMasi-Marcin, D.K. Gupta, (1994), Protective coatings in the gas turbine engine, *Surf. Coat. Technol.* 68/69:1-9.
- [6] Z. Wang, L. Du, H. Lan, C. Huang, W. Zhang, (2019), A novel technology of sol precursor plasma spraying to obtain the ceramic matrix abradable sealing coating, *Mater Lett.* 253:226-229.
- [7] X.M. Sun, L.Z. Du, H. Lan, H.F. Zhang, R.Y. Liu, Z.G. Wang, S.G. Fang, C.B. Huan, Z.A. Liu, W.G. Zhang, (2020), Study on thermal shock behavior of YSZ abradable sealing coating prepared by mixed solution precursor plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.* 397:126045.
- [8] Z. Wang, L. Du, H. Lan, C. Huang, W. Zhang, (2019), Preparation and characterization of YSZ abradable sealing coating through mixed solution precursor plasma spraying, *Ceram. Int.* 45(9):11802-11811.
- [9] W.-W. Zhang, G. Li, Q. Zhang, G.-J. Yang, (2017), Multiscale pores in TBCs for lower thermal conductivity, *J. Therm. Spray. Technol.* 26:1183-1197.
- [10] T. Liu, S.-L. Zhang, X.-T. Luo, G.-J. Yang, C.-X. Li, C.-J. Li, (2016), High heat insulating thermal barrier coating designed with large two-dimensional interlamellar pores, *J. Therm. Spray. Technol.* 25(1-2):222-230.
- [11] K. Bobzin, L. Zhao, M. Öte, T. Königstein, (2019), A highly porous thermal barrier coating based on Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doped YSZ, *Surf. Coat. Tech.* 366:349-35.
- [12] Z. Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, H. Herman, (2003), Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings, *Acta Mater.* 51:5319-5334.
- [13] A. Kulkarni, Z. Wang, T. Nakamura, S. Sampath, A. Goland, H. Herman, J. Allen, J. Ilavsky, G. Long, J. Frahm, R.W. Steinbrech, (2003), Comprehensive microstructural characterization and predictive property modeling of plasma-sprayed zirconia coatings, *Acta Mater.* 51:2457-2475.
- [14] A. Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath, H. Herman, (2003), Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *Mater. Eng. A* 359:100-111.
- [15] Y. Zhao, J. Wen, F. Peyraut, M.-P. Planche, S. Misra, B. Lenoir, J. Ilavsky, H. Liao, G. Montavon, (2020), Porous architecture and thermal properties of thermal barrier coatings deposited by suspensions plasma spray, *Surf. Coat. Tech.* 386:125462.
- [16] A.D. Jadhav, N.P. Padture, E.H. Jordan, M. Gell, P. Miranzo, E.R. Fuller Jr, (2006), Low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineering microstructures, *Acta Mater.* 54:3343-3349.
- [17] S. Siegmann, N. Margadant, L. Zysset, A. Zagorski, M.A.-Antelo, (2003), Influence of particles velocity and temperature on the properties of thermally sprayed coatings, *Les premières rencontres internationales sur la projection thermique*, Lille.
- [18] W.-W. Zhang, G.-R. Li, Q. Zhang, G.-J. Yang, G.-W. Zhang, H.-M. Mu, (2018), Bimodal TBCs with low thermal conductivity deposited by a powder-suspension co-spray process, *J. Mater. Sci. Tech.* 34(8):1293-1304.
- [19] A. Lohia, G. Sivakumar, M. Ramakrishna, S.V. Joshi, Deposition of nanocomposite coatings employing a hybrid APS + SPPS technique, *J. Therm. Spray. Technol.* 23:1054-1064.



- [20] M. Arai, H. Ochiai, T. Suidzu, (2016), A novel low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coating controlled by larges pores, *Surf. Coat. Tech.* 285:120-127.
- [21] D. Aussavy, R. Bolot, G. Montavon, F. Peyraut, G. Szyndelman, J.G.-Santanach, S. Selezneff, (2016), YSZ-Polyester abrasable coating manufactured by APS, *J. Therm. Spray. Technol.* 25(1-2):252-263.
- [22] M. Poon, O. Kesler, (2012), The influence of pore formers on the microstructure of plasma-sprayed NiO-YSZ anodes, *J. Power Sources* 210:204-217.
- [23] Y.-H. Cui, Z.-C. Hu, Y.-D. Ma, Y. Yang, C.-C. Zhao, Y.-T. Rang, P.-Y. Gao, L. Wang, Y.-C. Dong, D.-R. Yan, (2019), Porous nanostructured ZrO<sub>2</sub> coatings prepared by plasma spraying, *Suf. Coat. Tech.* 363:112-119.
- [24] L.-W. Tai, P.A. Lessing, (1991), Plasma spraying of porous electrodes for a planar solid oxide fuel cell, *J. Am. Ceram. Soc.* 74(3):501-504.
- [25] N. Curry, J. Donoghue, (2012), Evolution of thermal conductivity of dysprosia stabilised thermal barrier coating systems during heat treatment, *Surf. Coat. Tech.* 209:38-43.
- [26] N. Curry, N. Markocsan, L. Östergren, X.-H. Li, M. Dorfman, (2013), Evaluation of the lifetime and thermal conductivity of dysprosia-stabilized thermal barrier coating system, *J. Therm. Spray. Technol.* 22(6):864-872.
- [27] J. Medřický, N. Curry, Z. Pala, M. Vilemova, T. Chraska, J. Johansson, N. Markocsan, (2015), Optimization of high porosity thermal barrier coatings generated with a porosity former, *J. Therm. Spray. Technol.* 24:622-628.
- [28] H.-P. Wu, K.-Z. Fung, (2013), Plasma-sprayed 3.9YSZ porous coatings with mille-feuille structure and high composite porosity for SOFC applications, *Surf. Coat. Tech.* 228:132-139.
- [29] R. Bolot, J.-L. Seichepine, J.H. Qiao, C. Coddet, (2010), Predicting the thermal conductivity of AlSi/Polyester abrasable coatings: Effects of the numerical method, *J. Therm. Spray. Technol.* 20(1-2):39-47.
- [30] N. Curry, N. Markocsan, X.-H. Li, A. Tricoire, M. Dorfman, (2011), Next generation thermal barrier coatings for the gas turbine industry, *J. Therm. Spray. Technol.* 20(1-2):108-115.
- [31] R. Bolot, J.L. Seichepine, F. Vucko, C. Coddet, (2008), Thermal conductivity of AlSi/polyester abrasable coatings, *Proceeding of International Thermal Spray Conference, Maastricht, NL.*
- [32] B. Chen, C.-J. Li, G.-J. Yang, J.-T. Yao, H.-B. Huo, C.-X. Li, (2012), Fabrication of porous molybdenum by controlling spray particle state, *J. Therm. Spray. Technol.* 21(5):1032-1045.
- [33] J.-T. Yao, J.-Q. Ren, H.-B. Huo, G.-J. Yang, C.-X. Li, C.-J. Li, (2014), Deposition behaviour of semi-molten spray particles flame spraying of porous metal alloy, *J. Therm. Spray. Technol.* 23:991-999.
- [34] C.-J. Li, J. Zou, H.-B. Huo, J.-T. Yao, G.-J. Yang, (2016), Microstructure and properties of porous abrasable alumina coatings flame-sprayed with semi-molten particles, *J. Therm. Spray. Technol.* 25(1-2):264-272.
- [35] P. Rohan, K. Neufuss, J. Matějčiček, J. Dubský, L. Prchlík, C. Holzgartner, (2004), Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying, *Ceram. Int.* 30:597-603.
- [36] A. Mekap, R.K. Sahoo, A. Das, D. Debasish, S. Bajpai, (2019), Two-step plasma mediated synthesis of mullite and sillimanite powder and their suspensive spray coating on stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 372:103-110.
- [37] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, (2008), Structure and properties of mullite – A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28:329-344.
- [38] K.N. Lee, (2000), Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics, *Surf. Coat. Technol.* 133-134:1-7.
- [39] H.G. Wang, H. Herman, (1988), Thermal expansion behavior of plasma sprayed cordierite, *Mater. Lett.* 7(3):69-71.
- [40] H. Wang, H. Herman, (1990), Thermomechanical properties of plasma-sprayed oxides in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, *Surf. Coat. Tech.* 42:203-216.

- [41] H.G. Wang, H. Herman, (1989), Plasma-sprayed cordierite: dielectric and electrical properties, *Surf. Coat. Technol.* 37:297-303.
- [42] G. Di Girolamo, C. Blasi, L. Pilloni, M. Schioppa, (2010), Microstructural and thermal properties of plasma sprayed mullite coatings, *Ceram. Int.* 36:1389-1395.
- [43] S. Li, X. Xi, G. Hou, Y. An, X. Zhao, H. Zhou, (2015), Preparation of plasma sprayed mullite coating on stainless steel substrate and investigation of its environmental dependence of friction and wear behavior, *Tribol. Int.* 91:32-39.
- [44] S. Li, X. Zhao, G. Hou, W. Deng, Y. An, (2016), Thermomechanical properties and thermal cycle resistance of plasma sprayed mullite coating and mullite/zirconia composite coatings, *Ceram. Int.* 42:17447-17455.
- [45] Y. Wang, R.S. Lima, C. Moreau, E. Garcia, J. Guimaraes, P. Miranzo, (2009), Mullite coatings produced by APS and SPS: Effect of powder morphology and spray processing on the microstructure, crystallinity and mechanical properties, proceeding of the 2009 International Thermal Spray Conference and Exposition, p. 97.
- [46] H. Seo, D. Kim, K.S. Lee, (2019), Crack healing in mullite-based EBC during thermal shock cycle, *Coatings* 9(9):585-598.
- [47] G. Hou, Y. An, X. Zhao, H. Zhou, J. Chen, (2016), Effect of critical plasma spraying parameter on microstructure and wear behavior of mullite coatings, *Tribol. Int.* 94:138-145.
- [48] H. Samadi, E. García, (2014), Thermal conductivity of plasma sprayed forsterite/mullite coatings, *Ceram. Int.* 40:13995-13999.
- [49] H. Salimijazi, M. Hosseini, J. Mostaghimi, L. Pershin, T.W. Coyle, H. Samadi, A. Shafyei, (2012), Plasma sprayed coating using mullite and mixed alumina/silica powders, *J. Therm. Spray Technol.* 21(5):825-830.
- [50] S. Dong, J. Zeng, L. Li, J. Sun, X. Yang, H. Liao, (2017), Significance of *in situ* dry-ice blasting on the microstructure, crystallinity and bonding strength of plasma, *J. Mecha. Behav. Biomed.* 71:136-147.
- [51] S. Dong, B. Song, B. Hansz, H. Liao, C. Coddet, (2013), Improvement in the microstructure and property of plasma sprayed metallic, alloy and ceramic coatings by pre-/during treatment of dry-ice blasting, *Surf. Coat. Technol.* 220:199-203.
- [52] K.N. Lee, A. Miller, N.S. Jacobson, (1995), New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 78(3):705-710.
- [53] S. Latzel, R. Vaßen, D. Stöver, (2005), New environmental barrier coating system on carbon-fiber reinforced silicon carbide composites, *J. Therm. Spray Technol.* 14(2):268-272.
- [54] K.N. Lee, R.A. Miller, N.S. Jacobson, (1995), Plasma sprayed mullite coatings on silicon-base ceramics, United States Patent, Patent number: 5,391,404.
- [55] M. Schmücker, H. Schneider, M. Poorteman, F. Cambier, R. Meinhold, (1995), Constitution of mullite glasses produced by ultra-rapid quenching of plasma-sprayed melts, *J. Eur. Ceram.* 15:1201-1205.
- [56] Y. An, X. Zhao, G.H. Zhou, Jie. Chen, Jia. Chen, (2014), Tribological and thermal properties of mullite coating prepared by atmospheric plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 23(3):410-419.
- [57] P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K.B.R. Varma, K.J. Rao, (1998), Thermal shock characteristics of plasma sprayed mullite coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 7(4):497-504.
- [58] B. Hildmann, H. Schneider, (2004), Heat capacity of mullite: new data and evidence for a high-temperature phase transformation, *J. Am. Ceram. Soc.* 87(2):227-234.
- [59] G. Bolelli, V. Cannillo, C. Lugli, L. Lusvarghi, T. Manfredini, (2006), Plasma-sprayed graded ceramic coatings on refractory materials for improved chemical resistance, *J. Eur.*
- [60] H.G. Wang, Y.M. Zhu, H. Herman, (1989), Structure of plasma-sprayed oxides in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, *J. Mater. Sci.* 24:4414-4418.
- [61] H.G. Wang, G.S. Fischman, H. Herman, (1989), Plasma-sprayed cordierite: structure and transformations, *J. Mater. Sci.* 24:811-815.
- [62] S. Dong, B. Song, B. Hansz, H. Liao, C. Coddet, (2013), Improvement in the microstructure and property of plasma sprayed metallic, alloy and ceramic coatings by pre-

- /during-treatment of dry-ice blasting, Surf. Coat. Technol. 220:199-203.
- [63] F.G. Razavy, D.C.V. Aken, J.D. Smith, (2003), Effect of laser surface melting upon the devitrification of plasma sprayed cordierite, Mater. Sci. Eng. A362:213-222.
- [64] W. Zdaniewski, (1973), Crystallization and structure of a MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramic, J. Mater. Sci. 8:192-202.
- [65] M.F. Hochella, G.E. Brown, F.K. Ross, G.V. Gibbs, (1979), High-temperature crystal chemistry of hydrous Mg- and Fe-cordierites, Am. Mineral 64:337-351.
- [66] A. Vardelle, C. Moreau, P. Fauchais, (2000), The dynamics of deposit formation in thermal-spray processes, Mrs Bulletin 25(7):32-37.
- [67] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, (2001), Quo Vadis Thermal Spraying ?, J. Thermal. Spray. Technol. 10:44-66.
- [68] P. Fauchais, A. Vardelle, (2000), Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying, Int. J. Therm. Sci. 39:852-870.
- [69] Z. Duan, L. Beall, J. Schein, J. Heberlein, M. Stachowicz, (2000), Diagnostics and modeling of an argon/helium plasma spray process, J. Therm. Spray. Technol. 9(2):225-234.
- [70] J.F. Bisson, C. Moreau, M. Dorfman, C. Dambra, J. Mallon, (2005), Influence of hydrogen on the microstructure of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, J. Therm. Spray. Technol. 14(1):85-90.
- [71] V. Debout, (2007), Contribution à l'étude des propriétés optiques de dépôts plasma de zircone yttrée : influences de leurs caractéristiques microstructurales et physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [72] S. Janisson, (1999), Étude des jets de plasma et du traitement des particules en projection plasma avec mélanges ternaires de gaz en atmosphère et température contrôlées, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [73] M.P. Planche, J.F. Coudert, P. Fauchais, (1998), Velocity measurement for arc jets produced by a DC plasma spray torch, Plasma Chem. Plasma Process. 18(2):263-283.
- [74] P. Roumilhac, J.F. Coudert, P. Fauchais, (1991), Influence of the arc chamber design and of the surrounding atmosphere on the characteristics and temperature distributions of Ar-H<sub>2</sub> and Ar-He spraying plasma jets, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 190:227-238.
- [75] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K.-I. Li, B. Dussoubs, N.J. Themelis, (2001), Controlling particle injection in plasma spraying, J. Thermal. Spray. Technol. 10:267-284.
- [76] A. Vardelle, P. Fauchais, B. Dussoubs, N.J. Themelis, (1998), Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch, Plasma Chem. Plasma Process. 18(4):551-574.
- [77] P. Wang, S.C.M. Yu, H.W. Ng, (2004), Particles velocities, sizes and flux distribution in plasma spray with two powder injection ports, Mater. Sci. Eng. A 383:122-136.
- [78] M.P. Planche, R. Bolot, C. Coddet, (2001), In-flight characteristics of plasma sprayed alumina particles: measurements, modeling and comparison, J. Therm. Spray. Technol. 12(1):101-111.
- [79] S. Chandra, P. Fauchais, (2009), Formation of solid splats during thermal spray deposition, J. Therm. Spray. Technol. 18(2):148-180.
- [80] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, (1993), Spray parameter and particle behavior relationships during plasma spraying, J. Therm. Spray. Technol. 2(1):79-92.
- [81] K.C. Sabat, P. Rajput, R.K. Paramguru, B. Bhoi, B.K. Mishra, (2014), Reduction of oxide minerals by hydrogen plasma: an overview, Plasma Chem. Plasma Process. 34(1):1-23.
- [82] Nadège Branland, (2002), Projection par plasma de dépôts de dioxyde de titane : contribution à l'étude de leurs microstructures et propriétés électriques, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [83] K. Shinoda, H. Murakami, S. Kuroda, K. Takehara, S. Oki, (2008), *In situ* visualization of impacting phenomena of plasma-sprayed zirconia: from single splat to coating formation, J. Therm. Spray. Technol. 17(5-6):623-630.
- [84] Z. Prochazka, K.A. Khor, J. Cizek, (2006), Influence of input parameters on splat formation and coating thermal diffusivity in plasma spraying, Adv. Eng. Mater. 8(7):645-650.

- [85] K. Yang, M. Liu, K. Zhou, C. Deng, (2012), Review Article – Recent developments in the research of splat formation process in thermal spraying, *J. Mater.* 2013(2):1-14.
- [86] A.A. Syed, A. Denoirjean, B. Hannover, P. Fauchais, P. Denoirjean, A.A. Khan, J.C. Labbe, (2005), Influence of substrate surface conditions on the plasma sprayed ceramic and metallic particles flattening, *Surf. Coat. Technol.* 200(7):2317-2331.
- [87] M. Fukumoto, T. Yamaguchi, M. Yamada, T. Yasui, (2007), Splash splat to disk splat transition behavior in plasma-sprayed metallic materials, *J. therm. Spray. Technol.* 16(5-6):905-912.
- [88] S.-Ying Chen, G.-Zheng Ma, H-Dou Wang, P.-Fei Ge, Z. Liu, (2018), Solidification mechanism and quantitative characterization of Fe-based amorphous splat formed by plasma sprayed droplets with different in-flight status, *J. Alloys Compd.* 768:789-799.
- [89] CHR. Mundo, M. Sommerfeld, C. Tropea, (1995), Droplet-wall collisions: experimental studies of the deformation and breakup process, *Int. J. Multiphase Flow* 21(2):151-173.
- [90] Fataoui, (2009), Développement de modèles thermomécaniques de construction de dépôts obtenus par projection thermique. Modèle mécano thermique de l'étalement de la gouttelette, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [91] C. Escure, M. Vardelle, P. Fauchais, (2003), Experimental and theoretical study of the impact of alumina droplets on cold and hot substrates, *Plasma Chem. Plasma Process.*
- [92] P. Ctibor, R. Lechnerová, V. Beneš, (2006), Quantitative analysis of pores of two types in a plasma-sprayed coating, *Mater. Charact.* 56:297-304.
- [93] J.G. Odhiambo, W. Li, Y. Zhao, C. Li, (2019), Porosity and its significance in plasma-sprayed coatings, *Coatings* 9(7):460-479.
- [94] R. Jůzková, P. Ctibor, V. Beneš, (2004), Analysis of porous structure in plasma-sprayed coating, *Image Anal. Stereol.* 23:45-52.
- [95] S.-H. Leigh, C.C. Berndt, (1999), Quantitative evaluation of void distributions within a plasma-sprayed ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 82(1):17-21.
- [96] J. Wigren, (1988), Technical note: grit blasting as surface preparation before plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.* 34:101-108.
- [97] B.J. Griffiths, D.T. Gawne, G. Dong, (1996), The erosion of steel surfaces by grit-blasting as a preparation for plasma spraying, *Wear* 194:95-102.
- [98] J. Wigren, (1988), Technical note: grit blasting as surface preparation before plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.* 34:101-108.
- [99] M.F. Bahbou, P. Nylén, J. Wigren, (2004), Effect of grit blasting and spraying angle on the adhesion strength of a plasma-sprayed coating, *J. Therm. Spray. Technol.* 13(4):508-514.
- [100] B.J. Griffiths, D.T. Gawne, G. Dong, (1997), The role of grit blasting in the production of high-adhesion plasma sprayed alumina coatings, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* 211(1):1-9.
- [101] Sh.K. Asl, M.H. Sohi, (2009), Effect of grit-blasting parameters on the surface roughness and adhesion strength of sprayed coating, *Surf. Interface Anal.* 42:551-554.
- [102] M. Mellali, (1994), Influence de la rugosité et de la température du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma, Thèse de doctorat, Université de Limoges
- [103] N. Ferguen, (2009), Contribution à la modélisation de l'étalement et de la solidification de gouttes millimétriques en chute libre et micrométriques en projection plasma, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [104] M. Mellali, A. Grimaud, A.C. Leger, P. Fauchais, J. Lu, (1997), Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation, *J. Therm. Spray. Technol.* 6(2):217-227.
- [105] J. Patru, (2005), Modélisation du développement des contraintes résiduelles au sein de dépôt plasma de zircone et d'acier, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [106] H. Liao, P. Vaslin, Y. Yang, C. Coddet, (1997), Determination of residual stress distribution from *in situ* curvature measurements for thermally sprayed WC/Co coatings, *J. Therm. Spray. Coat.* 6(2):235-241.

- [107] Z. Xiancheng, W. Yixiong, X. Binshi, W. Haidou, (2007), Residual stresses in coating-based systems, part I: mechanisms and analytical modeling, *Front. Mech. Eng. China* 2(1):1-12.
- [108] T. Valente, C. Bartuli, M. Sebastiani, F. Casadei, (2004), Finite element analysis of residual stress in plasma-sprayed ceramic coatings, *P. I. Mech. Eng. L.-J. Mat.* 218:321-330.
- [109] S. Kuroda, T.W. Clyne, (1991), The quenching stress in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films* 200:49-66.
- [110] S. Kuroda, S. Kitahara, (1995), Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure, *J. Therm. Spray Technol.* 4(1):75-84.
- [111] S. Kuroda, T. Fukushima, S. Kitahara, (1990), Generation mechanism of residual stresses in plasma-sprayed coatings, *Vacuum* 41(4-6):1297-1299.
- [112] T.W. Clyne, S.C. Gill, (1996), Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion, a review of recent work, *J. Therm. Spray Technol.* 5(4):401-418.
- [113] L. Chen, G.-J. Yang, C.-X. Li, C.-J. Li, (2017), Edge effect on crack patterns in thermally sprayed ceramic splats, *J. Therm. Spray Technol.* 26:302-314.
- [114] L. Chen, G.-J. Yang, C.-X. Li, C.-J. Li, (2016), Hierarchical formation of intrasplat cracks in thermal spray ceramic coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 25(5):959-970.
- [115] M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, O. Guillon, R. Vaßen, (2017), Correlation of splat morphologies with porosity and residual stress in plasma-sprayed YSZ coatings, *Surf. Coat. Tech.* 318:157-169.
- [116] M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, R. Vaßen, H.C. Back, J. Gibmeier, (2016), Investigations on the initial stress evolution during atmospheric plasma spraying of YSZ by *in situ* curvature measurement, *J. Therm. Spray Technol.* 25:672-683.
- [117] V. Teixeira, (2001), Mechanical integrity in PVD coatings due to the presence of residual stresses, *Thin Solid Films*, 392:276-281.
- [118] T. Haoliang, W. Changliang, G. Mengqiu, T. Zhihui, T. Hui, W. Xinkun, W. Shicheng, X. Binshi, (2019), A residual stresses numerical simulation and the relevant thermal-mechanical mapping relationship of Fe-based coatings, *Results Phys.* 13:102195.
- [119] N. Baradel, (199), Étude de la génération des contraintes au sein de revêtements de zirconie yttrifiée réalisés par projection plasma sur substrats métalliques, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris.
- [120] N.S. Rossini, M. Dassisti, K.Y. Benyounis, A.G. Olabi, (2012), Method of measuring residual stresses in components, *Mater. Des.* 35:572-588.
- [121] J. Gauthier, T.W. Krause, D.L. Atherton, (1998), Measurement of residual stress in steel using the magnetic Barkhausen noise technique, *NDT&E International* 31(1):23-31.
- [122] P. Žerovnik, J. Grum, (2009), Determination of residual stresses from the Barkhausen noise voltage signal, *The 10<sup>th</sup> International Conference of the Slovenian Society for Non-Destructive Testing*, Ljubljana, Slovenia, 437:445.
- [123] C. Genzel, (2004), Diffraction stress analysis in thin films and coatings – Problems, methods and perspectives, *J. Neutron Res.* 12(1-3):233-241.
- [124] D. Rats, L. Bimbault, L. Vandenbulcke, R. Herbin, K.F. Badawi, (1995), Crystalline quality and residual stresses in diamond layers by Raman and X-ray diffraction analyses, *J. Appl. Phys.* 78(8):4994-5001.
- [125] M. Levit, I. Grimberg, B.-Z. Weiss, (1996), Residual stresses in ceramic plasma-sprayed thermal barrier coatings: measurement and calculation, *Mater. Sci. Eng. A*206:30-38.
- [126] J. Matejcek, S. Sampath, P.C. Brand, H.J. Prask, (1999), Quenching, thermal and residual stress in plasma sprayed deposits: NiCrAlY and YSZ coatings, *Acta Mater.* 47(2):607-617.
- [127] D.W. Brown, J.D. Bernardin, J.S. Carpenter, B. Clausen, D. Spornjak, J.M. Thompson, (2016), Neutron diffraction measurements of residual stress in additively manufactured stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A*678:291-298.
- [128] M.I. Ripley, (2006), Residual stress measurement using neutrons, *Materials Forum* Volume 30:219-224.

- [129] F. Uzun, A.N. Bilge, (2011), Investigation of total welding residual stress by using ultrasonic wave velocity variations, *GU J. Sci.* 24(1):43-49.
- [130] Y. Kudryavtsev, J. Kleiman, O. Gushcha, V. Smilenko, V. Brodovy, (2004), Ultrasonic technique and device for residual stress measurement, X Int. Congress and Exposition on Experimental and Applied Mechanics 1-7.
- [131] T. Valente, C. Bartuli, M. Sebastiani, A. Loreto, (2005), Implementation and development of the incremental hole drilling method for the measurement of residual stress in thermal spray coatings, *J. Therm. Spray. Technol.* 14(4):462-470.
- [132] D.M. Goudar, C.E. Truman, D.J. Smith, (2011), Evaluating uncertainty in residual stress measured using the deep-hole drilling technique, *Strain* 47:62-74.
- [133] Y. Serra, X. Ficquet, E. Kingston, (2014), Residual stress measurement using the hole drilling technique on components outside the ASTM E837 standard, *Adv. Mat. Res.* 996:301-306.
- [134] J. Václavík, O. Weinberg, P. Bohdan, J. Jankovec, S. Holý, (2010), Evaluation of residual stresses using ring core method, 14th International Conference on Experimental Mechanics, EPJ Web of Conferences 6, 44004:1-6.
- [135] C. Garza, D.J. Smith, A. Shterenlikht, M.J. Pavier, (2015), Advances in the Deep-hole drilling technique for the residual stress measurement in composite laminates, V ECCOMAS Thematic Conference on the Mechanical Response of Composites, COMPOSITES 2015 1-10.
- [136] H. Kitano, S. Okano, M. Mochizuki, (2012), A study for high accuracy measurement of residual stress by deep hole drilling technique, *Journal of Physics: Conference Series* 379, 012049:1-10.
- [137] G. Zheng, S. Hossain, E. Kingston, C.E. Truman, D.J. Smith, (2017), An optimisation study of the modified deep-hole drilling technique using finite element analyses applied to a stainless steel ring welded circular disc, *Int. J. Solids Struct.* 118-119:146-166.
- [138] N. Tebedge, G. Alpsten, L. Tall, (1973), Residual-stress measurement by the sectioning method, *Exp. Mech.* 13(2):88-96.
- [139] J.R. Shadley, E.F. Rybicki, W.S. Shealy, (1987), Application guidelines for the parting out step in a through thickness residual stress measurement procedure, *Strain* 23:157-166.
- [140] M.B. Prime, (2001), Cross-sectional mapping of residual stresses by measuring the surface contour after a cut, *J. Eng. Mater. Technol.* 123:162-168.
- [141] M.B. Prime, D.D. Isaac, N.K. Arakere, (2016), Residual stress measurement of full-scale jet-engine bearing elements using the contour method, 13<sup>th</sup> International Congress and Exposition on Experimental and Applied Mechanics, Orlando, United States.
- [142] S.C. Gill, T.W. Clyne, (1994), Investigation of residual stress generation during thermal spraying by continuous curvature measurement, *Thin Solid Films* 250:172-180.
- [143] J. Matejcek, S. Sampath, (2003), *In situ* measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings. Part 1: apparatus and analysis, *Acta Mater.* 51:863-872.
- [144] P.L. Fauchais, M.I. Boulos, J.V.R. Heberlein, (2014), *Thermal Spray Fundamentals From Powder to Part*, Ed. Springer, Boston.
- [145] J.G. Odhiambo, W. Li, Y. Zhao, C. Li, (2019), Porosity and its significance in plasma-sprayed coatings, *Coatings* 9(460):1-19.
- [146] S. Kuroda, T. Fukushima, S. Kitahara, (1988), Simultaneous measurement of coating thickness and deposition stress during thermal spraying, *Thin Solid Films* 164:157-163.
- [147] M. Benabdi, A.A. Roche, (1997), Mechanical properties of thin and thick coatings applied to various substrates. Part I. An elastic analysis of residual stresses within coating materials, *J. Adhesion Sic. Technol.* 11(2):281-299.
- [148] Z. Xiancheng, W. Yixiong, X. Binshi, W. Haidou, (2007), Residual stresses in coating-based systems, part II: Optimal designing methodologies, *Front. Mech. Eng. China* 2(2):125-136.
- [149] A. Simpson, I.G. Rattigan, E. Kalavsky, G. Parr, (2020), Thermal conductivity and conditioning of grey expanded polystyrene foams, *Cell. Polym.* 1-25.

- [150] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, (1961), Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity, *J. Appl. Phys.* 32(9):1679-1684.
- [151] L.M. Clark III, R.E. Taylor, (1975), Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity, *J. Appl. Phys.* 46:714-719.
- [152] M. Niezgoda, (2012), Modélisation du transfert thermique au sein de matériaux poreux multiconstituants, Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [153] K. Levenberg, (1944), A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, *Q. Appl. Math.* 2(2):164-168.
- [154] D.W. Marquardt, (1963), An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11(2):431-441.
- [155] P.E. Gill, W. Murray, (1978), Algorithms for the solution of the nonlinear least-squares problem, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 15(5):977-992.
- [156] J. Pailhes, C. Pradere, J.-L. Battaglia, J. Toutain, A. Kusiak, A.W. Aregba, J.-C. Batsale, (2012), Thermal quadrupole method with internal heat sources, *Int. J. Therm. Sci.* 53:49-55.
- [157] J.C. Batsale, D. Maillat, A. Degiovanni, (1994), Extension de la méthode des quadripôles thermiques à l'aide de transformations intégrales – calcul du transfert thermique au travers d'un défaut plan bidimensionnel, *Int. J. Heat Mass Transfer.* 37(1) :111-127.
- [158] A. Jeanmaire, Transfert thermique dans les milieux semitransparents. Application aux milieux diffusants peu absorbants, Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- [159] M. Niezgoda, D. Rochais, F. Enguehard, P. Echegut, B. Rousseau, (2011), Modeling of time-resolved coupled radiative and conductive heat transfer in multilayer semitransparent materials up to very high temperatures, *Appl. Phys. Lett.* 99:224101-1-224101-2.
- [160] I. Yang, D. Kim, S. Lee, (2018), Construction and preliminary testing of a guarded hot plate apparatus for thermal conductivity measurements at high temperatures, *Int. J. Heat. Mass Transf.* 122:1343-1352.
- [161] C. Bankvall, (1973), Guarded hot plate apparatus for the investigation of thermal insulations, *Mater. Struct.* 6(31):39-47.
- [162] W. Hemminger, R. Jugel, (1985), A guarded hot-plate apparatus for thermal conductivity measurements over the temperature range – 75 to 200 °C, *Int. J. Thermophys.* 6(5):483-498.
- [163] T. Fey, M. Stumpf, A. Chmielarz, P. Colombo, P. Greil, (2018), Microstructure, thermal conductivity and simulations of elastic modulus of MAX-phase (Ti<sub>2</sub>AlC) gel-cast foams, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38(10):3424-3432.
- [164] J. Grabenhorst, B. Luchini, J. Fruhstorfer, C. Voigt, J. Hubálková, J. Chen, N. Li, L. Yawei, C.G. Aneziris, (2018), Influence of the measurement method and sample dimensions on the Young's modulus of open porous alumina foam structures, *Ceram. Int.* 45(5):5987-5995.
- [165] E. Gregorová, W. Pabst, T. Uhlířová, V. Nečina, M. Veselý, I. Sedlářová, (2016), Processing, microstructure and elastic properties of mullite-based ceramic foams prepared by direct foaming with wheat flour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36:109-120.
- [166] G. Pezzella, G. Marino, G.C. Rufolo, (2014), Aerodynamic database development of the ESA intermediate experimental vehicle, *Acta Astronaut.* 94(1):57-72.
- [167] S. Duthail, J. Pibarot, D. Tran, J.-J. Vallee, (2016), Intermediate experimental vehicle, ESA program aerodynamics-aerothermodynamics key technologies for spacecraft design and successful flight, *Acta Astronaut.* 124:31-38.
- [168] P. Roncioni, G. Ranuzzi, M. Marini, S. Paris, E. Cosson, T. Walloschek, (2011), Experimental and numerical investigation of aerothermal characteristics of hypersonic intermediate experimental vehicle, *J. Spacecr. Rockets* 48(2):291-302.
- [169] Z. Hou, H. Du, J. Liu, R. Hao, X. Dong, M. Liu, (2013), Fabrication and properties of mullite fiber matrix porous ceramics by a TBA-based-gel-casting process, *J. Eur. Ceram.* 33:717-725.
- [170] R.H. Doremus, (1987), Alumina-silica diagram in the mullite region, *J. Am. Ceram. Soc.* 70(10):750-759.

- [171] L. Gong, Y. Wang, X. Cheng, R. Zhang, H. Zhang, (2014), Porous mullite ceramics with low thermal conductivity prepared by foaming and starch consolidation, *J. Porous Mater.* 21:15-21.
- [172] H. Qian, X. Cheng, H. Zhang, R. Zhang, (2014), Preparation of porous mullite ceramics using fly ash cenosphere as a pore-forming agent by gelcasting process, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 11(5):858-863.
- [173] M.H. Talou, R.M. Moreno, M.A. Camerucci, (2014), Porous mullite ceramics formed by direct consolidation using native and granular cold-water-soluble starches, *J. Am. Ceram. Soc.* 97(4):1074-1082.
- [174] V. Lasseur, S Goutier, V.M. Garcia, A. Denoirjean, E. Meillot, G. Mariaux, J. Absi, A. Killinger, (2020), Residual stress evolution in zirconia (Y8%) coatings during atmospheric plasma spraying for substrates under rotating kinematic, *J. Therm. Spray. Technol.* 29:1313-1321.
- [175] J. Matejicek, S. Sampath, D. Gilmore, R. Neiser, (2003), *In situ* measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings. Part 2: processing effects on properties of Mo coatings, *Acta Mater.* 51:873-885.
- [176] H.R. Salimijazi, L. Pershin, T.W. Coyle, J. Mostaghimi, S. Chandra, Y.C. Lau, L. Rosenzweig, E. Moran, (2007), Measuring substrate temperature variation during application of plasma-sprayed zirconia coatings, *J. Therm. Spray. Technol.* 16(4):580-587.
- [177] M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud, (1996), Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings, *Surf. Coat. Technol.* 81:275-286.
- [178] D. Tang, (2015), Effect of substrate preheating temperature and coating thickness on residual stress in plasma sprayed hydroxyapatite coating, *Mater. Sci. Eng.* 87(1):1-6.
- [179] M.K. Hobbs, H. Reiter, (1988), Residual stresses in ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 34(1):33-42.
- [180] M. Bengisu, (2001), Properties of ceramic materials and their evaluation, *Engineering Ceramics* 209-362.
- [181] L. Sant'Ana-Gallo, (2016), Microstructure and mechanical properties of glass-ceramics from the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system for ballistic protection, Thèse de doctorat, Université de Rennes.
- [182] J.K. Mackenzie, (1949), The elastic constants of a solid containing spherical holes, *Proceeding of the Physical Society. Section B* 63(1):1-11.
- [183] M. Eudier, (1962), The mechanical properties of sintered low-alloy steels, *Powder Metall.* 9:278-290.
- [184] S. Spinner, F.P. Knudsen, L. Stone, (1963), Elastic constant-porosity relations for polycrystalline thoria, *J. Res. Natl. Bureau Stand.* 67 C (1):39-46.
- [185] C.T. Herakovich, S.C. Baxter, (1999), Influence of pore geometry on the effective response of porous media, *J. Mater. Sci.* 34(7):1595-1609.
- [186] G. Tichá, W. Pabst, D.S. Smith, (2005), Predictive model for the thermal conductivity of porous materials with matrix-inclusion type microstructure, *J. Mater. Sci.* 40:5045-5047.
- [187] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, D.S. Smith, A. Michot, C. Poulhier, (2009), Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29(3):347-353.
- [188] X. Deng, J. Wang, J. Liu, H. Zhang, F. Li, H. Duan, L. Lu, Z. Huang, W. Zhao, S. Zhang, (2015), Preparation and characterization of porous mullite ceramics via foam-gelcasting, *Ceram. Int.* 41:9009-9017.
- [189] K. Okada, S. Uchiyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, T. Kurata, (2009), Capillary rise properties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former, *J. Eur. Ceram.* 29:2491-2497.
- [190] L. Han, X. Deng, F. Li, L. Huang, Y. Pei, L. Dong, S. Li, Q. Jia, H. Zhang, S. Zhang, (2018), Preparation of high strength porous mullite ceramics via combined foam-gelcasting and microwave heating, *Ceram. Int.* 44(12):14728-14733.



