

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science-Technologie-Santé, ED 258

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et
de Traitements de Surface

**GIK INSTITUTE OF ENGINEERING
SCIENCES & TECHNOLOGY**

Faculty of Metallurgy and Materials Engineering

N° d'ordre 3-2004

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline: Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

&

Ph.D. DU GIK INSTITUTE OF ENGINEERING SCIENCES & TECHNOLOGY

Discipline: Génie Métallurgie et Matériaux

Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc

Présenté et soutenue publiquement par

Syed Asif Ansar

le 26 février 2004

Rapporteurs

C.C. Berndt Professeur State University of New York at Stony Brook, USA

J. Amouroux Professeur Université de Paris IV, France

Examineurs

H.A. Khan Professeur COMSATS, Islamabad, Pakistan

P. Fauchais Professeur Université de Limoges, France

J.C. Labbe Professeur Université de Limoges, France

A.A. Khan Professeur GIK Institute, Topi, Pakistan

M.Z. Ullah Professeur Quaid-e-Azam University, Islamabad, Pakistan

M.N. Khan Professeur GIK Institute, Topi, Pakistan

F.A. Khalid Professeur GIK Institute, Topi, Pakistan

Ce travail de thèse ayant fait l'objet d'une collaboration entre le laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), UMR-6638-CNRS de l'Université de Limoges, France et Faculty of Metallurgy and Materials Engineering (FMME) du GIK Institute of Engineering Sciences and Technology, Pakistan, je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à mes directeurs de thèse Messieurs les Professeurs P. Fauchais, J.C. Labbe et A.A. Khan. Je leur suis redevable pour leur disponibilité, leur soutien et la liberté qu'ils m'ont autorisés dans la conduite de ce travail. J'associe à ces remerciements Monsieur A. Denoirjean, Chargé de Recherche CNRS et Madame P. Denoirjean, Maître de Conférence qui m'ont encadré et m'ont apporté au quotidien toute leur expérience.

J'exprime ma gratitude à l'ambassade de France au Pakistan pour le soutien financier de ce travail.

J'adresse ma vive reconnaissance à Messieurs les Professeurs C.C. Berndt du State University of New York at Stony Brook, Etats-Unis et J. Amouroux de l'Université de Paris IV, France qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de cette thèse. Je tiens à remercier Messieurs les Professeurs H.A. Khan du COMSATS, M.Z. Ullah du Quaid-e-Azam University, M.N. Khan et F.A. Khalid du GIK Institute pour avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime mes remerciements à Messieurs les Professeurs A. Nouailles, Président de l'Université de Limoges, J.F. Baumard, Directeur du SPCTS, M.N. Khan, Recteur GIK Institute et F.A. Khalid, Dean Faculty of Metallurgy and Materials Engineering pour m'avoir accueilli dans leurs universités et laboratoires.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans des collaborations fructueuses tant en interne qu'avec des centres de recherche extérieurs dont je remercie :

Madame. B. Hannyoy (Université de Rouen) et son équipe pour les analyses Mössbauer, IRTF et DRX à faible incidence. Je lui suis gré de ses précieux conseils,

Monsieur B. Pateyron (Université de Limoges) pour la modélisation du jet plasma et des particules en vol,

Monsieur L. Bianchi (CEA, Tour) et son équipe pour les analyses LECO,

Messieurs. K. Volenik et J. Nohava (IPP, Prague) pour la démétallisation des particules, et les essais de flexion 4 points,

Messieurs A. Grimaud (SPCTS), D. Tetard (SPCTS), C. Le Niniven (ENSIL) et Madame V. Coudert (SPCTS) pour leurs assistances techniques.

Je n'oublierai pas la sympathie et le soutien de toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces années en particulier mes amis thésards qui ont contribué à l'excellente ambiance présente dans l'équipe.

Résumé

Les phénomènes influençant les dépôts cermets ont été étudiés en co-projetant de l'alumine et de l'acier inoxydable par plasma. Après optimisation des paramètres d'injection et de projection, l'oxydation en vol des particules d'acier a été examinée. Les oxydes, dont la formation en vol est liée aux paramètres de la projection, ont été caractérisés par des analyses chimiques. La mouillabilité de l'acier sur l'alumine, examinée par la méthode de la goutte posée, est largement améliorée du fait de cette oxydation en vol. Le préchauffage du substrat (573K) avant projection améliore la morphologie et l'étalement des splats. De même, l'oxydation qui résulte de ce chauffage modifie la morphologie de la surface du substrat et apparaît comme un élément très important dans le processus d'étalement des lamelles. Des dépôts d'acier, d'alumine et de cermets Al_2O_3 /acier ont été réalisés en utilisant les conditions optimales. Il a été montré que les cermets contenant 25% d'alumine en masse ont donné des dépôts présentant une distribution très homogène des phases, allié à d'excellentes propriétés mécaniques.

Mots clés : Plasma d'arc, Alumine, Acier inoxydable, Oxydation en vol, Mouvement convectifs, Mouillabilité, Etalement des splats, Dépôts composites –céramiques -métaux.

Abstract

The phenomena influencing plasma sprayed cermet deposits were studied by co-spraying alumina and stainless steel. After optimization of particle injection and spray parameters, the in-flight steel particle oxidation was examined. Formed oxides chemical composition was determined and their formation mechanisms and dependence on spraying conditions were established. The alumina-steel wetting behavior, analyzed by sessile drop method, indicated an improvement due to steel particle oxidation. Optimal splat morphology and flattening of single and co-sprayed particles were obtained on substrates preheated at 573K. The topography modifications, induced by oxide layer on surface of preheated substrates, influenced strongly the splat morphology and flattening. The deposits of stainless steel, alumina and co-sprayed cermets were developed using optimized spraying conditions varying metal and ceramic content. Cermet deposits, composed of 25 wt% alumina-stainless steel having homogeneous phase distribution, demonstrated optimal mechanical properties.

Keywords: Plasma Jet, Alumina, Stainless Steel, In-flight Oxidation, Convective Movements, Wettability, Splat Flattening, Ceramic Metal Composite Deposits.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
1. CHAPITRE I	
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1.1. DEPOTS CERMETS	5
1.1.1. Applications et composition de dépôts cermets	6
1.1.2. Techniques d'élaboration des dépôts cermets par projection thermique	7
1.2. PROJECTION PLASMA	10
1.2.1. Fonctionnement d'une torche plasma d'arc soufflé	12
1.2.2. Caractéristiques de jets plasmas	15
1.2.3. Injection et co-injection des particules dans le jet plasma	17
1.2.4. Interactions plasma-particules.....	19
1.3. CONSTRUCTION DES DEPOTS	21
1.3.1. Ecrasement des particules sur le substrat	22
1.3.2. Empilement des lamelles et construction des dépôts	25
1.4. REACTIONS CHIMIQUES EN PROJECTION PLASMA.....	26
1.4.1. Engouffrement de l'atmosphère ambiante dans le jet	26
1.4.2. Différentes étapes de l'oxydation.....	28
1.4.3. Corrélation entre les phénomènes d'oxydation et la formation des lamelles	32
1.5. ETUDES DES PROPRIETES AUX INTERFACES NON-REACTIVES	34
1.5.1. Notions théoriques de mouillabilité et de tension superficielle	34
1.5.2. Paramètres influençant le mouillage	35
1.6. CONCLUSIONS	38

2. CHAPITRE II

STRATEGIE ET PROCEDURE EXPERIMENTALES	41
2.1. MATERIAUX DE DEPART	43
2.1.1. Poudres projetées.....	44
2.1.2. Substrats	50
2.2. PROJECTION PLASMA	51
2.2.1. Torche à plasma d'arc	51
2.2.2. Collecte des poudres en vol.....	52
2.2.3. Etude de l'écrasement des particules	56
2.2.4. Réalisation des dépôts	58
2.3. MOUILLABILITE.....	61
2.3.1. Méthode de la goutte sessile.....	61
2.3.2. Dispositif expérimental	63
2.4. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	65
2.4.1. Microscopie.....	65
2.4.2. Spectroscopie	67
2.4.3. Caractérisations des propriétés mécaniques des dépôts.....	73
2.5. CONCLUSION.....	79

3. CHAPITRE III

OXYDATION DES PARTICULES EN VOL	81
3.1. PROPRIETES DU JET DE PLASMA STANDARD ET DES PARTICULES.....	83
3.2. CARACTERISATION DES PARTICULES COLLECTEES EN VOL	86
3.2.1. Microscope électronique à balayage et analyse élémentaire.....	86
3.2.2. Analyse des phases.....	90
3.2.3. Discussion au sujet des mécanismes de formation des oxydes.....	94
3.3. INFLUENCE DES PARAMETRES DE PROJECTION SUR L'OXYDATION EN VOL DES PARTICULES.....	99
3.3.1. Intensité de courant d'arc	99
3.3.2. Teneur en H ₂ dans le mélange plasmagène.....	103
3.3.3. Diamètre interne de l'anode de torche	106

3.3.4. Taille des particules.....	110
3.3.5. Environnement du jet de plasma	111
3.3.6. Système de gainage pour limiter l'oxydation en vol.....	115
3.4. INFLUENCE DE L'OXYDATION EN VOL DES PARTICULES D'ACIER SUR LEUR COMPORTEMENT AU MOUILLAGE.....	117
3.4.1. Comportement au mouillage des poudres initiales	117
3.4.2. Comportement au mouillage des poudres collectées dans les conditions plasma standard	120
3.4.3. Evolution du comportement mouillant de l'acier collecté avec la teneur d'oxygène.....	126
3.5. CONCLUSIONS	130

4. CHAPITRE IV

MORPHOLOGIE ET ETALEMENT DES SPLATS..... 133

4.1. PROPRIETES DES PARTICULES A L'IMPACT	135
4.2. MORPHOLOGIE DES SPLATS.....	137
4.2.1. Splats sur substrats froids.....	137
4.2.2. Splats sur substrats préchauffés à 573 K.....	141
4.2.3. Splats sur substrats préchauffés à 723 K.....	144
4.2.4. Oxydation des substrat et morphologie des splats	146
4.2.5. Caractérisation de la couche d'oxydes des substrats.....	148
4.3. DEGRE D'ETALEMENT DES SPLATS.....	158
4.4. CONCLUSIONS	161

5. CHAPITRE V

ELABORATION ET CARACTERISATION DES DEPOTS 163

5.1. STRUCTURE DES DEPOTS	165
5.1.1. Dépôts d'alumine	165
5.1.2. Dépôts d'acier inoxydable.....	166
5.1.3. Dépôts cermets	168

5.2.	CARACTERISATION DES PHASES	170
5.2.1.	Dépôt d'alumine	170
5.2.2.	Dépôts d'acier inoxydable.....	171
5.2.3.	Dépôts cermets	172
5.3.	PROPRIETES DES DEPOTS	173
5.3.1.	Masse volumique.....	173
5.3.2.	Dureté et module d'élasticité.....	174
5.3.3.	Test de traction	182
5.4.	CONCLUSIONS	183
	CONCLUSION GENERAL	185
	REFERENCES	189

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1–1 : Rappel de quelques nombres caractéristiques de l'écoulement plasma et des splats (sans dimension).....	23
Tableau 2–1 : Analyse chimique de la poudre d'alumine.....	44
Tableau 2–2 : Les voies de fabrication de l' $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$ [281].....	46
Tableau 2–3 : Analyse chimique des poudres d'acier.....	49
Tableau 2–4 : Analyse chimique des substrats.....	50
Tableau 2–5 : Paramètres de sablage des substrats avec une sableuse à suction	58
Tableau 2–6 : Paramètres d'injection des poudres de l'alumine et de l'acier 316L.	59
Tableau 2–7 : Paramètres plasmas.	59
Tableau 2–8 : Paramètres de test de traction.....	79
Tableau 3–1 : Pourcentage massique d'oxygène dans les poudres initiales et collectées en vol (mesures LECO).....	87
Tableau 3–2 : Paramètres Mössbauer calculés à partir du spectre des particules Techphy collectées présenté à la Figure 3–9 b.	93
Tableau 3–3 : Paramètres de projection plasma pour la collecte de particules, pour différentes intensités de courant [Débit d'argon= 45 NL.min ⁻¹ , z=100 mm].....	100
Tableau 3–4 : Paramètres de projection plasma pour la collecte de particules, pour étude de l'influence du débit de H ₂ [Débit d'argon=45 NL.min ⁻¹ = 80.25 g.min ⁻¹ , z=100 mm].....	103
Tableau 3–5 : Paramètres de projection plasma pour la collecte de particules, en fonction du diamètre interne de tuyère de torche [Débit d'argon= 45 NL.min ⁻¹ , z=100 mm].	107
Tableau 3–6 : Composition de l'environnement gazeux du jet.....	112
Tableau 4–1 : Paramètres Mössbauer des phases présentes à la surface des substrats préchauffés. Les spectres sont reportés aux Figure 4–24 a et b.	151
Tableau 5–1 : Masse volumique des dépôts mesurée par méthode Archimède.....	174
Tableau 5–2 : Module d'élasticité parallèle ($E_{//}$) et perpendiculaire (E_{\perp}) à la surface de déposition.	179

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un réacteur de mécanofusion.	8
Figure 1-2 : Mécanismes d'enrobage des particules et de fabrication de la poudre cermet.	8
Figure 1-3 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé.	11
Figure 1-4 : Eclatement d'un arc entre la cathode et anode et génération du jet plasma.	12
Figure 1-5 : Tension en fonction de temps dans les modes restrike dans un jet plasma d'Ar-H ₂ (a) et mode takeover dans jet plasma d'Ar (b). [331, 332, 117].	14
Figure 1-6 : Images du jet plasma mettant en évidence les fluctuations (a). Tracé des isothermes montrant les écarts types liés aux fluctuations du jet plasma (b).	14
Figure 1-7 : Caractéristiques des gaz plasmagènes en fonction de la température : conductivité électrique (a), conductivité thermique (b) et viscosité (c).	16
Figure 1-8 : Isothermes pour un mélange Ar-H ₂ (45:15 Nl.min ⁻¹) dans l'air [129, 130].	17
Figure 1-9 : Influence de la configuration d'une multi-injecteur sur le dépôt de poudre avec deux matériaux différentes [141].	18
Figure 1-10 : Schéma d'écrasement de la particule (a), introduction de T _t (b).	22
Figure 1-11 : Schéma d'un dépôt en croissance.	25
Figure 1-12 : Entraînement de gaz environnants dans un jet de plasma (a). Comparaison des vitesses axiales du jet plasma et de l'air entraîné (Débit d'argon=23,6 Nl.min ⁻¹ , I=450A, V=24V) (b) [128].	26
Figure 1-13 : Evolution des espèces oxydantes et réductrices le long de l'axe du jet plasma Ar-H ₂ (50-10 Nl.min ⁻¹) I= 500A avec une tuyère de 7mm [207].	27
Figure 1-14 : Schémas des lamelles étalées sur le substrat. Système non-mouillant (a) et système mouillant (b).	32
Figure 1-15 : Représentation de l'angle de contact et des tensions de surface.	35
Figure 2-1 : Granulométrie de la poudre d'alumine.	45

Figure 2–2 : Observation micrographique (MEB) de la poudre d'alumine.	45
Figure 2–3 : Spectre DRX de la poudre d'alumine. Toutes les raies correspondent à la phase d'alumine α	45
Figure 2–4 : Observation micrographique (MEB) de la poudre 316L Metco 41C en surface (a,b et c) et en coupe polie (d).	47
Figure 2–5 : Observation micrographique (MEB) de la poudre 316L Techphy en surface (a,b et c) et en coupe polie (d).	47
Figure 2–6 : Granulométrie des poudres d'acier 316L : Metco 41C (a) et Techphy (b).	48
Figure 2–7 : Spectres DRX des poudres d'acier Metco 41C et Techphy.	49
Figure 2–8 : Diagramme de constitution des aciers inoxydables [289].	49
Figure 2–9 : Spectres DRX des substrats. Toutes les raies correspondent au Fe α	50
Figure 2–10 : Observation micrographique optique de la surface des substrats C40E (1040) (a et b) et ASTM 9310 (c et d) après attaque chimique.	51
Figure 2–11 : Diagramme schématique de la torche plasma utilisée.	52
Figure 2–12 : Diagramme schématique des montages de collecte des particules en vol projetées sous air (a) et dans une chambre sous atmosphère contrôlée (b).	53
Figure 2–13 : La séquence des traitements d'images. L'image initiale (a), sélection de la particule (b), traitement des rayures et des défauts de l'image (c), transformation bichromatique [noir = nodules de l'oxyde, blanc = reste de la particule] (d), séparation du chapeau d'oxyde (e), transformation bichromatique de l'image (f).	55
Figure 2–14 : Dispositif de collecte des splats sous atmosphère ambiante (a), et avec une protection d'azote (b).	56
Figure 2–15 : Cycles thermiques pendant le préchauffage des substrats (a) et pendant la réalisation des dépôts (b).	57
Figure 2–16 : Rendement massique (%) des poudres projetées en fonction du courant I (a), du débit de H ₂ (b) et de la distance de projection Z (c).	60
Figure 2–17 : Représentation des variables de l'équation de Bashworth et Adams.	62
Figure 2–18 : Schéma du dispositif pour l'étude de la mouillabilité [309].	64
Figure 2–19 - Plot d'acier Metco 41C sur le substrat d'Al ₂ O ₃	65
Figure 2–20 : Principe de l'interféromètre (a) et principe de la génération d'image en 3D. ...	66
Figure 2–21 : Interactions hyperfines [316].	72
Figure 2–22 : Les différentes directions d'indentation Knoop.	74

Figure 2–23 : Géométrie du pénétrateur Knoop et empreinte après le déchargement (a) ; Recouvrement élastique d'une empreinte Knoop (b).....	74
Figure 2–24 : Principe du GindoSonic.....	77
Figure 2–25 : Schéma des modes flexion (a), torsion (b), longitudinal (c).....	77
Figure 2–26 : Schéma d'assemblage d'une éprouvette de traction.....	78
Figure 3–1: Conductivité thermique (a) et viscosité (b) des mélanges gazeux plasmagène utilisés.....	83
Figure 3–2: Modélisation des profils de température et de vitesse (a), fractions molaires de l'air entraîné dans le jet et des gaz plasma (b) et fractions molaires de toutes les espèces dans le jet de plasma (c). [I = 550 A, Ar-H ₂ = 45-15 NL.min ⁻¹ , anode i.d. = 7 mm].....	84
Figure 3–3: Modélisation numérique de la température (a) et de la vitesse (b) des particules Techphy et Metco, pour une trajectoire optimale (3,5° par rapport à l'axe de la torche). [I = 550A, Ar-H ₂ = 45-15 NL.min ⁻¹ , anode i.d. = 7 mm].....	86
Figure 3–4 : Micrographies des particules d'acier 316L initiales : poudre Metco en surface (a) et en coupe (b), poudre Techphy en surface (c) et en coupe (d).....	87
Figure 3–5 : Micrographie des particules collectées : (a) Metco en surface, (b) Techphy en surface, (c) Metco en coupe et (d) Techphy en coupe. Analyse SDE : (e) matrice métallique, (f) Metco en surface, (g) surface granuleuse de la particule Techphy, (h) calotte de la particule Techphy et (i) nodule d'oxydes.	88
Figure 3–6: Examen microsonde d'une particule Techphy en coupe.	89
Figure 3–7 : Diffractogrammes des poudres Techphy et Metco, initiales et collectées (a), et de la poudre Metco entre 25° et 35° après démétallisation (b).	90
Figure 3–8 : Spectre IRTF des particules Techphy collectées présentant les bandes de Fe _{3-x} Cr _x O ₄ (a) et spectre IRTF simulé de FeCr ₂ O ₄ (b).	91
Figure 3–9 : Spectre Mössbauer des poudres Techphy initiale et collectée en mode transmission (a) et de la poudre collectée en mode CEMS et doublet oxyde extrait (b).....	92
Figure 3–10 : Spectre de référence des solutions solides Fe _{3-x} Cr _x O ₄ : Fe _{1,5} Cr _{1,5} O ₄ (x=1,5) et FeCr ₂ O ₄ (x=2) [339].	93
Figure 3–11 : Particules d'acier 316L Techphy collectées à 50 mm (a), et à 75 mm (b et c) après projection plasma sous air [I=550A, Ar-H ₂ =45-15 NL.min ⁻¹ , anode id=7mm].	94
Figure 3–12 : Composition surfacique des nodules d'oxyde (a) et de toutes les phases oxydes (b). Pourcentage massique d'oxygène (c) et pourcentage en oxygène rapporté à celui à	

100 mm de la torche dans les particules collectées (d). [I=550A, Ar-H ₂ =45-15 NL.min ⁻¹ , anode id=7mm].....	95
Figure 3–13 : Schéma du flux convectif au sein d'une particule totalement fondue (a) et du flux circulaire d'un Vortex de Hill Sphérique (b).	96
Figure 3–14 : Vortex de Hill dans une particule de fer de 60 µm de diamètre injectée avec vitesse de 2,5 ms ⁻¹ (a et b), et distribution de l'oxyde dans la particule à différents intervalles de temps (c, d, e et f) [346].	97
Figure 3–15 : Effets des mouvement convectifs à la surface des particules collectées à une distance de tir de 50 mm [I=550A, Ar-H ₂ =45-15 NL.min ⁻¹ , anode i.d.=7mm].	98
Figure 3–16 : Particules Metco collectées après projection avec une torche plasma de diamètre 6 mm [I=550A, Ar-H ₂ =45-15 NL.min ⁻¹ , z=100 mm].	99
Figure 3–17 : Poudre Techphy collectée : Pourcentage surfacique des nodules d'oxyde (a) et de l'oxyde total (b) après traitement d'image. Pourcentage massique oxygène obtenu par LECO (c). [voir Tableau 3–3 pour des paramètres de projection].	100
Figure 3–18: Profils axiaux des vitesse (a), température (b) et fraction molaire d'air entraîné (c) en fonction de la distance en aval du jet, pour les paramètres initiaux du Tableau 3–3.	101
Figure 3–19: Evolution axiale de la température (a) et de la vitesse (b) des particules Techphy dans le jet pour les conditions optimales d'injection. [Paramètres de tir du Tableau 3–3]	102
Figure 3–20 : Poudre Techphy collectée : Pourcentage surfacique des nodules d'oxyde (a) et de l'oxyde total (b) après traitement d'image. Pourcentage massique d'oxygène obtenu par LECO (c). [Paramètres de projection du Tableau 3–4].	104
Figure 3–21 : Profils axiaux des vitesse (a), température (b) et fraction molaire d'air entraîné (c) en fonction de la distance en aval du jet, pour les paramètres initiaux du Tableau 3–4.	105
Figure 3–22 : Evolution axiale de la température (a) et de la vitesse (b) des particules Techphy dans le jet de plasma pour les conditions optimales d'injection. [Paramètres de tir du Tableau 3–4].	106
Figure 3–23: Poudre Techphy collectée : Pourcentage surfacique des nodules d'oxyde (a) et de l'oxyde total (b) après traitement d'image. Pourcentage massique oxygène par LECO (c). (Paramètres de projection : Tableau 3–5)	107

Figure 3–24 : Profils axiaux des vitesse (a), température (b) et fraction molaire d’air entraîné (c) en fonction de la distance en aval du jet, pour les paramètres initiaux du Tableau 3–5.	108
Figure 3–25 : Evolutions axiaux de la température (a) et de la vitesse (b) des particules Techphy dans le jet de plasma pour les conditions optimales d’injection. [Paramètres de tir : Tableau 3–5].	109
Figure 3–26: Pourcentage massique d’oxygène dans les particules Techphy (T) et Metco (M) en fonction du courant [$H_2= 15 \text{ NL.min}^{-1}$, anode i.d.= 7 mm] (a), du débit de H_2 [$I= 550 \text{ A}$, anode i.d.= 7 mm] (b), et du diamètre interne de la torche [$I= 550 \text{ A}$, $H_2= 15 \text{ NL.min}^{-1}$] (c). Pour toutes les conditions, débit d’argon= 45 NL.min^{-1} , $z=100 \text{ mm}$	110
Figure 3–27: Particules collectées, projetées dans des atmosphères O_2-N_2 . CN5 (a), CN4 (b), CN3 (c), CN2 (d), CN1 (e). (voir Tableau 3–6 pour des références).	113
Figure 3–28 : Pourcentage surfacique des nodules d’oxyde (a) et pourcentage massique en oxygène (b) des particules collectées en fonction de la teneur en O_2 dans l’atmosphère environnant le jet de plasma.	113
Figure 3–29 : Particules collectées en fonction de l’environnement d’argon-azote autour du jet de plasma (O_2 maintenu à 10% vol.) CN3 (a), CNA6 (b), CNA7 (c). (cf Tableau 3–6 pour les références bibliographiques).	114
Figure 3–30 : Teneur surfacique des nodules d’oxyde (a) et pourcentage massique en oxygène (b) des particules collectées en fonction de la teneur en Ar et N_2 dans l’atmosphère du jet de plasma contenant de 10% vol de O_2	115
Figure 3–31 : Schéma du système de gainage (a) et son montage avec la torche plasma (b).	116
Figure 3–32 : Teneur massique en oxygène dans les particules Techphy collectées en fonction du débit d’air du système de gainage. [$I=550\text{A}$, Ar- H_2 45-15 NL.min^{-1} , anode i.d.=7mm, $z=100\text{mm}$].	116
Figure 3–33 : Angle de contact (a) et dimensions relatives (b) pour l’acier Techphy, sur substrat d’alumine.	118
Figure 3–34 : Angle de contact (a) et dimensions relatives (b) pour l’acier Metco, sur substrat d’alumine.	119
Figure 3–35 : Image de goutte d’acier Techphy collecté, sur substrat d’alumine en fonction de la température.	120

Figure 3–36 : Angle de contact de l’acier Metco collecté sur substrat d’alumine.	121
Figure 3–37 : Images de la goutte d’acier Metco collectée sur substrat d’alumine en fonction de T et au cours du palier à T=1738 K.	121
Figure 3–38 : Images de la goutte à partir de la poudre Metco collectée, sur substrat d’alumine à la température de mise en goutte (a) et à la fin du palier isotherme (b)	122
Figure 3–39 : Micrographie optique (a) et MEB (b) en coupe d’une goutte d’acier Metco collectée sur substrat d’alumine après un test de mouillabilité à T=1738 K et 30 min.....	122
Figure 3–40 : Schémas signifiant le mode de mesure de θ et θ^*	122
Figure 3–41 : Evolution de θ et θ^* pour la poudre Metco collectée sur substrat d’alumine..	123
Figure 3–42: Micrographies MEB des substrats d’alumine après les tests de mouillabilité, de la poudre Metco collectée, à T=1738 K, t=1 min (a) et t=30 min(b). Analyse SDE de l’interface céramique métal (c) le long de la ligne triple après 1 min (d) après 30 min (e) et du substrat d’alumine (f). Le pic non indexé sur les clichés SDE correspond à l’or.	124
Figure 3–43 : Micrographie (MEB) en coupe de l’interface acier collecté Metco/alumine après 30 min à T=1738 K (a). Profil de diffusion de tous les éléments le long de l’interface (b) et des principaux éléments (Fe, Si, Al) (c).	125
Figure 3–44 : Micrographie MEB en coupe de la ligne triple Metco collecté-alumine après t=30 min à T=1738 K (a). Image X des principaux éléments à l’interface (b).	126
Figure 3–45 : Evolution des angles θ (a) et θ^* (b) pour la poudre Metco collectée, sur substrat d’alumine, avec l’intensité du courant d’arc.	127
Figure 3–46 : Evolution des angles θ (a) et θ^* (b) pour la poudre Metco collectée, sur substrat d’alumine, avec le diamètre interne de l’anode de la torche plasma.	128
Figure 3–47 : Images de la poudre Metco collectée, sur alumine, illustrant les difficultés rencontrées lors du développement de la gangue.	129
Figure 3–48: Evolution de θ et θ^* en fonction de la teneur massique en oxygène dans les particules Metco collectées.....	129
Figure 4–1 : Profils de la température (a) et de la vitesse (b) des particules d’alumine et d’acier. (Les paramètres de projection figurent dans les Tableau 2–6 et Tableau 2–7).	136
Figure 4–2 : Profils de la masse spécifique (a), de la viscosité (b) et Re (c) pour une particule d’alumine. Profils de la masse spécifique (d), de la viscosité (e) et Re (f) pour une particule d’acier. (Les paramètres de projection figurent dans les Tableau 2–6 et Tableau 2–7).	137
Figure 4–3 : Micrographies de splats d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 froid.	138

Figure 4–4 : Profil (a) et micrographie (b) interférométriques de splat d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 froid.....	138
Figure 4–5 : Micrographies de splats d’alumine sur substrat d’acier 1040 froid.....	139
Figure 4–6 : Profil (a) et micrographie (b) interférométriques de splat d’alumine sur substrat d’acier 1040 froid.	139
Figure 4–7 : Micrographies de splats d’alumine (sombre) et d’acier (clair) coprojetés sur substrat d’acier 1040 froid.....	139
Figure 4–8 : Micrographies interférométriques de splats d’alumine et d’acier sur substrat d’acier 1040 froid.	140
Figure 4–9 : Micrographies de splats d’acier sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 573K..	142
Figure 4–10 : Profil (a) et micrographie (b) interférométriques de splat d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 573K.....	142
Figure 4–11 : Micrographies de splats d’alumine sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 573K.	143
Figure 4–12 : Profil (a) et micrographie (b) interférométriques de splat d’alumine sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 573K.	143
Figure 4–13 : Micrographies de splats d’alumine (sombre) et d’acier (clair) coprojetés sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 573K.....	144
Figure 4–14 : Micrographies de splats d’acier sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 723K.	145
Figure 4–15 : Profil (a) et micrographies (b,c et d) interférométriques de splats d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 723 K. Micrographie complète du splat (b), bulles dans un splat (c), périphérie et bord du splat (d).	145
Figure 4–16 : Micrographies de splats d’alumine sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 723K.	146
Figure 4–17 : Micrographie (b) interférométriques de splat d’alumine sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 723 K.	146
Figure 4–18 : Micrographies MEB (a et c), profil (d) et micrographie interférométriques (e) de splat d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 673 K.....	147
Figure 4–19 : Micrographies de (a et b), profil (c) et micrographie interférométriques (d) de splats d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 723 K dans l’azote.....	147
Figure 4–20 : Micrographies de splats d’acier 316L sur substrat d’acier faiblement allié 9310 préchauffé à 723 K.	148

Figure 4–21 : Diffractogrammes DRX à faible incidence des substrats d’acier 1040 (a) et d’acier 9310 (b) préchauffés à différentes températures.	149
Figure 4–22 : Spectres IRTF des substrats d’acier 1040 (a) et d’acier 9310 (b) préchauffés à différentes températures.	149
Figure 4–23 : Spectres IRTF théoriques (modélisation) du Fe ₂ O ₃ et du Cr ₂ O ₃	150
Figure 4–24 : Spectres Mössbauer de substrats d’acier 1040 (a) et d’acier 9310 (b) préchauffés à différentes températures. (Paramètres Mössbauer : Tableau 4–1).	150
Figure 4–25 : Epaisseur de la couche d’oxyde à la surface des substrats préchauffés dans différentes conditions.	152
Figure 4–26: Micrographies de surface des substrats oxydés: acier 1040 préchauffé à 573 K (a), à 723 K (b), et acier 9310 préchauffé à 723 K(c).	154
Figure 4–27 : Topographie d’un substrat poli avant préchauffage.	154
Figure 4–28 : Topographie des substrats d’acier 1040 préchauffés à 573 K.	155
Figure 4–29 : Topographie des substrats (a–e) et profil de la surface (f) d’acier 1040 préchauffés à 723 K.	156
Figure 4–30: Topographie des substrats (a–e) et profil de la surface (f) d’acier 9310 préchauffés à 723 K.	157
Figure 4–31 : Profils des splats d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 froid (a), préchauffé à 573 K (b) et préchauffé à 723 K (c).	159
Figure 4–32 : Profils des splats d’alumine sur substrat d’acier 1040 froid (a), préchauffé à 573 K (b) et préchauffé à 723 K (c).	159
Figure 4–33 : Degré d’étalement des particules d’alumine et d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 préchauffé à différentes températures sous air (a). Degré d’étalement des particules d’acier 316L sur substrats d’acier 1040 et 9310 préchauffés dans différentes conditions (b).	160
Figure 5–1 : Micrographies (MEB) en coupe polie (a) et fracturée (b), et en surface polie (c et d) du dépôt d’alumine élaboré à 573 K. (Paramètres de projection Tableaux 2-6 et 2-7).	165
Figure 5–2 : Micrographie optique (a et b) et micrographie (MEB) (c et d) du dépôt d’acier (Techphy) élaboré à 573 K (Paramètres de projection : Tableau 2–6 et Tableau 2–7).	166
Figure 5–3 : Micrographie (MEB) d’une fracture en coupe du dépôt d’acier (Techphy) élaboré à 573 K (voir Tableau 2–6 et Tableau 2–7 pour des paramètres de projection).	167

Figure 5–4 : Taux d’oxyde dans les dépôts d’acier en fonction de la température de déposition mesurée par traitement d’image (a) et par LECO (b). (Paramètres de projection : Tableaux 2-6 et 2-7).	167
Figure 5–5 : Teneur en oxygène des dépôts d’acier Techphy élaborés en utilisant les prolongateurs (a) et pourcentage surface d’oxyde des dépôts d’acier Techphy et Metco réalisés avec ou sans gainage d’azote (b). (Température de déposition = 573K. Paramètres de projection : Tableau 2–6 et Tableau 2–7).	168
Figure 5–6 : Micrographies en coupe (a) et de la surface (b) du dépôt cermet 25% alumine – 75% acier. Cartographie SDE de la coupe transversale du dépôt (c, d et e). (Température de déposition = 573K. Voir Tableau 2–6 et Tableau 2–7 pour les paramètres de projection).	169
Figure 5–7 : Micrographies du dépôt cermet 50% alumine-acier en coupe (a) et en surface(b), (Température de déposition = 573K. Paramètres de projection : Tableaux 2-6 et 2-7). ...	169
Figure 5–8 : Micrographies du du dépôt 75% alumine-acier en coupe (a) et en surface(b). (Température de déposition = 573K. Paramètres de projection : Tableaux 2-6 et 2-7). ...	170
Figure 5–9: Diffractogrammes des dépôts d’alumine.	170
Figure 5–10 : Diffractogrammes des dépôts d’acier.	171
Figure 5–11: Spectre Mössbauer du dépôt d’acier Techphy (a). Spectres IRTF des dépôts d’acier indiquant $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ (b). (Paramètres de projection des Tableau 2–6 et Tableau 2–7).	172
Figure 5–12 : Diffractogrammes des dépôts cermets.	173
Figure 5–13 : Empreintes Knoop: perpendiculaire à la projection (a), parallèle à la projection et perpendiculaire à l’étalement des particules (b), parallèle à la projection et à l’étalement des particules (c).	174
Figure 5–14 : Micro duretés Vickers (a) et Knoop (b), rapport entre dureté (H) et module d’élasticité (E) (c) et E (d) des dépôts d’alumine. [CS= cross section].....	175
Figure 5–15 : Micro duretés Vickers (a) et Knoop (b), rapport entre dureté (H) et module d’élasticité (E) (c) et E (d) des dépôts d’acier. [CS= coupe].....	177
Figure 5–16 : Micro-dureté (a), et module d’élasticité (E) (b) des différents dépôts d’acier.	178
Figure 5–17 : Microdureté des dépôts cermets.	178
Figure 5–18 : Module d’élasticité (E) (b) des dépôts cermets.	179

Figure 5–19 : Module d'élasticité (E) des dépôts cermets par techniques ultrasonique (a) et flexion quatre points (b).	180
Figure 5–20 : Microscopie des splats d'alumine (a) et d'acier (b) sur un dépôt poli d'acier, et des splats d'alumine (c) et d'acier (d) sur un dépôt poli d'alumine. Les dépôts ont été préchauffés à 573K.....	181
Figure 5–21 : Microscopie d'une coupe facturées des dépôts cermet: 25% massique alumine-acier (a) et 75% massique alumine-acier (b).	182
Figure 5–22: Adhérence des dépôts d'alumine et d'acier en fonction du préchauffage du substrat.....	183

INTRODUCTION

Dans la course actuelle aux procédés ayant le meilleur rapport qualité prix, les dépôts épais ont désormais un rôle clef parmi les nombreux candidats en lice. Afin d'améliorer les caractéristiques des dépôts et leur applicabilité dans les conditions extrêmes, les dépôts cermets à base de métal et de céramique de propriétés spécifiques ont été développés. Parallèlement, la progression des connaissances sur les matériaux ainsi que sur les procédés de fabrication des revêtements est actuellement très rapide. Parmi les procédés connus, la projection thermique est sans contestation l'une des techniques les plus appréciées.

La projection plasma fait partie de la projection thermique qui regroupe un ensemble de procédés dans lesquels des matériaux sous forme pulvérulente (particules de taille inférieure à 100 μm , environ) sont déposés dans un état fondu ou semi-fondu sur des substrats préalablement préparés [1, 2]. Introduit en 1909 par Dr. Schoop [3], la projection thermique s'est développée en premier temps d'une façon empirique et coûteuse limitant son usage aux domaines aérospatial, nucléaire et militaire. Au cours du temps, les progrès, grâce à la recherche fondamentale et appliquée, ont amélioré la qualité et la reproductibilité du dépôt, tout en diminuant le coût de production. Ces progrès ont permis d'élargir les applications de procédés plasma qui s'étendent actuellement aux domaines automobile, énergie, outillage, etc.... Cependant, les résultats ne sont pas encore tout à fait satisfaisants et l'élargissement des applications demande une meilleure compréhension des phénomènes intervenant au cours du dépôt, de façon à améliorer la qualité et la fiabilité des couches projetés.

Le laboratoire Science des Procédés et Traitements de Surface (SPCTS) a jusqu'à présent orienté ses recherches vers l'étude du jet plasma [4, 5], des phénomènes à la sortie de la torche tel que l'entraînement de l'air, en relation avec les propriétés du jet et le comportement physico-chimique des particules [6, 7]. D'autres travaux ont concerné les propriétés des particules en vol et leur impact sur le substrat [8, 9] ainsi que l'étalement et l'empilement des splats [9, 10]. Ces études ont été également reliées aux propriétés des dépôts. Cependant les matériaux les plus souvent étudiés sont les céramiques et peu d'investigations ont été menés sur les revêtements métalliques ou cermets.

Ce mémoire, tout en utilisant les données issues des travaux précédents, complète les connaissances en direction des dépôts non totalement céramiques : métaux et cermets. Notre démarche a pour objectif la compréhension des mécanismes intervenant lors de la projection

plasma de façon à contrôler les propriétés des dépôts cermets. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'optimisation du procédé de co-projection en étudiant le comportement des particules en vol et leur étalement sur le substrat. Les interactions à l'interface céramique-métal ont été également caractérisées. Toutes les études sont liées à la croissance des dépôts et à leurs propriétés.

Le chapitre I est concerné à l'étude bibliographique des matériaux et des applications des dépôts cermets ainsi qu'aux connaissances générales concernant la projection plasma. Les mécanismes et les phénomènes intervenant lors de la projection des particules céramiques ou/et métalliques sont exposés dans la deuxième partie du chapitre. L'importance des interactions à l'interface des différentes phases de cermet et leur mouillabilité sont soulignées à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre fait le point sur la nature des matériaux utilisés, les dispositifs, la démarche expérimentale et l'ensemble des techniques de caractérisation. L'optimisation des paramètres de projection de chacune des poudres sont également exposés.

Les résultats concernant les propriétés et l'oxydation des particules métalliques en vol sont présentés dans le chapitre 3. L'influence des principaux paramètres de projection sur la teneur en oxydes, la caractérisation des oxydes et le système de gainage pour les contrôler sont présentés. Les données expérimentales sont liées avec les modèles des propriétés plasma-particules afin de souligner les mécanismes d'oxydation en vol. Au final, l'influence de l'oxydation des particules en vol sur leur comportement au mouillage est résumée.

Le chapitre IV rassemble des résultats sur l'étalement des particules et la formation des splats sur les substrats préparés dans différentes conditions : température et environnement de préchauffage, chimie et topographie des couches d'oxydes à la surface, etc... Les propriétés thermo-physiques des particules à l'impact et la caractérisation de la surface des substrats sont corrélées avec l'étalement des splats.

En utilisant les conclusions des chapitres précédents, le chapitre V fait le point et compare les propriétés des dépôts métalliques, céramiques et cermets. Après l'étude de la microstructure, l'analyse des phases, la mesure de quelques propriétés physiques et mécaniques des dépôts, au cours des différentes étapes de procédés, les conditions opératoires optimales sont présentées.

1. CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente les points nécessaires à la compréhension du travail réalisé lors de la préparation de ce mémoire. La première partie aborde les applications, les matériaux et les techniques d'élaboration des dépôts composites céramique-métal (cermet) par projection thermique. Les fondements et les principes de la projection plasma ainsi que les mécanismes et les phénomènes intervenant lors de la projection des particules céramiques ou/et métalliques sont exposés dans la deuxième partie du chapitre. Au final, ce chapitre souligne l'importance des interactions à l'interface des différentes phases formant un cermet.

1.1. DEPOTS CERMETS

Un dépôt cermet est un composite constitué de deux phases ou plus, à base de métal et de céramique. Chacune de ces phases, en gardant ses propriétés intrinsèques dans le cermet, apporte de nouvelles combinaisons de propriétés physiques, mécaniques, thermiques etc... [11]. Les accroissements de la dureté, des propriétés élastiques et de la résistance au frottement des revêtements métalliques ont été mesurés après l'addition de la phase dure (céramique) [12, 13]. La résistance à la rupture [14, 15] et au choc thermique [16] de la céramique peuvent être améliorées en ajoutant des métaux. Il a été aussi montré qu'un faible pourcentage des métaux mous (Ag, Cu, Pb) dans les dépôts céramiques peut aider à abaisser le coefficient de frottement [17, 18]. Les cermets peuvent aussi être utilisés pour lutter contre la corrosion et l'oxydation [19]. D'une façon générale, les propriétés de ces dépôts sont fortement liées aux interactions et caractéristiques des interfaces entre les différents phases [20, 21], aux modes d'élaboration [22, 23], et à la microstructure au sens large de terme [24, 25] etc...

Les dépôts cermets ont été développés par des procédés très divers : projection thermique [26, 27], dépôt physique en phase vapeur (PVD) [28], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [29], déposition électrophorétique (EPD) [30, 31], déposition électrospark (ESD) [32], etc... La projection thermique est une des techniques la plus adaptée pour leur élaboration du fait de sa versatilité et de son aspect économique. Les paragraphes suivants donnent en détail les applications et les méthodes d'élaboration de ces revêtements par projection thermique.

1.1.1. Applications et composition de dépôts cermets

Pour lutter contre le frottement et la tribo-corrosion, les dépôts cermet WC-M sont les plus utilisés [33, 34]. M représente la phase métallique, constituée souvent de Co, Ni, Cr ou de leur alliage, qui a pour rôle de maintenir la phase carbure et d'assurer une bonne protection contre la corrosion et l'oxydation à haute température. Récemment, Itsukaichi et Osawa [35] ont développé de nouveaux dépôts WC-Cr₃C₂-Ni avec d'excellentes propriétés tribologiques et de résistance à la rupture. Dans les applications où les contraintes mécaniques, l'érosion et la corrosion (notamment par les vapeurs des acides) sont importantes, les cermets TiC-Ni remplacent WC-M [36, 37]. D'autres cermet avec une phase de carbure de Cr₃C₂ ou TaC sont aussi exploités et présentent une résistance supérieure à l'érosion [37, 38]. Pour les applications où la résistance à l'abrasion et à l'érosion est extrêmement importante, des dépôts cermets avec des particules de diamants sont actuellement développés [39].

Les dépôts céramiques oxydes Al₂O₃ et Cr₂O₃ sont très résistants à l'usure [40, 41]. Leur résistance au frottement est inférieure à celle des dépôts à base carbure mais leur excellente stabilité chimique en font de très bons candidats dans le cas d'utilisation en frottement en milieu agressif [42, 43]. Elaborés par projection thermique, les dépôts de ces matériaux cependant possèdent plusieurs types de défauts (transformation de phase, porosité, fissures etc...) réduisant leur application tribologique [44]. Les phases secondaires de céramiques comme TiO₂ et ZrO₂ ou /et de métal comme Cu, Ni ou Cr ont parfois été ajoutées dans les dépôts d'alumine [45, 46, 47]. L'addition de ces phases améliore à la fois la résistance à la rupture et la résistance au frottement [41, 45-47].

Les revêtements cermets, sous forme de matériaux à gradient de fonction (functionally graded materials, FGM), sont aussi de plus en plus utilisés pour la fabrication de barrières thermiques (TBCs) [48, 49]. Dans un système TBC classique, la zircone stabilisée à été projetée sur des substrats avec une sous couche métallique (MCrAlY, NiCr etc...) [50]. Il a été observé que des contraintes en tension sont générées lors des cyclages thermiques provoquant des fissures dans le dépôt de zircone [51]. De plus, des gradients de contraintes existent dans le dépôt ce qui se traduit par un moment fléchissant et des contraintes en tension tout le long de l'interface zircone-sous couche [51, 52]. Ces défauts provoquent le détachement prématuré des dépôts de zircone [51, 52]. La différence importante de coefficient

de dilatation entre la zircone (de l'ordre de 10^{-5} K^{-1}) et le substrat (de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) diminue l'adhérence à l'interface [53]. On limite ce différentiel de dilatation en utilisant une souche couche en superalliage dont le coefficient de dilatation (de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) est intermédiaire entre ceux du substrat et de la zircone. Cependant, l'oxydation en service de sous couche métallique aggrave le risque de delamination [54, 55]. Pour éliminer ou limiter ces problèmes, de nouveaux systèmes de barrières thermiques sont développés en utilisant des FGMs [48, 49]. Ces dépôts possèdent un gradient de composition allant de la zircone pure en surface vers la structure MCrAlY sur le substrat. La proportion de phase céramique est réduite graduellement selon l'épaisseur du dépôt. Le gradient de composition améliore la distribution des contraintes [56], la résistance à la rupture et aux chocs thermiques [57]. Il réduit aussi le risque d'accumulation des contraintes en tension à l'interface entre la sous couche et la zircone [56].

Les FGMs sont aussi développés comme biomatériaux dans les systèmes HydroxyApatite (HA)/Ti [58]. HA possède d'excellentes propriétés osteoconductive et bioactives, il est donc le composé privilégié dans les applications dentaires et orthopédiques [59]. La fragilité de HA et les risques de rupture à l'interface conduisent aujourd'hui à l'utilisation de cermets pour les applications in-vivo [60].

1.1.2. Techniques d'élaboration des dépôts cermets par projection thermique

1.1.2.a Fabrication et projection des poudres cermets

Les dépôts cermets sont principalement élaborés en projetant des poudres cermets préalablement fabriquées. Il existe un grand nombre de procédés d'obtention des poudres destinées à la projection thermique. Les paragraphes suivants présentent brièvement des méthodes les plus utilisées :

- Mécanofusion : En provoquant une réaction mécano-chimique de surface entre différents matériaux, de nouveaux matériaux peuvent être préparés [61, 62]. Le principe de la mécanofusion consiste à appliquer une pression mécanique sur des poudres qui subissent des forces de compression, de cisaillement, de laminage et d'usure par frottement [63]. Pour cela, les poudres sont introduites dans un réacteur constitué d'une chambre cylindrique en rotation et d'un assemblage de deux pièces de compression et de deux

racloirs (Figure 1–1). Elles sont plaquées contre la paroi du fait de la force centrifuge et elles sont comprimées dynamiquement par les pièces de compression. Les racloirs décolmatent les particules de la paroi. Ces phénomènes permettent l’enrobage partiel ou complet d’une poudre par une autre. Normalement les particules les plus grosses forment le cœur de la particule composite et les particules fines s’accumulent à la surface. L’enrobage dépend de la taille, de la nature, et de la morphologie des poudres initiales ainsi que des paramètres du procédé (Figure 1–2) [64]. L’avantage de cette technique est l’obtention des poudres constituées de particules sphériques ayant une bonne distribution de phase, un excellent contact entre les différentes phases sans liants et avec un contrôle de leur granulométrie [65].

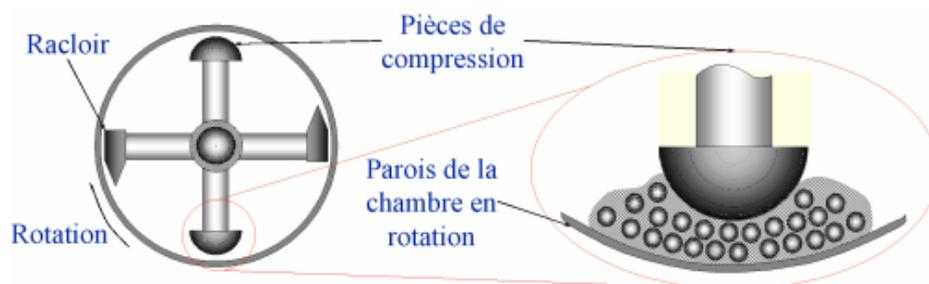


Figure 1–1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un réacteur de mécanofusion.

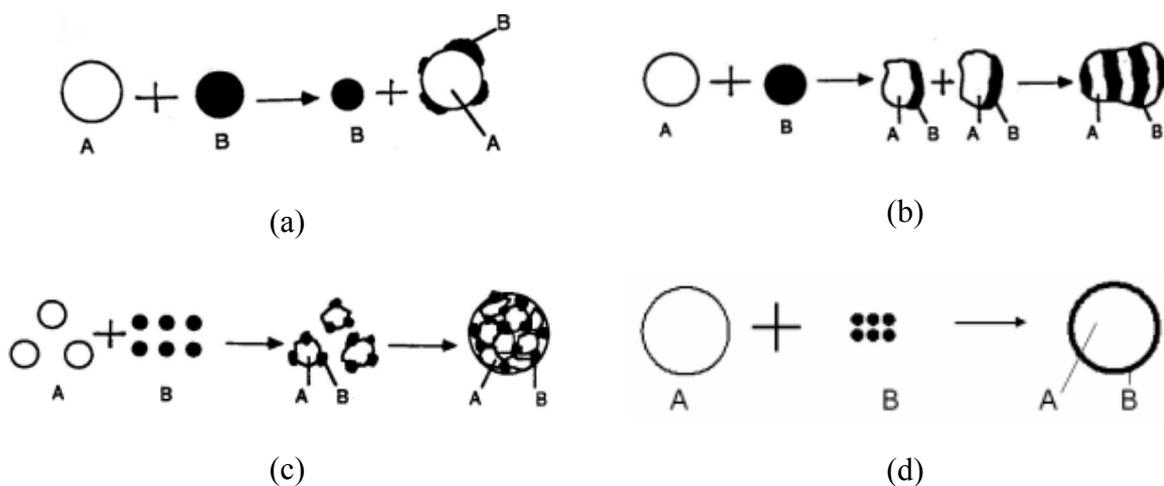


Figure 1–2 : Mécanismes d'enrobage des particules et de fabrication de la poudre cermet.

- Agglomération / Agglomération et frittage : Les poudres agglomérées sont fabriquées lors de l'atomisation sous eau ou sous gaz des particules métalliques [66] avec la co-injection des particules céramiques [67]. L'atomisation séchage (spray drying) [68] à été également utilisée pour fabriquer les agglomérats des poudres cermets. Cette technique consiste à projeter une suspension constituée de particules de céramiques et de métaux avec des liants. A l'aide d'une source de chaleur le solvant est vaporisé produisant les agglomérats de particules plus ou moins sphériques. Ces agglomérats présentent un pourcentage de porosité élevé et doivent être ultérieurement calcinés voire frittés. Les poudres agglomérées sont utilisées dans les travaux [13, 33, 69] pour élaborer des dépôts cermets. Cependant du fait de leur mauvaise tenue mécanique et de leur faible résistance aux chocs thermiques une désagglomération à été observé lors de leur pénétration dans le jet plasma ou la flamme [70]. Ceci se traduit par une porosité élevé du dépôt et de faibles propriétés mécaniques. Le frittage de poudres agglomérées permet de renforcer la cohésion mécanique des agglomérats [70, 71]. La température de frittage varie selon le type de matériau. Les agglomérats frittés conservent leur forme sphérique et leur caractère poreux (la porosité est relativement faible par rapport à celle des agglomérats sans frittage).
- Poudre avec revêtements : Des poudres cermets peuvent être fabriquées par revêtement d'une poudre par une autre en utilisant une méthode électrochimique (electrochemical clading) ou chimique (chemical clading) [72]. Ces techniques permettent de fabriquer des poudres sphériques avec une bon écoulement des particules et de limiter des risques de ségrégation des phases.
- D'autres procédés ont aussi été employés pour fabriquer les poudres cermet pour la projection thermique : Fusion et broyage [72], Self propagating High temperature Synthesis (SHS) [73], etc....

Il faut noter que la morphologie et les propriétés physico-chimiques dépendent du procédé de fabrication de poudre [70] qui peut modifier leur comportement lors de la projection thermique et par là même que la qualité des dépôts. Pour une même composition des éléments dans la poudre WC-Co, de Villiers Lovelock [33] a souligné l'importance des techniques de fabrication sur la morphologie des particules, le taux des différentes phases et leurs cristallinités.

1.1.2.b Cermet in-situ

Plusieurs travaux ont été effectués pour élaborer des poudres ou des dépôts cermet in-situ en favorisant les réactions en vol des particules métalliques sous atmosphère réactive. La projection plasma réactive (RPS) est particulièrement exploitée [74, 75]. Un environnement constitué de gaz réactifs, comme l'azote [76, 77] ou le méthane [78], est introduit autour du jet plasma. Les gaz environnants s'engouffrent dans le jet plasma (voir le paragraphe 1.4.1, p. 26) et réagissent avec les particules métalliques en formant les phases céramiques [79]. Le taux de phase céramique formée in-situ et de phase métallique non-réagié dépend de la thermodynamique et de la cinétique des réactions chimiques ; elles-mêmes liées à plusieurs paramètres. Le taux de composé formé en vol peut considérablement augmenter si les mouvements convectifs dans les particules sont favorisés [80] (voir le paragraphe 1.4.2 pour le détail sur les mouvements convectifs et leurs effets sur la réactivité des particules). Cette technique d'élaboration des cermets par réactions en vol a aussi été appliquée à d'autres procédés de projection thermique tel que l'arc fil [81].

1.1.2.c Co-projection

Les dépôts composites sont aussi développés en injectant deux poudres simultanément dans le jet plasma ou dans la flamme [82]. Les différences de granulométrie, de masse volumique et de morphologie des différentes particules nécessitent leur injection par multi-injecteur afin de mieux contrôler les trajectoires et le traitement dans le jet ou dans la flamme [83]. La co-projection permet d'éviter les complexes et coûteuses méthodes de fabrication de poudres composites. Cependant cette technique est généralement adaptée pour la projection de poudres stables comme les oxydes en formant des composites oxyde-oxyde [82]. Les quelques travaux effectués pour l'élaboration des dépôts cermets [23, 84, 85] par cette méthode ont montré que le mode d'injection des poudres a des effets prononcés sur la distribution des matériaux dans les dépôts et sur leurs propriétés (voir le paragraphe 1.2.3, p. 17 pour plus de détail sur la co-injection des particules).

1.2. PROJECTION PLASMA

La projection par plasma regroupe un ensemble de procédés dans lesquels des matériaux métalliques ou non, sous forme pulvérulente (particules de taille inférieure à 100

μm , environ) sont déposés à plus ou moins grande vitesse, dans un état fondu ou semi-fondu sur des substrats préalablement préparés [86, 87, 88]. La source de chaleur peut être une flamme détonation ou un jet de plasma produit par un arc électrique en courant continu ou par une décharge radiofréquence (RF) [89, 90]. Le dépôt se forme par empilement successif des particules sur le substrat où elles viennent s'étaler sous forme de lamelles, se refroidir et se solidifier très rapidement et s'empiler [91, 92, 93].

La Figure 1–3 représente le principe du procédé de projection par plasma d'arc soufflé. Le procédé peut se décomposer en quatre phases importantes : (1) génération de la source thermique, c'est-à-dire du jet de plasma, grâce à une torche à plasma, (2) injection des poudres dans l'écoulement plasmagène à l'aide d'un injecteur interne ou/et externe, (3) traitement des particules dans le jet plasma grâce aux interactions plasma-particules et (4) impact des gouttes sur un substrat préalablement préparé, formation des lamelles (splats) et empilement de ces dernières c'est-à-dire génération du dépôt. Chaque phase du procédé plasma est critique du point de vue de la construction du dépôt. Cela nécessite par conséquent une très bonne compréhension des mécanismes et des phénomènes intervenant durant la projection.

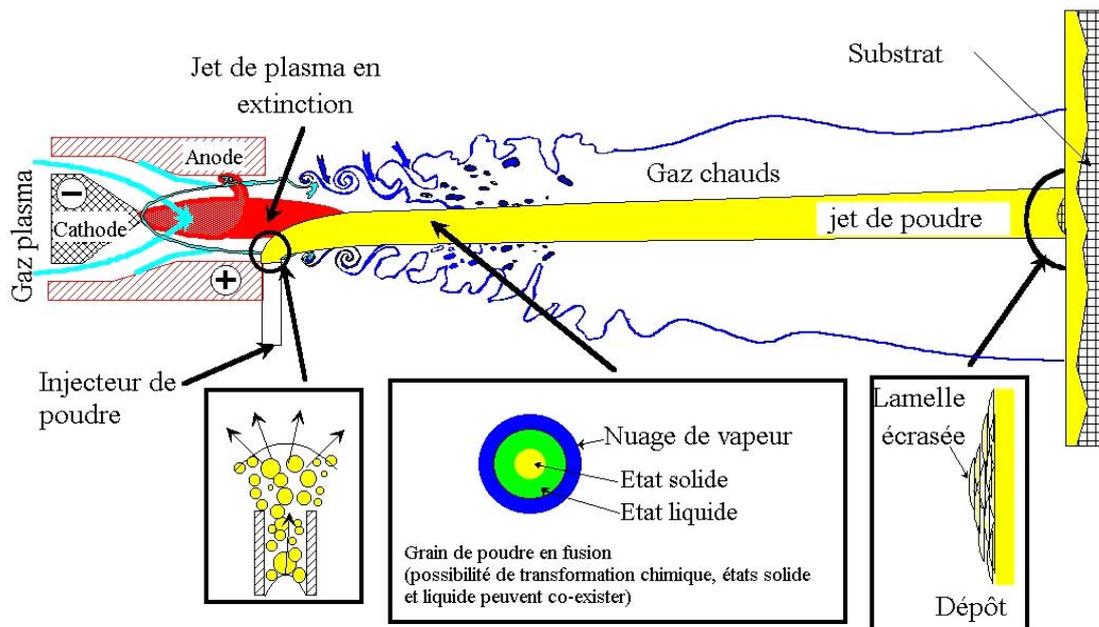


Figure 1–3 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé.

Le développement du procédé de projection par plasma d'arc répond principalement au souci de traiter des matériaux à haut point de fusion tels que les céramiques [94, 95, 96] ou les métaux réfractaires [97, 98]. Un tel procédé présente l'avantage d'atteindre des vitesses et des températures d'écoulement respectivement de l'ordre de 1000 à 2000 ms^{-1} et de 8000 à 15000 K [99, 100, 101]. Cependant, cette technique est aussi adaptée pour projeter une large gamme de matériaux : métaux [102, 103], composites [104, 105, 106, 107] et polymères [108, 109]. Durant les dernières dix années, les connaissances et la compréhension des mécanismes du procédé de dépôt par plasma continuent à avancer [110, 111]. Certains points et problèmes restent à éclaircir tels que l'étude et le contrôle en ligne, les réactions chimiques des particules et des substrats métalliques et leurs influences sur les propriétés des dépôts, les interactions métal-céramique etc...

1.2.1. Fonctionnement d'une torche plasma d'arc soufflé

Les principes gouvernant le fonctionnement des torches plasma d'arc soufflé et la génération de plasma à l'aide d'une source électrique à courant continu (direct current d.c.) ont été étudiés par plusieurs auteurs [112, 113, 114, 115]. Un arc électrique éclate entre la cathode, en tungstène thorié (thermo-émissive) de type tige, et l'anode en cuivre en forme de tuyère (Figure 1-4). Les caractéristiques de l'arc formé varient entre la cathode et l'anode et il peut être distingué trois zones : la colonne d'arc séparant la zone cathodique et la zone anodique [116].

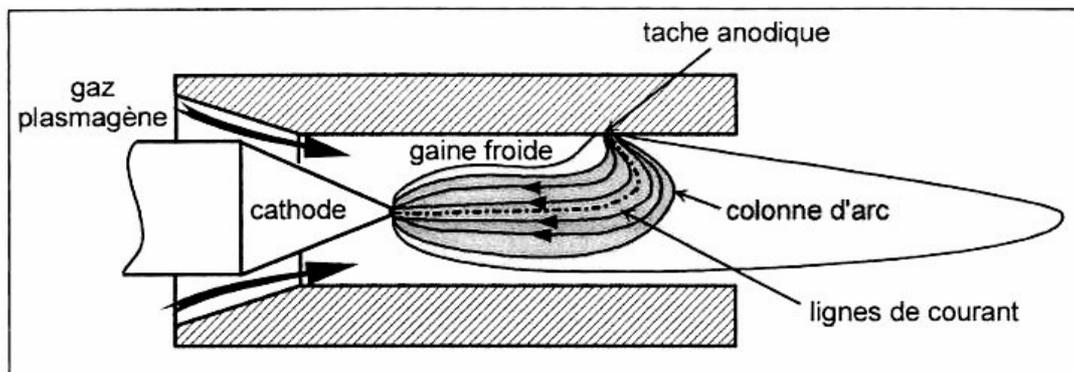


Figure 1-4 : Eclatement d'un arc entre la cathode et anode et génération du jet plasma.

Les électrons sont émis à partir d'une tache cathodique en fusion de quelques dixièmes de mm². La zone cathodique est composée de la zone de charge d'espace positive, de la région d'ionisation (de quelques micromètres d'épaisseur) et des couche limites thermiques et dynamiques (de quelques dixièmes de mm) permettant la transition avec la colonne d'arc. Un jet cathodique est donc généré ; il pompe une partie du gaz plasmagène dans le jet en développement. Un écoulement laminaire et une expansion de l'arc généré à la cathode créent la colonne d'arc qui s'attache à l'anode. La forme de la colonne d'arc dépend de la géométrie de cathode (donc de la tache cathodique) ainsi que de la nature, du mode d'injection et du débit massique des gaz plasmagènes ainsi que du diamètre de l'anode tuyère. Malgré le pompage d'une partie des gaz plasmagènes près de la cathode, l'épaisseur de la couche de gaz froide reste importante. La turbulence se développe à l'interface du jet cathodique-gaz froid jusqu'à la zone d'accrochage anodique favorisant le mélange entre les deux. Ces phénomènes conduisent à la création de perturbations qui provoquent des oscillations transversales dans la colonne plasma et son accrochage sous forme d'une petite colonne de connexion.