- [191] S. Ge, L. Lin, H. Zhang, Y. Bi, Y. Zheng, J. Li, X. Deng, S. Zhang, (2018), Synthesis of hierarchically porous mullite ceramics with improved thermal insulation via foam-gelcasting combined with pore former addition, *Adv. Appl. Ceram.* 117(8):493-499.
- [192] H. Guo, W. Li, F. Ye, (2016), Preparation of microporous mullite ceramics by foaming for high temperature thermal isolation, *Ceram. Int.* 42:17332-17338.
- [193] F. Yang, C. Li, Y. Lin, C.-A. Wang, (2012), Fabrication of porous mullite ceramics with high porosity using foams-gelcasting, *Key Eng. Mater.* 512-515:580-580.
- [194] Y. Han, L. Zhou, Y. Liang, Z. Li, Y. Zhu, (2020), Fabrication and properties of silica/mullite porous ceramic by foam-gelcasting process using silicon kerf waste as raw material, *Mater. Chem. Phys.* 240:122248.
- [195] Y. Zhang, Y. Wu, X. Yang, D. Li, X. Zhang, X. Dong, X. Yao, J. Liu, A. Guo, (2020), High-strength thermal insulating mullite nanofibrous porous ceramics, *J. Eur. Ceram.* 40(5):2090-2096.
- [196] W. Zhou, W. Yan, N. Li, Y. Li, Y. Dai, B. Han, Y. Wei, (2018), Preparation and characterization of mullite foam ceramics with porous struts from white clay and industrial alumina, *Ceram. Int.* 44(18):22950-22956.
- [197] M. Fukushima, Y.-I. Yoshizawa, (2016), Fabrication and morphology control of highly porous mullite thermal insulators prepared by gelation freezing route, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36:2947-2953.
- [198] S.K.S. Hossain, R Pyare, P.K. Roy, (2020), Synthesis of *in situ* mullite foam using waste rice husk ash derive sol by slip-casting route, *Ceram. Int.* 46(8,A):10871-10878.
- [199] Z. Wang, P. Feng, X. Wang, P. Geng, F. Akhtar, (2016), Fabrication and properties of freeze-cast mullite foams derived from coal-series kaolin, *Ceram. Int.* 42(10):12414-12421.
- [200] X. Du, L. Zhao, X. He, X. Wang, W. Qu, H. Chen, H. Chen, J. Wang, Z. Lei, (2016), A novel method based on ultrastable foam and improved gelcasting for fabricating porous mullite ceramics with thermal insulation-mechanical property trade-off, *J. Porous Mater.* 23(2):381-388.
- [201] L. Yuan, B. Ma, Q. Zhu, X. Zhang, H. Zhang, J. Yu, (2017), Preparation and properties of mullite-bonded porous fibrous mullite ceramics by an epoxy resin gel-casting process, *Ceram. Int.* 43(7):5478-5483.
- [202] H. Guo, F. Ye, W. Li, X. Song, G. Xie, (2015), Preparation and characterization of foamed micro-porous mullite ceramics based on kyanite, *Ceram. Int.* 41(10):14645-14651.
- [203] F. Yang, C. Li, Y. Lin, C.-A. Wang, (2012), Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics, *Mat. Lett.* 73:36-39.
- [204] C. Liu, L. Liu, K. Tan, L. Zhang, K. Tang, X. Shi, (2016), Fabrication and characterization of porous cordierite ceramics prepared from ferrochromium slag, *Ceram. Int.* 42(1,A):734-742.
- [205] W. Jianfeng, L. Chenglong, X. Xiaohong, Z. Yaxiang, W. Dongbin, Z. Qiankun, (2018), Cordierite ceramics prepared from poor quality kaolin for electric heater supports: Sintering process, phase transformation, microstructure evolution and properties, *J. Wuhan Univ. Technol.* 33(3):598-607.
- [206] S. Wang, H. Wang, Z. Chen, R. Ji, L. Liu, X. Wang, (2019), Fabrication and characterization of porous cordierite ceramics prepared from fly ash and natural minerals, *Ceram. Int.* 45:18306-18314.
- [207] S. Akpınar, M. Kusoglu, O. Ertugrul, K. Onel, (2015), Microwave assisted sintering of *in situ* cordierite foam, *Ceram. Int.* 41(7):8605-8613.
- [208] F.A.C. Oliveira, S. Dias, M.F. Vaz, J.C. Fernandes, (2006), Behaviour of open-cell cordierite foams under compression, *J. Eur. Ceram.* 26:179-186.
- [209] A.K. Fakhruddin, H. Mohamad, (2018), Effect of glutinous rice flour and dried egg white in fabrication of porous cordierite by gel casting method, *Ceramica* 64:242-247.
- [210] H. Li, C. Li, L. Wu, H. Wang, J. Li, M. Fu, C.-A. Wang, (2020), Near net size sintering of porous cordierite ceramics with excellent properties, *J. Alloy Compd.* 826:154121.

- [211] H. Li, C. Li, L. Wu, (2019), Porous cordierite ceramics prepared by foam-gelcasting technique: Phase evolution and properties, *J. Alloys Compd.* 791:690-699.
- [212] I.-H. Song, M.-J. Kim, H.-D. Kim, Y.-W. Kim, (2006), Processing of microcellular cordierite ceramics from a preceramic polymer, *Scr. Mater.* 54:1521-1525.
- [213] L. Fiocco, E. Bernardo, (2015), Novel cordierite foams from preceramic polymers and reactive oxide fillers, *Mater. Lett.* 159:98-101.
- [214] Y. Ma, J. Li, X. Wang, L. Liu, C. Wang, (2017), Highly permeable macroporous cordierite ceramics with controlled microstructure produced by particle-stabilized emulsions with a reactive thermal treatment, *J. Eur. Ceram.* 37(9):1-9.
- [215] T.A. Khabas, T.V. Vakalova, K.S. Kamyshnaya, E.V. D'yakonova, A.I. Cherepanova, A.A. Biryukova, (2018), Porous cordierite ceramic with pore formers of a different nature, *Refract. Ind. Ceram.* 59(3):46-52.
- [216] F.A.C. Oliveira, (2005), Elastic moduli of open-cell cordierite foams, *J. Non-Cryst. Solid.* 351:1623-1629.
- [217] E.R. Silva, N. Correia, J.M. Silva, F.A.C. Oliveira, F.R. Ribeiro, J.C. Bordado, M.F. Ribeiro, (2007), Manufacture of cordierite foams by direct foaming, *Polimery* 52(5):351-356.
- [218] X. Li, Y. Li, R. Xiang, S. Li, Q. Zhou, H. Luo, (2019), Fabrication of ultra-high-porosity cordierite foams by the thermo-foaming of powder dispersions in molten D-glucose anhydrous, *J. Mater. Res.* 34(10):1-8.
- [219] M. von Bradke, F. Gitzhofer, R. Henne, (2005), Porosity determination of ceramic materials by digital image analysis - A critical evaluation, *Scanning* 27:132-135.
- [220] H.S. Wong, M.K. Head, N.R. Buenfeld, (2006), Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images, *Cement Concrete Res.* 36(6):1083-1090.
- [221] A.H. Aydilek, A.M. Asce, S.H. Oguz, T.B. Edil, M. Asce, (2002), Digital image analysis to determine pore opening size distribution of nonwoven geotextiles, *J. Comput. Civil Eng.* 280-290.
- [222] H. Du, J.H. Shin, S.W. Lee, (2005), Study on porosity of plasma-sprayed coatings by digital analysis method, *J. Therm. Spray Technol.* 14(4):453-461.
- [223] <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/146-30.html>  
Site internet consulté le 10/04/2020.
- [224] A. Brenner, S. Senderoff, (1949), Calculation of stress in electrodeposits from the curvature of a plated strip, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 42:105-123.
- [225] K. Röhl, (1976), Analysis of stress and strain distribution in thin films and substrates, *J. Appl. Phys.* 47(7):3224-3229.
- [226] Y. Inoue, Y. Kobatake, (1958), Mechanics of adhesive joints Part III. Evaluation of residual stresses, *Appl. Sci. Res. A* (7):314-324.
- [227] F. Ghadami, M.H. Sohi, S. Ghadami, (2015), Effect of bond coat and post-heat treatment on the adhesion of air plasma sprayed WC-Co coatings, *Surf. Coat. Technol.* 261:289-294.
- [228] S.A.S.-Fadaki, K.Z.-Madar, Z. Valefi, (2010), The adhesion strength and indentation toughness of plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.* 204:2136-2141.
- [229] R. Lukauskaitė, O. Černašėjus, J. Škamat, D. Zabulionis, R. Stonys, R.K.-Dičkuvienė, V. Antonovič, (2017), The effect of Al – Mg substrate preparation on the adhesion strength of plasma sprayed Ni – Al coatings, *Surf. Coat. Technol.* 316:93-103.
- [230] P. Araujo, D. Chicot, M. Staia, J. Lesage, (2005), residual stresses and adhesion of thermal spray coatings, *Surf. Eng.* 21(1):1-6.
- [231] X. Guo, Y.-Qing Sun, K. Cui, (1996), Darkening of zirconia: a problem arising from oxygen sensors in practice, *Sens. Actuators B Chem.* 31:139-145.
- [232] J.S. Moya, R. Moreno, J. Requena, (1988), Black color in partially stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 71(11):479-480.
- [233] A.E. Hughes, (1995), Segregation in single-crystal fully stabilized yttria-zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 78(2):369-378.

- [234] M. Arfelli, G.M. Ingo, G. Mattogno, (1990), XPS investigation of impurity phase segregation in 25.5 wt. % CeO<sub>2</sub> - 2.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 72ZrO<sub>2</sub> plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Interface Anal.* 16:452-456.
- [235] G.M. Ingo, (1991), Origin of darkening in 8 %wt yttria-zirconia plasma-sprayed thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 74(2):381-386.
- [236] A. Ohmori, K.-Chae Park, (1991), Electrical conductivity of plasma-sprayed titanium oxide (rutile) coatings, *Thin Solid Films* 201:1-8.
- [237] H.-Kwang Seok, E.Y. Choi, P.-Ryung Cha, M.-Chan Son, B.L. Choi, (2011), Characterization of plasma-sprayed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating and investigation of its visual aspect change, *Surf. Coat. Technol.* 205:3341-3346.
- [238] S.-Jun Park, J.-Ki Lee, Y.-Suk Oh, S. Kim, H. Kim, S.-Min Lee, (2016), The effects of water addition on the color and crystalline phase of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings fabricated by plasma suspension spray, *J. Korean Ceram. Soc.* 53(6):641-646.
- [239] H. Mohassel, F. Malekabadi, M. Jebreili, M. Zehsaz, F.V.-Tahami, (2017), Effect of shot peening on tribological behaviors of molybdenum-thermal spray coating using HVOF method, *Tribol. Ind.* 39(1):100-109.
- [240] Z. Zhou, J. Shang, Y. Chen, X. Liang, B. Shen, Z. Zhang, (2020), Synchronous shot peening applied on HVOF for improvement on wear resistance of Fe-based amorphous coating, *Coatings* 10(2):187-201.
- [241] K.M. Doleker, A.C. Karaoglanli, (2016), Comparison of oxidation behavior of shot-peened plasma spray coatings with cold gas dynamic spray coatings, *Oxid. Met.* 88:121-132.
- [242] Q. Yang, W. Zhou, X. Zheng, Z. Niu, Z. Li, B. Zou, (2019), Investigation of shot peening combined with plasma-sprayed CuNiIn coating on the fretting fatigue behavior of Ti-6Al-4V dovetail joint specimens, *Surf. Coat. Technol.* 358:833-842.
- [243] D. Du, D. Liu, X. Zhang, J. Tang, B. Meng, (2016), Effects of WC-17Co coating combined with shot peening treatment on fatigue behaviors of TC21 titanium alloy, *Materials* 9(11):865-979.
- [244] T. Suhonen, T. Varis, S. Dosta, M. Torrell, J.M. Guilemany, (2013), Residual stress development in cold sprayed Al, Cu and Ti coatings, *Acta. Mater.* 61(17):6329-6337.
- [245] S. Rech, A. Trentin, S. Vezzù, J.-Gabriel Legoux, E. Irissou, M. Guagliano, (2011), Influence of pre-heated Al 6061 substrate temperature on the residual stresses of multipass Al coatings deposited by cold spray, *J. Therm. Spray. Technol.* 20(1-2):243-251.
- [246] C. Lyphout, P. Nylén, A. Manescu, T. Pirling, (2008), Residual stresses distribution through thick HVOF sprayed Inconel 718 coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 17(5-6):915-923.
- [247] Y. Chen, J. Shang, X. Liang, H. Wang, Z. Zhou, (2019), Warm-particle peening assisted HVOF spraying: A new process to improve the coating performances, *Surf. Coat. Technol.* 367:135-147.
- [248] Z. Zhou, J. Shang, Y. Chen, X. Liang, B. Shen, Z. Zhang, (2020), Synchronous shot peening applied on HVOF for improvement on wear resistance of Fe-based amorphous coating, *Coatings* 10(2):187.
- [249] Livre : applications du shot peening, huitième édition, Metal Improvement Company, INC. Filiale de curtiss-wright corporation, 2015.
- [250] Y.C. Tsui, T.W. Clyne, (1996), An analytical model for prediction residual stresses in progressively deposited coatings Part 1: Planar geometry, *Thin Solid Films* 306:23-33.
- [251] P. Pinot, (2015), Détermination de la porosité de roches calcaires : méthode et incertitude de mesure, *Rev. fr. métrol.* 37(1):37-53.
- [252] U. Kuila, D.K. McCarty, A. Derkowski, T.B. Fischer, M. Prasad, (2014), Total porosimetry measurement in gas shales by the water immersion porosimetry (WIP) method, *Fuel* 117:1115-1129.
- [253] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, (1997), Processing of porous ceramics by 'Starch consolidation', *J. Eur. Ceram.* 18:131-140.
- [254] S. Ding, Y.-P. Zeng, D. Jiang, (2007), Fabrication of mullite ceramics with ultrahigh porosity by gel freeze drying, *J. Am. Ceram. Soc.* 90(7):2276-2279.

- [255] T.Y. Yang, H.B. Ji, S.Y. Yoon, B.K. Kim, H.C. Park, (2010), Porous mullite composite with controlled pore structure processed using a freeze casting of TBA-based coal fly ash slurries, *Resour. Conserv. Recy.* 54:816-820.
- [256] B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet, (1986), The Mullins-Sekerka instability in directional solidification of thin samples, *J. Cryst.* 76:31-49.
- [257] S. Deville, (2018), Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues, *Adv. Eng. Mater.* 10(3):155-169.
- [258] F.A.C. Oliveira, S. Dias, J. Mascarenhas, J.M.F. Ferreira, S. Olhero, D. Dias, (2004), Fabrication of cellular cordierite foams, *Mater. Sci. Forum* 455-456:177-181.
- [259] S. Tamari, (2004), Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles, *Meas. Sci. Technol.* 15:549-558.
- [260] P. Colombo, H.P. Degischer, Highly porous metals and ceramics, (2010), *J. mater. Sci. Technol.* 26(10):1145-1158.
- [261] R. Etchart-Salas, (2007), Projection par plasma d'arc de particules submicrométriques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [262] J. Mostaghimi, L. Pershin, S. Yugeswaran, (2017), Heat transfer in DC and RF plasma torches, *Handbook of Thermal Science and Engineering* pp 1-76.
- [263] M.S. Benilov, M.D. Cunha, (2002), Heating of refractory cathodes by high-pressure arc plasma: I, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35:1736-1750.
- [264] D.R. Lide, (2005), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, FL: CRC Press).
- [265] T. Klein, J. Paulini, G. Simon, (1994), Time-resolved description of cathode spot development in vacuum arcs, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27:1914-1921.
- [266] B. Seznec, (2017), Modélisation des phénomènes physiques intervenant au cours de l'émission électronique sous haute tension sous vide, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay.
- [267] A. Kaminska, M. Dudeck, (1995), Fluctuations de l'arc et du jet de plasma liées au mouvement du pied d'arc dans des plasmatrons, *Les éditions de physique* 12 :2043-2057.
- [268] Z. Duan, J. Heberlein, (2002), Arc instabilities in a plasma spray torch, *J. Therm. Spray. Technol.* 11(1):44-51.
- [269] E. Pfender, R. Spores, W.L.T. Chen, (1995), A new look at the thermal and gas dynamic characteristics of a plasma jet, *Int. J. Mater. Prod. Tec.* 10(3-6):548-565.
- [270] G.R. Jordan, L.A. King, (1965), The nature of fluctuation present in d.c plasma jets in argon and nitrogen, *Brit. J. Appl. Phys.* 16:431-437.
- [271] F.A. Muggli, R.J. Molz, R. McCullough, D. Hawley, (2007), Improvement of plasma gun performance using comprehensive fluid element modeling: *J. Therm. Spray. Technol. Part I*, 16(5-6):677-683.
- [272] J. Schein, J. Zierhut, M. Dzulko, G. Forester, K.D. Landes, (2007), Improved plasma spray torch stability through multi-electrode design, *Contrib. Plasma Phys.* 47(7):498-504.
- [273] J.-L. Marqués, G. Forster, J. Schein, (2009), Multi-electrode plasma torches: motivation for development and current state-of-the-art, *J. Plasma Phys.* 2:89-98.
- [274] A.J. Yule, (1978), Large-scale structure in the mixing layer of a round jet, *J. Fluid Mech.* 89(3):413-432.
- [275] R. Spores, E. Pfender, (1989), Flow structure of a turbulent thermal plasma jet, *Surf. Coat. Tech.* 37:251-270.
- [276] W. Zhang, D.R. Sadedin, M.A. Reuter, J.C. McCallum, (2007), The de-oxidation of partially oxidized titanium by hydrogen plasma, *Materials forum* volume 31:76-83.
- [277] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, K.L. Chopra, (1986), Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides, *Appl. Phys. Lett.* 49(7):394-396.
- [278] M. Rein, (1993), Phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces, *Fluid Dyn. Res.* 12:61-93.

- [279] K.K. Haller, Y. Ventikos, D. Poulikakos, (2003), Wave structure in the contact line region during high speed droplet impact on a surface: Solution of the Riemann problem for the stiffened gas equation of state, *J. Appl. Phys.* 93(5):3090-3097.
- [280] F. Sarret, (2014), Simulation numérique de dépôts céramiques plasma, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux.
- [281] J. Madejski, (1976), Solidification of droplets on a cold surface, *Int. J. Heat. Mass Transfer.* 19:1009-1013.
- [282] T. Bennett, D. Poulikakos, (1993), Splat-quench solidification: estimating the maximum spreading of a droplet impacting a solid surface, *J. Matter. Sci.* 28:963-970.
- [283] S. Chandra, C.T. Avedisian, (1991), On the collision of a droplet with a solid surface, *Proceeding of the Royal Society A* (432):13-41.
- [284] M. Pasandideh-Fard, R. Bhola, S. Chandra, J. Mostaghimi, (1998), Deposition of tin droplets on a steel plate: simulations and experiments, *Int. J. Heat Mass Transf.* 41:2929-2945.
- [285] M. Raessi, J. Mostaghimi, M. Bussmann, (2006), Effect of surface roughness on splat shapes in the plasma spray coating process, *Thin Solid Films* 506-507:133-135.
- [286] P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, (2003), Knowledge concerning splat formation: An invited review, *J. Therm. Spray Technol.* 13(3):337-360.
- [287] G.G. Stoney, (1909), The tension of metallic films deposited by electrolysis, *Proceedings of the royal society A, Mathematical, Physical and Engineering sciences* 82(553):172-175.
- [288] C.A. Klein, (2000), How accurate are Stoney's equation and recent modifications, *J. Appl. Phys.* 88(9):5487-5489.
- [289] P. Townsend, D. Barnett, T. Brunner, (1987), Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on a thick substrate, *J. Appl. Phys.* 62, 4438.
- [290] X.C. Zhang, B.S. Xu, H.D. Wang, Y.X. Wu, (2005), Error analyses on some typically approximate solutions of residual stress within a thin film on a substrate, *J. Appl. Phys.* 98:53516-1/51316-5.
- [291] J.M. Pureza, M.M. Lacerda, A.L. De Oliveira, J.F. Fragalli, R.A.S. Zanon, (2009), Enhancing accuracy to Stoney equation, *Appl. Surf. Sci.* 255:6426-6428.
- [292] K. Shinoda, J.C.-Angulo, A. Valarezo, S. Sampath, (2012), Effect of deposition rate on the stress evolution of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia, *J. Therm. Spray. Technol.* 21(6):1224-1233.
- [293] A. Valarezo, G. Bolelli, W.B. Choi, S. Sampath, V. Cannillo, L. Lusvardi, R. Rosa, (2010), Damage tolerant functionally graded WC-Co/stainless steel HVOF coatings, *Surf. Coat. Technol.* 205:2179-2208.
- [294] P.-Y. Chen, W.-C. Wang, Y.-T. Wu, (2019), Experimental investigation of thin film stress by Stoney's formula, *Measurement* 143:39-50.
- [295] J.M. Pureza, F. Neri, M.M. Lacerda, (2010), Stoney equation limits for samples deformed as a cylindrical surface, *Appl. Surf. Sci.* 256:4408-4410.
- [296] Y. Inoue, Y. Kobatake, (1958), Effects of fillers on residual stresses in coatings, *Kolloid-Zeitschrift* 159:18-24.
- [297] F.J. von Preissig, (1989), Applicability of the classical curvature stress relation for thin films on plate substrates, *J. Appl. Phys.* 66:4262-4268.
- [298] J.D. Schäfer, H. Näfe, F. Aldinger, (1999), Macro- and microstress analysis in sol-gel derived  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  thin films, *J. Appl. Phys.* 85(12):8023-8031.
- [299] R. Singh, S. Schrufer, S. Wilson, J. Gibmeier, R. Vaßen, (2018), Influence of coating thickness on residual stress and adhesion-strength of cold-sprayed Inconel 718 coatings, *Surf. Coat. Technol.* 350:64-73.
- [300] C.-H. Hsueh, (2002), Modeling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending, *J. Appl. Phys.* 91(12):9652-9656.
- [301] C.Y. Hui, H.D. Conway, Y.Y. Lin, (2000), A reexamination of residual stresses in thin films and of the validity of Stoney's estimate, *J. Electron. Packag.* 122:267-273.

- [302] Y.Y. Hu, W.M. Huang, (2004), Elastic and elastic-plastic analysis of multilayer thin films: closed-form solutions, *J. Appl. Phys.* 96(8):4154-4160.
- [303] R.H.D. Barklie, H.J. Davies, (1930), The effect of surface conditions and electrodeposited metals on the resistance of materials to repeated stresses, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* 118(1):731-750.
- [304] C.N. Kouyumdjiev, (1985), A calculation of average stress in electrodeposits based on the bending of a flat-plate substrate, *Surf. Technol.* 26:35-43.
- [305] Y.C. Tsui, T.W. Clyne, (1997), An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 2: Cylindrical geometry, *Thin Solid Films* 306:34-51.
- [306] R. Elsing, O. Knotek, U. Balting, (1990), Calculation of residual thermal stress in plasma-sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.* 43-44:416-425.
- [307] F. Kroupa, (1997), Residual stresses in thick, nonhomogeneous coatings, *J. Therm. Spray. Technol.* 6(3):309-319.
- [308] S. Takeuchi, M. Ito, K. Takeda, (1990), Modeling of residual stress in plasma-sprayed coatings: effect of substrate temperature, *Surf. Coat. Technol.* 43-44:426-435.
- [309] J. McCarthy, Z. Pei, M. Becker, D. Atteridge, (2000), FIB micromachined submicron thickness cantilevers for the study of thin film properties, *Thin Solid Films* 358:146-151.
- [310] L. Yang, F. Yang, Y. Long, Y. Zhao, X. Xiong, X. Zhao, P. Xiao, (2014), Evolution of residual stress in air plasma sprayed yttria stabilised zirconia thermal barrier coatings after isothermal treatment, *Surf. Coat. Technol.* 251:98-105.
- [311] Y. Chen, X. Liang, Y. Liu, B. Xu, (2010), Prediction of residual stresses in thermally sprayed steel coatings considering the phase transformation effect, *Mater. Des.* 31:3852-3858.
- [312] G.B. Ghorbal, (2017), Caractérisation mécanique de céramiques poreuses sous forme massive et de revêtement par indentation instrumentée Knoop, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis.
- [313] A. Atkinson, (1995), Generation and relief of stress in ceramic films, *Ceramic Films and Coatings: 54 (British Ceramic Proceedings)* 1-14.
- [314] L.J. Gibson, M.F. Ashby, (1997), *Cellular solids – structure and properties* (2<sup>nd</sup> edition), Cambridge University Press, Cambridge, pp. 283-295.
- [315] V. Rat, F. Mavier, J.F. Coudert, (2017), Electric arc fluctuations in DC plasma spray torch, *Plasma Chem. Plasma Process.* 37:549-580.
- [316] P. Fauchais, (2004), Understanding plasma spraying, *J. Phys. D Appl. Phys.* 37(9):86-108.
- [317] P. Fauchais, J.F. Coudert, M. Vardelle, (1997), Transient phenomena in plasma torches and in plasma sprayed coating generation, *J. Phys. IV, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III, d'octobre 1997*, 187-198.
- [318] J. Heberlein, (1999), Electrode phenomena in plasma torch, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 891(1):14-27.
- [319] E. Pfender, (1978), Electric arcs and arc gas heaters, In *Gaseous electronics*, (Ed.) M. N. Hirsch & H. J. Oskam, Academic New York, 1:291.
- [320] E. Pfender, (1988), Fundamental studies associated with the plasma spray process, *Surf. Coat. Technol.* 34:1-14.
- [321] P.C. Huang, J. Heberlein, E. Pfender, (1995), A two-fluid model of turbulence for a thermal plasma jet, *Plasma Chem. Plasma Process.* 15(1):25-46.
- [322] C. Caruyer, S. Vincent, E. Meillot, J.-P. Caltagirone, D. Damiani, (2010), Analysis of the unsteadiness of a plasma jet and the related turbulence, *Surf. Coat. Technol.* 205:1165-1170.
- [323] E. Pfender, J. Fincke, R. Spores, (1991), Entrainment of cold gas into thermal plasma jets, *Plasma Chem. Plasma Process.* 11(4):529-543.
- [324] J.P. Trelles, E. Pfender, J. Heberlein, (2006), Multiscale finite element modeling of arc dynamics in a DC plasma torch, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26:557-575.

[325] B. Dussoubs (1998), Modélisation tridimensionnelle du procédé de projection plasma : influence des conditions de la poudre et des paramètres de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement, Thèse de doctorat, Université de Limoges.

# **Annexes**





# Annexe A – Principaux procédés d’élaboration des aluminosilicates et propriétés des isolants obtenus

Différents procédés de fabrication existent pour permettre la formation de microstructures poreuses avec une bonne tenue mécanique du matériau. Le « gelcasting » ou coulage de gel ainsi que les procédés qui en sont dérivés ou semblables sont les procédés les plus utilisés actuellement pour la réalisation de mousses poreuses en aluminosilicates.

## A. Isolants en mullite

### a. Principaux procédés d’élaboration et propriétés des isolants

#### i. Procédé « gelcasting » ou coulage de gel

Ce procédé permet la réalisation de pièces à géométries complexes sans action de postfabrication (usinage, resurfaçage). La chimie et la rhéologie de ce procédé sont complexes à maîtriser car basées sur la polymérisation de plusieurs radicaux libres [169]. Cinq types d’additifs différents peuvent être utilisés : dispersants, monomères, catalyseurs, initiateurs de réaction, agents liants. De plus, les monomères utilisés sont généralement toxiques et compliqués à mettre en œuvre du fait de la multitude d’additifs possibles et imaginables.

Le principe du coulage de gel est expliqué plus en détail avec l’exemple présenté Figure A.1, pour lequel la céramique est sous forme de fibre. Avec ce procédé, la céramique peut également se trouver sous forme de poudre et peut avoir subi différents prétraitements visant par exemple à la rendre poreuse, à diminuer sa granulométrie. La plupart des pièces issues de ce procédé n’ont pas besoin de traitement particulier postréalisation car elles sont dans leurs formes quasi définitives.

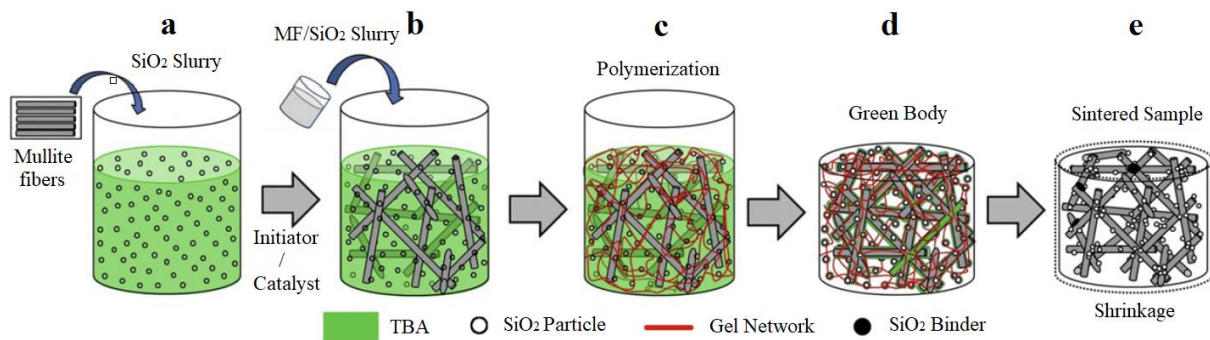


Figure A.1 : Schéma illustrant la préparation d’une matrice céramique poreuse en fibre de mullite par le procédé « gel casting » [169]

Premièrement, une barbotine électrostatique stabilisée en SiO<sub>2</sub> à pH 9 est conçue. Cette dernière est broyée pendant 4 h afin de disperser les particules agglomérées. Le taux de fibres de céramique voulu est ensuite ajouté à la barbotine stabilisée, le tout est agité pendant 4 h (étape a). Sans agitation, sous l’influence d’un catalyseur, le polymère commence à polymériser au bout de 10 min. Lorsque la barbotine est homogène, les catalyseurs et initiateurs de réaction sont ensuite ajoutés à la barbotine (étape b), le monomère polymérise en 5 min (étape c).

L'ébauche céramique est alors enlevée du moule, pour être séchée à 40 °C, pendant 12 h (étape d). Enfin, cette ébauche est frittée à des températures comprises entre 1 300 et 1 600 °C pour éliminer la partie organique (étape e). Suite à cette dernière étape, la matrice céramique poreuse est obtenue dans son état final.

Dans la majorité des cas, le frittage engendre un retrait de la matrice céramique. Néanmoins, cette étape est nécessaire à la rigidification de la structure. Un exemple de microstructure obtenue par ce procédé est présenté [Figure A.2](#).

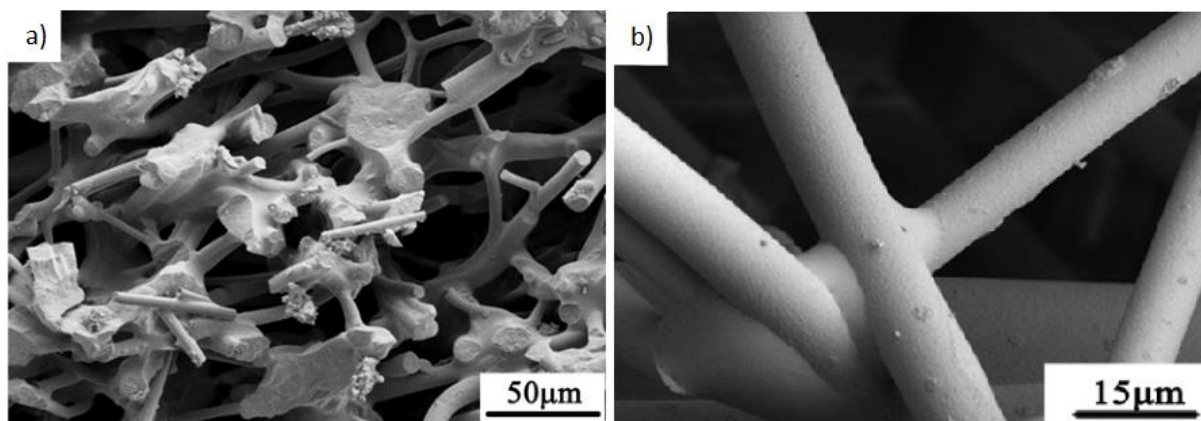


Figure A.2 : Matrice céramique en fibre de mullite obtenue par « gelcasting », (a) frittage à 1 600 °C, (b) illustration des ponts entre les fibres de mullite, liant SiO<sub>2</sub> [169]

Cette matrice en mullite poreuse présente des taux de porosité compris entre 71 et 75 %. Les conductivités thermiques mesurées à  $T_{amb}$  sur les microstructures frittées à 1 300 °C sont de l'ordre de  $0,17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . La résistance à la compression associée à ces mousses dépend fortement de la température de frittage. Elle varie de 1,0 MPa à 1 300 °C à 13 MPa pour une température de frittage de 1 600 °C. Les propriétés de la mullite commencent à se dégrader, du fait de son bas point de fusion pour une céramique (entre 1 800 et 1 900 °C selon la composition en alumine et silice [170]) lorsque les températures de frittage dépassent 1 600 °C.

Dans cet exemple, l'agencement aléatoire et chaotique des fibres dans la barbotine conduit à des propriétés du matériau peu anisotropes. Dans certains cas, si une direction dans l'arrangement des fibres lors de la polymérisation est favorisée, le matériau obtenu devient fortement anisotropique, d'un point de vue thermique et mécanique. Les propriétés obtenues par Hou *et al.* [169] sont néanmoins similaires à celles obtenues avec des poudres conventionnelles, ces principales propriétés sont présentées dans le [Tableau A.1](#).

Suivant les matériaux de départ utilisés (morphologies et granulométries des poudres), ainsi que les conditions opératoires, une multitude de microstructures différentes possédant une large gamme de propriétés thermiques et mécaniques sont réalisables.

## ii. Procédé « foam-gelcasting » ou coulage de gel moussant

Le procédé « foam-gelcasting » est similaire au « gelcasting ». Néanmoins, au cours du procédé, un agent moussant (agent d'expansion) entraînant la formation de gaz (de bulles) est rajouté à la barbotine. Ces bulles vont se maintenir dans l'architecture durant le coulage de la

barbotine, lors de la polymérisation du monomère. Yang *et al.* [193] ont obtenu des revêtements en mullite dont la porosité globale varie entre 75 et 82 %, par ce procédé.

Un exemple de microstructures obtenues est présenté sur la [Figure A.3](#). La variation de la concentration en monomère ainsi que la température de frittage sont les deux paramètres principalement responsables des différences observées au sein des microstructures. Le frittage a deux conséquences distinctes : il augmente la cohésion mécanique de la structure à l'échelle macroscopique par des phénomènes de diffusion aux joints de grains (cela s'accompagne d'une diminution de volume de la structure poreuse) et il diminue les propriétés thermiques d'ensemble, via la densification de la microstructure.

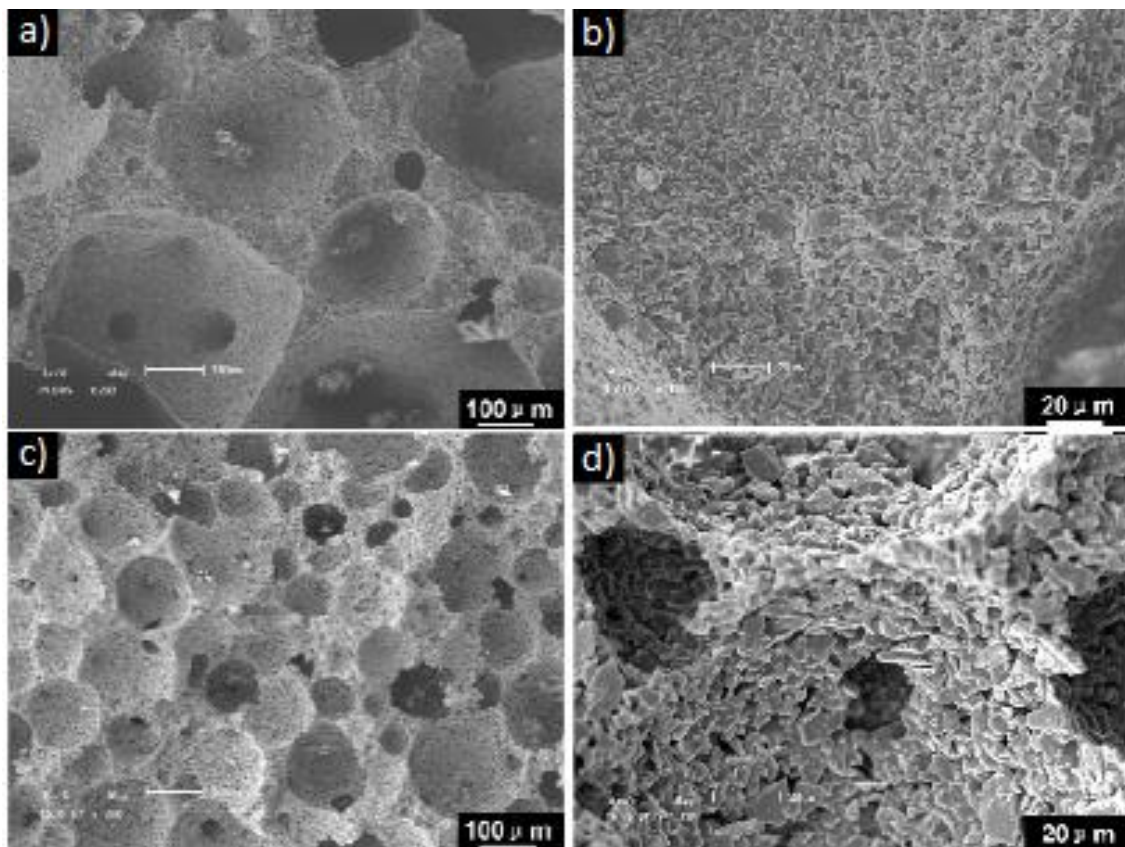


Figure A.3 : Microstructure poreuse en mullite obtenue avec différentes concentrations en monomère, (a),(b) 6 %, (c),(d) 15 %, frittage à 1 500 °C [193]

Des conductivités thermiques comprises entre  $0,14$  et  $0,47 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  sont obtenues à  $T_{\text{amb}}$ . Ces microstructures sont caractérisées par une distribution bimodale de la porosité. La porosité macroscopique est intrinsèque au procédé. Elle est liée aux poches de gaz présentes dans la barbotine lors du coulage, tandis que la porosité submicrométrique est générée suite à l'évacuation de la phase organique (du composé monomère). Il a été montré par Yang *et al.* [193], qu'une diminution de la concentration en monomère et qu'une augmentation de la température de frittage entraînaient une diminution drastique de la porosité submicrométrique présente dans les parois de la matrice céramique. Une augmentation conséquente de la résistance à la compression des microstructures fibreuses est également constatée ([Figure A.3](#)). Ces revêtements possèdent une résistance à la compression comprise entre  $3,0$  et  $16 \text{ MPa}$ . À noter que la mullite obtenue après frittage est de type orthorhombique, avec des traces de  $\alpha$ -alumine (corindon).

### iii. Procédé « gelcasting » assisté par des agents porogènes

Qian *et al.* [172], *inter alia*, produisent les même types de microstructures que celles représentées sur la Figure A.3, par un procédé d'élaboration différent : procédé de coulage de gel classique. La porosité macroscopique sphérique obtenue par le surfactant précédemment (Figure A.3), est obtenue cette fois grâce à l'élimination d'un agent porogène. Ce dernier est éliminé par traitement thermique en même temps que l'agent monomère. En contrôlant la morphologie et la granulométrie de l'agent porogène, il est possible d'influer sur la distribution bimodale des pores présente post-traitement.

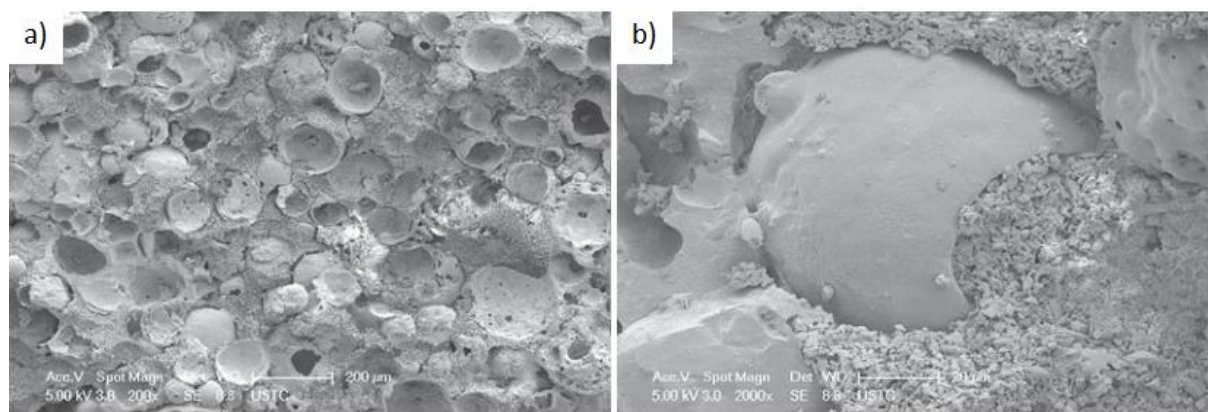


Figure A.4 : Microstructure poreuse en mullite obtenue à deux grossissements suite à l'évacuation de l'agent porogène (traitement thermique à 1 300 °C) [172]

L'autoporté illustré Figure A.4 est obtenu avec des cendres (issues de centrales à charbon) comme agent porogène. Les propriétés thermiques et mécaniques, résumées dans le Tableau A.1, sont du même ordre de grandeur que celles des microstructures présentées Figure A.3.

### iv. Procédé « foam starch consolidation »

Le procédé « starch consolidation », ou renforcement d'amidon et de surfactant est très similaire à celui du « foam gelcasting ». Dans celui-ci, le monomère est remplacé par de l'amidon : amidon de pomme de terre, de blé par exemple [173]. L'amidon est de façon générale composé de deux types de polysaccharides différents, un linéaire (l'amylose) et un deuxième réticulaire (l'amylopectine) [253]. L'amylose donne les propriétés de gélification lorsqu'il est mélangé à une solution aqueuse. Une barbotine est formée en mélangeant les poudres ou fibres de céramique et l'amidon dans une suspension à base d'eau. Elle est ensuite versée dans un moule adéquate puis chauffée jusqu'à 80 °C, où les particules d'amidon vont gonfler de manière très rapide et irréversible par l'absorption des molécules d'eau présentes dans la barbotine. Le retrait du solvant force les particules ou fibres de céramique à s'agglutiner les unes sur les autres. Un solide très peu cohésif est alors formé. L'amidon qualifié d'agent porogène est ensuite éliminé via un traitement thermique. Un second traitement thermique est effectué dans la continuité pour fripper la microstructure obtenue et lui donner sa rigidité finale.

Pour le procédé « foam starch consolidation », une étape consistant à introduire une solution de surfactant dans la barbotine est ajoutée, en plus de l'amidon. Cette étape permet la génération

de poches de gaz, de bulles au sein de la barbotine. Ceci crée une distribution bimodale de pores au sein des microstructures liées d'une part à l'évacuation des gaz et d'autre part à la décomposition de la partie organique. Tout comme le procédé « gelcasting », une multitude de microstructures sont réalisables, grâce à la modulation des conditions opératoires, mais également grâce à la nature et à la morphologie des agents utilisés. Les microstructures sont extrêmement similaires à celles obtenues par « foam-gelcasting » (Figure A.3).

Gong *et al.* [171] utilisent de l'amidon de maïs comme agent porogène et obtiennent des microstructures similaires à celles représentées sur la Figure A.3. Les microstructures présentées sur la Figure A.5 possèdent des taux de porosité compris entre 73 et 86 %. Les conductivités thermiques associées à ces nuances sont respectivement de  $0,42 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $0,09 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Il en résulte une résistance à la compression comprise entre 1,0 et 22 MPa, suivant les conditions opératoires. Pour le frittage, une température de  $1\ 500\text{ °C}$  a été choisie, elle représente un bon compromis entre les propriétés thermiques et mécaniques. De plus, une distribution bimodale de pores est présente au sein des microstructures poreuses en mullite. La porosité submicrométrique est attribuée à la fois à la décomposition de la partie organique, mais aussi à l'empilement des fines particules de mullite les unes sur les autres lors de l'élimination de la phase aqueuse.

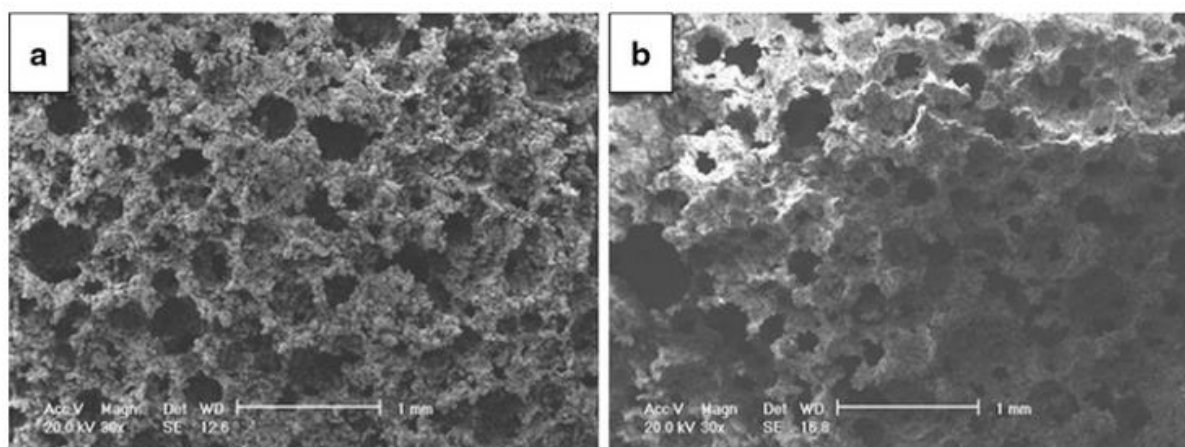


Figure A.5 : Mullite poreuses frittées, (a) microstructure à 86 % de porosité traitée thermiquement à  $1\ 300\text{ °C}$ , (b) à 83 % de porosité traitée à  $1\ 500\text{ °C}$  [171]

## v. Procédé « freeze casting » ou moulage par congélation

Le procédé de moulage par congélation, ou « freeze casting » exploite les trois états de la matière pour réaliser des microstructures poreuses fortement structurées et anisotropes. Il consiste à geler une suspension liquide (aqueuse [254] ou non [255]) et à la sublimer sous pression réduite. Des étapes de traitement thermique et de frittage sont ensuite réalisées afin d'obtenir les matrices céramiques poreuses dans leurs versions définitives. Suivant la nature et la cinétique du refroidissement, des microstructures poreuses uniaxiales peuvent être obtenues (Figure A.6).

Durant le refroidissement, c'est-à-dire durant la nucléation des cristaux de glace (en solution aqueuse), les particules ou fibres de céramique en suspension dans la barbotine (Figure A.6, étape a) sont rejetées du front croissant de solidification. Cette région fortement instable à

l'intérieur de laquelle se forme un front de solidification continu colonnaire est gouvernée par des phénomènes d'instabilités Mullins-Sekerka [256]. Ainsi, les particules de céramique s'agglutinent avant de se retrouver piégées dans les cristaux en croissance (même mécanisme que l'emprisonnement d'organismes microscopiques dans les glaces marines). La croissance de la microstructure suit ensuite le gradient de température jusqu'à ce que l'ensemble de la barbotine soit solidifié (Figure A.6, étape b). La partie solide, dans cet exemple de la glace, est ensuite éliminée par sublimation, sous pression réduite (Figure A.6, étape c). Enfin, suite à un traitement thermique, le squelette céramique est consolidé par frittage (Figure A.6, étape d). Ainsi, suivant la forme du moule et du refroidissement appliqué au système, différents types de microstructures sont réalisables.

Wang *et al.* [199] ont obtenu les microstructures présentées sur la Figure A.7, en exploitant le comportement fortement anisotropique de la solidification de l'eau. Dans ce cas, le front de solidification est vertical, cela a pour conséquence de générer une microstructure en strates, de type mille-feuille.

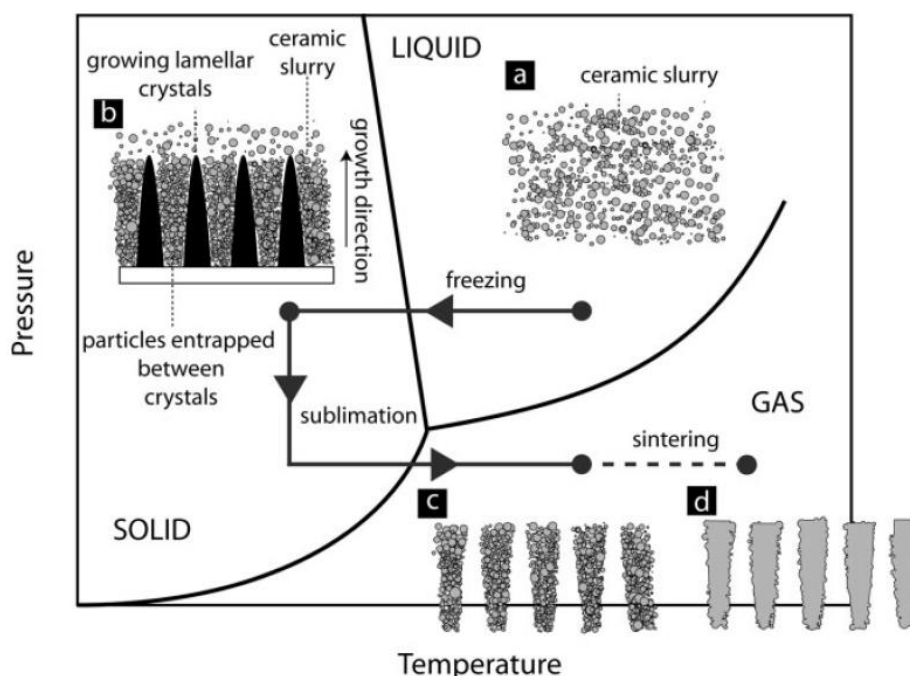


Figure A.6 : Différentes étapes du moulage par congélation, (a) préparation de la barbotine, (b) solidification, (c) sublimation, (d) frittage [257]

Cette microstructure peut s'avérer très intéressante pour des applications d'isolation thermique si les strates sont disposées perpendiculairement au flux de chaleur incident. Le flux de chaleur passe alternativement d'un milieu solide à un milieu gazeux, générant une multitude de résistances de contact. La répétition des feuilletts et leurs agencements dans l'espace favorisent une diminution de la conductivité thermique globale. L'espace entre les feuilletts étant largement inférieur au millimètre, les phénomènes de convection ne sont pas pris en compte dans de telles microstructures.

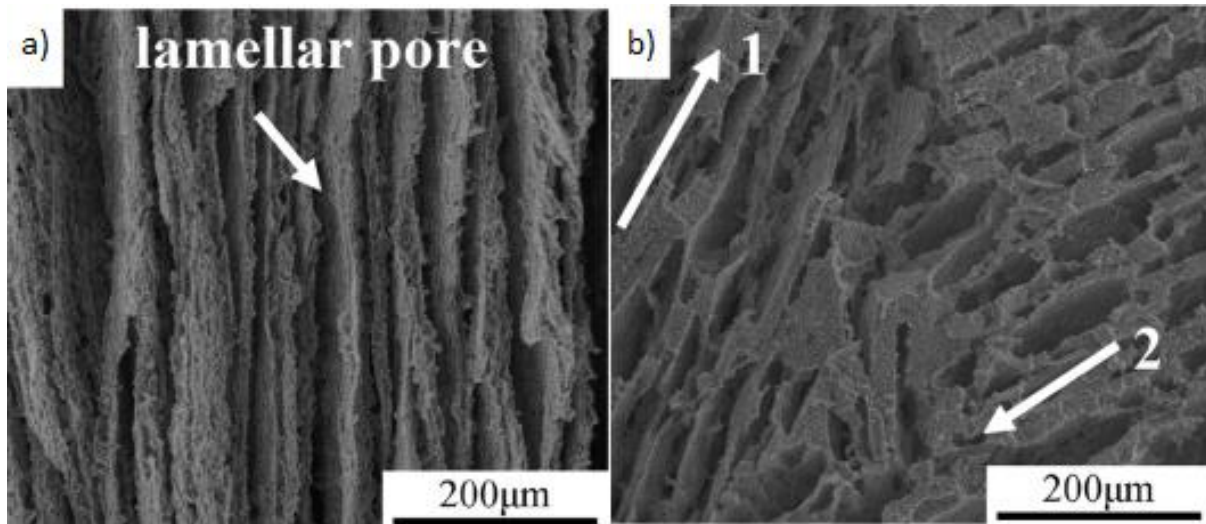


Figure A.7 : Mousse en mullite obtenue par le procédé « freeze casting » illustrant la stratification issue du front de refroidissement, la flèche 1 se réfère à la direction parallèle au refroidissement, la flèche 2 à la direction perpendiculaire [199]

## b. Synthèse du comportement thermomécanique

Quelle que soit l'application, une porosité la plus élevée possible est recherchée avec un comportement thermomécanique robuste. Ces caractéristiques sont étroitement liées au procédé de fabrication.

Le [Tableau A.1](#) illustre les principaux résultats obtenus pour la réalisation de microstructures poreuses en mullite dans la littérature. Dans la plupart des cas, la nature des solvants et des agents porogènes change, en lien avec les conditions opératoires de chaque procédé (température de frittage, concentration en agents chimiques). Les microstructures restent grossièrement les mêmes, de même que les propriétés thermiques et mécaniques mesurées. Les conductivités thermiques sont pour la quasi-totalité mesurées à  $T_{amb}$  sur des microstructures frittées (1 100 – 1 500 °C). Enfin, la [Figure A.8](#) récapitule les microstructures associées aux propriétés répertoriées dans le [Tableau A.1](#).

Ces différents résultats et procédés utilisés couvrent une large gamme de propriétés et de microstructures pour lesquelles la distribution spatiale de la céramique est intrinsèque au procédé utilisé. Il est possible, *inter alia*, d'obtenir des microstructures à 98 % de porosité, avec des conductivités thermiques à  $T_{amb}$  de l'ordre de  $60 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , pour des densités apparentes de 0,06. Néanmoins, dans tous les cas, un compromis doit toujours être trouvé entre la cohésion mécanique et les propriétés thermiques des autoportés poreux obtenus.

Avec les procédés d'élaboration usuellement employés, il paraît difficile d'obtenir des matériaux poreux en mullite de conductivité thermique inférieure à  $100 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et de résistance à la compression supérieure à 3 MPa ([Tableau A.1](#)).



Tableau A.1 : Synthèse des propriétés obtenues selon les procédés d'élaboration pour des microstructures poreuses en mullite

Référence	Porosité (%)	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) à $T_{\text{amb}}$	Température de frittage ( $^{\circ}\text{C}$ )	Densité apparente	Procédé d'élaboration
[193]	82 – 75	3 – 16	/	0,14 – 0,47	1 350 – 1 500	0,60 – 0,74	« Foam-gelcasting »
[188]	76 – 53	15 – 130	3,7 – 32	/	1 600	0,75 – 1,60	« Foam-gelcasting »
[190]	77 – 75	15 – 18,5	3,8 – 5,0	0,27 – 0,30	1 100 – 1 250	0,69 – 0,74	« Foam-gelcasting »
[194]	84 – 25	3,6 – 20,5	/	0,20 – 0,89	1 350	0,67 – 1,78	« Foam-gelcasting »
[171]	86 – 73	1 – 22	/	0,09 – 0,42	1 600 – 1 200	0,44 – 0,85	« Direct foaming-Starch
[172]	73 – 48	6 – 15	/	0,16 – 0,37	1 200	0,85 – 1,60	« Gelcasting »
[195]	98 – 89	0,1 – 0,8	/	0,06 – 0,11	1 400	0,06 – 0,27	« Gelcasting »
[169]	75 – 71	1 – 13	/	0,17 – 0,22	1 300 – 1 600	0,67 – 0,79	« Gelcasting »
[201]	72 – 63	4,4 – 7,6	/	0,38 – 0,46	1 400 – 1 600	0,88 – 1,05	« Gelcasting »
[196]	83 – 80	0,5 – 1	/	0,15 – 0,14	1 100	0,55 – 0,66	« <i>In situ</i> decomposition pore-
[189]	59 – 43	/	16 – 24	/	1 500	1,43 – 1,66	« Extrusion »
[202]	77 – 53	5,5 – 50,5	/	0,37 – 0,45	1 100	0,68 – 1,50	« Direct foaming »
[199]	83 – 60	4 – 50	/	0,17 – 0,34	1 500	0,49 – 1,23	« Freeze cast »
[191]	79 – 73	5,5 – 15	2,7 – 5,3	0,11 – 0,25 *	1 300	0,66 – 0,85	« Foam-gelcasting-direct foaming »
[200]	83 – 60	3 – 28	/	0,13 – 0,26 **	1 350	0,76 – 1,00	« Foam-gelcasting-direct foaming »
[198]	73 – 57	8 – 16	/	0,15 – 0,24	1 250 – 1 400	0,73 – 1,10	« Slip casting »

\* Température de 200  $^{\circ}\text{C}$ , \*\* Température de 300  $^{\circ}\text{C}$

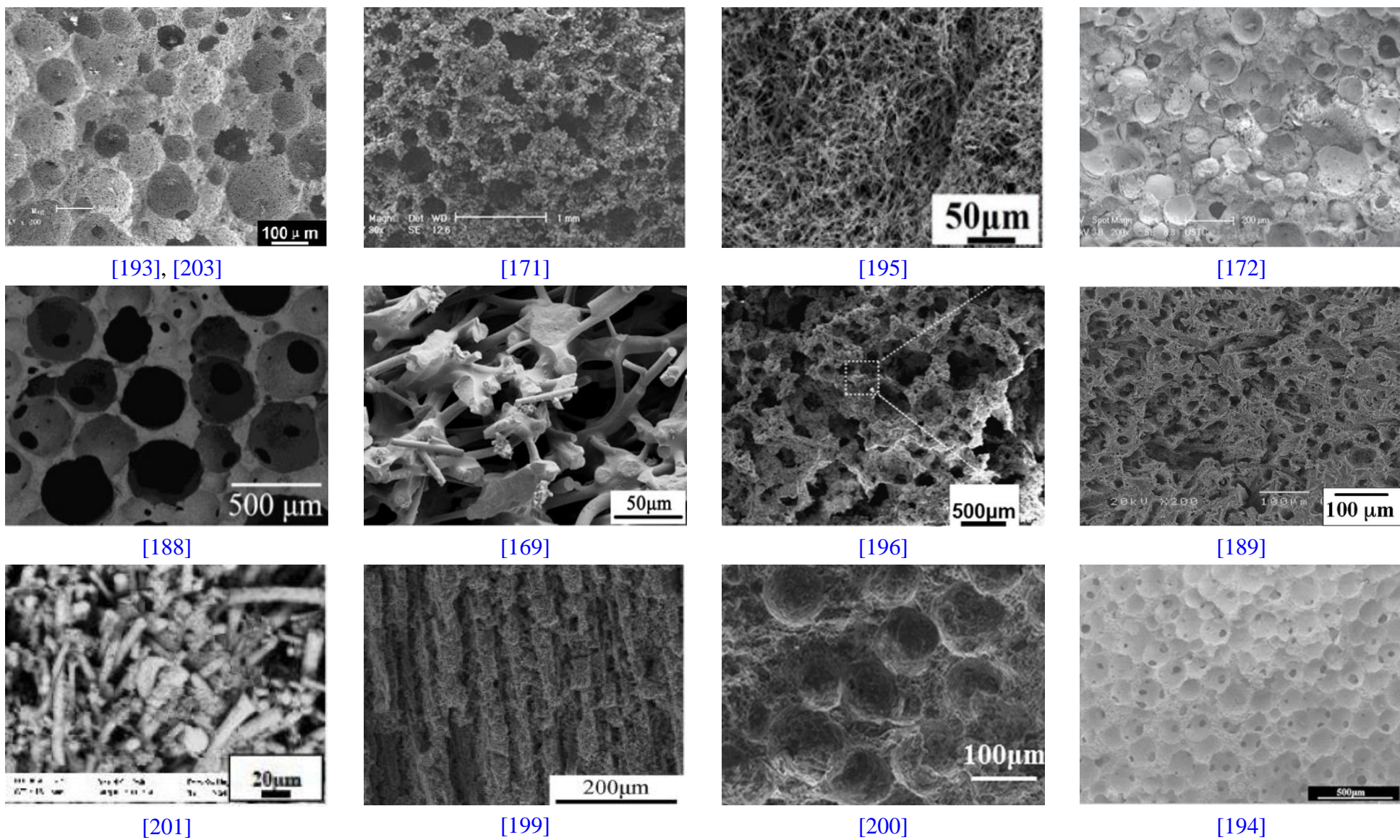


Figure A.8 : Récapitulatif des principales microstructures poreuses en mullite réalisées dans la littérature

## B. Isolants en cordiérite

La cordiérite, tout comme la mullite, possède de très bonnes propriétés thermiques, ainsi qu'une masse volumique faible, ce qui explique pourquoi la majeure partie des applications liées à la mullite se retrouve avec la cordiérite [35], [39], [40], [41]. De plus, elle a la particularité de posséder une perméabilité très élevée, d'où les nombreuses applications en rapport avec les échangeurs de gaz, les supports de catalyse et les membranes sélectives.

### a. Élaboration et comportement thermomécanique

Tout comme la partie précédente sur la mullite, les microstructures les plus intéressantes et variées sont détaillées ainsi que les différents procédés de réalisation associés (seuls les nouveaux procédés sont présentés). Le [Tableau A.2](#) résume la grande majorité des microstructures poreuses présentées dans la littérature.

#### i. Procédé « foam replication » ou réplique de mousse

Le principe de ce procédé est illustré avec l'exemple étudié par Oliveira *et al.* [258]. Une barbotine constituée essentiellement de particules de céramique (ou de fibres), de solvants et d'additifs prévenant l'effondrement de la structure de la mousse durant la phase de décomposition organique, est formulée. Une fois que la barbotine est homogène, elle est mélangée pendant 4 h pour enlever toute présence de bulles d'air dans la solution.

Lorsque la solution est prête, une préforme, dans le cas de l'exemple présenté une éponge en polymère, est imprégnée de la solution. L'éponge est compressée pour enlever l'air au sein de sa structure puis imprégnée et maintenue au repos pour se détendre à nouveau. Le procédé est répété à plusieurs reprises afin d'éliminer le plus possible l'air emprisonné lors de l'imprégnation, et de rendre la distribution de la barbotine le plus homogène possible autour de la structure en polymère. L'éponge débarrassée de son excédent est ensuite placée dans un four où elle va subir un traitement thermique à 500 °C. Ce traitement thermique a pour but de consolider la microstructure et de décomposer la partie organique (le motif en polymère).

Dans le cas proposé par Oliveira *et al.* [258], il s'agit de polyuréthane qui se décompose thermiquement à partir de 250 °C ; à 500 °C il est entièrement pyrolysé. Enfin, un dernier traitement thermique est réalisé pour fritter les microstructures obtenues et leur donner leurs formes, leurs propriétés thermiques et mécaniques finales. Avec ce procédé, des mousses en cordiérite à 80 %, fortement structurées sont réalisées ([Figure A.9](#)).

De nombreuses fissures sont présentes à la jonction des cellules dans ce genre de microstructure alvéolaire ([Figure A.9b](#)). Elles sont majoritairement dues aux contraintes induites par le procédé de séchage (durant le premier traitement thermique), du fait de la différence de coefficient de dilatation entre le motif en polymère et la céramique imprégnée et aux différents gaz émis durant la pyrolyse. Néanmoins, ces fissures n'entraînent pas la détérioration de la mousse et ne se propagent pas dans la microstructure. De plus, la structure résultante en cordiérite est très dense, la porosité visible au sein des parois des différentes cellules est négligeable comparée à

celle des cellules sphériques macroscopique. Il n’y a pas à proprement parler de distribution bimodale de la porosité pour ce procédé, la distribution en taille des pores dépend du motif initial.

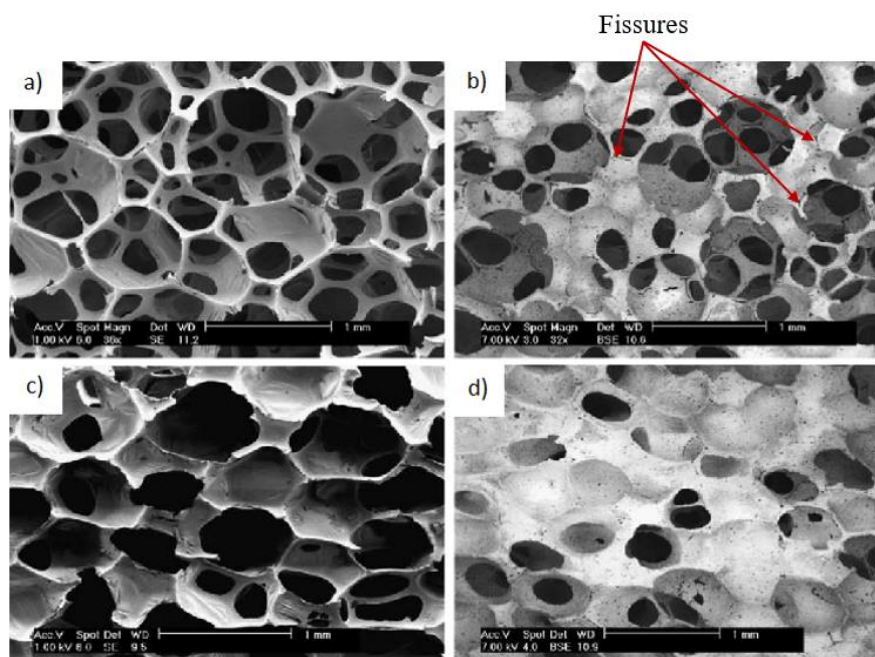


Figure A.9 : (a),(c) Différents motifs en polymère, (b),(d) les mousses en cordiérite correspondantes suite au traitement thermique à 1 300 °C pour l’élimination de la matrice organique [208]

Néanmoins, il est possible d’imaginer une intégration d’agents porogènes au sein de la barbotine et donc au sein des parois cellulaires, à condition d’autoriser une baisse des propriétés mécaniques. Ces microstructures dites alvéolaires/cellulaires possèdent des cellules de diamètre compris entre 0,5 et 1 mm, alors que l’épaisseur des parois n’est que de quelques dizaines de micromètres (60 – 100  $\mu\text{m}$ ). Cela explique les faibles valeurs de résistance à la compression obtenues, inférieures à 2 MPa [208]. Enfin, concernant les propriétés mécaniques, le module d’Young et le module de cisaillement ont été évalués par des mesures d’ondes acoustiques. Ils sont compris respectivement, entre 1,1 et 4,6 GPa et 0,6 et 2,5 GPa selon la porosité et la structure du motif utilisé durant la phase d’expansion volumétrique [216]. Ces tests ont l’avantage d’être non destructifs et adaptés aux matériaux fragiles.

## ii. Procédé d’émulsion

Ma *et al.* [214] obtiennent des microstructures similaires (Figure A.10) en utilisant un procédé d’émulsion (pour générer des motifs), couplé à des réactions chimiques : la cordiérite est formée *in situ*, durant le traitement thermique final. Les microstructures avant passage au four présentent une structure alvéolaire à porosité sphérique majoritairement fermée, l’épaisseur des parois est d’environ 10  $\mu\text{m}$  (Figure A.10b). Le traitement thermique ayant pour but de former chimiquement la cordiérite et de fritter la microstructure est effectué à une température de 1 300 °C. Durant ce traitement thermique, les microstructures changent d’apparence (Figure A.10c), il y a formation de gorges de connexion dans les parois des cellules. La formation de ces gorges est attribuée à la libération de gaz ( $\text{CO}_2$ ) issus de la magnésite contenue dans les matériaux de base nécessaires à la formation de la cordiérite, ce mécanisme est illustré Figure A.11.

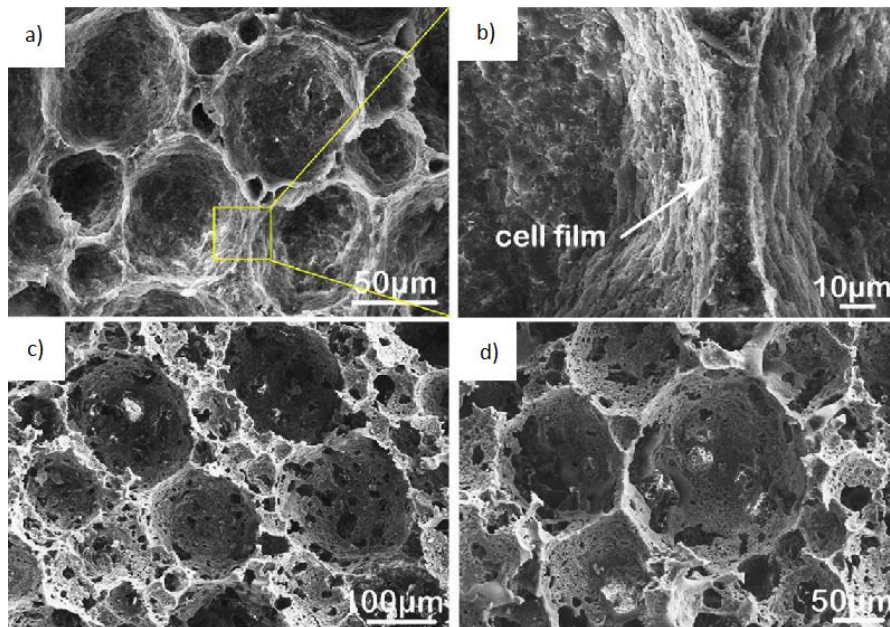


Figure A.10 : (a) Microstructure résultante de l'émulsion, (b) exemple de ces cellules, (c) microstructure traitée thermiquement à 1 300 °C, (d) exemple de cellules frittées [214]

Il y a formation d'une distribution bimodale de pores durant le traitement thermique. La porosité macroscopique visible sur la Figure A.10a est issue de l'émulsion tandis que la porosité intercellulaire est due à la libération du dioxyde de carbone gazeux (Figure A.10c,d).

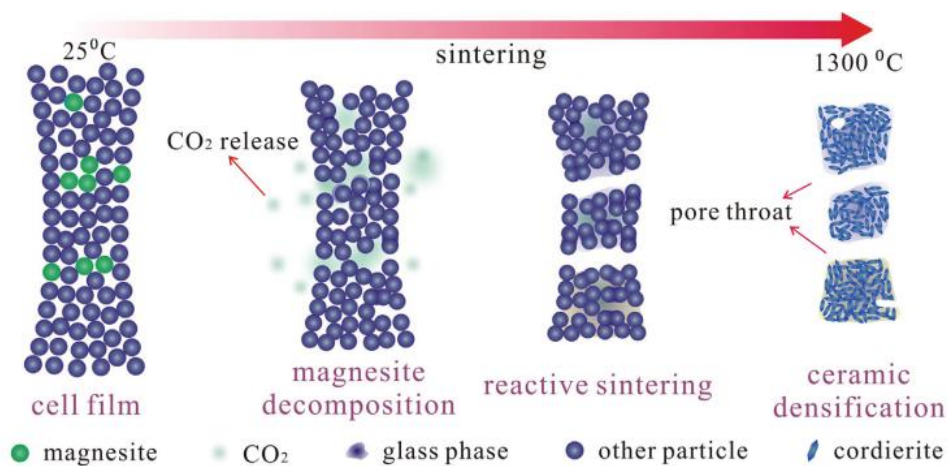


Figure A.11 : Mécanismes de formation de la porosité entre les cellules et au sein des parois durant le traitement thermique à 1 300 °C [214]

## b. Récapitulatif des propriétés thermiques et mécaniques

Peu d'études sur le développement de matériaux poreux en cordiérite sont référencées contrairement à la mullite. Dans la majorité des cas, comme le témoigne la Figure A.12, la porosité obtenue est de type globulaire et macroscopique. Certains procédés introduisent en plus de cette dernière, une porosité plus fine afin d'augmenter la surface spécifique du matériau et donc les surfaces d'échanges, pour les applications liées aux filtres à surface membranaire. Cela a pour conséquence directe une amélioration des propriétés thermiques globales. Les microstructures se ressemblent beaucoup, ce qui conduit à des propriétés thermiques et mécaniques similaires (résumés dans le Tableau A.2).