L'arc s'accroche à la paroi de l'anode sous forme d'une boucle d'arc (pied d'arc) (Figure 1–4). Cette boucle est soumise à des forces hydrodynamiques (force de traînée), électromagnétiques (force de Lorentz) et des effets thermiques. Ceci se traduit par un allongement de la petite colonne de connexion de l'arc et par une augmentation de tension aux bornes de celle-ci, le pied d'arc restant normalement fixe. Lorsque cette tension atteint la tension de disruption dans la couche limite froide un claquage se produit qui crée un nouveau pied d'arc en amont ou en aval du pied d'arc précédent. Le courant d'arc, le diamètre d'anode et la nature du gaz plasmagène, influencent l'épaisseur de la couche limite froide autour de la colonne d'arc dans la zone d'accrochage anodique, et ils sont considérés comme les facteurs principaux de ces phénomènes de claquage. Deux cas ont été observés dans les travaux précédents [331, 332, 117]:

- le phénomène de 'restrike' [118] : avec les gaz plasmagènes diatomiques (Ar-H₂, N₂,...). L'élongation de la colonne de connexion est suivie par la création d'un nouveau pied d'arc accompagné d'une chute de tension (Figure 1–5 a).
- le phénomène de 'takeover mode' : avec les gaz plasmagènes monoatomiques (Ar, Ar-He,...). Il s'agit de la co-existence de deux pieds d'arc avec extinction progressive de l'un et augmentation progressive de l'intensité de courant dans l'autre (Figure 1–5 b).

Ce mouvement du pied d'arc sur l'anode, donne un caractère aléatoire au procédé de projection (Figure 1-6). Les fluctuations de tension et de puissance (le courant est constant), à des fréquences de 2 à 20kHz, entraînent des variations de la longueur et du diamètre du jet de plasma en sortie de tuyère [332, 118]. Pour une fluctuation de tension de 15%, des variations de 8.5% pour la température (30% pour l'enthalpie) et de 10% pour la vitesse ont été mesurées pour un plasma de Ar-H₂ [119]; cela par conséquent influence la vitesse et la température des particules [120, 121].

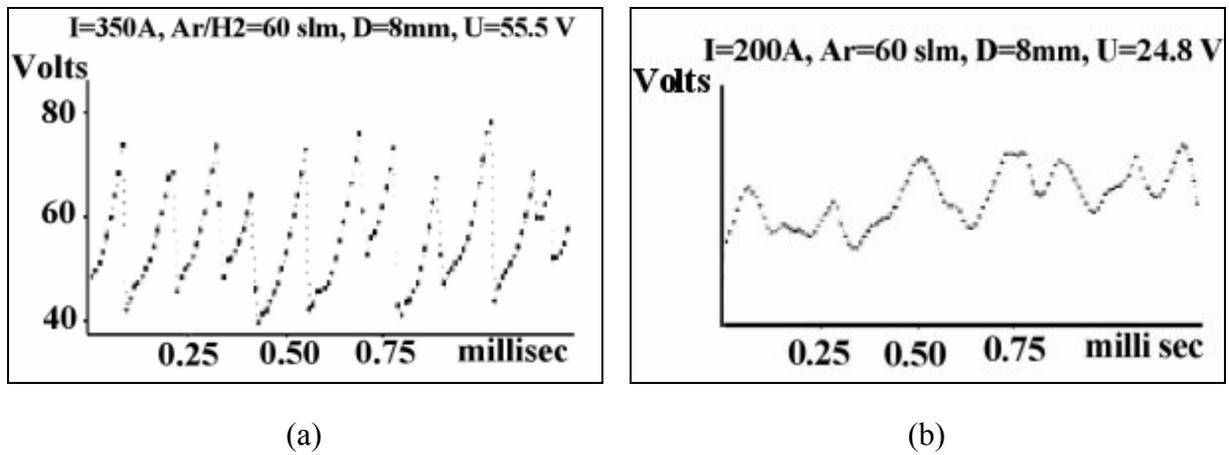


Figure 1-5 : Tension en fonction de temps dans les modes restreinte dans un jet plasma d'Ar-H₂ (a) et mode takeover dans jet plasma d'Ar (b). [331, 332, 117]

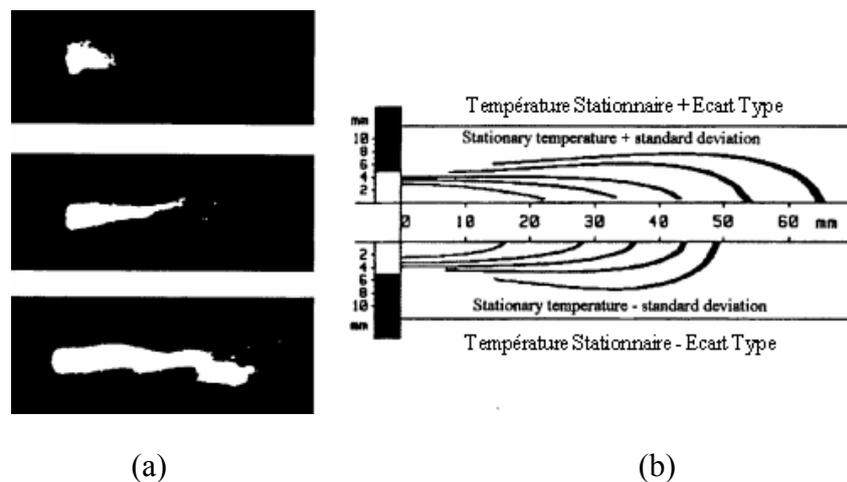


Figure 1-6 : Images du jet plasma mettant en évidence les fluctuations (a). Tracé des isothermes montrant les écarts types liés aux fluctuations du jet plasma (b).

1.2.2. Caractéristiques de jets plasmas

Les plasma thermiques se forment seulement si la fraction molaire électronique (x_e) des gaz plasmagène est supérieure à 0,01. Cette valeur peut être obtenue aux températures de 8000 K pour Ar, N₂, O₂, H₂ et 13000 K pour He. Au dessous de ces températures la conductivité électrique des gaz est très faible (Figure 1–7 a) [122, 123]. Après la dissociation (de 3000 à 5000 K pour H₂ et O₂, et de 6000 à 8000 K pour N₂) ou l'ionisation (de 8000 à 16000 K pour Ar, H, N et O, et de 12000 à 26000 K pour He), l'enthalpie et la vitesse du plasma augmentent considérablement [124]. Ainsi, la chaleur spécifique (c_p) et la conductivité thermique (κ) du gaz plasmagène qui sont fonction de c_p approchent leurs valeurs maximales pour une pression constante [124]. H₂ et He ont respectivement les valeurs les plus élevées de κ aux températures 3000 et 12000 K. Ces gaz sont donc souvent utilisés pour améliorer le transfert de chaleur plasma-particules (Figure 1–7 b). La vitesse du jet plasma est principalement contrôlée par la masse molaire des gaz. L'argon, possédant une masse molaire importante, est le gaz plasmagène le plus utilisé. La viscosité du jet plasma peut être décrite par la relation simplifiée suivante :

$$\mu = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma_0} \quad \text{Équation 1-1}$$

avec m masse molaire des gaz formant le plasma (kg)

k constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹)

T température des gaz plasmagènes (K)

σ_0 section efficace (total scattering cross section) (m²)

Pour un gaz (ou un mélange des gaz), la viscosité augmente initialement jusqu'à la température d'ionisation. Après l'ionisation, la viscosité diminue quand la température augmente à cause de l'accroissement du libre parcours moyen des collisions entre les espèces excitées (Figure 1–7 c).

Plusieurs auteurs ont essayé d'effectuer la mesure des distributions de températures et de vitesses des jets plasmas. Pour les mesures de température, les techniques les plus exploitées sont : la spectroscopie d'émission [125], la sonde enthalpique couplé avec une spectromètre de masse [126], la diffraction rayleigh [127] et la Coherent Anti-Stokes Raman

spectroscopy (CARS) [128] pour $T < 8000$ K. Pour mesurer la vitesse dans le cœur du jet, les méthodes optiques basées sur la propagation des fluctuations de lumière du plasma ont été utilisées [332, 125]. Dans le panache du plasma les mesures de vitesse sont effectuées grâce à la sonde enthalpie couplée avec un spectromètre de masse [126].

D'après ces travaux, en sortie de tuyère, les jets plasmas présentent pratiquement, quel que soit le gaz plasmagène, des températures entre 8000 et 14000 K (Figure 1–8), des vitesses de 600 à 2000 ms^{-1} (pour gaz plasmagène : Ar-H₂ 45:15 NI.min^{-1} , diamètre interne d'anode : 7 mm) et des flux de chaleur de l'ordre de 10^{10} Wm^{-2} . Dans le jet les gradients thermiques ainsi que les gradients de température et de vitesse (respectivement environ 10^7 K.m^{-1} et 5.10^5 s^{-1}) sont renforcés par la fluctuation du pied d'arc [129, 130].

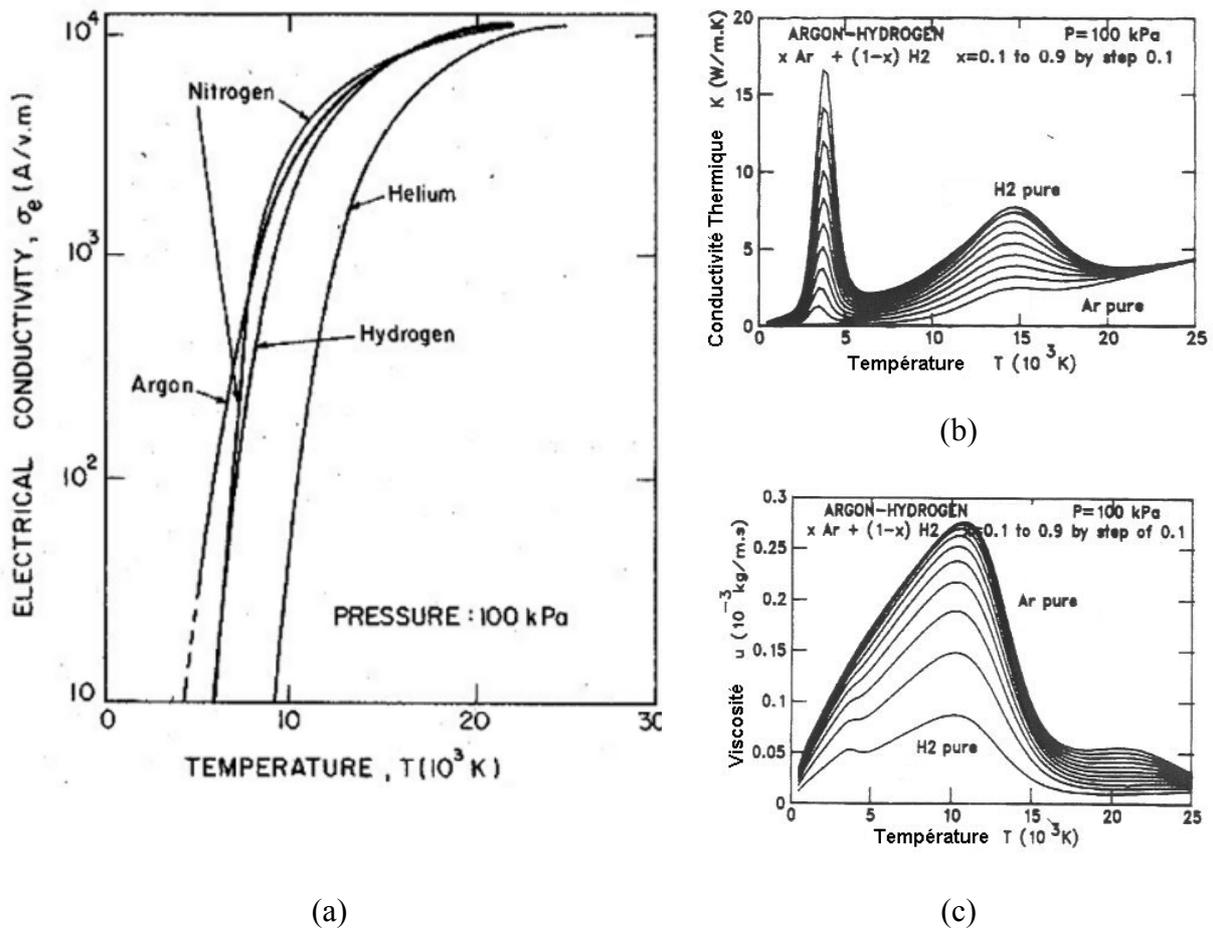


Figure 1–7 : Caractéristiques des gaz plasmagènes en fonction de la température : conductivité électrique (a), conductivité thermique (b) et viscosité (c).

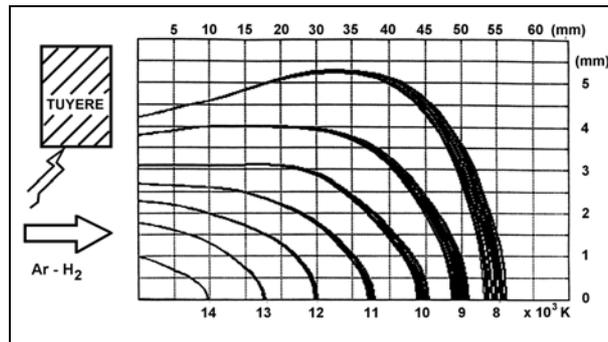


Figure 1–8 : Isothermes pour un mélange Ar-H₂ (45:15 Nl.min⁻¹) dans l'air [129, 130].

1.2.3. Injection et co-injection des particules dans le jet plasma

Lors de la projection par plasma, les matériaux projetés sont injectés dans le jet sous la forme de particules. Les poudres sont introduites par l'intermédiaire d'un ou plusieurs injecteurs métalliques qui ne sont autres que des tubes de diamètre interne de 1,5 à 2 mm ; la distance d'injection est fonction des matériaux que l'on souhaite projeter. Les injecteurs sont placés perpendiculairement à l'axe de la torche car en utilisant un injecteur à 60°, Vardelle et al. [131, 132] ont observé un problème de collage des particules fondues sur la tuyère et l'extrémité de l'injecteur. La géométrie de l'injecteur et son positionnement ont une influence très importante sur l'introduction des particules [133, 134].

Les particules micrométriques (>1 μ m) sont transportées par un gaz porteur. Pour les particules submicroniques (+0,1-1 μ m) et nanométrique (<100 nm), le débit de gaz porteur qui devient très important perturbe le jet plasma et elles sont donc injectées sous forme de suspensions [135, 136]. Dans le premier cas, le débit de gaz porteur contrôle la quantité de mouvement des particules en sortie de l'injecteur et conditionne leur pénétration dans le jet. Le débit de gaz porteur doit donc être fixé en fonction de la nature, de la morphologie des poudres et de leur distribution granulométrique et doit aussi tenir compte de la puissance dissipée dans le jet plasma [137, 138].

Cependant, les différentes trajectoires des particules sont essentiellement dues à leur distribution granulométrique et à leur masses spécifiques (la quantité de mouvement donnée à chaque particule est différente) ainsi qu'aux collisions avec la paroi de l'injecteur et entre elles [131-134]. Il s'ensuit des variations importantes en quantité de mouvement des

particules dans le jet plasma [139] ce qui entraîne des trajectoires très différentes et donc un traitement thermique également différent. Les études expérimentales ont souligné qu'une faible variation des paramètres d'injection pouvait provoquer des modifications très importantes du traitement de la poudre et donc la microstructure du dépôt [84, 140]. Il est donc nécessaire de bien contrôler les paramètres d'injection pour obtenir une trajectoire moyenne optimale des particules. Vardelle et al. ont [131] montré que la meilleure trajectoire moyenne des particules fait un angle de 3 à 4° par rapport à l'axe de la torche.

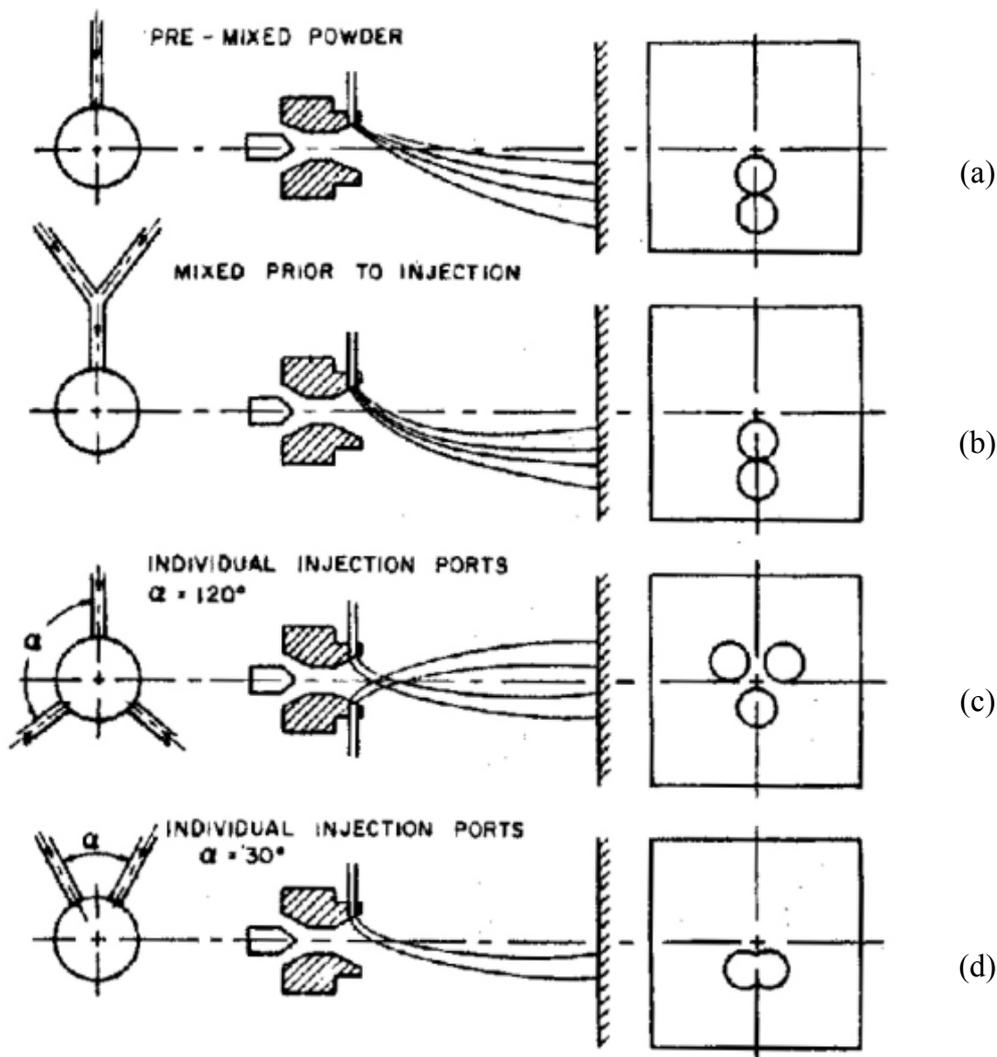


Figure 1-9 : Influence de la configuration d'un multi-injecteur sur le dépôt de poudre avec deux matériaux différents [141].

Lors de l'injection d'une poudre constituée de deux composants de différentes natures (densité, granulométrie, morphologie, etc...), les problèmes de ségrégation peuvent apparaître induisant des hétérogénéités de composition dans le dépôt. L'injection des différents matériaux par un multi-injecteur peut supprimer ce problème mais peut créer de nouvelles difficultés en fonction de sa position et de sa forme comme montre la Figure 1-9 [141]. De plus chaque injecteur nécessite pratiquement son distributeur de poudre spécifique.

1.2.4. Interactions plasma-particules

Les études numériques et expérimentales effectuées montrent que les interactions entre les particules dans le plasma sont négligeables [142] sauf dans le cas de surcharge ou 'dense loading' [143] ce qui en projection classique, suivant la taille des particules correspond à des débits masse de poudre entre 4 et 8 kg.h⁻¹ ; les transferts plasma/particules restent toujours les phénomènes plus importants et nous nous intéressons qu'à eux.

La qualité d'un dépôt dépend essentiellement de l'état de fusion et de la vitesse des particules au moment de leur impact sur le substrat. Le plasma doit donc fournir aux particules injectées les quantités de chaleur et de mouvement nécessaires à leur fusion et à leur accélération [144]. Les transferts de ces quantités, entre le plasma et les particules, contrôlent les trajectoires de ces dernières et leur état de fusion. Engelke [145] a proposé une relation simplifiée (Équation 1-2) liant l'état de la fusion des particules par le jet et les paramètres caractérisant la torche à plasma.

$$\frac{L(\bar{\kappa} \cdot \Delta T)^2}{v_f \mu} > \frac{(Q_l \cdot d)^2}{16\rho} \quad \text{Équation 1-2}$$

avec	L	longueur efficace du jet plasma (m)	v _f	vitesse de la particule (m.s ⁻¹)
	$\bar{\kappa}$	conductivité thermique moyenne du plasma (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Q _l	m c _p (T _m -T ₀) + mL _m (J)
	ΔT	gradient de température de couche limite (K)	d	diamètre de particule (m)
	μ	viscosité de particule liquide (Pa.s)	ρ	masse volumique de particule (kg.m ⁻³)
	c _p	chaleur spécifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	L _m	chaleur latente de fusion (J.kg ⁻¹)

L'Équation 1-2 montre que l'état de fusion des particules est fonction de temps de séjour des particules dans le jet plasma, des températures rencontrées ainsi que de la conductivité thermique moyenne du plasma. Ces valeurs dépendent elles-mêmes de la nature des gaz plasmagènes et de l'enthalpie fournie au plasma. Récemment, d'autres auteurs ont abouti aux mêmes conclusions [146, 147]. La nature et les propriétés des gaz dans la couche limite entourant chaque particule, gouvernent notamment les transferts de chaleur et de quantité de mouvement entre le jet plasma et les particules. La couche limite est très complexe du fait de la présence de particules élémentaires chargées et du gradient thermique entre l'enveloppe gazeuse et la surface de la particule. Cette couche peut présenter de fortes déviations par rapport à l'équilibre chimique et cinétique modifiant les transferts plasma-particules.

Le transfert thermique plasma-particule est principalement dû aux mécanismes suivants [148, 149]: la conduction et la convection thermique dans la couche limite, le bombardement électronique, l'absorption de rayonnement et les réactions chimiques. En l'absence de réaction chimique, c'est le chauffage par conduction-convection dans la couche limite qui joue le rôle principal et les effets de rayonnement sont négligeables [150]. Cependant, ces mécanismes peuvent être perturbés par l'évaporation, la charge électrostatique des particules, l'effet de raréfaction et l'état de la couche limite thermique.

Les flux thermiques importants ($>10^8 \text{ W.m}^{-2}$) du jet peuvent conduire à une vaporisation des particules [151]. Ce transfert de masse modifie le transfert thermique aux particules, en absorbant, dans la couche limite, une partie du flux thermique et contribue au refroidissement du jet [152]. L'évaporation des particules se traduit également par une diminution du rendement de dépôt, et peut induire des défauts de microstructure lorsque les vapeurs se recondensent à la surface du dépôt en formation, par exemple sous la forme d'inclusions sub-microniques [153]. Le phénomène de conduction thermique interne dans les grains, pour $\bar{\kappa}/\kappa_{\text{part}} > 0.03$ (le rapport des conductivités thermiques moyennes du plasma $\bar{\kappa}$ à celle de la particule κ_{part}), peut se traduire par une surface atteignant la température d'évaporation et même d'ébullition alors que le centre de la particule est toujours solide. Ce phénomène est notamment important pour les matériaux réfractaires (mauvais conducteurs de la chaleur) comme les matériaux céramiques qui nécessitent un meilleur transfert de chaleur

du plasma à la particule. Ceci peut être obtenu en ajoutant de l'hydrogène ou de l'hélium au gaz plasma (voir paragraphe 1.2.2, p. 15). Le mode de fabrication des poudres à projeter rentre aussi en compte dans l'efficacité du transfert thermique. La propagation de chaleur est plus importante pour les poudres peu denses (fabriquées par agglomération par exemple) que pour les poudre dense. Les transferts de quantité de mouvement, les forces qui contrôlent la trajectoire des particules dans le jet de plasma sont les suivantes [137] :

- la force de traînée visqueuse est la force la plus importante. Elle varie en fonction de l'évaporation de la particule et des effets de non-continuité dans la couche limite. Lors de la variation de l'état de la couche limite entourant la particule, le terme de Basset intervient et ne représente pas plus de 10% de la force de traînée,
- la force de masse ajoutée est liée au volume du fluide déplacé par la particule,
- la force de thermophorèse est liée aux gradients de température dans la couche limite induisant des gradients de concentration,
- la force de gravité.

En général ces dernières trois forces sont négligeables devant la force de traînée. Ces forces peuvent être modifiées dans le jet de plasma par le gradient thermique important dans la couche limite, la charge électrostatique de la particule, son évaporation, la morphologie des poudres et la turbulence du jet. Cette dernière, qui se traduit par des tourbillons orientés de manière aléatoire, entraîne pour les petites particules ($< 20 \mu\text{m}$), une déviation de leur trajectoire [154].

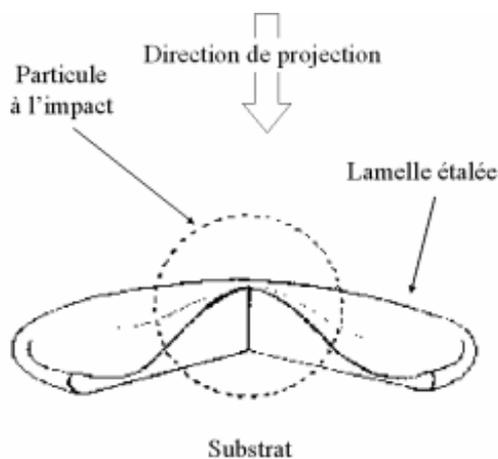
1.3. CONSTRUCTION DES DEPOTS

Un dépôt réalisé par projection plasma, est formé par l'écrasement de particules sur un substrat préalablement préparé. Le dépôt, ainsi constitué, peut se représenter par une structure lamellaire hétérogène [155] (une particule est déjà solidifiée lorsque la suivante arrive au même point) constituée par un empilement de particules individuelles plus ou moins bien fondues [91]. La structure lamellaire des dépôts est responsable de l'anisotropie des propriétés mécaniques [156]. La qualité des dépôts projetés dépend essentiellement de la morphologie des lamelles et de la nature du contact entre elles [157, 158, 159]. Une bonne compréhension des mécanismes gouvernant l'écrasement des particule est donc indispensable.

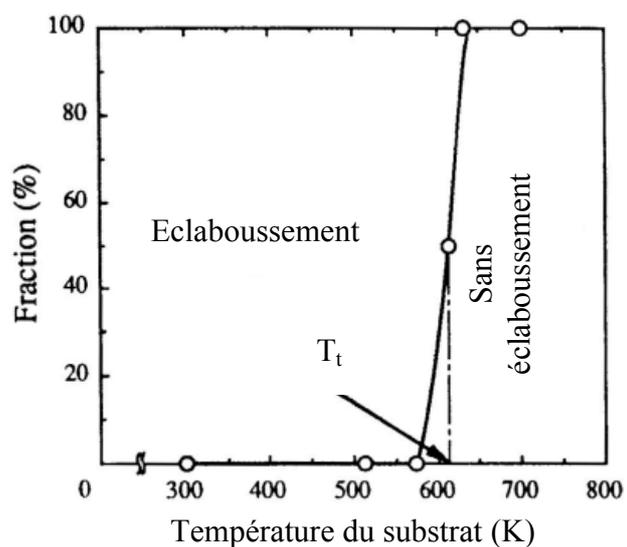
1.3.1. Ecrasement des particules sur le substrat

Lorsqu'une particule fondue s'écrase sur le substrat, elle prend une forme lamellaire grâce à l'étalement latéral du liquide sous les pressions présentes dans la particule (Figure 1–10 a). L'énergie cinétique de la particule se transforme en déformation visqueuse et en énergie de surface à la fin de l'écrasement [160, 161]. L'écrasement de la particule peut être divisé en trois étapes [355, 162] : impact initial, étalement de la particule et enfin refroidissement et solidification.

A l'impact (une étape de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes) sur une surface lisse, il a été observé pour des particules d'alumine que l'éclaboussement d'impact (impact splashing) se passe toujours si leur nombre de Sommerfeld K (Tableau 1–1) est supérieur à 70 et parfois quand $10 < K < 70$ [163]. Cet éclaboussement croît en fonction de K et fait éjecter de petites gouttelettes perpendiculairement à la surface du substrat sur une distance voisine de 3 mm, c'est-à-dire hors de la couche limite ce qui fait que la plupart sont entraînées par le gaz plasmagène.



(a)



(b)

Figure 1–10 : Schéma d'écrasement de la particule (a), introduction de T_t (b).

Tableau 1-1 : Rappel de quelques nombres caractéristiques de l'écoulement plasma et des splats (sans dimension).

Nombre de Reynolds (R_e)	$R_e = \frac{\rho_p \cdot d_p \cdot v}{\mu}$	$v = v_p$ à l'impact $v = v_f$ pendant l'étalement
Nombre de Weber (W_e)	$W_e = \frac{\rho_p \cdot d_p \cdot v^2}{\sigma_p}$	$v = v_p$ à l'impact $v = v_f$ pendant l'étalement
Nombre de Sommerfeld à l'impact (K)	$K = \sqrt{W_e \sqrt{R_e}}$	
Paramètre de splashing d'étalement (K_f)	$K_f = \sqrt{W_{e_f} \sqrt{R_{e_f}}} = 0.5 \cdot a^{1.25} R_e^{-0.3} K$	
	$a = \frac{v_f}{v_p}$	
Degré d'étalement (ξ)	$\xi = \frac{D}{d}$	

ρ_p	masse volumique de particule ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	μ	viscosité de particule (Pa.s)
d_p	diamètre de particule (m)	σ_p	tension de surface de particule ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)
v	vitesse de particule ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	D	diamètre de lamelle (m)
v_p	vitesse de particule à l'impact ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	d	diamètre de particule avant écrasement (m)
v_f	vitesse d'étalement de la particule ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)		

L'étalement des particules (de l'ordre de la microseconde) est un phénomène complexe notamment quand la solidification de lamelles commence avant l'étalement complet. Les phénomènes intervenant dans cette étape sont gouvernés par plusieurs facteurs qui peuvent être classés en 2 groupes : les propriétés des particules à l'impact (la diamètre, la morphologie, la vitesse, la température, l'état physico-chimique etc...) et l'état de la surface du substrat où des particules sont déjà étalées (la rugosité, la température, les propriétés thermiques, l'oxydation etc...) [164].

Plusieurs études expérimentales ont été effectuées (98% sur les surfaces lisses) pour comprendre l'influence des propriétés des particules à l'impact sur leur écrasement [165] et la formation des splats [165, 166, 167, 168]. D'autres travaux ont été réalisés pour examiner les effets de la température [169, 170, 171], de la rugosité [172, 173] et des propriétés thermiques du substrat [174] sur l'étalement et la solidification des particules. L'effet de la mouillabilité de la particule sur le substrat a été aussi évalué [175]. Il faut noter que la mouillabilité dépend de la rugosité et de la porosité de substrat ainsi que de la composition chimiques et de l'état cristallin des particules et du substrat.

La solidification des lamelles (une étape de l'ordre de quelques microsecondes) dépend du flux de chaleur des particules vers le substrat. Ce dernier est lié au contact ou à la résistance de contact entre la lamelle et le substrat [176]. Il dépend également des propriétés thermiques du substrat et de la particule étalée [177]. Le contact effectif lamelle-substrat varie avec la quantité des condensats et adsorbats à la surface, la porosité et la rugosité de la surface. Le refroidissement rapide de lamelle étalée favorise la nucléation hétérogène [178].

De nombreux modèles mathématiques, prenant parfois en compte la solidification des lamelles, ont été développés sur les substrats lisses [162, 179, 180, 181] ou rugueux [182]. Ces différents modèles sont discutés par Fauchais et al. [363] et Leger [183].

Sur un substrat lisse ($R_a < 0.05 \mu\text{m}$), avec un matériau projeté dont les propriétés des particules à l'impact sont similaires, deux morphologies principales des lamelles ont été observées : des lamelles circulaires ou éclaboussés, remarquées pour la première fois par Turner et Budgen en 1926 [184]. Les travaux [185, 186] ont montré que la température du substrat était le paramètre principal qui déterminait la formation de l'un ou l'autre de ces morphologies. Les lamelles éclaboussées se forment sur substrat froid ; lorsque la température du substrat augmente et passe au delà de la température appelée 'température de transition T_t ' par Fukumoto et al. [187], les lamelles prennent une forme circulaire (Figure 1–10 b). La température de transition semble dépendre de la désorption de condensats et adsorbats ainsi que de la mouillabilité des particules liquides [363, 188]. Sur des substrats métalliques, lorsque la température passe très delà de T_t , on retrouve une morphologie éclaboussée [186, 189]. Ce phénomène est discuté en détail dans le paragraphe 1.4.3, p.32.

1.3.2. Empilement des lamelles et construction des dépôts

Un dépôt réalisé par projection plasma croit par empilement des particules écrasées d'abord sur le substrat et puis sur les lamelles déjà solidifiées. Les particules écrasées subissent un refroidissement très rapide (entre 10^6 et 10^8 K.s⁻¹) [190, 191], suivi par un chauffage induit par l'écrasement de la particule suivante au même endroit. La chaleur est diffusée rapidement dans le substrat ou les couches déjà déposées pour obtenir la température moyenne du dépôt dépendant de la température de préchauffage du substrat, du système de refroidissement et de l'épaisseur du cordon de projection [192, 193].

L'épaisseur de passe déposée lors de chaque passage dépend de la vitesse relative torche/substrat ainsi que du débit et du rendement massique de la poudre projetée. Le refroidissement, souvent par air comprimé ou parfois par CO₂ liquide ou Ar liquide pour des matériaux très sensibles à la décomposition thermique comme les polymères [194], est nécessaire lors de l'élaboration des dépôts pour garder la température au minimum afin de limiter les contraintes [195, 196]. Ce mode de construction génère des microporosités, des fissurations inter et intralamellaires ainsi que de zones de contacts imparfaits au niveau des empilements lamelle-lamelle et lamelle-substrat dont les conséquences peuvent être préjudiciables aux propriétés d'usage. Cette microstructure lamellaire est représentée schématiquement sur la Figure 1-11.

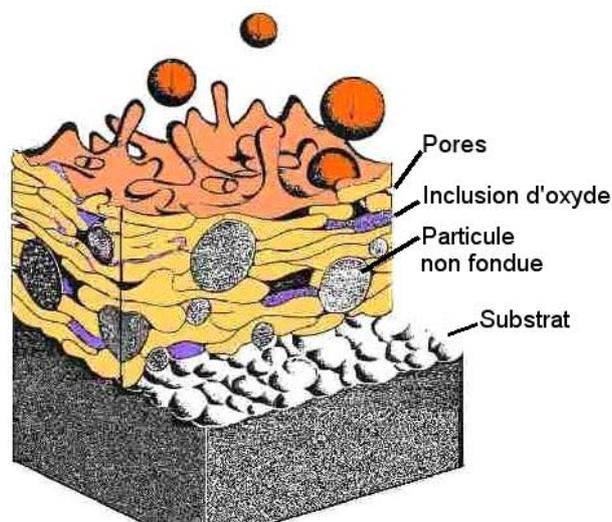


Figure 1-11 : Schéma d'un dépôt en croissance

1.4. REACTIONS CHIMIQUES EN PROJECTION PLASMA

1.4.1. Engouffrement de l'atmosphère ambiante dans le jet

En sortie de tuyère, le jet plasma (vitesse 600-2000 m.s⁻¹, température 8000-140000 K ; voir la section 1.2.2, p. 15) entre en contact avec le gaz environnant froid et statique. La différence des vitesses entre l'écoulement du jet plasma et les gaz environnant génère une couche de cisaillement entre les deux formant des anneaux de vortex autour du jet [197]. L'écoulement du jet passe d'un régime laminaire à un régime turbulent [198, 199]. La coalescence de ces anneaux en aval du jet, favorise la création de vortex plus grands dans lequel s'engouffrent et pénètrent les remous froids [128]. Ces vortex, donc les remous froids, sont entraînés par le jet ; le mécanisme évoluant de façon continue (Figure 1–12 a) [200]. Le taux de gaz engouffré dans le jet dépend de la vitesse et de la viscosité du jet plasma [201, 202]. Ces deux derniers sont fonction de nombreux paramètres : nature des gaz plasmagènes, température du jet etc... Il a aussi été montré [203, 204] que l'entraînement des gaz environnants est favorisé par les fluctuations du pied d'arc ; elle-même dépendant de la vitesse et de la viscosité du jet plasma.

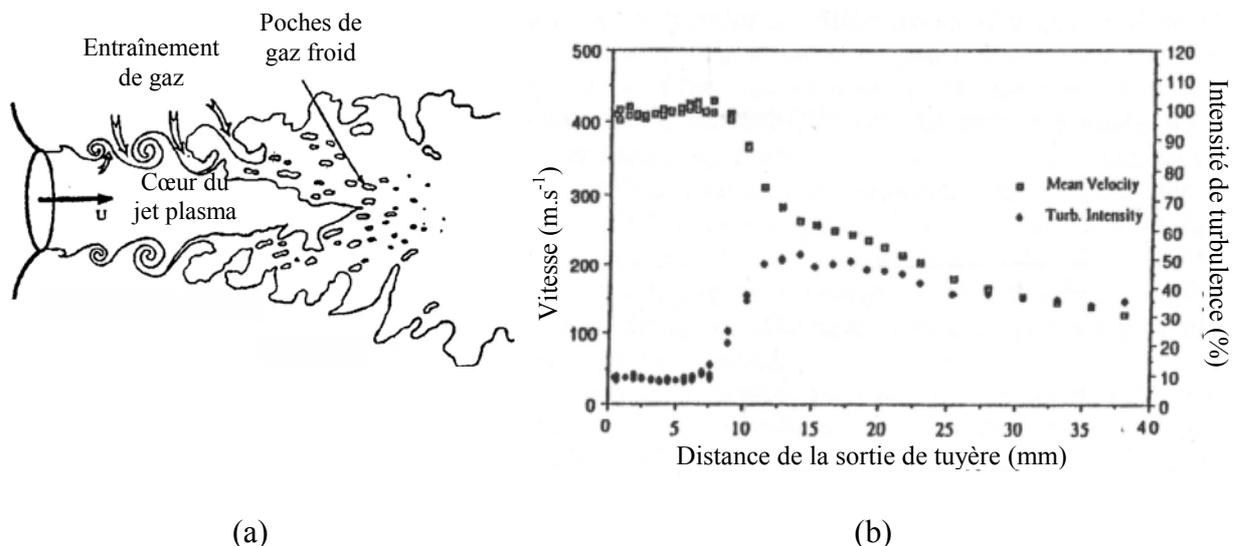


Figure 1–12 : Entraînement de gaz environnants dans un jet de plasma (a). Comparaison des vitesses axiales du jet plasma et de l'air entraîné (Débit d'argon=23,6 Nl.min⁻¹, I=450A, V=24V) (b) [128].

Ce sont les différences de vitesse et de densité ainsi que de viscosité entre les poches de gaz froid et les gaz chauds du plasma qui empêchent leur mélange. De ce fait, le plasma s'écoule autour des poches de gaz tant que celles-ci ne sont pas chauffées. Le chauffage graduel des remous froids par le plasma favorise leur diffusion et leur transport vers le cœur du jet, conduisant à un jet fortement turbulent [128]. L'entraînement du gaz environnant, généralement l'air, provoque le refroidissement et le ralentissement du jet plasma notamment lors de la dissociation de l'oxygène à 3500 K et de l'azote à 7000 K (à la pression ambiante) [205]. De plus, les propriétés thermo-physiques et le flux massique du jet plasma est modifié considérablement en fonction de la nature et de la quantité de gaz environnant engouffré dans le jet [206].

Les résultats d'un travail précédent, présenté sur la Figure 1–13 [207], montrent l'évolution fortement croissante des espèces oxydantes (O_2 , O , O^+ , H_2O , OH, \dots) dans les premiers 10 mm d'un jet plasma Ar- H_2 , du fait du pompage d'air par le jet. Les fractions molaires des espèces réductrices (H_2 , H , H^+ , NH , N^+, \dots) ainsi que l'espèce neutre (Ar) en revanche diminuent.

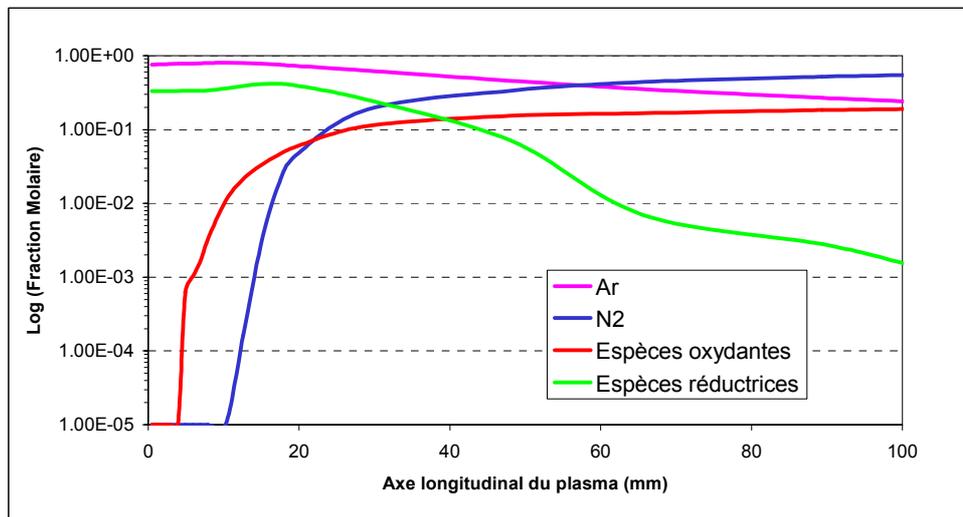


Figure 1–13 : Evolution des espèces oxydantes et réductrices le long de l'axe du jet plasma Ar- H_2 ($50-10 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$) $I = 500 \text{ A}$ avec une tuyère de 7mm [207].

1.4.2. Différentes étapes de l'oxydation

Dans la projection plasma sous atmosphère ambiante (APS), l'air froid ambiant est pompé par le jet de plasma quittant la tuyère et diffuse jusqu'au cœur du jet. L'oxygène de l'air pompé, combiné aux hautes températures rencontrées dans le plasma, peut donner naissance à des réactions d'oxydation avec les particules réactives [208, 209]. Des oxydes sont donc observés par plusieurs auteurs dans les dépôts de ces matériaux [210] ; ils peuvent améliorer la résistance aux frottements [211, 212], la résistance à la rupture en compression [213], la mouillabilité et l'adhésion [207] des dépôts métalliques. L'oxydation de Cr_3C_2 (décarburation) forme par exemple des précipités de Cr_7C_3 , vitaux pour la résistance aux frottements de ces revêtements [214]. Ces phases secondaires peuvent aussi dégrader certaines propriétés des dépôts [215, 216]. La compréhension des mécanismes de ces réactions est donc nécessaire afin de contrôler le taux des phases secondaires et la qualité des dépôts. Il est possible de différencier l'oxydation dans les différentes zones [217]. Ceci est discuté dans les paragraphes suivants.

1.4.2.a *Oxydation des substrats*

Les études [185, 218] montrent que le préchauffage des substrats améliore l'étalement des particules et l'adhésion des dépôts. Lorsque le préchauffage des substrats est obtenu en utilisant le jet plasma, la transmission thermique se fait principalement par convection et conduction (le rayonnement du plasma étant négligeable) [219, 220, 221]. A l'aide de mesures par diffraction Rayleigh au voisinage du substrat, le coefficient de transfert thermique entre le jet plasma et le substrat a été calculé : sa valeur est comprise entre 200 et $1200 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ [222].

Le préchauffage des substrats métalliques par le jet plasma sous atmosphère ambiante peut provoquer l'oxydation de leur surface, influençant les propriétés des dépôts, essentiellement l'adhésion sur les substrats [186, 223]. Il a été montré que les espèces oxydantes dans le jet ainsi que celle de l'atmosphère autour du substrat favorisent l'oxydation de surface [224]. Les caractéristiques de la couche d'oxyde sont liées à la nature du substrat, à son environnement, ainsi qu'à la vitesse, à la température et au temps de préchauffage [355, 363, 170, 186, 217, 224].

1.4.2.b *Oxydation des particules en vol*

Dans le jet plasma, les particules dépassent nettement leur température de fusion. Il en résulte de nombreuses réactions chimiques possibles en vol avec les gaz réactifs présents dans le plasma, l'oxydation étant la réaction la plus importante. Le temps de séjour très court et la complexité du plasma rendent très difficile la compréhension de ces réactions qui sont cependant particulièrement importantes lors de la projection des particules métalliques [225, 226] ou céramiques non-oxydes [95, 227]. On distingue trois types de réactions chimiques durant le séjour des particules dans le plasma [228, 229].

- L'interaction gaz-solide : Elle est susceptible d'intervenir dès la sortie des particules de l'injecteur et avant leur fusion dans le jet. Le taux d'oxydation reste négligeable dans cette zone du fait de l'absence d'oxygène (ou en quantité très faible), d'un temps court (quelques centaines de μs), et de la température des particules relativement basse [228]. Il faut noter aussi que dans certains cas il est possible d'obtenir la re-solidification d'une particule dans le panache du jet si l'enthalpie du plasma ou l'échange thermique plasma-particules deviennent inférieurs aux valeurs nécessaires pour garder la particule à l'état fondu. L'oxydation continue par interaction gaz-solide.
- L'interaction gaz-liquide des particules fondues : Au cœur du jet et dans son panache, les particules sont normalement fondues. Elles sont alors sujettes à une oxydation de cinétique plus élevée. La quantité et la nature des oxydes formés dépendent de la diffusion de l'oxygène depuis la surface vers le cœur des particules, de la quantité d'oxygène qu'elles rencontrent par le biais du pourcentage de transfert massique d'oxygène de la phase gazeuse vers la surface des particules, du temps de séjour des particules et des cinétiques des réactions d'oxydation, qui peuvent être amplifiées par les températures élevées rencontrées dans le plasma et par la présence d'espèces chimiques très réactives. L'oxydation par l'interaction gaz-liquide est considérée comme un phénomène contrôlé par diffusion. Mais le taux d'oxyde mesuré dans les particules collectées, dans certains cas, est supérieur au taux pouvant être uniquement justifié par le phénomène de diffusion. Sobolev et Guilemany [230], suggèrent que la diffusion peut être accélérée par l'agitation de la particule liquide. Cependant ces théories n'expliquent pas le taux très élevé d'oxyde déterminé par Espié et al. [231] et Ageorges et Fauchais [232]. De plus, les nodules des oxydes ont été observées dans le cœur des particules collectées en vol. Il a été suggéré que

dans le cœur du jet plasma, le ratio des viscosités cinématiques du plasma (ν_{plasma}) et de la particule (ν_{particle}), ainsi que le nombre de Reynolds (Re) des particules peuvent atteindre respectivement des valeurs supérieures à 50 et à 20. Ces conditions peuvent induire des circulations internes dans la gouttelette nommées mouvements convectifs. L'oxyde formé sur la surface de la particule liquide et l'oxygène absorbé à la surface sont donc entraînés dans le cœur de la particule par le transfert de masse gouverné par les mouvements convectifs. Le renouvellement permanent de la surface de métal liquide augmente la réactivité des particules.

- L'interaction gaz-vapeur autour des particules fondues : Comme il a été discuté dans le paragraphe 1.2.4 p19, les flux thermiques importants ($>10^8 \text{ W.m}^{-2}$) du jet peuvent conduire à une vaporisation des particules. Les espèces oxydantes dans le jet réagissent avec ces nuages de vapeur autour des particules : la cinétique de cette réaction est la plus élevée. Cependant, le faible taux de vapeur est le facteur limitant de cette réaction et la quantification est difficile.

Techniques de gainage

Le taux d'oxyde important dans les particules sensibles aux espèces réactives lors de leur séjour dans le jet plasma, nécessite de déposer ces matériaux dans des enceintes de projection permettant de travailler sous atmosphère contrôlée [233] ou sous vide partiel [234, 235]. L'utilisation de ce type de matériel accroît considérablement le coût d'investissement et le coût de production des dépôts. Des travaux ont donc été effectués pour développer les systèmes de gainage limitant les réactions chimiques des particules en vol en gardant un coût de production raisonnable.

Une des premières tuyères de gainage, constituée d'un tube conique englobant le substrat avec une circulation d'argon, a été mise au point par Okada et al. [236]. Un prolongateur 'De Laval' a été adapté par Henne et al. [237], pour obtenir un jet plasma plus laminaire en supprimant une partie des turbulences ce qui accroît sa vitesse et sa température. Cependant aucune mesure n'a été effectuée pour déterminer son influence sur l'entraînement de l'air. Guest et Ford [238] ont développé un prolongateur dont l'injection de gaz de gainage se fait en spirale, en amont d'un tube cylindrique. Le débit volumique de gaz de gainage pour générer la spirale étant très important, de l'ordre de 370 Nl.min^{-1} , cette technique reste cependant assez onéreuse et peu rentable économiquement. Des systèmes de gainage, utilisant

un débit volumique de gaz moins important, ont été aussi mis au point par certains auteurs [239, 240, 241] ; l'efficacité de ces montages pour réduire de l'entraînement de l'air et de l'oxydation reste dépendante du débit de gaz de gainage dans le prolongateur.

D'autres auteurs ont essayé de créer le gainage gazeux sans prolongateur. Le gaz de gainage est introduit autour de jet plasma ou la flamme par un anneau. Hackett and Settles [242] ont utilisé l'argon ou l'azote avec 3% massique d'He autour de la flamme de HVOF. Il en résulte un accroissement de la vitesse de flamme et une réduction de l'oxyde dans les dépôts de Fe quand le débit massique du gaz de gainage augmente. Volenik et al [210, 229] ont adapté les gaz réducteurs ($N_2+5\%H_2$ ou C_2H_2) pour gagner le jet plasma, produit par la torche à eau, lors de la projection de l'acier inoxydable. Le gainage par C_2H_2 a été indiqué comme étant le plus efficace.

Il a été montré que les systèmes de gainage gazeux sans prolongateur peuvent mieux contrôler l'entraînement de l'air dans le jet plasma ou dans la flamme ainsi que le taux d'oxyde dans les particules en vol. Gawne et al. [243] ont abouti aux mêmes conclusions. Cependant ces systèmes imposent l'utilisation d'un débit de gaz de gainage d'ordre de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. De plus, la diminution de la vitesse des particules [244] ou de leur température [245] dépend aussi du mode d'injection des gaz de gainage.

1.4.2.c Oxydation du dépôt en croissance

Dans le revêtement métallique, la présence d'oxyde dans le dépôt provient de différentes sources. Lors de leur séjour dans le plasma, les particules métalliques sont sujettes à l'oxydation comme il en a été discuté précédemment, et les oxydes formés se retrouvent dans le dépôt. L'inclusion des particules mal fondues, qui présentent généralement une importante couche d'oxyde en surface à la suite à leur séjour en périphérie du jet de plasma, accroît le taux d'oxyde dans le dépôt.

Les lamelles, lors de leur solidification, sont exposées aux gaz chauds du plasma (2000-3500 K) contenant près de 90% d'air à 100 mm de la sortie de tuyère [208]. Le temps de solidification des lamelles (l'ordre de quelques microsecondes) est supérieur à celui nécessaire à leur étalement (l'ordre de la microseconde). Dans ce cas, la réaction d'oxydation des lamelles est essentiellement de type gaz-solide. Les travaux montrent que cette couche d'oxyde varie entre 100 et 300 nm en fonction de l'épaisseur de la lamelle [246, 247].

Pratiquement l'oxydation de dépôt se poursuit jusqu'au passage suivant devant la torche. L'oxyde dans le dépôt provient de l'interaction de sa surface (souvent maintenue de 450 à 700 K) avec l'atmosphère ambiante ou avec les espèces oxydantes du jet plasma avant l'étalement des autres lamelles sur la surface. L'oxydation introduite dans le dépôt au cours de cette étape est plus importante que celui lors de l'étalement des splats car le temps qui sépare deux passages consécutifs de la torche au même endroit et qui dépend principalement de la taille et la géométrie du substrat est nettement plus élevé.

1.4.3. Corrélation entre les phénomènes d'oxydation et la formation des lamelles

L'oxydation des particules lors de leur séjour dans le jet plasma et leur oxydation à la surface du substrat influencent l'étalement des particules en agissant sur leur tension de surface [207, 231]. Ceci peut modifier la zone de contact lamelle-substrat (Figure 1–14) et donc le coefficient de flux de chaleur (h) donné par l'Équation 1-3.

$$h = 0,5h_c(1 + \cos\theta)$$

Équation 1-3

avec θ angle de contact ($^\circ$) ; h_c coefficient de flux de chaleur à $\theta=0$



Figure 1–14 : Schémas des lamelles étalées sur le substrat. Système non-mouillant (a) et système mouillant (b).

On peut noter que l'amélioration de la mouillabilité des particules sur le substrat (réduction de θ), accroît la zone de contact et donc le transfert de chaleur lamelle-substrat. Il a aussi été montré que l'épaisseur de la lamelle est fonction de l'angle de contact à l'impact, les autres paramètres étant maintenus constants [376, 382]. Ces phénomènes contribuent à augmenter la vitesse de refroidissement de la lamelle et à obtenir des lamelles circulaires. Fukumoto et al [187], en travaillant avec différents métaux, ont montré que la faible tension

de surface des particules favorise la réduction de l'éclaboussement des lamelles lors de leur étalement.

Sobolev et Guilemany [375], sont également d'accord avec l'influence bénéfique de l'oxygène et l'oxyde sur la mouillabilité. Ils suggèrent que la présence d'oxyde dans les particules contribue à l'augmentation de la viscosité effective du liquide, à la réduction de la pression dans les particules à l'impact ainsi qu'à la diminution de la vitesse de refroidissement des lamelles. Ceci a pour conséquence de restreindre l'étalement de la particule et de ralentir sa solidification. Il est difficile d'étudier l'importance des effets positifs et négatifs de l'oxyde sur l'étalement des lamelles.

L'oxydation du substrat peut modifier les propriétés thermiques, la structure cristalline et sa rugosité de surface. Tous ces paramètres ont des effets prononcés sur l'étalement des lamelles [363, 248]. La mouillabilité des particules sur le substrat est dépendante de chacun de ces paramètres (voir le paragraphe 1.5.2, p.35), elle est aussi liée à l'oxydation [249]. L'interdépendance de tous ces paramètres rend difficile l'évaluation de leur poids respectifs face à l'étalement des splats. L'influence de la couche de l'oxyde est caractérisée non seulement par la morphologie et l'étalement des lamelles mais aussi par les propriétés des dépôts, notamment leur adhésion sur les substrats [186, 223].

Sur les substrats 304L préchauffés à 573 et 773 K pour des durées entre 0 et 900 secondes, Bianchi [250] a montré que les lamelles éclaboussées de zircone et d'alumine se forment quand l'épaisseur de l'oxyde dépasse une cinquantaine de nanomètre. L'adhérence optimale de dépôts de zircone a été trouvée pour des temps plus brefs (environ 300 s) mais à 773 K. L'adhérence des dépôts d'alumine a été mesurée par Pech et al. [223, 224] sur les substrats C40E (1040) oxydés et elle diminue avec le taux d'hématite (Fe_2O_3) sur les substrats du fait de la fragilité de la couche de l'hématite. La couche d'oxyde n'est cependant pas toujours nuisible pour l'adhésion du dépôt. Le dépôt d'alumine, élaboré après la formation de Fe_xO en préchauffant C40E (1040) dans un environnement riche en CO_2 , montre des valeurs d'adhésion supérieures à 50 MPa [251]. Ces valeurs élevées sont justifiées par l'interaction chimique présente dans $\text{FeO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ [280] ainsi que par la rugosité importante des cristaux de Fe_xO [252]. Pour des couches d'oxyde inférieures à 30 nm, la fusion due à l'impact des

particules et aux réactions chimiques peut provoquer une amélioration considérable de l'adhérence, c'est le cas d' Al_2O_3 sur TiO_2 [253, 254].

1.5. ETUDES DES PROPRIETES AUX INTERFACES NON-REACTIVES

Lors de la projection simultanée des différents matériaux pour élaborer des composites ou des cermets, les interactions intervenant à l'interface entre les deux phases sont susceptibles de modifier les propriétés du dépôt et deviennent de ce fait d'importance cruciale. Le contrôle des interactions et des propriétés à l'interface est donc nécessaire.

Dans les systèmes non-réactifs (à l'équilibre) solide/liquide, les interactions à l'interface dépendent de la mouillabilité, de la tension superficielle du liquide sur le solide et de la diffusion des espèces. La diffusion, étant dépendante du temps, elle peut être souvent négligée, comme dans le cas de projection où une lamelle s'étale et se solidifie en quelques microsecondes. Ce phénomène n'est plus négligeable dans le cas de refusion de la sous couche et de la diffusion en phase liquide [97]. Entre tous ces phénomènes, nous ne nous sommes intéressés qu'aux études de la mouillabilité.

1.5.1. Notions théoriques de mouillabilité et de tension superficielle

1.5.1.a *Relation de Young*

La principale caractéristique d'un liquide en contact capillaire avec un solide est l'angle de contact (θ). Lors de l'étude de cohésion des fluides, Young [255], en 1805, a montré qu'il existe une relation liant les tensions superficielles solide-vapeur (σ_{SV}), solide-liquide (σ_{SL}) et liquide-vapeur (σ_{LV}) avec l'angle de contact (θ), valable dans le cas d'un solide homogène, indéformable, plan et horizontal. Pour un système à l'équilibre thermique et thermodynamique, l'Équation 1-4 a été développé si les vecteurs sont coplanaires.

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos\theta \quad \text{Équation 1-4}$$

A partir de l'Équation 1-4, il est possible de déterminer le degré de mouillage. L'angle de contact, expérimentalement mesurable [256], décrit le caractère mouillant pour $\theta < 90^\circ$ et non-mouillant pour $\theta > 90^\circ$ du système solide-liquide.

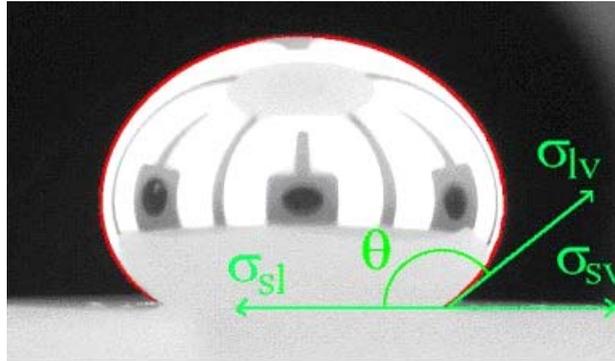


Figure 1–15 : Représentation de l’angle de contact et des tensions de surface.

Bien que contestée par certains auteurs [257, 258], qui notamment limitent sa validité aux gouttes suffisamment petites pour compenser l’action de la pesanteur [259], la relation de Young est généralement admise pour caractériser un contact solide-liquide. Cependant, l’angle de contact ne fournit pas d’indication énergétique sur l’interface.

1.5.1.b Travail d’adhésion

Puisque la tension de surface solide-vapeur (σ_{sv}) ne peut pas être mesurée facilement, Young a introduit la notion du travail d’adhésion (W_a). Le mouillage peut être caractérisé par le travail d’adhésion (W_a). Il se définit comme le travail à fournir par unité de surface à un système pour créer de façon réversible une surface solide – vapeur et une surface liquide – vapeur à partir d’une interface solide – liquide selon la relation de Young:

$$W_a = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - \sigma_{sl} = \sigma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad \text{Équation 1-5}$$

Les valeurs de cette grandeur reflètent directement l’importance des interactions à l’interface liquide – solide. Plus W_a est élevé, plus les interactions sont fortes.

1.5.2. Paramètres influençant le mouillage

1.5.2.a Température

La température influence la mouillabilité en modifiant les paramètres physiques du substrat (masse volumique ou paramètres de maille du substrat) et du liquide. De manière générale, la tension de surface du liquide diminue et le mouillage s’améliore lorsque la température augmente.

Une augmentation de la température absolue diminue la tension superficielle liquide-vapeur à partir de la valeur σ_{LV}^0 obtenue à zéro K, en suivant une loi linéaire empirique donnée par l'Équation 1-6 [260], où C est une constante.

$$\sigma_{LV} = \sigma_{LV}^0 - CT \quad \text{Équation 1-6}$$

Plusieurs auteurs ont proposé des lois de variation de l'angle de contact en fonction de la température. Zisman [261], en considérant que σ_{SV} ou σ_{SL} varient avec σ_{LV} , propose la relation de l'Équation 1-7, avec une tension superficielle critique quand θ tend vers zéro donnée par σ_C et deux constantes a et b. Rhee [262], en travaillant sur le système TiC-Pb, a montré que cette variation suit une loi empirique de la forme de l'Équation 1-8.

$$\cos\theta = a - b\sigma_{LV} = 1 + b(\sigma_C - \sigma_{LV}) \quad \text{Équation 1-7}$$

$$\cos\theta = A + BT = 1 + B(T - T_{CS}) \quad \text{Équation 1-8}$$

avec A, B constantes ($B > 0$) ; T_{CS} température critique d'étalement, pour laquelle $\theta = 0$

Pour un système à l'équilibre, cet auteur affirme que [262]: la température entraîne des variations simples et continues des paramètres thermodynamiques et toute discontinuité ou évolution brusque est donc révélatrice d'une modification énergétique du système.