Tableau A.2 : Synthèse des propriétés obtenues selon les procédés d'élaboration pour des microstructures poreuses en cordiérite

Référence	Porosité (%)	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) à $T_{\text{amb}}$	Température de frittage ( $^{\circ}\text{C}$ )	Densité apparente	Procédé d'élaboration
[204]	33 – 31	/	21 – 47	/	1 100 – 1 350	2,12 – 1,80	«Solid state sintering »
[205]	30 – 1	250	80 – 120	/	1 120 – 1 380	2,06 – 2,25	«Solid state sintering »
[206]	45 – 33	8,0 – 72	3 – 23	/	1 100 – 1 300	1,40 – 1,60	« <i>In situ</i> state reaction »
[207]	94 – 93	0,22 – 0,54	0,37 – 0,81	/	1 250 – 1 400	0,14 – 0,16	« Foam replication »
[208]	92 – 81	0,06 – 1,88	/	/	1 300	0,20 – 0,51	« Foam replication »
[209]	79 – 61	5,4 – 9,1	/	/	1 550	0,53 – 0,98	« Gelcasting »
[210]	89 – 82	0,9 – 4,2	/	/	975 – 1 450	0,28 – 0,46	« Foam-gelcasting »
[211]	89 – 85	1,0 – 4,5	/	0,10 – 0,20	1 430 – 1 450	0,28 – 0,43	« Foam-gelcasting »
[212]	75 – 63	5,0 – 50	5 – 15	0,3 – 0,8	1 325	0,65 – 0,95	« Reactive fillers / Sacrificial template »
[213]	64	2,3	/	/	1 350	0,92	« Reactive oxide filler »
[214]	85	1,3 – 2,5	/	/	1 200 – 1 350	0,30 – 0,32	« <i>In situ</i> reaction / Emulsion template »

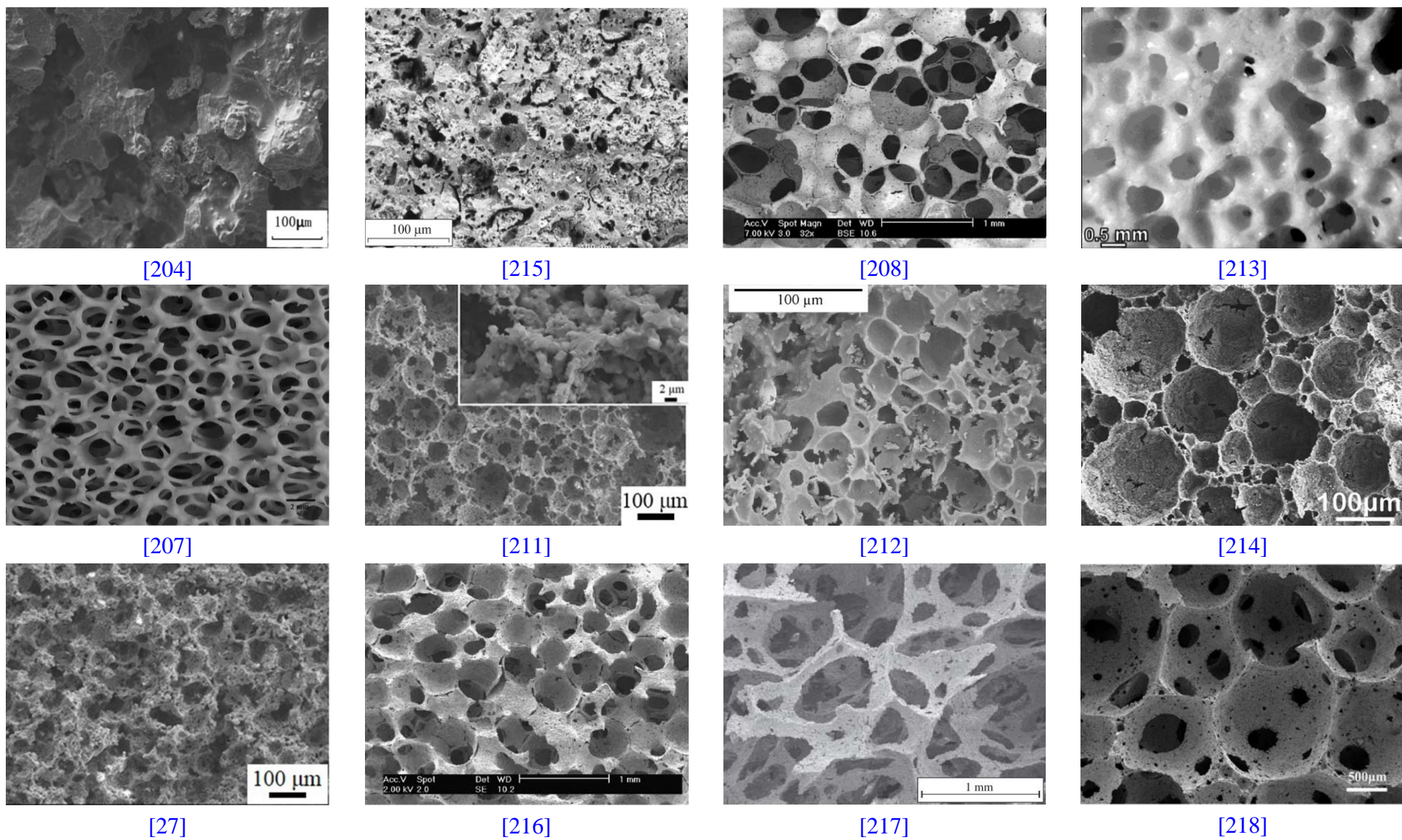


Figure A.12 : Récapitulatif des principales microstructures poreuses en cordiérite réalisées dans la littérature

## Annexe B – Introduction aux transferts thermiques

Le transfert thermique est un phénomène physique d'échange d'énergie thermique entre deux systèmes par dissipation de chaleur. Cet échange d'énergie thermique est qualifié par un flux de chaleur et une température. Ces deux notions sont indispensables à la quantification du transfert thermique. Le flux de chaleur représente le mouvement de l'énergie thermique tandis que la température caractérise la quantité d'énergie thermique disponible.

À l'échelle microscopique, l'énergie cinétique des molécules est directement reliée à leur énergie thermique. Avec une augmentation de la température, l'agitation des molécules augmente, cela se manifeste par un déplacement moléculaire et/ou par une vibration des atomes. L'énergie est toujours transférée des régions chaudes vers les régions froides et des régions à fortes énergies cinétiques vers celles de plus basses énergies.

La conductivité thermique d'un matériau, dans sa globalité, dépend de nombreux phénomènes de transfert de chaleur : la conduction, dans les phases solides et gazeuses, la convection dans la phase gazeuse et les phénomènes de radiation au sein du squelette céramique et dans les pores constitués d'air. Au final, la conductivité thermique du matériau dépend, inter alia, de la nature de la matrice, de la taille et de la forme des pores.

### A. Conduction

La conduction est le transfert thermique le plus commun parmi les deux autres (convection et rayonnement électromagnétique). C'est le transfert de chaleur au sein d'un milieu opaque, sans déplacement de matière, sous l'influence d'une différence de température. Il s'effectue suivant deux mécanismes distincts : une transmission par les vibrations des atomes/molécules et une transmission par les électrons libres. Ce transfert est caractérisé par la loi de Fourier, en un point M de l'espace appartenant à la surface  $\Sigma$  (Figure B.1), à un instant t, définie par l'Équation B.1 :

$$\vec{J}_{th} = -k_c \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T)$$

Équation B.1

$$\varphi_{th} = \iint_{\Sigma} (\vec{J}_{th} \cdot \vec{dS})$$

Équation B.2

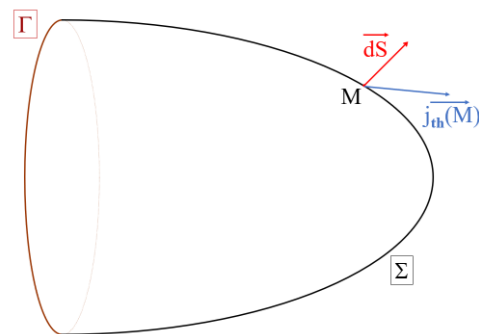


Figure B.1 : Système élémentaire considéré pour l'illustration de la loi de Fourier

Avec  $j_{th}$  la densité de flux thermique transmis par conduction ( $W \cdot m^{-2}$ ),  $\varphi_{th}$  est le flux thermique transmis par conduction au travers de la surface  $\Sigma$  en W, par unité de temps,  $dS$  est un élément de surface mésoscopique.



Le transfert conductif dans le gaz constituant les pores des matériaux poreux dépend des collisions entre les particules dans les pores et de la conductivité, généralement de l'air. Pour des matériaux caractérisés par une taille de pores caractéristique inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$ , la conductivité de l'air peut être drastiquement réduite en restreignant les collisions entre les molécules gazeuses : en augmentant le libre parcours moyen des molécules dans les pores.

En considérant l'air en tant que gaz à l'intérieur des pores, un libre parcours moyen de 68 nm pour une conductivité thermique de l'air libre de  $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , à 10 °C, est déterminé. Simpson *et al.* [149] ont représenté la conductivité thermique effective de l'air en fonction de la taille de pores constituant un matériau poreux. Ainsi, pour des matériaux dont la taille des pores est inférieure au micron, la conductivité thermique de l'air constituant les pores diminue drastiquement. Elle atteint environ 4 mW pour une taille de pore de 10 nm.

## B. Convection

La convection thermique est spécifique au fluide, elle est due au mouvement d'un gaz ou d'un liquide. Elle transporte la chaleur loin de sa source, par des mouvements de convection. Quand une substance est chauffée, les particules constituant cette substance s'agitent, plus elles s'agitent, plus elles occupent de l'espace, le fluide devient alors moins dense. Cette différence de densité et donc de chaleur entraîne les mouvements de matière caractéristiques des mouvements de convection (dans l'atmosphère, dans l'eau par exemple).

Il existe deux types de convection :

- la convection forcée où le mouvement du fluide est dû à l'action de forces extérieures (pompes, ventilateurs) ;
- et la convection dite naturelle où le mouvement du fluide est contrôlé par des différences de température et de densité.

De façon générale, le transfert de chaleur entre une paroi et un fluide peut être décrit par la relation de Newton (Équation B.3) :

$$\varphi_{\text{conv}} = hS(T_S - T_\infty) \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{B.3} \end{array}$$

Avec  $\varphi_{\text{conv}}$  le flux thermique transmis par convection au travers de la surface  $\Sigma$ , définie sur la Figure B.2 (W),  $h$  est le coefficient de transfert de chaleur par convection ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T_S$  est la température au niveau de la surface  $\Sigma$  du solide considéré (K),  $T_\infty$  la température du fluide environnant loin de la surface (K) et  $S$  est l'aire de la surface  $\Sigma$  de contact solide/fluide ( $\text{m}^2$ ).

Le coefficient de transfert convectif  $h$  dépend des caractéristiques du fluide : sa vitesse, sa nature, sa température.

Dans le cas de matériaux projetés par le procédé de projection plasma, les phénomènes de convection intervenant exclusivement dans la phase gazeuse peuvent être négligés, du fait de la taille caractéristique des pores, inférieure au millimètre. Le nombre de Grashof ( $Gr$ ) est classiquement utilisé pour définir si le transfert par convection peut être négligé [314].

C'est un nombre adimensionnel pour caractériser la convection libre dans un fluide. Enfin, il caractérise le transfert thermique dû au déplacement naturel d'un fluide, en l'occurrence, de l'air au sein de la porosité ouverte et/ou fermée. Il est défini par l'Équation B.4, s'il est supérieur à 1 000, alors le transfert par convection ne peut pas être négligé.

$$\text{Gr} = \frac{g\beta\Delta T_c L_0^3 \rho^2}{\mu^2} \quad \text{Équation B.4}$$

Avec  $g$  l'accélération de la pesanteur ( $9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ),  $\beta$  coefficient de dilatation thermique isobare ( $1/T$  pour un gaz parfait) et  $L_0$  la dimension caractéristique d'un pore (m).

En prenant des valeurs caractéristiques de mousses poreuses, à température ambiante et à la pression atmosphérique, c'est-à-dire, une masse volumique ( $\rho$ ) de  $1 \text{ kg.m}^{-3}$ , une viscosité dynamique ( $\mu$ ) de  $2.10^{-5} \text{ Pa.s}$  et une variation de température au sein du pore ( $\Delta T_c$ ) de l'ordre de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , une taille critique de pore d'environ  $10 \text{ mm}$  est obtenu. Cette taille est bien plus importante que la taille caractéristique des pores présents dans les matériaux poreux présentés dans le chapitre 1, où le diamètre des pores ne dépasse rarement le millimètre. Pour cette raison le transfert par convection est toujours négligé dans toutes les études portant sur la prédiction de la conductivité thermique.

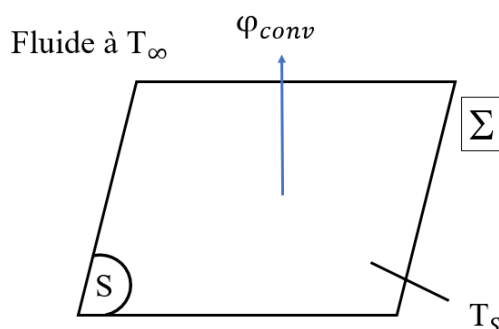


Figure B.2 : Système considéré pour l'illustration de la relation de Newton

## C. Rayonnement électromagnétique

Le troisième mode de transfert thermique défini comme étant le transfert radiatif, contrairement aux deux autres modes de transfert, n'a pas besoin de matière pour se propager. Il se propage via des ondes électromagnétiques et existe dans le vide, exemple de la lumière issue du soleil. Le transfert peut être décrit simplement par une relation issue de la formule de Stefan-Boltzmann (Équation B.5) :

$$\varphi_r = k_B \varepsilon_S S (T_S^4 - T_\infty^4) \quad \text{Équation B.5}$$

Avec  $\varepsilon_S$  est le facteur d'émission de la surface  $\Sigma$ ,  $\varphi_r$  est le flux thermique transmis par rayonnement au travers de la surface  $\Sigma$  (W),  $S$  est l'aire de la surface  $\Sigma$  de contact solide/fluide ( $\text{m}^2$ ) représentée sur la Figure B.2 et  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ).

Le transfert par rayonnement électromagnétique, contrairement au transfert par convection, contribue généralement au transfert de chaleur au sein des matériaux poreux. Sa contribution

peut être quantifiée via une équation dérivée de celle de Stefan-Boltzmann (Équation B.5). Plus particulièrement, le transfert radiatif peut être négligé lorsque l'Équation B.6 est vérifiée :

$$\frac{4\gamma\epsilon\sigma L_0 T^3}{k_c} \ll 1 \quad \text{Équation B.6}$$

En prenant des valeurs caractéristiques d'une alumine, Živcová *et al.* [187] déterminent une contribution du transfert radiatif à hauteur de 2,66 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, pour une température (T) de 500 °C, une taille de pore caractéristique (L<sub>0</sub>) de 100 μm, une émissivité (ε) de 0,38 et une conductivité thermique (k<sub>c</sub>) de 12 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour un matériau dense (porosité inférieure à 5 %). Ce facteur permet de justifier l'absence de considération du transfert radiatif dans l'estimation de la conductivité thermique, pour une température d'utilisation inférieure à 500 °C.

La luminance spectrale est la grandeur caractéristique du rayonnement électromagnétique. Elle est définie au travers du vecteur de densité de flux radiatif (Équation B.7).

De façon générale, au point d'abscisse curviligne s, il s'écrit :

$$\vec{\varphi}_{r\lambda}(s) = \int_{\lambda}^{\infty} \int_0^{4\pi} L_{\lambda}(s, \vec{u}, t) \vec{u} d\Omega d\lambda \quad \text{Équation B.7}$$

Avec dΩ l'angle solide autour de la direction  $\vec{u}$ , c'est-à-dire la région de l'espace limitée par le cône représenté sur la Figure B.3 ;  $\vec{u}$  est le vecteur faisant un angle θ avec la normale à la surface traversée par le flux de transfert radiatif et L<sub>λ</sub>(s,  $\vec{u}$ , t) est la luminance spectrale associée au point d'abscisse curviligne s, dirigée suivant le vecteur  $\vec{u}$  à un instant t donné.

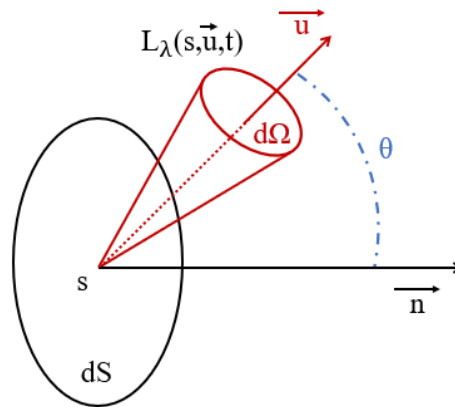


Figure B.3 : Géométrie utilisée pour la définition de la luminance

## Annexe C – Projection plasma

### A. Génération du jet plasma

La projection plasma est principalement mise en œuvre via des torches dites à décharges électriques, comme la torche de type F4 de Oerlikon Metco qui est un outil industriel bien répandu. L'amorçage de la décharge électrique est créé par l'application d'une surtension entre les deux électrodes dans un environnement d'argon pur (du fait de sa faible énergie d'ionisation). Cette surtension de l'ordre de 6 à 10 kV est appliquée à l'aide d'un circuit haute fréquence de plusieurs kHz en série ou en parallèle avec l'arc et le générateur de courant. Ce sont les cycles d'allumage répétés d'une torche qui entraînent principalement la détérioration de la cathode, du fait de ces surtensions.

Lorsque le plasma d'argon est stabilisé, les autres gaz plasmagènes sont introduits autour de la cathode.

La cathode, généralement en tungstène du fait de sa température de fusion élevée (3 420 °C) est le lieu d'émission des électrons et donc de l'arc électrique entre cette dernière et la paroi de l'anode. Elle est généralement dopée à 2 % de thorine, cela a pour conséquence de diminuer le potentiel d'extraction électronique de la cathode, de diminuer les températures de fonctionnement sur cette dernière et donc de limiter son usure. Ceci est vrai tant que toute la thorine présente n'a pas diffusée à la pointe de la cathode où elle est vaporisée à cause des températures mises en jeu localement.

L'anode, généralement en cuivre électrolytique recueille les électrons issus de la cathode. Elle comporte dans certains cas un insert en tungstène afin de maintenir l'intégrité de la tuyère. Le cuivre est utilisé pour sa grande capacité à évacuer la chaleur. L'anode tout comme la cathode est refroidie via un circuit d'eau pressurisée.

### B. Modes de fonctionnement d'une torche à arc soufflé

L'écoulement des gaz et du plasma se divise en 6 zones bien distinctes, comme le montre la [Figure C.1](#).

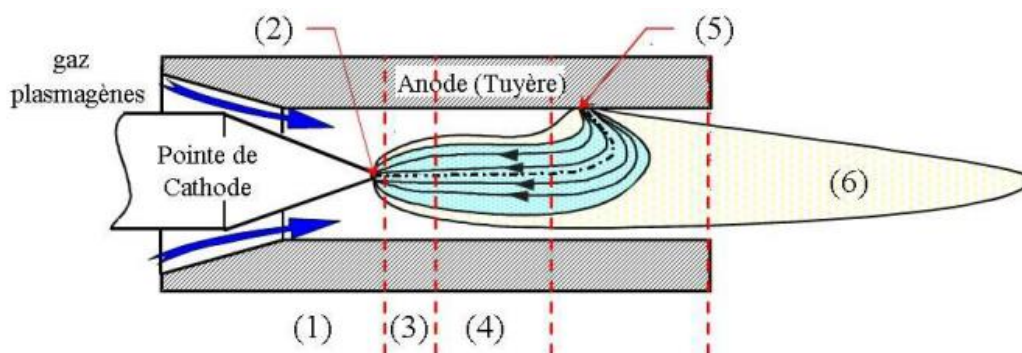


Figure C.1 : Écoulement des gaz plasmagènes et génération du plasma [261]

La zone (1) correspond à l'injection des différents gaz plasmagènes le long de la cathode. Le type d'injection de ces gaz ainsi que leurs caractéristiques conditionnent la fluctuation du

pied d'arc le long de la paroi de l'anode, via une modification de l'équilibre intervenant entre les forces thermodynamique (force de trainée) et électromagnétique (force de Lorentz) présentes au sein de la tuyère.

La zone (2) est la zone cathodique d'émission des électrons, appelée tache cathodique, nécessaire au fonctionnement de l'arc électrique et à la formation de la couche limite. Elle possède une surface de quelques dixièmes de mm<sup>2</sup> et une température supérieure à 3 500 K [262]. La région proche de la zone d'émission des électrons peut se décomposer en deux zones distinctes : une gaine de jonction et une zone d'ionisation proche de la colonne d'arc. La baisse de tension à travers la gaine de jonction définit l'énergie acquise par les électrons émis à la pointe cathodique et par le flux d'ions présent localement [263]. Cette énergie résulte d'une température extrêmement élevée pouvant atteindre localement les 20 000 K et d'un champ électrique intense au niveau de la cathode. Plus le travail de sortie (potentiel d'extraction) est faible, plus il est facile d'extraire les électrons de la cathode, d'où l'intérêt de doper le tungstène avec de la thoria. Elle possède un travail de sortie de 2,5 eV, contre 4,5 eV pour le tungstène [264]. À noter qu'il existe une faible dépendance du travail de sortie suivant la température [265]. Pour une température de 4 000 K, le travail de sortie du tungstène diffère seulement de 0,5 % comparé à celui obtenu à T<sub>amb</sub> [266]. L'émission thermo-ionique à la cathode peut être décrite par l'équation de Richardson-Dushman (Équation C.1) [319].

$$j = \frac{4\pi q_e m_e}{h^3} k_B^2 T_c^2 \exp\left(-\frac{\varphi_c}{k_B T_c}\right) \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{C.1} \end{array}$$

Avec  $j$  la densité de courant d'arc (A.m<sup>-2</sup>), de valeur 10<sup>8</sup> à 10<sup>9</sup> A.m<sup>-2</sup> au niveau de tache cathodique [318],  $q_e$  la charge d'un électron (1,6.10<sup>-19</sup> C),  $m_e$  la masse d'un électron (9,11.10<sup>-31</sup> kg),  $h$  la constante de Planck (6,62.10<sup>-34</sup> m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-1</sup>),  $k_B$  la constante de Boltzmann (1,38.10<sup>-23</sup> m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>),  $T_c$  la température de la cathode (K) et  $\varphi_c$  le travail de sortie du matériau constituant la cathode (eV).

La zone (3) correspond au développement de la colonne d'arc, elle est caractérisée par un écoulement laminaire, elle permet également le passage du courant grâce aux fortes conductivités électriques présentes.

La zone (4) est la zone où la colonne d'arc essaie de se frayer un chemin à travers la couche limite froide sous l'effet des forces électromagnétique et de trainée de façon à s'accrocher sur les aspérités de surface de l'anode.

La zone (5) représente le lieu d'accrochage anodique (le pied d'arc) où les électrons émis par la cathode sont recueillis par l'anode en cuivre. La particularité du pied d'arc est qu'il se déplace sans cesse au cours du temps sur la surface interne de l'anode, à la fois longitudinalement et circonférenciellement. C'est la fluctuation de ce point qui est responsable des instationnarités d'écoulement du jet plasma à l'extérieur de la torche.

La zone (6) représente l'écoulement du jet plasma en sortie de tuyère.

Les fluctuations de la tension d'arc, représentatives du mouvement du pied d'arc, ont des conséquences importantes sur l'enthalpie fournie à l'écoulement et donc sur sa vitesse et sa température [322], ce qui influera directement sur le comportement thermocinétique des matériaux projetés. La fluctuation du pied d'arc doit être limitée afin d'uniformiser le traitement de la poudre et d'améliorer la reproductibilité des dépôts. Néanmoins, cette fluctuation n'est pas à proscrire car son absence engendrerait une usure prématurée de l'anode.

Les disparités dans les transferts thermiques et dynamiques sont à éviter car ils sont sources d'inhomogénéités dans les dépôts.

La croissance de l'arc électrique engendre une augmentation de la résistance et par conséquent de la tension entre les électrodes. Le mouvement du pied d'arc sur la surface de l'anode dépend de son état de surface, des forces induites par la dynamique de l'écoulement et des forces électromagnétiques. L'équilibre permanent entre ces différentes forces est responsable de phénomènes de claquage et de réamorçage du pied d'arc (présence de court-circuit). Ce mouvement du pied d'arc entraîne non seulement une variation de la tension d'arc, mais également une modification de la longueur du jet plasma, illustrée Figure C.2.

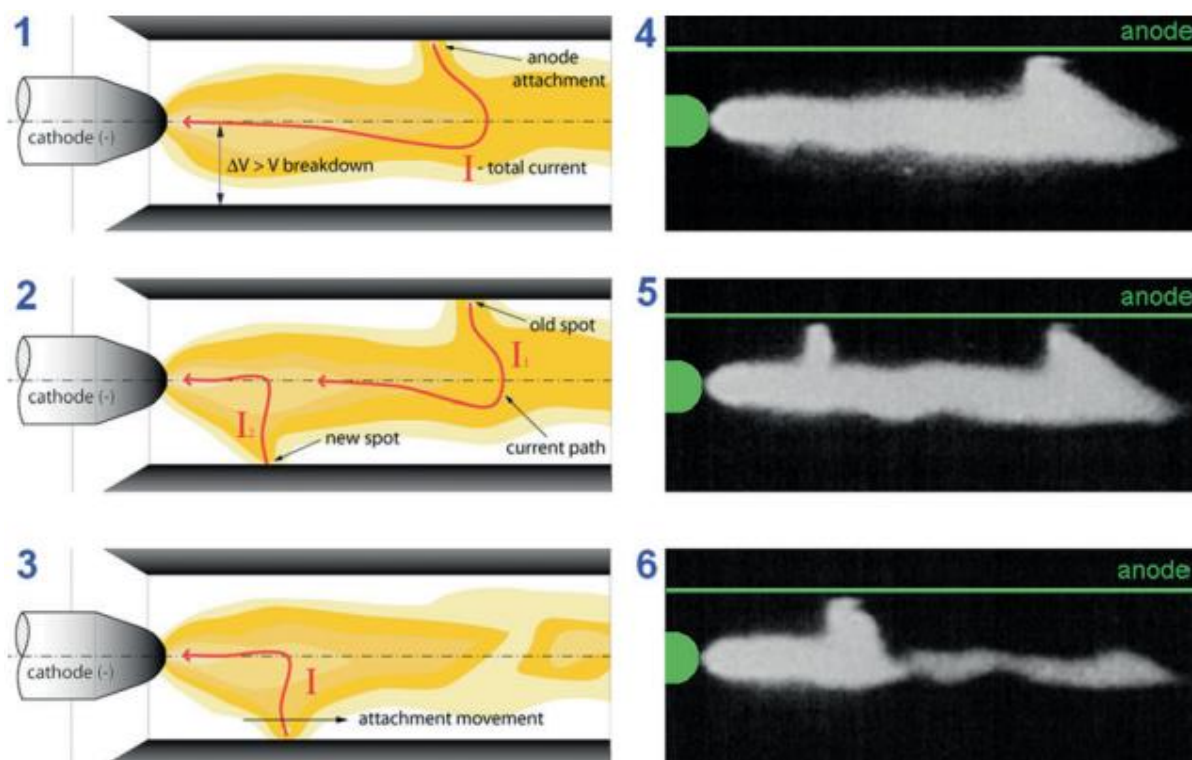


Figure C.2 : Illustration de la discontinuité du jet plasma et du réamorçage du pied d'arc le long de la paroi de l'anode [262]

L'équilibre entre les forces thermodynamique et électromagnétique entraîne différents types de claquage de l'arc électrique (Figure C.3) [268], [316], [324].

Dans le premier cas (Figure C.3a), le claquage a lieu entre la partie cylindrique de la colonne d'arc et la paroi de l'anode, donc en amont de la position du pied d'arc. Ce claquage entraîne une diminution de la longueur de la colonne et donc une chute brutale de la tension pouvant atteindre 50 % de la valeur moyenne de la tension, ceci est dû à la présence d'une forte tension de claquage dans la couche limite froide, entre la colonne d'arc et la paroi de l'anode.

Dans le deuxième cas (Figure C.3b), le claquage se produit entre la colonne d'arc et le pied d'arc, en dehors de la couche limite. Il s'accompagne généralement d'une faible chute de tension du fait de l'absence de modification de la longueur de l'arc.

Dans le dernier cas (Figure C.3c), la couche limite entre la paroi de l'anode et la colonne est peu épaisse, ce qui entraîne la possibilité de multiples accrochages du pied d'arc entre la colonne de connexion et la paroi. Ce dernier cas engendre également une faible variation de tension.

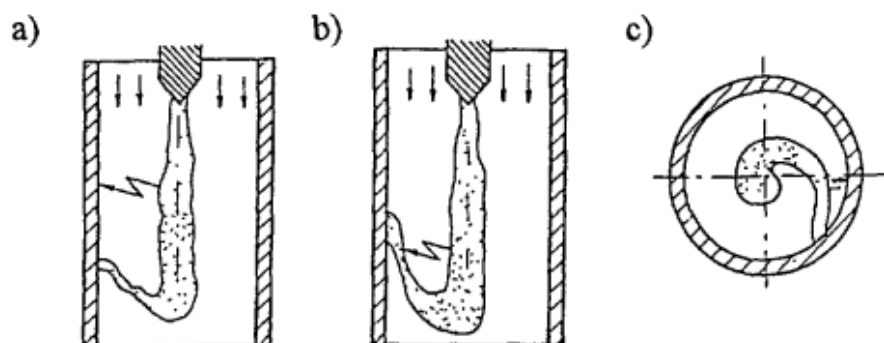


Figure C.3 : Illustration des phénomènes de claquage-réamorçage, (a) dans la couche limite, (b) dans la couche gazeuse entre les parties de l'arc, (c) dans la couche limite de l'arc rotationnel [267]

Ces trois types d'accrochage du pied d'arc conduisent à trois grands modes de fonctionnement pour une torche à plasma à décharge électrique. Ces fluctuations ainsi que les trois modes de fonctionnement sont illustrés Figure C.4a.

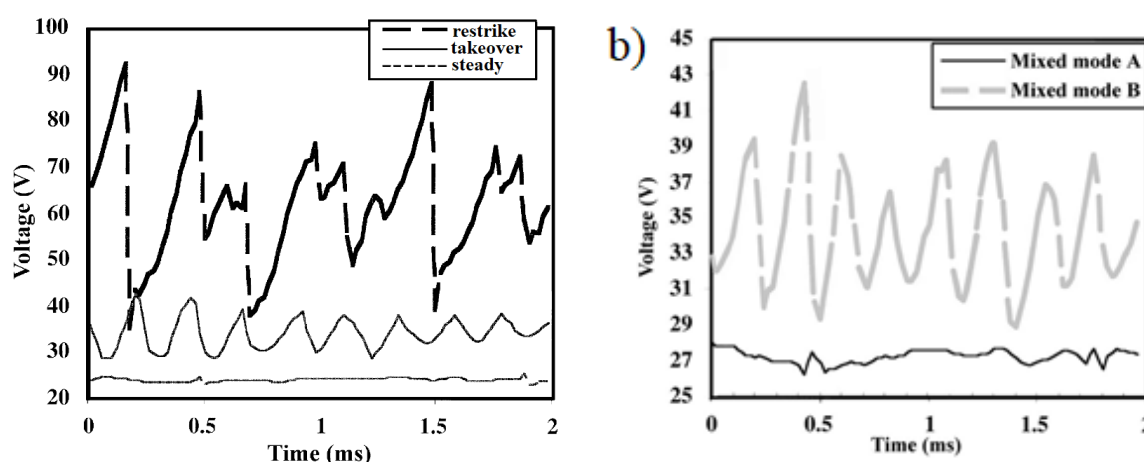


Figure C.4 : Différents modes de fonctionnement d'une torche à arc soufflé, illustration de la fluctuation de la tension d'arc pour un mélange binaire d'argon et d'hélium [268]

Le steady mode ou mode stable est caractérisé par une tension quasiment uniforme dans le temps. Dans ce mode de fonctionnement, l'arc électrique possède une longueur fixe. La très faible ondulation à certains endroits de la tension est due à une irrégularité de la puissance électrique fournie à la torche, ou aux débits des gaz primaires et secondaires utilisés (Figure C.4a). Le pied d'arc est pratiquement stationnaire, il ne se déplace que sous forme circulaire.

Le take-over mode ou mode oscillant est caractérisé par une tension de type sinusoïdale et est observé en l'absence de gaz diatomique dans le gaz plasmagène [68]. La faible variation de la

tension indique un très faible mouvement du pied d'arc selon la direction axiale de l'anode. Le réamorçage de l'arc électrique se fait de façon continue : un nouvel accrochage du pied d'arc se fait tandis que le précédent s'éteint. Duan et Heberlein [268] ont estimé le décalage du nouvel accrochage du pied d'arc entre 30 et 60 ° sur le pourtour de l'anode. Il en résulte un traitement homogène des particules injectées dans un tel plasma.

Le restrike mode ou mode claquage-réamorçage se caractérise par une variation de tension périodique brutale et une fréquence élevée. Ce mode est également caractérisé par une couche limite plus épaisse que celle des deux autres modes (Figure C.4). Pour ce mode, la tension augmente progressivement jusqu'à diminuer brutalement, l'accrochage du nouveau pied d'arc se fait de façon discontinue [315]. Contrairement au mode oscillant, le nouvel accrochage peut s'étendre jusqu'à 270 ° autour de son précédent accrochage, comme illustré sur la Figure C.5. Ce mode est préférentiellement généré par la présence d'un gaz diatomique (dihydrogène ou diazote) dans le mélange plasmagène [68], même en faible quantité, du fait de la constriction de la colonne d'arc liée à la dissociation des molécules en atomes qui absorbe une partie de l'énergie entraînant l'augmentation de l'épaisseur de la couche froide.

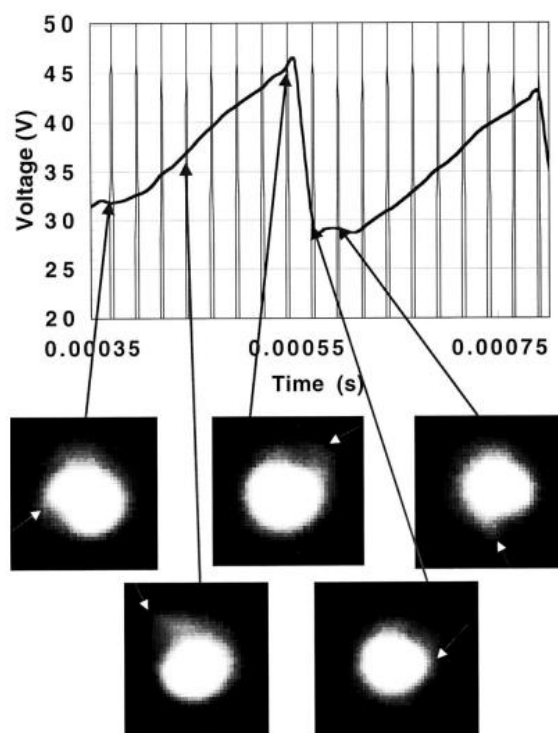


Figure C.5 : Variation de la tension d'arc selon la position du pied d'arc le long de la paroi de l'anode pour le mode claquage-réamorçage, pour une condition plasma 98/20 SLPM Ar/He [268]

Dans la quasi-majorité des cas, une fluctuation du pied d'arc entraîne des modifications rapides des isovitesses et des isothermes au sein du jet plasma [269]. De plus, à chaque fois que le pied d'arc se réamorce sur la paroi de l'anode, une discontinuité au sein du jet plasma se forme (Figure C.2) : des bouffées de plasma sont alors créées [317]. Elles ont une influence directe sur l'écoulement de jet de gaz et donc sur le traitement thermocinétique des particules dans celui-ci. En moyenne une particule durant son séjour dans le plasma voit deux à dix bouffées de plasma différentes [325].



Suivant les paramètres de fonctionnement utilisés, le fonctionnement nominal d'une torche à plasma peut générer d'autres modes de fonctionnement avec une combinaison de ces derniers, dit modes mixtes. Comme l'illustre la [Figure C.4b](#), il peut se produire par exemple une combinaison entre un mode stable et un mode oscillant (mixed mode A).

L'exemple cité [Figure C.4a,b](#) a été obtenu expérimentalement avec un mélange binaire d'argon et d'hélium. Les mêmes mécanismes et modes de fonctionnement sont présents lorsque le diazote est utilisé [270].

De plus, dans les trois modes présentés précédemment ([Figure C.4](#)), l'état d'usure de la torche joue un rôle prépondérant sur l'accrochage du pied d'arc. Les artefacts en surface sont des sites d'accrochage préférentiels de l'arc. À long terme cela conduit à la détérioration totale de l'anode étant donné que le pied d'arc ne fluctue plus. L'accrochage se fait toujours au même endroit, il en est donc de même pour l'usure.

Ainsi, le mode stable est caractérisé par une faible durée de vie des électrodes. La tension ne fluctue quasiment pas dans le temps.

Les solutions trouvées pour diminuer les fluctuations de l'arc électrique sont technologiquement représentées, par exemple, au travers des torches TriPlex™ [271] et SinPlex™ de Oerlikon Metco. Ce sont des torches plasma à arc cascade qui ont la particularité de limiter le périmètre d'accrochage du pied d'arc [67] par l'insertion d'anneaux isolants (neutrodes [272], [273]) entre la cathode et l'anode ([Figure C.6](#)). Le pied d'arc forcé de s'accrocher sur une distance plus grande se positionne sur la surface d'une anode raccourcie.

Cette longueur d'arc entraîne des tensions donc des puissances électriques plus élevées, il est ainsi possible de traiter plus de poudres pour un même plasma comparé à une torche classique F4. Cela explique la présence accrue de ces torches dans le domaine industriel. Le plasma peut traiter jusqu'à  $200 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  de poudre pour des puissances atteignant 90 kW.

Le principe de ces torches entraîne également un périmètre de fonctionnement différent de celui des torches de type F4, où le mouvement du pied d'arc est libre (débit total de gaz plus élevé, intensité de courant plus intense).

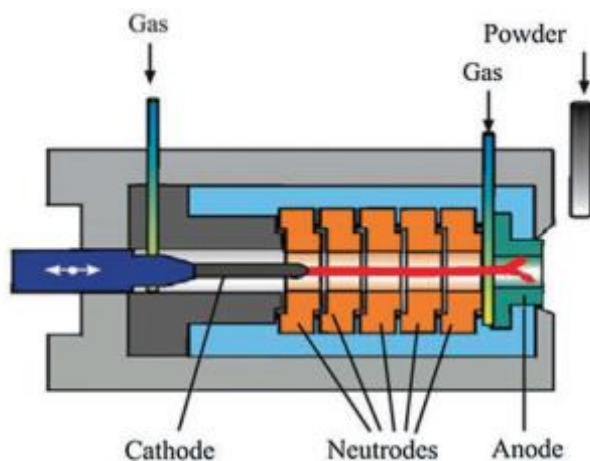


Figure C.6 : Illustration d'une torche nouvelle génération, introduction du jeu de neutrodes [262]

## C. Interactions avec l'atmosphère

Le plasma quelle que soit sa composition massique en gaz a toujours une densité plus faible que l'atmosphère froide environnante (50 fois moins élevée), du fait des températures mises en jeu au sein du plasma. Le jet plasma à la sortie de la tuyère est laminaire, il est animé d'une vitesse qui dépend principalement de sa composition et des phénomènes électromagnétiques se produisant au sein de la tuyère. Lors de sa rencontre avec l'atmosphère, après la sortie de l'anode, des forces de cisaillement importantes viennent s'appliquer sur le plasma [321]. Ces forces dues à la différence de vitesse entre le jet de gaz et l'air ambiant génèrent la formation d'anneaux de vortex autour du jet à la sortie de la tuyère [323]. Ces derniers sont poussés par l'écoulement et coalescent, permettant à d'autres anneaux de se former.

La coalescence des vortex entraîne l'apparition de larges tourbillons qui génèrent à leur tour, au fur et à mesure de leur croissance des instabilités dans le jet jusqu'à leur effondrement. Des poches d'air, causées par la turbulence pénètrent dans un premier temps en périphérie du jet plasma et diffusent au centre du jet [321]. Il se crée alors une zone transitoire séparant le cœur laminaire du jet plasma issu de l'anode et la zone de turbulence en formation (Figure C.7). Selon le nombre de Reynolds de l'écoulement et l'épaisseur de la couche limite au sein de la tuyère, jusqu'à trois zones différentes peuvent être présente au sein de la zone transitoire [274]. Cela fait de cette couche une zone d'instabilités très difficile à étudier. Concernant le processus d'interaction de l'atmosphère avec le jet plasma, il dépend bien entendu des caractéristiques du jet plasma, de sa vitesse, de sa température et de sa composition impactant sa densité et sa viscosité (10 fois plus faibles que l'air ambiant).

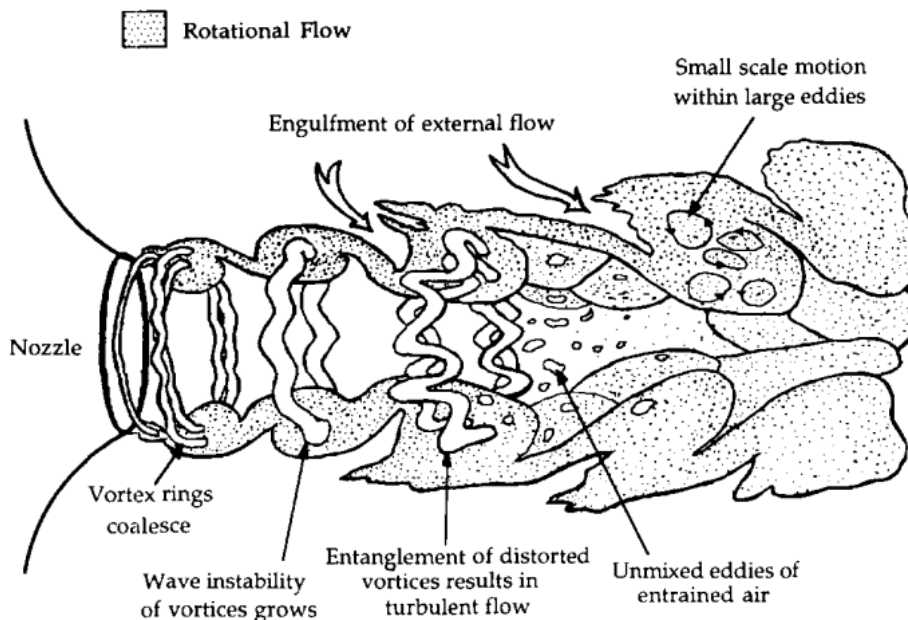


Figure C.7 : Structure physique d'une zone transitoire caractéristique du jet plasma lors de sa rencontre avec l'atmosphère [275]

Des mesures de vitesses par un dispositif laser réalisées par Pfender *et al.* [269] ont mis en évidence que les gaz plasma plasmagènes et l'air entraîné par ce dernier devenaient un mélange

homogène à partir d'une distance égale à cinq fois le diamètre de la tuyère à la sortie de l'anode. La présence d'air au sein du plasma a été détectée sur une distance inférieure au centimètre.

Ces perturbations au sein du jet plasma ainsi que les fluctuations du pied d'arc au sein de la tuyère lors de la génération du plasma sont toutes les deux des phénomènes perturbant à leur tour le traitement thermocinétique des particules injectées dans le jet plasma. Les particules injectées classiquement en sortie d'anode dans le jet voient dans un premier temps un jet laminaire instationnaire avec de très fortes températures et vitesses. Lors de leur séjour plus en amont, elles vont rencontrer des zones d'instabilités où l'air ambiant est mélangé avec le plasma [320], caractérisées par des températures plus froides, mais également par la présence d'espèces chimiques non présentes initialement dans le jet plasma (dioxygène par exemple).

Du fait des zones d'instabilités au sein du jet plasma, ce dioxygène se retrouve en concentration inégale au sein du jet. Ainsi, des phénomènes d'oxydation peuvent avoir lieu sur les matériaux réfractaires ou les oxydes réduits ayant réagis avec l'hydrogène du plasma [276], [277], affectant la composition chimique du matériau projeté, et donc les propriétés du revêtement obtenu postprojection.

## D. Traitement des particules au sein du plasma

Les particules injectées dans le plasma peuvent subir des réactions chimiques d'oxydoréduction durant leur parcours jusqu'au substrat. Ces réactions sont responsables d'une modification de la couleur des revêtements obtenus postprojection et sont susceptibles de modifier leurs propriétés physico-chimiques. Néanmoins, les origines de ces changements de couleur sont très controversées dans la littérature et donnent des explications très différentes.

Guo *et al.* [231] traitent de ces phénomènes avec comme exemple une zircone yttrée à 9 % mol. Ils ont travaillé sur un détecteur d'oxygène en **YSZ** (Ytria-Stabilized Zirconia) partiellement noire utilisée dans un four de cémentation. Ce changement de couleur est réversible, la zircone blanchit après un traitement thermique sous atmosphère oxydante. Selon eux, la couleur noire de la zircone cubique peut être due à trois réactions de réduction consécutives : la formation de sites-F, la réduction de  $Zr^{4+}$  et enfin la réduction de  $Y^{3+}$ . Des mesures faites par **XPS** (X Ray Photoelectron Spectroscopy) ont montré une absence de modification de la valence des éléments chimiques Y et Zr. Ainsi, la variation de couleur d'**YSZ** a été attribuée aux sites-F. Pour information un site-F (Farbe center) est un défaut cristallin dans lequel les lacunes anioniques sont remplies par un ou plusieurs électron(s) non-apparié(s). Ces électrons en absorbant dans le domaine spectral du visible colorent les matériaux obtenus.

Moya *et al.* [232] stipulent que l'origine de la couleur noire pour une zircone stabilisée à l'yttrium à 5 % mol. provient d'un changement du degré d'oxydation d'atomes de Fer, présents initialement dans la poudre à hauteur de 0,005 % massique. Des mesures de résonances paramagnétiques électroniques montrent la migration d'ions  $Fe^{3+}$  en dehors de la maille cristalline de la zircone après réduction : une nouvelle phase d'agrégats est localisée aux joints de grains dans la zircone polycristalline. Sous atmosphère oxydante, cette phase est détruite et

les ions  $\text{Fe}^{3+}$  migrent à nouveau dans la maille de la zirconite : un phénomène réversible est de nouveau retrouvé.

Ce phénomène de migration est également montré par Hughes [233] et par Arfelli *et al.* [234]. Hughes [233] a montré une ségrégation d'impuretés à la surface d'une zirconite yttrée stabilisée à 9,5 % mol. Ces impuretés présentes dans la poudre initialement sont principalement le sodium, le fer et le silicium (Na, Fe, Si).

Enfin, toujours avec une zirconite yttrée à 8 % mol., mais concernant la projection plasma, Ingo [235] montre par des analyses **XPS** que l'origine de la couleur de la zirconite est due à une réduction de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ , réduction entraînée par les gaz plasmagènes utilisés. Selon lui, les phénomènes de ségrégation des impuretés (Si, Fe, Na, Al) même s'ils sont constatés ne sont pas responsables des variations de couleur observées. Une zirconite yttrée projetée sous atmosphère réduite via le procédé **LPPS** (Low Pressure Plasma Spraying) est noire comparée à une zirconite projetée sous air ressortant blanche/grise suivant les paramètres plasma utilisés.

Ohmori *et al.* [236] étudient la sous-stœchiométrie et les propriétés électriques du dioxyde de titane après projection plasma. Ils montrent une relation directe entre la perte d'oxygène recensée dans les revêtements et le flux de dihydrogène utilisé comme gaz plasmagène. Une augmentation de 0 à 12  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le débit de  $\text{H}_2$  entraîne une perte atomique d'oxygène d'environ 4 % au sein des dépôts, pour une projection sous air. Pour les revêtements obtenus par **LPPS**, sous pression réduite, la perte d'oxygène au sein de ces derniers est plus importante. De plus, ils montrent expérimentalement une augmentation de la conductivité électrique avec la perte d'oxygène au sein des revêtements.

Nadège Branland [82] obtient également des revêtements sous-stœchiométriques en  $\text{TiO}_2$  après projection plasma. Elle quantifie la couleur des dépôts par des mesures de clarté et montre qu'une augmentation de la température moyenne des particules à l'impact entraîne une diminution de la clarté des revêtements. Cette augmentation de température est corrélée à l'ajout de dihydrogène dans le plasma.

Toujours en projection plasma, des changements de couleurs ont été observés pour des revêtements d'yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) [237], [238]. Dans ces deux études, la variation de couleur est attribuée à la sous-stœchiométrie des revêtements, due aux réactions d'oxydoréduction appliquées aux particules durant leurs séjours au sein du plasma.

## **E. Formation du revêtement : des particules aux lamelles**

### **a. Phénomènes d'étalement, de refroidissement et de solidification**

Les particules, partiellement ou entièrement traitées par le plasma, sont propulsées sur le substrat à revêtir. Plusieurs étapes et facteurs entrent en jeu entre l'impact des particules et le refroidissement du revêtement. Ces différentes étapes sont détaillées dans la partie suivante.

Dans le cas d'une surface rigide et lisse, l'impact de la gouttelette, issue de la fusion de la poudre injectée dans le plasma, dépend de nombreux facteurs : les températures de la particule et du substrat, la viscosité et la tension de surface de la particule, son énergie cinétique et sa

moillabilité avec le substrat. À l'impact, du fait du choc de la particule sur le substrat, une décélération très importante se produit, le liquide est soudainement comprimé sur une faible épaisseur (Figure C.8). À ce stade initial, la tension superficielle et la viscosité de la gouttelette n'entrent pas en jeu sur la zone comprimée du liquide. Il s'en suit, une propagation d'un front d'ondes à l'intérieur de la particule fondue. Le point  $A_c$  représenté sur la Figure C.8, se déplace radialement de manière très rapide jusqu'à l'obtention d'un film fin, illustré par l'état  $t_3$  (Figure C.9a). La vitesse radiale d'étalement est jusqu'à deux fois plus grande que la vitesse d'impact de la particule [278], pour des durées d'étalement de l'ordre de  $5 \mu\text{s}$ .

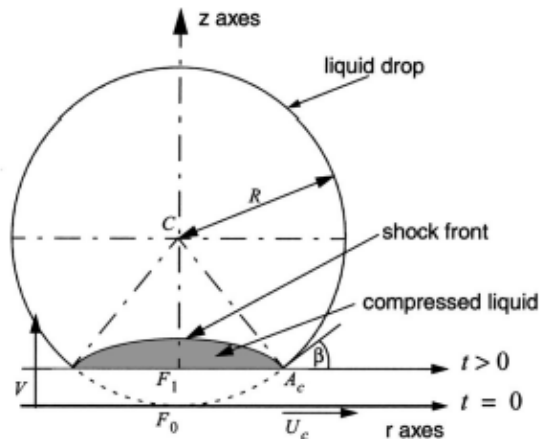


Figure C.8 : Illustration de l'impact d'une particule fondue sur une surface rigide [279]

Néanmoins, au fur et à mesure de la propagation du front d'ondes, l'énergie cinétique décroît par dissipation visqueuse [278], la tension de surface devient supérieure à l'énergie cinétique d'étalement de la gouttelette et s'oppose à l'étalement de cette dernière ; les bords de la gouttelette étalée vont se rétracter pour créer un bourrelet (Figure C.9b).

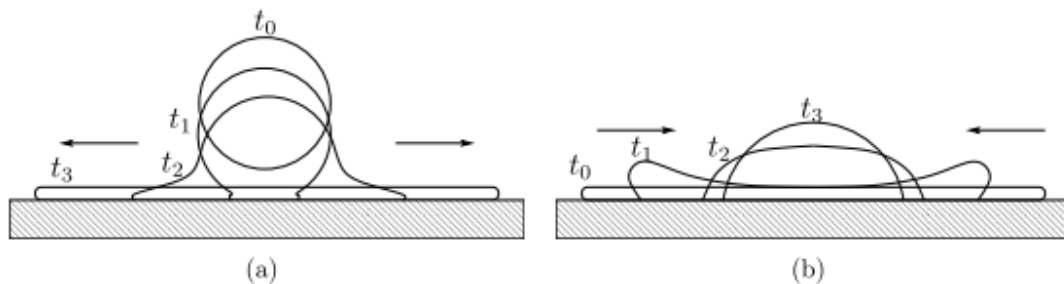


Figure C.9 : Phase d'étalement d'une gouttelette sur une surface rigide [280]

Des modèles phénoménologiques ont été les premiers à être développés sur l'étalement des particules en projection plasma. Madejski [281], l'un des pionniers ayant travaillé sur ses modèles expérimentaux introduit la notion de degré d'étalement maximal des particules, noté  $\xi_{\text{max}}$  (Équation C.2) :

$$\xi_{\text{max}} = \frac{D_{\text{max}}}{D_0} \quad \text{Équation C.2}$$

Avec  $D_{\text{max}}$  le diamètre d'une particule après étalement et solidification sur le substrat ou le revêtement ( $\mu\text{m}$ ) et  $D_0$  le diamètre initial d'une particule impactant le substrat ou le revêtement ( $\mu\text{m}$ ).

Par exemple, pour la projection plasma d'alumine, il a trouvé un degré d'étalement maximal compris entre 4 et 6 [281]. Ses travaux ont montré que le degré d'étalement maximal pouvait s'exprimer en fonction de  $R_e$  et  $W_e$ , deux nombres adimensionnels utilisés en mécanique des fluides. Le premier représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses, le deuxième caractérise l'écoulement de fluides à l'interface d'un système multiphasique.

L'Équation C.3 proposée par Madejski [281] est la suivante :

$$\frac{3\xi_{\max}^2}{W_e} + \frac{1}{R_e} \left( \frac{\xi_{\max}}{1,2941} \right)^5 = 1 \quad \text{Équation C.3}$$

Avec  $R_e > 100$  et  $W_e > 100$ .

L'Équation C.3 a été obtenue sans tenir compte d'une quelconque solidification de la lamelle durant son étalement. Le refroidissement de la lamelle se produit une fois l'étalement terminée. Madejski [281] traite ainsi l'étalement des particules en découplant les phénomènes dynamiques des phénomènes thermiques. En réalité, l'expression du degré d'étalement maximal est plus complexe et dépend également d'un coefficient de solidification, noté  $k_s$  selon Madejski [281] :

$$\xi_{\max} = f(R_e, W_e, k_s) \quad \text{Équation C.4}$$

Avec :

$$k_s = 6 U \varepsilon^2 \frac{\rho_s}{\rho_l} \sqrt{\frac{\varepsilon}{P_e}} \quad \text{Équation C.5}$$

Avec  $\varepsilon$  le rapport du rayon du disque du matériau fondu à l'instant de l'impact rapporté au diamètre de la gouttelette avant impact,  $P_e$  le nombre adimensionnel de Péclet,  $U$  une constante de refroidissement,  $\rho_s$  et  $\rho_l$  les masses volumiques de la particule à l'état solide et de la gouttelette à l'état liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

De plus, Madejski [281] toujours avec l'exemple de l'alumine, calcule les différents coefficients adimensionnels présents dans l'Équation C.3 et l'Équation C.5. Il montre pour la projection plasma d'alumine, que  $W_e = 1\ 000 - 10\ 000$ ,  $P_e = 4\ 000 - 8\ 000$ . Des valeurs de  $W_e$ , il en déduit que les effets de tension de surface sont négligeables devant ceux liés à la viscosité, au début de l'étalement.

Le degré d'étalement maximal peut alors s'exprimer suivant l'Équation C.6 :

$$\xi_{\max} = 1,294 R_e^{1/5} \quad \text{Équation C.6}$$

De nombreux travaux ont suivi ceux de Madejski afin de tenir compte des effets de viscosité et de tension de surface intervenant lors de l'étalement des particules fondues [282], [283], ainsi que des effets de solidification lors de la phase d'étalement des gouttelettes. Les résultats des degrés d'étalement obtenus dans les modèles ne tenant pas compte de la solidification surestiment les diamètres des splats après impact. En effet, leur refroidissement va s'opposer à

l'étalement de la gouttelette sur le substrat et les couches en construction ce qui va indéniablement réduire le diamètre après impact.

Pasandideh-Fard *et al.* [284] ont proposé un modèle tenant compte du refroidissement des lamelles durant leur étalement avec les hypothèses d'un transfert de chaleur par conduction unidirectionnel, d'un substrat à température constante, et des résistances thermiques de contact négligeables. L'expression pour le degré d'étalement maximal d'une gouttelette est donnée par l'Équation C.7 :

$$\xi_{\max} = \sqrt{\frac{W_e + 12}{3(1 - \cos(\theta_c)) + 4\left(\frac{W_e}{\sqrt{Re}}\right) + W_e\sqrt{\frac{3S_{te}}{4Pe}}}} \quad \text{Équation C.7}$$

Avec  $S_{te}$  le nombre adimensionnel de Stefan et  $\theta_c$  l'angle de contact liquide/solide.

Le dernier terme en gras dans l'Équation C.7 détermine l'influence de la solidification sur l'étalement des gouttelettes : Pasandideh-Fard *et al.* [284] montrent que pour  $\sqrt{S_{te}/Pr} \ll 1$  l'étalement des lamelles n'est pas affecté par leur refroidissement. Dans le cas de l'étain, le rapport précédent est estimé aux alentours de 10, ce qui montre clairement la dépendance du refroidissement dans les mécanismes d'obtention des splats. Néanmoins, ils obtiennent un degré d'étalement maximal inférieur à celui mesuré expérimentalement (2,5 au lieu de 2,9). Ces différences notables ont été attribuées aux résistances thermiques de contact présentes aux interfaces, à l'impact des particules fondues (cf. hypothèses Équation C.7).

## b. Résistances thermiques de contact

Dans le cadre de la projection plasma, les surfaces à projeter sont généralement sablées. Cette rugosité de surface est créée pour faciliter l'accrochage mécanique des premiers splats : cela induit un contact non parfait entre la particule fondue lors de son étalement et la couche sablée [285]. La convergence des lignes de flux de chaleur aux différents points de contact, produit des phénomènes de constriction responsables de l'apparition des résistances thermiques de contact, avec formation d'un gradient thermique à l'interface.

De plus, du fait des aspérités présentes localement, des poches de gaz restent piégées, jouant le rôle d'isolants thermiques, et altèrent la transmission de chaleur au travers de l'interface. Ces phénomènes thermiques d'interactions ne sont pas pris en compte pour l'étude du degré d'étalement des gouttelettes.

Si l'influence des résistances de contact est connue il n'existe pas de relation écrite permettant de l'évaluer. Selon Fauchais *et al.* [286], un bon contact entre les lamelles est caractérisé par une résistance thermique de contact de l'ordre de  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ , alors que pour un mauvais contact la résistance thermique augmente à  $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ .

## F. Contraintes liées à la préparation de surface en projection plasma

Usuellement en projection plasma, deux techniques de préparation de surface sont utilisées : le sablage et le grenailage.

Le sablage, décrit dans le corps du manuscrit, est responsable de la formation d'aspérités en surface nécessaires à l'ancrage mécanique des premières particules fondues [96]. La qualité de la préparation de surface conditionne l'adhésion de ces particules et celle du revêtement.

Le grenailage de précontrainte ou shot peening est un procédé utilisé pour créer des contraintes résiduelles de compression superficielles et ainsi modifier les propriétés mécaniques des matériaux, telles que la résistance à l'usure [239], [240] la dureté [240], [241] et l'augmentation de la durée de vie des pièces sous sollicitations (thermique/mécanique) [242]. Ce procédé consiste à percuter à haute vitesse une surface du matériau avec des projectiles sphériques (billes métalliques, de verre ou de céramique,  $ZrO_2$  par exemple [240]), avec une force suffisante pour créer une déformation plastique.

Après les chocs, le matériau comprimé tente de reprendre son volume initial créant de ce fait des contraintes de compression en surface. C'est l'incompatibilité de la déformation plastique entre la surface étirée et le cœur intact de la pièce qui est à l'origine des contraintes résiduelles de compression. Il est reconnu que les fissures vont s'initier et se propager plus difficilement dans un volume en compression. C'est pourquoi, les contraintes résiduelles de compression introduites par le grenailage augmentent sensiblement la durée de vie des pièces métalliques [242], [243]. Les contraintes résiduelles de compression resserrent les joints de grains et retardent ou bloquent l'initiation de la fissuration. Puisque la propagation des fissures est freinée par la couche en compression, en augmentant la profondeur de la compression, la résistance à la fissuration est augmentée.

Les contraintes de grenailage dans le domaine de la projection thermique interviennent principalement pendant la projection dynamique à froid (**PDF** : Projection Dynamique à Froid) [244], [245] et pendant la projection par flamme à grande vitesse (**HVOF** : High Velocity Oxy Fuel).

Pour la projection par flamme à grande vitesse, les particules sont très peu traitées thermiquement comparées à la projection plasma et leur vitesse supérieure à  $600 \text{ m.s}^{-1}$  génèrent des contraintes de compression à l'impact. Ces dernières se retrouvent à la fois dans le substrat et dans le revêtement en cours de construction [246] ;

Pour la projection dynamique à froid, la déformation résulte du fait que les particules ne sont pas ou quasiment peu traitées thermiquement par les gaz chauds.

Dans certains cas, ces effets de compression sont souhaités, certains auteurs n'hésitent pas à incorporer des particules de grenailles dans les procédés **HVOF** [247], [248]. La génération de contraintes de compression issues de l'impact des grenailles favorise une diminution de la porosité ainsi qu'une augmentation des propriétés mécaniques des revêtements obtenus.



La contrainte maximale correspond à la valeur minimale de l'amplitude de la contrainte résiduelle de compression (Figure C.10). Elle se trouve habituellement en sous-couche, au voisinage de la surface. La profondeur comprimée correspond à la couche en compression résistante à la propagation de fissures, elle peut être augmentée avec l'énergie d'impact du grenaille.

Selon la géométrie et le matériau de la pièce, ainsi que de la nature de la grenaille, de sa qualité, de son intensité et de son champ d'action, le grenailage peut grandement améliorer la tenue en fatigue. Les contraintes de grenailage peuvent aller jusqu'à annuler les tensions appliquées sur le matériau lors de sa mise en forme et les remplacer par des contraintes en compression, issues de la déformation plastique induite par l'impact des grenailles.

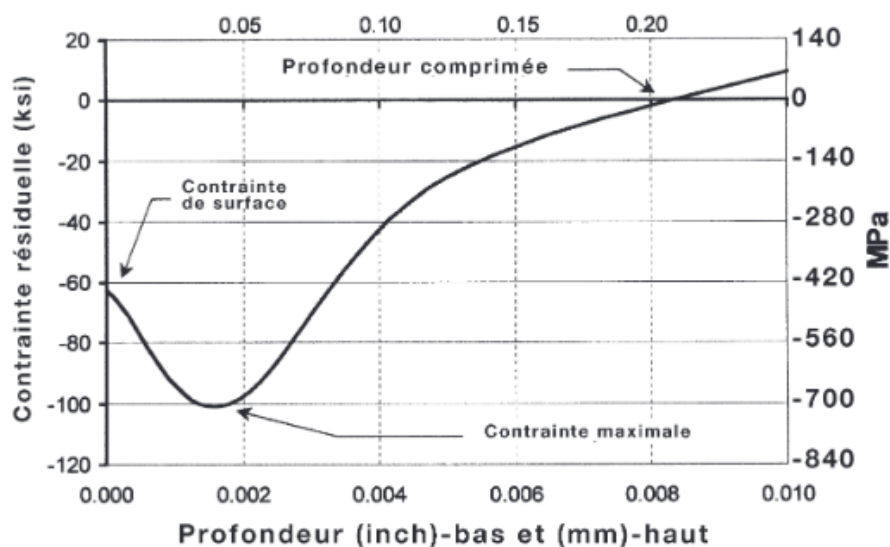


Figure C.10 : Profil typique des contraintes résiduelles de grenailage [249]

Lors de la préparation de surface, suite à une étape de grenailage lorsqu'elle est réalisée, survient une étape de sablage. Cette étape est cruciale dans la préparation de surface des pièces à revêtir par projection plasma pour créer les aspérités de surface et augmenter la surface spécifique d'accroche des splats.

# Annexe D – Modèles de détermination des contraintes résiduelles

## A. Modèles issus de la littérature

### a. Modèle de Stoney

Stoney [287] est l'un des premiers à avoir proposé une relation mathématique permettant d'exprimer les contraintes résiduelles ( $\sigma_{St}$ ) en fonction de la courbure des échantillons, il propose l'Équation D.1 :

$$\sigma_{St} = \frac{E'_s t_s^2}{6t_c} \Delta K \quad \text{Équation D.1}$$

Avec  $t$  l'épaisseur de l'échantillon (mm) et  $\Delta K$  la variation de courbure entre l'instant final et l'instant initial ( $m^{-1}$ ). Pour l'ensemble des modèles présentés ultérieurement, les indices  $s$  et  $c$  font références respectivement au revêtement et au substrat.

Le module d'Young biaxial ( $E'$ ) est défini à partir du module d'Young ( $E$ ) et du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) par l'Équation D.2 :

$$E' = \frac{E}{1 - \nu} \quad \text{Équation D.2}$$

Ce modèle développé en 1909 a été obtenu via des observations faites sur des dépôts électrolytiques en nickel, d'épaisseur caractéristique le micromètre. Stoney [287] observe, au-delà d'une certaine épaisseur, une augmentation progressive de la flexion du système jusqu'à la délamination totale du dépôt de nickel.

Pour mettre en évidence la validité de l'Équation D.1, Klein [288] utilise une théorie générale basée sur les interactions élastiques se produisant pour un matériau multicouches stratifié, proposée par Townsend *et al.* [289]. La contrainte macroscopique ( $\sigma_c$ ) présente au sein du revêtement, selon l'épaisseur  $z$ , peut être exprimée par l'Équation D.3 :

$$\sigma_c(z) = E'_c \left( \frac{E'_s t_s}{E'_s t_s + E'_c t_c} \Delta \varepsilon_0 + \left( \frac{t_s + t_c}{2} - \theta - z \right) \Delta K \right) \quad \text{Équation D.3}$$

$$\text{Où } \theta = \frac{t_s t_c (E'_s - E'_c)}{2(t_s E'_s + t_c E'_c)} \quad \text{Équation D.4}$$

Avec  $\theta$  la position de la fibre neutre (mm),  $\Delta \varepsilon_0$  la différence de déformation entre le revêtement et le substrat (%).

En prenant une épaisseur égale à  $t_s + t_c/2$ , Klein [288] détermine la contrainte moyenne développée au sein du revêtement. En comparant l'Équation D.3 à l'Équation D.1, il obtient l'Équation D.5 :

$$\frac{\overline{\sigma}_c}{\sigma_{St}} = \frac{1 + \gamma \delta^3}{1 + \delta} \quad \text{Équation D.5}$$

Il définit ensuite l'erreur  $\varepsilon_{St}$  permettant de quantifier l'imprécision du modèle de Stoney (Équation D.6), proposé en 1909 [287], lorsque l'épaisseur du revêtement dépasse celle du substrat de quelques pourcents.

$$\varepsilon_{St} = \frac{\sigma_{St} - \overline{\sigma}_c}{\overline{\sigma}_c} = \frac{\delta(1 - \gamma\delta^2)}{1 + \gamma\delta^3} \quad \text{Équation D.6}$$

Klein [288] met ainsi en évidence trois cas pour la validité du modèle de Stoney, basés sur les valeurs de  $\delta$  (rapport entre l'épaisseur du revêtement et du substrat) et  $\gamma$  (rapport entre le module d'Young du revêtement et du substrat) :

- l'Équation D.1 fournit une bonne approximation des contraintes pour  $\delta \leq 0,1$ , l'erreur (Équation D.6) dans ce cas est d'environ 10 %, quelle que soit la valeur de  $\gamma$  ;
- l'Équation D.1, pour un ratio  $\delta \geq 0,2$ , surestime fortement les contraintes, en particulier lorsque les revêtements ne sont pas aussi rigides que les substrats ;
- l'Équation D.1 donne des résultats corrects si la condition  $\gamma\delta^2 \approx 1$  est respectée. Néanmoins, elle surestime dans ce cas les contraintes pour des revêtements plus rigides et/ou plus épais.

Zhang *et al.* [290] corroborent les résultats de Klein [288] en ajoutant les conclusions suivantes : lorsque l'épaisseur du revêtement est égale à celle du substrat ( $\delta = 1,0$ ), l'erreur sur la valeur de la contrainte résiduelle d'un système dépôt/substrat est d'environ 80 % pour des revêtements peu rigides par rapport au substrat ( $\gamma = 0,1$ ) et est de 60 % pour ceux plus rigides ( $\gamma = 4,0$ ).

L'erreur est, au final, fonction de l'épaisseur et du module d'Young du système, elle est représentée par Xiancheng *et al.* [148], sur la Figure D.1.

Pureza *et al.* [291] démontrent que le modèle de Stoney est uniquement valide pour des métaux ou alliages possédant un faible coefficient de Poisson ( $\nu_s < 0,25$ ). Autrement, la contrainte calculée par l'Équation D.1 est sous-estimée.

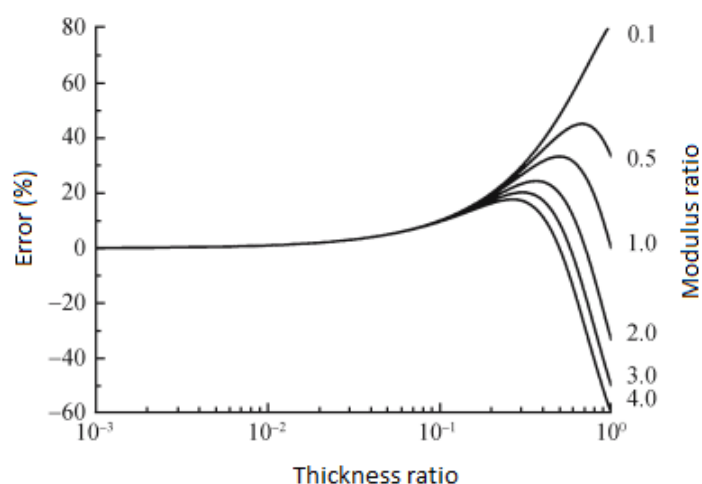


Figure D.1 : Représentation graphique de l'erreur  $\varepsilon_{St}$  (en pourcentage) sur les contraintes résiduelles lors de l'utilisation de l'Équation D.1 générées par le dépôt d'un multicouche stratifié

Enfin, Brenner *et al.* [224] estiment, dès 1950, que le modèle de Stoney commence à introduire des erreurs non négligeables dès lors que l'épaisseur du revêtement dépasse de 5 % celle du substrat métallique. Cela n'empêche pas certains auteurs de continuer à utiliser le modèle de Stoney :

- Kuroda *et al.* [146] l'utilisent dans le cadre de la projection plasma de molybdène, d'alliage à base de nickel et d'aluminium, sur des épaisseurs de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  (substrat : 2 mm). L'Équation D.1 est employée pour déterminer la contrainte résiduelle moyenne correspondant à la déformation finale ;
- Shinoda *et al.* [292] l'utilisent pour déterminer la contrainte générée durant la phase de projection ;
- Valarezo *et al.* [293] adoptent la même stratégie que Shinoda sur des revêtements en WC-Co réalisés par **HVOF** d'épaisseur comprise entre 150 et 300  $\mu\text{m}$  (substrat : 1,6 mm). Pour des épaisseurs de revêtements supérieures à 300  $\mu\text{m}$ , ils adoptent la méthode de Tsui, décrite par la suite de cette étude, pour s'affranchir des limites du modèle de Stoney : l'épaisseur du dépôt n'est plus négligeable devant celle du substrat ;
- Chen *et al.* [294] utilisent le modèle de Stoney pour des conditions expérimentales en adéquation avec les limites du modèle : ils étudient la courbure générée par un film fin de  $\text{SiO}_2$ , d'épaisseur variable entre 200 et 600 nm pour un substrat en polycarbonate transparent (3,25 mm d'épaisseur).