1.5.2.b Temps

A l'équilibre, le système liquide-solide présente un angle de contact θ et une tension de surface σ_{LV} qui ne doit pas évoluer. Pour atteindre cet état d'équilibre, un délai entre quelques dizaines de secondes à quelques minutes peut être envisagé dans le cas d'un système non réactif. Dans les cas où les processus chimiques sont mis en jeu, on peut envisager un délai de plusieurs minutes ou même de dizaines de minutes. Dans ce dernier cas, des phénomènes de pulsion [263] (θ variant périodiquement avec le temps) ou d'hystérésis [264, 265] peuvent être observés.

1.5.2.c Atmosphère

Les mesures sous vide peuvent être accompagnées de perturbations de la goutte à cause du dégazage provenant soit du substrat, soit des gaz éventuellement occlus dans le plot

de métal solide, qui généralement s'éliminent après la fusion [266]. Ces mesures sont donc effectuées sous un gaz neutre [267].

Selon sa pression partielle, son adsorption et sa solubilité dans le liquide, un composant tensioactif de l'atmosphère peut, en fonction de la température, s'adsorber et se dissoudre dans le liquide puis éventuellement réagir avec le solide. Ces processus peuvent provoquer des modifications des tensions superficielles, σ_{SV} et σ_{LV} , et interfaciales σ_{SL} , donc de l'angle de contact [268]. La présence de l'oxygène dans l'atmosphère, par exemple, peut conduire à la formation d'une couche d'oxyde qui confine les métaux liquides [269] ou se dissoudre et avoir les effets d'une impureté, modifiant la nature des interactions entre le liquide et le solide [270].

1.5.2.d *Etat de surface du substrat*

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence apportée par la rugosité de surface des substrats sur le mouillage des métaux liquides [271, 272, 273, 274, 275]. D'après ces études, la rugosité du substrat est l'une des raisons principales de la disparité des valeurs d'angle de mouillage relevées dans la littérature. Les surfaces réelles n'étant pas idéalement lisses, elles comportent des défauts topographiques et chimiques qui peuvent constituer des obstacles au libre étalement de la goutte. Le coefficient de rugosité de surface est donné par la relation de Wenzel [276] (Equation 1-9). De manière générale, on constate que pour un liquide non mouillant, une surface polie tend à diminuer l'angle de contact [262].

$$R = \frac{\cos\theta_p}{\cos\theta_r} \quad \text{Equation 1-9}$$

Avec θ_p angle de contact sur surface polie

θ_r angle de contact sur surface rugueuse

R étant toujours supérieur à 1, ceci implique

$\theta_p > \theta_r$ pour un liquide mouillant

$\theta_p < \theta_r$ pour un liquide non mouillant

1.5.2.e *Impuretés du métal*

Dans la plupart des cas, les impuretés ont des propriétés tensioactives vis-à-vis de la phase liquide, en modifiant les tensions interfaciales du système solide – liquide. Il a été montré que l'oxygène et le soufre modifient ainsi considérablement la tension de surface du fer [277]. De la même façon, la quantité d'oxygène absorbée dans le cuivre peut modifier sa tension de surface [278]. On notera que la décroissance de la tension de surface ne modifie pas nécessairement l'angle de mouillage.

1.6. CONCLUSIONS

Cette étude bibliographique sur la formation des dépôts cermets par projection plasma met en évidence leurs applications et leurs axes de développement. La réalisation d'un dépôt à partir d'une poudre cermet nécessite une étude très soignée des conditions de fabrication de la poudre. Dans ce travail, nos objectifs seront plus liés à la compréhension et au contrôle des mécanismes intervenant lors de la projection plasma et nous nous attacherons à l'étude et à l'optimisation du procédé de co-projection en étudiant le comportement des particules dans le jet plasma ainsi que l'étalement sur le substrat dans différentes conditions. Ces paramètres seront corrélés à la croissance des dépôts et à leurs propriétés. Le choix de la co-projection se justifie aussi par le fait que cette méthode permet d'éviter les réactions entre les particules en vol (souvent observées dans les particules cermets) ; et nous considérerons que dans le jet plasma les interactions particules-particules seront négligeables. Les interactions entre différents matériaux sont donc possibles sur le substrat lors de la construction du dépôt. Ainsi, une autre équipe au sein du laboratoire se focalise dans l'étude de la fabrication des poudres, notamment des poudres mécanofusées.

La difficulté du contrôle du procédé plasma réside principalement dans la maîtrise des conditions de séjour des particules dans le jet plasma : température, vitesse, environnement, réactions chimiques etc.... La complexité du contrôle de ces conditions est liée à la nature inhomogène du jet de plasma (gradient de vitesse, de température, des espèces etc...) ainsi qu'à la dispersion des particules dans le jet qui induit une différence de traitement pour chaque particule. La difficulté est accrue dans le cas de la projection de poudres métalliques où des réactions chimiques importantes, dues aux interactions entre l'air engouffré dans le

plasma et les particules, modifient la nature des poudres injectées et par-là même la nature du dépôt formé. Notre démarche expérimentale nous conduira à étudier :

- le comportement des particules dans le jet plasma ;
- les mécanismes d'oxydation des particules métalliques ;
- l'étalement des particules pour des matériaux utilisés seuls ou co-projetées ;
- les interactions à l'interface céramique-métal et ses propriétés ;
- l'influence du rapport phase métallique/phase céramique dans le dépôt sur ses propriétés.

2. CHAPITRE II

STRATEGIE ET PROCEDURE EXPERIMENTALES

Au cours de ces 10 dernières années, les études expérimentales sur la projection plasma ont permis d'améliorer nos connaissances sur les phénomènes physicochimiques se passant dans le jet du plasma, les interactions plasma particules et les paramètres influençant l'élaboration des dépôts. En dépit du nombre considérable de ces études, la compréhension de certains des mécanismes impliqués reste encore limitée. La multitude de paramètres interdépendants (environ 60) nécessite un contrôle précis de chacune des étapes du procédé afin d'obtenir une bonne reproductibilité.

Dans le cadre de la réalisation sous air de dépôt cermet par coprojection d'alumine et d'acier, il nous a paru primordial de définir les conditions optimales de traitement de chacun des 2 matériaux dans le plasma et de décrire précisément les modifications d'ordre chimique de la poudre d'acier soumise à l'oxygène de l'air ambiant s'engouffrant dans le plasma. Pour cela, un dispositif de collecte de particules en vol a été optimisé, sous atmosphère ambiante ainsi qu'en chambre à atmosphère contrôlée. Par la suite le comportement à l'étalement des particules projetées résultant en la formation de lamelles (splats) céramiques et métalliques a été analysé, sur des substrats préchauffés ou non, et dont l'état de surface a été préalablement rigoureusement défini. Cette étude a été couplée à des expérimentations de mouillabilité par la méthode de la goutte sessile. Enfin, le dernier stade est l'obtention d'un dépôt dont les propriétés dépendent de l'historique de la particule dans le plasma, de l'étalement des premières lamelles sur le substrat puis de l'empilement des lamelles les unes sur les autres.

Ce deuxième chapitre fait le point sur la nature des matériaux utilisés, les dispositifs de projection et de collecte des poudres adaptés à cette étude et l'ensemble des techniques de caractérisation : analyse de la microstructure et des surfaces (AFM, MEB, MI, MO) ; analyses chimiques et cristallographique (DRX, EDS, IRFT, UV-vis, spectroscopie Mössbauer) et caractérisation des propriétés mécaniques (dureté, propriétés élastiques, adhésion et cohésion) du dépôt.

2.1. MATERIAUX DE DEPART

Dans le but d'élaborer des dépôts cermets par co-projection, nous nous sommes focalisés au départ sur des poudres céramiques et métalliques dont des propriétés thermo-

physiques et physico-chimiques sont parfaitement connues. Ceci afin de faciliter la compréhension des mécanismes et des phénomènes entrant en jeu lors de ce travail. Ces contraintes techniques couplées avec des aspects économiques, nous ont conduit vers l'alumine (Al_2O_3) et le fer (Fe). Le fer présente un très grand intérêt dans l'étude de l'oxydation des particules en vol. Cependant, nous souhaitons éviter les interfaces trop réactives entre les deux matériaux projetés lors de la construction de dépôt cermet et malheureusement, la projection plasma sous air de Fe s'accompagne de réactions en vol créant Fe_xO [279]. Les réactions entre la wüstite et l'alumine formant $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ sont souvent observées [347, 280]. La wüstite, étant un composé meta-stable, elle réagit avec la plupart des céramiques-oxydes. Nous avons donc choisi de projeter l'alumine avec l'acier inoxydable qui de par ses éléments d'alliage ne forme pas de wüstite.

2.1.1. Poudres projetées

2.1.1.a *Alumine*

La poudre utilisée est une alumine α de la société H.C. Starck, Allemagne (grade Amperite 740.1), de granulométrie $-45+22 \mu\text{m}$. La granulométrie de la poudre a été vérifiée par analyse par laser et le résultat est présenté sur la Figure 2-1. On constate que par cette technique la taille moyenne des particules est d'environ $31 \mu\text{m}$.

Cette poudre a été obtenue par fusion et broyage, ce qui lui confère une morphologie anguleuse comme le montre la Figure 2-2. La composition chimique de la poudre fournie par le fabricant indique la présence d'impuretés en faible quantité (Tableau 2-1). Le spectre de diffraction par rayons X (DRX) confirme que l'alumine est sous sa forme allotropique α (Figure 2-3).

Tableau 2-1 : Analyse chimique de la poudre d'alumine.

Analyse Chimique	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
% massique	0,01	0,02	0,19	Bal

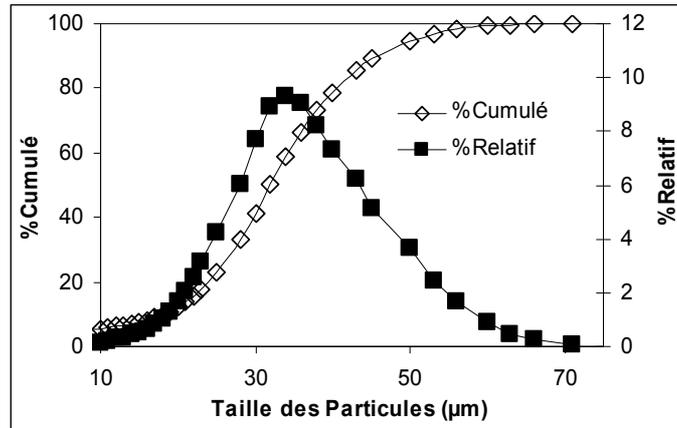


Figure 2-1 : Granulométrie de la poudre d'alumine.

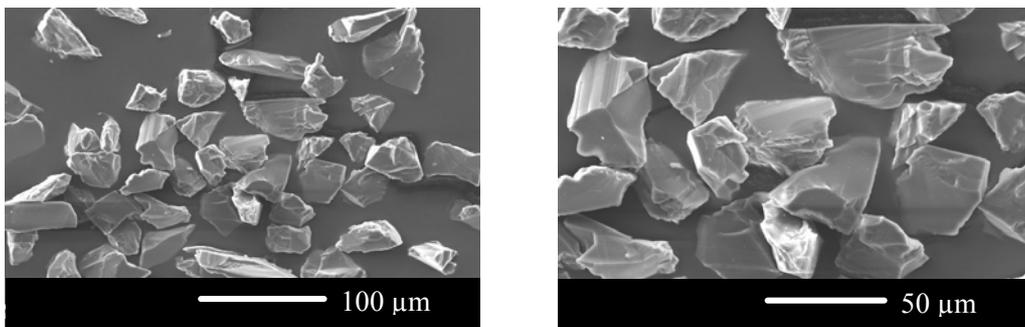


Figure 2-2 : Observation micrographique (MEB) de la poudre d'alumine.

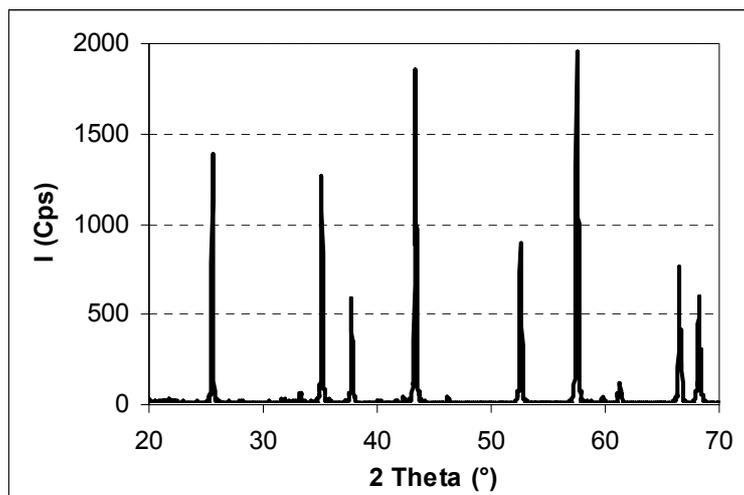


Figure 2-3 : Spectre DRX de la poudre d'alumine. Toutes les raies correspondent à la phase d'alumine α .

L'alumine existe sous plusieurs phase cristallines, l'alumine α ou corindon étant la phase la plus stable thermodynamiquement. Tributaires de l'arrangement des anions d'oxygène, ces phases peuvent être divisées en deux groupes : cubique faces centrées (cfc) ou hexagonal compact (hc) [281]. La distribution des cations de l'aluminium dans le réseau de l'oxygène conduit aux différentes phases [282]. L'alumine α est obtenue par les diverses voies classées dans le Tableau 2-2. La structure cristalline de l'alumine α a été examinée par plusieurs auteurs [283, 284, 285, 286].

Dans la maille élémentaire de l'alumine α , les anions (oxygène), qui construisent le réseau hc déformé, prennent les coordonnées $x,0,1/4$ ($x = 0,306$). Les cations (aluminium), remplissant $2/3$ des sites octaédriques, occupent les coordonnées $0,0,z$ ($z = 0,347$). Les paramètres de la maille sont : $c = 1,297$ nm; $a = 0,475$ nm; $c/a = 2,73$ (avec 6 plans de l'oxygène) ou $c/a = 1,58$ (avec 3 plans de l'oxygène).

Tableau 2-2 : Les voies de fabrication de l' Al_2O_3 α [281].

$\alpha\text{-AlOOH} \xrightarrow{700^\circ\text{-}800^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\gamma\text{-Al(OH)}_3 \xrightarrow{150^\circ\text{-}300^\circ\text{C}} \chi \xrightarrow{650^\circ\text{-}750^\circ\text{C}} \kappa \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{700^\circ\text{-}800^\circ\text{C}} \kappa' \xrightarrow{750^\circ\text{C}} \kappa \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Vapeur (CVD) $\longrightarrow \kappa \longrightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\gamma\text{-AlOOH} \xrightarrow{300^\circ\text{-}500^\circ\text{C}} \gamma \xrightarrow{700^\circ\text{-}800^\circ\text{C}} \delta \xrightarrow{900^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}} \theta \xrightarrow{1000^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\alpha\text{-Al(OH)}_3 \xrightarrow{200^\circ\text{-}300^\circ\text{C}} \eta \xrightarrow{600^\circ\text{-}800^\circ\text{C}} \theta \xrightarrow{1000^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Amorphe (anodiques films) $\longrightarrow \gamma \longrightarrow \delta \longrightarrow \theta \longrightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Fondu (Liquide) $\longrightarrow \gamma \longrightarrow \delta, \theta \longrightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.1.1.b Acier inoxydable

Nous avons retenu pour cette étude un acier inoxydable austénitique. Il appartient à la famille des aciers ternaires Fe-Cr-Ni et il est couramment appelé AISI 316L et X2CrNiMo17-12-2 selon respectivement les normes américaine et européenne.

Deux types de poudre 316L ont été projetés. La première poudre est fournie par Suzler Metco, Etats-Unis et nommée Metco 41C. Cette poudre a été fabriquée par atomisation sous l'eau. Elle présente une morphologie anguleuse et dense (Figure 2-4) et une répartition granulométrique théorique de $-106+45$ μm . La deuxième poudre est fournie par la société

Techphy, France et fabriquée par atomisation sous gaz. La Figure 2–5 présente les micrographies de la surface et de la coupe de la poudre. Les particules sont sphériques et denses, de granulométrie de $-63+50\ \mu\text{m}$.

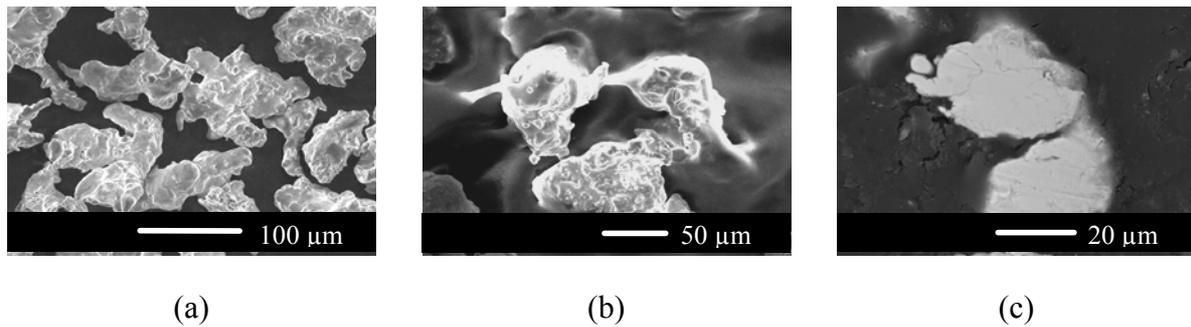


Figure 2–4 : Observation micrographique (MEB) de la poudre 316L Metco 41C en surface (a,b et c) et en coupe polie (d).

Lors de l'examen par granulométrie laser, nous avons remarqué une répartition granulométrique plus large et une taille moyenne des particules plus élevée pour les deux poudres (Figure 2–6 a et b). La présence d'agglomérats, comme le montrent la Figure 2–4 et la Figure 2–5 peut expliquer cette différence.

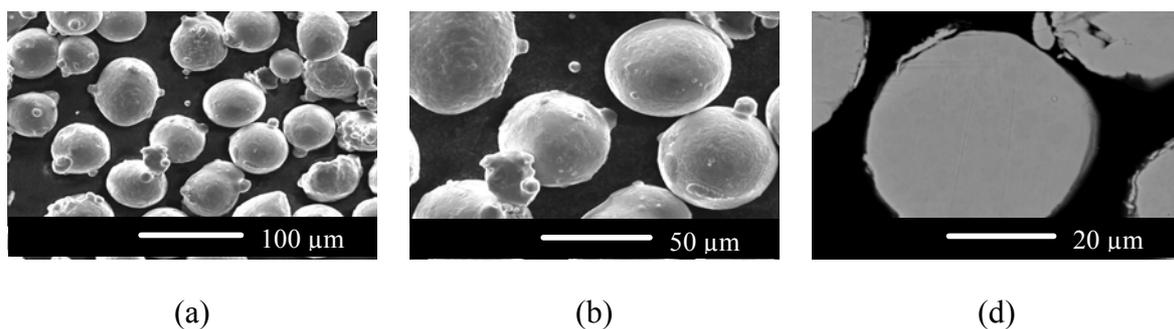


Figure 2–5 : Observation micrographique (MEB) de la poudre 316L Techphy en surface (a,b et c) et en coupe polie (d).

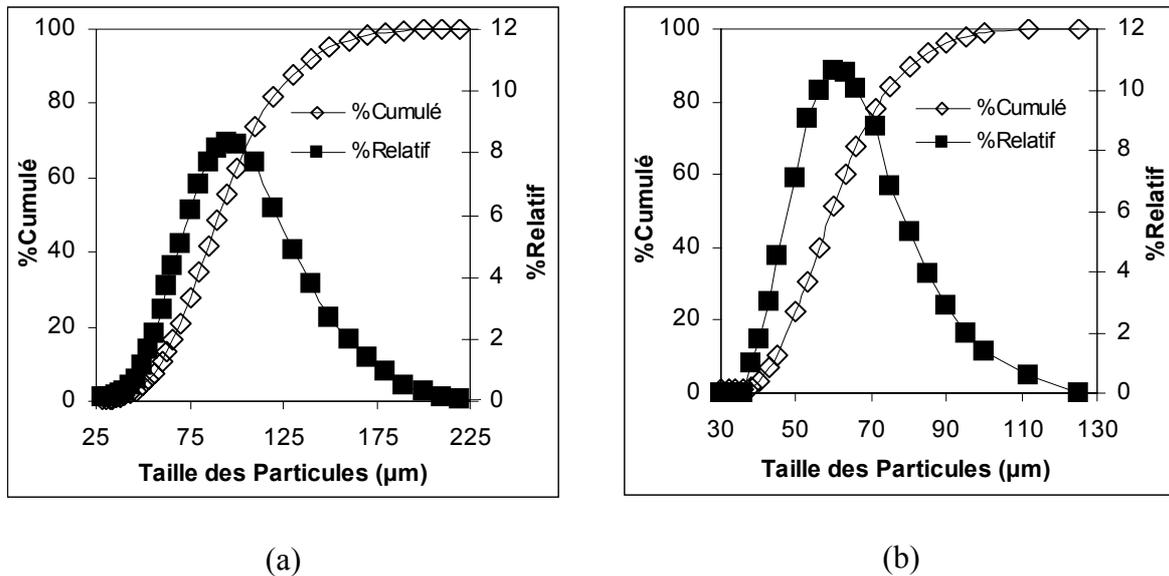


Figure 2-6 : Granulométrie des poudres d'acier 316L : Metco 41C (a) et Techphy (b).

Les spectres DRX des poudres (Figure 2-7) indiquent que l'austénite est la phase principale. Cependant, on remarque une phase secondaire qui correspond à la ferrite. Les analyses chimiques des poudres d'acier (Tableau 2-3) sont en accord avec le diagramme de phase Fe-Cr-Ni où le rapport massique entre Ni γ -gène (austénite) et Cr α -gène (ferrite) contrôle la proportion des deux phases [287, 288]. D'autres éléments d'alliage peuvent aussi contribuer à la stabilisation d'une de ces deux phases et les effets γ -gène et α -gène de tous les éléments doivent être intégrés. Une estimation des phases γ et α peut être réalisée en utilisant la Figure 2-8 après avoir calculé les nombres équivalents de Cr et Ni par l'Équation 2-1 et l'Équation 2-2 proposée par Pryce et Andrew [289]. Ces équations sont une simplification de la relation présentée par Schaeffler [290].

$$\% \text{équivalent en Cr} = \% \text{Cr} + 3(\% \text{Si}) + \% \text{Mo} \quad \text{Équation 2-1}$$

$$\% \text{équivalent en Ni} = \% \text{Ni} + 0,5(\% \text{Mn}) + 11,5(\% \text{N}) \quad \text{Équation 2-2}$$

Pour la poudre Metco les % équivalents de Cr et Ni sont respectivement de 22.5% et 12% et pour la poudre Techphy de 23% et 11.85%. Ces pourcentages correspondent au domaine austénite+ferrite.

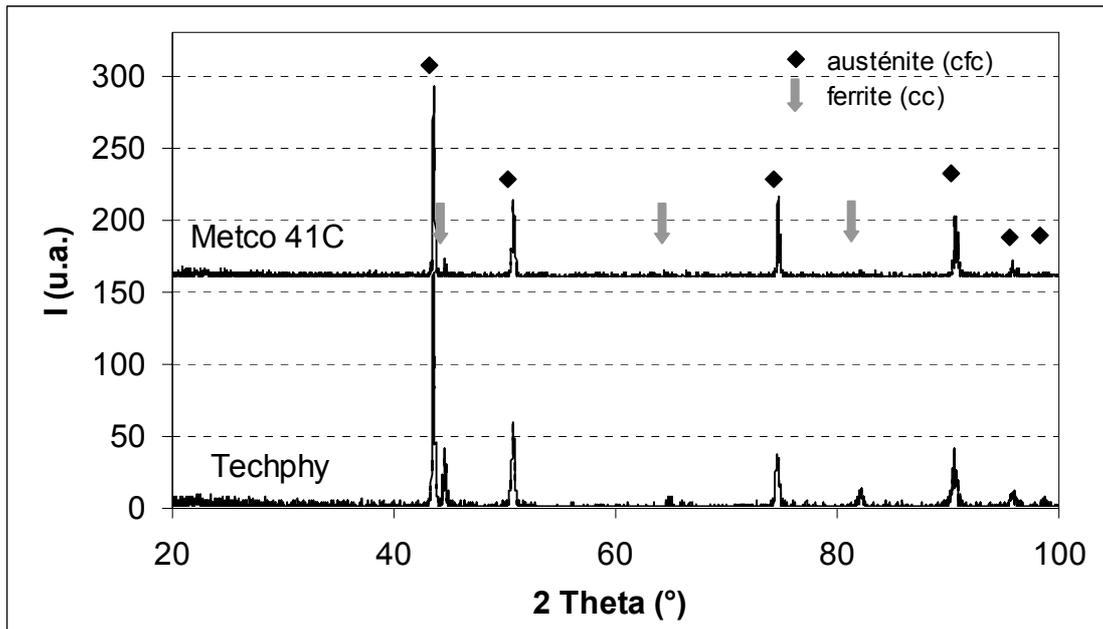


Figure 2-7 : Spectres DRX des poudres d'acier Metco 41C et Techphy.

Tableau 2-3 : Analyse chimique des poudres d'acier.

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Fe
Metco 41C	17	12	2,5	-	1	0,1	Bal
Techphy TY316L	19,21	11,27	2,43	1,15	0,43	0,013	Bal

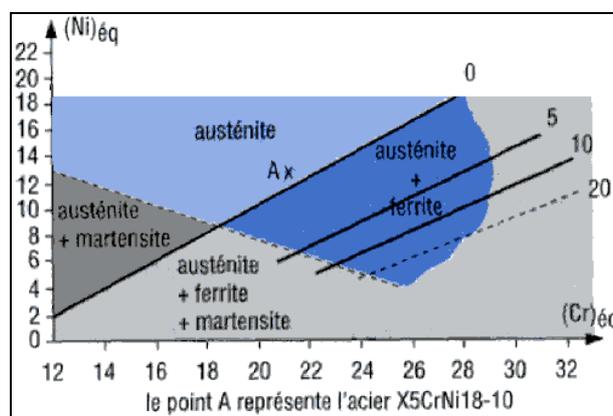


Figure 2-8 : Diagramme de constitution des aciers inoxydables [289].

2.1.2. Substrats

L'acier C40E (1040), non allié à 0,38% de carbone est utilisé comme substrat pour la réalisation des dépôts et l'étude des splats. Pour une étude de comparaison de la morphologie des splats, un deuxième type de substrat en l'acier faiblement allié ASTM 9310 a été utilisé.

Le Tableau 2-4 présente l'analyse chimique des substrats. Les deux substrats sont constitués principalement de Fe α (Figure 2-9). Il sont composés de perlite et ferrite hypoeutectoïde (Figure 2-10 a et b). Le substrat 2, en revanche, a une microstructure à grains fins (Figure 2-10 c et d) du fait de sa teneur en Cr et Ni plus élevée.

Tableau 2-4 : Analyse chimique des substrats.

	C	Cr	Ni	Mn	Si	Fe
C40E (1040)	0,4	0,03	0,06	0,45	0,16	Bal
ASTM 9310	0,35	1,7	3,8	0,47	0,24	Bal

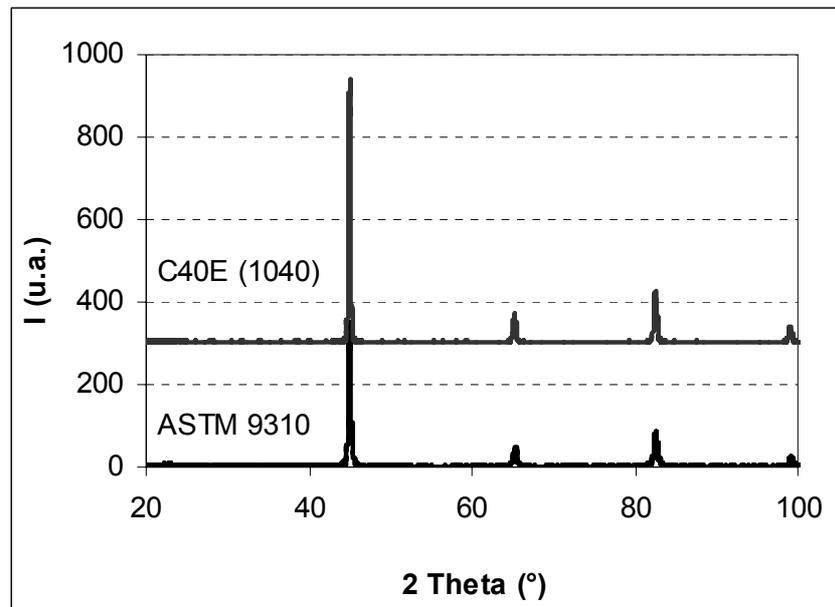


Figure 2-9 : Spectres DRX des substrats. Toutes les raies correspondent au Fe α .

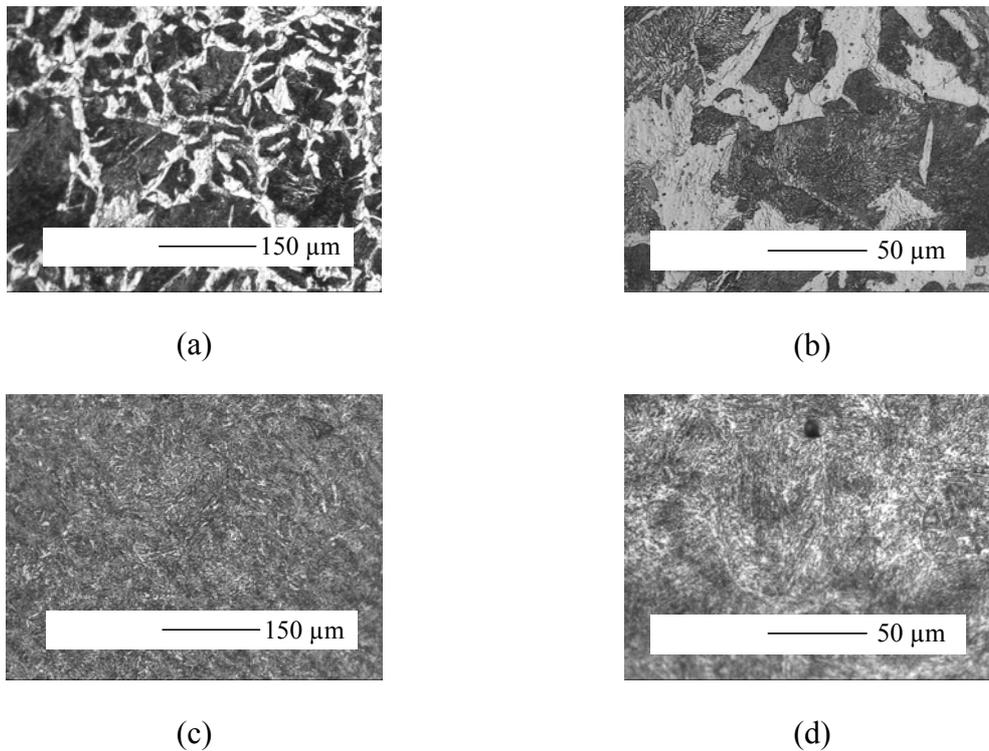


Figure 2–10 : Observation micrographique optique de la surface des substrats C40E (1040) (a et b) et ASTM 9310 (c et d) après attaque chimique.

2.2. PROJECTION PLASMA

2.2.1. Torche à plasma d'arc

La Figure 2–11 présente le schéma de la torche à plasma d'arc. Les torches à cathode chaude, du type de celle que nous avons utilisée, fonctionnent par thermo-émission électronique à partir d'une pointe de cathode en fusion. L'arc électrique est établi entre la pointe de cathode, généralement en tungstène thorié (environ 2% en masse de thorine) et une anode cylindrique en cuivre électrolytique. L'ensemble anode-cathode est refroidi par circulation d'eau à haute pression (environ 2 MPa). Dans sa configuration standard, la torche est équipée d'une tuyère anode dont la chambre d'arc est longue de 35 mm, pour un diamètre interne adaptable. Le cône d'entrée du gaz présente un angle au sommet de 40°, partant d'un diamètre de 14 mm et débouchant dans le canal d'accrochage de l'arc. La cathode cylindrique, de 10 mm de diamètre, est conique à son extrémité, avec également un angle au

sommet de 40°. L'injection axiale des gaz plasmagènes, à travers un diffuseur percé de 12 trous de 0,8 mm de diamètre, ainsi que la conicité identique de l'anode et de la cathode, permettent d'augmenter le diamètre l'anode (jusqu'à 10 mm), sans perturber la stabilité de l'arc pour des débits de gaz compris entre 37 et 100 Nl.min^{-1} ($\sim 65 - 170 \text{ g.min}^{-1}$)[291].

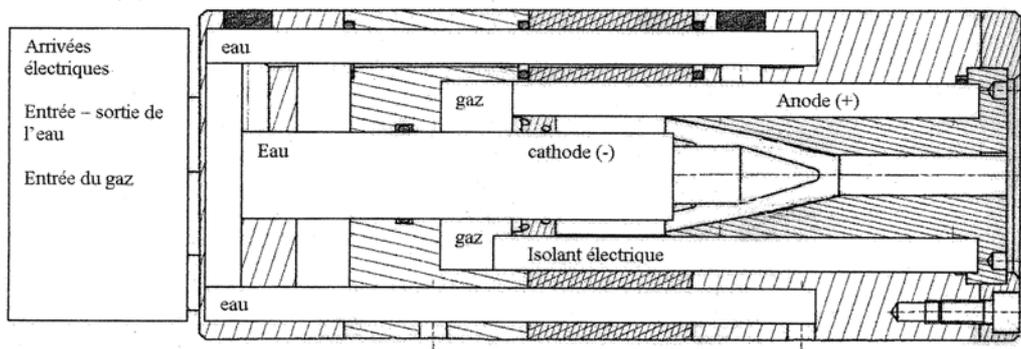


Figure 2–11 : Diagramme schématisique de la torche plasma utilisée.

L'injection de la poudre d'alumine se fait perpendiculairement à l'axe du jet de plasma par l'intermédiaire d'un tube interne de 1,8 mm de diamètre, débouchant dans le canal d'accrochage de l'arc, 3 mm en amont de l'orifice c'est-à-dire très en aval du pied d'arc de sortie et écarté de 5,5 mm de l'axe du jet plasma. L'injection de la poudre d'acier 316L se fait également perpendiculairement à l'axe du jet de plasma, par l'intermédiaire d'un injecteur externe de 2 mm de diamètre situé à 2 mm en aval de la sortie et éloigné de 7,5 mm de l'axe du jet plasma. Enfin, l'alimentation électrique de la torche est assurée par une source pouvant délivrer un courant de 1000 A, une tension à vide de 160 V et une puissance utile de 100 kW.

2.2.2. Collecte des poudres en vol

2.2.2.a Montage

Parmi les réactions chimiques existant entre les particules fondues et les gaz présents dans le plasma, nous avons choisi de nous intéresser aux réactions d'oxydation. Pour une étude des mécanismes et des cinétiques de ces réactions, les poudres projetées sont collectées en vol. Le montage de collecte des particules a été conçu et fabriqué pour être utilisé initialement en projection sous atmosphère ambiante (Figure 2–12 a). Cet assemblage a été

modifié ultérieurement pour recueillir les particules dans une chambre sous atmosphère contrôlée (Figure 2–12 b). Comme le montre la Figure 2–12 (a), le montage se compose dans sa partie supérieure de deux disques en cuivre, refroidis par eau sous pression (dont l'un présente une ouverture de 20 mm de diamètre) et d'un collecteur cylindrique en acier inoxydable de 650 mm de haut pour 140 mm de diamètre interne. Les 2 disques sont amovibles grâce à un système pneumatique. Le rôle du disque plein est d'éviter la pénétration du panache du jet de plasma dans le tube collecteur et des particules pendant la phase préliminaire de réglage des paramètres de tir. Le disque avec ouverture permet la sélection des poudres selon la trajectoire optimale à travers le collecteur, dont la partie supérieure est composée d'un restricteur de diamètre 30 mm inséré dans son ouverture.

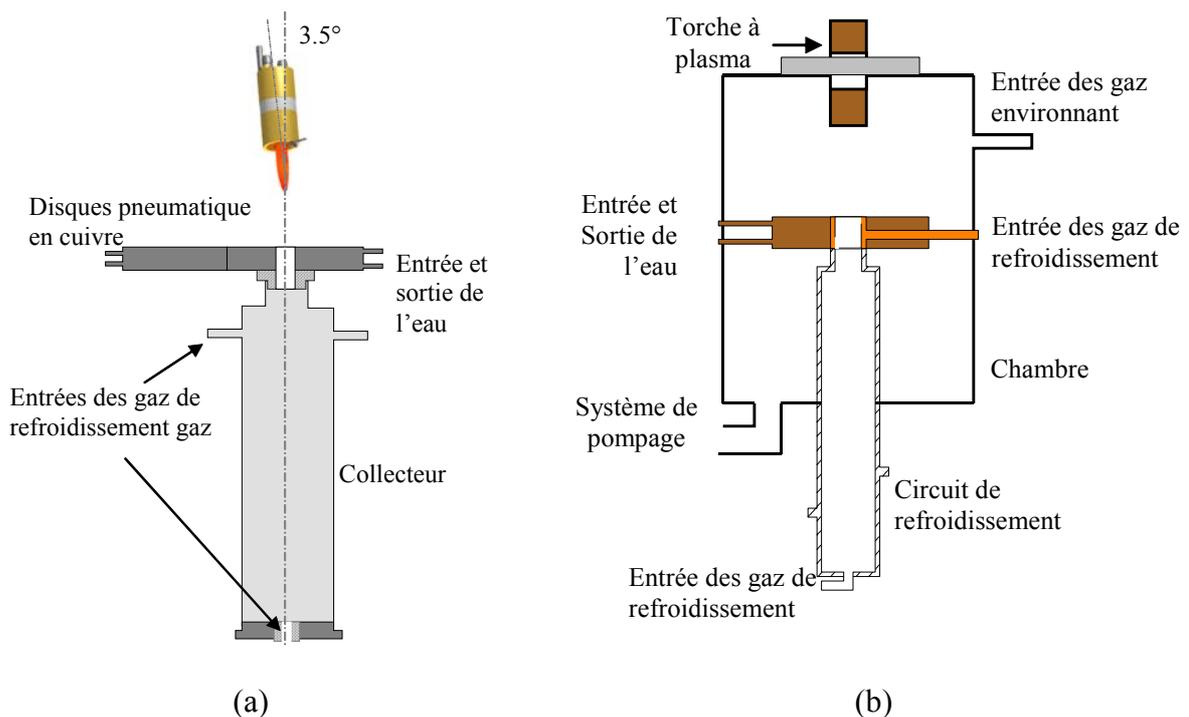


Figure 2–12 : Diagramme schématique des montages de collecte des particules en vol projetées sous air (a) et dans une chambre sous atmosphère contrôlée (b).

Des entrées de gaz de refroidissement ont été aménagées à l'intérieur du collecteur. Les entrées supérieures, perpendiculaires à la trajectoire des particules, favorisent principalement le refroidissement rapide des particules puisque les gaz à l'intérieur du

collecteur ont une température proche de 280 K. L'entrée de gaz située sur le fond amovible, à contre-courant, permet quant à elle de décélérer les particules qui tombent alors par gravité au fond du collecteur. Le débit total en gaz de refroidissement (argon) a été optimisé autour de la valeur de 60 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$. En deçà de cette valeur, les particules ne sont pas assez refroidies et arrivent encore fondues ou semi-fondues au fond du collecteur. La température des gaz dans le collecteur et la vitesse de refroidissement des particules ont été estimées dans un précédent travail au laboratoire [347]. La température inférieure de gaz à l'intérieur du collecteur permet un refroidissement des particules de $5\cdot 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. La vitesse de refroidissement des particules dans le collecteur est proche de celle mesurée lors de la solidification des particules sur le substrat [292, 293, 294]. Dans des conditions de projection en plasma Ar-H₂, le refroidissement des particules s'effectue essentiellement par conduction à travers le substrat et peut atteindre des valeurs très supérieures à $10^8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ au tout début du refroidissement [295].

Pour recueillir les particules en vol en atmosphère contrôlée, un collecteur de même type avec circuit de refroidissement a été utilisé (Figure 2–12 b). Une entrée de gaz de refroidissement complémentaire a été aménagée dans de disque cuivre afin de favoriser un meilleur refroidissement des particules. Un environnement d'argon a été créé dans le collecteur après avoir généré une vide jusqu'au 1,33 kPa dans la chambre. La chambre a été ensuite remplie de gaz ou de mélange des gaz environnant le jet du plasma. Préalablement à l'injection dans la chambre, les gaz arrivent dans une zone intermédiaire dans laquelle ils sont mélangés et leur pression partielle est parfaitement contrôlée. Le collecteur, et la torche plasma, sont placés verticalement, l'axe de torche formant un angle de 3.5° avec l'axe de collecteur. Le débit de gaz porteur a été réglé pour obtenir cette déviation de 3.5° du jet de poudre par rapport à l'axe de la tuyère, ce qui permet une optimisation des paramètres (température et vitesse) des particules [296].

Des expériences ont déjà été menées au laboratoire pour récupérer des particules en vol. Cependant, les montages employés ne permettaient pas de recueillir des quantités de poudre suffisantes, empêchant une étude complète. Nous avons mis au point un nouveau dispositif, dans notre démarche d'approche globale, répondant au cahier des charges suivant :

- collecte de la quasi-totalité des poudres (le rendement massique des particules collectées est évalué à 80%) et augmentation du temps de collecte ;

- trempe des particules liquides pour éviter l'oxydation de ces particules dans le collecteur et pour conserver les phases formées en vol ;
- possibilité de collecte en variant des paramètres du plasma et les matériaux.

2.2.2.b *Traitement d'image des particules collectées*

Pour connaître le taux d'oxyde dans les particules collectées, un logiciel de traitement d'image et un autre de calcul d'aire ont été utilisés. Les poudres, enrobées dans une résine, ont été polies pour obtenir les images MEB du cœur des particules. A l'aide d'un logiciel graphique, les micrographies en niveaux de gris issues de l'analyse MEB sont transformées en images bichromatiques en attribuant une couleur à la phase oxyde et une autre à la phase métallique. L'analyse des images de poudre a permis de quantifier l'aire de l'oxyde. Chaque image a été traitée pour acquérir des informations sur le taux de l'oxyde selon qu'il se présente sous forme de nodules ou de chapeau. Une valeur correspond au résultat obtenu après traitement de 25 images (70 particules environ).

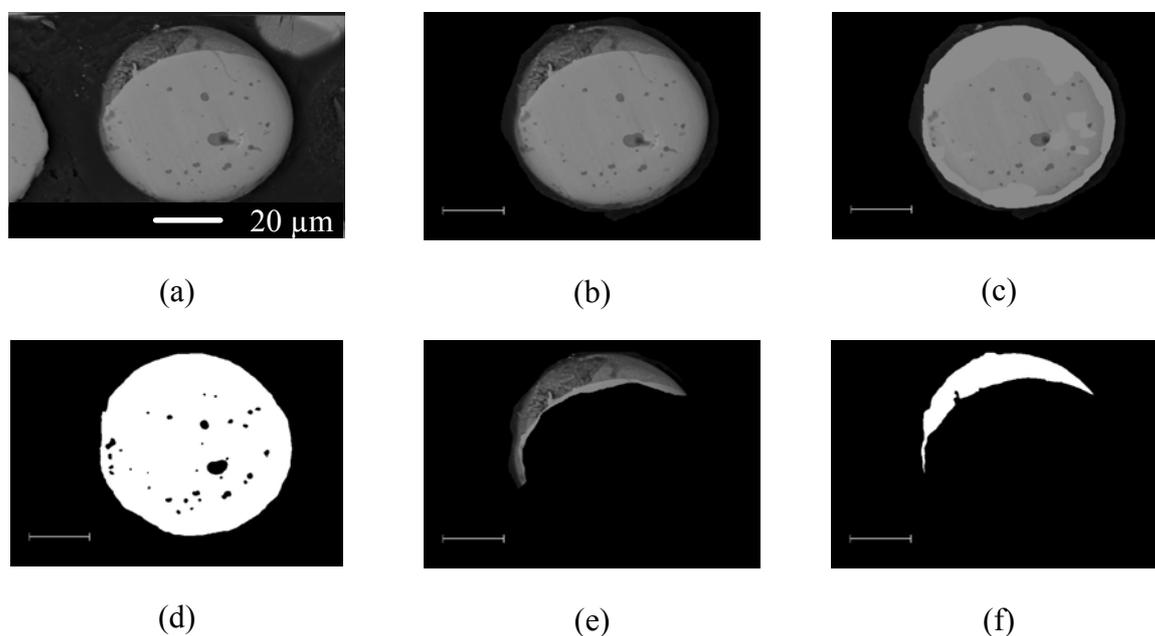


Figure 2–13 : La séquence des traitements d'images. L'image initiale (a), sélection de la particule (b), traitement des rayures et des défauts de l'image (c), transformation bichromatique [noir = nodules de l'oxyde, blanc = reste de la particule] (d), séparation du chapeau d'oxyde (e), transformation bichromatique de l'image (f).

2.2.3. Etude de l'écrasement des particules

2.2.3.a Préparation des substrats

Les substrats utilisés sont l'acier non-allié C40E (1040) et de l'acier faiblement allié ASTM 9310. Tous les substrats, 12 mm de diamètre et 5 mm de hauteur, sont polis mécaniquement pour atteindre une rugosité moyenne de surface R_a inférieure à $0.05 \mu\text{m}$.

2.2.3.b Collecte des premières lamelles

La réalisation des premières lamelles (splats) a été faite en adoptant un montage qui peut être utilisé pour élaborer les dépôts. Les substrats sont fixés sur un porte-échantillons cylindrique de 110 mm de diamètre mis en rotation (180 rpm) et se déplaçant (24 mm/s) devant la torche plasma immobile (Figure 2–14 a et b).

Les essais initiaux sont effectués sur les substrats sans préchauffage puis préchauffés respectivement à 300, 400 et 450°C sous air (Figure 2–14 a). La vitesse de chauffage est de $280 (\pm 10) \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 300°C, puis chute à une valeur de $200 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ et $135 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ pour atteindre respectivement 400°C et 450°C.

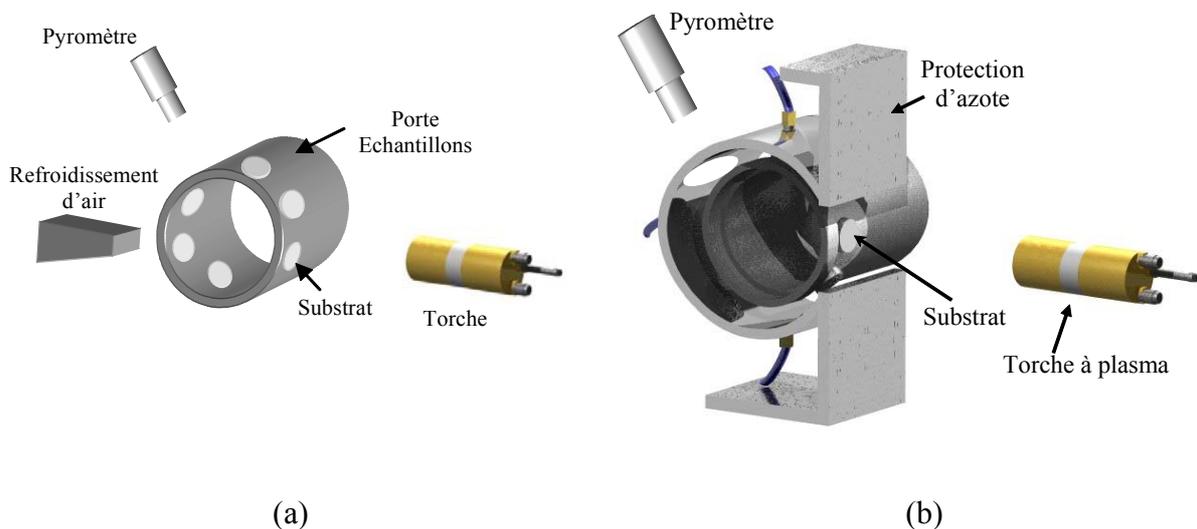


Figure 2–14 : Dispositif de collecte des splats sous atmosphère ambiante (a), et avec une protection d'azote (b).

Afin de limiter l'oxydation pendant le préchauffage des substrats, nous avons mis en place un dispositif permettant de réduire le contact entre les échantillons et l'air ambiant (Figure 2–14 b). Il est constitué d'une structure de protection supportant 3 injecteurs de gaz neutre (N_2), de diamètre interne 5 mm. Le débit en gaz de protection est fixé à 50 NI.min^{-1} mais il a été réduit à 30 NI.min^{-1} , pour atteindre 450°C , pour permettre de maintenir une évolution similaire de la température des substrats dans l'air et dans l'azote (Figure 2–15 a).

La température de la surface des substrats a été mesurée grâce à un pyromètre infrarouge Iacon Mini RT ($8 < \lambda < 14 \mu\text{m}$, 10 Hz) qui peut mesurer la température d'une surface de 16 mm de diamètre entre 0 et 600°C . L'état de surface des substrats dans chaque condition, notamment l'état d'oxydation, a été caractérisé afin de comprendre l'influence de la température de substrat sur la morphologie, l'étalement et la solidification des splats.

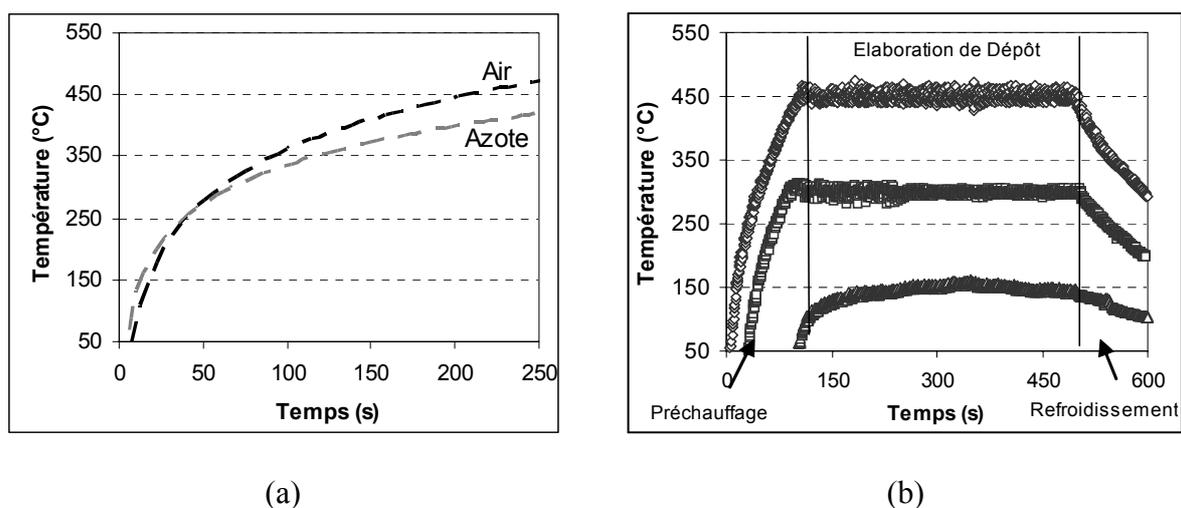


Figure 2–15 : Cycles thermiques pendant le préchauffage des substrats (a) et pendant la réalisation des dépôts (b).

2.2.3.c *Caractérisation des splats et des substrats*

La morphologie des splats est étudiée par microscopie optique (MO), microscopie interférométrique (MI) et microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Le profil et l'épaisseur des splats sont obtenus à l'aide d'un profilomètre Dectack et par MI. Les oxydes de surface des substrats ont été analysés à l'aide de MEB,

AFM, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie ultraviolet-visible, spectroscopie Mössbauer et diffraction des rayons X en faible incidence. Le détail des techniques est discuté dans la section 2.4.

2.2.4. Réalisation des dépôts

2.2.4.a *Préparation des substrats*

Des travaux précédents ont montré l'amélioration de l'adhésion du dépôt avec la rugosité de la surface du substrat [297, 298]. Les substrats, 25 mm de diamètre et 5 mm de épaisseur, sont donc sablés à l'aide d'une sableuse à air comprimé. Le choix de paramètres de sablage a été effectué après avoir étudié les différents articles publiés [299, 300, 301]. Le Tableau 2–5 présente les paramètres utilisés. Dans ces conditions, la rugosité moyenne (Ra) mesurée, à l'aide d'un rugosimètre Mitutoyo Surtest 201, est de $4.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$. Comme l'abrasif résiduel sur la surface des substrats sablés peut détériorer l'adhérence dépôt-substrat [300, 302], un nettoyage par ultra-sons, suivi d'un séchage à l'alcool a été effectué.

Tableau 2–5 : Paramètres de sablage des substrats avec une sableuse à suction

Abrasif	Distance (mm)	Angle (°)	Débit d'abrasif (kg min ⁻¹)	Pression (MPa)	Temps effectif (s)
Corindon (400 μm)	100	90	14,5	0,6	6

2.2.4.b *Procédé plasma*

Les dépôts sont réalisés en utilisant une configuration de plasma identique à celle qui a été utilisée pour les études de splats. Un refroidissement par air comprimé en cours de la projection permet d'assurer une température moyenne des échantillons quasi constante pendant toute la durée du tir. Les dépôts sont construits soit à température ambiante (température minimum de dépôt) soit en maintenant la température à 300°C, soit encore à 450°C. Les cycles thermiques sont présentés à la Figure 2–15 b. Les Tableau 2–6 et Tableau 2–7 résument les paramètres de procédé plasma lors de l'élaboration des dépôts.

Tableau 2–6 : Paramètres d'injection des poudres de l'alumine et de l'acier 316L.

	Al ₂ O ₃ (-45+22 μm)	Techphy (-60+53 μm)	Metco 41C (-106+45 μm)
Débit gaz porteur Ar (Nl.min ⁻¹)	5,5	6,5	5,5
Position d'Injecteur (mm)	z = -3 et y = 5,5	z = 2 et y = 7,5	z = 2 et y = 7,5
Diamètre d'Injecteur (mm)	1,8	2,0	2,0

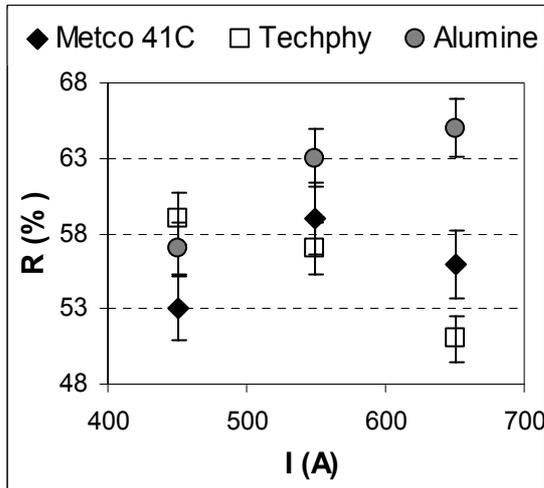
Tableau 2–7 : Paramètres plasmas.

Intensité de Courant (A)	550
Tension (V)	58 ±2
Puissance (kW)	32 ±1
Rendement Thermique	56 %
Diamètre interne d'anode (mm)	7
Débit d'Ar (Nl.min ⁻¹) - (g min ⁻¹)	45 – 80,25
Débit de H ₂ (Nl.min ⁻¹) - (g min ⁻¹)	15 – 1,34
Débit de Poudre Splat - Dépôt (kg/h)	0,3 – 1,5
Distance de Projection (mm)	100

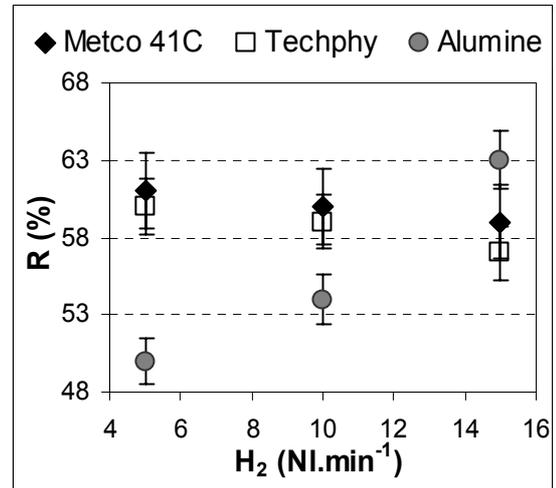
Le choix de ces conditions est le résultat de l'étude conjointe de la bibliographie [296, 303, 304, 305] et des expériences menées sur le rendement massique des poudres corrélé avec les paramètres de projection. L'influence des différents paramètres étudiés (intensité de courant, débit de H₂, distance de projection) sur le rendement massique est résumé sur la Figure 2–16 pour chacune des 3 poudres. Pour chaque condition, une masse de 0,1 kg de poudre (m_p) à été projetée sur un substrat cylindrique en aluminium, sablé ($Ra\ 4.1 \pm 0.4\ \mu m$) et préchauffé à 300°C, dont la masse est précisément mesurée avant l'essai (m_s). En mesurant la masse du substrat cylindrique après la projection (m_{s+d}), le rendement massique (R) peut être calculé à l'aide de l'Équation 2-3.

$$\%R = \frac{m_{s+d} - m_s}{m_p} \times 100$$

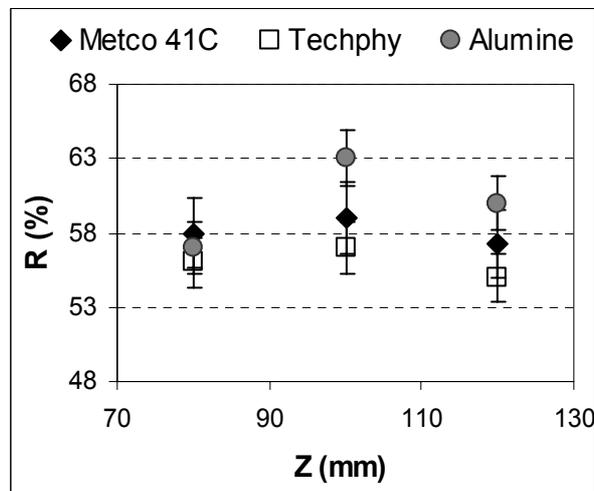
Équation 2-3



(a)



(b)



(c)

Figure 2-16 : Rendement massique (%) des poudres projetées en fonction du courant I (a), du débit de H₂ (b) et de la distance de projection Z (c).

Pour élaborer les dépôts cermets, la technique de coprojection plasma est utilisée. Les poudres d'alumine et d'acier ont été projetées simultanément en utilisant 2 injecteurs. En

adaptant les paramètres plasmas (Tableau 2–6 et Tableau 2–7), le rendement massique des dépôts cermet (50% massique alumine et 50% acier) correspond à 57%.

2.2.4.c *Caractérisation des dépôts*

La microstructure des dépôts est étudiée par MO et MEB. L'analyse des phases a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie Mössbauer et diffraction des rayons X (DRX).

Les propriétés mécaniques des dépôts (dureté, module de Young, adhésion et cohésion) sont mesurées. Les techniques de caractérisation sont discutées dans la section 2.4.

2.3. MOUILLABILITE

Au cours de ce travail, les essais de mouillabilité sont menés par la méthode de la goutte posée ou goutte sessile. Cette étude a été réalisée dans le but d'examiner l'influence de l'oxydation des particules en vol sur leur comportement de mouillabilité. Le système alumine-acier est aussi étudié par cette méthode afin de mieux comprendre les interactions lors de l'écrasement des particules lors de l'élaboration des dépôts cermets.

2.3.1. Méthode de la goutte sessile

La détermination de l'angle de contact, ainsi que de la tension de surface, s'effectue à l'aide de la mesure du contour d'une goutte liquide librement posée sur un substrat solide lisse, plan et horizontal [306].

La forme de la goutte résulte de l'équilibre entre les forces de capillarité (tension de surface), qui tendent à rendre la goutte sphérique pour minimiser l'énergie de surface, et la force de gravité qui tend à étaler le liquide.

L'équilibre en tout point de la surface peut être décrit par la relation de Laplace (Équation 2-4) :

$$\sigma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho g z + 2 \frac{\sigma_{LV}}{b} \quad \text{Équation 2-4}$$

σ_{LV} tension de surface liquide – vapeur ($J.m^{-2}$)

- R_1, R_2 rayons de courbure principaux au point M définis dans deux plans perpendiculaires P_1 et P_2 (m) (voir Figure 2–17)
- ρ différence des densités des fluides liquide – gazeux (kg.m^{-3})
- g accélération due à la gravité (m.s^{-2})
- z ordonnée au point M
- b rayon de courbure au sommet O (m)

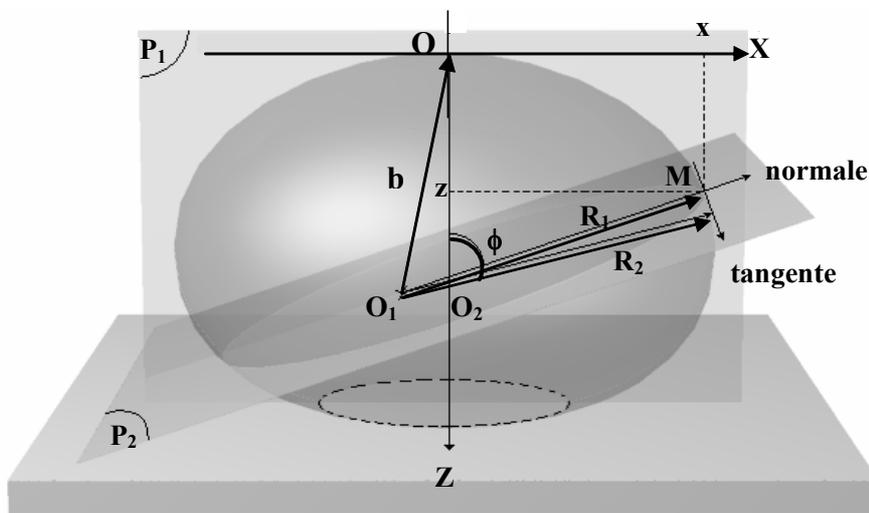


Figure 2–17 : Représentation des variables de l'équation de Bashworth et Adams.