## b. Modèle de Brenner et Senderoff

L'Équation D.7 attribuée à Brenner et Senderoff [224] fait intervenir le module d'Young du revêtement.

$$\sigma_{BS} = \frac{E'_s t_s (t_s + \gamma^{5/4} t_c)}{6 t_c} \Delta K \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{D.7} \end{array}$$

Avec la même démarche que celle mise en avant avec le modèle de Stoney, Klein [288], définit l'erreur  $\varepsilon_{BS}$  permettant de quantifier l'imprécision du modèle de Brenner et Senderoff par l'Équation D.8, selon la théorie générale proposée par Townsend *et al.* [289].

$$\varepsilon_{BS} = \frac{\sigma_{BS} - \bar{\sigma}_c}{\bar{\sigma}_c} = \varepsilon_{St} + \frac{4\delta(1+\delta)(\gamma-1)}{1+\gamma\delta^3} \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{D.8} \end{array}$$

La Figure D.2 représente l'évolution de l'erreur  $\varepsilon_{BS}$  en fonction des rapports  $\delta$  et  $\gamma$ . Il est constaté une augmentation de l'erreur  $\varepsilon_{BS}$  selon une augmentation des rapports  $\delta$  et  $\gamma$ . Cette erreur avoisine 800 % lorsque  $\delta = 0,6$  et  $\gamma = 4,0$

De plus, l'Équation D.8, toujours selon Klein [288], semble générer de grosses erreurs (de l'ordre de 100 %), même lorsque le rapport  $\delta$  n'excède pas 0,1, pour  $\gamma = 1$ , comme l'illustre la Figure D.2 : le modèle mathématique de Brenner et Senderoff semble être à proscrire, il

échoue à décrire la dépendance de la contrainte du revêtement à son épaisseur. Z. Xiancheng *et al.* [148] arrivent aux mêmes conclusions.

L'ensemble des auteurs ayant travaillé sur la précision des modèles de détermination des contraintes résiduelles [148], [288], [290], se sont basés dans le cas du modèle de Brenner *et al.* [224] sur l'Équation D.7. Cette dernière, la plus utilisée dans la littérature, n'est pas la seule équation développée par Brenner *et al.* [224].

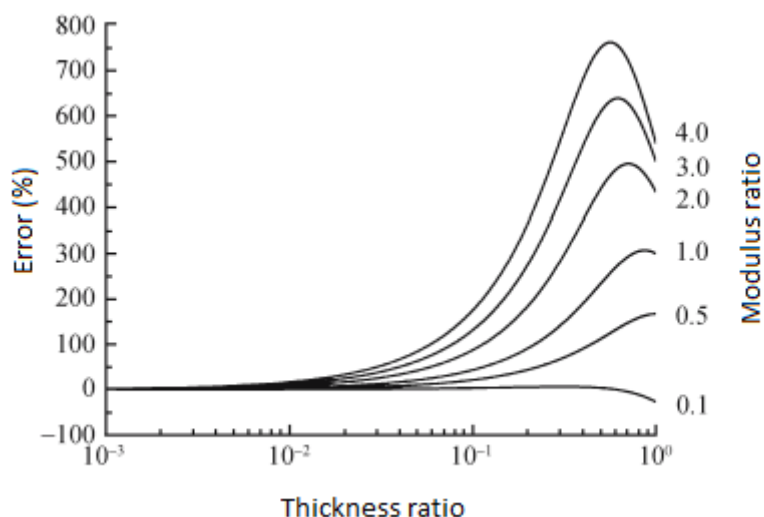


Figure D.2 : Représentation graphique de l'erreur  $\epsilon_{BS}$  (en pourcentage) sur l'évaluation des contraintes résiduelles lors de l'utilisation de la formule de Brenner et Senderoff [148]

Le paragraphe suivant traite des différentes équations théoriques et semi-empiriques développées par Brenner *et al.* (très peu évoquées et utilisées dans la littérature).

Tout comme les différents travaux préalablement effectués avant 1950, Brenner *et al.* ont développé leur modèle à partir de dépôts obtenus par voie électrolytique, via la connaissance de la courbure des échantillons plans (éprouvettes rectangulaires). Ils introduisent trois méthodes pour la quantification des contraintes résiduelles.

### i. Méthode 1

Le revêtement est déposé sur un substrat plan métallique tenu mécaniquement de telle façon à ce qu'aucune flexion ou contraction du système substrat/revêtement ne puisse se produire pendant sa réalisation (Figure D.3a). Cela signifie que le substrat ne voit pas les contraintes générées par le dépôt. Le système, rigide, ne possède aucun degré de liberté.

Le maintien mécanique du système est ensuite relâché. Le système est alors libre de se mouvoir dans l'espace jusqu'à son état d'équilibre (Figure D.3d). Brenner *et al.* [224] dissocient les étapes de contraction (Figure D.3b) et de flexion du système (Figure D.3c).

De leur première méthode et en posant l'hypothèse majeure que le revêtement et le substrat possèdent un module d'Young du même ordre de grandeur, ils aboutissent à l'Équation D.9, permettant d'estimer la contrainte résiduelle totale au sein du revêtement selon les principaux paramètres du système :

$$\sigma_c = \frac{E_s(t_c + t_s)^3}{6t_c t_s} \Delta K \quad \text{Équation D.9}$$

Lorsque le module d'Young du revêtement est deux fois plus important que celui du substrat métallique ( $\gamma > 2$ ), l'Équation D.9 devient l'Équation D.10 :

$$\sigma_c = \left( \frac{E_c(t_c + t_s)^3}{6t_c t_s} - \frac{(E_c - E_s)t_s^3}{6t_c(t_c + t_s)} \right) \Delta K \quad \text{Équation D.10}$$

Enfin, Brenner *et al.* proposent une équation semi-empirique (Équation D.11), plus simple à utiliser que l'Équation D.10, qui donne les mêmes résultats à « quelques pourcents » près [224] :

$$\sigma_c = \frac{E_s \left( t_s + \frac{E_c}{E_s} t_c \right)^3}{6t_c t_s} \Delta K \quad \text{Équation D.11}$$

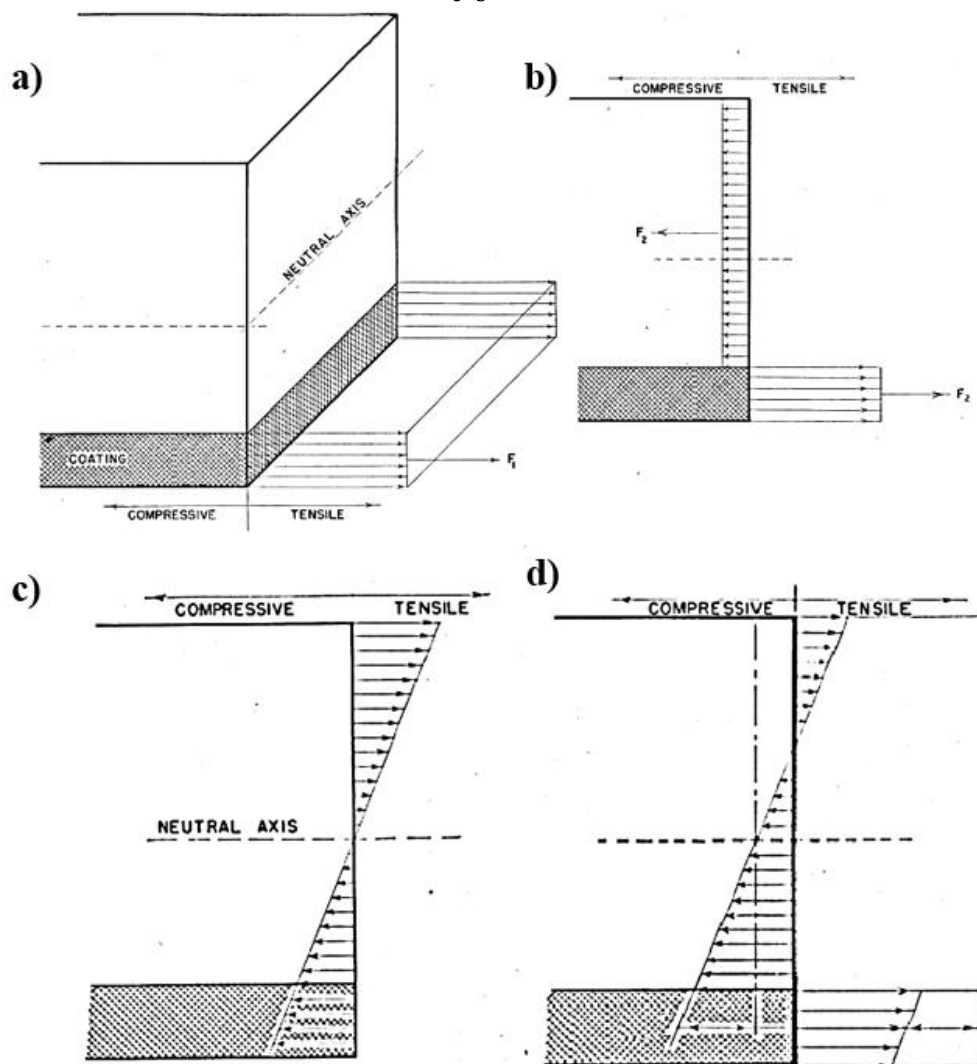


Figure D.3 : Profil des contraintes présentes au sein du système substrat/revêtement selon différentes configurations, (a) contraintes au sein d'un système entièrement rigide et exclusivement localisées au sein du dépôt, profil de contrainte après le système (b) contracté, (c) courbé, (d) contraintes à l'équilibre : combinaison de l'état (b) et (c) [224]

## ii. Méthode 2

Le revêtement est plaqué sur un substrat plan métallique tenu mécaniquement de telle façon que le système ne puisse se courber. Néanmoins, contrairement à la première méthode, le système peut se contracter durant la phase de dépôt (Figure D.4a). Le maintien mécanique du système est ensuite relâché, permettant à ce dernier d'atteindre son état d'équilibre (Figure D.4b).

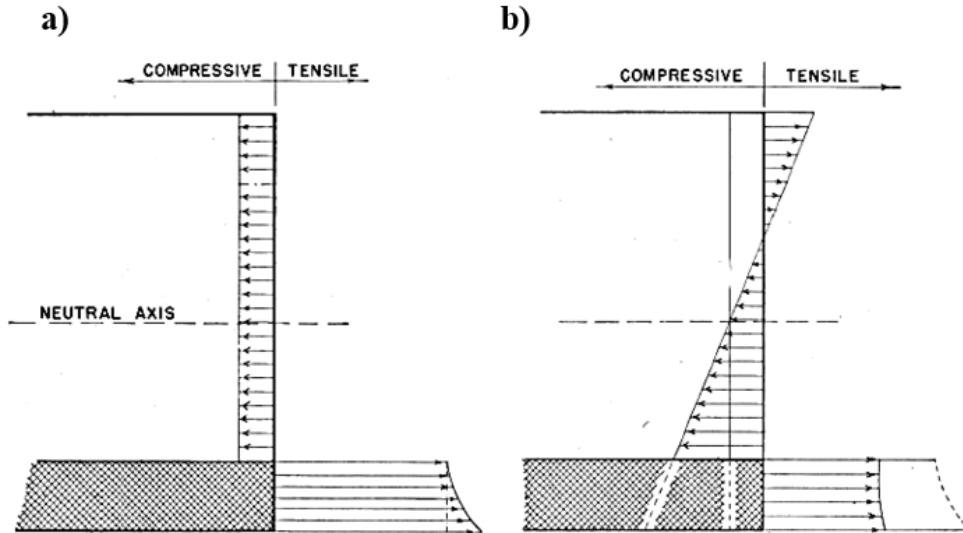


Figure D.4 : (a) Profil des contraintes au sein du système durant la phase de dépôt, pour un système autorisé seulement à se contracter, (b) contraintes à l'issue de la flexion du système, état d'équilibre final [224]

De la même façon que la méthode 1, Brenner *et al.* dissocient le cas où les modules d'Young du substrat et du revêtement sont équivalents (Équation D.12) de celui où ils diffèrent d'un facteur 2. Néanmoins, ils ne proposent pas d'équation pour ce dernier cas.

$$\sigma_c = \frac{E_s(t_s + t_c)^3}{3t_c(2t_s + t_d)} \Delta K \quad \text{Équation D.12}$$

## iii. Méthode 3

Pour cette dernière méthode, le système est entièrement libre d'évoluer dans l'espace durant les phases de dépôt et de refroidissement. Le profil caractéristique des contraintes, associé à cette méthode est représenté sur la Figure D.5. Comme les deux autres méthodes, une importante discontinuité des contraintes est présente à l'interface du système, ce qui peut aboutir à la délamination du revêtement.

Enfin, comme les deux premières méthodes, Brenner *et al.* dissocient les cas selon la valeur des modules d'Young du substrat et du revêtement. Pour des modules d'Young similaires, ils obtiennent l'Équation D.13, pour le cas où  $\gamma = 2$ , l'Équation D.14 est obtenue.

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s (t_s + t_c)}{6t_c} \Delta K \quad \text{Équation D.13}$$

$$\sigma_c \left( \left( \frac{1 + H^2}{2H} \right) \tanh^{-1} \left( \frac{H - Q}{1 - HQ} \right) + \left( \frac{1 - H^2}{2H} \right) \tan^{-1} \left( \frac{H - Q}{1 + HQ} \right) - H^2 \tanh^{-1} \left( \frac{H^2 - Q^2}{1 - H^2 Q^2} \right) \right) = \frac{E_s t_s}{6} \Delta K$$

Équation D.14

Avec  $H^4 = \frac{E_c - E_s}{E_c}$  et  $Q = \frac{H t_s}{(t_s + t_c)}$

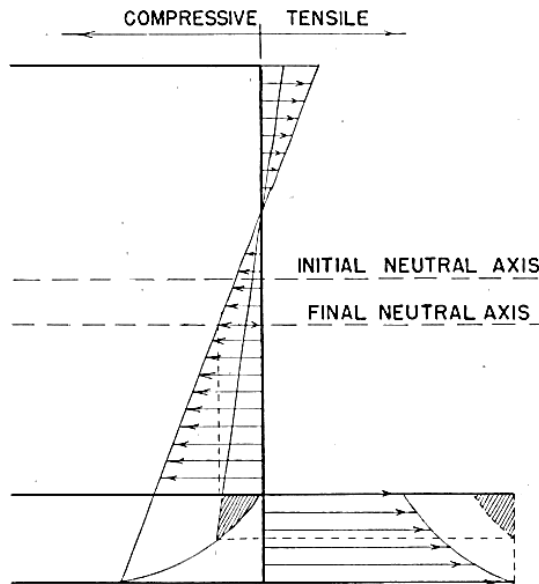


Figure D.5 : Profil des contraintes au sein du système substrat/revêtement lorsque celui-ci n'est pas contraint pendant les phases de dépôt et de refroidissement [224]

L'Équation D.14 dite équation de Brenner et Senderoff généralisée est la plus complète et la plus représentative des revêtements obtenus par voie électrolytique, où le système est libre de se courber et de se contracter pendant les phases de dépôt et de refroidissement. Sa complexité explique certainement pourquoi elle n'est pas utilisée dans la littérature. Néanmoins, en considérant un développement limité au premier ordre [224], l'Équation D.14 peut être écrite sous la forme (similaire à l'Équation D.10, issue de la méthode 2) :

$$\sigma_c = \left( \frac{E_s t_s (t_c + t_s)}{6 t_c} - \frac{(E_c - E_s) t_s^3}{6 t_c (t_c + t_s)} \right) \Delta K$$

Équation D.15

Enfin, pour  $t_c < t_s/2$ , Brenner *et al.* [224] ont proposé l'Équation D.7, formule semi-empirique), qui donne des résultats similaires à ceux de l'Équation D.14. Cette équation semi-empirique simplifiée se trouve être l'équation la plus utilisée dans la littérature pour la quantification des contraintes résiduelles : Lasseur *et al.* [174] l'utilisent pour la quantification des contraintes de trempe, sur des dépôts d'YSZ, d'épaisseur comprise entre 100 et 400  $\mu\text{m}$  (substrat : 1,3 mm).

### c. Modèle d'Inoue et Kobatake

Inoue et Kobatake [226] développent en 1958, peu de temps après les travaux de Brenner *et al.* [224], un modèle similaire dans le principe à celui détaillé par Benabdi et Roche [147]. C'est-à-dire un modèle permettant la détermination des contraintes résiduelles présentes



au sein d'un système bicomposant (revêtement solidaire d'une surface solide (substrat)) par l'étude de la courbure du système lorsqu'il est soumis à un gradient de température. Le système est assimilé à une poutre, de variables identiques à celles présentées sur la [Figure D.7](#), de matériaux homogènes et isotropes. Ainsi, sous l'effet de la température et de l'adhérence du dépôt sur le substrat, des contraintes apparaissent et déforment le système.

Inoue et Kobatake [226] font les hypothèses suivantes :

- la largeur et l'épaisseur du système sont « faibles » comparées à sa longueur ;
- les contraintes sont générées dans le plan parallèle au substrat/revêtement ;
- le module d'Young du revêtement est inférieur à celui du substrat ( $\gamma < 1$ ).

Enfin, ils se placent au centre du système pour éliminer les effets de bords : la distribution des contraintes dans une section n'est pas constante aux extrémités du système.

De leurs hypothèses et considérations, Inoue et Kobatake [226] aboutissent à l'[Équation D.16](#), permettant de calculer les contraintes résiduelles présentes dans le dépôt :

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s^2}{6 t_c (1 + \delta)} \frac{((1 - \gamma \delta^2)^3 (1 - \gamma) + (\gamma \delta (\delta + 2) + 1)^3 + \gamma (\gamma \delta^2 + 2\delta + 1)^3)}{2(1 + \gamma \delta)^3} \Delta K \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{D.16} \end{array}$$

Pour un système plus large, se présentant sous la forme d'une plaque plutôt que d'une poutre, il est nécessaire de remplacer les modules d'Young par les modules d'Young biaxiaux (l'équation n'est pas donnée).

Avec leur modèle théorique, Inoue et Kobatake [296] ont montré l'influence du taux de charge (particules sphériques d'oxyde de titane et des lamelles de talc et de graphite) dans une matrice à base de polymère sur des substrats en aluminium, sur la génération des contraintes résiduelles lors d'un traitement thermique à 120 °C.

#### **d. Modèle de Pureza *et al.***

Pureza *et al.* [291] ont proposé un siècle après les travaux menés par Stoney, un modèle permettant d'évaluer la contrainte de dépôts réalisés sur des substrats plans en adoptant un système tridimensionnel. Ils considèrent que le système par minimisation d'énergie se courbe dans l'espace de telle façon à ce que ce dernier soit considéré comme sphérique ([Figure D.6](#)).

Pour ce modèle, ils imposent un rapport  $\delta = 1/10$  entre l'épaisseur du revêtement et celle du substrat, une contrainte isotrope dans l'échantillon et une déformation de type sphérique de chacune des couches constituant le système.

De leur théorie de minimisation de l'énergie de déformation dans un système de coordonnées sphérique ( $r, \theta, \varphi$ ), ils aboutissent à l'[Équation D.17](#) :

$$\sigma_\theta = \sigma_\varphi = \frac{E_s}{6} \left( \frac{1}{1 - \nu_s - 2\nu_s^2} \right) \frac{t_s^2}{t_c} \Delta K \left( 1 - \frac{t_s \Delta K}{3G} \right)^{-1} \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{D.17} \end{array}$$

$$\text{Avec } G = \left( \frac{E_c t_c}{1 - \nu_c - 2\nu_c^2} \right) \left( \frac{2(1 - \nu_s - 2\nu_s^2)}{E_s t_s} \right)$$

Équation  
D.18

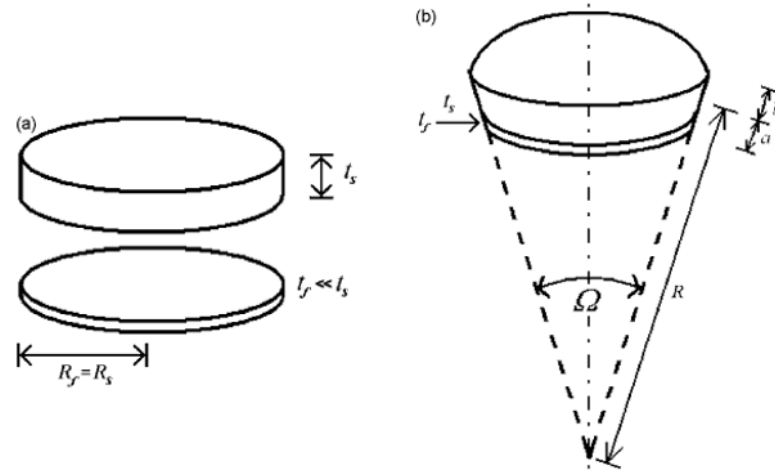


Figure D.6 : (a) Système substrat/revêtement plan non déformé, (b) système dans son état final, déformation sphérique du substrat et du revêtement. Prise en compte tridimensionnelle de la déformation du système initialement plan

Dans la quasi-totalité des cas, selon Pureza *et al.* [291] le terme  $t_s \Delta K / 3G$  est largement inférieur à 1 (ordre de grandeur  $10^{-3}$ ), ainsi l'Équation D.17 devient l'Équation D.19. Cette dernière conserve la linéarité entre la contrainte générée dans l'échantillon et la courbure qui en résulte : similaire à celle de Stoney (Équation D.1). La principale différence réside dans le terme  $2\nu_s^2$  au dénominateur, qui rend le modèle de Pureza *et al.* [291] valable pour  $0,25 \leq \nu_s \leq 0,4$ .

$$\sigma_\theta = \sigma_\varphi = \frac{E_s}{6} \left( \frac{1}{1 - \nu_s - 2\nu_s^2} \right) \frac{t_s^2}{t_c} \Delta K$$

Équation  
D.19

Pureza *et al.* [295] obtiennent une équation similaire à l'Équation D.19 dans le cas où ils considèrent que le système substrat/revêtement est cylindrique suite à sa déformation, via la même théorie de minimisation de l'énergie de déformation.

### e. Modèle de Röll

L'intérêt porté dans la compréhension des contraintes résiduelles générées par les techniques d'électrodéposition, de **PVD** (Physical Vapor Deposition) et de **CVD** (Chemical Vapor Deposition) et les différentes restrictions émises par les auteurs avant 1975 (Stoney [287], Brenner et Senderoff [224], Inoue et Kobatake [226]) poussent Röll [225] à développer son propre modèle mathématique.

Pour la quantification des contraintes générées au sein d'un dépôt, Röll considère plusieurs cas :

- le cas où la distribution de contraintes est anisotrope et inhomogène (comparée à ces prédécesseurs) ;
- le cas où elle est isotrope et homogène, en vue de simplifier les équations obtenues dans le premier cas.

En effet, avec cette considération, la contrainte développée dans le plan du revêtement ne dépend pas des coordonnées  $x$  et  $y$  : la contrainte est identique quelle que soit la position dans le dépôt (en ne considérant pas les extrémités).

Néanmoins quel que soit le cas, il travaille toujours sur des dépôts relativement fins (de l'ordre de quelques dizaines de micromètres), issus des techniques citées précédemment. Il définit un système classique constitué de deux parties rectangulaires de dimensions présentées sur la [Figure D.7](#), pour lequel le plan  $xy$  est le plan parallèle au dépôt.

Les équations issues du premier cas ne sont pas détaillées dans le manuscrit du fait de leur complexité (nécessité d'utiliser un tableur ou un logiciel de calcul numérique pour pouvoir l'appliquer). La détermination de la contrainte résiduelle au sein du revêtement est réalisée avec la résolution d'équations matricielles (4x4).

Pour le deuxième cas, cas développé par tous les auteurs dans la littérature du fait des simplifications, Röll [225] obtient l'[Équation D.20](#). Elle permet d'établir la distribution de contraintes dans l'épaisseur du revêtement : en tension et homogène dans la direction perpendiculaire au substrat (axe  $z$ ). Elle fait intervenir des paramètres liés à la déformation du système ( $\alpha$  s'apparente à une déformation et  $\beta$  à une courbure) :

$$\sigma_c = \sigma_0 + E_c'(\alpha + \beta z) \quad \text{Équation D.20}$$

$$\alpha = -\left(\frac{1}{3}t_c(E_s't_s^3 + E_c't_c^3) + \frac{1}{4}t_c^2(E_s't_s^2 - E_c't_c^2)\right)\sigma_0(\text{DET})^{-1} \quad \text{Équation D.21}$$

$$\beta = -\left(\frac{1}{2}t_c(E_s't_s^2 - E_c't_c^2) + \frac{1}{2}t_c^2(E_s't_s + E_c't_c)\right)\sigma_0(\text{DET})^{-1} \quad \text{Équation D.22}$$

$$(\text{DET}) = \frac{1}{3}(E_s't_s + E_c't_c)(E_s't_s^3 + E_c't_c^3) - \frac{1}{4}(E_s't_s^2 - E_c't_c^2) \quad \text{Équation D.23}$$

Avec  $\sigma_0$  la contrainte résiduelle présente dans le revêtement postdépôt (MPa) et DET le déterminant de la matrice considérée par Röll [225].

L'[Équation D.20](#) a la particularité de faire intervenir la contrainte résiduelle présente au sein du revêtement postdépôt (liée à la contrainte de trempe dans le cas de revêtements réalisés par projection plasma). D'une façon générale (sans tenir compte d'approximations majeures), aucune équation permettant de la calculer n'est présentée par Röll. [225]. Il faudra attendre 1997, avec les travaux de Tsui et Clyne. [250], pour qu'un modèle adapté aux revêtements réalisés par projection plasma soit proposé.

Néanmoins, Röll [225] propose une approximation ([Équation D.24](#)), redémontrée par Benabdi et Roche [147], permettant d'évaluer cette contrainte résiduelle (obtenue avec l'[Équation D.22](#)), valable lorsque l'épaisseur du revêtement peut être négligée devant celle du substrat ( $\delta^m \approx 0$ , pour  $m \geq 2$ ).

$$\sigma_0 = \frac{E_s t_s^2}{6t_c(1 - \nu_s)} \Delta K(1 + \delta(4\gamma^* - 1)) \quad \text{Équation D.24}$$

$$\text{Avec } \gamma^* = \frac{E_c(1 - \nu_s)}{E_s(1 - \nu_c)}$$

Équation  
D.25

## f. Modèle de Benabdi et Roche

Benabdi et Roche [147] ont proposé en 1996, différents modèles mathématiques permettant de quantifier les contraintes résiduelles de systèmes multicouches pour des épaisseurs de substrats et de revêtements très variables, y compris dans le cas où l'épaisseur du dépôt est égale à celle du substrat métallique.

Pour ces modèles, ils ont considéré que les matériaux constituant le système bicouche plan (substrat et revêtement) représenté sur la Figure D.7, sont homogènes, isotropes et élastiques. Durant la phase de dépôt, le revêtement développe des contraintes dans les plans parallèle et perpendiculaire au substrat (dans l'épaisseur du revêtement). Une distribution constante dans toute l'épaisseur du revêtement peut être considérée, ce qui est généralement le cas pour les dépôts « fins », développés par voie électrolytique. Sous l'action des forces et des moments, des contraintes résiduelles se développent au sein du système ; le bicouche se déforme élastiquement et se courbe. Benabdi et Roche [147] assument également que les forces générées en compression sont négatives et celles en tension, positives, ce qui est en accord avec les travaux de von Preissig [297].

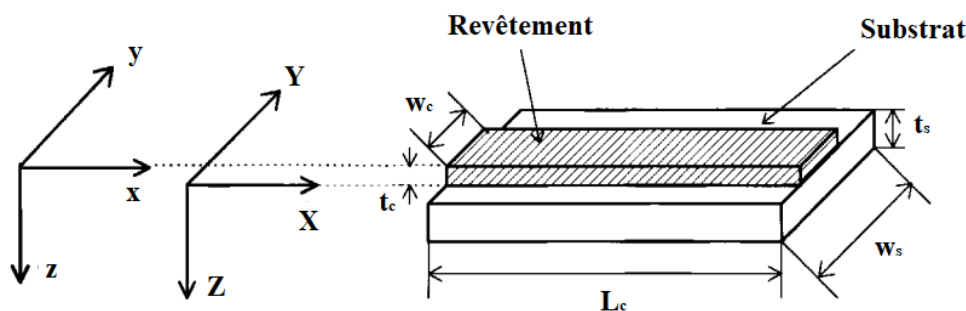


Figure D.7 : Représentation du système utilisé pour les modèles proposés par Benabdi et Roche [147]

Benabdi et Roche [147] différencient quatre situations pour la quantification des contraintes résiduelles, selon les dimensions du système et les interactions entre le revêtement et le substrat lors de leur déformation mutuelle.

### i. Premier cas

Pour cette configuration, la déformation du revêtement n'implique pas de déformation dans le substrat et les effets de Poisson ne sont pas considérés ( $w_c < 5t_c$ ). Cela signifie que le système s'apparente à une poutre où les forces de cisaillement ne sont pas prises en compte. De plus, aucune force latérale, se développant dans une section de la poutre, n'est considérée. L'ensemble des sections constituant le système sont planes, avant, pendant et après la sollicitation mécanique de l'échantillon. Enfin, les éléments longitudinaux de la poutre (système) sont uniquement sujets à de la tension ou de la compression, ce qui induit des contraintes dans la direction X.

Basées sur ces différentes hypothèses, Benabdi et Roche [147] proposent l'Équation D.26 :

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s^2}{6t_c} \Delta K \left( 1 + \delta(4\gamma - 1) + \delta^2 \left( \gamma^2(\delta - 1) + 4\gamma + \frac{(1 - \gamma)^2}{1 + \delta} \right) \right) \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{D.26} \end{array}$$

Il est possible de retomber sur l'équation de Stoney à partir de l'Équation D.26, en supposant  $\delta$  proche de zéro, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur du revêtement est négligeable devant celle du substrat. De plus, lorsque le premier ordre du rapport  $\delta$  ne peut être négligé mais que les suivants peuvent l'être ( $\delta^n \approx 0$ , pour  $n \geq 2$ ), alors l'Équation D.26 peut s'écrire :

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s^2}{6t_c} \Delta K (1 + \delta(4\gamma - 1)) \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{D.27} \end{array}$$

L'Équation D.27 correspond à celle proposée par Röhl [225], dans le cadre de son approximation linéaire.

## ii. Deuxième cas

Cette situation correspond au premier cas, mais en considérant les effets de Poisson. Le système n'est plus considéré comme une poutre mais comme une plaque, à l'intérieur de laquelle des contraintes sont générées dans les directions X et Y. Une approche bidimensionnelle est donc considérée. En supposant des contraintes isotropes et homogènes dans le système, les effets de Poisson peuvent être incorporés au premier modèle en modifiant uniquement les modules d'Young (modules d'Young biaxiaux).

L'Équation D.26 devient alors l'Équation D.28 :

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s^2}{6t_c(1 - \nu_s)} \Delta K \left( 1 + \delta(4\gamma^* - 1) + \delta^2 \left( \gamma^{*2}(\delta - 1) + 4\gamma^* + \frac{(1 - \gamma^*)^2}{1 + \delta} \right) \right) \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{D.28} \end{array}$$

De la même façon que pour le premier cas, il est possible de retomber sur l'équation de Stoney (Équation D.1) et l'approximation de Röhl (Équation D.24), en considérant un revêtement fin, dont l'épaisseur est négligeable devant celle du substrat.

## iii. Troisième cas

Contrairement aux deux premiers cas, la déformation dans le plan du système bicouche est maintenant considérée. La déformation du revêtement entraîne une déformation du substrat, sans le courber. Sans prendre en compte les effets de Poisson, c'est-à-dire en considérant le système comme une poutre ( $w < 5t$ ), Benabdi et Roche [147] obtiennent l'Équation D.29 :

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s^2}{6t_c} \frac{1}{(1 + \gamma\delta)} \Delta K \left( 1 + \delta(4\gamma - 1) + \delta^2 \left( \gamma^2(\delta - 1) + 4\gamma + \frac{(1 - \gamma)^2}{1 + \delta} \right) \right) \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{D.29} \end{array}$$

L'Équation D.29 est similaire par sa forme à l'Équation D.16, proposée par Inoue et Kobatake [226]. Il en est de même pour les équations faisant intervenir les modules d'Young biaxiaux.

#### iv. Quatrième cas

Cette situation correspond au troisième cas, mais en ajoutant les effets de Poisson. L'Équation D.29 devient l'Équation D.30 :

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s^2}{6t_c(1-\nu_s)} \frac{1}{(1+\gamma^*\delta)} \Delta K \left( 1 + \delta(4\gamma^* - 1) + \delta^2 \left( \gamma^{*2}(\delta - 1) + 4\gamma^* + \frac{(1-\gamma^*)^2}{1+\delta} \right) \right) \quad \text{Équation D.30}$$

#### g. Modèle d'Atkinson

Atkinson [313] a proposé une équation dérivée de celle du modèle de Stoney, utilisée en 1999 par Schäfer *et al.* [298], par Mutter *et al.* [115] en 2016 et plus récemment par Singh *et al.* [299] en 2018 (Équation D.31).

$$\sigma_{At} = \frac{E'_s t_s^3}{6t_c^2(1+\delta)} \Delta K \quad \text{Équation D.31}$$

De la même façon que les modèles de Stoney et de Brenner et Senderoff, Klein [288] définit l'erreur  $\varepsilon_{At}$  en fonction des rapports  $\delta$  et  $\gamma$  (Équation D.32), illustrée sur la Figure D.8.

$$\varepsilon_{At} = \frac{\sigma_{At} - \overline{\sigma_c}}{\overline{\sigma_c}} = \varepsilon_{St} - \frac{\delta}{1+\gamma\delta^3} \quad \text{Équation D.32}$$

Pour l'Équation D.31, l'erreur  $\varepsilon_{At}$  sur les calculs des contraintes a été estimée à moins de 3 %, même pour des rapports d'épaisseurs de dépôt sur substrat,  $\delta$ , de l'ordre de 0,3. Tout comme l'Équation D.1, l'Équation D.31 fait uniquement intervenir le module d'Young du substrat pour la détermination des contraintes résiduelles.

En résumé, l'Équation D.31 propose des incertitudes sur les mesures correctes pour des valeurs de  $\delta < 0,4$ , ce que n'atteint pas l'Équation D.1, valable uniquement pour des revêtements fins. L'incertitude sur l'Équation D.31 est représentée sur la Figure D.8.

Comme il a été dit précédemment (cf. Figure 2.27), l'évolution de la courbure dans le cadre de la projection plasma de céramique se décline en trois parties. Il faut donc tenir compte de l'évolution de la courbure initiale dans les calculs des contraintes résiduelles. Ainsi, en tenant compte du modèle d'Atkinson, selon la Figure 2.27, l'Équation D.31 en utilisant les modules biaxiaux devient :

$$\sigma_{At} = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^3}{t_c^2(1+\delta)} (\Delta K_d - \Delta K_{in}) \quad \text{Équation D.33}$$

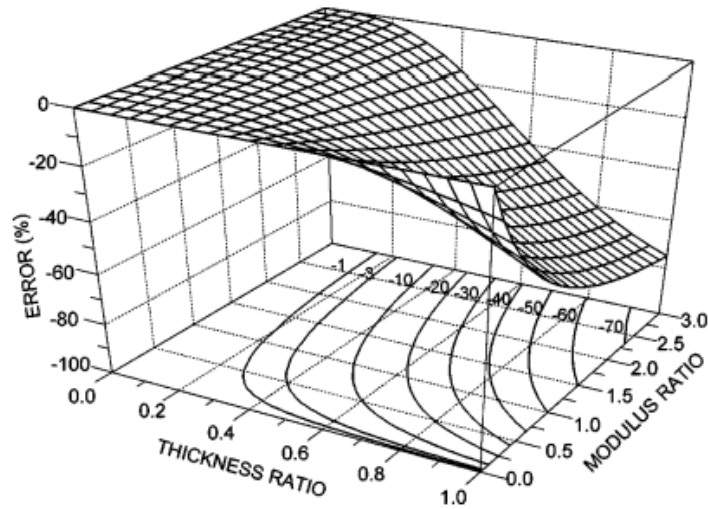


Figure D.8 : Représentation graphique de l'erreur  $\varepsilon_{At}$  en pourcentage pour l'utilisation de l'Équation D.31 [290]

Cette approche a été évoquée pour la première fois par Mutter *et al.* [115]. En considérant une évolution linéaire des contraintes de trempe et en supposant que l'influence de la préparation de surface, c'est-à-dire des aspérités de surface et des contraintes induites par le sablage, n'est présente que durant le premier cycle de projection, la contrainte de trempe moyenne ( $\sigma_{Qcm}$ ) peut s'écrire suivant l'Équation D.34 [115] :

$$\sigma_{At} = \sigma_{Qcm} = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{t_s^3}{t_c^2(1 + \delta)} \left( \frac{\Delta K_d - \Delta K_{in}}{n_{cycles} - 1} \right) n_{cycles} \quad \text{Équation D.34}$$

Avec  $n_{cycles}$  le nombre de cycles effectués par le dispositif de projection plasma,  $\Delta K_d$  la variation de courbure à la fin de la projection plasma ( $m^{-1}$ ) et  $\Delta K_{in}$  la variation de courbure induite par le premier passage de la torche à plasma ( $m^{-1}$ ).