L'utilisation des coordonnées cylindriques de la goutte permet d'écrire l'équation de Laplace sous la forme :

$$\frac{b}{R} + \frac{b}{x} \sin\phi = 2 + \frac{\beta z}{b} \quad \text{Équation 2-5}$$

x coordonnée horizontale du point M

ϕ angle formé par la normale au point M avec l'axe de révolution ($^\circ$)

$$\text{et } \beta = \frac{\rho g b^2}{\sigma_{LV}}$$

β définit la forme du profil. Plus sa valeur est grande, moins la forme de la goutte est sphérique. R et ϕ peuvent par ailleurs être exprimés comme des dérivées du premier ordre par rapport à z et du second ordre par rapport à x en utilisant les fonctions de transposition des coordonnées cartésiennes en coordonnées sphériques : $dy = R d\phi$, $dx = \cos \phi$ et $dz = \sin \phi$. L'Équation 2-4 s'écrit alors sous la forme d'une équation différentielle :

$$b \frac{d^2 z}{dx^2} + \frac{b}{x} \left(1 + \frac{dz}{dx}\right)^2 \frac{dz}{dx} = \left(2 + \frac{\beta z}{b}\right) \left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}} \quad \text{Équation 2-6}$$

Bashforth et Adams [307] ont proposé des solutions numériques de l'Équation 2-5 sous forme de tables dans lesquelles les rapports x/b et z/b sont exprimés en fonction de l'angle ϕ pour plusieurs valeurs de β . Plusieurs techniques graphiques d'approximation de courbures ont été développées et sont utilisées en complément de l'intégration numérique de l'équation de Laplace, pour obtenir σ_{LV} et θ .

Les différentes techniques de mesure nécessitent toutes la détermination du contour de la goutte, que ce soit en coordonnées polaires ou cartésiennes, suivant différents axes et origines. Les techniques actuelles de traitement d'images ainsi que des programmes de calculs permettent des mesures plus simples, plus rapides et plus fiables.

2.3.2. Dispositif expérimental

2.3.2.a *Montage*

La Figure 2–18 présente le dispositif utilisé au laboratoire pour la mesure des paramètres de mouillabilité. Un four à élément chauffant en graphite, alimenté par un générateur de puissance pouvant fournir 6 kW en courant continu, a été employé. Le four est régulé par un programmateur (Eurotherm) permettant une vitesse de montée en température allant de 1 à 25°C/min. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine/platine rhodié (6/30%) placé sous le substrat. La température maximale atteinte par ce type de four, lors d'expériences au laboratoire, est de 1650°C. A tout moment, un spectromètre de masse quadripolaire, Blazers QMA125, permet d'analyser la teneur en gaz résiduels non condensés dans l'enceinte du four.

Pour éviter toute oxydation liée à la présence d'oxygène dans l'atmosphère du four, les mesures de mouillabilité ont été conduites dans un premier temps sous un vide de 0,12 Pa jusqu'à 1000°C, puis sous atmosphère inerte (argon qualité 5.5 d'Air Products). Dans l'enceinte l'argon est maintenu en légère surpression pour éviter toute entrée d'air et assurer une meilleure stabilisation de la goutte. Au-dessus de 1000°C, l'atmosphère, que ce soit sous vide ou en atmosphère contrôlée, du fait du résistor en graphite est toujours réductrice [308].

L'acquisition du profil de la goutte de métal liquide sur le substrat solide a été faite à l'aide d'une caméra CCD i2S iXC[®] 800, reliée à un ordinateur. Un logiciel, développé au laboratoire [309], permet d'extraire le profil de la goutte, de mesurer l'angle de contact ainsi que la tension de surface. Dans cette configuration, la précision sur les mesures de l'angle de contact, de la tension de surface et du travail d'adhésion est respectivement de 1, 2 et 2%, conformément aux étalonnages effectués au laboratoire [309].

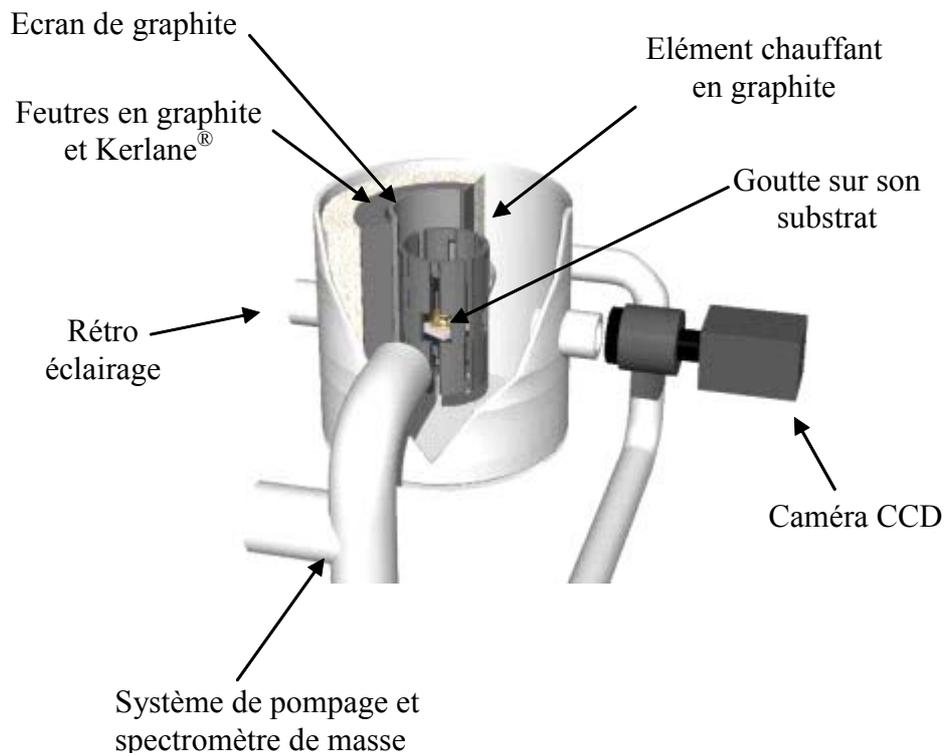


Figure 2–18 : Schéma du dispositif pour l'étude de la mouillabilité [309].

2.3.2.b *Préparation des plots de métal*

Les plots de poudre d'acier initial ou oxydé sont des précompacts crus, pressés à froid sous une charge de 10 MPa. Ils ont un diamètre de 5 mm et une hauteur de 6 mm, pour une masse de l'ordre de 600 mg.

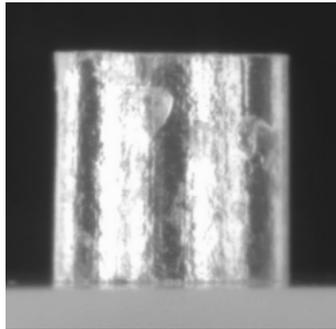


Figure 2–19 - Plot d'acier Metco 41C sur le substrat d' Al_2O_3 .

2.3.2.c *Préparation des substrats*

L'état de surface du substrat solide et sa rugosité sont des paramètres importants pour les mesures de la mouillabilité. La préparation consiste à obtenir des substrats polis miroir ($R_a < 0.1 \mu\text{m}$) à l'aide de grilles résinoïdes diamantées. Pour éviter toute influence d'impuretés tensioactives à la surface du substrat, un nettoyage par ultra-sons, suivi d'un séchage à l'alcool, est effectué avant d'introduire l'échantillon dans le four et de démarrer l'expérimentation.

2.4. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

2.4.1. Microscopie

2.4.1.a *Microscopie optique et interférométrie*

L'observation optique des échantillons est rendue possible grâce à un microscope optique PME Olympus Tokyo, équipé d'une caméra CCD XC57CE, Sony, reliée par l'intermédiaire d'un amplificateur de signaux, à un moniteur.

Le système de microscopie interférométrique de Fogale Nanotech Microsurf 3D est basé sur le principe de la microscopie interférentielle en lumière blanche, combinant un traitement d'images numériques à une technique de mesure capacitive sans contact. Cette combinaison réalise donc une mesure automatique, rapide et sans contact.

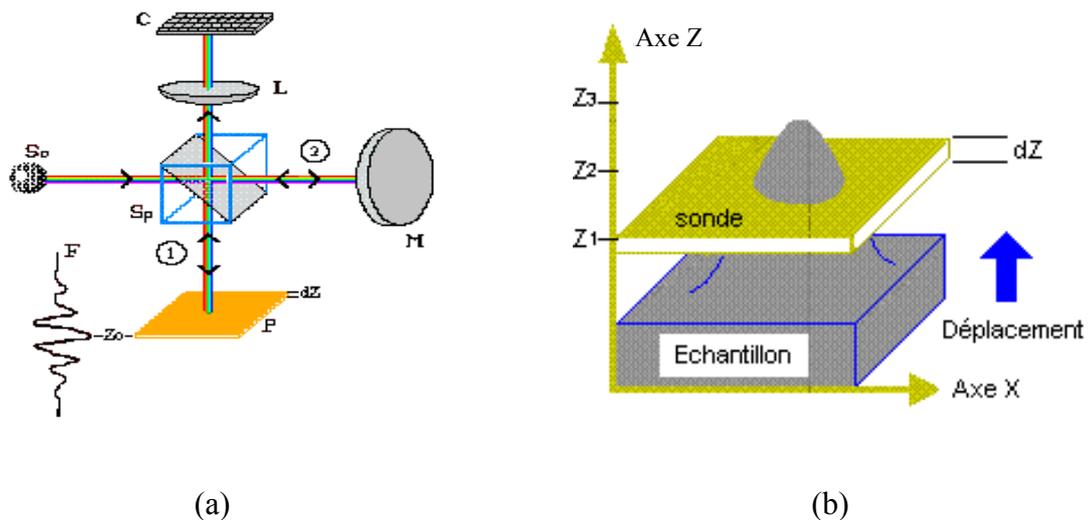


Figure 2–20 : Principe de l’interféromètre (a) et principe de la génération d’image en 3D.

Le principe de fonctionnement du microscope est montré Figure 2–20. Un interféromètre divise le faisceau émis par la source (S_o) en deux ‘demi-faisceaux’. L’un se réfléchit sur le miroir de référence (M), l’autre sur l’échantillon. Le cube (S_p) renvoie les rayons réfléchis vers la cible de la caméra (C) à travers la lentille (L). L’intensité $I(d)$ mesurée sur la cible de la caméra, varie en fonction de la différence de marche (dZ) entre les parcours 1 et 2. Le signal $I(dZ)$ présente un maximum pour $dZ=0$. L’interférence des faisceaux génère une sonde référence horizontale de lumière (P). Le déplacement vertical (Z) de l’échantillon donne le mouvement du plan P . Les interactions successives entre P et l’échantillon permettent d’obtenir le profil tridimensionnel.

L’exploitation des résultats de mesure s’effectue avec un logiciel. La surface est visualisée sous forme de cartographies, profils 2D, reconstitutions 3D, photographie, courbes de niveau etc...

2.4.1.b Microscopie électronique à balayage

Un microscope Philips XL30, couplé à une sonde d'analyse X à dispersion en énergie (EDS) de type EDAX 9100/60, a été utilisé pour les observations en microscopie à balayage électronique (MEB).

L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon se traduit par l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La détection de ces électrons est mise à profit pour obtenir des images réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par la sonde électronique.

La méthodologie employée a consisté à observer les échantillons en image d'électrons secondaires (SE) à 20 keV pour obtenir une bonne résolution. L'analyse EDS a été accomplie à 10 ou 20 keV en mode d'électrons rétrodiffusés (BSE) afin d'augmenter le rapport signal/bruit des éléments légers. La microanalyse X permet de détecter les éléments lourds ainsi que certains éléments légers (limite de l'appareillage = carbone), la teneur en éléments légers n'étant pas quantifiable.

2.4.1.c Microscopie à force atomique

La technique de microscopie à force atomique (AFM) donne accès à des informations sur la topographie de la surface grâce à une pointe dont l'extrémité est composée de seulement quelques atomes. La pointe est fixée sur un micro-cantilever d'une longueur de 200 μm , immobile lors du fonctionnement du microscope. L'échantillon placé à une faible distance ($< 1 \text{ nm}$) de la pointe est déplacé sous la pointe au moyen d'un tripode piézo-électrique. La déflexion d'un signal laser focalisé sur la partie supérieure du cantilever, associée à un système électronique d'asservissement, permet de garder la distance entre la pointe et la surface constante, et de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon.

2.4.2. Spectroscopie

Les analyses spectroscopiques permettent d'obtenir des résultats grâce aux interactions du rayonnement avec la matière. Ces interactions, consécutives au bombardement du matériau par des photons, des électrons ou des ions, mettent en jeu :

- les noyaux atomiques (techniques nucléaires),
- les cortèges électroniques (spectroscopies électroniques et optiques),
- les atomes arrachés et ionisés (spectrométries de masse).

2.4.2.a Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse structurale, basée sur l'interaction du rayonnement avec les liaisons établies entre les atomes d'une molécule [310]. L'absorption du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons inter-atomiques des phases présentes dans un échantillon. La dégénérescence de ces niveaux en plusieurs niveaux vibrationnels et rotationnels se traduit sur le spectre par l'apparition de différentes bandes d'absorption. Chacune d'elles, associée à un mode de vibration donné d'une molécule, apparaît dans un domaine particulier de nombres d'onde. Celui propre aux oxydes s'étend de 250 à 1000 cm^{-1} . La spectroscopie IRTF permet de confirmer les informations apportées par la diffraction X et la spectrométrie Mössbauer ainsi que de les compléter, notamment pour les composés amorphes.

L'appareil est un spectromètre Nicolet 710 FTIR, équipé d'accessoires de réflexion spéculaire. Les échantillons sont analysés en incidence quasi-rasante ou rs80 (soit 80° par rapport à la normale à la surface) ainsi qu'en incidence quasi-normale ou rs16 (16° par rapport à la normale à la surface).

Le spectromètre infrarouge utilise un interféromètre de Michelson, séparant le faisceau issu de la source en deux faisceaux distincts, l'un dirigé vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile. La recombinaison des deux faisceaux au niveau du détecteur donne lieu à une figure d'interférence, appelée interférogramme et représentant la transformée de Fourier du spectre infrarouge. L'application de la transformée inverse permet alors de récupérer le spectre attendu. Cette méthode présente trois avantages principaux par rapport à la spectroscopie infrarouge classique : avantages de Fellgett, de Jacquinot et de Connes, largement décrits dans la littérature technique [54]

2.4.2.b Spectroscopie ultraviolet – visible proche Infrarouge

La spectroscopie ultraviolet- visible-proche infrarouge, comprenant un large domaine optique [200-2500] nm, met en jeu les transitions électroniques, au voisinage du niveau de

Fermi, entre les premiers niveaux occupés : la bande de valence et la bande de conduction. Elle se rapporte donc à la structure électronique de l'atome [310].

Le spectre d'absorption est divisé en trois domaines. La région optique, s'étendant de 400 nm à 800 nm, sépare l'ultraviolet ($\lambda < 400$ nm) de l'infrarouge ($\lambda > 800$ nm). La coloration d'une surface oxydée admet deux origines distinctes, l'une interférentielle et liée à l'épaisseur de la couche d'oxydes ; l'autre due à la couleur propre du ou des composés présents.

La somme des pouvoirs réflecteurs spéculaires (R_s) et diffusés (R_d) d'une surface donne son pouvoir réflecteur (R). Pour une longueur d'onde (λ) et un indice de réflexion (n) donnés, le rapport R_d/R permet de mesurer la rugosité moyenne (σ) de l'interface métal/oxydes considérée d'après le modèle de Roos (Équation 2-7) [311] :

$$\sigma = \frac{\lambda}{2n} \left(\sqrt{\frac{R_d}{R}} \right) \quad \text{Équation 2-7}$$

Les spectres de réflexion diffuse ou totale sont mesurés entre 200 et 2500 nm sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9. Le montage nécessite une sphère d'intégration revêtue intérieurement de BaSO_4 qui sert également de référence pour l'acquisition de tous les spectres. Une ligne de base sur les deux ports de la sphère avec la référence en BaSO_4 a été établie avant d'enregistrer le spectre de l'échantillon venu remplacer la référence. Le faisceau incident fait un angle de 8° par rapport à la normale à la surface. Avant d'atteindre le détecteur, le faisceau, diffusé avec un angle solide de 2π , est réfléchi par la paroi interne de la sphère. La comparaison des signaux provenant de la référence et de l'échantillon permet de déduire le pouvoir réflecteur effectif de la surface analysée.

Cette technique a été principalement utilisée pour l'estimation de l'épaisseur des couches d'oxydes formées sur la surface des substrats pendant leur préchauffage. Des franges d'interférence sont mesurées pour l'évaluation de l'épaisseur des couches d'oxydes. Cette évaluation suppose que la couche d'oxydes forme une face parallèle à la surface du métal. Les franges résultent alors de l'interférence optique entre deux faisceaux : une réflexion à l'interface air-oxydes, l'autre à l'interface oxydes-substrat.

L'Équation 2-8, déduite d'un calcul de géométrie plane, permet de relier la différence de marche optique (d) à la valeur de l'épaisseur (e). n correspond à l'indice de réfraction du milieu oxydé :

$$d \approx 2ne \quad \text{Équation 2-8}$$

Pour les interférences constructives on peut écrire:

$$e \approx \frac{k\lambda}{2n} \quad \text{Équation 2-9}$$

Avec k un entier

Et pour les interférences destructives : Équation 2-10

$$e \approx \frac{(k + 0.5)\lambda}{2n}$$

L'Équation 2-11, correspondant à la première bande d'interférences destructives, est fréquemment utilisée dans la détermination de l'épaisseur (k=0).

$$e \approx \frac{\lambda}{4n} \quad \text{Équation 2-11}$$

Cette méthode est cependant fortement conditionnée par les rugosités de la couche d'oxydes et de l'interface oxyde-métal. Des hétérogénéités d'épaisseur dues à une croissance plus ou moins anisotrope des phases contribuent également à limiter la validité de ces déterminations. Enfin l'indice de réfraction (n), souvent estimé à partir de données de la littérature, constitue un facteur supplémentaire d'incertitude. Dans le domaine des longueurs d'onde propres à l'infrarouge, il est ainsi courant de considérer n proche de 2.5 pour des oxydes du type sesquioxyde de fer ou de chrome [312].

2.4.2.c Spectroscopie Mössbauer

Découverte en 1958 par Mössbauer [313], cette méthode repose sur l'association émission/absorption qui présente un caractère résonnant sans recul de photons γ . La spectroscopie Mössbauer est couramment appliquée aux matériaux contenant du fer pour l'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques, ou pour de la reconnaissance de phase par ces propriétés. Grâce à la fois à sa sensibilité à l'échelle atomique et à ses performances, c'est une technique adaptée à l'investigation des systèmes polyphasés et désordonnés car elle

est capable de différencier les différents types d'atomes de fer selon leur environnement respectif. Méthode de résonance nucléaire, elle est limitée aux noyaux favorables à l'émission ou absorption de photons sans recul, dont les plus étudiés sont ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb et ^{125}Eu [314, 315].

Une analogie avec le système de fluorescence résonnante peut nous aider à expliquer l'effet Mössbauer en remplaçant les niveaux électroniques par les niveaux nucléaires. Un noyau émetteur dans l'état d'excitation E_1 peut seulement revenir au niveau fondamental E_0 en émettant un photon d'énergie E_γ . Dans le cas où E_γ est égal à l'énergie de transition $E_t = E_1 - E_0$, il peut introduire une transition opposée dans un noyau absorbant du même isotope. Cette théorie n'est vérifiée que pour une fraction de noyaux (f) car une réduction de l'énergie E_γ se présente. Deux effets sont responsables de cette réduction de E_γ :

- énergie de recul du noyau émetteur pour conserver la quantité de mouvement, le noyau reçoit une impulsion égale mais opposée à celle du photon
- élargissement de la raie d'émission γ , associé à l'agitation thermique (décalage Doppler).

Dans le cas de noyaux Mössbauer, lors de la désexcitation en phase solide, le transfert d'impulsion de photons ne s'effectue plus au niveau du noyau mais de l'édifice cristallin. Considérant la masse du cristal, l'énergie de recul devient négligeable. La durée de vie de cet état excité est supérieure à la période des vibrations des noyaux. De plus les raies Mössbauer sont peu affectées par l'agitation thermique.

La spectroscopie Mössbauer est notamment d'un grand intérêt lors de la mesure des 3 types d'interactions hyperfines [316] (Figure 2–21):

- le déplacement isomérique (δ). Il provient de l'interaction monopolaire électrique, liée à la densité d'électrons (s) ou l'état de valence et au nombre de coordination du noyau. (singulet)
- l'écart ou le déplacement quadripolaire (ΔE_Q ou 2ε). Il est associé à la modification asymétrique locale du champ électrique créé par le cortège électronique du noyau.
- L'interaction dipolaire magnétique hyperfine (E_M). Elle est liée à l'induction magnétique (B) au niveau du noyau de par son environnement électronique (B_{hf}) et à l'induction magnétique extérieure.

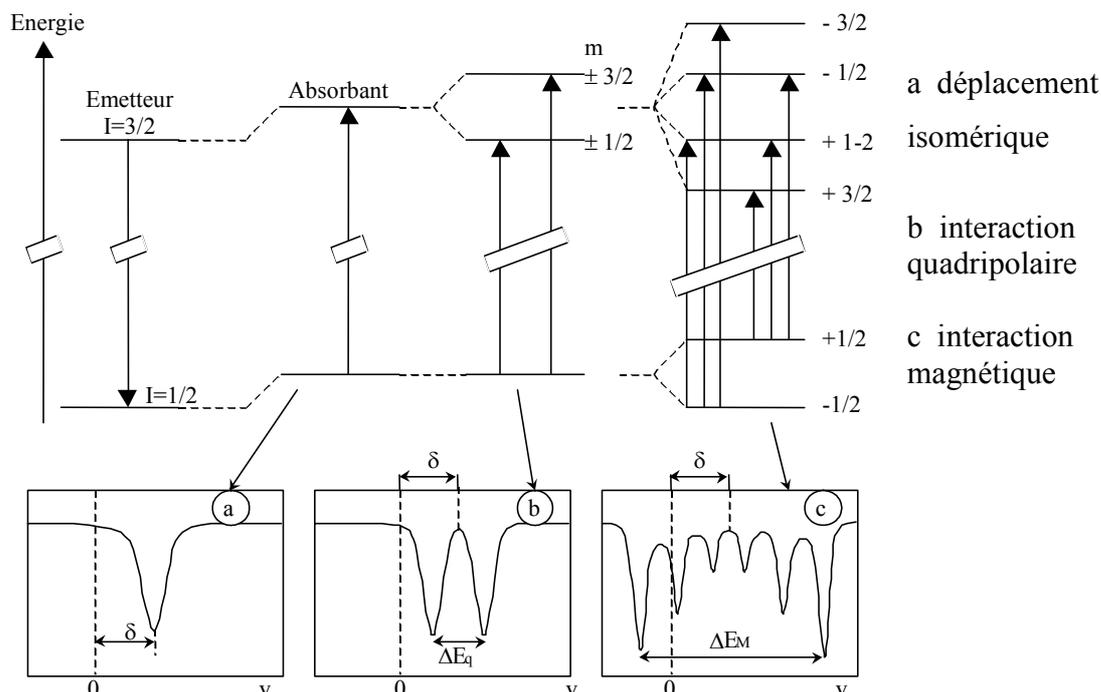


Figure 2–21 : Interactions hyperfines [316]

L'analyse par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe des échantillons, poudres et substrats, est réalisée au sein de l'Université de Rouen à l'aide d'une source ^{57}Co . Cette source, fixée dans une matrice de Rh, possède une activité de 50 mCi nominale au départ.

Les modes transmission et CEMS ont été adaptés pour l'analyse des poudres. La surface des substrats ne peut être étudiée que par le mode CEMS.

2.4.2.d Diffraction des rayons X

Cette technique repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée [317]. La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un diffractogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractants en utilisant la loi de Bragg (Équation 2-12) [318] ; pour une longueur d'onde (λ) du rayonnement incident donnée, les paramètres réticulaires repérés par les indices de Miller (d_{hkl}) sont une fonction de l'angle de diffraction (θ). L'entier naturel (n) représente l'ordre de diffraction ; pour mémoire, l'intensité des raies d'ordre supérieur ou égal à 2 est généralement négligeable [319].

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

Équation 2-12

L'identification des phases cristallines s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec celles de la base de données J.C.P.D.S. [320].

Les analyses des poudres et des matériaux massifs ont été effectuées avec un diffractomètre SIEMENS D5000 à anode de cuivre. La fluorescence du fer est éliminée grâce à un monochromateur arrière. Ce monochromateur, par contre, ne permet pas de séparer le doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$. L'angle 2θ entre le faisceau incident de rayons X et l'axe principal du détecteur varie entre 15° et 100° .

La méthode de diffraction des rayons X sous faible incidence a été employée pour obtenir l'analyse de surface des substrats. Un diffractomètre SEIFERT-XRD7 a été utilisé. La surface analysée est alors d'environ 1 cm^2 . L'angle 2θ varie entre 20° et 80° . Le rayonnement atteignant le détecteur correspond aux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre, dont la longueur d'onde moyenne est de 0.15417 nm . Sa pénétration dans le matériau, de l'ordre de quelques micromètres, dépend des propriétés d'absorption de l'échantillon et de l'angle d'incidence [312].

2.4.3. Caractérisations des propriétés mécaniques des dépôts

2.4.3.a *Dureté et propriétés élastiques*

2.4.3.a.i Indentation Knoop

L'indentation est très sensible à l'état de surface du matériau. Les mesures ont donc été effectuées sur la tranche et la surface des dépôts préalablement polis ($R_a \approx 0.1 \mu\text{m}$). L'appareillage utilisé est un micro duromètre Shimadzu équipé d'une pointe Knoop. La charge utilisée est de $4,9 \text{ N}$ et les valeurs proposées résultent de la moyenne de 75 mesures soit 25 mesures dans 3 directions différentes : direction perpendiculaire à la direction de projection, direction parallèle à la direction de projection mais perpendiculaire à la direction de l'étalement des particules et finalement, direction parallèle à la direction de projection et de l'étalement des particules (Figure 2–22). Les dimensions des empreintes sont mesurées par analyse MEB.

Durant l'application d'un pénétrateur, un domaine complexe élastique – plastique est formé sous l'empreinte, c'est-à-dire que la déformation est composée d'une partie réversible (élastique) et d'une partie irréversible (plastique). Le rétablissement élastique se présente après le déchargement de l'empreinte. L'évaluation du rapport de la dureté sur le module d'Young (H/E) est obtenue en mesurant le rétablissement élastique des empreintes.

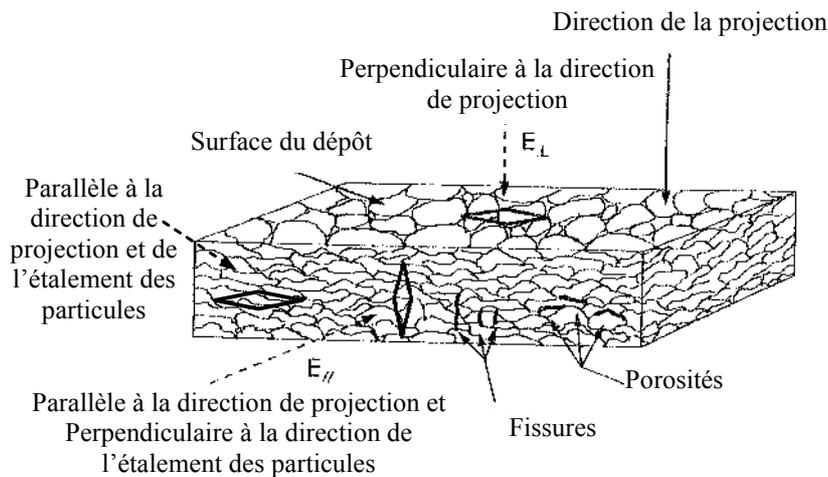


Figure 2–22 : Les différentes directions d'indentation Knoop.

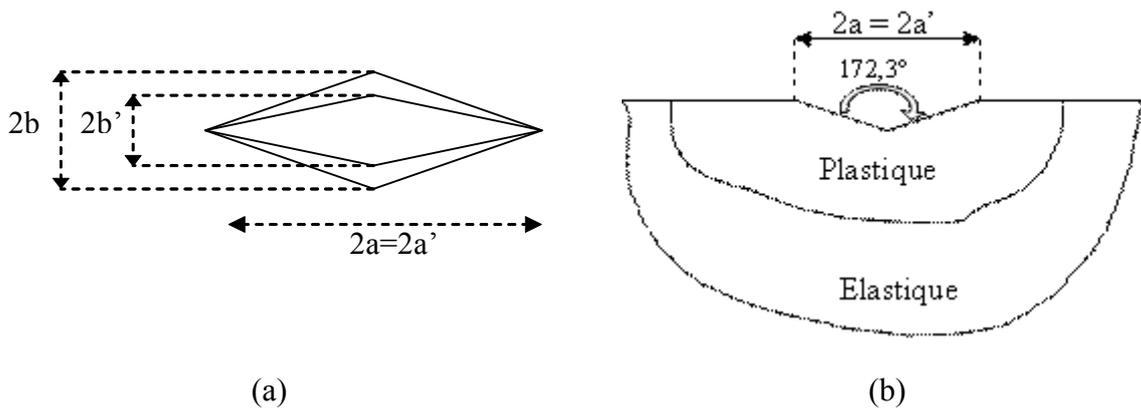


Figure 2–23 : Géométrie du pénétrateur Knoop et empreinte après le déchargement (a) ; Recouvrement élastique d'une empreinte Knoop (b).

Marshall et al. [321] ont développé une technique qui détermine le rétablissement élastique en mesurant la grande et la petite diagonale d'un empreinte Knoop ($2a'$ et $2b'$

respectivement) après déchargement (Figure 2–23 a). Le rapport de la grande sur la petite diagonale (a/b) d'un pénétrateur Knoop est de 7,11, défini par sa géométrie. Le rétablissement élastique réduit la longueur $2b'$ ainsi que la profondeur de l'empreinte alors que pour la longueur $2a'$, cette réduction est négligeable. Donc, la valeur de la mesure de a'/b' après le déchargement doit être supérieure à 7,11. Le modèle de Marshall et al. [321] conduit aux équations ci-dessous.

Pour les petites diagonales :

$$b - b' = \frac{\alpha a p}{E} \quad \text{Équation 2-13}$$

où p est la contrainte appliquée

Pour les grands diagonales :

$$a - a' = \frac{\alpha b p}{E} \quad \text{Équation 2-14}$$

En remplaçant p par H et en considérant $a \approx a'$, l'Équation 2-13 peut s'écrire :

$$\frac{b'}{a'} \approx \frac{b'}{a} = \frac{b}{a} - \frac{\alpha H}{E} \quad \text{Équation 2-15}$$

La valeur de α peut être calculée à partir de la pente des résultats expérimentaux de la droite $b'/a' = f(H/E)$. En utilisant les mesures effectuées sur les dépôts, la valeur de α a été estimée à 0,45.

L'utilisation du modèle de Lawn et Howes [322], par Conway [323], a permis de modifier la méthode de Marshall et al. [321] pour mesurer H/E en ne considérant cette dernière que comme une fonction de la petite diagonale.

$$\left(\frac{b'}{b}\right)^2 = 1 - 2[(1 - \nu^2) \tan \gamma] \left(\frac{H}{E}\right) \quad \text{Équation 2-16}$$

où ν et γ sont, respectivement, le coefficient de Poisson de matériau et la moyenne du demi-angle du pénétrateur Knoop ($\gamma = 75^\circ$).

2.4.3.a.ii Méthode vibratoire

Cette méthode, non-destructive, permet de déterminer les propriétés élastiques d'un matériau en excitant l'échantillon par une légère impulsion mécanique et en analysant le phénomène de vibration qui s'ensuit [324]. Chaque matériau possède une fréquence de résonance spécifique dépendant du module d'Young, de la masse et de la géométrie de l'échantillon.

Les mesures sont effectuées en utilisant les instruments GrandSonic. Les paramètres des tests et les dimensions des échantillons sont conformes à la norme ASTM E1876-99. Un détecteur piézo-électrique, ou un détecteur large-bande, capte la vibration mécanique et la transforme en signal électrique. Ce signal est d'abord amplifié dans un amplificateur linéaire. Un circuit électronique détecte les passages par zéro marquant les périodes successives avec précision. Dès que le signal commence à décroître, l'instrument mesure chaque période et en garde la valeur en mémoire. Ceci continue jusqu'à l'extinction virtuelle du signal. Finalement, le microprocesseur fait l'analyse des informations stockées, sélectionne la composante fondamentale du spectre et affiche le résultat de la mesure de la fréquence de vibration (Figure 2-24).

Pour déterminer le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson (ν), on cherche à obtenir les fréquences de vibration des trois modes : le mode flexion, le mode torsion et le mode longitudinal. Un logiciel EMOD permet de calculer le module d'Young et le module de Coulomb à partir des fréquences relevées pour ce trio :

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad \text{Équation 2-17}$$

$$G = \left[\frac{4Lmf_t^2}{bt} \right] \left[\frac{B}{(1+A)} \right] \quad \text{Équation 2-18}$$

E, G Module d'Young et module de Coulomb (Pa)

m, b, L, t Masse (kg), largeur (m), longueur (m) et épaisseur (m) de l'échantillon

f_f, f_t Fréquences fondamentales de résonance de l'échantillon en flexion et en torsion (Hz)

T_1, A, B Facteurs de correction

Le coefficient de Poisson s'obtient selon l'expression :

$$\nu = \left(\frac{E}{2G} \right) - 1 \quad \text{Équation 2-19}$$

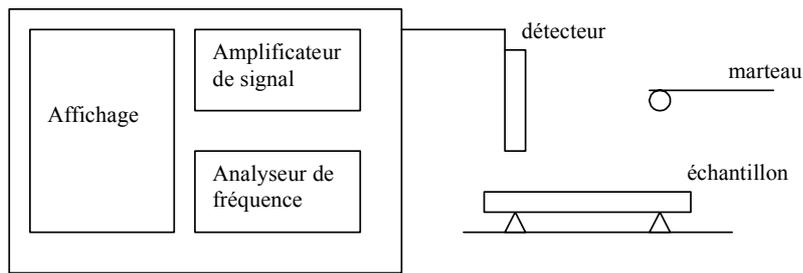


Figure 2-24 : Principe du GindoSonic.

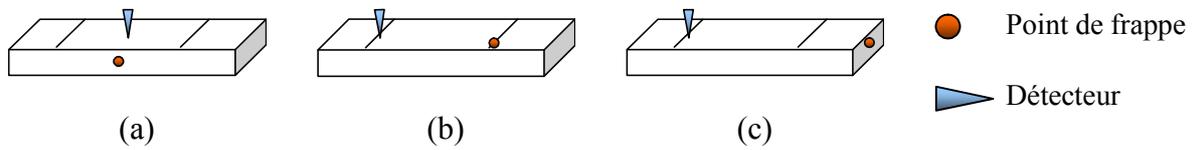


Figure 2-25 : Schéma des modes flexion (a), torsion (b), longitudinal (c).

$$2E_d = -A \pm (B + A^2)^{1/2} \quad \text{Équation 2-20}$$

$$A = \frac{-12\Sigma_{s+d} + 4E_s H^3 b + 6E_s H^2 h b + 4E_s H h^2 b}{h^3 b} \quad \text{Équation 2-21}$$

$$B = \frac{-4E_s H(-12\Sigma_{s+d} + E_s H^3 b)}{h^4 b} \quad \text{Équation 2-22}$$

$$\Sigma_{s+d} = \frac{E_{s+d}(H+h)^3 b}{12} \quad \text{Équation 2-23}$$

h, H Epaisseurs de dépôt et de substrat (m)

b Largeur de l'échantillon (m)

A l'aide de l'Équation 2-20 à l'Équation 2-23, le module d'Young du dépôt (E_d) peut être calculé à partir des mesures effectuées sur l'échantillon (substrat + dépôt) (E_{s+d}) et sur le substrat (E_s).

2.4.3.b *Adhésion et cohésion*

L'adhérence est évaluée selon le test ASTM C633-79 [325] avec une machine de traction Adamel-Lhomargy DY 26. L'ensemble substrat-dépôt est collé sur des éprouvettes de traction cylindriques (diamètre 25 mm) comme l'indique la Figure 2–26.

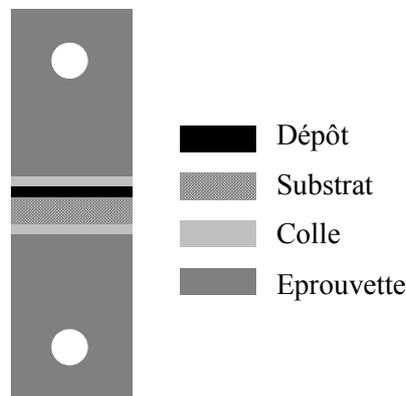


Figure 2–26 : Schéma d'assemblage d'une éprouvette de traction.

Les valeurs importantes d'adhérence ont imposé l'utilisation d'une colle à forte résistance mécanique en traction. La colle époxy, EP15 (Master Bond, Canada) a donc été utilisée. La polymérisation de la colle à 150°C pendant 90 minutes permet d'obtenir des valeurs d'adhérence d'environ 80 MPa. Un montage spécifique a été développé pour permettre le parfait alignement des éprouvettes et limiter les effets de cisaillement lors de l'essai de traction. Les paramètres utilisés sont résumés dans le Tableau 2–8.

Le test de traction est la méthode la plus souvent utilisée pour décrire la qualité de l'adhérence dépôt – substrat. Les limites de validité de ce test sont décrites par Leigh et Berndt [326] et différents techniques ont été exploitées [327], en conciliant leurs avantages et leurs limitations.

Tableau 2–8 : Paramètres de test de traction

	Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Vitesse de Traverse (mm/s)	Epaisseur de Dépôt (μm)
Paramètres ASTM	25.15-25.4	25.4	0.013-0.021	>380
Paramètres Utilisées	25	50	0.013	400

2.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous nous sommes appliqués à décrire les dispositifs expérimentaux développés pour l'étude

- des particules métalliques en vol et leur oxydation,
- des splats,
- des dépôts.

L'optimisation des paramètres d'injection de chacune des poudres, céramique et métallique, ainsi que les paramètres de tir sont récapitulés, de même les cycles thermiques retenus lors du préchauffage des substrats et lors de l'élaboration des dépôts. Plus généralement, les techniques d'analyse mises en œuvre pour la caractérisation des poudres collectées, des splats et des dépôts sont également décrites.

3. CHAPITRE III

OXYDATION DES PARTICULES EN VOL

Avant d'aborder la réalisation du revêtement cermet, l'oxydation des particules métalliques en vol doit être étudiée puisque, comme nous l'avons vu au chapitre I, les oxydes formés peuvent affecter les propriétés du dépôt. Ce chapitre présente les mécanismes d'oxydation en vol et la caractérisation des phases formées. L'influence des paramètres de projection sur la teneur en oxyde a été étudiée à partir des données expérimentales et des propriétés calculées du jet de plasma et des particules projetées. Les détails d'un nouveau système de gainage limitant l'oxydation des particules en vol sont ensuite discutés. Le dernier paragraphe conclura sur l'influence de l'oxydation des particules en vol et sur leur comportement au mouillage au moment de leur écrasement sur le substrat.

3.1. PROPRIETES DU JET DE PLASMA STANDARD ET DES PARTICULES

Les expérimentations sur l'oxydation en vol ont été réalisées en utilisant les paramètres de projections sélectionnés au paragraphe 2.2.4.b : $I = 550$ A, $\text{Ar-H}_2 = 45\text{-}15$ NL.min⁻¹ = $80.3\text{-}1.3$ g.min⁻¹, diamètre interne d'anode = 7 mm, puissance électrique = 34 kW, rendement thermique = 55%, enthalpie = 14.0 MJ.kg⁻¹). Les Figure 3-1 a et b illustrent l'évolution de la conductivité thermique et de la viscosité du gaz plasmagène Ar-H₂, en fonction de la température, pour différentes compositions du mélange gazeux. Elles montrent que l'introduction du dihydrogène conduit à une conductivité thermique plus élevée et à une viscosité du jet de plasma plus faible.

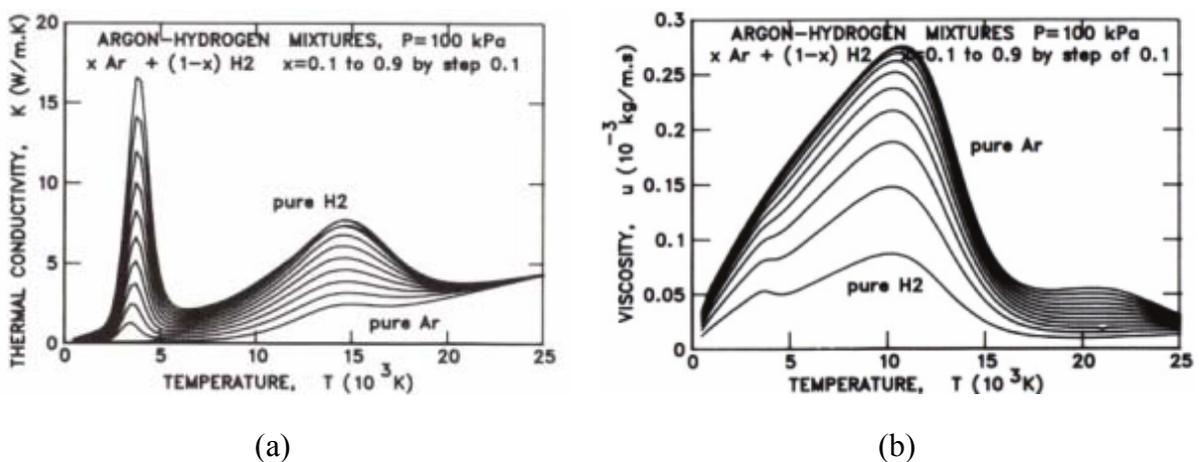
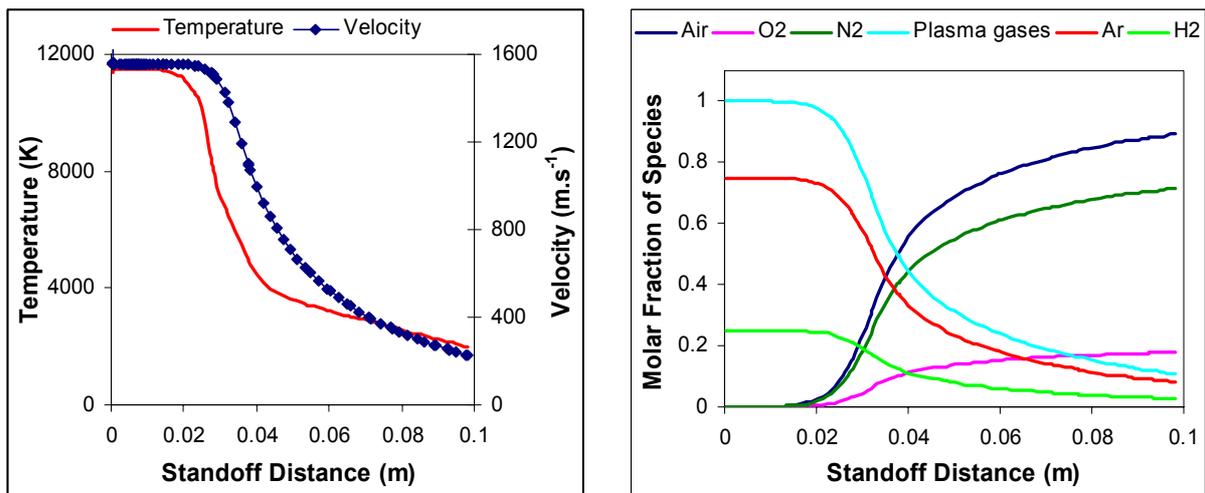


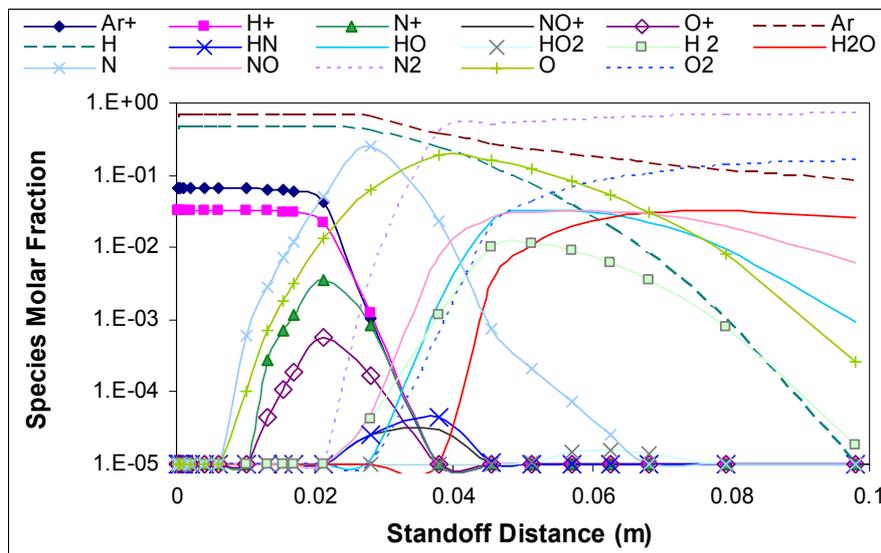
Figure 3-1: Conductivité thermique (a) et viscosité (b) des mélanges gazeux plasmagène utilisés.

La Figure 3–2 a et b fournit, l'évolution de la température, de la vitesse, et des fractions volumiques de l'air entraîné dans le jet et des gaz plasmagènes, le long de l'axe de la tuyère. Ces valeurs ont été obtenues à l'aide du modèle numérique « Jet et Poudre » développé au laboratoire [328, 329].



(a)

(b)



(c)

Figure 3–2: Modélisation des profils de température et de vitesse (a), fractions molaires de l'air entraîné dans le jet et des gaz plasma (b) et fractions molaires de toutes les espèces dans le jet de plasma (c). [I = 550 A, Ar-H₂ = 45-15 NL.min⁻¹, anode i.d. = 7 mm].

Dans les 20 premiers mm, on note une température et une vitesse stables, et aucun entraînement de l'air. Ces valeurs sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par de nombreux auteurs [330, 331, 332]. Bien que l'entraînement de l'air ambiant commence dès la sortie de la torche, sa diffusion le long de l'axe du jet est initialement limitée (cf paragraphe 1.4.1). Le transport des poches d'air vers l'axe du jet s'accompagne d'une brutale diminution de la température et de la vitesse du plasma. Plus en aval, la fraction d'air entraînée continue à croître conduisant à une diminution progressive des températures et vitesse du plasma. Le modèle « Jet et Poudre », cependant ne tient pas compte de l'influence des fluctuations du pied d'arc sur l'entraînement de l'air.

En couplant les résultats issus de « Jet et Poudre » et le programme de calcul « Thermodynamique et Transport » (TTWinner) [333, 334], il est possible de suivre l'évolution de toutes les espèces présentes le long de l'axe du jet (Figure 3-2 c). Ces données mettent en évidence les réactions d'ionisation, de dissociation et les recombinaisons au sein du jet de plasma. Ces résultats soulignent la complexité des réactions en vol, puisque la température du jet, celle des particules mais aussi la fraction molaire des espèces réactives dans le plasma varient au cours du vol. Ainsi, la présence de O^+ (due à l'ionisation de O à 8 000 K) et de l'oxygène atomique O (due à la dissociation de O_2 à 3 500 K) au cœur du plasma peut favoriser de façon significative les cinétiques d'oxydation, comme il a aussi été mentionné par Denoirjean et al. [335]. Ces espèces très réactives se recombinaisonnent en aval, quand la température du jet de plasma décroît, conduisant à des espèces moins réactives, bien qu'oxydantes, telles que O_2 , OH, ON, H_2O etc... Ces réactions de combinaison peuvent suggérer une vitesse d'oxydation plus lente, mais les concentrations des espèces réductrices (H^+ , H, H_2 , NH, etc...) chutent plus rapidement comme le montre la Figure 3-2 c.

Le modèle « Jet et Poudre » a aussi été exploité afin de calculer la température et la vitesse des particules, données sur la Figure 3-3. Les données sont relatives à une seule particule, de la taille moyenne de la poudre Techphy ou Metco et ayant une trajectoire en vol formant un angle de $3,5^\circ$ avec l'axe du jet de plasma. On doit admettre que la distribution en taille des particules et leur mode d'injection induit des déviations de trajectoire et influe sur leur traitement dans le jet de plasma. Il s'agit cependant ici d'une description simplifiée d'un comportement moyen sur lequel nous reviendrons lors de la discussion des mécanismes d'oxydation. Sur la Figure 3-3 a, on peut noter, pour les deux poudres, que la température des

particules est supérieure à leur point de fusion (1673 K), et que cette température est beaucoup plus élevée pour les plus petites particules (Techphy), puisqu'elle atteint presque le point d'ébullition (environ 3300 K) (Figure 3–3 a). De même, la vitesse en vol calculée est plus élevée pour la particule moyenne Techphy, que pour la particule moyenne Metco, plus grosse (Figure 3–3 b). Il est donc prévisible que le nombre de Reynold (Re) pour les plus petites particules atteindra une valeur plus élevée.

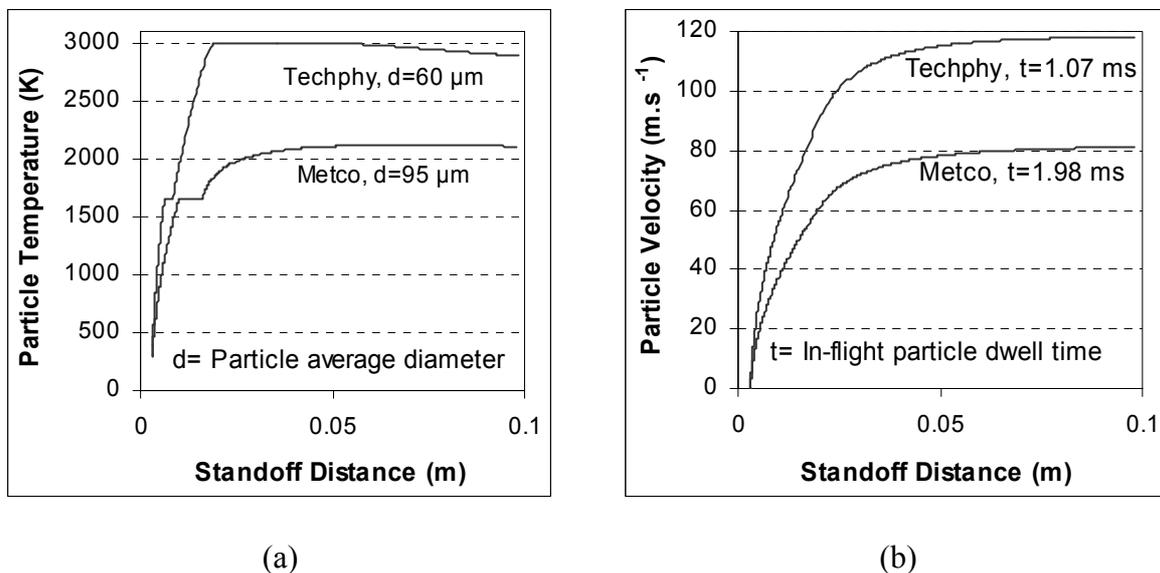


Figure 3–3: Modélisation numérique de la température (a) et de la vitesse (b) des particules Techphy et Metco, pour une trajectoire optimale ($3,5^\circ$ par rapport à l'axe de la torche).
 $[I = 550A, Ar-H_2 = 45-15 \text{ NL.min}^{-1}, \text{ anode i.d.} = 7 \text{ mm}]$.

3.2. CARACTERISATION DES PARTICULES COLLECTEES EN VOL

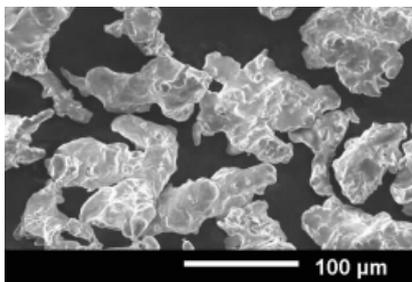
3.2.1. Microscope électronique à balayage et analyse élémentaire

Les poudres d'acier initiales contiennent des traces d'oxygène (Tableau 3–1) provenant vraisemblablement de la formation d'oxydes lors de leur élaboration. On peut penser que ces oxydes sont localisés en fine couche à la surface des particules, aucune phase oxyde n'ayant été mise en évidence au cœur, comme le montrent les micrographies en coupe des poudres Metco et Techphy (respectivement Figure 3–4 b et d). Les micrographies en

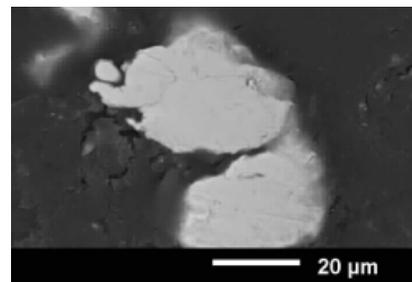
surface des poudres initiales, Metco et Techphy, sont données respectivement Figure 3–4 a et c en référence.

Tableau 3–1 : Pourcentage massique d'oxygène dans les poudres initiales et collectées en vol (mesures LECO).

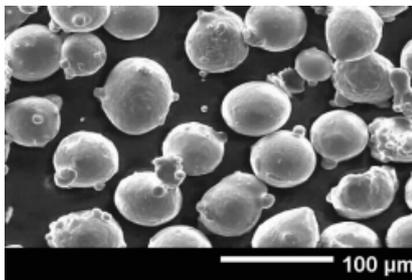
	Techphy initiale	Techphy collectée	Metco initiale	Metco collectée
Oxygène (%massique)	0.030±0.003	0.67±0.07	0.143±0.008	0.41±0.05



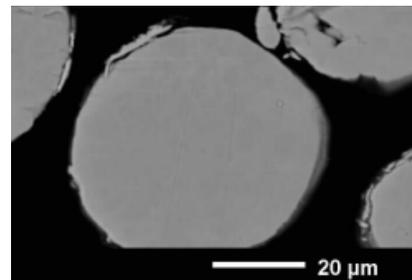
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3–4 : Micrographies des particules d'acier 316L initiales : poudre Metco en surface (a) et en coupe (b), poudre Techphy en surface (c) et en coupe (d).

Après projection, les particules collectées sont sphériques (Figure 3–5 a et b) et présentent à leur surface une couche riche en oxygène, contenant du chrome, du fer et du silicium. Comme dans les poudres de départ, le pic de silicium est particulièrement intense dans la poudre Metco (Figure 3–5 f). Cette couche externe peut être considérée comme le

résultat de la formation d'oxydes à la surface des particules au sein du jet de plasma. La surface des particules Metco collectées est uniformément lisse (Figure 3–5 a) contrairement à celle des particules Techphy (Figure 3–5 b) qui est granuleuse et qui de plus supporte une « calotte » de granularité plus fine. Cette différence de microstructure laisse présager des oxydes de nature différente ou des mécanismes d'oxydation différents.

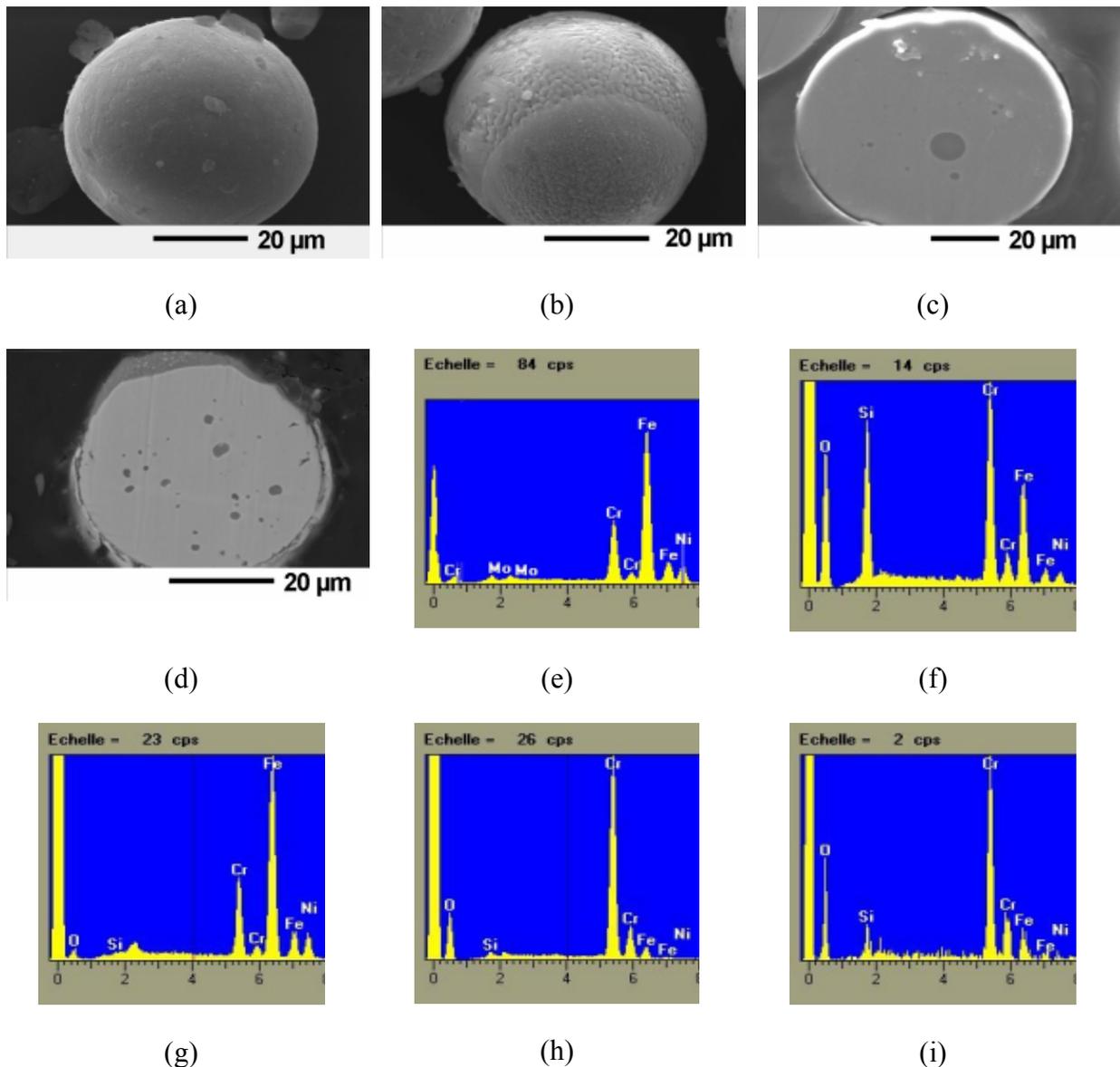


Figure 3–5 : Micrographie des particules collectées : (a) Metco en surface, (b) Techphy en surface, (c) Metco en coupe et (d) Techphy en coupe. Analyse SDE : (e) matrice métallique, (f) Metco en surface, (g) surface granuleuse de la particule Techphy, (h) calotte de la particule Techphy et (i) nodule d'oxydes.

Les analyses SDE des particules Techphy collectées montrent que la composition de la couche granuleuse est semblable à celle de la poudre initiale mis à part la détection d'un pic attribué à l'oxygène (Figure 3-5 g). La surface de la calotte quant à elle est riche en chrome et en oxygène. Le faible pic du fer et l'absence de celui du nickel sont à noter (Figure 3-5 h). Les micrographies en coupe des particules collectées, sur la Figure 3-5 c et d, font apparaître deux zones distinctes : une zone plus claire et des nodules sombres plus ou moins sphériques. La calotte d'oxyde et la fine pellicule recouvrant le reste de la surface des particules Techphy sont mises en évidence Figure 3-5 d. L'analyse SDE montre que la zone claire est la matrice métallique, comparable à celle de la poudre initiale (Figure 3-5 e) tandis que les nodules contiennent essentiellement de l'oxygène et du chrome ainsi que du silicium et du fer (Figure 3-5 i). La calotte est constituée des mêmes éléments que les nodules (Figure 3-5 h).

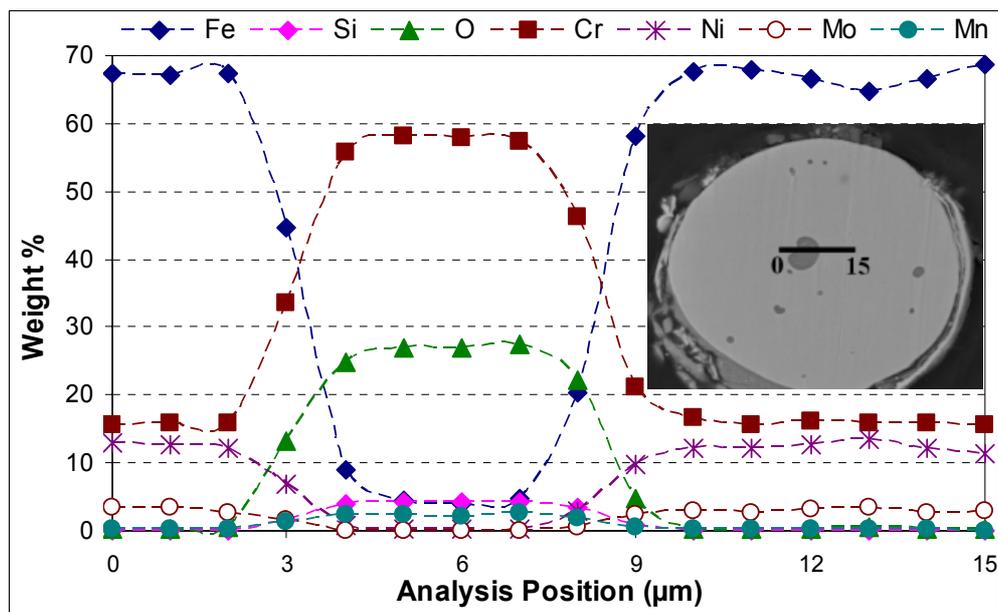


Figure 3-6: Examen microsonde d'une particule Techphy en coupe.

L'examen microsonde de la Figure 3-6 fournit une analyse élémentaire précise d'une particule Techphy en coupe. Le déplacement de la microsonde est représentée sur l'image MEB ; il est de 15 µm. La partie centrale du graphe correspond donc au nodule d'oxydes, les profils à droite et à gauche à la matrice métallique. On note une augmentation significative du

pourcentage massique en chrome, oxygène, silicium et manganèse dans la zone nodulaire tandis que la teneur en fer décroît considérablement et que celles en nickel et molybdène sont négligeables. On peut donc affirmer que les nodules sont composés d'un mélange d'oxydes contenant les cations fer, chrome, silicium et manganèse.

3.2.2. Analyse des phases

La Figure 3–7a présente les diffractogrammes des poudres, initiales et collectées en vol, Techphy et Metco. Outre l'apparition de deux nouveaux pics à 30° et $35,5^\circ$ (2θ), leur faible intensité ne permet pas une analyse précise des phases oxydes. Après démétallisation partielle des particules oxydées Metco dans une solution d'iode, l'intensité de ces pics permet une exploitation (Figure 3–7 b) et sont attribuables à l'oxyde FeCr_2O_4 de type spinelle ; l'oxyde Cr_2O_3 , de type corindon, n'a pas été identifié.

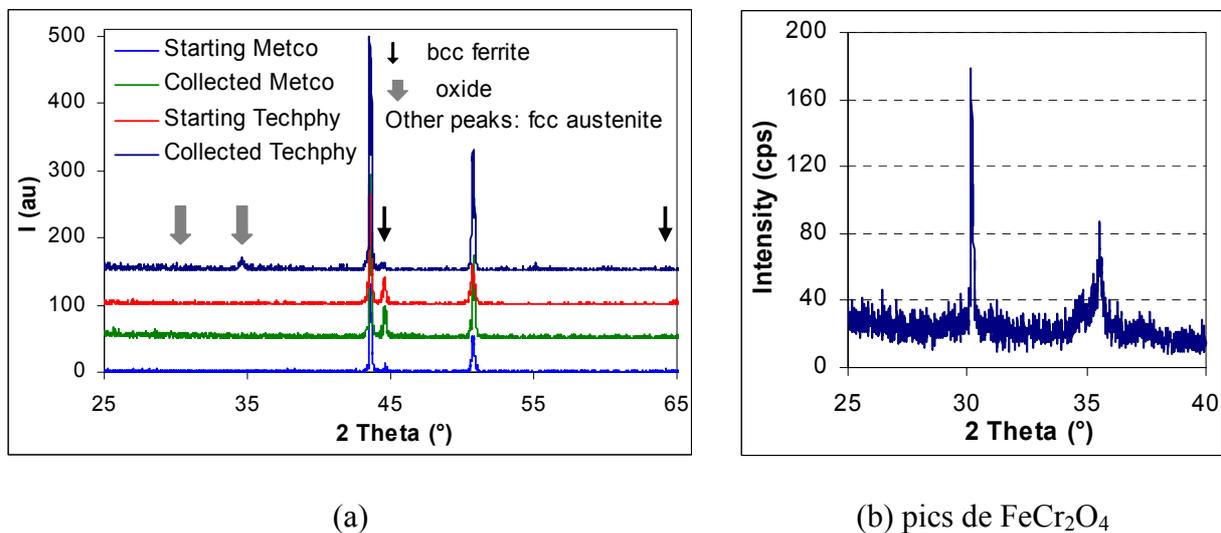


Figure 3–7 : Diffractogrammes des poudres Techphy et Metco, initiales et collectées (a), et de la poudre Metco entre 25° et 35° après démétallisation (b).

La Figure 3–8 a présente un spectre IRTF de particules Techphy collectées (a) et le compare à un spectre simulant les bandes de FeCr_2O_4 (Figure 3–8 b). Dans le spectre mesuré (Figure 3–8 a), deux bandes, repérées A et B, sont localisées à 609 et 482 cm^{-1}

respectivement. Ces bandes correspondent aux modes « stretching » de la liaison Fe-O pour le fer situé dans les sites tétraédriques et octaédriques [336]. La substitution du fer par des atomes de Cr dans les sites octaédriques dans la dans la structure spinelle inverse de Fe_3O_4 , conduisant à $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ entraîne le glissement des bandes A et B vers les nombres d'onde plus élevés ; ce glissement suit une loi linéaire en x [337]. Pour FeCr_2O_4 ($x=2$) par exemple, les bandes A et B sont situées respectivement à 714 et 548 cm^{-1} (Figure 3–8 b). Pour les solutions solides d'oxyde de fer et de chrome avec des valeurs de x de 1,9 à 1,95, ces bandes ont été localisées à 614 et 496 cm^{-1} [337]. Ces valeurs sont très proches de celles mesurées sur le spectre des particules Techphy collectées. Sur la Figure 3–8 a, il apparaît une autre bande à 1060 cm^{-1} , caractéristique du mode vibrationnel de la liaison Si-O dans SiO_2 qui induit un léger élargissement de la bande B du fait de sa superposition à la bande de Si-O à environ 480 cm^{-1} . On peut donc considérer que la principale phase oxyde présente dans les particules Techphy collectées est l'oxyde de type spinelle $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, avec x compris entre 1,9 et 1,95. La phase SiO_2 est minoritaire.

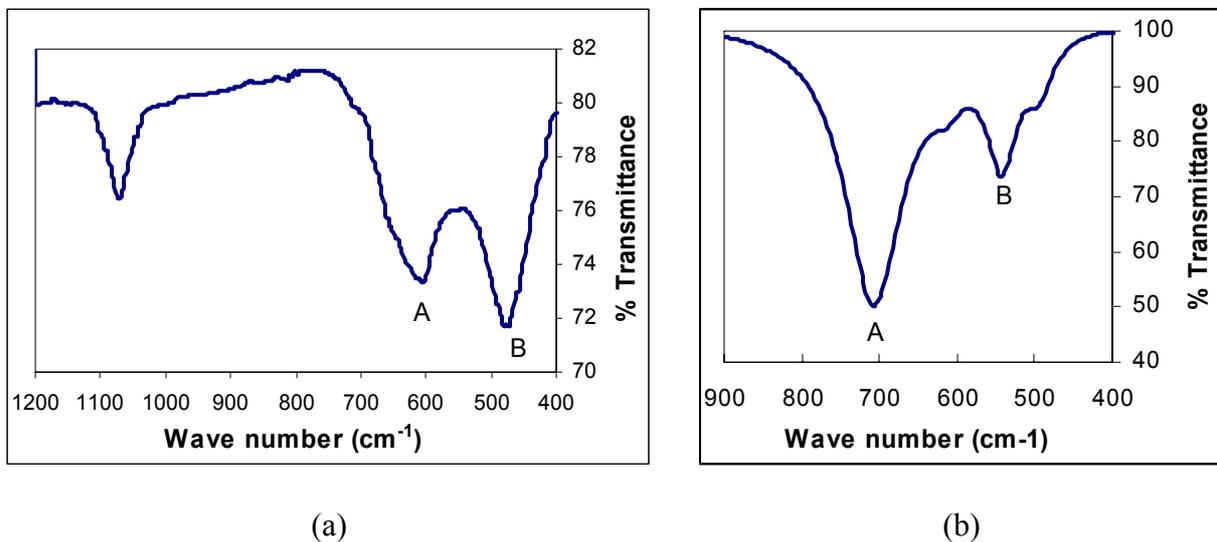


Figure 3–8 : Spectre IRTF des particules Techphy collectées présentant les bandes de $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ (a) et spectre IRTF simulé de FeCr_2O_4 (b).

Comme nous allons le voir, l'analyse de la phase oxyde n'est pas possible par spectroscopie Mössbauer en transmission ; seule l'austénite est détectée (Figure 3–9 a).

Malgré la phase austénite majoritairement représentée dans la poudre Techphy initiale, il apparaît un sextet de faible intensité qui peut être attribué au fer- α sous contrainte. La quantité globale d'oxygène faible dans les particules collectées rend difficile l'analyse précise des phases en mode transmission. Volenik et al [338], qui ont étudié l'oxydation en vol de particules d'acier à haute teneur en chrome projetées par torche plasma stabilisée sous eau, n'ont pu analyser les oxydes formés qu'après dissolution de la phase métallique. La spectroscopie Mössbauer en mode CEMS a donc été par la suite retenue pour la caractérisation des oxydes. A côté de l'austénite, le doublet de faible intensité d'un oxyde de fer et chrome a été détecté (Figure 3-9 b). Le Tableau 3-2 rassemble les paramètres Mössbauer calculés de ce spectre. Le doublet de la phase oxyde a été extrait par un traitement mathématique du spectre CEMS de la poudre collectée et est présenté à la Figure 3-9 b.

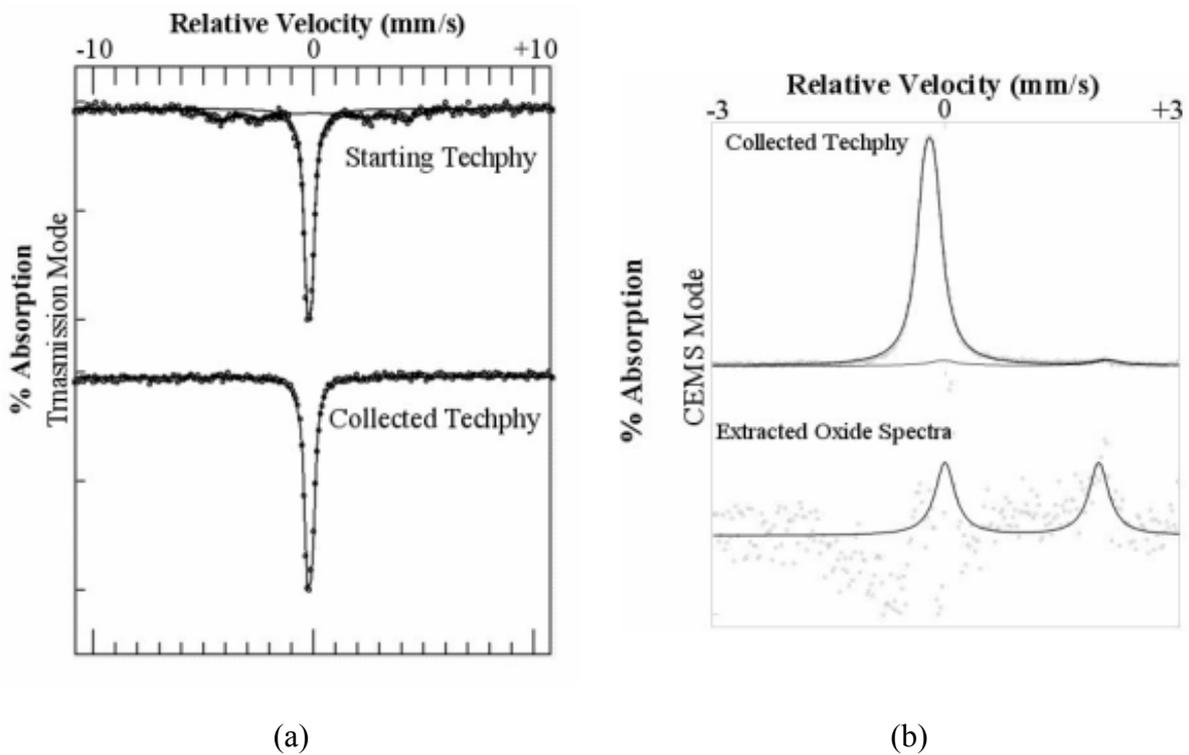
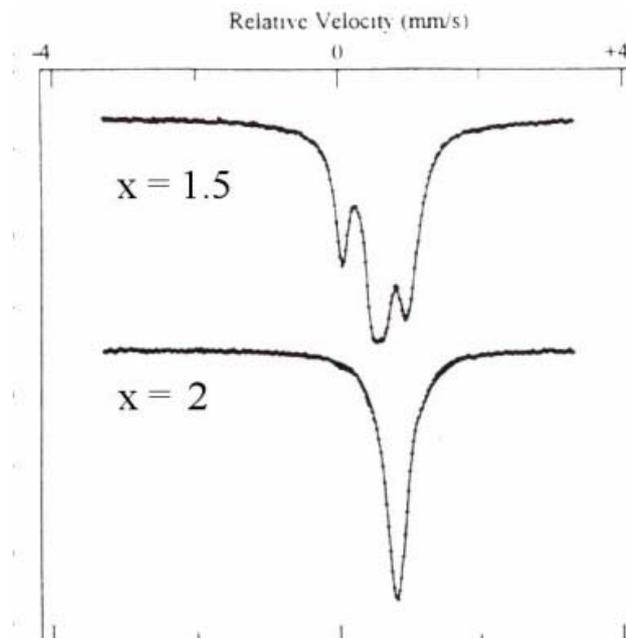


Figure 3-9 : Spectre Mössbauer des poudres Techphy initiale et collectée en mode transmission (a) et de la poudre collectée en mode CEMS et doublet oxyde extrait (b).

Tableau 3–2 : Paramètres Mössbauer calculés à partir du spectre des particules Techphy collectées présenté à la Figure 3–9 b.

Phases	δ	$\Gamma/2$	ΔE_q	ΔE_M	Aire
	(mm.s ⁻¹)	(mm.s ⁻¹)	(mm.s ⁻¹)	(Tesla)	(%)
Austenite	-0.187	0.108	0.111	0	94.97
Fe _{3-x} Cr _x O ₄	0.867	0.110	1.640	0	5.03

Ce doublet correspond à l'oxyde nonstoechiométrique Fe_{3-x}Cr_xO₄ (1,56 < x < 1,95). On sait que pour des valeurs de x comprises entre 1,95 et 2, la forme totalement paramagnétique de Fe_{3-x}Cr_xO₄ (la nature paramagnétique de l'oxyde de fer chrome s'accroît avec une augmentation de x) se traduit par un doublet resserré conduisant à un singulet apparent (Figure 3–10) ; quand les valeurs de x sont inférieures à 1,56, la forme partiellement paramagnétique génère des interactions hyper fines et se traduit par un triplet [339].

Figure 3–10 : Spectre de référence des solutions solides Fe_{3-x}Cr_xO₄ : Fe_{1.5}Cr_{1.5}O₄ (x=1,5) et FeCr₂O₄ (x=2) [339].

3.2.3. Discussion au sujet des mécanismes de formation des oxydes

Les particules Techphy ont été collectées en faisant varier la distance de tir collecteur-torche entre 50 et 75 mm. Aucune calotte d'oxyde n'est observée sur les particules collectées à 50 mm de la torche comme le montre la Figure 3–11 a contrairement aux particules collectées à 75 mm qui présentent une fine coquille (Figure 3–11 b et c). Après traitement d'images (voir paragraphe 2.2.2.b pour détails de l'analyse par traitements d'images) aucune évolution significative de la composition surfacique des nodules d'oxyde n'est observée après 50 mm (Figure 3–12 a).

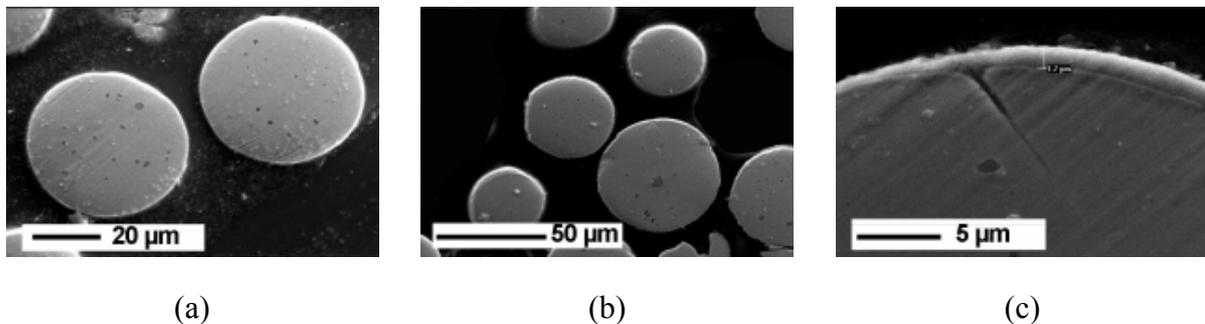


Figure 3–11 : Particules d'acier 316L Techphy collectées à 50 mm (a), et à 75 mm (b et c) après projection plasma sous air [$I=550A$, $Ar-H_2=45-15$ NL.min⁻¹, anode id=7mm].

La quantité d'oxyde ségrégué sous forme de calotte de même que celui de la totalité des oxydes croît lorsque la distance évolue de 50 à 100 mm (Figure 3–12 b). Bien que l'oxyde formé en surface commence à ségréger à l'arrière des particules Techphy juste au-delà d'une distance de tir de 50 mm, ce phénomène est prépondérant pour des distances comprises entre 75 et 100 mm. Dans les particules Techphy collectées, la quantité d'oxygène augmente linéairement entre 50 et 100 mm (Figure 3–12 b et c), les réactions d'oxydation ayant lieu majoritairement dans les premiers 50 mm. La teneur massique en oxygène des particules collectées à 50 mm correspond à 67 % de celui des particules collectées à 100 mm (Figure 3–12 c).

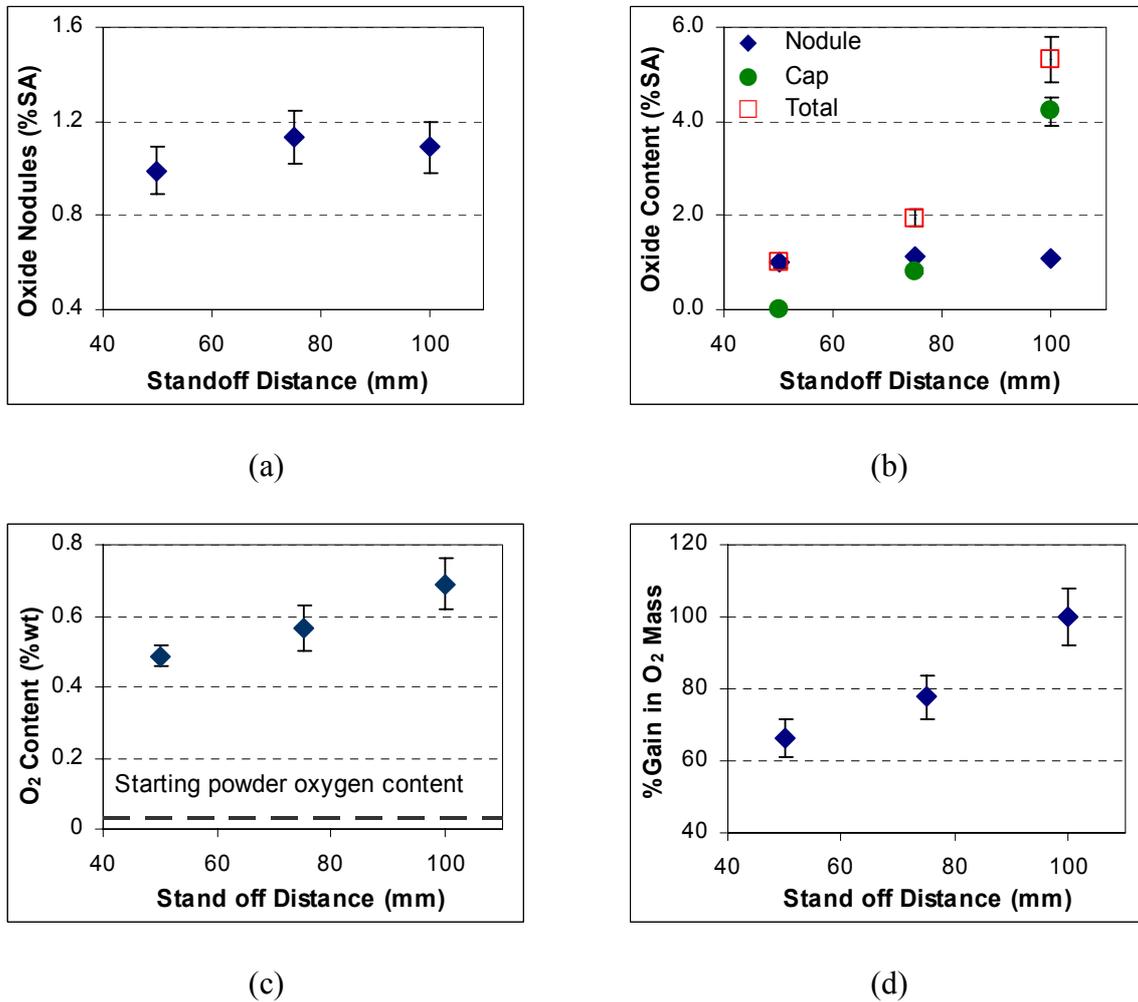


Figure 3–12 : Composition surfacique des nodules d'oxyde (a) et de toutes les phases oxydes (b). Pourcentage massique d'oxygène (c) et pourcentage en oxygène rapporté à celui à 100 mm de la torche dans les particules collectées (d). [I=550A, Ar-H₂=45-15 NL.min⁻¹, anode id=7mm].

Clair et al. [340] ont démontré que la vitesse de l'écoulement gazeux est maximum dans la zone située légèrement en aval de l'équateur de la goutte (Figure 3–13 a). La vitesse maximum dépend du nombre de Reynold (Re) de la couche limite (Re de la particule relative au gaz) et du rapport des viscosités cinématiques gaz/particule ($v = \mu/\rho$, m².s⁻¹; μ : viscosité dynamique, Pa.s; ρ : masse spécifique, kg.m⁻³). Dans des conditions d'écoulement où le rapport des viscosités cinématiques des gaz plasma (v_g) et de la particule (v_p), $v_i = v_g/v_p > 55$ et $Re > 20$, les forces de cisaillement générées à la surface de la particule conduisent à un écoulement toroïdal au sein de la goutte [341, 342].

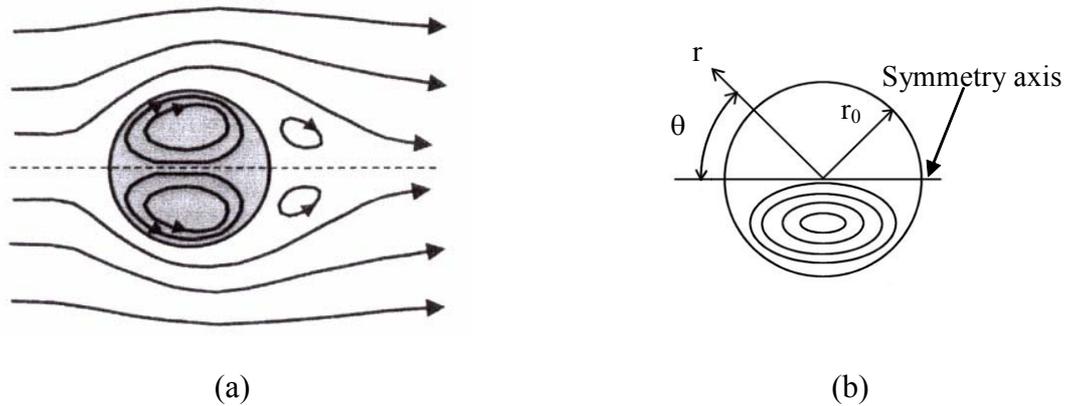


Figure 3–13 : Schéma du flux convectif au sein d'une particule totalement fondue (a) et du flux circulaire d'un Vortex de Hill Sphérique (b).

Ces conditions appliquées aux particules au sein du jet de plasma se traduisent par des mouvements convectifs et par conséquent par des flux de chaleurs et de matière allant de la surface vers l'intérieur [343]. Les mouvements convectifs au sein de particules, ayant des Re élevés, génèrent un vortex sphérique [344] (Figure 3–13 b), décrit par les équations suivantes :

$$\frac{\omega}{r \sin \theta} = \text{constant} \quad \text{Equation 3-1}$$

r and θ coordonnées polaires

ω vitesse angulaire du vortex

Pour une sphère de liquide non-compressible, l'intensité du vortex peut être décrite par la fonction :

$$\Psi = -A r^2 (r_0^2 - r^2) \sin^2 \theta \quad \text{Equation 3-2}$$

Où A est une constante décrivant l'amplitude de la force du vortex et peut être déterminée à partir des conditions aux limites pour chaque cas particulière [345]. Les vecteurs vitesse du vortex sont déterminées par les relations ci-dessous :

$$u_\theta = -A (r_0^2 - r^2) \sin \theta \quad \text{Equation 3-3}$$

$$u_r = A (r_0^2 - r^2) \cos \theta \quad \text{Equation 3-4}$$

La surface a ainsi une vitesse supérieure à la vitesse moyenne des particules ce qui provoque l'entraînement de fluide 'frais' à la surface de la particule. A partir de ces considérations, Zhang et al. [346] ont développé un modèle d'oxydation de particule, dans le cas particulier du fer projetée par plasma. Les résultats sont illustrés à la Figure 3–14.

L'aspect de surface des particules collectées à une distance de tir de 50 mm observé sur les micrographies de la Figure 3–15 met en évidence ces mouvements de convection. L'oxyde se formant à la surface des particules ainsi que l'oxygène dissous sont probablement entraînés à l'intérieur de la particule par la génération du vortex. Du métal frais étant toujours renouvelé à la surface de la particule, la réactivité du métal liquide en est accentuée comme nos résultats le confirment sur les Figure 3–12 c et d. La différence entre les tensions de surface de la phase oxyde liquide et du métal liquide conduirait à la formation de nodules sphériques d'oxyde isolés au sein de métal, comme il a aussi été avancé par Espié [347].

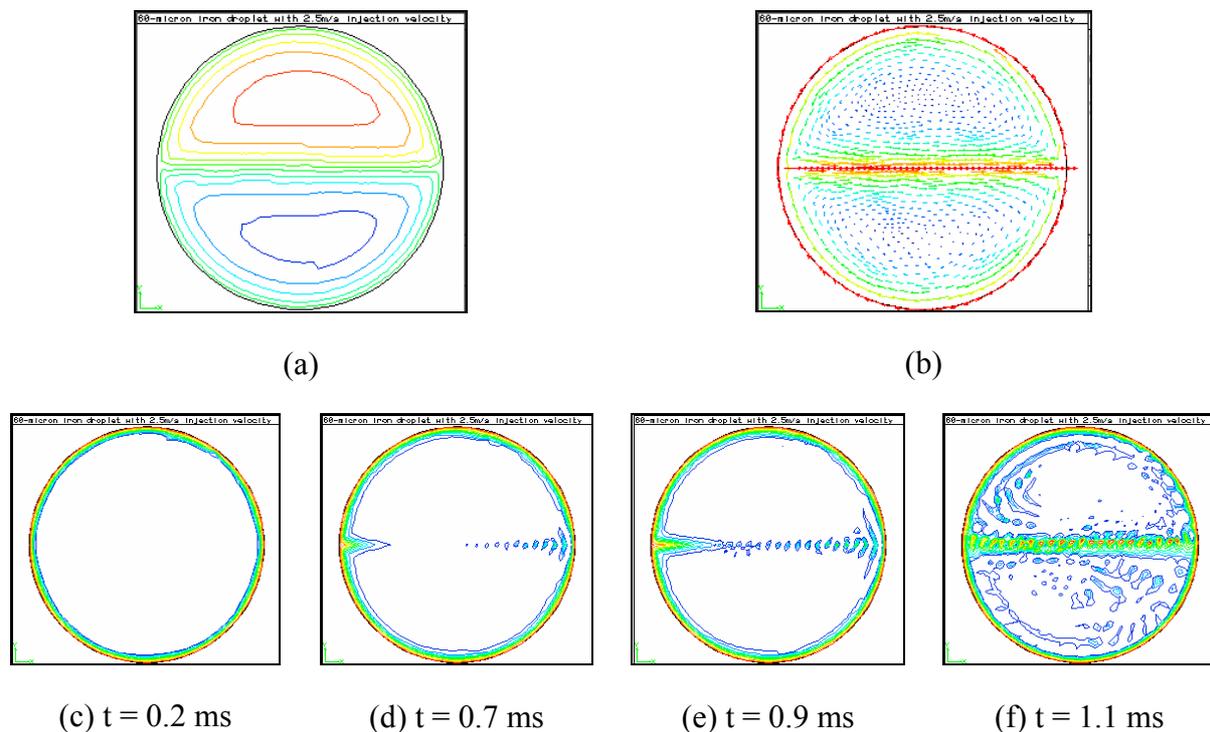


Figure 3–14 : Vortex de Hill dans une particule de fer de 60 μm de diamètre injectée avec vitesse de $2,5 \text{ ms}^{-1}$ (a et b), et distribution de l'oxyde dans la particule à différents intervalles de temps (c, d, e et f) [346].

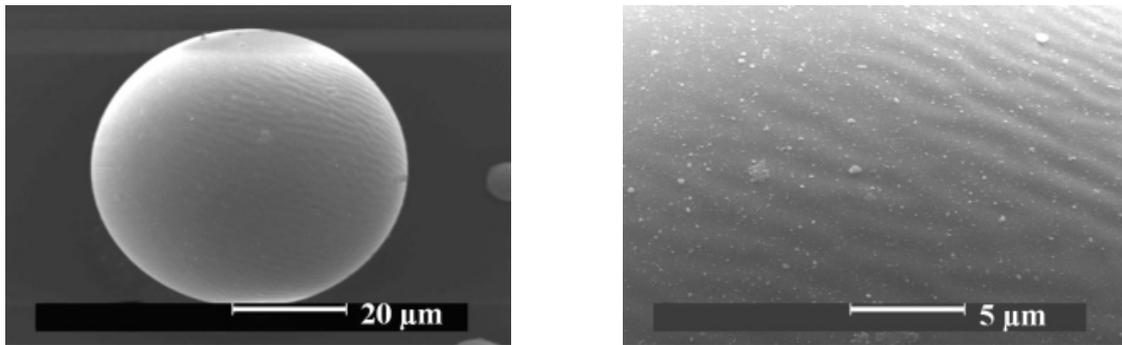


Figure 3–15 : Effets des mouvement convectifs à la surface des particules collectées à une distance de tir de 50 mm [$I=550A$, $Ar-H_2=45-15$ NL.min⁻¹, anode i.d.=7mm].

A l'extérieur de cœur du jet la vitesse et la température du plasma atteignent des valeurs proches de celles des particules, réduisant aussi la valeur du nombre de Reynolds. La viscosité cinématique du plasma enregistre une chute rapide ce qui fait cesser des mouvements convectifs et explique que le pourcentage surfacique des nodules d'oxyde ne varie pas au delà d'une distance de tir de 50 mm. L'oxydation convective et la formation de nodules ne peuvent donc avoir lieu que dans les 40 à 50 premiers mm dans les conditions standard de projection plasma. L'oxydation en surface devient alors le mécanisme dominant dans le panache du plasma. Les particules Metco collectées après projection avec une anode de diamètre interne de 6 mm présentent des calottes d'oxyde (Figure 3–16). L'accumulation d'oxyde à l'arrière des particules peut s'envisager en considérant la densité et la tension de surface du métal liquide et l'oxyde ainsi que les forces de traînées sur la particule. En projetant une poudre d'acier 316L enrobée d'alumine obtenu par mécanofusion, Ageorge et Fauchais [348] ont remarqué l'entraînement de l'alumine à l'arrière des particules. La différence de densité entre les 2 matériaux avait été avancée comme la cause de cette ségrégation. Sous les mêmes conditions de tir, les particules plus petites atteignent des températures et des vitesses plus élevées (cf paragraphe 3.1), et par là même une viscosité plus faible, ce qui peut favoriser l'entraînement et la ségrégation de l'oxyde sous forme de calotte. Comparés aux particules Techphy plus petites, les particules Metco ont une température beaucoup plus faible (2100 K contre 3000 K à $z = 100$ mm) et une vitesse inférieure (80 m.s⁻¹ contre 118 m.s⁻¹ à $z = 100$ mm) dans le jet de plasma. En conséquence la viscosité des particules est plus élevée et Re plus faible que pour les particules Techphy. Les particules

Metco ne forment de calotte sphérique que si elles ont été projetées dans des conditions favorisant un nombre de Re élevé et une faible viscosité des particules.

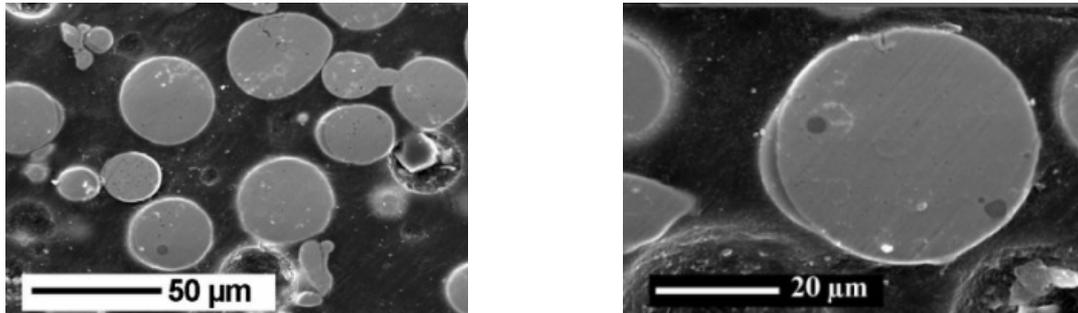


Figure 3–16 : Particules Metco collectées après projection avec une torche plasma de diamètre 6 mm [$I=550\text{A}$, $\text{Ar-H}_2=45\text{-}15\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$, $z=100\text{ mm}$].

3.3. INFLUENCE DES PARAMETRES DE PROJECTION SUR L'OXYDATION EN VOL DES PARTICULES

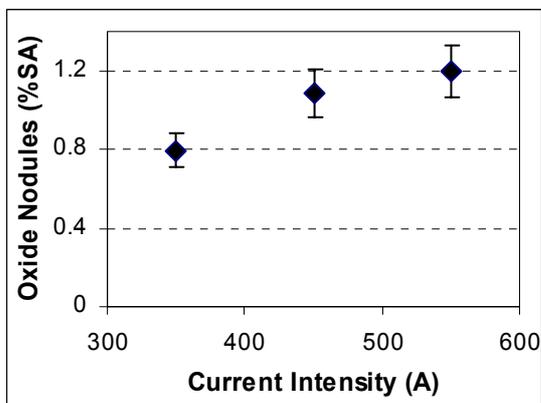
L'oxydation en vol des particules est corrélée aux différents paramètres du procédé plasma. L'évolution des teneurs en oxyde et oxygène avec la distance de tir, suivi par la discussion, est donnée au paragraphe 3.2.3. Ces paragraphes concernent particulièrement les effets des autres facteurs tels que l'intensité de courant, le diamètre interne d'anode, le débit du gaz plasmagène, la taille des particules et l'environnement du jet de plasma. Cette étude paramétrique a fait appel à des plans d'expérience. Enfin, un nouveau système de gainage a été élaboré pour limiter l'oxydation en vol et les premiers résultats seront discutés.

3.3.1. Intensité de courant d'arc

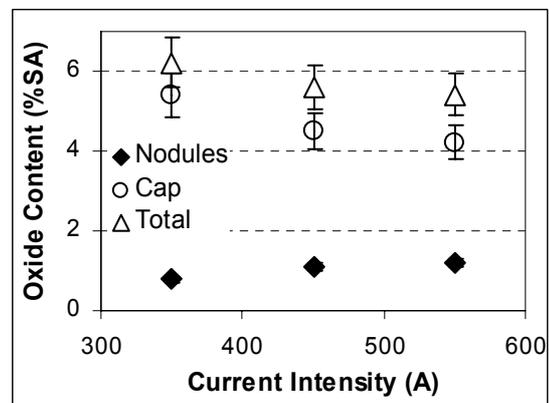
Les particules Techphy ont été projetées en faisant varier l'intensité du courant d'arc, ce qui par conséquent modifie la puissance électrique et la puissance effective du jet de plasma. Le Tableau 3–3 rassemble les intensités de courant et les conditions de projection respectives retenues dans le premier temps des expérimentations. Pour l'étude plus spécialement consacrée à la teneur en oxygène des particules, celles-ci ont aussi été collectées pour 400 et 500 A.

Tableau 3-3 : Paramètres de projection plasma pour la collecte de particules, pour différentes intensités de courant [Débit d'argon= 45 NL.min⁻¹, z=100 mm]

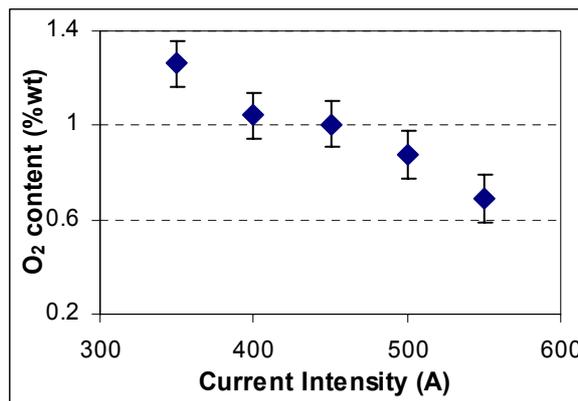
Intensité de courant	(A)	350	450	550
Tension	(V)	67	64	61
Enthalpie	(MJ.kg ⁻¹)	9.6	11.8	14.0
Débit de H ₂	(NL.min ⁻¹)-(g.min ⁻¹)	15 – 1.34	15 – 1.34	15 – 1.34
Anode i.d.	(mm)	7	7	7



(a)



(b)



(c)

Figure 3-17 : Poudre Techphy collectée : Pourcentage surfacique des nodules d'oxyde (a) et de l'oxyde total (b) après traitement d'image. Pourcentage massique oxygène obtenu par LECO (c). [voir Tableau 3-3 pour des paramètres de projection].

L'augmentation de l'intensité de courant se traduit par l'augmentation de la teneur surfacique des nodules d'oxyde dans les particules collectées (Figure 3–17 a) et une diminution de l'oxyde en surface sous forme de calotte et de l'oxyde total (Figure 3–17 b). La Figure 3–17 c, met en évidence une décroissance linéaire du pourcentage massique d'oxygène dans les particules quand le courant augmente. Ces résultats indiquent une amplification des phénomènes convectifs dans les particules au cœur du plasma et d'une atténuation de l'oxydation dans le panache du jet.

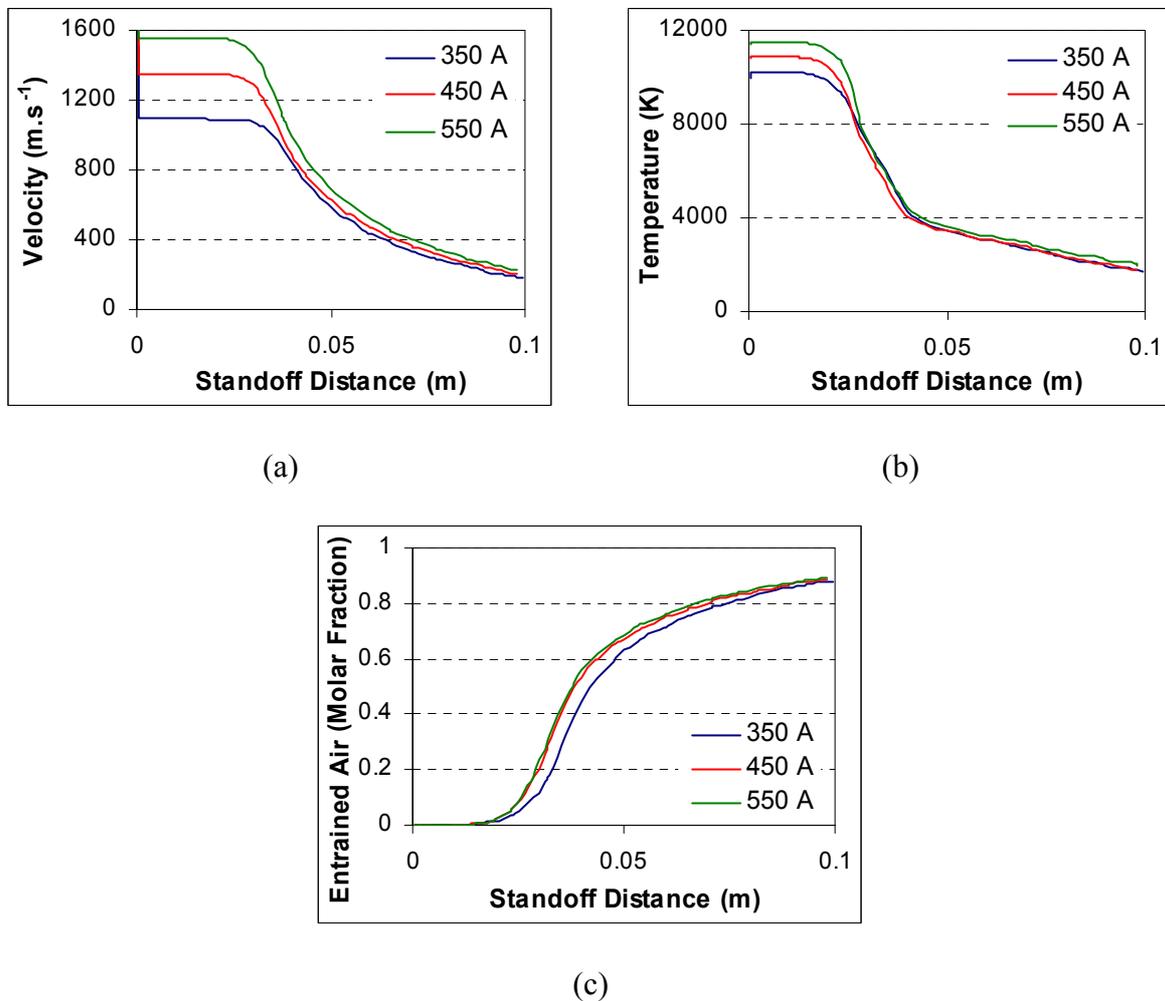


Figure 3–18: Profils axiaux des vitesse (a), température (b) et fraction molaire d'air entraîné (c) en fonction de la distance en aval du jet, pour les paramètres initiaux du Tableau 3–3.

L'augmentation du courant se traduit par une puissance effective et une vitesse du jet plus élevées. Au Tableau 3-3, les températures à la sortie de la torche ont été calculées pour chaque valeur de I . On remarque que l'effet sur la vitesse du jet plasma est le plus notable (Figure 3-18 a et b). Des valeurs comparables ont été mesurées par Planche [332]. Les vitesses comme les températures du jet convergent rapidement après 30-40 mm vers une même limite. En effet, à la sortie de la torche, l'écart relatif entre 350 A et 550 A, des températures et des vitesses de jet plasma sont respectivement, de 12,7% et 42,8% tandis qu'ils ne sont plus que de 17,8% et 4,7% respectivement à 50 mm en aval en sortie de tuyère. La modélisation ne fait apparaître qu'une faible variation de la fraction molaire d'air engouffré (moins de 3,5% à $z = 50$ mm). Lagnoux [330] qui a étudié l'engouffrement d'air dans le jet de plasma en fonction de l'intensité du courant arrive à des conclusions similaires.

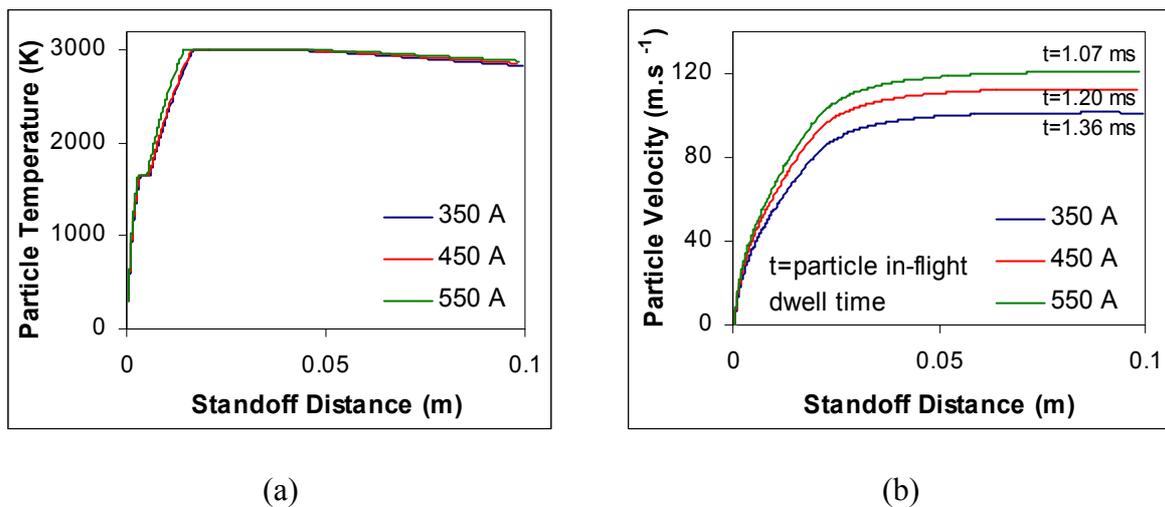


Figure 3-19: Evolution axiale de la température (a) et de la vitesse (b) des particules Techphy dans le jet pour les conditions optimales d'injection.
[Paramètres de tir du Tableau 3-3]

La Figure 3-19 présente les profils de température et vitesse de particules Techphy, de diamètres 60 μm . Dans les conditions de projection étudiées (cf Tableau 3-3), on enregistre un faible écart entre les profils de température (Figure 3-19 a). Au contraire, l'augmentation du courant induit des vitesses de particules plus élevées et diminue le temps de séjours dans le jet de plasma (Figure 3-19 b). Des intensités de courant élevées favorisent l'augmentation du

rapport v_g/v_p au cœur du jet, augmentent la température et la viscosité cinématique du plasma, tandis que la viscosité cinématique de particule décroît. En outre, une intensité de courant plus élevée induit un nombre de Reynolds de particules élevée et peut donc favoriser des mouvements convectifs au sein de la particule. Puisque la fraction molaire d'air engouffré, la température du panache et des particules ne varient pas de façon significative avec l'intensité de courant, c'est la vitesse des particules et le temps de séjour qui peuvent être considérés comme les facteurs clés déterminant les teneurs en oxyde et en oxygène des particules. Des courant plus élevées vont donc réduire la teneur en oxygène des particules et la formation d'oxyde à leur surface.

3.3.2. Teneur en H₂ dans le mélange plasmagène

Les particules Techphy ont été projetées pour différents débits de gaz plasmagène. Les conditions de projection sont rassemblées dans le Tableau 3–4. Pour une plus grande précision dans l'étude du profil de la teneur en oxygène des particules collectées, les débits intermédiaires de 2,5, 7,5 et 12,5 NL.min⁻¹ ont aussi été retenus.

Tableau 3–4 : Paramètres de projection plasma pour la collecte de particules, pour étude de l'influence du débit de H₂ [Débit d'argon=45 NL.min⁻¹= 80.25 g.min⁻¹, z=100 mm]

Débit de H ₂	Courant	Tension	P _{effectif}	Enthalpie	Anode id
(NL.min ⁻¹)-(g.min ⁻¹)	(A)	(V)	(kW)	(MJ.kg ⁻¹)	(mm)
0 – 0	550	24	6	4.5	7
5 – 0.45	550	46	13	9.7	7
10 – 0.89	550	55	16	11.8	7
15-1.34	550	61	19	14.0	7

Les Figure 3–20 a et b résument les évolutions des teneurs surfaciques des oxydes, nodules et calottes, mesurées par traitement d'images tandis que la Figure 3–20 c présente le pourcentage massique en oxygène de ces échantillons par LECO. Le pourcentage surfacique des nodules d'oxydes augmente proportionnellement au débit volumique de H₂ tandis que

celui des calottes d'oxyde croit rapidement jusqu'à 5 NL.min⁻¹ et décroît ensuite progressivement. L'évolution est similaire pour la fraction massique de O₂ dans les particules collectées.

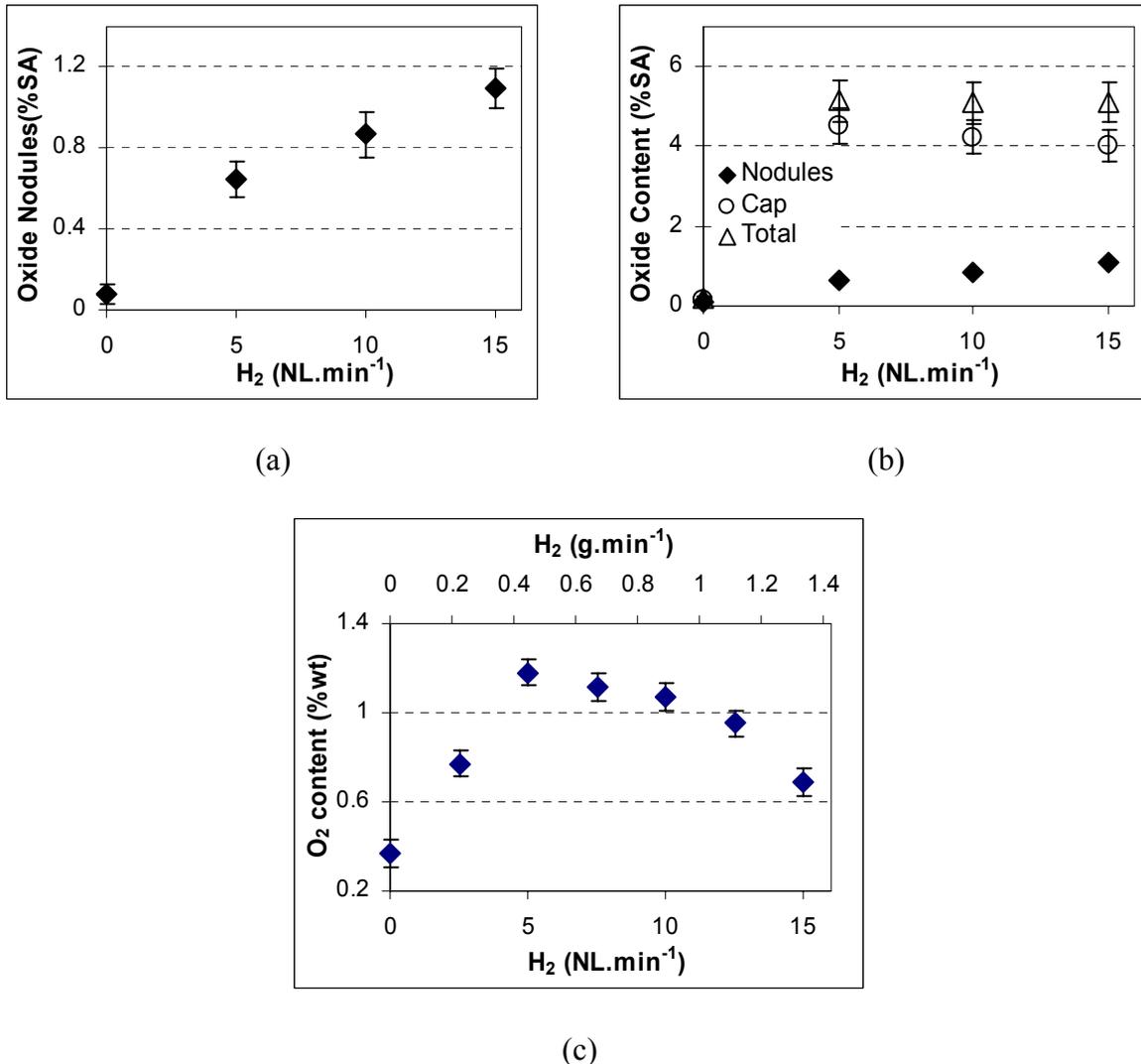


Figure 3–20 : Poudre Techphy collectée : Pourcentage surfacique des nodules d'oxyde (a) et de l'oxyde total (b) après traitement d'image. Pourcentage massique d'oxygène obtenu par LECO (c). [Paramètres de projection du Tableau 3–4].

En accord avec [349, 350], on constate que l'enrichissement en H₂ du mélange plasmagène n'entraîne pas de variation significative des profils de température et vitesse du plasma (Figure 3–21) mais la conductivité thermique et le transfert de chaleur gaz-particule

croissent rapidement (cf paragraphe 3.1). Cette augmentation de la température moyenne des particules avec l' H_2 dans le jet (Figure 3–22 a) s'explique principalement par un meilleur transfert de chaleur, le point de fusion étant dépassé dès $2,5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$. Il a été calculé cependant que la température des particules atteint une limite asymptotique pour un débit d' H_2 de $6 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$. Des résultats similaires ont été présentés par Smith et al. [351], qui notent une variation négligeable de la température moyenne des particules pour des débits d'hydrogène au delà de $7 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ lors de la projection de NiCrAlY ($<44 \mu\text{m}$ ou encore $-91+43 \mu\text{m}$). En utilisant de l'argon pur comme gaz plasmagène, la température moyenne des particules est inférieure à son point de fusion (seules les très petites particules fondent).

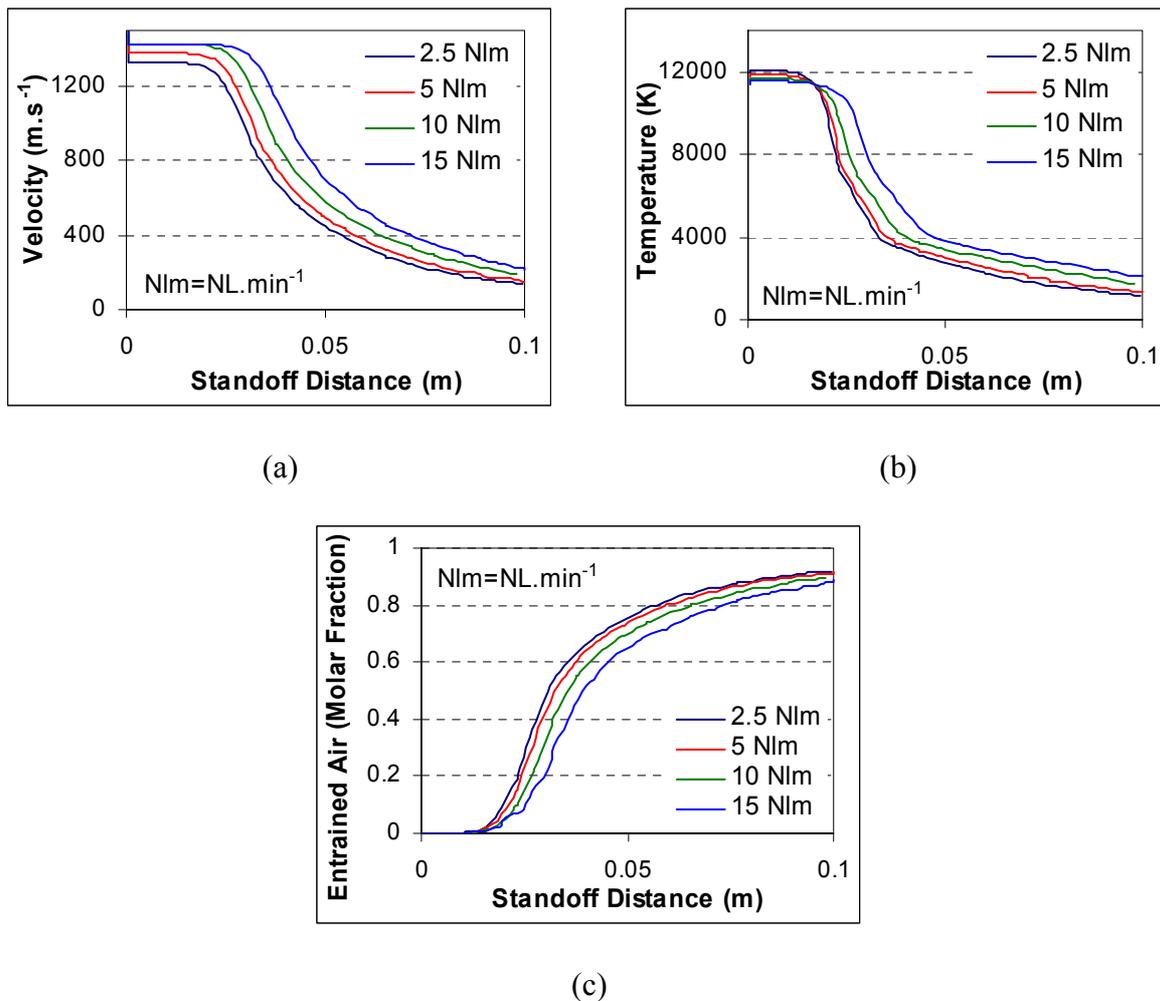


Figure 3–21 : Profils axiaux des vitesse (a), température (b) et fraction molaire d'air entraîné (c) en fonction de la distance en aval du jet, pour les paramètres initiaux du Tableau 3–4.

L'hydrogène génère, dans le jet de plasma, des espèces réductrices qui réagissent avec des espèces oxydantes telles que O et O⁺. Pour des débits d' H₂ jusqu'à 6 NL.min⁻¹, l'augmentation rapide de la température de particules peut être considérée comme le facteur majeur favorisant l'oxydation en vol. Dès que la température des particules atteint sa valeur maximum, l'enrichissement du mélange plasmagène en H₂ favorise la formation d'espèces réductrices ce qui permet de contrôler la formation des oxydes en vol, et peut expliquer la diminution progressive observée précédemment. Cependant au cœur du jet de plasma, v_g enregistre une augmentation tandis que v_p décroît continuellement lorsque le mélange plasmagène est enrichi en H₂ ce qui conduit à un rapport v_g/v_p plus élevé et favorise les phénomènes convectifs au sein de la particule.

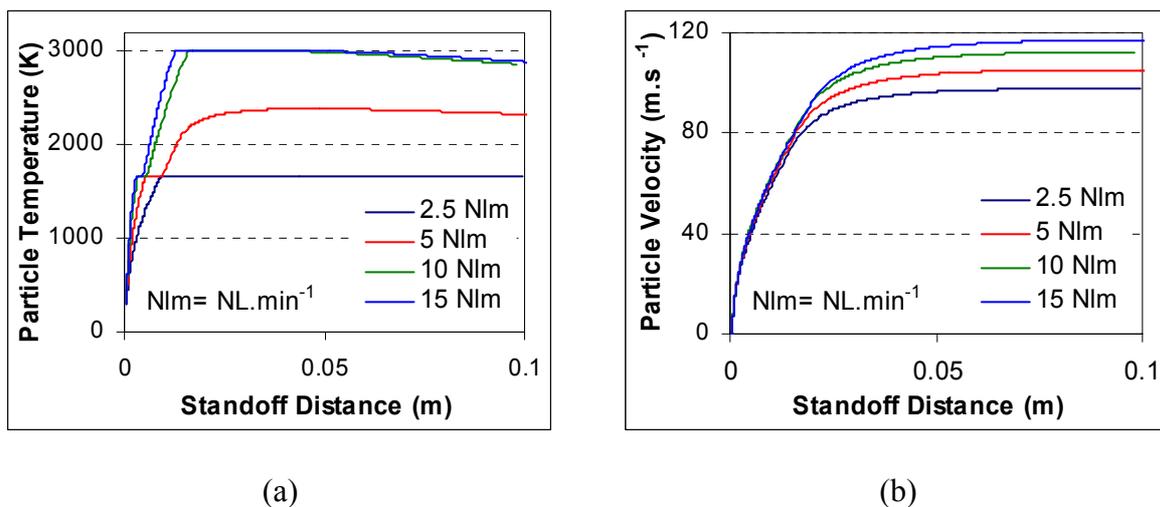


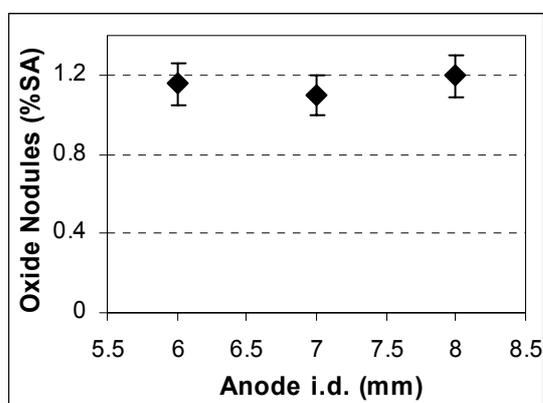
Figure 3-22 : Evolution axiale de la température (a) et de la vitesse (b) des particules Techphy dans le jet de plasma pour les conditions optimales d'injection. [Paramètres de tir du Tableau 3-4].

3.3.3. Diamètre interne de l'anode de torche

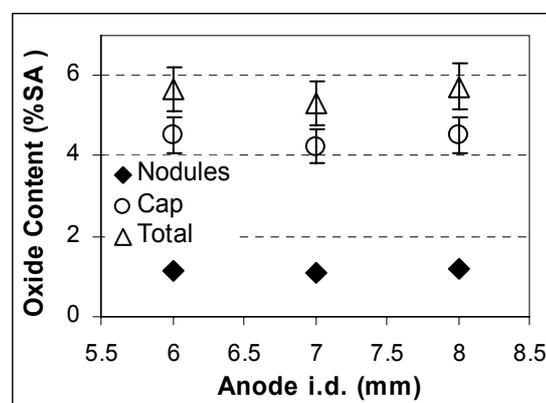
Tableau 3-5 ressemble les différentes valeurs de diamètre interne d'anode et les paramètres de projection plasma correspondants. La Figure 3-23 a et b ne met pas en évidence d'évolution significative des nodules et des calottes d'oxyde. Il en va de même pour la teneur massique en oxygène dans les particules (Figure 3-23 c).

Tableau 3–5 : Paramètres de projection plasma pour la collecte de particules, en fonction du diamètre interne de tuyère de torche [Débit d'argon= 45 NL.min⁻¹, z=100 mm].