Comme l'Équation D.33 relie la variation de courbure à la contrainte, la même équation peut être réécrite pour remonter aux contraintes de refroidissement, induites par le retour du système substrat/revêtement à  $T_{amb}$  :

$$\sigma_{At} = \sigma_{Th} = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{t_s^3}{t_c^2(1 + \delta)} \Delta K_{th} \quad \text{Équation D.35}$$

Pour le modèle d'Atkinson [313], comme pour la plupart des modèles évoqués ci-dessus, l'équation utilisée pour la quantification des contraintes de trempe et de refroidissement est la même, et est reliée exclusivement à la courbure du système substrat/revêtement.

## h. Modèle de Hsueh

La totalité des modèles présentés sont tous issus de systèmes bicouches, composés d'un substrat et d'un revêtement. Hsueh [300] développe, en 2001, un modèle adapté à un système multicouches : un substrat et  $n$  couches de dépôt d'épaisseur variable (Figure D.9). Les hypothèses employées sont les mêmes que celles formulées par Inoue et Kobatake [226].

Ainsi, Hsueh propose l'Équation D.36 pour la quantification des contraintes pour chaque couche  $i$  constituant le dépôt ( $1 \leq i \leq n$ ). Il propose également, celles présentes dans le substrat

(Équation D.37). Cette dernière met en évidence l'influence de chaque couche constituant le dépôt sur la génération des contraintes au sein du substrat.

$$\sigma_{c_i} = -\frac{E_s t_s^2}{6t_i} K_i + \frac{2E_i t_s}{3} K \quad \text{Équation D.36}$$

$$\sigma_s = \left( \frac{E_s}{3} (3z + 2t_s) - \frac{2}{3} \sum_{i=1}^n E_i t_i \right) \Delta K \quad \text{Équation D.37}$$

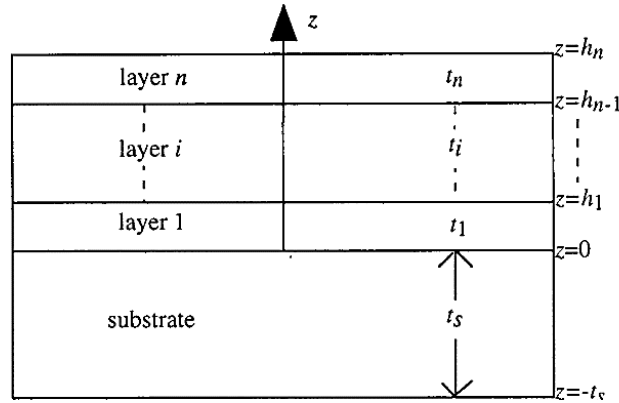


Figure D.9 : Illustration d'un système constitué de n couches de dépôt et des épaisseurs associées [300]

Il est plus intéressant, selon Hsueh [300], dans le cas particulier où le dépôt peut être considéré comme une seule couche, d'étudier la contrainte moyenne. Pour une épaisseur de dépôt relativement faible par rapport au substrat, la distribution de contraintes varie peu selon l'épaisseur du dépôt.

Avec la même démarche que celle employée dans le paragraphe précédent, il propose l'Équation D.38 :

$$\bar{\sigma}_c = \frac{E_s t_s^3 + E_c t_c^3}{6t_c(t_s + t_c)} \Delta K \quad \text{Équation D.38}$$

Hsueh constate que pour  $t_s \gg t_c$ , l'Équation D.38 coïncide avec l'équation de Stoney, désigné par ce dernier comme équation d'ordre zéro, noté  $\sigma_0$ . Ainsi, quand l'épaisseur du dépôt n'est pas négligeable devant celle du substrat, l'Équation D.38 peut se réécrire sous la forme (Équation D.39) :

$$\bar{\sigma}_c = \sigma_0 \left( \frac{1 + \gamma \delta^3}{1 + \delta} \right) \approx \sigma_0 \left( \frac{1}{1 + \delta} \right) \quad \text{Équation D.39}$$

Le deuxième terme dans l'Équation D.39 est l'approximation de l'équation de Hsueh au premier ordre, qui a également été montrée par Hui *et al.* [301] et par Hu et Huang [302]. Cette approximation donne des résultats cohérents par rapport à l'Équation D.38, lorsque  $\delta$  ne dépasse pas 0,3 comme l'illustre la Figure D.10. Cette dernière compare les deux relations, pour la détermination de la contrainte moyenne au sein du dépôt pour un système bicouche, par rapport au modèle de Stoney (équation d'ordre zéro). Ainsi, pour  $\delta$  proche de 0,1, l'écart de la contrainte mesurée dans le dépôt, entre les modèles de Hsueh et celui de Stoney, dépasse 10 %.



Une équation similaire (Équation D.40) dans l'écriture à celle issue de l'approximation de Hsueh (Équation D.39) a été proposée par Barklie et Davies [303] :

$$\sigma_c = \sigma_0 \left( \frac{1}{1 - \delta} \right) \quad \text{Équation D.40}$$

L'Équation D.39 sans l'approximation a également été montrée par Klein en 2000 [288] (Équation D.5) et par Kouyumdjiev dès 1985 [304].

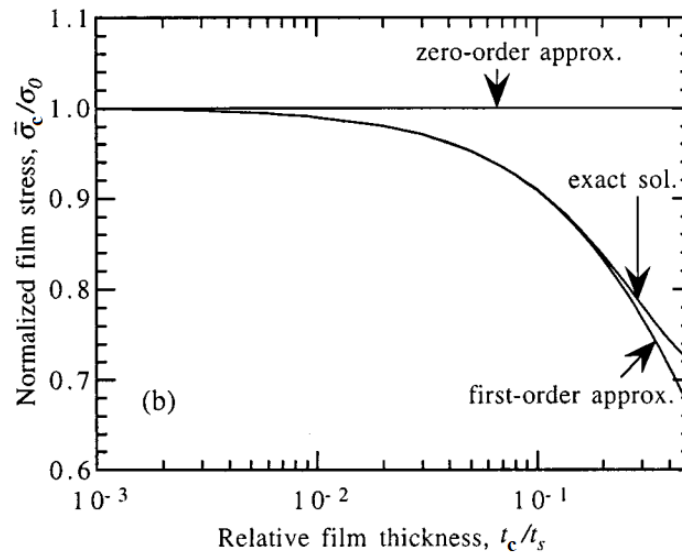


Figure D.10 : Comparaison des deux modèles proposés par Hsueh à celui de Stoney, illustration de la validité de l'approximation du premier ordre sur la solution exacte (Équation D.38) selon le rapport  $\delta$

### i. Modèle de Tsui et Clyne

Tsui et Clyne [250] furent parmi les premiers à s'intéresser à la distribution des contraintes issues de revêtements réalisés par projection plasma pour lesquels la construction se fait couche par couche, les unes sur les autres. Ils proposent un modèle analytique permettant la quantification des contraintes résiduelles issues des étapes de projection (contraintes de trempe) et de refroidissement (contraction thermique différentielle entre le substrat et le revêtement). Ce modèle est valable pour un système plan où les contraintes sont indépendantes les unes des autres. Le système se met en tension durant la phase de projection puis se refroidit ensuite jusqu'à  $T_{amb}$  (contraction).

Dans un premier temps, Tsui et Clyne s'intéressent à la contrainte de trempe générée suite à la projection d'une couche d'épaisseur fixe  $t_c'$  (Figure D.11). Le système substrat/revêtement, suite à l'émergence de la force en tension générée par la première couche ( $F_1$ ) se courbe (équilibre de force générant une réponse en compression dans le substrat : apparition d'un moment fléchissant  $M_1$ ).

Ils considèrent une génération de contraintes isotropes, homogènes ( $\sigma_x = \sigma_z$ ), planes ( $\sigma_y = 0$ ) et une réponse élastique du système (Figure D.11). Ainsi, la distribution de contraintes au sein du substrat est linéaire et celle, à mi-épaisseur, dans le revêtement est calculée avec l'Équation D.41 :

$$\sigma_{c_1} = \frac{F_1}{w_s t_c'} - E_c K_1 \left( \frac{t_c'}{2} - \delta_1 \right) \quad \text{Équation D.41}$$

Avec  $\delta_1$  la position de l'axe neutre à l'issue de la projection de la première couche (m),  $K_1$  la courbure du système générée par la première couche de dépôt, après la projection ( $m^{-1}$ ).

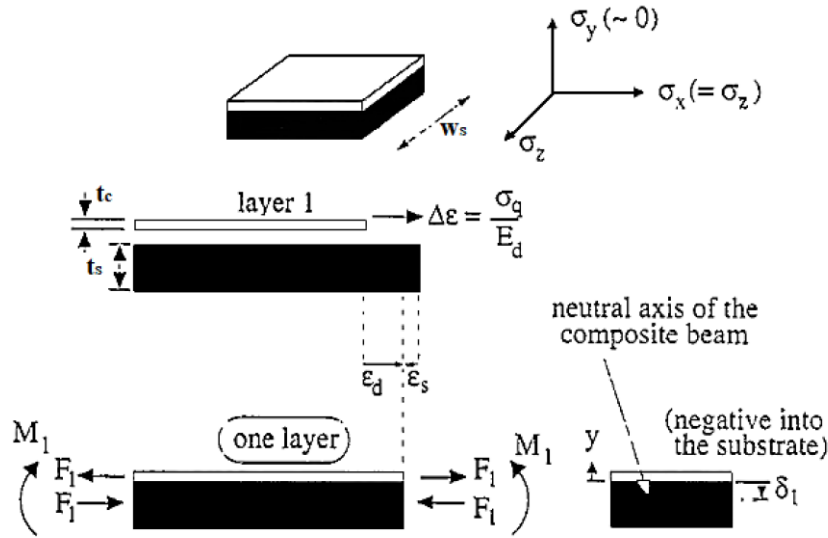


Figure D.11 : Illustration de la génération du moment fléchissant suite à la projection de la première couche et présentation du système plan considéré

Une deuxième couche, d'épaisseur égale à celle de la première, recouvre ensuite le système substrat/revêtement (première couche solidifiée), ce qui génère à son tour une force  $F_2$  et un moment fléchissant  $M_2$ . La contrainte générée au sein de la première couche est donc perturbée par celle générée dans la deuxième couche. La contrainte dans le revêtement est maintenant calculée avec l'Équation D.42 ( $y = t_c'/2$ ), et celle dans la deuxième couche ( $y = 3t_c'/2$ ) par l'Équation D.43 (voir Équation D.45 et Équation D.46, pour la détermination de  $F_1$ ,  $F_2$  et  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ) :

$$\sigma_{c_1} = \frac{F_1}{w_s t_c'} - E_c K_1 \left( \frac{t_c'}{2} - \delta_1 \right) - \frac{E_c F_2}{w_s (t_s E_s + t_c' E_c)} - E_c (K_2 - K_1) \left( \frac{t_c'}{2} - \delta_2 \right) \quad \text{Équation D.42}$$

$$\sigma_{c_2} = \frac{F_2}{w_s t_c'} - E_c (K_2 - K_1) \left( \frac{3t_c'}{2} - \delta_2 \right) \quad \text{Équation D.43}$$

La procédure conduisant à la projection de  $j$  couches est la même que celle employée pour les deux premières. Ainsi, la contrainte développée dans le revêtement ( $y = (j - 1/2)t_c'$ ), en adoptant la même configuration que le système proposé Figure D.9, est calculée avec l'Équation D.44 :

$$\sigma_{c_j} = \frac{F_j}{w_s t_c'} - E_c (K_j - K_{j-1}) \left( \left( j - \frac{1}{2} \right) t_c' - \delta_j \right) + \sum_{i=j+1}^n \left( \frac{-E_c F_i}{w_s (t_s E_s + (i-1)t_c' E_c)} - E_c (K_i - K_{i-1}) \left( \left( j - \frac{1}{2} \right) t_c' - \delta_i \right) \right) \quad \text{Équation D.44}$$

L'Équation D.44 est uniquement valable pour la détermination des contraintes de trempe, connaissant la courbure du système et les propriétés de base des matériaux impliqués. La force générée par la contraction du dépôt et la position de la ligne neutre sont respectivement calculées par l'Équation D.45 et l'Équation D.46 :

$$F_j = \sigma_Q w_s t_c' \left( \frac{t_s E_s + (j-1)t_c' E_c}{t_s E_s + j t_c' E_c} \right) \quad \text{Équation D.45}$$

$$\delta_j = \frac{(j t_c')^2 E_c - t_s^2 E_s}{2((j t_c') E_c + t_s E_s)} \quad \text{Équation D.46}$$

Avec  $\sigma_Q$  la contrainte de trempe intrinsèque au matériau constituant le revêtement (MPa).

Tsui et Clyne [250] ont également proposé un modèle pour le calcul des contraintes générées par le refroidissement du système. L'approche employée est la même que celle utilisée précédemment : Tsui et Clyne aboutissent à l'Équation D.47 ( $y = (j - 1/2)t_c'$ ) et à l'Équation D.48 ( $y = t_c$ ), permettant respectivement de quantifier la contrainte générée par le refroidissement du système dans la  $j^{\text{ème}}$  couche et pour un revêtement d'épaisseur  $t_c$ .

$$\sigma_{c_j} = \frac{F(\text{CTE})}{w_s t_c} - E_c (K - K_n) \left( \left( j - \frac{1}{2} \right) t_c' - \delta_n \right) \quad \text{Équation D.47}$$

$$\sigma_c = \frac{F(\text{CTE})}{w_s t_c} - E_c (K - K_n) (t_c - \delta_n) \quad \text{Équation D.48}$$

Avec :

$$F(\text{CTE}) = \frac{2(K - K_n)}{t_c + t_s} w_s \left( t_c E_c \left( \frac{t_c^2}{3} - t_c \delta_n + \delta_n^2 \right) + t_s E_s \left( \frac{t_s^2}{3} + t_s \delta_n + \delta_n^2 \right) \right) \quad \text{Équation D.49}$$

Ainsi, l'équation finale (Équation D.50) décrivant la distribution des contraintes dans un revêtement constitué de  $j$  couches s'écrit en additionnant l'Équation D.44 et l'Équation D.47 (contrainte de trempe et contrainte thermique) :

$$\begin{aligned} \sigma_{c_j} = & \frac{F_j}{w_s t_c'} - E_c (K_j - K_{j-1}) \left( \left( j - \frac{1}{2} \right) t_c' - \delta_j \right) \\ & + \sum_{i=j+1}^n \left( \frac{-E_c F_i}{w_s (t_s E_s + (i-1)t_c' E_c)} \right. \\ & \left. - E_c (K_i - K_{i-1}) \left( \left( j - \frac{1}{2} \right) t_c' - \delta_i \right) \right) + \frac{F(\text{CTE})}{w_s t_c} \\ & - E_c (K - K_n) \left( \left( j - \frac{1}{2} \right) t_c' - \delta_n \right) \end{aligned} \quad \text{Équation D.50}$$

Tsui et Clyne [250] ont également proposé un modèle pour des géométries cylindriques, dont le principe est similaire à celui décrit précédemment : construction d'un revêtement par incrémentation de cylindres d'épaisseur identique [305].

D'autres modèles ont été utilisés pour prédire les contraintes résiduelles présentes au sein de revêtements élaborés par projection plasma : Elsing *et al.* [306], Kroupa [307], Takeuchi *et al.* [308].

La plupart de ces modèles ne prennent pas en compte les contraintes de trempe générées pendant la phase de projection. D'autres utilisent des relations simplistes [107], comme l'Équation D.51 par exemple, pour décrire entièrement la génération des contraintes de trempe, qui s'avère être associée à un mécanisme trop complexe pour pouvoir être analysé analytiquement, malgré les tentatives de prise en compte des phénomènes de relaxation [108].

$$\sigma_{\max} = \alpha_0 E_0 \Delta T \quad \text{Équation D.51}$$

### j. Approximation de Xiancheng *et al.*

Xiancheng *et al.* [148] ont repris les résultats de Tsui et Clyne en 2007, afin d'utiliser les travaux novateurs faits sur l'intégration de la contrainte de trempe à la quantification des contraintes résiduelles. Ils proposent une simplification de l'Équation D.44, en supposant que les modules d'Young de l'ensemble des couches (n couches au total) constituant le dépôt sont du même ordre de grandeur que celui du substrat et que l'épaisseur de chaque couche déposée est fortement inférieure à celle du substrat.

En adoptant les mêmes notations et les hypothèses précédentes (approximation d'ordre 1), ils aboutissent à l'Équation D.52 ( $y = (j - 1/2)t_c$ ) :

$$\sigma_{c_j}(\text{trempe}) = \sigma_Q \left( 1 - 3\gamma\delta \left( \frac{n - \delta}{n^2} \right) (n - j) \right) = \sigma_Q \left( 1 - 3\gamma\delta \left( \frac{n - \delta}{n} \right) (t_c - y) \right) \quad \text{Équation D.52}$$

Xiancheng *et al.* [148] ont vérifié la validité de l'Équation D.52 comparée à celle proposée par Tsui et Clyne en prenant comme exemple :

- un substrat en acier inoxydable et un revêtement en NiCrAlY ;
- un nombre de couches n égale à 100 et une épaisseur de dépôt variable  $t_c$  ;
- une contrainte intrinsèque  $\sigma_Q$  au NiCrAlY égale à 65 MPa ;
- des modules d'Young pour l'acier et le NiCrAlY respectivement égales à 209 et 172 GPa.

Les résultats issus de leur comparaison sont illustrés sur la Figure D.12. Elle représente l'évolution de la contrainte de trempe normalisée selon la distance à l'interface, pour quatre épaisseurs de dépôts caractérisées par la variable  $\delta$  (0,1/0,2/0,3/0,4). La distance de zéro correspond à l'interface substrat/revêtement où une discontinuité de contraintes est toujours présente. Cette dernière augmente avec une augmentation de l'épaisseur du dépôt. Il en est de même pour la contrainte de trempe générée dans le dépôt et de la contrainte résultante d'un équilibre des forces et moments au sein du substrat. De plus, l'approximation de Xiancheng *et al.* [148] fournit des résultats quasiment identiques à la solution proposée par Tsui et Clyne [250], pour  $\delta \leq 0,4$ .

Néanmoins, la connaissance de la contrainte de trempe intrinsèque au matériau ainsi que les modules d'Young du système (mesurés expérimentalement) sont toujours nécessaires à la quantification de la contrainte de trempe.

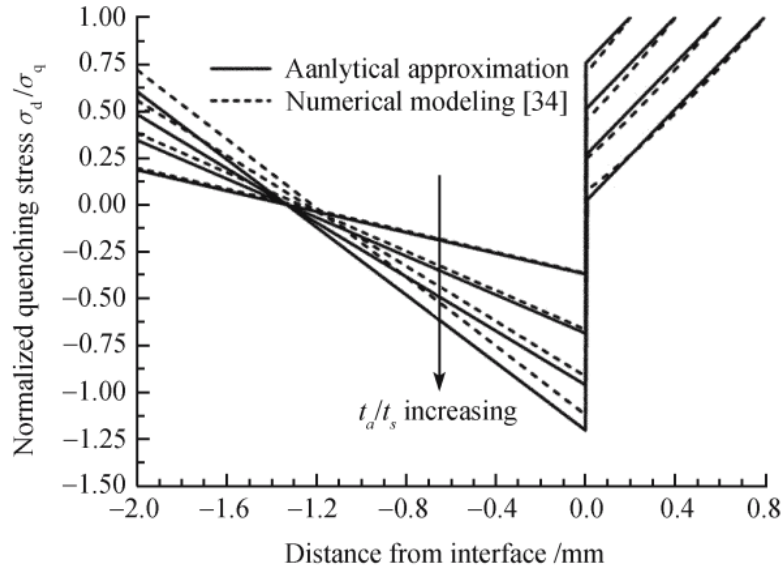


Figure D.12 : Représentation de la valeur de la contrainte de trempe normalisée au sein du dépôt selon la distance à l'interface pour le modèle proposé par Tsui et Clyne et l'approximation d'ordre 1 soumise par Xiancheng *et al.* pour un nombre de couches constituant le dépôt égale à 100 et différentes épaisseurs de dépôt ( $\delta = 0, 1/0, 2/0, 3/0, 4$ )

En complément de l'approximation décrite ci-dessus (Équation D.52), Xiancheng *et al.* [148] ont proposé une équation (pour  $0 \leq y \leq t_c$ ) permettant de décrire l'évolution de la contrainte de refroidissement en connaissant la courbure du système (Équation D.53) :

$$\sigma_c(\text{refroidissement}) = E_c \left( \frac{\int_{T_d}^{T_{\text{amb}}} (\alpha_s(T) - \alpha_c(T)) dT}{1 + \delta\gamma} + \Delta K \left( \frac{t_s}{2} \left( \frac{1 - \gamma\delta^2}{1 + \delta\gamma} \right) + y \right) \right) \quad \text{Équation D.53}$$

Enfin, en additionnant l'Équation D.52 et l'Équation D.53, l'évolution des contraintes résiduelles totales peut être estimée grâce à la connaissance préalablement des propriétés physiques et mécaniques des matériaux constituant le système.

### k. Autres modèles

McCarthy *et al.* [309] ont introduit dans les années 2000, une version modifiée de l'équation de Stoney (Équation D.1), plus complexe mais sans aucune explication apparente sur les hypothèses employées et son origine (Équation D.54). En comparant avec les modèles précédents, l'Équation D.54 est identique à l'Équation D.38 (modèle de Hsueh) en tenant compte des effets de Poisson.

$$\sigma_c = \frac{1}{6t_c} \left( \left( \frac{E_c}{1 - \nu_c} \right) \frac{t_c^3}{t_c + t_s} + \left( \frac{E_s}{1 - \nu_s} \right) \frac{t_s^3}{t_c + t_s} \right) \Delta K \quad \text{Équation D.54}$$

Elle a néanmoins été reprise, plus récemment (2014), par les travaux de Yang *et al.* [310], pour la quantification des contraintes résiduelles présentes au sein d'un dépôt d'YSZ (400  $\mu\text{m}$ ) avec

une sous couche de NiCoCrAlY (140  $\mu\text{m}$ ), réalisé par **APS** (Atmospheric Plasma Spraying) sur un substrat à base de nickel (Hastelloy®).

Chen *et al.* [311] sont parmi les premiers à considérer des transformations de phase et une déformation plastique du dépôt pour la quantification des contraintes résiduelles. Ils proposent deux modèles bicouches pour la prédiction des contraintes générées par la projection à arc électrique double fils d'acier :

- un premier où ils tiennent compte de la plasticité du dépôt sous l'action des températures mises en jeu (700 °C) durant la projection. La contrainte résiduelle présente au sein du dépôt ( $\sigma_c$ ) à l'instant final (postrefroidissement) est exprimée par l'Équation D.55 ;

$$\sigma_c = - \left( \frac{H_c t_c (6(t_c + t_s)t_c - 3t_c t_s - 4t_c^2) - E_s t_s^3}{6t_c(t_c + t_s)} \right) \Delta K \quad \text{Équation D.55}$$

Avec  $H_c$  une grandeur caractéristique de la plasticité du matériau, lié à l'écroutissage (GPa).

- un deuxième, plus complexe, où ils prennent en compte une transformation de phase martensitique du revêtement. C'est un modèle exclusivement dédié à la projection thermique de métaux, plus particulièrement d'acier, ne pouvant être appliqué aux revêtements en céramique. Ces derniers ne présentent pratiquement aucune plasticité avant rupture [312].

## B. Choix du modèle

La quantification des contraintes générées durant les phases de projection (contraintes de trempe) et de refroidissement (contraintes de refroidissement), nécessitent le choix d'un modèle parmi ceux présentés ci-dessus.

Or, certains modèles ne peuvent être utilisés compte tenu des hypothèses faites sur l'épaisseur et le module d'Young du dépôt. Les revêtements en cordiérite considérés dans le chapitre 4 ont une épaisseur minimale de 700  $\mu\text{m}$  et un module d'Young de 57 GPa. Le substrat en aluminium a une épaisseur de 2,3 mm et un module d'Young de 69 GPa.

Ainsi, le modèle de Stoney (Équation D.1), développé initialement pour des dépôts électrolytiques, semble être à proscrire compte tenu de l'épaisseur obtenue (700  $\mu\text{m}$ ).

Les équations présentées par Brenner et Senderoff pour leur méthode 1 et 2 ne sont pas applicables aux conditions opératoires employées avec l'ICP, où le système est libre d'évoluer dans l'espace durant les phases de projection et de refroidissement. L'Équation D.14, issue de la méthode 3, utilisée lorsque le module d'Young du revêtement est inférieur à celui du substrat (hypothèse d'un facteur 2 selon Brenner et Senderoff [224]), ne peut être appliquée compte tenu des modules d'Young évoqués précédemment. Selon Klein [288], l'Équation D.7 échoue à décrire la dépendance de la contrainte du revêtement à son épaisseur. Ainsi, du modèle de Brenner et Senderoff, aucune équation ne peut être utilisée.

Aucune indication n'écarte le modèle d'Inoue et Kobatake (Équation D.16) compte tenu des hypothèses présentées (épaisseur et module d'Young).

Le modèle de Pureza (Équation D.19) ne peut être utilisé car les effets de Poisson ne sont pas pris en compte, du fait des dimensions des éprouvettes (facteur 10 entre la longueur et la largeur).

L'approximation du modèle de Röhl (Équation D.24) valable lorsque  $\delta^m \approx 0$ , pour  $m \geq 2$  peut être envisagée. En effet, pour les revêtements de cordiérite  $\delta = 0,3$ .

Sans tenir compte des effets de Poisson, seul le premier et le troisième cas du modèle de Benabdi et Roche [147] sont considérés.

Le modèle d'Atkinson, utilisé en 1999 par Schäfer *et al.* [298], par Mutter *et al.* [115] en 2016 et plus récemment par Singh *et al.* [299] en 2018, ne peut pas être écarté, selon les travaux réalisés par Klein [288].

Enfin, les modèles de Hsueh, de Tsui et Clyne et de Xiancheng *et al.* [148] peuvent également être considérés. La littérature ne présente aucune hypothèse s'opposant à leur utilisation pour l'étude présentée ici (le modèle de Xiancheng *et al.* est valable uniquement pour la détermination des contraintes de refroidissement).

De la vingtaine d'équations recensées par la littérature, sept peuvent être appliquées aux revêtements en cordiérite d'épaisseur 700  $\mu\text{m}$  sans préférence *a priori*. Le choix du modèle a donc été fait expérimentalement à partir des résultats issus de l'étude de l'influence de l'épaisseur sur la génération de la courbure présentée dans le chapitre 4.

Les différentes expressions associées aux modèles potentiellement utilisables, écrites en tenant compte des coefficients  $\delta$  (rapport entre l'épaisseur du revêtement et du substrat) et  $\gamma$  (rapport entre le module d'Young du revêtement et du substrat), sans considérer les effets de Poisson, sont résumées dans le Tableau D.1.

Tableau D.1 : Équations utilisables pour la détermination des contraintes résiduelles

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s}{6\delta} \frac{1}{(1+\delta)} \left( \frac{((1-\gamma\delta^2)^3(1-\gamma) + (\gamma\delta(\delta+2)+1)^3 + \gamma(\gamma\delta^2+2\delta+1)^3)}{2(1+\gamma\delta)^3} \right) \Delta K$$

issue de l'Équation D.16  
(Inoue et Kobatake)

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s}{6\delta} (1 + \delta(4\gamma - 1)) \Delta K$$

issue de l'Équation D.24  
(Benabdi et Roche)

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s}{6\delta} \left( 1 + \delta(4\gamma - 1) + \delta^2 \left( \gamma^2(\delta - 1) + 4\gamma + \frac{(1-\gamma)^2}{1+\delta} \right) \right) \Delta K$$

issue de l'Équation D.26  
(Benabdi et Roche)

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s}{6\delta^2} \frac{1}{(1+\delta)} \Delta K$$

issue de l'Équation D.31  
(Atkinson)

$$\sigma_c = \frac{E_s t_s}{6\delta} \left( \frac{1 + \gamma\delta^3}{1 + \delta} \right) \Delta K$$

issue de l'Équation D.38  
(Hsueh)

$$\sigma_c = t_s E_s \left( \frac{2}{t_s^2 \delta (1 + \delta)} \left( \delta \gamma \left( \frac{(\delta t_s)^2}{3} - \delta t_s \delta_n + \delta_n^2 \right) + \left( \frac{t_s^2}{3} + t_s \delta_n + \delta_n^2 \right) \right) - \gamma \left( \frac{1}{2} \left( \frac{1 - \gamma \delta^2}{1 + \delta \gamma} \right) + \delta \right) \right) \Delta K$$

issue de l'Équation D.48  
(Tsui et Clyne)

$$\sigma_c = E_s \gamma \left( \frac{(\alpha_s - \alpha_c)(T_{amb} - T_d)}{1 + \delta \gamma} + \left( \frac{1}{2} \left( \frac{1 - \gamma \delta^2}{1 + \delta \gamma} \right) + \delta \right) t_s \Delta K \right)$$

issue de l'Équation D.53  
(Xiancheng *et al.*)



La mesure de la flèche d'éprouvettes en aluminium a mis en évidence une augmentation conséquente de la courbure postrefroidissement (de  $-0,369$  à  $-0,569$   $m^{-1}$ ) avec une augmentation de l'épaisseur des revêtements de cordiérite (de 700 à 2 000  $\mu m$ ), cf. §4.2.4.1. La contrainte de refroidissement reliée à cette courbure a été calculée avec les sept équations présentées dans le [Tableau D.1](#). Cette dernière, définie comme la différence de courbure entre la fin du refroidissement et la fin de la projection, est représentée dans le [Tableau D.2](#). L'épaisseur du revêtement et la température de projection (seule l'approximation de Xiancheng *et al.* [148] l'utilise, [Équation D.53](#)) sont également représentées.

Tableau D.2 : Contrainte de refroidissement selon quatre épaisseurs de revêtements en cordiérite, pour les expressions exposées dans le [Tableau D.1](#)

		Caractéristiques			
<b>Grandeurs</b>	Épaisseur ( $\mu m$ )	700	1 000	1 350	2 000
	Température ( $^{\circ}C$ )	110	110	110	110
	$\delta = t_c/t_s$	0,30	0,43	0,59	0,87
	Courbure ( $m^{-1}$ )	- 0,369	- 0,466	- 0,528	- 0,569
		Contraintes (MPa)			
<b>Expressions</b>	<a href="#">Équation D.16</a>	- 43	- 44	- 44	- 43
	<a href="#">Équation D.24</a>	- 43	- 43	- 40	- 35
	<a href="#">Équation D.26</a>	- 50	- 54	- 58	- 64
	<a href="#">Équation D.31</a>	- 81	- 45	- 26	- 11
	<a href="#">Équation D.38</a>	- 25	- 21	- 17	- 13
	<a href="#">Équation D.48</a>	- 20	- 12	- 3	9
	<a href="#">Équation D.53</a>	- 77	- 83	- 89	- 95

Quel que soit le modèle mathématique utilisé, les contraintes de refroidissement sont négatives, à l'exception du modèle de Tsui et Clyne ([Équation D.48](#)), lorsque l'épaisseur du revêtement est égale à 2 mm ( $\delta$  proche de 1).

Les valeurs affichées de la contrainte de refroidissement entre les différents modèles, pour une même épaisseur de dépôt, sont très disparates. Pour  $\delta = 0,3$ , les *extrema* sont atteints avec l'équation d'Atkinson ([Équation D.31](#), - 81 MPa) et le modèle de Tsui et Clyne ([Équation D.48](#), - 20 MPa), ce qui représente un facteur 4 sur la contrainte de refroidissement calculée.

En appliquant les différentes expressions présentées dans le [Tableau D.1](#) à des systèmes plus épais ( $\delta = 0,59$ ), des aberrations apparaissent ([Tableau D.2](#)). En effet, pour une grande majorité des modèles, la contrainte de refroidissement diminue avec une augmentation de l'épaisseur du revêtement. Les limites des modèles couramment utilisés dans la littérature sont mises en évidence lors de la projection de revêtements épais ( $\delta = 0,87$ ).

Seuls deux modèles semblent décrire la réalité de cette étude, c'est-à-dire une augmentation de la contrainte de refroidissement avec l'épaisseur du revêtement : le modèle de Benabdi et Roche ([Équation D.26](#)) et l'approximation de Xiancheng *et al.* ([Équation D.53](#)). Ces deux modèles

n'induisent pas une évolution linéaire de la contrainte de refroidissement avec la courbure du système, ce qui est le cas, par exemple, du modèle de Brenner et Senderoff.

Par ailleurs, le modèle d'Inoue et Kobatake (Équation D.16) présente une contrainte de refroidissement constante malgré pour une augmentation de l'épaisseur du revêtement (de 700 à 2 000  $\mu\text{m}$ ). Il échoue à décrire l'évolution de la contrainte de refroidissement pour des revêtements de cordiérite.

Enfin, les modèles de Hsueh et de Tsui et Clyne basés sur la construction et la déformation d'un système multicouches ne permettent pas, à la vue des épaisseurs réalisées (2 mm), d'évaluer la contrainte de refroidissement.

Ainsi, les modèles introduits par Benabdi et Roche (Équation D.26) et par Xiancheng *et al.* (Équation D.53), représentent au mieux les phénomènes physiques intervenant lors de l'augmentation de l'épaisseur des revêtements de cordiérite. Les autres modèles sont principalement évincés à cause du rapport  $\delta$ , supérieur à 0,3 dans l'étude présentée dans le chapitre 4. Il aurait fallu pour utiliser ces modèles travailler avec des épaisseurs de substrat plus importantes, de l'ordre du centimètre. Les valeurs des courbures mesurées auraient alors été drastiquement réduites, ce qui aurait rendu l'exploitation des courbes présentées au début dans le chapitre 4 plus délicate.

Néanmoins, l'approximation de Xiancheng *et al.* [148] est valable uniquement pour l'évaluation de la contrainte de refroidissement et ne peut être utilisée pour le calcul des contraintes de trempe. Ainsi, pour ces dernières, seul le modèle de Benabdi et Roche est considéré (Équation D.26). En complément, l'Équation D.24 (également démontrée par Benabdi et Roche) plus simple par sa forme peut également être envisagée pour le calcul des contraintes de trempe.

Pour le calcul des contraintes résiduelles, il faut additionner les contraintes de trempe et de refroidissement.

## **Annexe E – Caractérisation des poudres et revêtements**

### **A. Caractérisation physico-chimique**

#### **a. Granulométrie par diffraction laser**

Le principe du granulomètre utilisé (Cilas 1064) est le suivant : une lumière cohérente, issue du laser de faible puissance traverse l'échantillon généralement en suspension dans un milieu liquide ou sous forme de poudre dans un flux d'air. Le faisceau lumineux est diffracté par les particules si ces dernières possèdent une taille caractéristique supérieure ou égale à la longueur d'onde de la lumière irradiante. S'il y a diffraction, l'analyse du motif obtenu par les détecteurs et lentilles positionnés dans la chambre de mesure permet la détermination de la distribution granulométrique du matériau caractérisé. En effet, la puissance du rayonnement diffracté est proportionnelle à la surface des particules. Les mesures peuvent se faire avec ou sans ultrasons, pour séparer les agglomérats (particules ou grains liés les uns aux autres par des points de contact ou des forces capillaires telles que l'humidité de l'air) présents dans la poudre.

Cependant, l'application d'ultrasons n'est pas adaptée pour une morphologie de poudre de type agglomérée-frittée, car les ultrasons cassent les liaisons entre les particules agglomérées et faussent les distributions granulométriques mesurées. Les ultrasons n'ont donc pas été utilisés pour analyser les poudres agglomérées de mullite et de cordiérite.

#### **b. Observation de la microstructure**

##### **i. Préparations métallographiques**

Le découpage des échantillons est manuel, à l'aide d'un réglet, lorsque ces derniers sont peu épais ou fragiles (échantillons à fort taux de porosité), ou à l'aide d'une tronçonneuse (Secotom 10, Struers). Les échantillons, une fois découpés et nettoyés à l'éthanol, sont enrobés à froid, à cause de leur fragilité, dans une résine époxy (EpoFix, Struers), sous vide pour faciliter l'imprégnation de la résine dans le réseau poreux ouvert.

Les échantillons enrobés sont ensuite polis à l'aide d'une polisseuse automatique (Tegrapol 21, Struers) avec l'utilisation successive de papiers abrasifs à grains de SiC et de feutres imprégnés de solutions diamantées.

La cordiérite et la mullite étant très proches en termes de composition et de propriétés, la même gamme de polissage a été utilisée pour les deux aluminosilicates (cf. [Tableau E.1](#)).

Dans certains cas, par exemple avec des céramiques de faible émissivité électronique, une préparation de surface est nécessaire afin d'observer la microstructure des échantillons à caractériser. Ainsi, un appareil de métallisation (Agar Auto Sputter Coater) a permis la réalisation de fines couches métalliques, d'épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres, à la surface des revêtements préalablement enrobés et polis.

En effet, la pulvérisation cathodique de métaux (or) à la surface des échantillons, favorise l'émission et la circulation des électrons lors de leur observation : les effets de charge sont ainsi évités. Cet appareil de métallisation a également été utilisé pour la réalisation des couches opaques nécessaires pour les tests de diffusivité thermique.

Tableau E.1 : Gamme de polissage utilisée pour les revêtements en aluminosilicates

Étape	Papier / Feutre	Code Abrasif	Force (N)	Temps (s)	Vitesse de rotation (trs/min) **	Sens de rotation échantillon/abrasif
1	Papier SiC	220	25	60	300/150	Opposé
2	Papier SiC	500	25	60	300/150	Opposé
3	Papier SiC	800	20	40	150/150	Opposé
4	Papier SiC	1 200	20	40	150/150	Opposé
5	Papier SiC	2 000	20	40	150/150	Opposé
6	Papier SiC	4 000	20	40	150/150	Opposé
7	Feutre Chem	*	15	90	150/150	Identique

\*OP-S NonDry, suspension de silice colloïdale de 0,25 µm.

\*\*Les deux vitesses de rotation correspondent respectivement à la vitesse de rotation de la tête de la polisseuse, où sont positionnés les échantillons cylindriques enrobés, et à la vitesse de rotation du plateau où sont positionnés les draps et feutres de polissage.

## ii. Observation au MEB

Un microscope électronique à balayage (**MEB**) contrairement à un microscope optique possède principalement une résolution et une profondeur de champ plus grande. Un appareil de type Phenom Pure a été utilisé pour la caractérisation des microstructures et des poudres de départ.

Ce **MEB** fonctionne avec une source CeB<sub>6</sub> thermo-ionique haute brillance caractérisée par une longévité de plus de 1 500 h, cette source génère le faisceau d'électrons via une tension d'accélération variable (5 à 10 kV). Une colonne électronique constituée d'un ensemble de bobines de balayage et de lentilles magnétiques permet la formation d'un faisceau fin d'électrons localisé sur l'échantillon à analyser. Les électrons émis par la source thermo-ionique entrent ensuite en collision avec les atomes présents à la surface des échantillons. Ces chocs génèrent l'éjection d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés sensibles aux numéros atomiques des atomes, d'électrons Auger et de rayons X. L'ensemble de ces interactions sont ensuite recueillies via différents collecteurs.

## c. Techniques d'analyse d'images

### i. Détermination de la porosité

La porosité des revêtements déterminée avec le logiciel ImageJ a été corroborée aux mesures faites par la méthode de la poussée d'Archimède

Contrairement à la méthode de la poussée d'Archimède, les mesures par analyse d'images dépendent fortement de la qualité des images, du contraste, de la luminosité, des différences de gris lors du seuillage des échantillons et de la taille des pixels [219], [220], [221].

Afin de minimiser l'erreur sur la mesure de la porosité, la qualité des images doit être la plus élevée possible, sans traces d'artefacts liées au polissage. L'ensemble des images traitées ont été prises au **MEB** (Microscope Électronique à Balayage) Phenom Pure (grandissement x500, justification faite dans le [Tableau E.2](#)) et la même procédure de traitement a été appliquée pour pouvoir effectuer une comparaison.

## ii. Justification du grandissement utilisé

Trois grandeurs liées à la porosité de trois microstructures différentes ont été mesurées par analyses d'images à différents grandissements, de x400 à x2000 : la porosité globale, la différence de porosité entre la valeur maximale et la valeur minimale et l'écart-type sur les mesures effectuées. Dix images par échantillon, prises de façon aléatoire au sein des revêtements autoportés, et par grandissement, ont été réalisées. Les résultats sont répertoriés dans le [Tableau E.2](#).

Tableau E.2 : Justification du grandissement utilisé pour la mesure des taux de porosité

<b>Grandissement</b>	<b>x400</b>	<b>x500</b>	<b>x750</b>	<b>x1000</b>	<b>x1500</b>	<b>x2000</b>
Porosité globale (%)	55,2	54,0	54,1	56,0	56,1	50,1
Différence Max – Min (%)	3,8	8,4	13,5	15,1	13,4	25,7
Écart-type (%)	1,0	1,8	2,7	4,2	3,8	6,6
Porosité globale (%)	70,9	73,8	71,4	70,6	72,8	74,8
Différence Max – Min (%)	6,1	6,9	10,1	16,7	12,2	28,6
Écart-type (%)	1,4	1,6	1,9	2,6	3,6	5,8
Porosité globale (%)	79,6	78,7	78,9	79,9	80,4	79,3
Différence Max – Min (%)	7,3	5,3	8,4	14,1	9,4	22,6
Écart-type (%)	1,3	1,4	2,2	2,6	2,6	5,2

Cette analyse statistique montre que plus le grandissement est important, plus l'écart entre les valeurs de la porosité minimale et maximale et l'écart-type sont grands. En effet, l'augmentation du grandissement accroît la probabilité de tomber sur des zones constituées uniquement de porosité ou de matrice céramique (non représentatives de l'échantillon), ce qui explique la différence de plus de 25 % entre les mesures de porosité maximale et minimale. La même interprétation a été constatée pour des échantillons dont la porosité variait de 55 à 80 %. Pour cette gamme de porosité, il semblerait qu'un grandissement de x400 ou x500 soit le plus approprié à la mesure des taux de porosité. Ce grandissement permet à la fois une bonne reproductibilité des mesures en minimisant l'erreur sur chaque mesure et l'accessibilité à des microstructures caractéristiques des échantillons.

Pour les revêtements denses, pour lesquels le taux de porosité est compris entre 1 et 20 %, un grandissement de x1000 est plus adapté selon Du *et al.* [222] avec un minimum de 15 mesures.

Il est important de noter que cette étude sur le choix du grandissement concerne la mesure de la porosité globale. En effet, la distribution en taille des pores dépend fortement du grandissement utilisé, plus il est grand, plus précise est la mesure.

### iii. Notion de circularité

La Figure E.1 illustre la notion de circularité et l’outil mis à disposition sous ImageJ. Différentes étapes sur une même image peuvent être réalisées : exclusion des bords, inclusion de matière et choix de la taille des éléments.

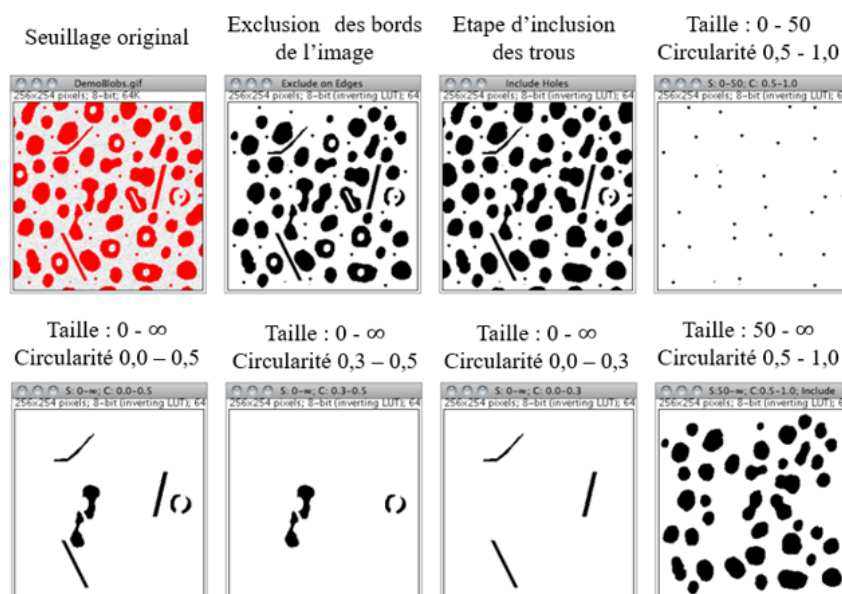


Figure E.1 : Illustration de la notion de circularité [223]

La Figure E.1 montre les étapes suivies pour quantifier la porosité des revêtements denses à partir de micrographies (Figure E.2a). Ces images sont dans un premier temps binarisées puis seuillées suite à la modification du contraste et de la luminosité. Cette étape permet d’isoler la porosité du squelette céramique (la porosité est en noire et le squelette en blanc) (Figure E.2b). Le pourtour de l’ensemble des pores est isolé une fois les étapes d’exclusion des bords et d’inclusion des pores effectuées (Figure E.2c).

Il reste ensuite à séparer les pores suivant leurs valeurs de circularité (Figure E.2d-h). Le comptage du nombre de pores présents pour chaque gamme de circularité peut commencer afin de comparer les différentes microstructures. Compte tenu de l’extrême sensibilité à la qualité de l’image issue de la microscopie, trois mesures sont effectuées par image à partir des étapes de binarisation et de seuillage. La circularité est également mesurée sur cinq images différentes issues du même échantillon.

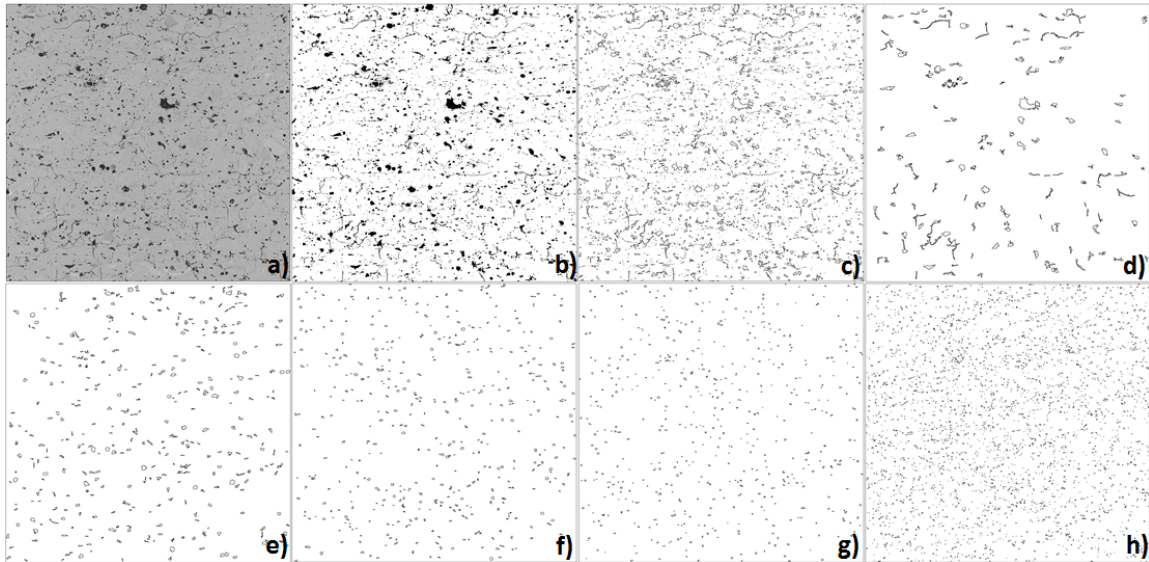


Figure E.2 : Exemple de traitement d'images utilisé grâce à la notion de circularité (a),(b) et (c) sont respectivement une micrographie d'un revêtement de cordiérite, le procédé de binarisation et la microstructure suite à l'utilisation de l'outil « Analyze particles », (d),(e),(f),(g) et (h) représentent respectivement les pores dont la circularité est comprise dans la plage [0,0 – 0,2], [0,2 – 0,4], [0,4 – 0,6], [0,6 – 0,8] et [0,8 – 1,0]

#### d. Méthode de la poussée d'Archimède

La porosité d'un échantillon (cf. [Équation E.3](#)), mesurée par poussée hydrostatique est calculée à partir de la masse sèche ( $m_s$ ), la masse humide ( $m_h$ ) et la masse immergée ( $m_i$ ) (masses décrites dans le paragraphe suivant).

Les densités réelle et apparente du matériau ont également été calculées à partir de l'[Équation E.1](#) et de l' [Équation E.2](#) [251] :

- la densité apparente ( $d_{apparente}$ ) correspond au rapport de la masse du matériau sur son volume apparent ([Équation E.2](#)), c'est-à-dire le volume occupé par le matériau en tenant compte uniquement de la porosité ouverte. La densité apparente est indicative du taux de porosité. Plus le matériau est poreux, plus elle est faible ;
- la densité réelle ( $d_{réelle}$ ) permet de vérifier que l'expérience s'est bien déroulée : la valeur calculée est comparée à celle théorique du matériau ([Équation E.1](#)). Dans le cas de matériaux poreux, la densité réelle peut être ramenée à la densité vraie, du fait du nombre extrêmement faible de pores fermés, c'est-à-dire la densité obtenue sans tenir compte des pores fermés présents dans le matériau.

$$d_{réelle} = \frac{m_s}{m_s - m_i} \rho_{eau}$$

Équation E.1

$$d_{apparente} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \rho_{eau}$$

Équation E.2

$$P_{ouverte} = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i}$$

Équation E.3

Les mesures de porosité ont été effectuées en utilisant de l'eau, d'où le nom donné à la technique (**WIP** : Water Immersion Porosimetry) ; d'autres solvants tels que l'octane et l'acétylène peuvent également être utilisés [252].

## i. Détermination de la masse sèche

L'échantillon à caractériser est placé dans une étuve à 100 °C pendant 30 min afin d'évacuer l'eau résiduelle. La masse de l'échantillon est ensuite mesurée avec une balance de précision (Mettler Toledo AE 200) à  $10^{-4}$  g, présentée sur la [Figure E.3](#).

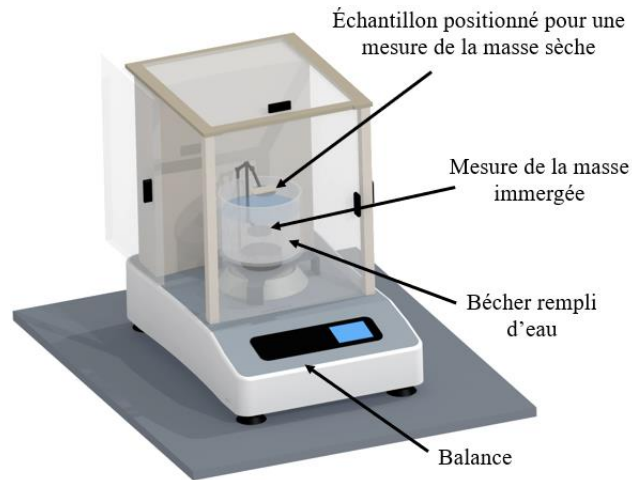


Figure E.3 : Balance (Mettler Toledo AE 200) utilisée pour la méthode de la poussée d'Archimède (WIP)

## ii. Détermination de la masse immergée

L'échantillon est ensuite placé dans une boîte à compartiment dans une cloche sous vide, où un pompage est réalisé pour atteindre une pression de  $10^{-2}$  bars et ainsi évacuer l'air des échantillons. Une fois le pompage fini, de l'eau déminéralisée est introduite en quantité suffisamment importante pour remplir à moitié la boîte à compartiment afin d'immerger les échantillons dans l'eau. Le pompage est ensuite maintenu pendant 10 min afin d'assurer la pénétration de l'eau dans les pores ouverts. Le système est ensuite remis à la pression atmosphérique. La mesure de la masse immergée s'effectue toujours dans l'eau déminéralisée à  $T_{amb}$  [Figure E.3](#). L'échantillon est placé dans un panier suspendu dans l'eau, posé sur la balance, la masse immergée est obtenue (cf. [Figure E.3](#)). La mesure est effectuée deux fois.

## iii. Détermination de la masse humide

Cette étape consiste à éliminer la fine pellicule d'eau présente à la surface des échantillons autoportés avec un papier préalablement mouillé. Il est important durant cette étape d'éviter l'absorption de l'eau par capillarité. La masse humide est également prise deux fois. La mesure de la porosité est alors maximisée et minimisée.

## iv. Vérification de la masse sèche

Cette dernière étape permet de vérifier que la masse obtenue en fin de mesure correspond à celle de la masse sèche mesurée au début (par exemple, pas de perte de matière durant la manipulation de l'échantillon). Pour cette dernière mesure, l'échantillon, comme dans la première étape, est placé dans une étuve à 100 °C pendant 30 min. En cas d'écart trop important avec la masse de départ, les mesures doivent être refaites.



## e. Pycnométrie à hélium

La pycnométrie à hélium est une technique non destructive qui utilise les propriétés de l'hélium en tant que gaz pour les mesures de volume. Connaissant les masses ajoutées dans le système, il est alors possible par calcul de déterminer les différentes densités du matériau à caractériser. Dans certains appareils, de l'azote peut également être utilisé.

Les valeurs de densité obtenues sont bien plus précises que celles déterminées par la méthode de la poussée d'Archimède. La pycnométrie à hélium donne également des informations sur la porosité fermée, ce que ne donne pas la méthode classique d'Archimède.

Le principe de fonctionnement est représenté sur la [Figure E.4](#). L'échantillon à caractériser est d'abord pesé, puis placé dans une chambre dont le volume est connu. Cette chambre est ensuite scellée pour éviter toute intrusion d'air et mise sous vide. Une deuxième chambre de référence dont le volume est également connu, ([Figure E.4](#), « tank ») est également mise sous vide. Le vide est réalisé grâce à un système de pompage et de purge permettant de s'assurer de l'absence d'air au sein du système.

Après ces étapes préliminaires effectuées, l'hélium présent dans le compartiment de référence est alors injecté à une pression donnée dans le compartiment de l'échantillon ([Figure E.4](#), « sample chamber »). Les molécules d'hélium du fait de leurs très faibles diamètres atomiques pénètrent au sein du matériau poreux via le réseau ouvert de pores. Quel que soit le gaz utilisé, la porosité fermée n'est accessible qu'en broyant le matériau en mesurant les densités avant et après broyage.

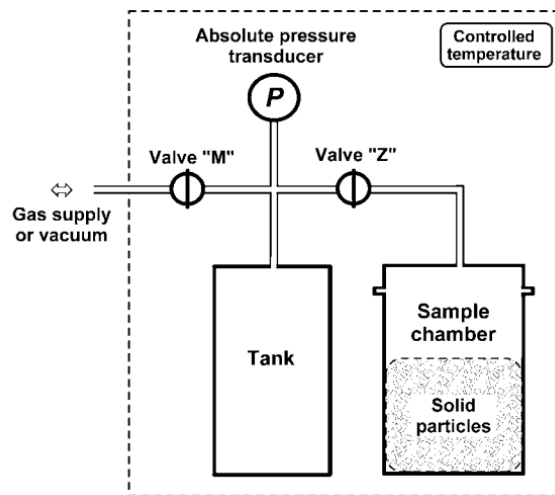


Figure E.4 : Illustration du principe de fonctionnement général d'un pycnomètre à hélium [259]

La pression finale dans la chambre de l'échantillon est donnée par l'[Équation E.4](#), elle découle de la loi de Mariotte [259] :

$$P_f = T_f \frac{\left(\frac{P_i}{T_i}\right) (V_c - V_s) + \left(\frac{P_j}{T_j}\right) V_t}{V_c - V_s + V_t + \Delta V_z} \quad \text{Équation E.4}$$

Avec  $P_i$  la pression initiale dans la chambre de l'échantillon, avant intrusion de l'hélium (Pa),  $P_j$  la pression initiale dans la chambre de référence (Pa),  $P_f$  la pression finale dans la chambre

de référence (Pa), T (K) et V (m<sup>3</sup>) sont respectivement les températures et les volumes associés à ces différents éléments, ΔV<sub>Z</sub> est le volume de la vanne Z en position fermée (m<sup>3</sup>) et V<sub>t</sub> est le volume de la chambre de référence et des canalisations associées (m<sup>3</sup>).

En supposant que la température du gaz selon les différentes pressions mises en jeu est constante et que le volume contenu dans la valve Z est négligeable devant le volume du système, le volume de l'échantillon V<sub>s</sub> peut être déterminé par l'Équation E.5 [259] :

$$V_s = V_c + V_t \frac{P_f - P_j}{P_f - P_i} \quad \text{Équation E.5}$$

Du volume et de la masse de l'échantillon découlent les mesures de densité et de masse volumique. L'Équation E.4 et l'Équation E.5 ont pour hypothèse que le gaz utilisé, en l'occurrence l'hélium, n'est pas absorbé par l'échantillon.

## f. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (**DRX**) permet la détermination des phases minérales mono et polycristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles.

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière cristallisé, ils sont diffusés par chacun des atomes. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux, ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Les plans du réseau cristallin sont appelés plans réticulaires, ils sont désignés par les indices de Miller {h, k, l}. Les distances entre ces plans réticulaires sont ainsi appelées distances interréticulaires (d<sub>i</sub>).

À l'aide d'un montage θ<sub>B</sub> – 2θ<sub>B</sub>, l'intensité de réflexion des rayons en fonction de l'angle d'incidence de ces derniers sur l'échantillon est mesurée. Il y a diffraction si la loi de Bragg est vérifiée (Équation E.6) :

$$2d_i \sin(\theta_B) = n_d \lambda_X \quad \text{Équation E.6}$$

Avec θ<sub>B</sub> l'angle de Bragg, angle du rayon incident sur l'échantillon à analyser (°), n<sub>d</sub> l'ordre de diffraction et λ<sub>X</sub> la longueur d'onde des rayons X (nm).

Dans cette étude, l'analyse par **DRX** a été utilisée pour caractériser les poudres de départ les différents revêtements poreux en aluminosilicates obtenus par projection plasma. Pour ces derniers, les échantillons ont été broyés, dans un broyeur automatique de type Retsch MS mikro Mühle (il permet une homogénéité et une reproductibilité du broyage) en une poudre fine et homogène pour ne pas altérer la mesure des rayons X. Une rugosité de surface trop grande liée à un broyage partiel des revêtements entraîne un décalage de l'angle de diffraction lors de la mesure par **DRX**, ce qui peut fausser l'indexation ultérieure des phases cristallographiques.

Des impuretés liées à la dégradation du mortier peuvent être introduites au sein du mélange de poudre. Le mortier étant en carbure de bore (B<sub>4</sub>C), les pics associés du diffractogramme pourront être identifiés.

### i. Revêtement de cordiérite

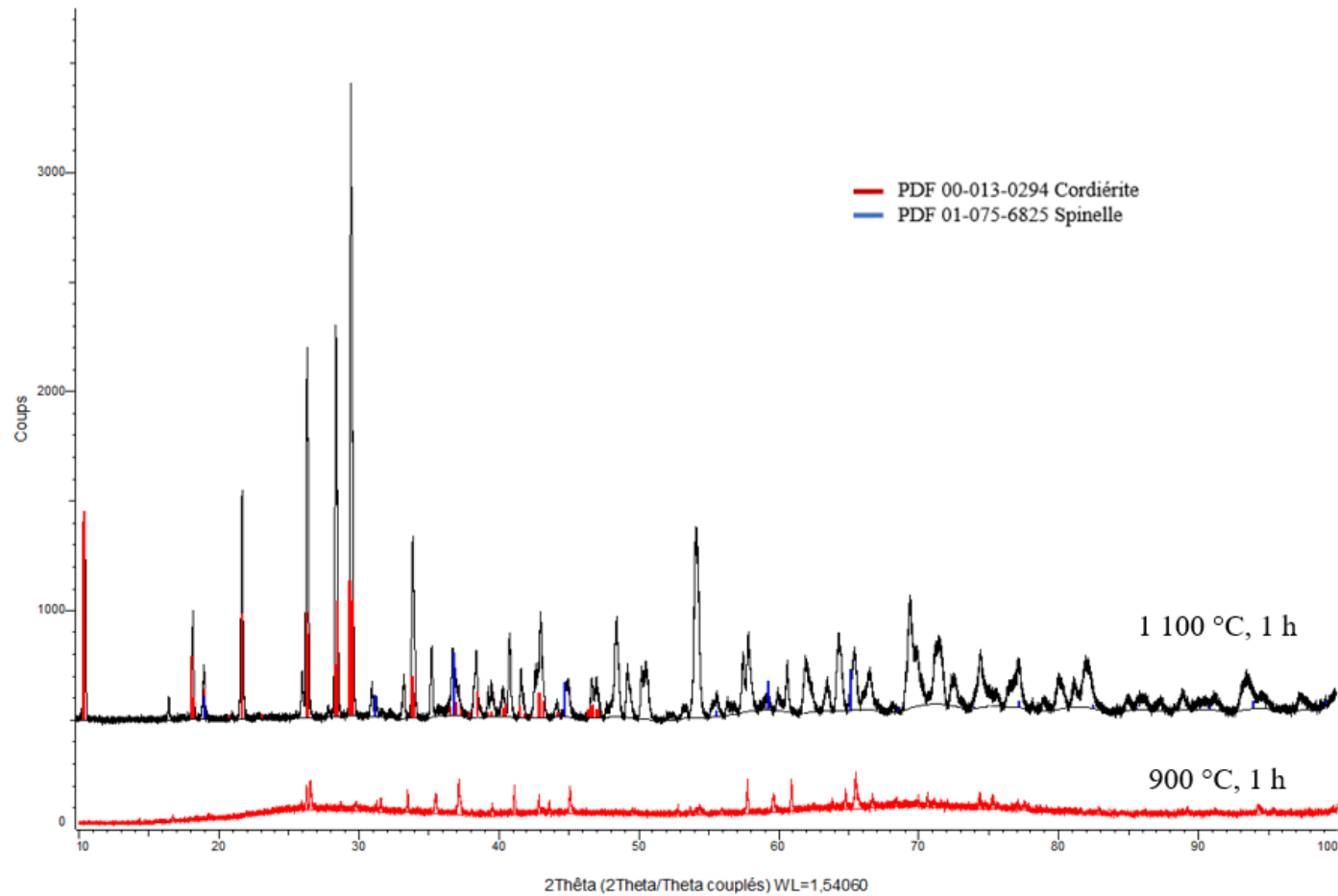


Figure E.5 : Diffractogrammes de revêtements de cordiérite réalisés par projection plasma et traités thermiquement à 900 °C (cordiérite majoritairement amorphe) et à 1 100 °C pendant 1 h sous air (cordiérite cristallisée, structure de type orthorhombique)

## ii. Revêtement de mullite

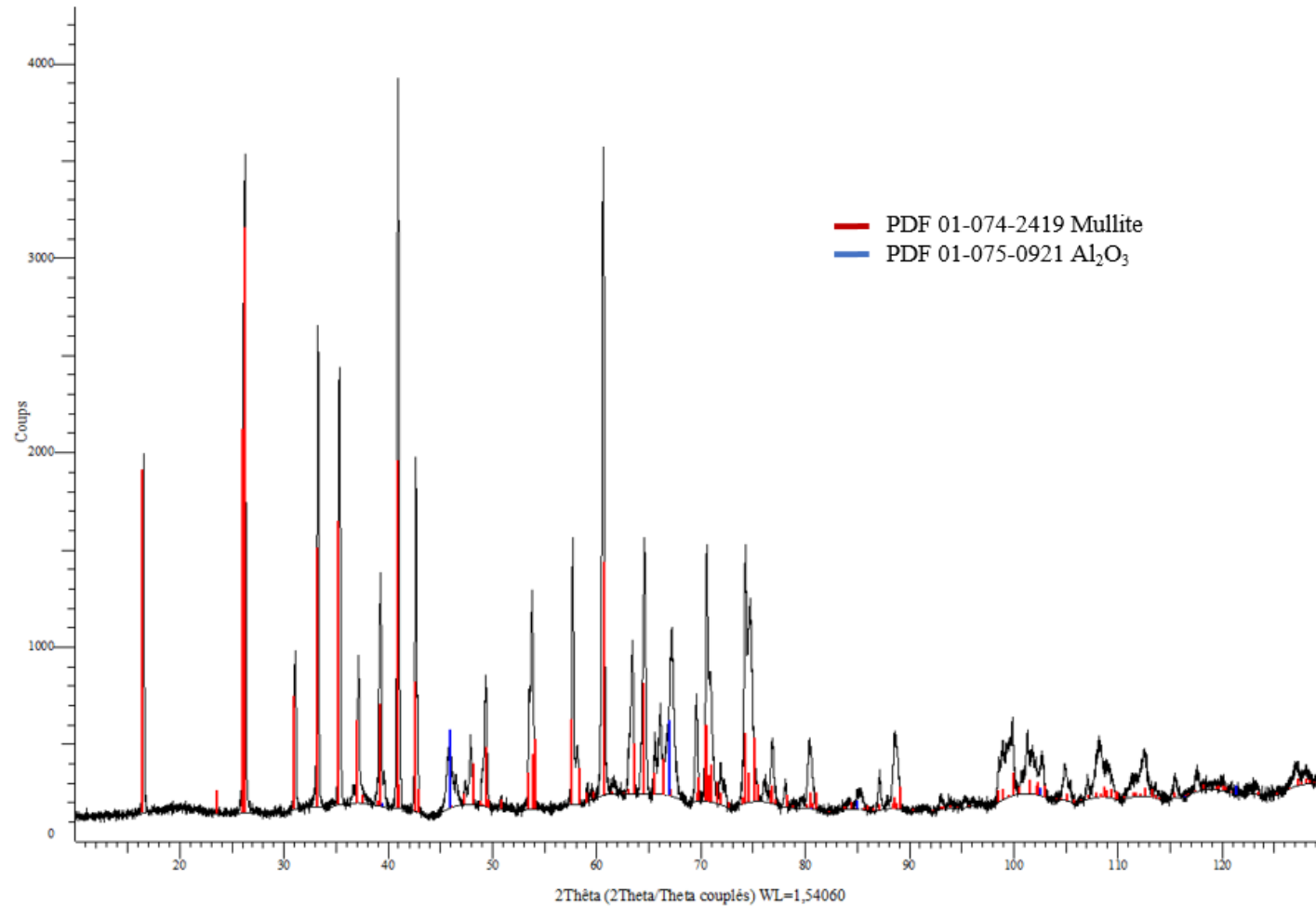


Figure E.6 : Diffractogramme d'un revêtement de mullite réalisé par projection plasma et traité thermiquement à 1 100 °C pendant 1 h sous air (mullite cristallisée, structure de type orthorhombique)

## **g. Mesure de la clarté des revêtements**

Le spectrophotomètre Elcometer® 6085 utilisé pour quantifier le changement de couleur des revêtements postprojection plasma et post-traitement thermique est un appareil adapté aux surfaces texturées et rugueuses. Il détermine l'opacité, la clarté et la couleur des surfaces testées ainsi que son intensité lumineuse, grâce à 555 nuances de couleurs.

L'ensemble des mesures ont été réalisées sur des pions cylindriques de diamètre un pouce et d'épaisseur 2 mm.

## **B. Caractérisation thermique**

### **a. ATD – ATG**

Les analyses thermique différentielle et thermogravimétrie ont été effectuées avec un appareil de type Netzsch STA 449 F3. Elles ont été utilisées sur le polyester aromatique pour déterminer sa température de décomposition.

L'analyse thermogravimétrie (**ATG**) consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. L'appareil utilisé possède une précision de 0,1 µg sur les mesures. L'analyse thermique différentielle (**ATD**), permet d'obtenir des informations sur la quantité de chaleur échangée par l'échantillon, également fonction de la température et du temps. Elle donne des informations sur le caractère exothermique ou endothermique des réactions intervenant au sein du système (cristallisation, combustion, changement de phase).

### **b. Dilatométrie**

La dilatométrie permet l'étude des variations dimensionnelles d'échantillons solides en fonction de la température et du temps. Un appareil de type TMA Setsys 1 600 CS Evo a été utilisé pour suivre la dilatation thermique des échantillons d'aluminosilicates.

L'appareil utilisé bénéficie d'une conception verticale, le palpeur en contact avec l'échantillon est maintenu par suspension électromagnétique : ainsi aucune force ne peut être appliquée sur l'échantillon cylindrique à tester. Par un balayage sous argon, l'appareil peut monter jusqu'à 2 400 °C. Il possède une résolution sur la mesure d'environ 5 nm.

Les aluminosilicates sont postprojection plasma principalement amorphes (§1.2). Les mesures de dilatométrie ont été effectuées pour mesurer les variations de volume des échantillons en cordiérite et en mullite lors des traitements thermiques réalisés. Ces traitements thermiques ont pour but de cristalliser les revêtements et d'atteindre les températures visées pour l'application envisagée de l'**IXV** durant la rentrée atmosphérique (de 1 000 à 1 200 °C), afin d'éviter une quelconque modification de structure néfaste à l'intégrité et aux propriétés thermiques et mécaniques des autoportés poreux.





# Résumé

---

Les céramiques poreuses font l'objet d'une très grande attention dans le domaine de l'industrie car elles sont utilisées pour une grande variété d'applications, telles que l'isolation thermique, les membranes filtrantes, les catalyseurs, les échangeurs thermiques, les bioréacteurs et les réfractaires. Dans le cadre d'une fonction d'isolation thermique, cette étude évalue le procédé de projection plasma pour la réalisation de matériaux associant des taux de porosité élevés, supérieurs à 70 %, à une bonne tenue mécanique, pour que ces matériaux soient usinables. Les températures de fonctionnement, de l'ordre de 1 200 °C, et les contraintes de minimisation de masse orientent le choix des matériaux à projeter vers les aluminosilicates.

Considérant les taux de porosité recherchés, différents agents porogènes ont été utilisés en projection plasma. Selon la nature de l'agent, des paramètres de projection et de la morphologie des poudres, différentes microstructures poreuses structurées d'épaisseur un millimètre, dont la porosité varie entre 70 et 80 %, sont obtenues. Pour satisfaire les exigences fonctionnelles, la microstructure à 80 %, issue de l'évacuation d'un polyester aromatique, a été obtenue sur un centimètre. Ceci a nécessité une étude approfondie des contraintes résiduelles induites durant les phases de projection et de refroidissement, réalisée par la méthode de la mesure de la flèche sur des éprouvettes normalisées. La compréhension des mécanismes générant ces contraintes et leur minimisation ont permis l'obtention de microstructures épaisses planes et cylindriques.

Le comportement thermomécanique associé à de telles microstructures a été analysé sur différentes nuances poreuses en mullite. Des conductivités thermiques de  $80 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  sont mesurées à température ambiante sur des microstructures amorphes puis en température jusqu'à 800 °C sur des structures amorphes et cristallisées. Le module d'Young, la contrainte et la déformation à la rupture sont quantifiées via des méthodes destructives (flexion 3 – 4 points) et non destructives (tests d'ondes acoustiques). Enfin, des relations empiriques décrivant le comportement thermique et mécanique de microstructures autoportées en mullite suivant la porosité et le traitement thermique subi par ces dernières sont présentées.

Les revêtements obtenus par projection plasma possèdent des propriétés thermiques et mécaniques analogues à celles classiquement obtenues dans la littérature par des procédés plus conventionnels, type « gelcasting ».

**Mots-clés :** projection plasma, aluminosilicates, isolants, comportement thermomécanique, contraintes résiduelles, revêtements autoportés épais

# Abstract

---

Considerable attention is now being focused on porous ceramics in the industrial field as used in a large variety of applications, such as thermal insulation, filter membranes, catalysts, heat exchangers, bioreactors, and refractories. As part of thermal insulating function, this study evaluates the plasma spraying process for the realization of materials that combine high porosity rates, higher than 70%, with good mechanical strength, so these materials could be machined. Operating temperatures around 1 200 °C and mass minimization stresses influence sprayed material choice to aluminum silicates.

Considering the expected porosity rates, different pore formers were used in plasma spraying. Depending on the pore former nature, the plasma spraying parameters and the powder morphologies, several organized porous microstructures with a thickness of one millimeter and porosity rates between 70 and 80% were obtained. To satisfy the functional requirements, the 80% microstructure, resulting from the evacuation of aromatic polyester was obtained over one centimeter. This required a thorough study of residual stresses induced during plasma spraying and cooling steps, carried out by the deflection measurement method on standardized specimens. Understanding the mechanism that generated these stresses and minimizing them allowed the spraying of thick, flat and cylindrical microstructures.

The thermomechanical behavior associated with such microstructures was analysed with different porous mullite shades. Thermal conductivities of  $80 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  were measured at room temperature on amorphous microstructures and then at temperature up to 800 °C on crystallized and amorphous structures. Young modulus, flexural stress and strain at rupture were evaluated by destructive (bending 3 – 4 points) and non-destructive (acoustic wave testing) methods. Finally, empirical relationships describing thermal and mechanical behaviour of free standing mullite microstructures following porosity and heat treatments were presented.

In the end, coatings obtained by plasma spraying process have similar thermal and mechanical properties to those traditionally obtained in the literature by more conventional processes, such as gelcasting.

**Abstract:** atmospheric plasma spraying, aluminum silicates, insulating materials, thermomechanical behavior, residual stresses, thick free standing coatings