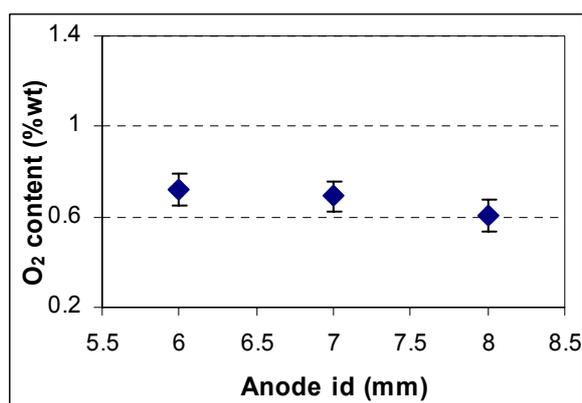
Anode id	Courant	Tension	P _{électrique}	P _{effectif}	Débit de H ₂	Enthalpie
(mm)	(A)	(V)	(kW)	(kW)	(NL.min ⁻¹)-(g.min ⁻¹)	(MJ.kg ⁻¹)
6	550	67	37	20	15 – 1.34	14.7
7	550	61	34	19	15 – 1.34	14.0
8	550	56	31	17	15 – 1.34	12.5



(a)



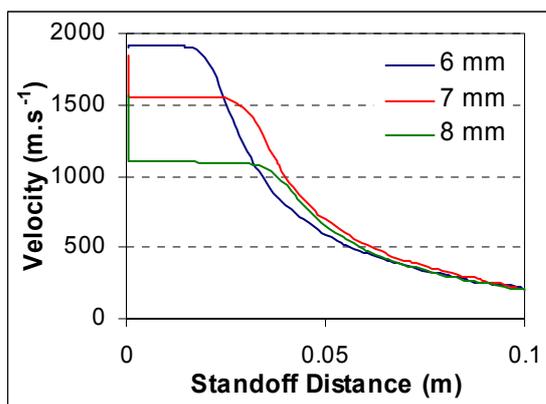
(b)



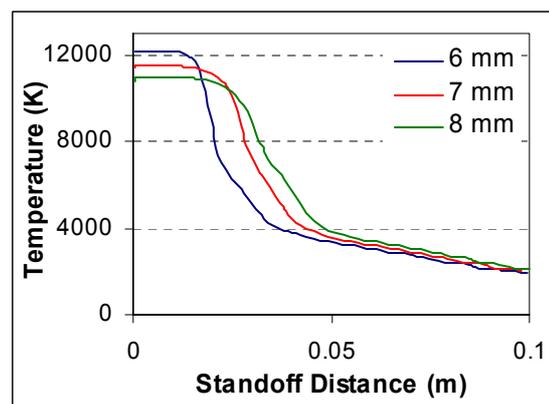
(c)

Figure 3–23: Poudre Techphy collectée : Pourcentage surfacique des nodules d'oxyde (a) et de l'oxyde total (b) après traitement d'image. Pourcentage massique oxygène par LECO (c). (Paramètres de projection : Tableau 3–5)

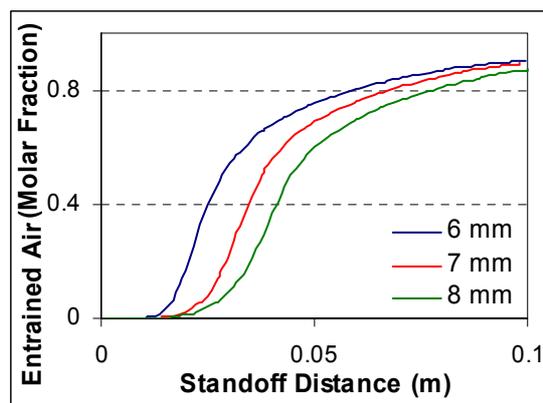
Les calculs montrent que plus le diamètre interne de torche diminue plus la puissance effective, la température et plus encore la vitesse du plasma à la sortie de la torche augmentent (Figure 3–24 a et b). Par contre, l’engouffrement de l’air ambiant dans le jet prend de l’ampleur (Figure 3–24 c). Il en résulte une chute importante de la température et de la vitesse du plasma pour les faibles diamètres en aval de la torche. (Figure 3–24 a et b). Pour les particule Techphy (diamètre 60 μm), on enregistre (Figure 3–25 a) une très faible différence dans les températures le long de l’axe du jet, dans les conditions étudiées. La vitesse des particules augmente de 13,4% lorsque le diamètre interne de tuyère passe de 8 à 7 mm, et de 9.3% de 7 à 6 mm (Figure 3–25 b).



(a)



(b)



(c)

Figure 3–24 : Profils axiaux des vitesse (a), température (b) et fraction molaire d’air entraîné (c) en fonction de la distance en aval du jet, pour les paramètres initiaux du Tableau 3–5.

A la sortie de l'anode, lorsque le diamètre de l'anode passe de 8 à 6 mm, la température du jet croît de 10%, de 11000 K à 12100 K, ce qui entraîne une réduction de la viscosité dynamique (μ) de 11% et de la masse spécifique moyenne (ρ) du plasma de 13%, la valeur de v_g étant quasi-constante. Dans la zone réactive où l'oxygène est entraîné vers l'axe du jet, c'est à dire pour $z \sim 30$ mm, la température du plasma n'est que de 5300 K pour un diamètre de 6 mm, contre 8100 K pour 8 mm (Figure 3–24), et la viscosité cinématique du gaz (ν_g) plus faible pour les petits diamètres. La température moyenne des particules reste constante quel que soit le diamètre interne d'anode, d'où un rapport v_g/v_p plus faible pour des diamètres plus petits. Cependant, la fraction molaire d'air engouffré dans le jet et le nombre de Reynold Re de particule augmentent. Ces facteurs, contrôlant les cinétiques de réactions convectives ayant des effets opposés, n'ont dans leur ensemble pas d'influence sur la réactivité au cœur des particules. Le temps de séjours des particules dans le jet de plasma augmente de 33% de 6 à 8 mm de diamètre ; de plus, à $z = 50$ mm, de 6 à 8 mm, la fraction molaire d'air entraîné diminue de 26%. Ainsi, la teneur en oxygène des particules restera quasi-constant pour des diamètres croissants d'anode du fait d'une exposition des particules à des teneurs en oxygène plus faibles dans le panache, malgré un temps de séjour plus long.

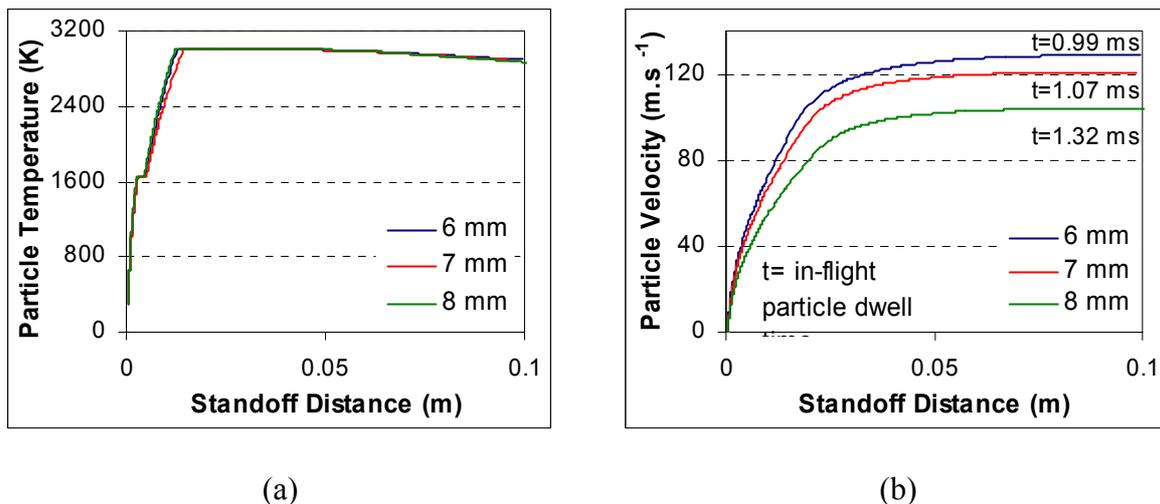


Figure 3–25 : Evolutions axiaux de la température (a) et de la vitesse (b) des particules Techphy dans le jet de plasma pour les conditions optimales d'injection. [Paramètres de tir : Tableau 3–5].

3.3.4. Taille des particules

Les résultats relatifs à la teneur en oxygène des particules Techphy et Metco, collectées pour différentes conditions de projection sont donnés sur la Figure 3–26. Les particules Metco collectées, plus grosses que les Techphy, présentent, dans tout les cas, des pourcentages massiques d’oxygène plus faibles, ce qui s’explique par leur température, leur surface spécifique et la rapport v_i , dans le jet plasma, plus faible que ceux des particules Techphy dans des conditions de projection similaires.

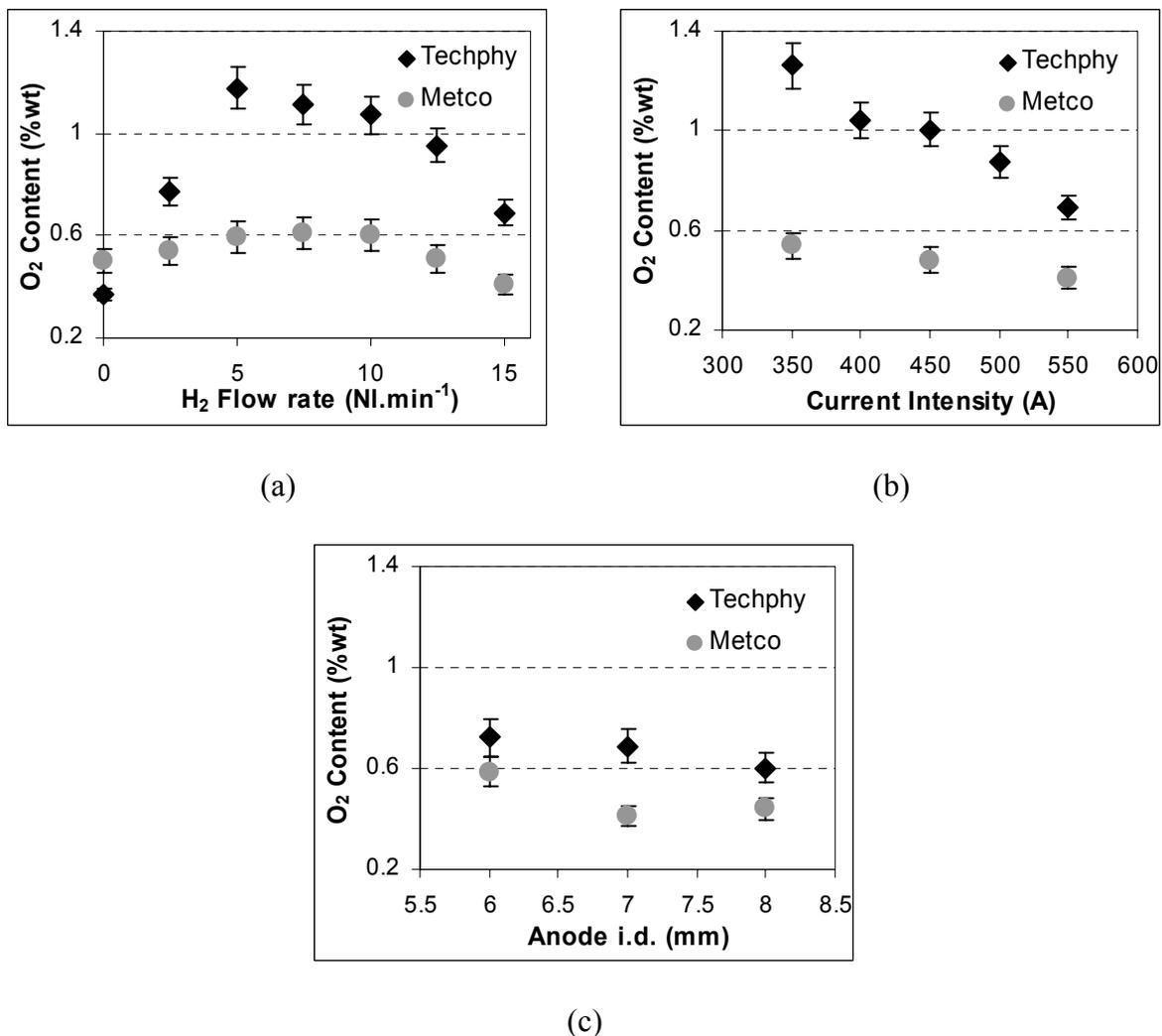


Figure 3–26: Pourcentage massique d’oxygène dans les particules Techphy (T) et Metco (M) en fonction du courant [$H_2 = 15 \text{ NL.min}^{-1}$, anode i.d. = 7 mm] (a), du débit de H_2 [$I = 550 \text{ A}$, anode i.d. = 7 mm] (b), et du diamètre interne de la torche [$I = 550 \text{ A}$, $H_2 = 15 \text{ NL.min}^{-1}$] (c). Pour toutes les conditions, débit d’argon = 45 NL.min^{-1} , $z = 100 \text{ mm}$.

Sur la Figure 3–26 a, pour $0 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ de dihydrogène, les particules Metco collectées présentent des teneurs en oxygène supérieures à celles des particules Techphy. Cette teneur est beaucoup plus élevée dans la poudre Metco initiale que dans la poudre Techphy initiale. Ce qui contribue à cette valeur élevée dans les particules collectées Metco alors que la teneur en oxygène est 3,5 fois plus élevée dans ces particules contre 12,3 fois pour la poudre Techphy collectée, par rapport à la teneur des poudres de départ. Dans le cas des particules Metco, la teneur maximale en oxygène se situe vers un débit d'hydrogène de $7.5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ tandis que pour la poudre Techphy, le maximum se situe pour $5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$. En gardant tout les autres paramètres constants, la température moyenne des particules calculée pour la poudre Metco excède le point de fusion pour des débit en H_2 supérieur à $4 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ (supérieur à $2,5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour Techphy) et la limite de température asymptotique est atteinte quand le débit de H_2 est $\sim 8 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\sim 5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour Techphy). On peut donc concevoir que l'effet réducteur de l'hydrogène devient significatif au delà de cette valeur.

Dans tous les cas, la teneur en oxygène des particules suit une loi inverse de l'intensité du courant (Figure 3–26 b). Pour générer des variations similaires des vitesses moyennes de particules Metco et Techphy, il est nécessaire d'appliquer une intensité de courant beaucoup élevée pour la poudre Metco ; l'augmentation du courant de 350 à 550 A se traduisant, respectivement pour les poudre Metco et Techphy, par une augmentation de 10,1% et de 16,8% de la vitesse des particules. L'évolution du pourcentage massique oxygène de chacune des poudres en fonction du diamètre d'anode (Figure 3–26 c) ne permet pas de conclure.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats présentés plus haut, et pour évaluer l'influence des interactions des paramètres de projection sur la teneur en oxygène des particules collectées, un plan d'expérience a été utilisé.

3.3.5. Environnement du jet de plasma

Les particules ont été projetées dans une chambre à atmosphère contrôlée, où l'influence de la pression partielle oxygène dans l'environnement du jet plasma a été tout d'abord modifiée en faisant varier la pression partielle oxygène (p_{O_2}) entre 0 et 0,2, et conjointement celle de l'azote (p_{N_2}) entre 1 et 0,8. Des relations ont été établies entre la pression partielle oxygène de l'environnement du jet, le pourcentage surfacique des nodules

d'oxyde, ainsi qu'avec le pourcentage massique oxygène dans les particules collectées (se reporter au paragraphe 2.2.2.a pour les détails du dispositif et le protocole expérimental). Au cours d'une autre série d'expériences, et afin d'étudier l'influence des gaz secondaires sur l'oxydation des particules, p_{O_2} a été maintenu constant à 0,1 pour des teneurs en azote ou argon variables. Le Tableau 3–6 ressemble les conditions retenues.

Tableau 3–6 : Composition de l'environnement gazeux du jet.

	CN1	CN2	CN3	CN4	CN5	CNA6	CNA7	
Composition de l'environnement gazeux (vol %)	O ₂	0	5	10	15	20	10	10
	N ₂	100	95	90	85	80	40	50
	Ar	0	0	0	0	0	50	90

Pour toutes ces conditions, les paramètres de projection ont été maintenus constants Ar-H₂= 45-15 NL.min⁻¹, anode i.d.= 7mm, I= 550 A, V= 61 V, P_{électrique}= 34 kW, P_{effectif}= 19 kW et enthalpie= 14.0 MJ.Kg⁻¹. La Figure 3–27 présente les micrographies des particules collectées après projection dans des environnements O₂-N₂ du jet plasma. On observe, Figure 3–28, par analyse LECO et par traitement d'image, une réduction considérable des nodules d'oxydes lorsque p_{O_2} diminue.

Dans les particules collectées, le pourcentage surfacique des nodules d'oxyde suit une loi d'allure parabolique avec p_{O_2} dans l'atmosphère entourant le jet plasma. Il est cependant difficile d'émettre une conclusion quant à la relation entre la teneur globale en oxygène dans les particules et la pression partielle p_{O_2} . Dans un environnement constitué de 20% en volume oxygène, l'augmentation brutale du pourcentage massique d'oxygène au sein des particules (cf Figure 3–28) n'est pas explicable et on ne peut exclure une erreur expérimentale, suggérée d'ailleurs par la valeur élevée de l'écart type. Si on exclut cette valeur, on peut alors considérer, en première approximation, que la loi entre ces deux variables est plutôt linéaire. Lors de l'étude de l'oxydation du fer déposé par HVOF, Hackett

et Settles [352] ont établi une relation linéaire similaire entre la teneur en oxygène et la fraction massique oxygène dans les dépôts de fer.

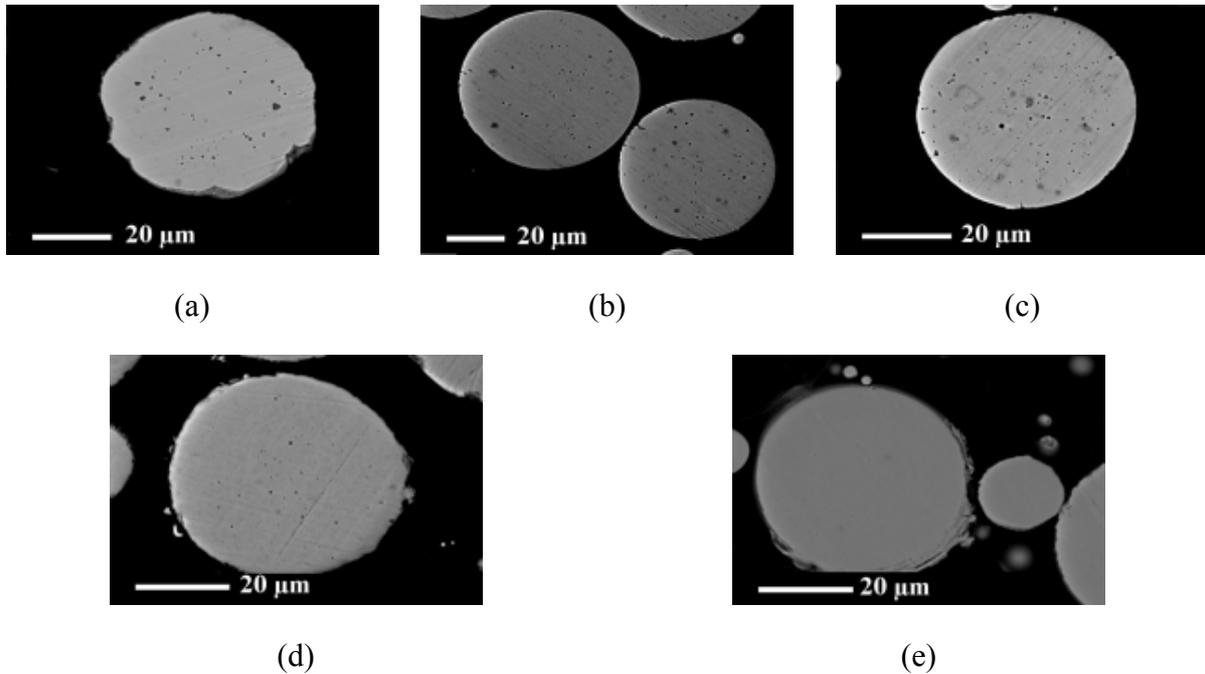


Figure 3–27: Particules collectées, projetées dans des atmosphères O_2-N_2 . CN5 (a), CN4 (b), CN3 (c), CN2 (d), CN1 (e). (voir Tableau 3–6 pour des références).

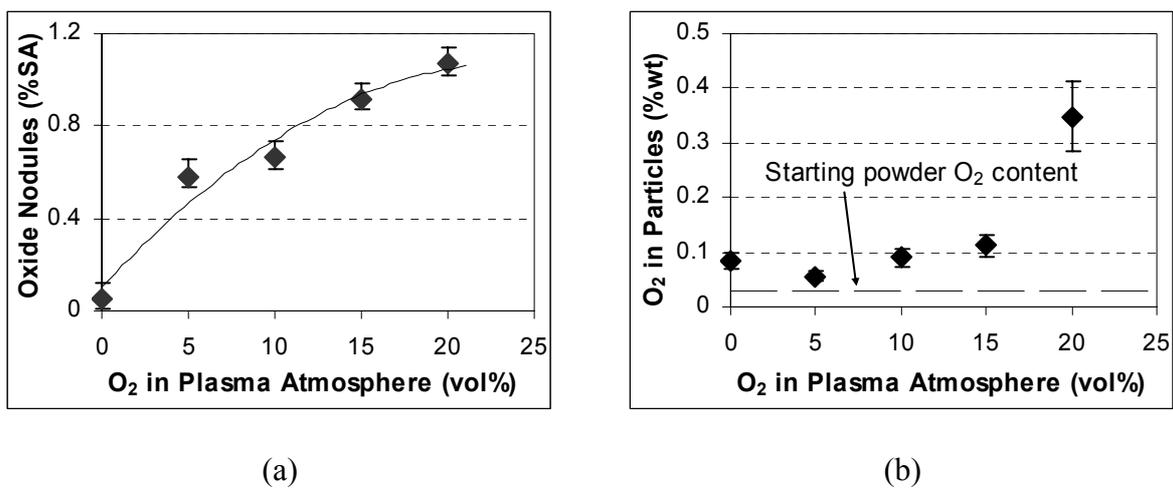


Figure 3–28 : Pourcentage surfacique des nodules d'oxyde (a) et pourcentage massique en oxygène (b) des particules collectées en fonction de la teneur en O_2 dans l'atmosphère environnant le jet de plasma.

La Figure 3–29 illustre les coupes des particules collectées en fonction des pourcentages volumiques en Ar et N₂ dans l’environnement du jet de plasma, en conservant p_{O₂} constant et égale à 0,1. La Figure 3–30 montre qu’à p_{O₂} constant, lorsque la fraction d’argon augment (au détriment de la fraction d’azote), la teneur surfacique des nodules d’oxyde reste quasi-constante alors que la teneur massique en oxygène augmente. Leylavergne et al. [353] ont développé un modèle mathématique pour étudier l’influence d’un environnement en Ar ou N₂ pur sur les propriétés du jet de plasma et celles des dépôts élaborés. En accord avec ces auteurs, les jets plasma dans chacune des conditions ont des propriétés très voisines (température, vitesse, etc) jusqu’aux 40 premiers millimètres en sortie de tuyère pour des conditions de fonctionnement identiques. Roumilhac [354] a utilisé la spectroscopie d’émission pour mesurer la température du jet de plasma sous air ou sous atmosphère contrôlées d’argon ou d’azote. Pour des paramètres de torche identiques, les mesures indiquant des températures stables le long de l’axe du jet plasma jusqu’à une distance de 35 mm en atmosphère d’azote ou d’argon. Pour des distances $z > 35$ mm, l’environnement en argon du panache du jet de plasma est beaucoup plus expansé et plus chaud, que celui de l’azote.

Dans nos conditions, les particules d’acier projetées ont subi probablement un traitement presque identique dans le cœur du plasma, en atmosphère d’Ar ou N₂, entraînant les mêmes phénomènes d’oxydation convectifs à cœur. Un panache de plasma plus chaud dans une atmosphère riche en argon peut favoriser l’oxydation superficielle des particules.

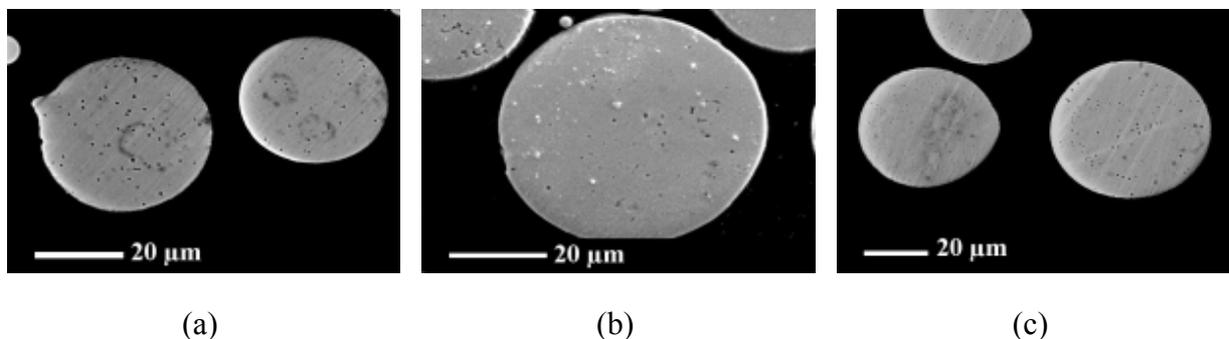


Figure 3–29 : Particules collectées en fonction de l’environnement d’argon-azote autour du jet de plasma (O₂ maintenu à 10% vol.) CN3 (a), CNA6 (b), CNA7 (c).
(cf Tableau 3–6 pour les références bibliographiques).

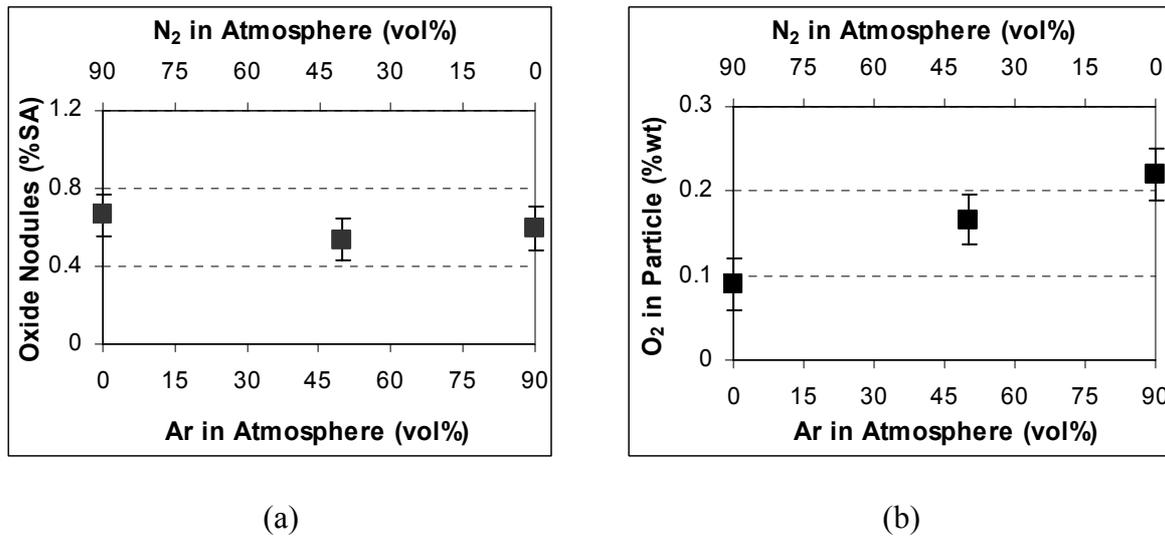


Figure 3–30 : Teneur surfacique des nodules d’oxyde (a) et pourcentage massique en oxygène (b) des particules collectées en fonction de la teneur en Ar et N₂ dans l’atmosphère du jet de plasma contenant de 10% vol de O₂.

3.3.6. Système de gainage pour limiter l’oxydation en vol

Plusieurs auteurs ont tenté de réduire l’oxydation en vol des particules dans le jet de plasma ou la flamme de combustion à l’aide d’un gaz de gainage ou d’un prolongateur couplé à un gaz de gainage (voir paragraphe 1.4.2.b). Ces systèmes requièrent, pour un contrôle efficace de l’oxydation, des débits de gaz gainant élevés, augmentant considérablement le coût du procédé. Par ailleurs, les prolongateurs nécessitent une divergence angulaire suffisamment élevée (souvent entre 6 et 10°) pour éviter que les particules fondues ne viennent se coller sur les parois du prolongateur [355] ce qui peut favoriser la retro-diffusion de atmosphère ambiante dans la zone de gainage et le jet de plasma [330]. Ces prolongateurs doivent donc être couplés à un gaz de gainage injecté dans le prolongateur ou à sa sortie.

Au cours de ce travail, un système de gainage ne nécessitant pas l’usage d’un gaz de gainage a été conçu et exploité (Figure 3–31). Le prolongateur consiste en un cône refroidi par circulation d’eau (angle conique de 6°) de 50 ou 80 mm de longueur, couplé à une barrière d’air incliné de 20° par rapport au nez de prolongateur afin de générer un pompage partiel et une chute de la pression dans le prolongateur.

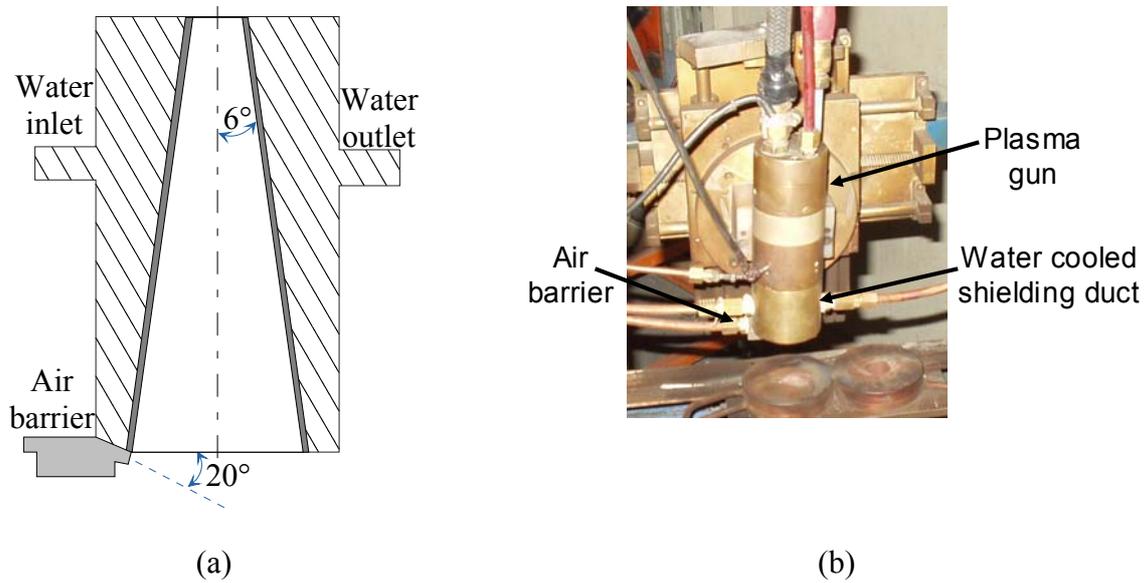


Figure 3-31 : Schéma du système de gainage (a) et son montage avec la torche plasma (b).

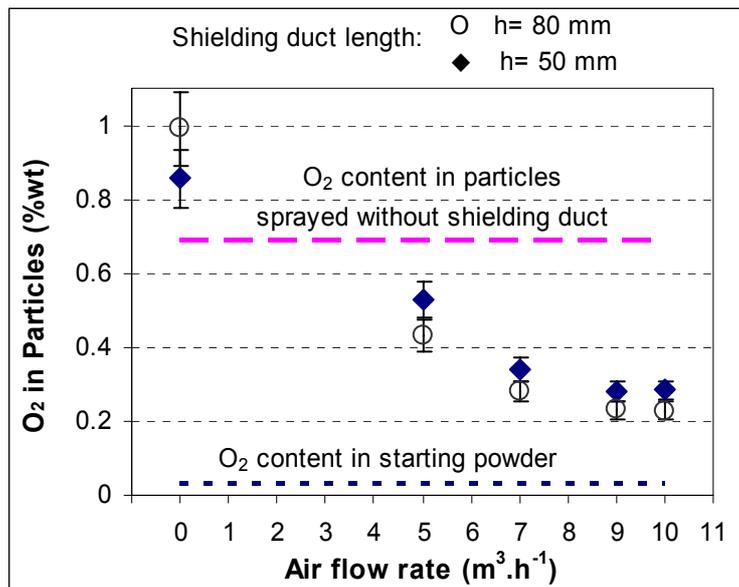


Figure 3-32 : Teneur massique en oxygène dans les particules Techphy collectées en fonction du débit d'air du système de gainage.

[I=550A, Ar-H₂ 45-15 NL.min⁻¹, anode i.d.=7mm, z=100mm].

La Figure 3-32 présente la teneur massique en oxygène dans les particules Techphy collectées après projection à l'aide d'un prolongateur de 50 et de 80 mm de long. Les

particules projetées avec prolongateur mais sans barrière d'air contiennent 23,9% et 41,1% plus oxygène, respectivement pour 50 et 80 mm, que les particules projetées sans aucun système de gainage dans des conditions paramétriques similaires. La température du plasma, et par conséquent celle des particules sont plus élevées en présence d'un prolongateur [356]. Sans barrière d'air, on peut s'attendre à une retro-diffusion de l'air ambiant dans le prolongateur, ce qui peut expliquer un taux oxygène plus élevé.

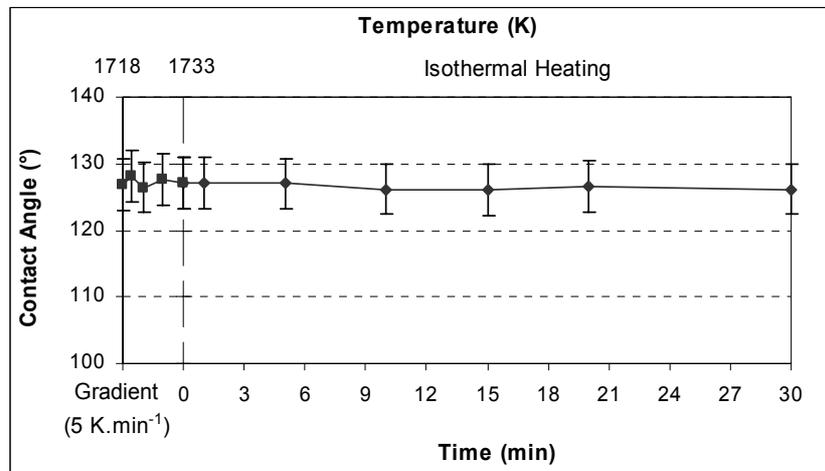
Un débit d'air de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à la sortie du prolongateur fait chuter la quantité oxygène. L'effet est légèrement plus prononcé pour le prolongateur le plus long. Quel que soit le prolongateur, la teneur en oxygène décroît ensuite en suivant une loi d'allure parabolique entre 5 et $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'air. Si on compare la teneur en oxygène à celle des particules projetées sans système de gainage celle-ci est pour un débit d'air de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 58.8% et 66.8% plus faible, avec respectivement une longueur de prolongateur de 50 et 80 mm. On note qu'un débit d'air très élevé perturbe le jet de plasma et les trajectoires des particules. Lors de l'élaboration des dépôts, le débit d'air sera donc maintenu à $7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de façon à trouver un compromis entre une moindre perturbation du jet et une oxydation en vol limitée.

3.4. INFLUENCE DE L'OXYDATION EN VOL DES PARTICULES D'ACIER SUR LEUR COMPORTEMENT AU MOUILLAGE

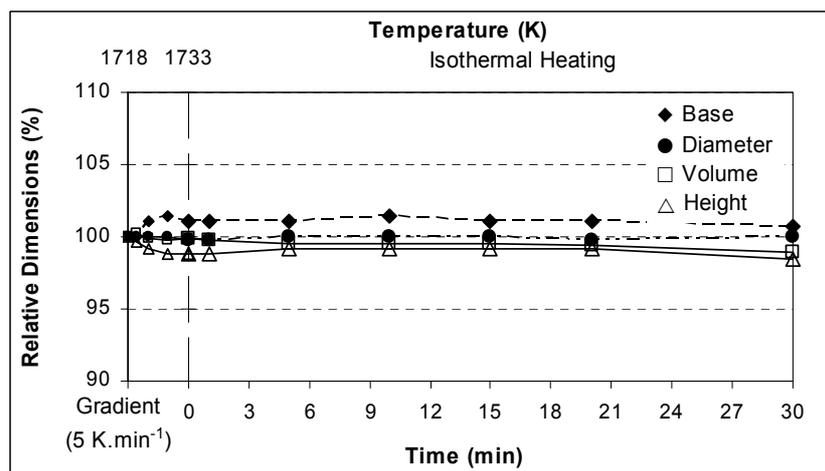
Les valeurs de l'angle de contact (θ) des poudres d'acier collectées en vol ont été mesurées sur des substrats en alumine- α , par la méthode de la goutte sessile. Ces résultats nous permettront d'une part, d'évaluer l'influence de l'oxydation en vol des particules sur leur comportement au mouillage et d'autre part d'étudier les réactions interfaciales entre les deux phases constituant le cermet : l'alumine et l'acier 316L (pré oxydé en vol ou non).

3.4.1. Comportement au mouillage des poudres initiales

Dans un premier temps, les systèmes alumine-acier (poudres Techphy et Metco) ont été étudiés et les résultats sont donnés respectivement aux Figure 3–33 et Figure 3–34. La température de fusion de l'acier Techphy est de 1692 K, et celle de l'acier Metco de 1662 K. Les températures de palier ont été maintenues entre 35 à 40 K au dessus des températures de fusion des échantillons.



(a)

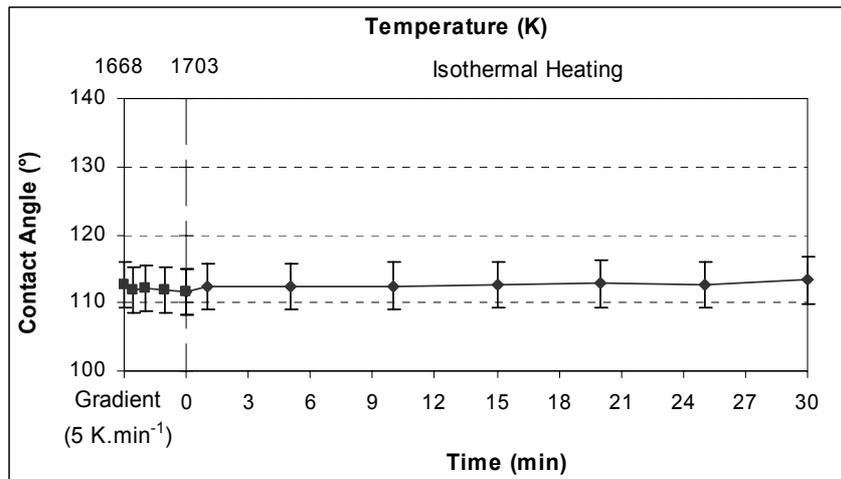


(b)

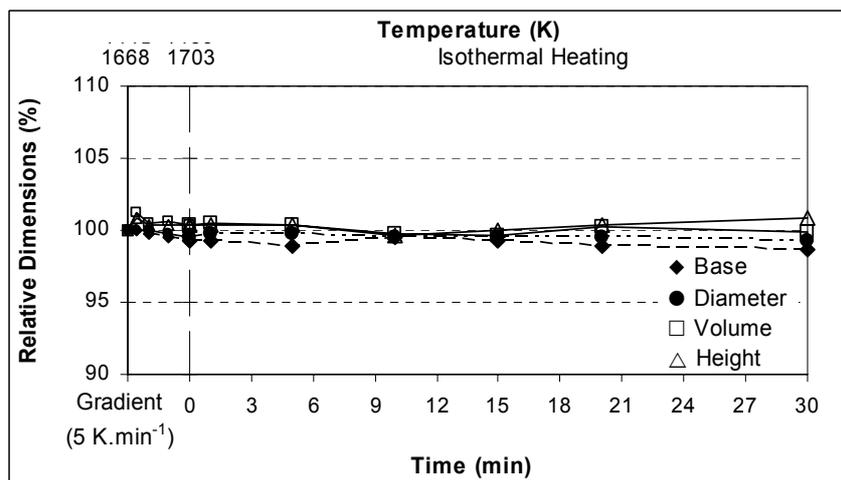
Figure 3–33 : Angle de contact (a) et dimensions relatives (b) pour l'acier Techphy, sur substrat d'alumine.

L'acier Techphy présente un comportement non mouillant vis à vis de l'alumine, l'angle de contact θ lors de la mise en goutte à 1718 K étant de $126^\circ \pm 5^\circ$. Aucune variation significative de θ n'est enregistrée au cours de la montée en température entre la fusion et 1733 K et lors du palier isotherme de 30 minutes à cette température (Figure 3–33 a). On peut noter une légère variation dans les dimensions relatives de la goutte qui peut être attribuée à l'établissement de la position d'équilibre (Figure 3–33 b) dans les premiers instants. Ces dimensions restent stables par la suite.

A 1668 K, l'acier Metco présente un angle de contact θ de $112^\circ \pm 3^\circ$, valeur plus faible que celle obtenue par l'acier Techphy ($126^\circ \pm 5^\circ$). Cette différence pourrait s'expliquer par une légère différence de composition des deux poudres (cf paragraphe 2.1.1.b et Tableau 3-1). De même que pour la poudre Techphy, on ne note pas d'évolution significative de l'angle de contact, ou des dimensions relatives de la goutte d'acier Metco.



(a)



(b)

Figure 3-34 : Angle de contact (a) et dimensions relatives (b) pour l'acier Metco, sur substrat d'alumine.

3.4.2. Comportement au mouillage des poudres collectées dans les conditions plasma standard

Comme le montre la Figure 3–35, le comportement au mouillage de la poudre d’acier Techphy collectée en vol dans les conditions plasma standard ne peut être étudié du fait de la ségrégation des oxydes formés au sommet de la goutte de métal liquide ainsi qu’il a été exposé précédemment pour les poudres Techphy. La localisation et la ségrégation de ces oxydes formés en vol au sommet de la goutte s’opèrent au cours des tests de mouillage, vraisemblablement du fait de la différence de densité du métal liquide et des oxydes. La température limite d’utilisation du four est de l’ordre de 1850 K, et par précaution, la température des essais n’a jamais été excédée 1808 K. Un palier isotherme de 60 min à cette température n’a jamais provoqué de modification de la forme de la goutte.

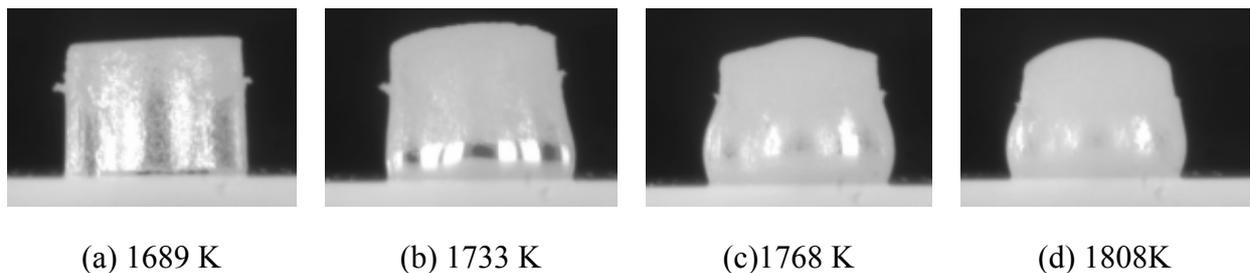


Figure 3–35 : Image de goutte d’acier Techphy collecté, sur substrat d’alumine en fonction de la température.

L’absence de calotte d’oxyde sur les particules de poudre Metco collectée dans les conditions plasma standard va permettre au contraire une étude de l’angle θ . Son évolution en température entre 1713 et 1738 K et au cours du temps à 1738 K (30 min de palier) est donnée Figure 3–36. A la température de mise en goutte (1713 K) l’angle de contact ($106^\circ \pm 4^\circ$) est voisin de celui de la poudre Metco initiale ($112^\circ \pm 3^\circ$). L’angle mesuré à la base de la goutte décroît rapidement dans les 5 premières minutes de palier à 1738 K pour se stabiliser à $49^\circ \pm 4^\circ$. A 1713 K (Figure 3–37), une fine gangue recouvre la surface de la goutte métallique. La diminution de la valeur de l’angle de contact s’accompagne du glissement de cette gangue vers la ligne triple comme on peut le voir plus clairement Figure 3–38 a et b.

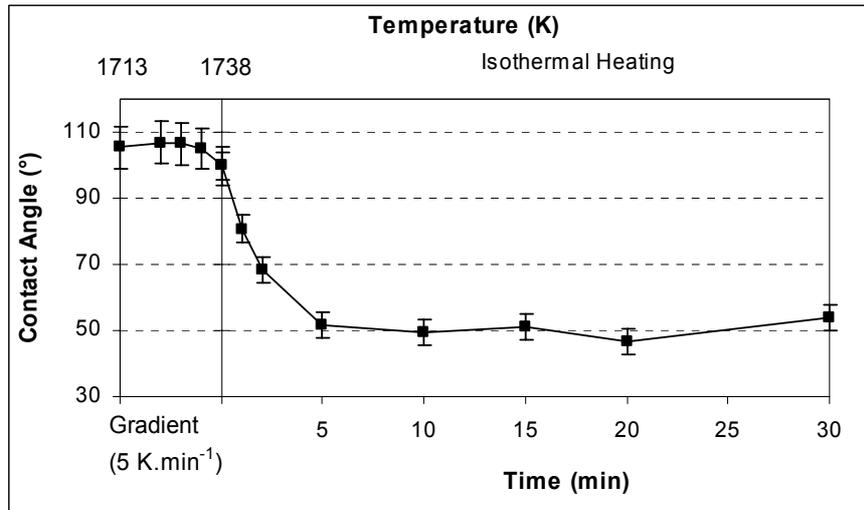


Figure 3–36 : Angle de contact de l’acier Metco collecté sur substrat d’alumine.

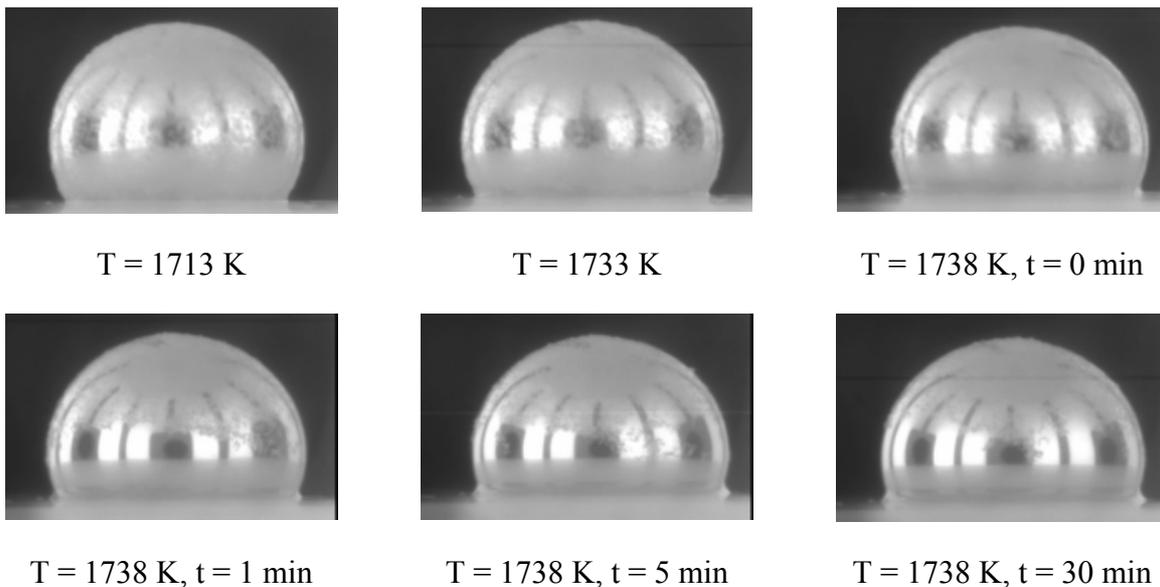


Figure 3–37 : Images de la goutte d’acier Metco collectée sur substrat d’alumine en fonction de T et au cours du palier à T=1738 K.

La Figure 3–39 représente les micrographies, après coupe transversale, d’une goutte sur son substrat et suggère deux types d’exploitation des contours pour l’évaluation de l’angle de contact. L’angle θ (Figure 3–40 a) résulte de la phase oxyde mouillante localisée à la ligne triple tandis que l’angle θ^* (Figure 3–40 b) pourrait permettre de caractériser le

comportement de la goutte d'acier elle même, en positionnant une horizontale hypothétique, parallèle au substrat juste au-dessus de la phase mouillante.

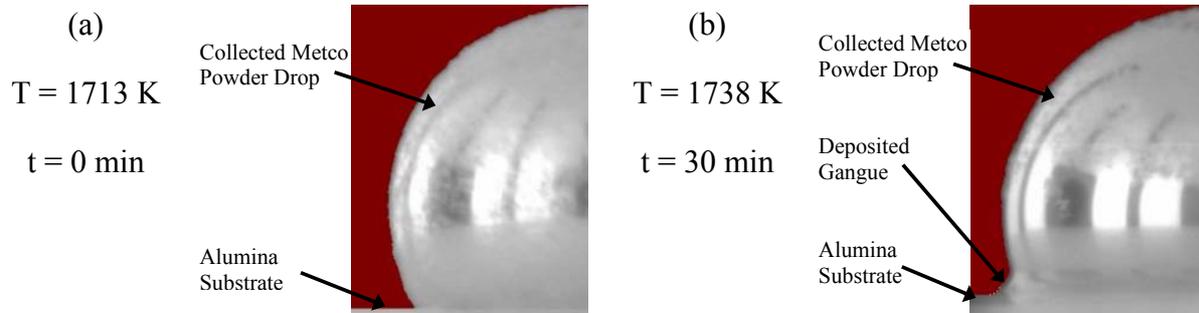


Figure 3–38 : Images de la goutte à partir de la poudre Metco collectée, sur substrat d'alumine à la température de mise en goutte (a) et à la fin du palier isotherme (b)

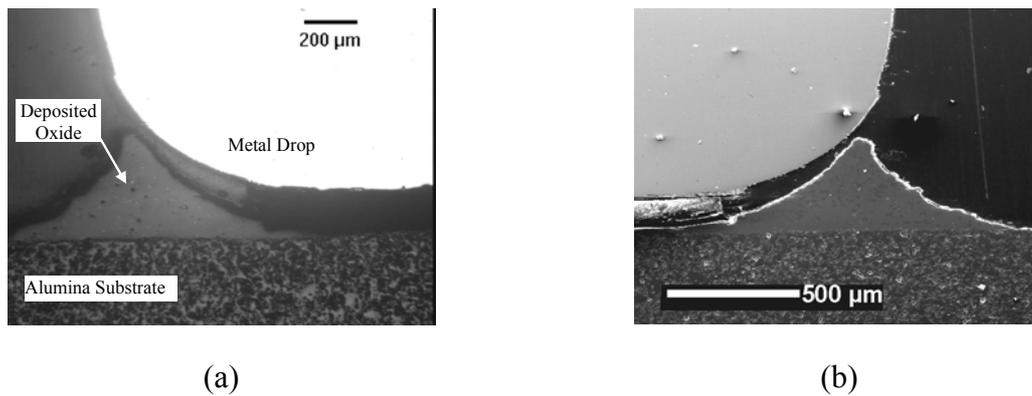


Figure 3–39 : Micrographie optique (a) et MEB (b) en coupe d'une goutte d'acier Metco collectée sur substrat d'alumine après un test de mouillabilité à T=1738 K et 30 min.

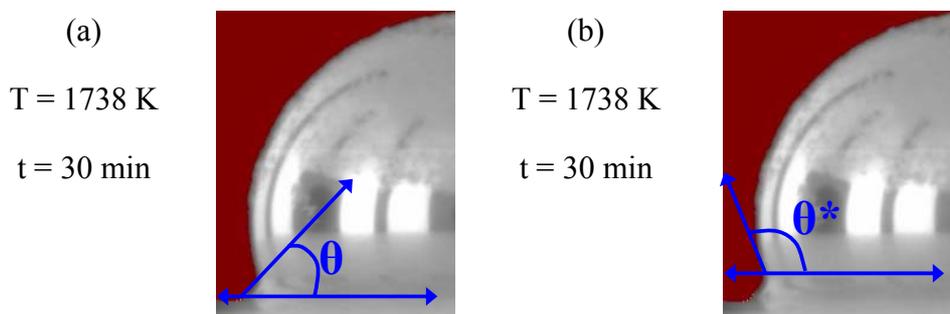


Figure 3–40 : Schémas signifiant le mode de mesure de θ et θ^* .

Les résultats des mesures de θ^* ont été vérifiées à l'aide d'images d'échantillons substrat-goutte en coupe pour différentes températures et différents temps de palier. La Figure 3–41 représente l'évolution de θ et θ^* pour la poudre collectée Metco sur substrat d'alumine. On n'observe ainsi aucun changement significatif dans le comportement non mouillant de l'acier ($\theta \sim 106^\circ$) tandis que la phase formée à l'interface céramique-métal devient mouillante ($\theta \sim 50^\circ$). A l'issue du test de mouillabilité, cette phase adhère bien au substrat tandis que la goutte d'acier s'en détache.

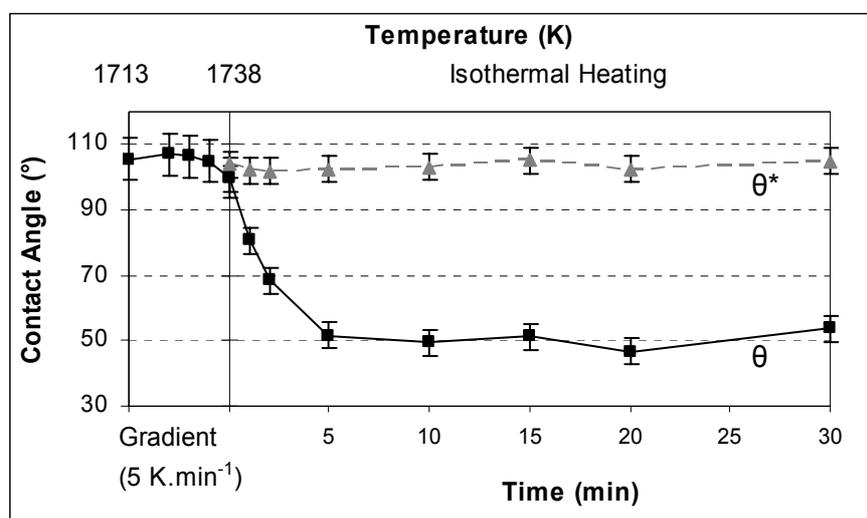
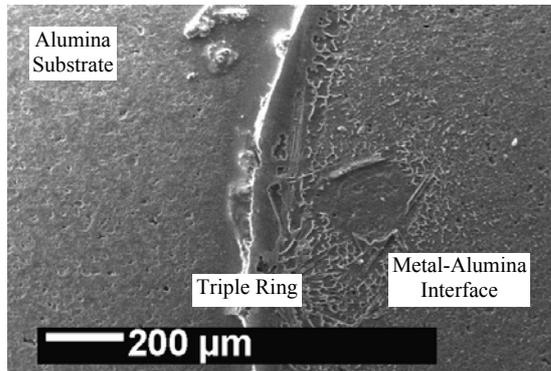


Figure 3–41 : Evolution de θ et θ^* pour la poudre Metco collectée sur substrat d'alumine.

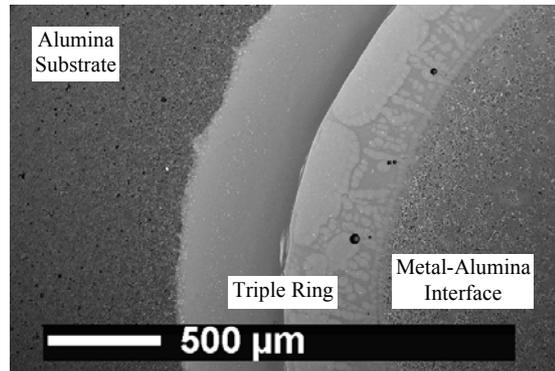
3.4.2.a *Caractérisation de la ligne triple*

Les Figure 3–42 a et b représentent les micrographies MEB des substrats d'alumine, vus de dessus, après des tests de mouillabilité à 1738 K, respectivement 1 et 30 minutes de palier, illustrant la zone interfaciale goutte-substrat et la ligne triple. L'analyse SDE de la zone interfaciale, quel que soit le temps de palier, met en évidence la présence de pics de faible intensité relatifs au fer, chrome, nickel et silicium (éléments de la poudre métallique) ainsi que ceux de l'aluminium et de l'oxygène du substrat (Figure 3–42 c). La composition de la ligne triple varie au contraire avec le temps de palier. Après une minute, c'est-à-dire après formation de la gangue, la couronne formée à la ligne triple est principalement composée de

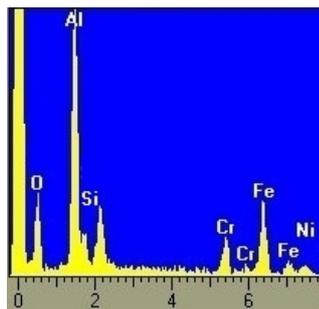
Al, Si et O (Figure 3–42 d) alors qu’après 30 minutes, on note un envahissement en Fe et Cr tout comme dans les phases oxydes formées en vol. (Figure 3–42 e).



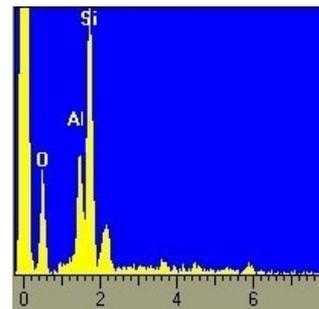
(a) T = 1738 K, t = 1 min



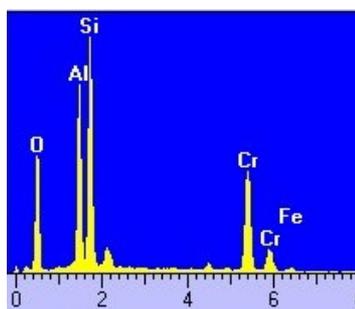
(b) T = 1738 K, t = 30 min



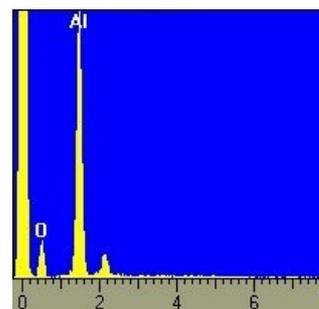
(c)



(d)



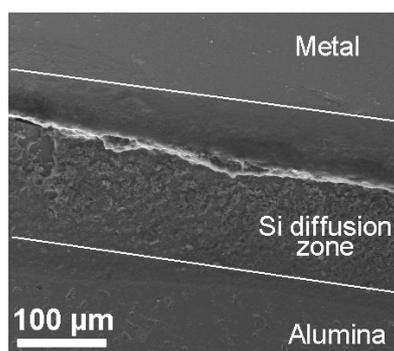
(e)



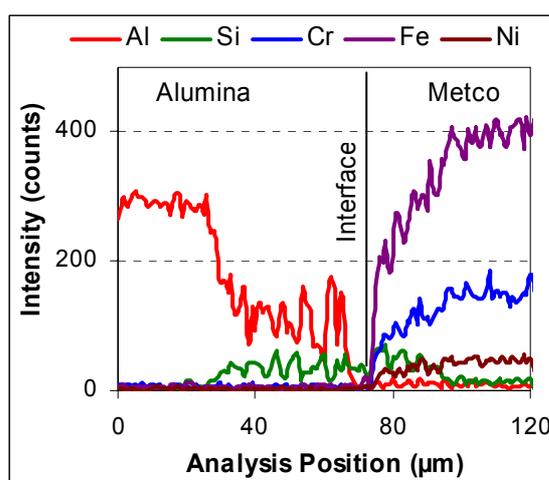
(f)

Figure 3–42: Micrographies MEB des substrats d’alumine après les tests de mouillabilité, de la poudre Metco collectée, à T=1738 K, t=1 min (a) et t=30 min(b). Analyse SDE de l’interface céramique métal (c) le long de la ligne triple après 1 min (d) après 30 min (e) et du substrat d’alumine (f). Le pic non indexé sur les clichés SDE correspond à l’or.

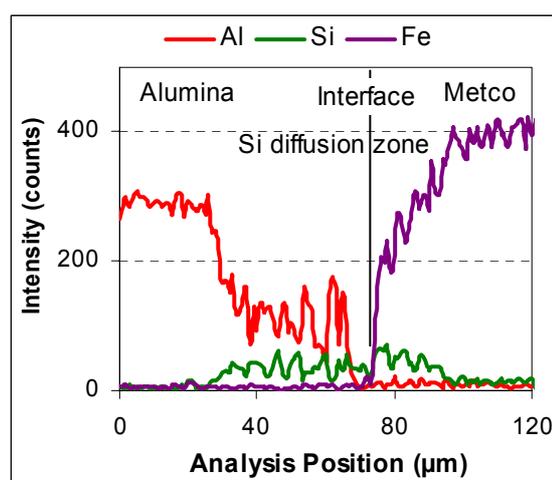
L'analyse DXR des substrats d'alumine après mouillage ne révèle pas de nouveaux pics indiquant par là que la phase formée le long de la ligne triple est amorphe, sa structure vitreuse apparaissant sur les clichés MEB.



(a)



(b)



(c)

Figure 3–43 : Micrographie (MEB) en coupe de l'interface acier collecté Metco/alumine après 30 min à $T=1738$ K (a). Profil de diffusion de tous les éléments le long de l'interface (b) et des principaux éléments (Fe, Si, Al) (c).

La micrographie en coupe de la Figure 3–43 a est celle de l'interface alumine-goutte d'acier. Le profil SDE le long de l'interface (Figure 3–43 b et c) montre la diffusion vers l'interface et dans le substrat. Les autres éléments de la poudre Metco n'ont pas été détectés dans le substrat sous l'emplacement de la goutte. Au contraire, l'analyse le long de l'interface

substrat-ligne triple révèle, sur la Figure 3–44 a, la pénétration du chrome et la présence de fer entre les grains d'alumine.

Ces analyses suggèrent que l'oxyde, formé au cours du vol des particules dans le jet de plasma, diffuserait et/ou réagirait avec l'alumine pour former une phase vitreuse à la ligne triple. Cette phase vitreuse nécessiterait une analyse plus détaillée. Cependant, nous pensons que ces résultats sont la conséquence de la ségrégation des oxydes formés en vol à la ligne triple ; leur interaction avec le substrat en alumine dépendant de la température. Ces conditions thermiques ne sont cependant pas rencontrées lors du procédé de projection plasma puisque l'intervalle de temps entre l'impact d'une particule et sa solidification n'excède pas quelques μs . Seules, les valeurs de θ^* peuvent donc caractériser le comportement au mouillage de l'acier collecté sur l'alumine.

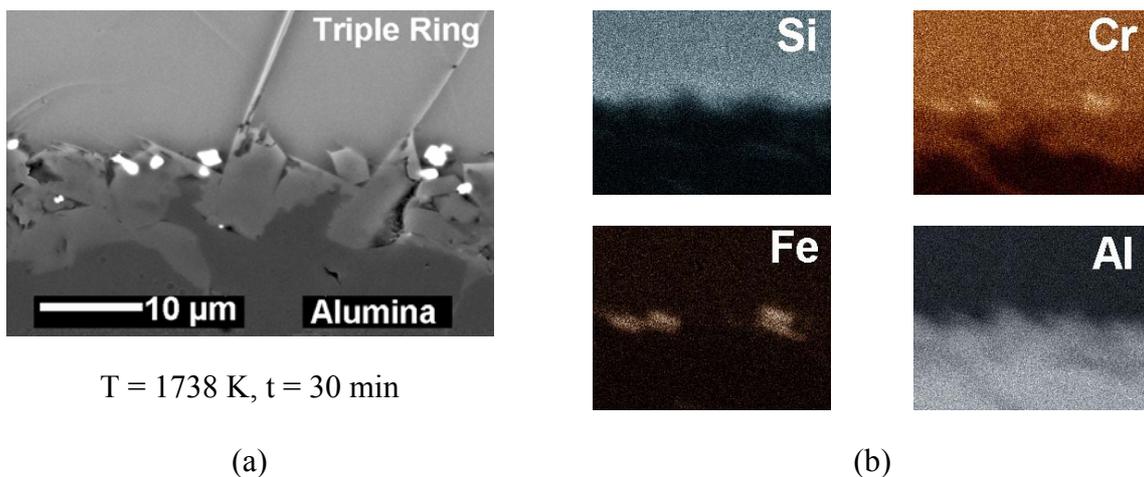
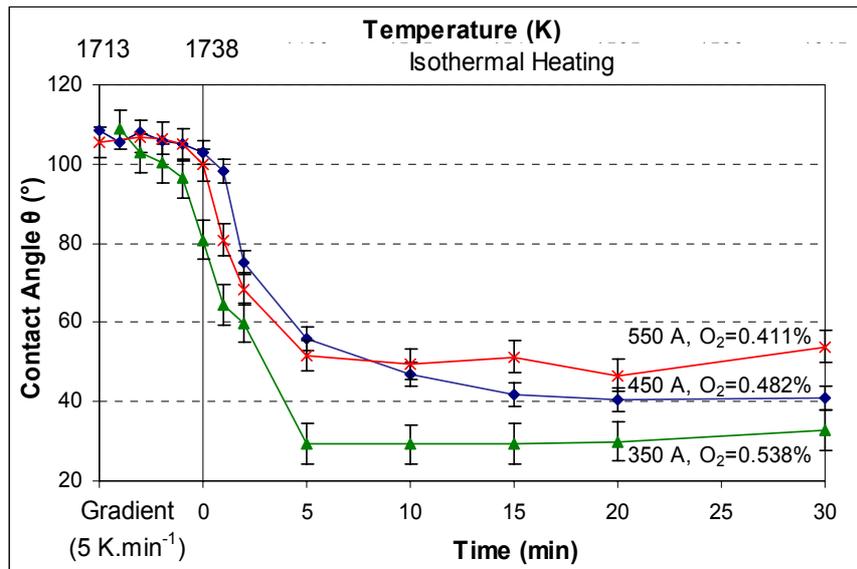


Figure 3–44 : Micrographie MEB en coupe de la ligne triple Metco collecté-alumine après $t=30 \text{ min}$ à $T=1738 \text{ K}$ (a). Image X des principaux éléments à l'interface (b).

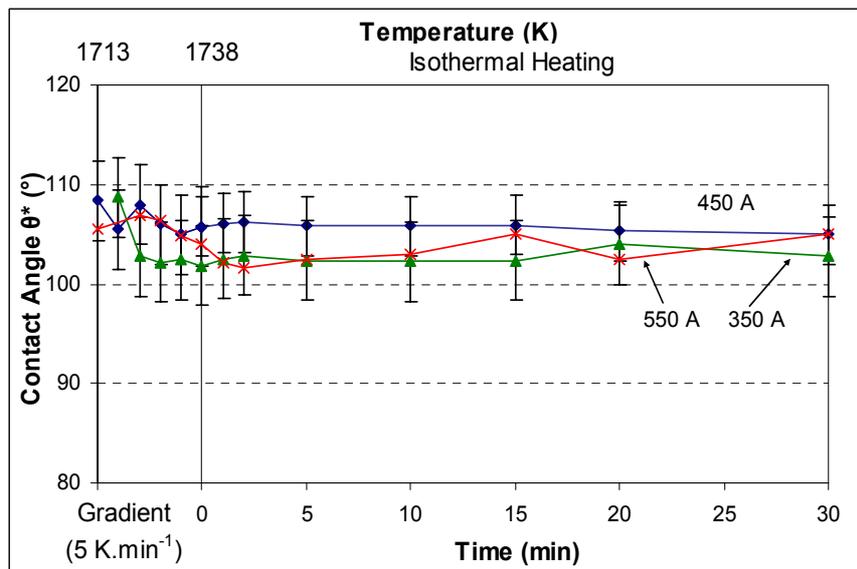
3.4.3. Evolution du comportement mouillant de l'acier collecté avec la teneur d'oxygène

La Figure 3–45 rassemble les valeurs de θ et θ^* pour la poudre Metco projetée en fonction de l'intensité du courant d'arc (350, 450 et 550 A). Le détail des paramètres de projection est donné au Tableau 3–3. A la température de mise en goutte (1713 K), les valeurs de θ (Figure 3–45 a) avoisinent 110° , quelles que soient les conditions, et décroissent au cours

des premières minutes du palier comme observé précédemment. La valeur finale de l'angle de contact apparaît comme une fonction du pourcentage résiduel d'oxygène dans les échantillons.

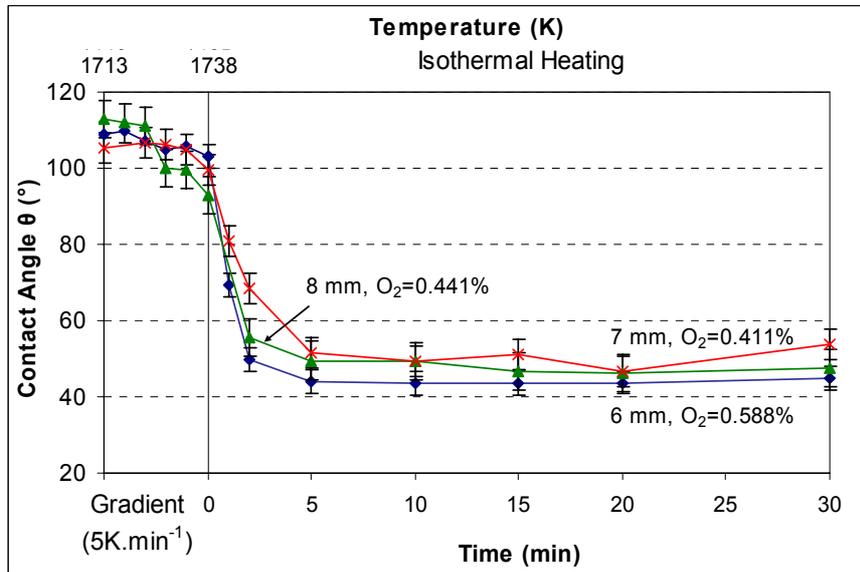


(a)

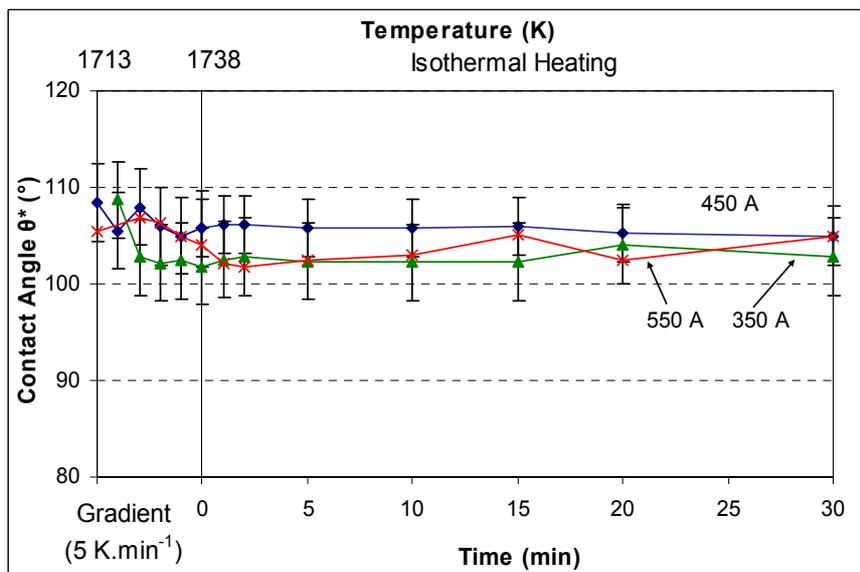


(b)

Figure 3–45 : Evolution des angles θ (a) et θ^* (b) pour la poudre Metco collectée, sur substrat d'alumine, avec l'intensité du courant d'arc.



(a)



(b)

Figure 3–46 : Evolution des angles θ (a) et θ^* (b) pour la poudre Metco collectée, sur substrat d'alumine, avec le diamètre interne de l'anode de la torche plasma.

Une teneur en oxygène plus élevée dans les poudres collectées favorise la formation d'une gangue au cours des essais de mouillage qui se dépose ensuite à la base de la goutte et génère un angle de contact plus faible. Les valeurs de θ^* au contraire ne varient pas quels que

soient les paramètres température, temps et teneur en oxygène (Figure 3–45 b). Les mêmes essais réalisés à partir d'échantillons collectés en faisant varier le diamètre interne de l'anode de la torche mettent en évidence des comportements similaires (Figure 3–46 a et b).

Les essais de mouillabilité pour les poudres collectées présentant une teneur massique de dioxygène supérieure à 0,59 % ne sont pas concluants du fait de la formation d'une importante gangue (Figure 3–47) de même que l'influence de la composition en H_2 du gaz plasmagène n'a pu être étudiée en détail. On peut s'attendre raisonnablement à des évolutions similaires aux précédentes pour θ et θ^* .

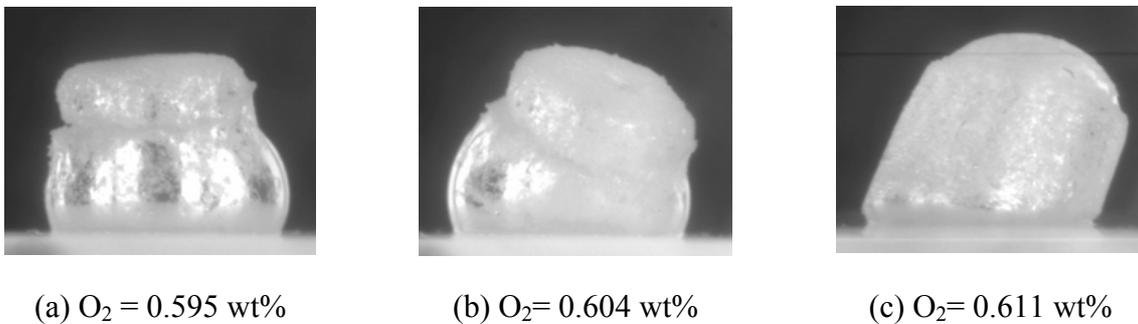


Figure 3–47 : Images de la poudre Metco collectée, sur alumine, illustrant les difficultés rencontrées lors du développement de la gangue.

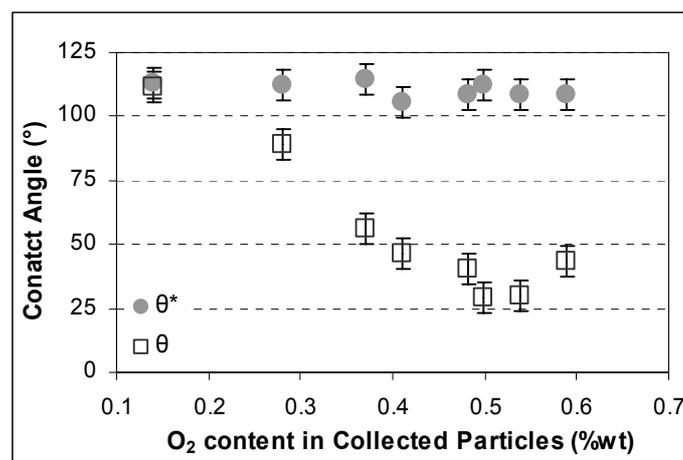


Figure 3–48: Evolution de θ et θ^* en fonction de la teneur massique en oxygène dans les particules Metco collectées.

La Figure 3–48 rassemble les valeurs de θ et θ^* des différents essais en fonction du pourcentage massique O_2 dans les particules collectées. On note que θ^* est indépendant de la teneur massique en oxygène des particules tandis que θ décroît fortement jusqu'à 0,4% massique pour se stabiliser ensuite entre 30 et 46° pour des teneurs de 0,4 à 0,6% massique. Cette stabilisation peut s'expliquer par un état de ségrégation maximum à la ligne triple.

3.5. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre ont été présentés principalement les résultats de l'étude de l'oxydation en vol des particules d'acier inoxydable 316L projetées sous plasma d'air. L'influence des oxydes formés en vol sur le comportement en mouillage de l'acier sur substrat d'alumine a ensuite été étudiée. Les conclusions sont les suivantes :

- Pour l'oxydation en vol, il faut considérer deux zones distinctes du jet de plasma : le cœur du jet et son panache. Dans les conditions standard de projection (pour des particules de diamètre moyen 60 μ m), le rapport des viscosités cinématiques plasma / particules liquides est supérieur à 55 et le nombre de Reynolds Re des particules supérieur à 20. Ces conditions induisent des mouvements convectifs au sein des gouttelettes dans la zone du cœur du jet de plasma. L'oxyde de surface ou l'oxygène dissous à la surface de la particule dans cette zone du plasma, est entraîné au cœur du liquide par des mouvements convectifs tandis que la surface est continuellement régénérée en métal liquide. La forte réactivité vis à vis de l'oxygène se traduit alors par la formation de nodules d'oxyde au sein des particules liquides. Dans le panache du jet, les mouvements convectifs cessent et le transfert de masse depuis la surface jusqu'au cœur de la particule cesse. Seuls, les réactions « classiques », d'oxydation en surface s'opèrent et l'oxyde formé recouvre la surface des particules, toujours liquide. La vitesse de réaction diminue. L'oxyde formé en surface de la particule peut alors se ségréger à l'arrière de la particule, si les nombres Re des particules et de l'oxyde en phase liquide sont élevés.
- Les réactions en vol génèrent des oxydes métastables. Les nodules sont constitués de mélange d'oxydes de Cr, Fe, Mn et Si. Une phase oxyde de formule $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ de type spinelle a été observée, avec une valeur de x proche de 1,9. Aucune phase oxyde de type corindon n'a été détectée.

- Une analyse paramétrique et par plan d'expérience a été menée pour étudier l'influence des paramètres de projection plasma sur la formation d'oxydes en vol. Dans l'étude paramétrique, les paramètres de références étaient : $I = 550 \text{ A}$, $\text{Ar-H}_2 = 45\text{-}15 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$, et diamètre interne d'anode = 7 mm. Un seul des paramètres a été modifié chaque fois. De ces expériences, il ressort que, lorsque l'intensité de courant augmente, l'aire des nodules d'oxyde augmente tandis que celle de la totalité des oxydes suit une loi inverse. Le développement des nodules d'oxyde peut s'expliquer par un rapport de viscosités cinématiques plasma /liquide et un nombre de Reynolds Re des particules plus élevés. Une augmentation de l'intensité de courant se traduit par une augmentation de la vitesse des particules et n'a pas d'effet prédominant sur la fraction molaire d'air entraîné dans le jet de plasma de même que sur la température des particules. Il en résulte un plus faible pourcentage total d'oxydes. Le diamètre de l'anode de la torche a un effet moins prononcé sur l'oxydation en vol des particules. Un enrichissement en H_2 du gaz plasmagène jusqu'à environ $6 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ augmente considérablement la température des particules et leur teneur en oxyde. Au delà, la température moyenne des particules en vol tend vers une limite asymptotique, et du fait d'une fraction molaire croissante des espèces réductrices dans le jet de plasma, la teneur en oxyde des particules décroît. Cependant, l'oxydation convective au sein des particules augmente continuellement avec la teneur en H_2 dans le jet de plasma puisque le rapport des viscosités cinématiques plasma / particule et le nombre de Reynolds des particules varient proportionnellement à cette teneur en H_2 . Bien que les profils d'évolution des teneurs en oxyde pour des particules plus grossières ou plus fines en fonction des paramètres de projection plasma soient similaires, quelles que soient les conditions de projection, le pourcentage d'oxygène dans les poudres constituées de particules fines (Techphy) est 20 à 60 fois supérieur à celui de particules plus grossières (Metco). Ces résultats mettent en valeur l'oxydation convective des particules en vol et permettent de conclure que les conditions de projection plasma augmentant le rapport entre les viscosités cinématiques plasma / particule et le nombre de Reynolds des particules, se traduisent par une oxydation convective au cœur des particules plus marquée.
- La surface des nodules d'oxyde dans les particules collectées suit une relation de type parabolique alors que le pourcentage massique d'oxygène des particules varie

proportionnellement avec p_{O_2} dans l'atmosphère environnant le jet de plasma. De plus, l'influence des gaz secondaires, formant l'atmosphère du jet de plasma sur la réactivité des particules en vol a été étudiée pour $p_{O_2} = 0,1$, tout en faisant varier les teneurs en N_2 et Ar. Les particules collectées dans un environnement riche en Ar sont légèrement plus riches en oxygène, tandis qu'aucune différence n'a été notée quant à la surface des nodules d'oxyde. Ceci peut être attribué à un panache de plasma plus chaud en atmosphère riche en argon.

- Un système de gainage, novateur et économique a été réalisé, afin de limiter l'oxydation en vol ; il permet de réduire de 60 % la teneur en oxygène dans les particules ainsi collectées.
- Des essais de mouillabilité sur substrat d'alumine ont permis d'observer dans certains cas la ségrégation des oxydes formés en vol dans les particules collectées à la ligne triple et leur réactivité avec le substrat pour former une phase vitreuse. Cette accumulation d'oxyde à ligne triple et la formation d'une nouvelle phase se traduit par une diminution de l'angle de contact, favorisant le mouillage du substrat d'alumine par l'acier liquide. Cependant, ces phénomènes dépendent du temps (t). Nous avons mis en évidence une diminution de l'angle θ lorsque le pourcentage massique d'oxygène dans les particules collectées augmentait jusqu'à 0,4 %. Au delà, l'angle θ se stabilise, son évolution est insignifiante.

4. CHAPITRE IV

MORPHOLOGIE ET ETALEMENT DES SPLATS

L'écrasement des particules, préalablement chauffées et accélérées dans le plasma, sur le substrat ou sur le film prédéposé provoque leur étalement et leur solidification, et forme des splats (lamelles) dont l'empilement conduit à la formation du dépôt. Les propriétés des couches formées sont fortement dépendantes des contacts splats-substrat et splats-splats.

Ce travail concerne la formation des splats avec comme variable principale l'état de surface du substrat ainsi que la température, et les conditions d'oxydation, avec comme objectif de comprendre et d'optimiser le comportement et l'étalement des particules seules (316L ou alumine) ou coprojetées. Les paramètres de projection plasma sont maintenus constants aux conditions standard (voir Tableau 2–6Tableau 2–7). L'appareillage de collecte de particules ainsi que les conditions de dépôts sont discutés dans le paragraphe II 3.3. Les substrats utilisés sont soit l'acier 1040, soit l'acier faiblement allié ASTM 9310. Les splats ont été obtenus soit sur un substrat froid (sans préchauffage), soit sur un substrat préchauffé à 573, 673 ou 723 K. La vitesse de chauffage de 280 ± 10 K.min⁻¹ est maintenue constante jusqu'à 573 K pour tous les échantillons puis décroît à 200 ± 6 et 135 ± 4 K.min⁻¹ aux voisinage de 673 et 723K. Les cycles thermiques de préchauffage sont donnés au paragraphe II 3.3. Les splats ne sont collectés que lorsque la température souhaitée est atteinte.

Comme précédemment deux variétés différentes de poudres métalliques ainsi qu'une poudre céramique (alumine) ont été projetées. La différence entre la taille moyenne des grains conduit des comportements différents dans le jet plasma et induit des étalements plus importants pour la poudre Techphy. La morphologie globale des splats traduira ces différences, et rendra la poudre Metco plus aisée à caractériser après tir. Les expériences seront donc limitées à cette dernière variété.

4.1. PROPRIETES DES PARTICULES A L'IMPACT

Les propriétés standard du jet plasma (température, vitesse, conductivité thermique, viscosité et taux d'entraînement de l'air) ont été étudiées en détails dans le chapitre 3. Le logiciel Jet & Poudres [357, 358] a été utilisé afin d'évaluer les profils de température et de vitesse axiale pour des particules d'alumine et d'acier (une taille moyenne a été considérée

pour chaque type de poudre). Les calculs illustrés à la Figure 4–1 a et b fournissent les données nécessaires au calcul de la masse spécifique (ρ) de la particule ainsi que de sa viscosité (μ), des fonctions empiriques de leur variation en fonction de T, en utilisant les équations suivantes :

Pour l'alumine $\rho = 2.79.10^3 [1 - 4.22.10^{-5}(T - T_f)]$ Equation 4-1 [359]

$\mu = 2.87.10^{-9} T \exp(2.05.10^4/T)$ Equation 4-2 [359]

Pour l'acier $\rho = 0.9246.10^4 - 1.481T + 1.425(T/100)^2$ Equation 4-3 [360]

$\mu = 0.3162.10^{-3} \exp(5.004.10^3/T)$ Equation 4-4 [361]

Les Equation 4-3 et 4-4 concernent, plus exactement, le fer pur mais ont été adoptées pour l'acier 316L compte tenu des valeurs voisines de densité et de la viscosité entre le fer et l'acier 316L liquide. Les profils axiaux de densité et de viscosité des particules d'alumine et d'acier en fonction de leur nombre de Reynolds sont donnés à la Figure 4–2. Les variations de ces profils, liée à l'oxydation en vol des particules d'acier n'ont pas été pris en compte. Pour toutes ces raisons, les valeurs calculées doivent être considérées comme des estimations rapides.

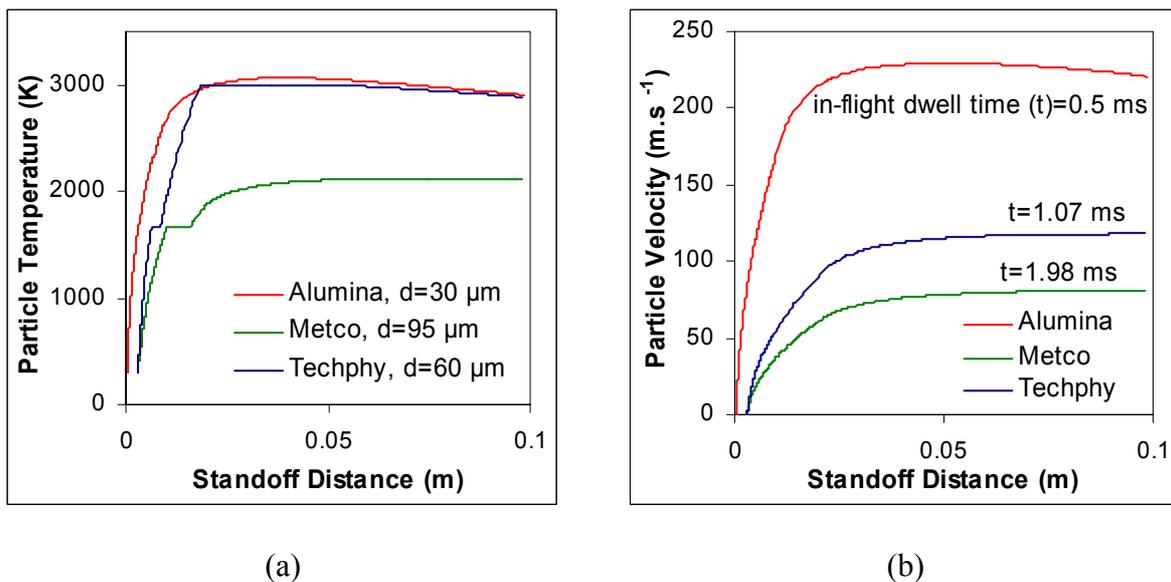


Figure 4–1 : Profils de la température (a) et de la vitesse (b) des particules d'alumine et d'acier. (Les paramètres de projection figurent dans les Tableau 2–6 et Tableau 2–7).

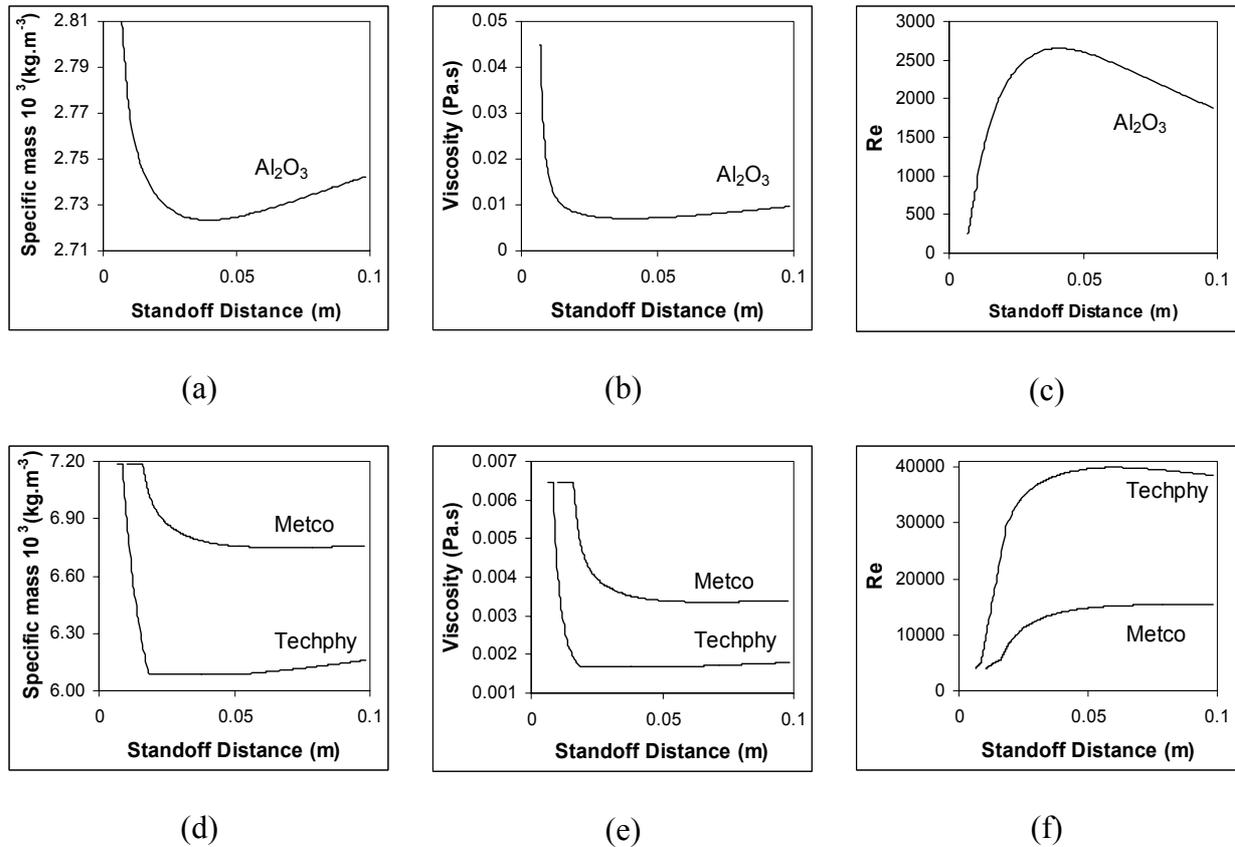


Figure 4–2 : Profils de la masse spécifique (a), de la viscosité (b) et Re (c) pour une particule d'alumine. Profils de la masse spécifique (d), de la viscosité (e) et Re (f) pour une particule d'acier. (Les paramètres de projection figurent dans les Tableau 2–6 et Tableau 2–7).

4.2. MORPHOLOGIE DES SPLATS

4.2.1. Splats sur substrats froids

La Figure 4–3 et la Figure 4–4 représentent, respectivement, les micrographies de splats d'acier 316L sur un substrat en acier 1040 non préchauffé. Lors de ces expériences, la température des substrats ne dépasse jamais 348 K. Les splats se présentent sous forme de disque entouré d'une zone éclaboussée. Le flux latéral de matière provenant de la partie centrale a formé en périphérie, des lamelles en forme de doigt, collées à la partie centrale avant "d'exploser" en fines lamelles et petites gouttelettes pour former une couronne. La zone centrale la plus fine correspond à la zone d'impact. Quelques splats ont été observés avec une partie centrale poreuse.

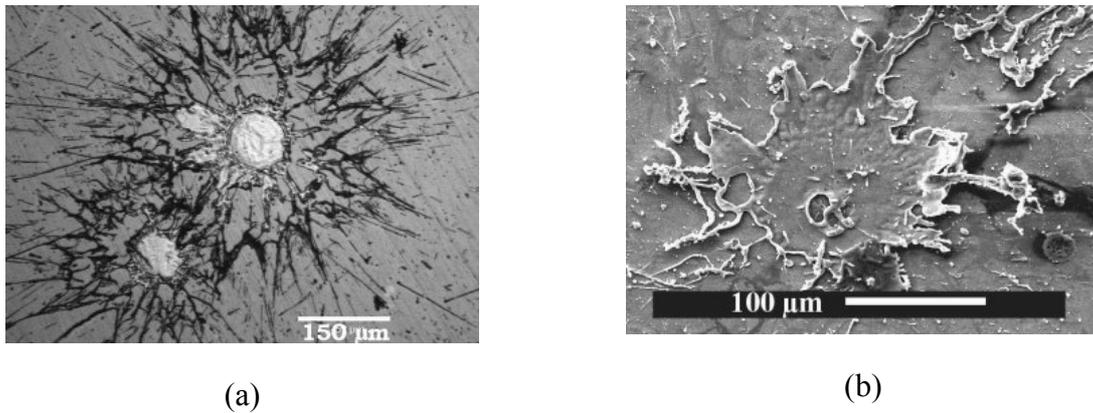


Figure 4-3 : Micrographies de splats d'acier 316L sur substrat d'acier 1040 froid.

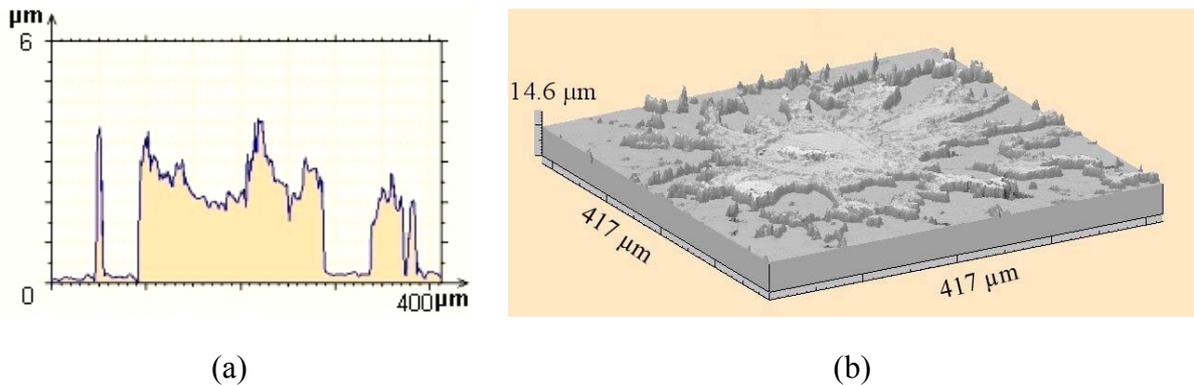


Figure 4-4 : Profil (a) et micrographie (b) interférométriques de splot d'acier 316L sur substrat d'acier 1040 froid.

Les splats d'alumine, obtenus sur un acier 1040 non préchauffé, se retrouvent en forme de doigt avec une zone centrale poreuse (Figure 4-5 et Figure 4-6). De plus, l'absence de microfissure (liée à un mauvais contact) suggère un mauvais transfert de chaleur, de la particule vers le substrat, ce qui entraîne une faible vitesse de refroidissement. L'effet de "splashing" des splats d'acier est plus marqué que celui de l'alumine, probablement du fait d'une viscosité plus faible (Figure 4-1). La coprojection des particules conduit à des splats parfaitement séparés (Figure 4-7 et Figure 4-8). Le rapport entre la taille moyenne des particules d'acier et celles d'alumine est de 2,8 et le rapport entre les diamètres des splats est de 4,3. Cette grande différence de taille a conduit à limiter les observations aux splats d'alumine (en sombre) recueillis sur des splats d'acier déjà solidifiés (en clair).

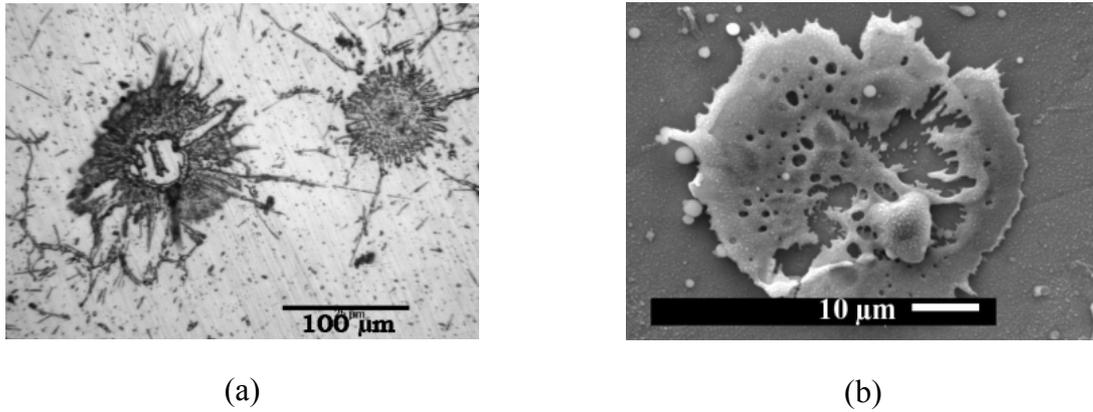


Figure 4–5 : Micrographies de splats d'alumine sur substrat d'acier 1040 froid.

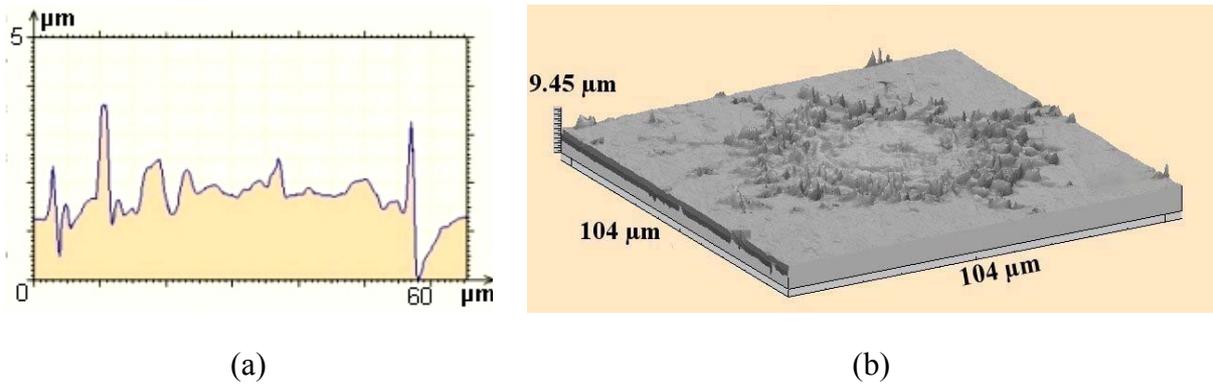


Figure 4–6 : Profil (a) et micrographie (b) interférométriques de splat d'alumine sur substrat d'acier 1040 froid.

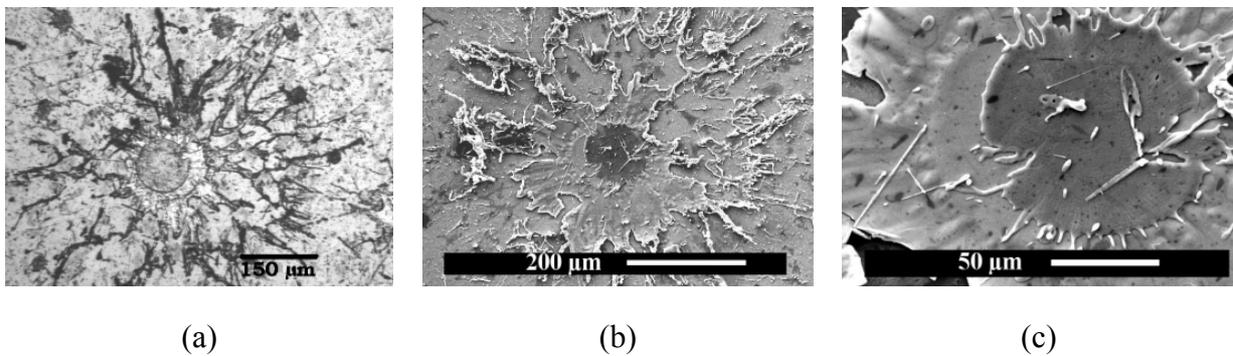


Figure 4–7 : Micrographies de splats d'alumine (sombre) et d'acier (clair) coprojetés sur substrat d'acier 1040 froid.

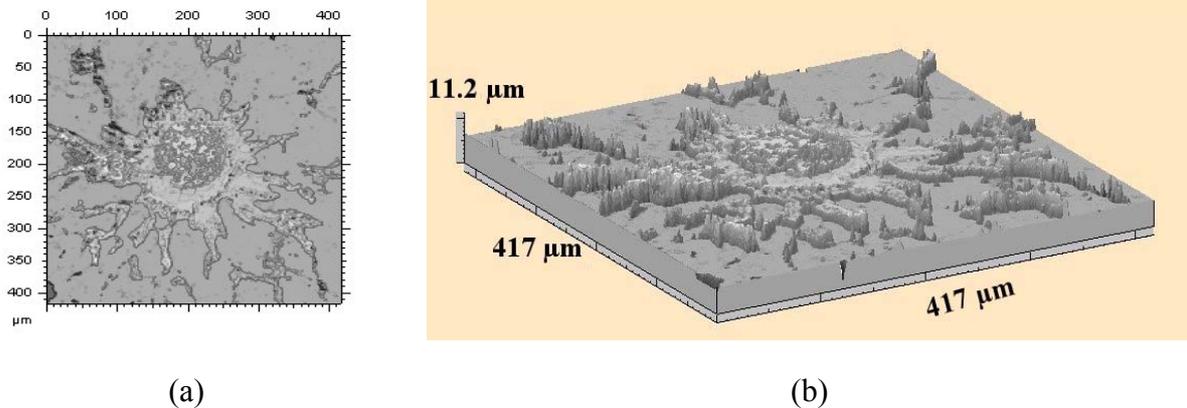


Figure 4–8 : Micrographies interférométriques de splats d'alumine et d'acier sur substrat d'acier 1040 froid.

Les splats d'acier 316L obtenus par coprojection possèdent une morphologie identique à celle des splats projetés seuls. En revanche, les splats d'alumine sur les splats d'acier 316L présente une forme de doigt moins prononcée et une totale absence de pores. Ces différences de morphologie peuvent provenir de la température plus élevée enregistrée sur les splats d'acier que sur le substrat, lors de l'étalement et de la solidification. L'absence d'adsorbat et de condensat sur ces splats d'acier peut aussi être à l'origine de ces changements de morphologie. Avec une température de substrat (ou de film) supérieure à la température de transition, la morphologie des splats est plus régulière et provient de la désorption des adsorbats et des condensats [362].

Le phénomène de "splashing" a été étudié par de nombreux auteurs [363 à 377]. Houben [364] a proposé un modèle basé sur la création d'une onde de choc. L'origine serait alors l'énergie provenant de l'impact initial qui provoquerait l'expulsion du "film" en contact avec le substrat et la formation d'une couronne de type "splashée". Mostaghimi et ses collaborateurs [365, 366, 367, 368] ont suggéré que le début de solidification de la particule intervenait à la fin de l'étalement et par conséquent pouvait provoquer un phénomène d'éjection sur les zones périphériques avec formation des doigts de matière. L'interaction entre les splats qui s'étaient et ceux préalablement solidifiés peut aussi être un facteur de "splashing". Un modèle numérique, basé sur la théorie de l'instabilité de Rayleigh-Taylor, a été développé par ces auteurs afin de prédire le nombre de doigts se formant à la périphérie des splats de nickel. Ces résultats montrent que la fragmentation des splats apparaît lorsque la

résistance thermique de contact tend vers zéro. En revanche, ces résultats sont en contradiction avec les expériences menées par Fauchais et al. [369, 370] dans le cas de particules de zircone et par Moreau et al. [371] pour des particules de molybdène. Les expériences menées par Fukumuto et al. [372] avec une goutte tombante, montre que le phénomène de "splashing" apparaît pour $K_f > 6$ ($K_f = \sqrt{W_{ef}} \sqrt{R_{ef}} = 0.5 \cdot a^{1.25} R_e^{-0.3} K$, cf. paragraphe 1.3.1). Dans d'autres travaux [373], les auteurs ont démontré que les zones "splashées" se forment en raison de l'éjection de matière liquide provenant de la partie supérieure de la particule. Ce résultat a été confirmé par Gougeon et Moreau [374] qui ont montré que des particules de molybdène s'étaient sur la plus grande surface du fait de leur énergie cinétique initiale. Lorsque cette énergie cinétique est complètement dissipée, la tension superficielle provoque un rétrécissement superficiel et l'éjection du liquide de la partie supérieure.

L'importance du "splashing" des splats d'acier peut être expliquée par des nombres de Reynolds (Re), de Sommerfeld (K) et K_f plus importants dans le cas des particules d'acier que pour celles d'alumine dans ces conditions plasma (Figure 4-1).

4.2.2. Splats sur substrats préchauffés à 573 K

Le Figure 4-9 décrit la morphologie des splats d'acier inoxydable sur un acier 1040 préchauffé à 573 K (voir aussi Figure 4-10). Ce préchauffage conduit à une transition dans la morphologie des splats de la forme "splashée" à une forme de disque. Dans un splat d'acier, il est possible d'observer 3 zones bien distinctes (Figure 4-9 et Figure 4-10). Une première zone mince, au centre du splat, qui correspond à l'impact initial, entourée d'une zone plus épaisse en deux vagues successive. En accord avec des travaux précédents [375, 376, 377], la pression d'impact est insuffisante en bordure du splat pour s'affranchir de la pression capillaires, de la rugosité, de la pression du gaz ; ce qui entraîne un mauvais contact sur la zone extérieure. De plus la tension superficielle, intervenant vers la fin de l'étalement de la particule [378, 379], provoque le retrait au bord du splat ce qui peut expliquer la formation de la bordure.

Cette même transition entre les splats en forme de doigt et en forme de disque peut être observée pour l'alumine qui est collectée sur un substrat en acier 1040 préchauffé à 573 K

(Figure 4–11 et Figure 4–12). La zone centrale des splats a une hauteur assez variable. Les splats d'alumine présentent un réseau de fissures démontrant à la fois une trempe rapide (dû à un meilleur contact et à une plus faible de résistance thermique de contact entre les splats et le substrat), la création de contraintes et leur relaxation [380]. En revanche, les splats d'acier ne présentent pas de microfissures. La relaxation des contraintes dans un matériau ductile est différente (pas de microfissures), elle intervient par des phénomènes de fluage et de déformation plastique [381].

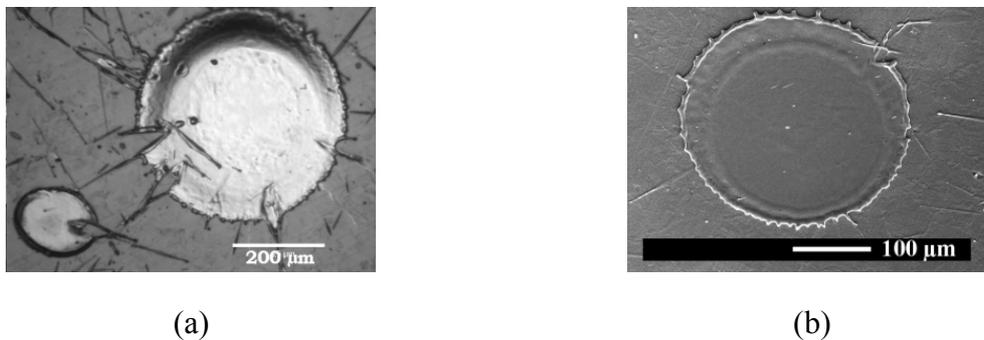


Figure 4–9 : Micrographies de splats d’acier sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 573K.

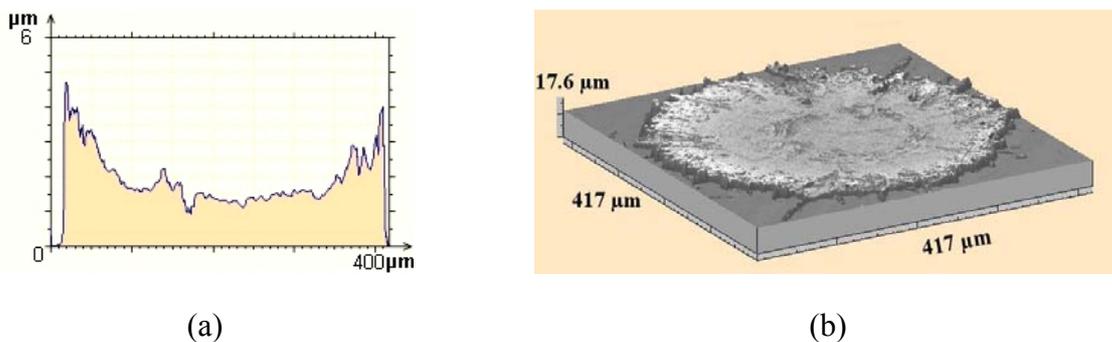


Figure 4–10 : Profil (a) et micrographie (b) interférométriques de splat d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 573K.

La température de transition de morphologie T_t a été observée par de nombreux auteurs mais ce n'est que très récemment qu'on lui porte une attention particulière. Sur un substrat maintenu à basse température, les splats éclatés possèdent une sous couche poreuse conduisant à un refroidissement inhomogène [372, 382, 383]. Le début de la solidification

intervient alors en divers points distribués aléatoirement sous le splat, ce facteur semble être le plus influent sur l'étalement de la particule. La face supérieure du splat collecté sur un substrat préchauffé (supérieur à T_t) ne présente aucun pore et révèle de fins cristaux colonnaires. Ces observations sont en adéquation avec le fait que la solidification n'intervient qu'à la fin de l'étalement. Un modèle, développé par Vardelle et al [384] et prenant en compte de ces résultats confirment que lorsque la température du substrat approche de T_t , le phénomène de nucléation apparaît ainsi qu'un refroidissement homogène favorable à la formation de splat en forme de disque. De plus, proche de T_t , il est observé une décroissance nette de K_f [372].

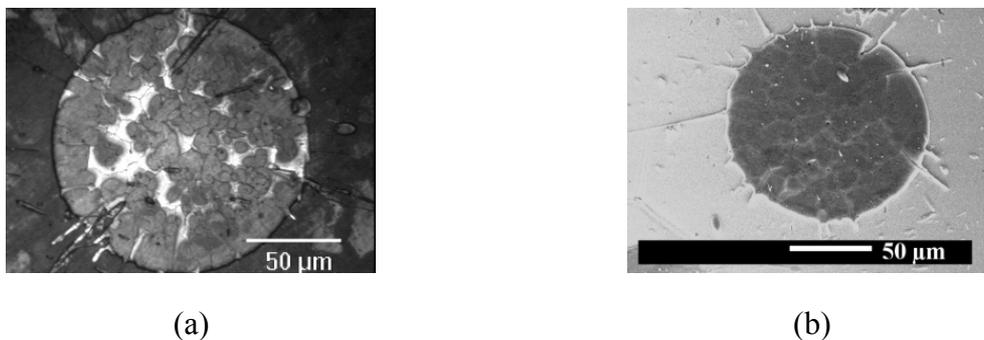


Figure 4–11 : Micrographies de splats d'alumine sur substrat d'acier 1040 préchauffé à 573K.

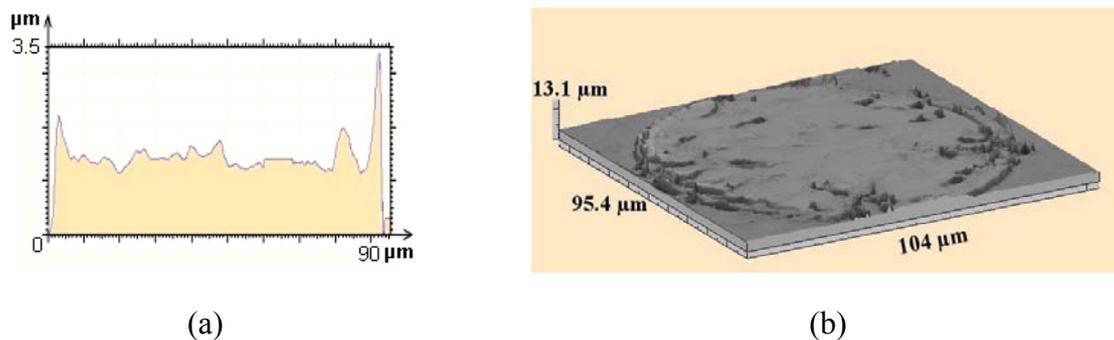


Figure 4–12 : Profil (a) et micrographie (b) interférométriques de splat d'alumine sur substrat d'acier 1040 préchauffé à 573K.

Ces évolutions du comportement de solidification et d'étalement des splats à T_t dépendent de différents paramètres. La désorption à haute température des condensats à la surface du substrat est considérée comme le facteur majeur. Li et al. [385], en travaillant sur

un substrat recouvert d'un film organique, ont montré que si le film n'était pas complètement évaporé, les splats se fragmentent. Jiang et al. [386] ont rapporté qu'en diminuant la quantité de gaz adsorbé en surface, la morphologie des splats était moins fragmentée. Cette étude a été menée dans différentes conditions en utilisant un plasma RF dans une enceinte sous vide après avoir refroidi le substrat. Sampath et Jiang [387] ont montré que la température de transition pour une goutte d'un matériau donné est conditionnée par la conductivité thermique du substrat et la chimie de surface qui peuvent varier avec le préchauffage. Une meilleure mouillabilité entre la particule et le substrat est favorable à l'obtention d'une morphologie régulière en forme de disque [373, 382]. Une corrélation détaillée entre le substrat métallique à T_s et le comportement en mouillabilité des splats a été effectuée par Tanak et Fukumoto [388].

Les splats coprojetés (316L et alumine) ont une morphologie identique à ceux projetés seuls (Figure 4–13). Pour ces résultats, comme dans les conditions précédentes, les splats coprojetés présentent toujours la même morphologie que des splats projetés seuls, nous avons limité le nombre d'expériences à la projection de deux poudres séparément.

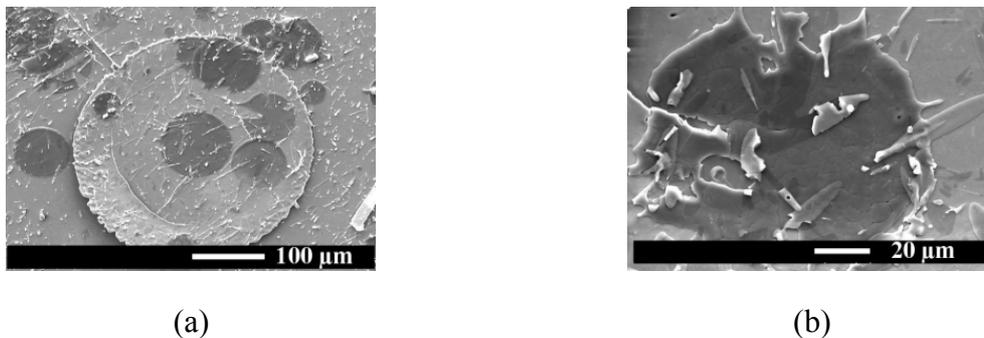


Figure 4–13 : Micrographies de splats d'alumine (sombre) et d'acier (clair) coprojetés sur substrat d'acier 1040 préchauffé à 573K.

4.2.3. Splats sur substrats préchauffés à 723 K

Sur les substrats d'acier 1040 préchauffés à 723 K, les splats d'acier (Figure 4–14 et Figure 4–15) et d'alumine (Figure 4–16 et Figure 4–17) sont éclaboussés et présentent des 'bulles'. La structure de ces bulles est complexe et consiste en une zone centrale fracturée

contenant de petits pores. De plus, cette zone a une hauteur inférieure au niveau moyen du substrat. Les microfissures des splats d'alumine sont initiées à partir des pores et non plus liées à la relaxation des contraintes. La transition de la morphologie semble être gouvernée par l'oxydation de la surface des substrats ce qui nous a conduit à modifier la couche d'oxyde.

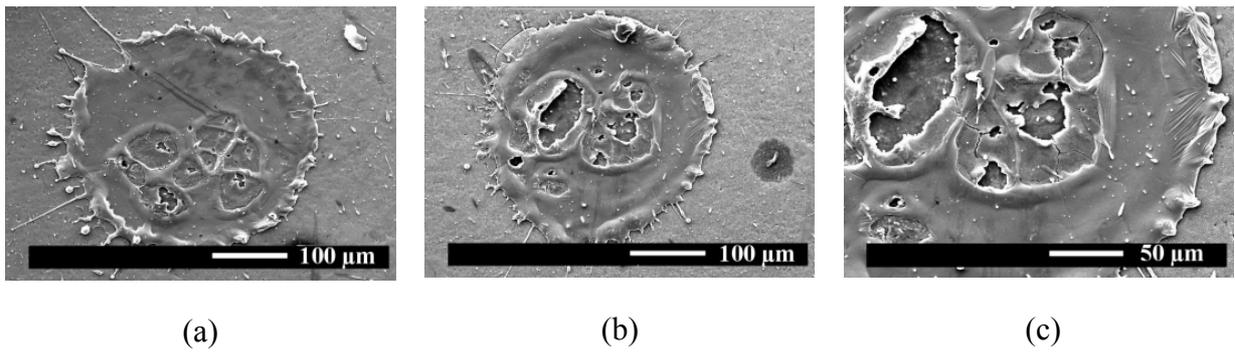


Figure 4–14 : Micrographies de splats d'acier sur substrat d'acier 1040 préchauffé à 723K.

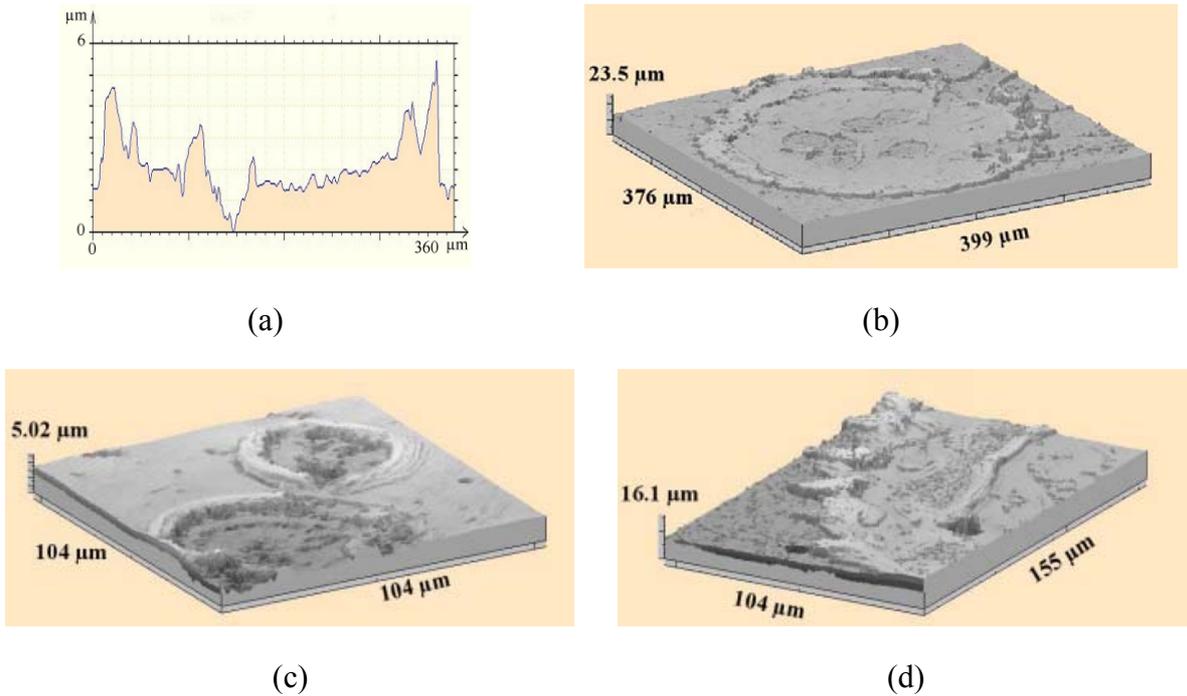


Figure 4–15 : Profil (a) et micrographies (b,c et d) interférométriques de splats d'acier 316L sur substrat d'acier 1040 préchauffé à 723 K. Micrographie complète du splat (b), bulles dans un splat (c), périphérie et bord du splat (d).

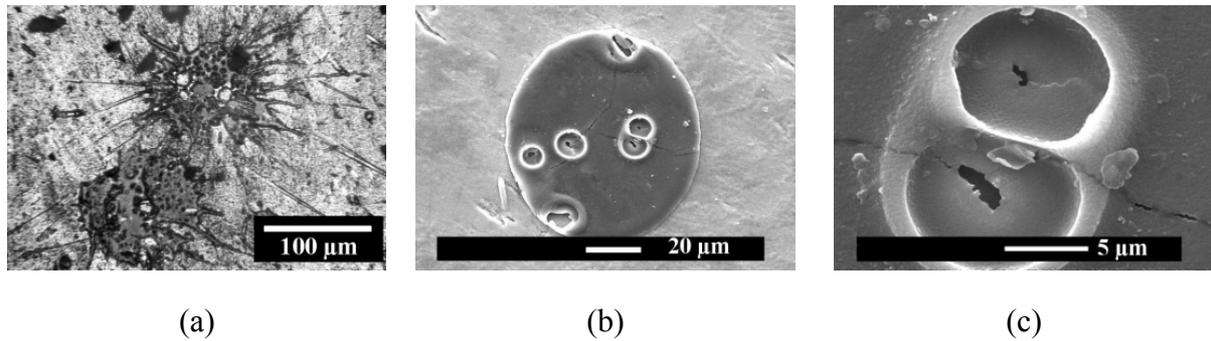


Figure 4–16 : Micrographies de splats d'alumine sur substrat d'acier 1040 préchauffé à 723K.

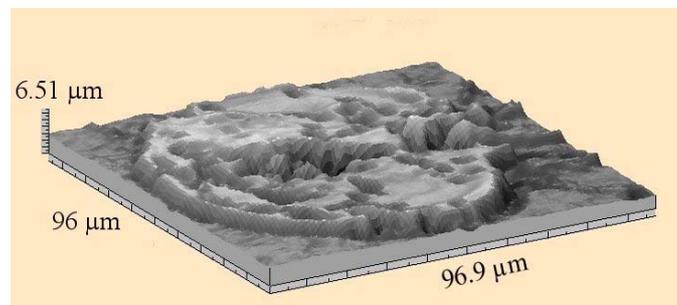


Figure 4–17 : Micrographie (b) interférométriques de splat d'alumine sur substrat d'acier 1040 préchauffé à 723 K.

4.2.4. Oxydation des substrat et morphologie des splats

Un grand nombre de paramètres peut jouer sur l'état d'oxydation de la surface des substrats. Parmi ces paramètres, 3 ont été sélectionnés : température de préchauffage (673 K au lieu de 723 K), environnement gazeux du préchauffage (les substrats ont été préchauffés dans une enceinte d'azote plutôt qu'à l'air libre) et chimie de substrats (les substrats d'acier faiblement alliés 9310 remplacent l'acier 1040) afin de modifier la couche d'oxyde. Les splats d'acier et d'alumine ont été collectés et caractérisés. Les bulles sont présentes dans les splats de 316L sur les substrats d'acier 1040 préchauffés à 673 K à l'air libre (Figure 4–18). En revanche, la structure de ces bulles a changé de forme passant de fracturée à veinée. Cette structure représente, peut être, la morphologie initiale de bulles évoluant en bulles fracturées. Les bulles n'ont pas été observées dans les splats d'alumine, pour ces conditions.

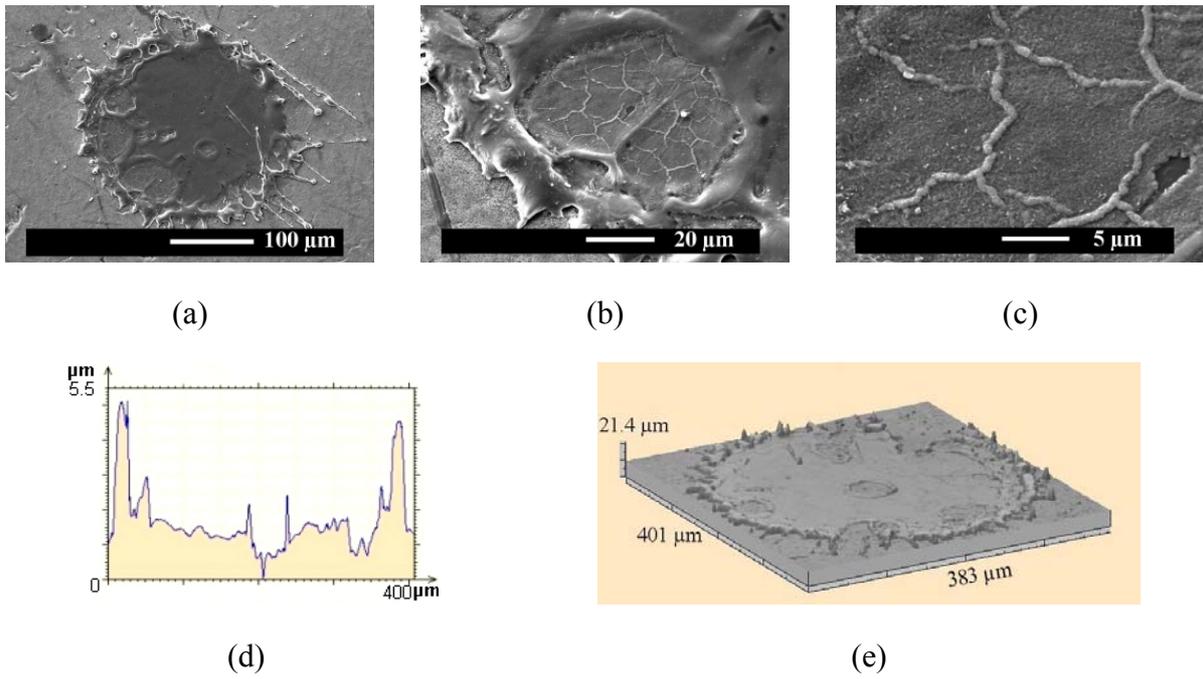


Figure 4–18 : Micrographies MEB (a et c), profil (d) et micrographie interférométriques (e) de splat d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 673 K.

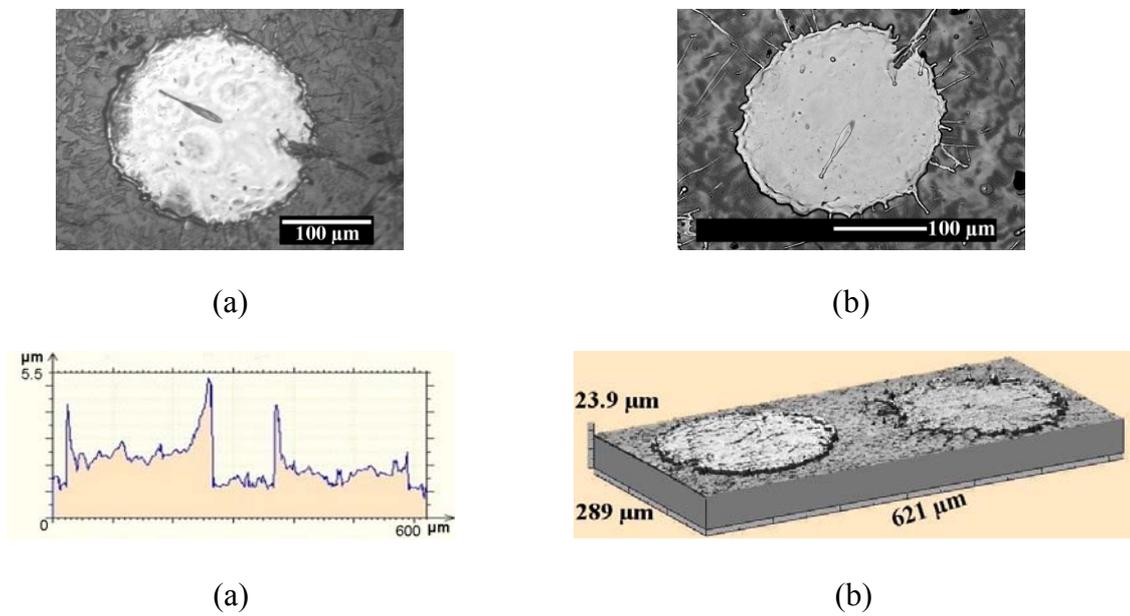


Figure 4–19 : Micrographies de (a et b), profil (c) et micrographie interférométriques (d) de splats d’acier 316L sur substrat d’acier 1040 préchauffé à 723 K dans l’azote.

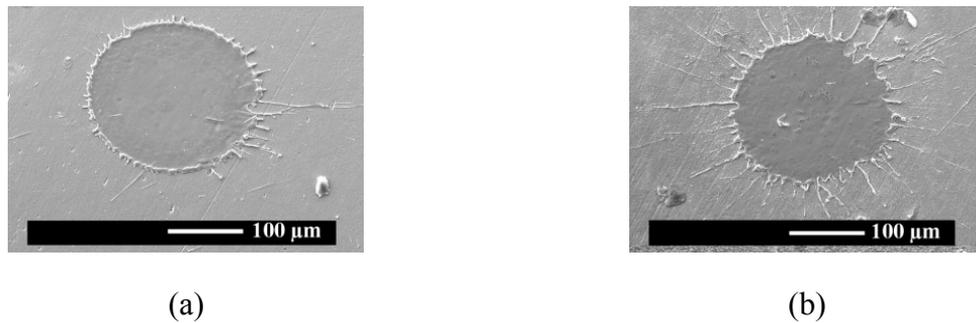


Figure 4–20 : Micrographies de splats d’acier 316L sur substrat d’acier faiblement allié 9310 préchauffé à 723 K.

Les splats d’acier sur les substrats 1040 préchauffés à 723 K en azote n’ont pas montré des bulles (Figure 4–19). De plus, ces splats sont moins éclaboussés. Des splats moins éclaboussés et sans les bulles ont été aussi collectés sur les substrats d’acier faiblement allié (ASTM 9310) préchauffés dans l’air à 723 K (Figure 4–20).

Les splats d’acier ainsi que d’alumine ont été également collectés sur les substrat 9310 dans les conditions précédentes. Sur les substrats froids ou préchauffés à 673 K, la morphologie des splats a été identique à celle obtenue sur les substrats 1040. L’étude de la morphologie des splats a été complétée avec une étude approfondie de la surface des substrats dans chacune des conditions précédentes.

4.2.5. Caractérisation de la couche d’oxydes des substrats

4.2.5.a *Analyse des phases*

Les diffractogrammes des substrats d’acier 1040 préchauffés aux différentes températures sont obtenus par la diffraction des rayons x à faible incidence. Ces spectres mettent en évidence la présence de l’hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de la magnétite (Fe_3O_4) à la surface, la magnétite étant la phase majoritaire (Figure 4–21 a). Le diffractogramme du substrat d’acier 9310 préchauffé à 573 K met en évidence la présence de l’hématite et de la magnétite ainsi que la phase Cr_2O_3 en faible quantité à la surface (Figure 4–21 b). Pour les températures plus importantes, la magnétite se transforme en hématite et à 723 K elle n’est plus détectable. Le pic de Cr_2O_3 (de faible intensité) a été détecté lors des essais sur acier 9310 pour toutes les températures de préchauffage. Les même résultats ont été conclus avec

les spectres FTIR (voir Figure 4–22 a et b pour les spectres des substrats et Figure 4–23 pour les spectres théoriques de Fe_2O_3 et de Cr_2O_3). Ces résultats ont été vérifiés par spectroscopie Mössbauer (voir Figure 4–24 a et b et Tableau 4–1).

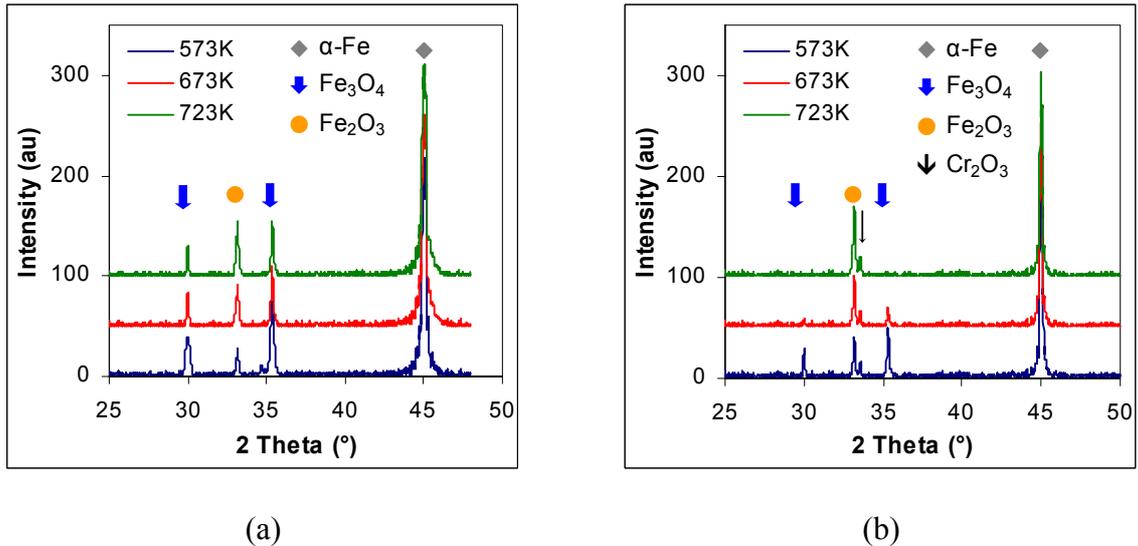


Figure 4–21 : Diffractogrammes DRX à faible incidence des substrats d’acier 1040 (a) et d’acier 9310 (b) préchauffés à différentes températures.

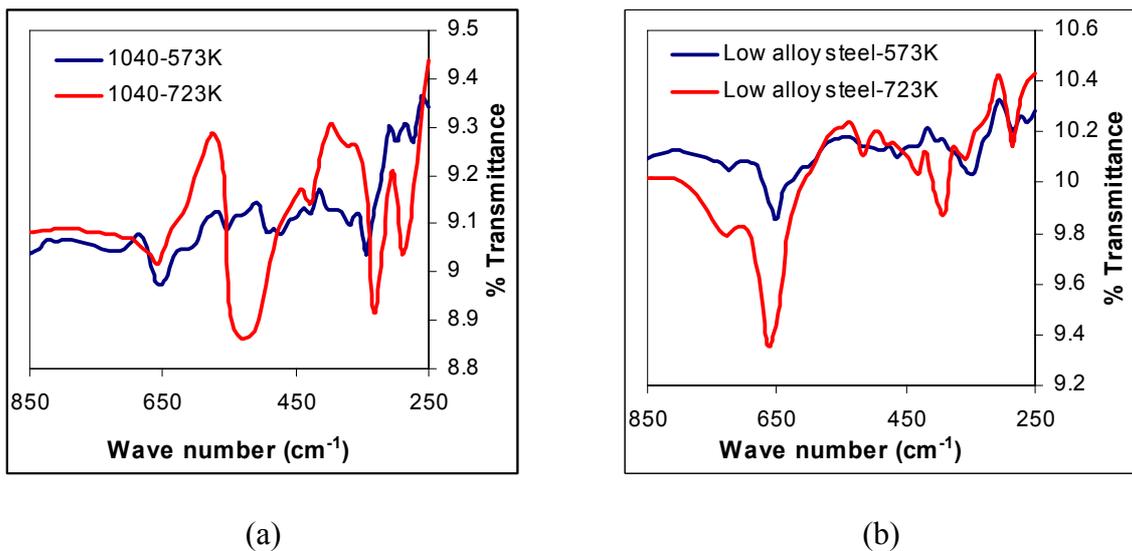


Figure 4–22 : Spectres IRTF des substrats d’acier 1040 (a) et d’acier 9310 (b) préchauffés à différentes températures.

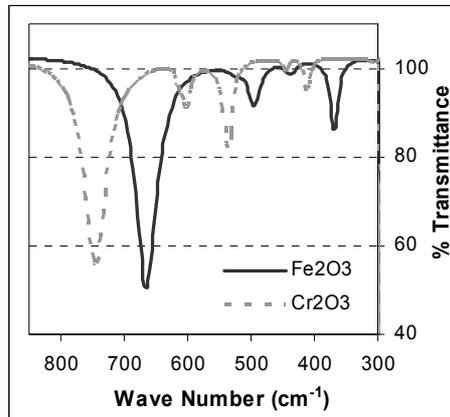


Figure 4-23 : Spectres IRTF théoriques (modélisation) du Fe_2O_3 et du Cr_2O_3 .

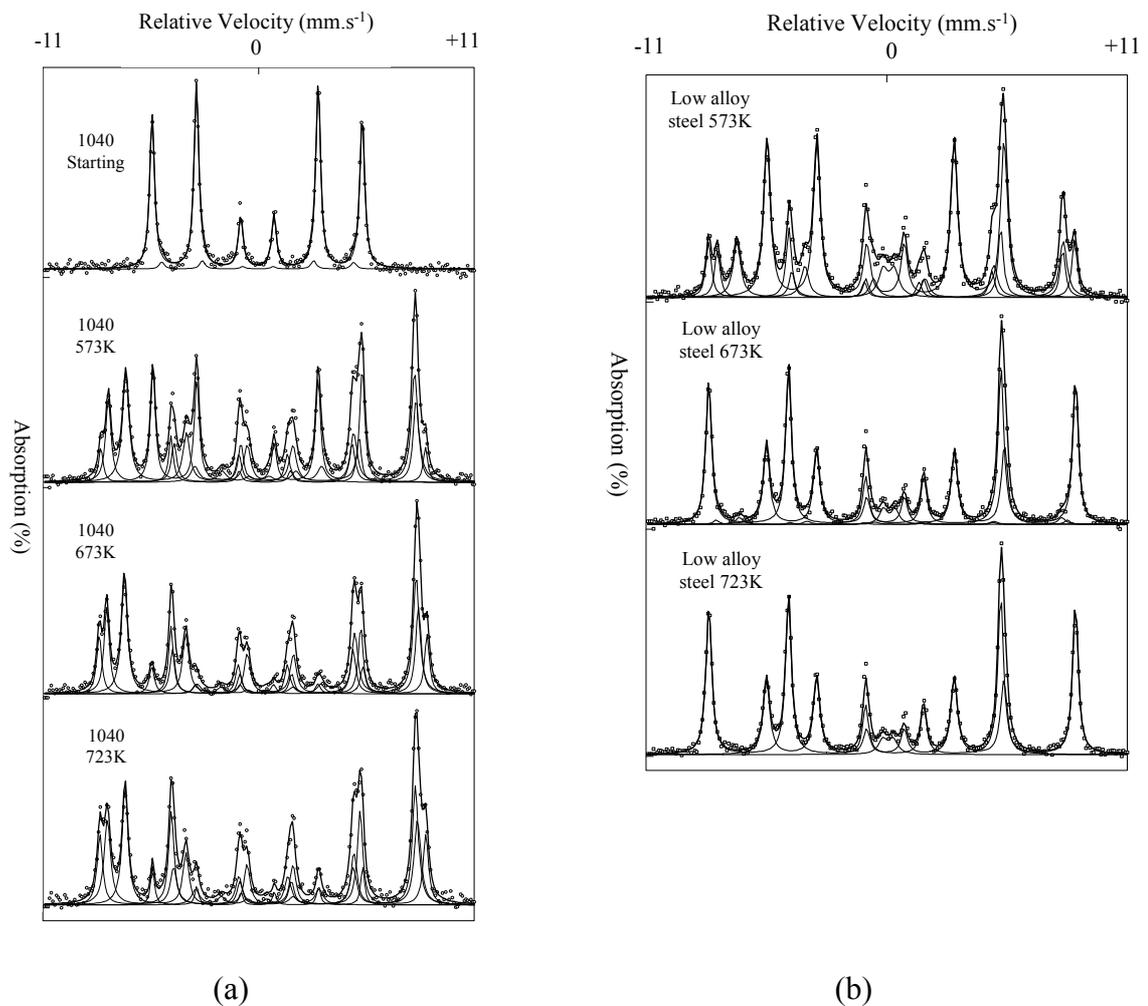


Figure 4-24 : Spectres Mössbauer de substrats d'acier 1040 (a) et d'acier 9310 (b) préchauffés à différentes températures. (Paramètres Mössbauer : Tableau 4-1).

Tableau 4–1 : Paramètres Mössbauer des phases présentes à la surface des substrats préchauffés. Les spectres sont reportés aux Figure 4–24 a et b.

Substrats et température de préchauffage	Phases	δ	$\Gamma/2$	ΔE_q	ΔE_M	Aire des phases
(K)		(mm.s ⁻¹)	(mm.s ⁻¹)	(mm.s ⁻¹)	(Tesla)	(%)
Substrat de départ	α -Fe	-0.111	0.147	-0.008	32.94	95.7
	α -Fe	-0.079	0.147	-0.001	30.10	4.3
1040 573 K	α -Fe	-0.098	0.154	0	33.08	31.56
	α -Fe ₂ O ₃	0.232	0.138	-0.094	51.33	10.22
	Fe ₃ O ₄	0.167	0.169	-0.051	48.65	20.22
		0.544	0.204	0.005	45.68	31.73
	Fe ₃ C/autres	-0.041	0.250	-0.041	20.04	6.26
1040 673 K	α -Fe	-0.121	0.158	0.030	33.11	7.28
	α -Fe ₂ O ₃	0.251	0.147	-0.141	51.44	21.67
	Fe ₃ O ₄	0.165	0.162	-0.016	48.94	26.10
		0.549	0.184	0	45.82	40.43
	Fe ₃ C/autres	-0.068	0.233	0.086	19.40	4.52
1040 723 K	α -Fe	-0.092	0.117	-0.002	33.22	7.18
	α -Fe ₂ O ₃	0.242	0.165	-0.146	51.52	27.06
	Fe ₃ O ₄	0.178	0.202	-0.052	49.02	26.49
		0.542	0.181	0.012	45.00	33.14
	Fe ₃ C/autres	-0.107	0.250	0	19.52	6.13
ASTM 9310 573 K	α -Fe	-0.098	0.183	0	33.21	51.80
	α -Fe ₂ O ₃	0.246	0.144	-0.145	51.26	16.15
	Fe ₃ O ₄	0.144	0.147	-0.080	48.40	10.13
	Fe ₃ C/autres	0.046	0.250	0.496	0	5.06
ASTM 9310 673 K	α -Fe	-0.099	0.169	0	33.12	33.31
	α -Fe ₂ O ₃	0.258	0.154	-0.119	51.21	59.18
	Fe ₃ O ₄	0.180	0.150	0	49.00	1.06
		0.580	0.200	0	45.00	2.71
	Fe ₃ C/autres	0.078	0.250	0.537	0	3.66
ASTM 9310 723 K	α -Fe	-0.110	0.179	-0.011	33.26	34.73
	α -Fe ₂ O ₃	0.255	0.157	-0.113	51.36	61.53
	Fe ₃ C/autres	0.012	0.237	0.468	0	3.74

4.2.5.b *Épaisseur de la couche*

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée à la surface des substrats préchauffés sous différentes conditions a été analysée par la spectroscopie UV-visible et les résultats sont présentés à la Figure 4–25. A 573 K, le substrat 1040 présente une couche d'oxyde plus importante que le substrat 9310. En augmentant la température de préchauffage de 573 K à 723 K pour les substrats 1040 et 9310, l'épaisseur de l'oxyde augmente respectivement de 12.5% et 74.2%. En revanche, le taux d'oxydation peut être limité en préchauffant les substrats dans l'enceinte d'azote.

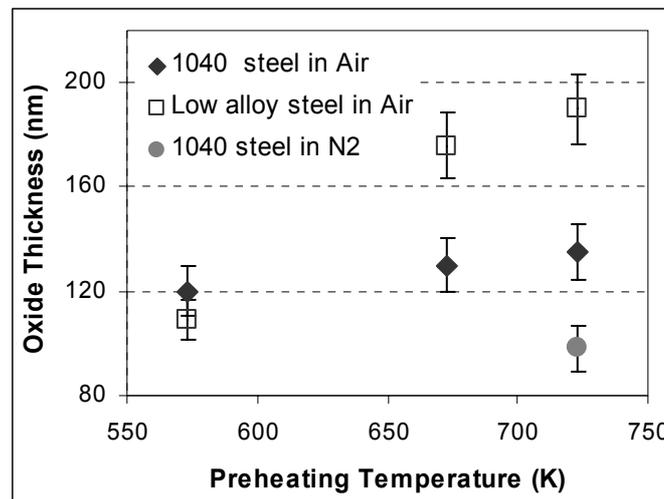


Figure 4–25 : Épaisseur de la couche d'oxyde à la surface des substrats préchauffés dans différentes conditions.

La morphologie des splats et la formation des bulles s'avèrent être dépendantes de l'oxydation du substrat et du matériau projeté sur l'acier 1040 préchauffé à 573 K. Le pourcentage massique d'hématite augmente dans la couche d'oxyde formée à la surface des substrats d'acier si on les préchauffe à des températures supérieures à 523 K. En accord avec Pech [389], on trouve que la couche d'hématite est plus poreuse que la couche de magnétite. Des gaz piégés dans la couche d'oxyde poreuse peuvent s'échapper durant l'écrasement et l'étalement des particules. Selon la viscosité de la particule qui s'étale à l'impact et l'énergie d'échappement des gaz, ceux-ci peuvent soit stagner à l'interface splat-oxyde ou passer

complètement à travers la particule. Le premier cas forme une interface splat-substrat poreuse et le second des sortes de bulles de magma.

Bien évidemment, une couche d'oxyde poreuse plus épaisse peut contenir une quantité plus importante de gaz piégés et favoriser la formation de bulles comme il a été observé sur les splats du substrat 1040 maintenu à 723 K, comparé aux splats du même substrat à 673 K. Le fait de préchauffer ces substrats dans une atmosphère d'azote empêche l'oxydation de surface et par conséquent évite la formation de bulles. Les substrats d'acier faiblement alliés préchauffés à 723 K forment une couche oxydée composée d'un mélange hématite/Cr₂O₃. Dense et passif, Cr₂O₃ retient moins les gaz et peut gêner leur échappement jusqu'à l'interface splat/oxyde. Cela peut expliquer l'absence de bulles dans les splats créés sur des substrats faiblement alliés.

Les modifications dans la composition et l'épaisseur des couches d'oxyde formées sur les substrats d'acier 1040 préchauffés à différentes températures ne sont pourtant pas assez significatives pour expliquer complètement la transition de la morphologie du splat. De même, bien que la présence de Cr₂O₃ ait pu contribuer à la morphologie des splats sur des substrats faiblement alliés, la faible teneur en Cr₂O₃ laisse penser que d'autres paramètres sont à prendre en compte et maintient d'être examinés. Parmi ces paramètres, la topographie de la surface et la mouillabilité des particules sont importantes. L'influence de cette dernière est difficile à étudier au dessus de 1680 K (température de fusion de l'acier inoxydable 316 L) la couche d'oxyde subit des modifications chimiques et topographique. Ce dernier paramètre ne sera donc pas abordé.

4.2.5.c Topographie de la surface

Les images MEB des surfaces oxydées ont montré une différence de structure des grains de surface des substrats préchauffés dans des conditions différentes (Figure 4-26). Pour préciser cette morphologie, nous avons utilisé un Microscope à Force Atomique. A cet effet, des substrats polis ont été étudiés avant et après préchauffage par le jet plasma. Un bruit non négligeable sur les images des substrats initiaux, du à la nature faiblement magnétique et à la faible friction des substrats, était inévitable. Une topographie représentative du substrat initial, présentée dans le Figure 4-27, montre principalement de fines rayures de polissage qui conduit à une rugosité superficielle (Ra) de 3,64 nm. Cette valeur est seulement valable pour

une zone de $21,8 \mu\text{m}^2$. Pour une zone plus étendue, les perturbations peuvent conduire à une valeur supérieure de la rugosité.

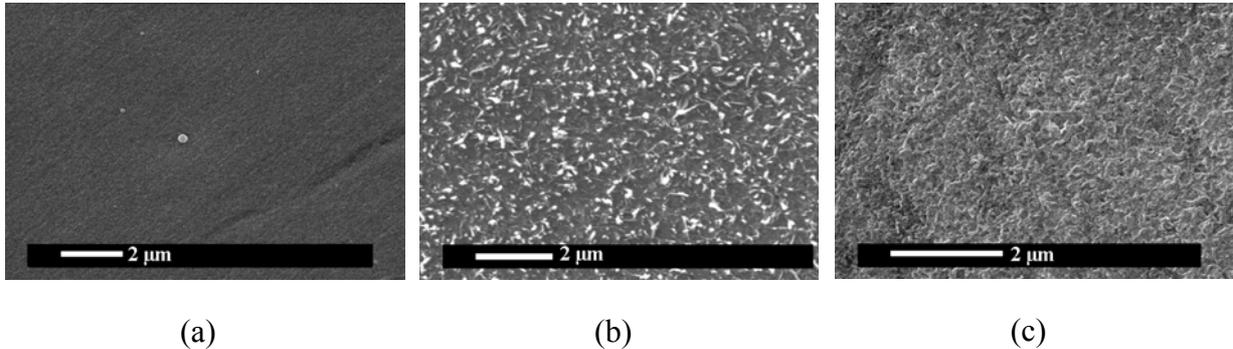
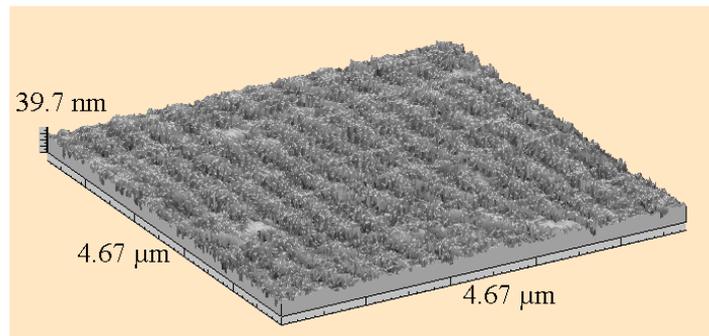


Figure 4–26: Micrographies de surface des substrats oxydés: acier 1040 préchauffé à 573 K (a), à 723 K (b), et acier 9310 préchauffé à 723 K(c).



$$R_a=3.64\text{nm}, R_z=31.1\text{nm}, R_{\text{max}}=39.7\text{nm}$$

Figure 4–27 : Topographie d'un substrat poli avant préchauffage.

Les Figure 4–28 et 4-31 présentent les topographies de surface et les rugosités des substrats 1040 préchauffés à 573 et 723 K respectivement. La Figure 4–30 montre les topographies et les mêmes paramètres pour, cette fois, les substrats d'acier faiblement alliés préchauffés à 723 K. Une distribution homogène de grains d'oxyde caractérise la surface des substrats d'acier1040 préchauffés à 573 K. Le préchauffage de ces substrats à 723 K induit une modification topographique en surface. Une structure de grains plus fine, composée de

plateaux et de vallées a été observée. La plus fine taille de grains peut être reliée à la nucléation et à la croissance de l'hématite à partir de la magnétite.

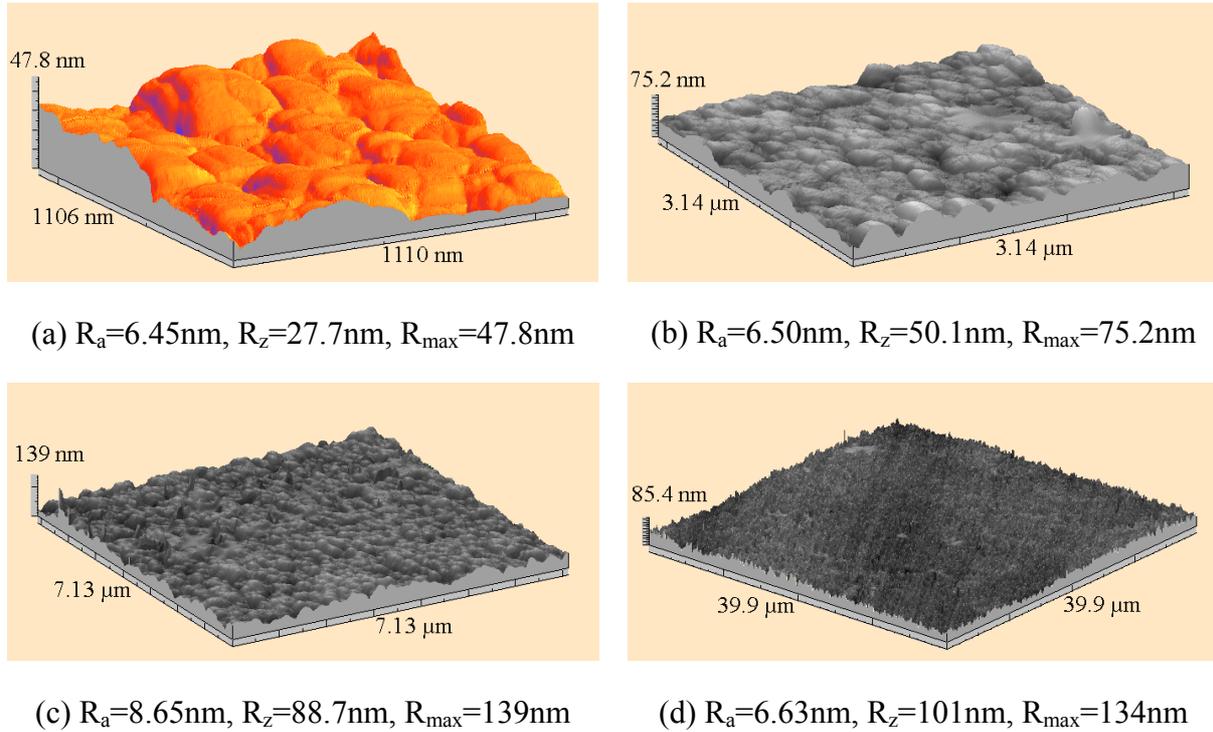
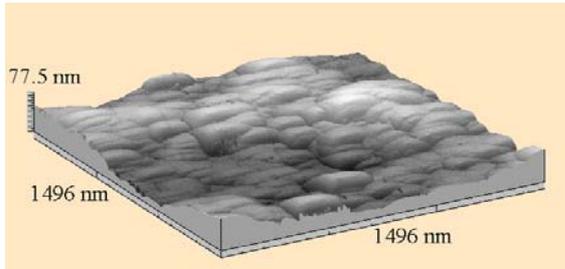


Figure 4–28 : Topographie des substrats d'acier 1040 préchauffés à 573 K.

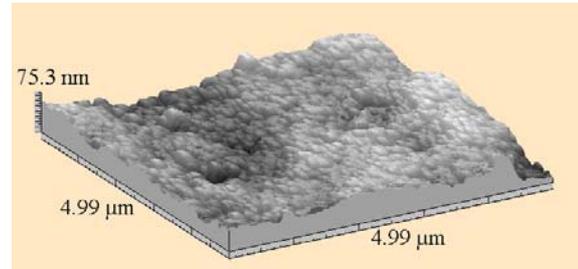
Dans les études antérieures [389, 390], il est suggéré que l'hématite croît sur la couche externe de magnétite pendant le chauffage de l'acier 1040 par le jet plasma à des températures supérieures à 673 K, et que le film d'oxyde est composé d'une double couche : la couche d'hématite en surface et la couche interne de magnétite. Dans une autre étude portant sur l'oxydation d'un acier doux [391], les auteurs ont montrés qu'en chauffant un échantillon à 673 K pendant une heure dans l'air, la couche d'oxyde sur la pearlite avait une épaisseur de 1000 nm alors qu'elle n'était que de 200 nm sur la ferrite.

Le plateau observé sur les surfaces des substrats, peuvent, dans notre cas, être considérés comme des couches d'oxyde sur des grains de pearlite et les vallées comme des couches d'oxyde sur des grains de ferrite. L'augmentation de la rugosité du substrat par les grains d'oxyde est principalement due à la formation de la structure plateau-vallée sur la

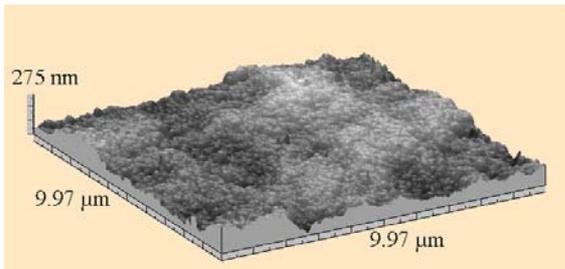
surface. La moyenne de la différence de hauteur entre la couche d'oxyde sur pearlite et sur les grains de ferrite a été chiffrée à 180 ± 52 nm et pour une largeur de vallée de $8,2 \pm 3,7$ μm .



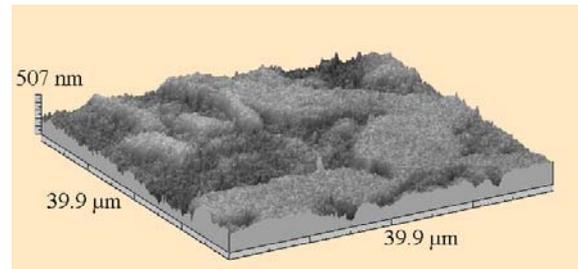
(a) $R_a=13.6\text{nm}$, $R_z=58.1\text{nm}$, $R_{\text{max}}=77.5\text{nm}$



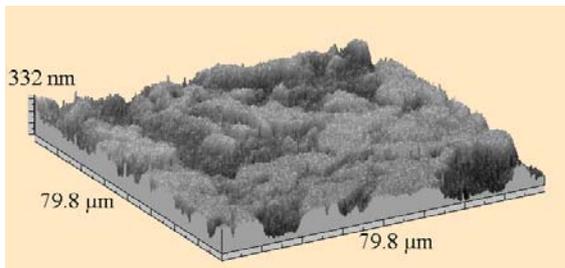
(b) $R_a=10.4\text{nm}$, $R_z=59.3\text{nm}$, $R_{\text{max}}=75.3\text{nm}$



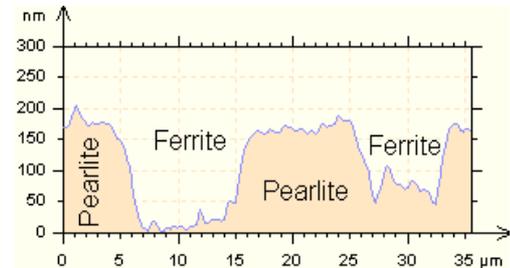
(c) $R_a=35.5\text{nm}$, $R_z=229\text{nm}$, $R_{\text{max}}=275\text{nm}$



(d) $R_a=60.4\text{nm}$, $R_z=431\text{nm}$, $R_{\text{max}}=587\text{nm}$



(e) $R_a=54.9\text{nm}$, $R_z=397\text{nm}$, $R_{\text{max}}=432\text{nm}$



(f)

Figure 4–29 : Topographie des substrats (a–e) et profil de la surface (f) d'acier 1040 préchauffés à 723 K.

La couche d'oxyde sur la surface du substrat d'acier faiblement allié préchauffé à 723 K montre une structure de grains plus fine et une absence de plateaux comme vu sur le substrat d'acier 1040. La plus fine structure de grain de la couche d'oxyde suggère la croissance d'hématite sur de la magnétite même plus fine.

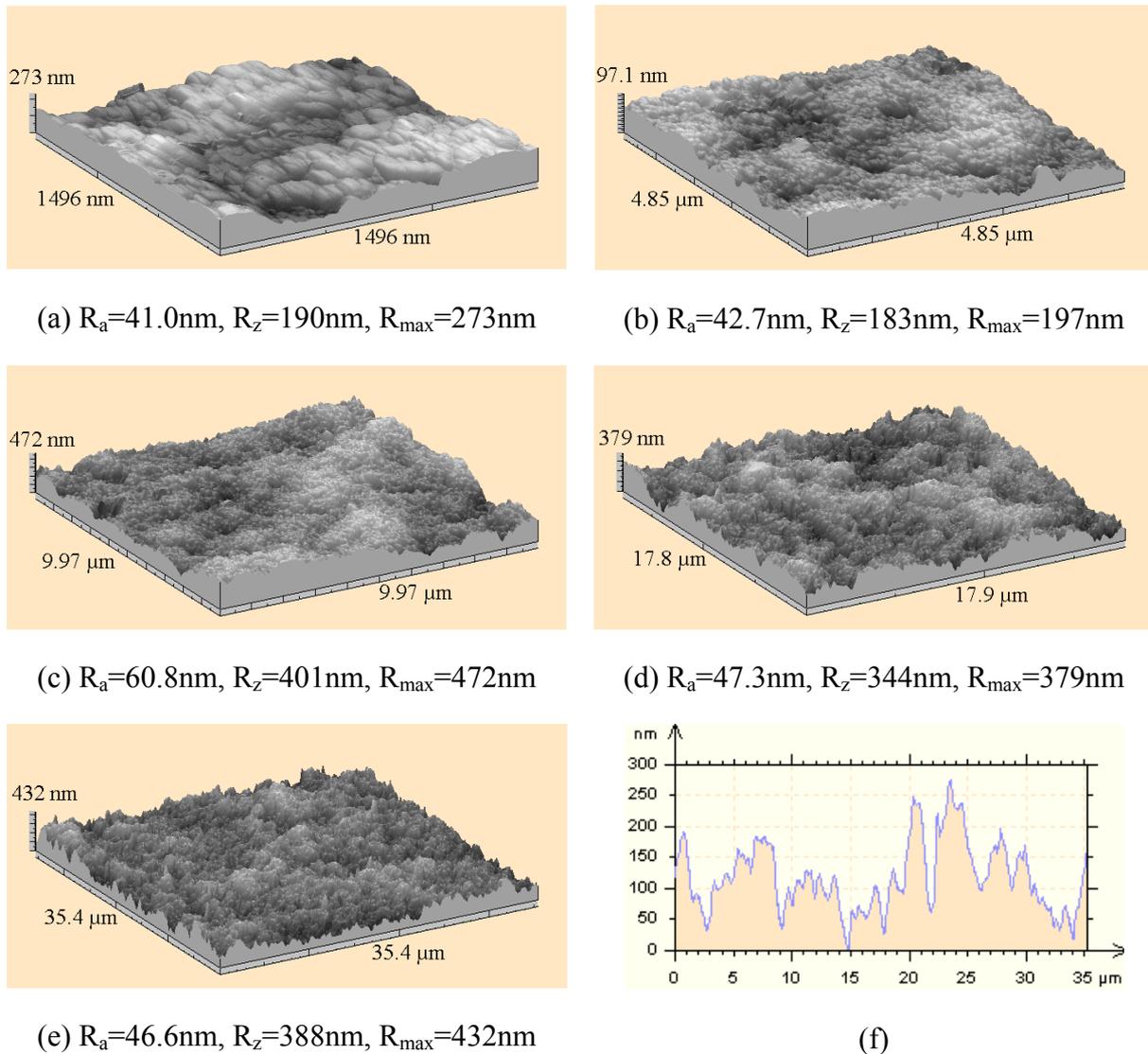


Figure 4–30: Topographie des substrats (a–e) et profil de la surface (f) d’acier 9310 préchauffés à 723 K.

La formation des bulles dans les splats sur des substrats oxydés peut être expliquée par la modification de topographie des surfaces par l’oxydation. Les bulles sont visibles dans les splats tirés sur les substrats comportant des grains de pearlite et de ferrite (grossiers) bien définis associés à une topographie comportant des plateaux et vallées (ségrégation). La particule à l’impact a pu « piéger » des gaz dans les vallées internes (zone de ferrite) qui après chauffage et dilatation a pu s’échapper à travers le splat étalé provoquant la formation des bulles. Dans la mesure où il a été observé que pour les splats d’acier sur les substrats d’acier

1040 préchauffés à 673 et 723 K, la hauteur de la partie centrale de la bulle était inférieure à la ligne de référence (surface de substrat), la présence de bulle sur la zone de ferrite peut être affirmée.

La formation de splats éclaboussés et de bords en dents de scie créés sur le substrat oxydé peut s'expliquer par le faible transfert thermique du splat vers le substrat. La température reste élevée durant un temps plus long, ce qui maintient la tension de surface ainsi que la viscosité des particules étalées plus faible pendant plus longtemps et donc diminue le retrait des bords. Le transport des gaz présents dans la couche d'oxyde peut provoquer des interfaces splat-oxyde poreux si ceux-ci restent piégés à l'interface. Les liaisons de faible qualité, liées aux interfaces poreuses, augmentent le temps de solidification des particules [392]. La nucléation inhomogène et la solidification localisée peuvent se produire dans les splats car une distribution non uniforme des gaz piégés peut être envisagé. Cela entrave l'étalement des particules et provoque le phénomène d'éclaboussement selon Sampath et Herman [383].

Fukomoto et al [372, 373] ont considéré que l'éclaboussement est très probable pour les particules ayant une couche inférieure poreuse. De plus, les gaz traversant les particules étalées peuvent générer une instabilité du flux liquide. Tous ces phénomènes privilégient les splats éclaboussés. En plus de ces facteurs, la modification de la rugosité de surface des substrats induits par leur oxydation, les irrégularités et aspérités de surface qui peuvent gêner l'étalement des particules liquides favorisant la formation des splats plus petits et épais et peut provoquer l'éclaboussement des particules.

4.3. DEGRE D'ETALEMENT DES SPLATS

Le degré d'étalement des particules (ξ) est défini par l'équation :

$$\xi = \frac{D}{d} = aR_c^n \quad \text{Equation 4-5}$$

avec a et n constantes

D diamètre des splats

d diamètre des particules à l'impact

Le diamètre (D) et l'épaisseur moyenne (e) des splats d'acier et d'alumine ont été mesurées par profilométrie (voir Figure 4–31 et Figure 4–32) et en utilisant l'Equation 4-6, d a été calculé. Cette relation est seulement valable si le volume du splat reste identique à celui de la particule avant impact.

$$d = 1.145(D^2 e)^{1/3}$$

Equation 4-6

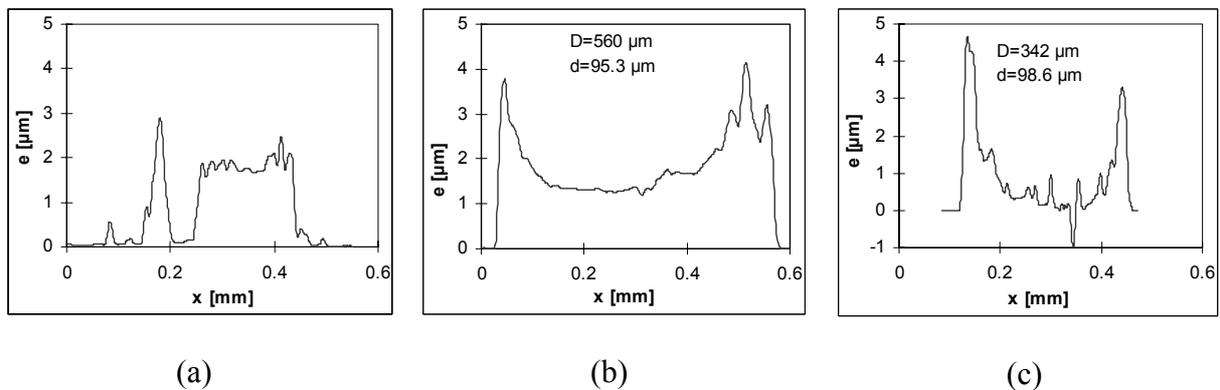


Figure 4–31 : Profils des splats d'acier 316L sur substrat d'acier 1040 froid (a), préchauffé à 573 K (b) et préchauffé à 723 K (c).

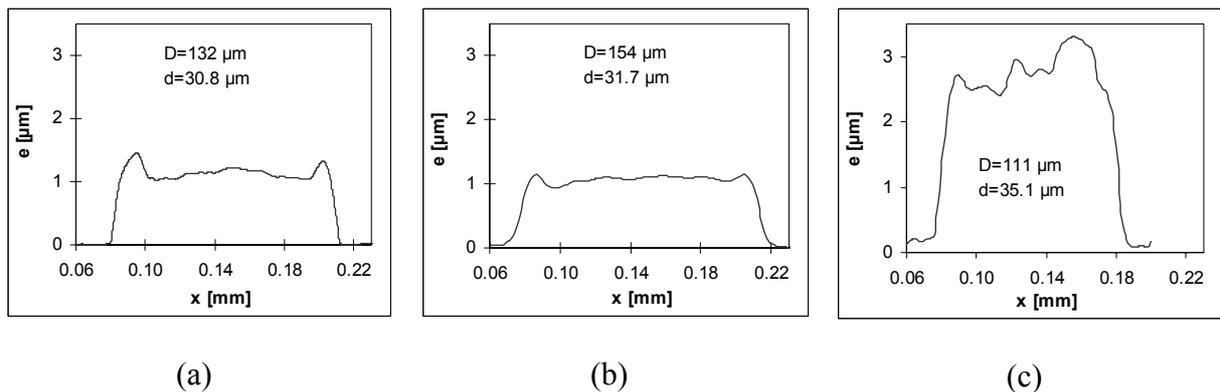


Figure 4–32 : Profils des splats d'alumine sur substrat d'acier 1040 froid (a), préchauffé à 573 K (b) et préchauffé à 723 K (c).

La Figure 4–33 résume le degré d'étalement des splats d'acier et d'alumine. L'étalement optimal des splats a été mesuré sur des substrats préchauffés à 573 K (Figure 4–

33 a). Dans toutes les conditions, les valeurs d'étalement de l'acier sont plus élevées que celles relative à l'alumine (de l'ordre de 1.2 à 573 K). Le nombre Re plus important pour les particules d'acier à l'impact (Figure 4-1) peut expliquer leurs meilleurs étalements. En utilisant les valeurs de Re et leur ξ des particules à l'impact, les constantes a et n (Equation 4-5) ont été estimées à 2.4 et 0.1 respectivement.

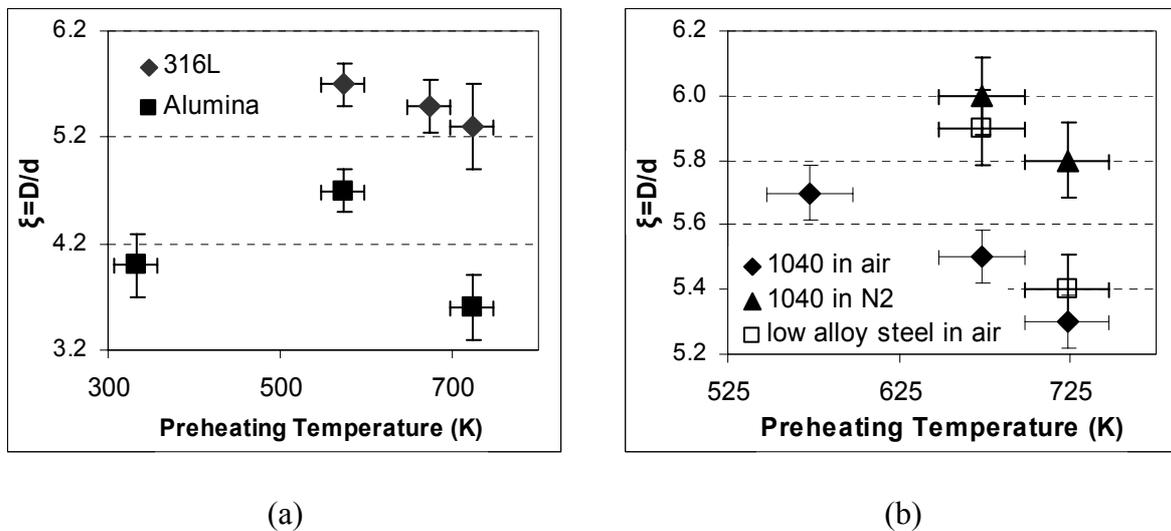


Figure 4-33 : Degré d'étalement des particules d'alumine et d'acier 316L sur substrat d'acier 1040 préchauffé à différentes températures sous air (a). Degré d'étalement des particules d'acier 316L sur substrats d'acier 1040 et 9310 préchauffés dans différentes conditions (b).

La Figure 4-33 b précise l'influence de l'oxydation de la surface de substrat sur l'étalement des particules. Dans les mêmes conditions d'oxydation, le coefficient D/d des splats d'acier est plus élevé sur les substrats 9310 (l'acier faiblement allié) que sur les substrats 1040. Le préchauffage des substrats d'acier 1040 dans l'azote a permis de limiter cette oxydation et par conséquent a également amélioré l'étalement des splats. Ces résultats peuvent être principalement justifiés par la topographie des oxydes qui introduisent une rugosité importante empêchant l'étalement des particules.

4.4. CONCLUSIONS

La morphologie et l'étalement des particules d'alumine et d'acier, projetées séparément ainsi que co-projetées, ont été étudiés sur les substrats d'acier 1040 et 9310 en faisant varier les conditions de préchauffage des substrats.

- Sur les substrats froids ($T_s \sim 323$ K) les splats d'acier et d'alumine aussi bien que les splats co-projetés présentent une forme éclaboussée. La morphologie et l'étalement s'améliorent pour des substrats chauffés à 573 K.
- Les splats d'acier et d'alumine présentent la même morphologie et s'étale toujours de la même façon qu'ils soient projetés seuls ou ensemble.
- Sur les substrats d'acier 1040 oxydés, les splats éclaboussés avec des bulles ont été collectés. L'éclaboussement et la formation des bulles ont été plus importants pour les particules ayant une faible viscosité et Re plus élevé. Les études portant sur les conditions d'oxydation et la caractérisation des oxydes formés sur les substrats mettent en évidence l'importance de l'épaisseur et la porosité de la couche ainsi que la topographie de la surface. La couche d'oxyde formée induit une rugosité de la surface qui provoque une nucléation inhomogène ainsi qu'une solidification localisée des particules favorisant leur éclaboussement pendant l'étalement. Les bulles présentes dans les splats montrant des plateaux et vallées résultent du piégeage des gaz dans les vallées qui après chauffage et dilatation se sont échappées à travers le splat étalé formant des bulles.

5. CHAPITRE V

ELABORATION ET CARACTERISATION DES DEPOTS

Les poudres d'alumine et d'acier ont dans un premier temps été projetées seules de façon à optimiser séparément les propriétés des dépôts. Les cermets ont ensuite été projetés. Les analyses de la structure et des phases ainsi que des propriétés des dépôts métalliques, céramiques et cermets sont présentées dans ce chapitre. Les dépôts sont réalisés sur les substrats sablés ($R_a 4.1 \pm 0.4 \mu\text{m}$) d'acier 1040. Les paramètres de projection plasma sont rassemblés dans les Tableaux 2-6 et 2-7. La température de préchauffage des substrats et la température de déposition varient selon les cycles présentés dans le paragraphe 2.3.2.

5.1. STRUCTURE DES DEPOTS

5.1.1. Dépôts d'alumine

Les Figure 5–1 a et b présentent, respectivement, les micrographies en coupe polie et après fracture des dépôts d'alumine élaborés à 573 K.

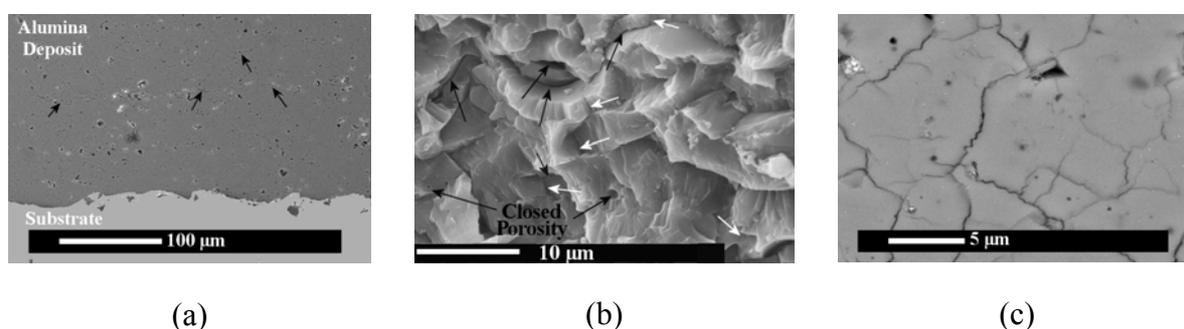


Figure 5–1 : Micrographies (MEB) en coupe polie (a) et fracturée (b), et en surface polie (c et d) du dépôt d'alumine élaboré à 573 K. (Paramètres de projection Tableaux 2-6 et 2-7).

Les défauts interlamellaires (flèches noires sur la Figure 5–1) et de la porosité peuvent être observés sur ces images. La Figure 5–1 b montre la structure lamellaire du dépôt d'alumine et la microstructure colonnaire des splats ainsi que les défauts intralamellaires (flèches blanches). Les micrographies de la surface polie du dépôt d'alumine (Figure 5–1 c) mettent en évidence la présence de porosité ainsi que des microfissures. Ces microfissures, liées aux contraintes de trempe, indiquent des contacts de bonne qualité entre les splats. Une structure similaire a été observée pour des dépôts d'alumine réalisés à 400 et 723K.

Le taux de porosité des dépôts, estimé par traitement d'images (le détail de la technique est présenté dans les travaux précédents [393, 394, 395]), est de $4.7 \pm 0.9\%$, $2.3 \pm 0.7\%$ et $3.3 \pm 0.5\%$, respectivement, pour des dépôt élaborés à 400, 573 et 723 K.

5.1.2. Dépôts d'acier inoxydable

La Figure 5–2 illustre les micrographies optiques et MEB des dépôts d'acier 316L réalisés à 573 K. Ces images mettent en évidence des inclusions d'oxyde (sombre) dans la phase métallique (claire) et une très faible quantité de défauts inter et intra lamellaires dans le dépôt. Une structure quasi-identique du dépôt a été obtenue en changeant la température de déposition ou le type de poudre projetée (Techphy ou Metco). Les micrographies en coupe fracturée (Figure 5–3) montrent la structure lamellaire, la fracture ductile (indiquée par les flèches) et les « pull outs » des splats.

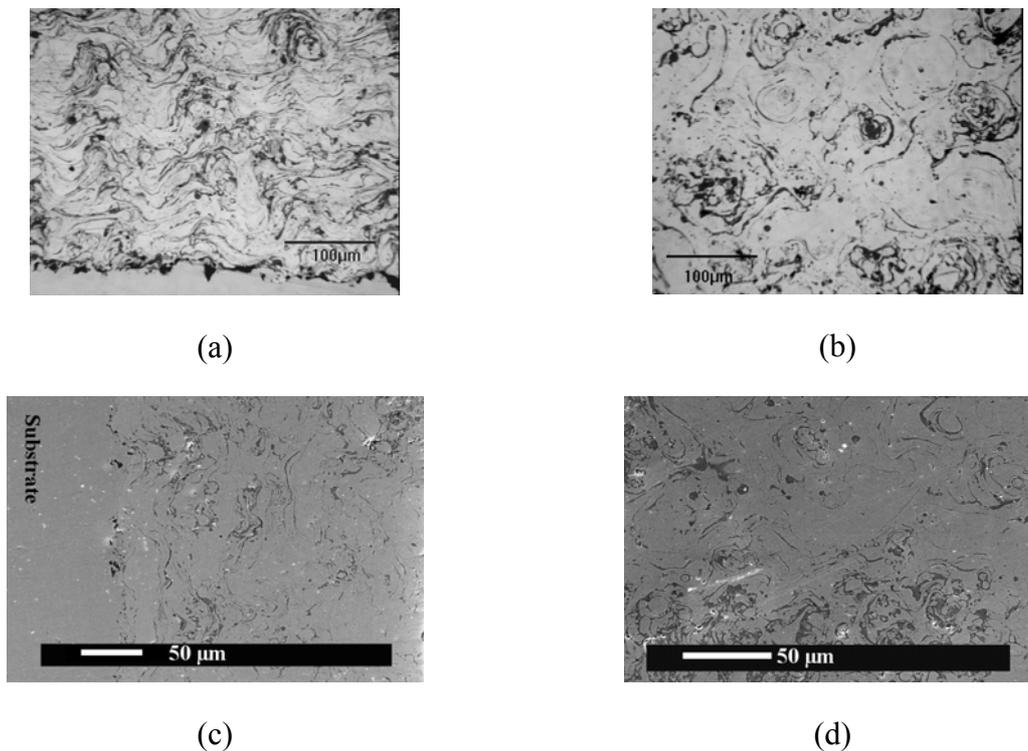


Figure 5–2 : Micrographie optique (a et b) et micrographie (MEB) (c et d) du dépôt d'acier (Techphy) élaboré à 573 K (Paramètres de projection : Tableau 2–6 et Tableau 2–7).

Le taux d'oxyde dans les dépôts d'acier a été mesuré par traitement d'images et à l'aide d'un appareillage LECO, les résultats sont rassemblés sur les Figure 5-4 a et b respectivement. On ne remarque aucune évolution significative du taux d'oxyde en fonction de la température de déposition tandis que, dans les mêmes conditions, le dépôt Metco montre une faible quantité d'oxyde comparée au dépôt Techphy. Le taux inférieur d'oxyde en Metco peut être lié à la faible quantité d'oxyde formé en vol (voir paragraphe 3.3.4).

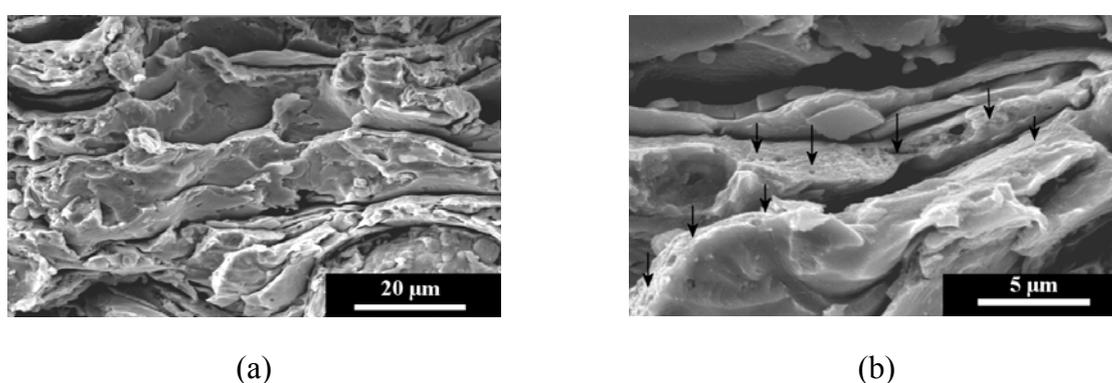


Figure 5-3 : Micrographie (MEB) d'une fracture en coupe du dépôt d'acier (Techphy) élaboré à 573 K (voir Tableau 2-6 et Tableau 2-7 pour des paramètres de projection).

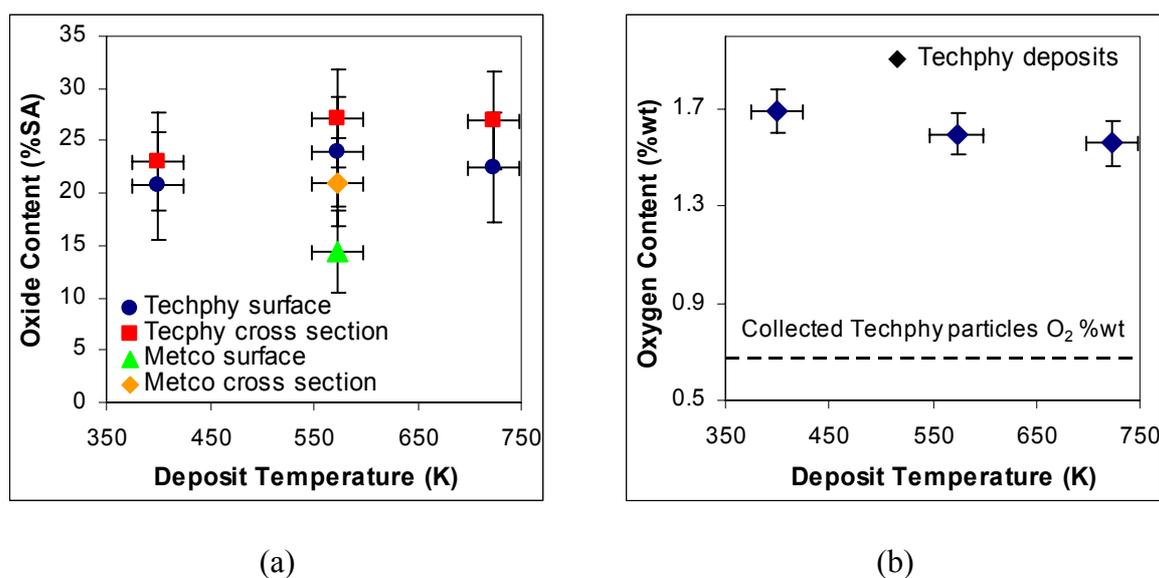


Figure 5-4 : Taux d'oxyde dans les dépôts d'acier en fonction de la température de déposition mesurée par traitement d'image (a) et par LECO (b). (Paramètres de projection : Tableaux 2-6 et 2-7).

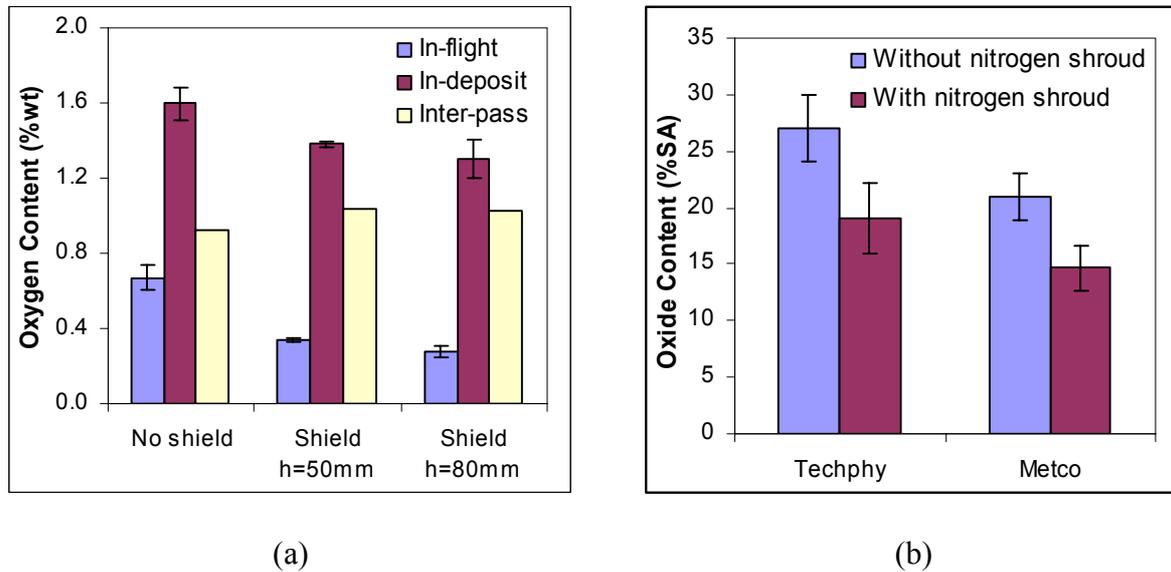


Figure 5–5 : Teneur en oxygène des dépôts d’acier Techphy élaborés en utilisant les prolongateurs (a) et pourcentage surface d’oxyde des dépôts d’acier Techphy et Metco réalisés avec ou sans gainage d’azote (b). (Température de déposition = 573K. Paramètres de projection : Tableau 2–6 et Tableau 2–7).

Les dépôts d’acier ont été aussi fabriqués en limitant l’oxydation soit par les prolongateurs (paragraphe 3.3.6) soit par le gainage d’azote autour des substrats (limite l’oxydation entre les passages successifs - 2.2.3). La Figure 5–5 donne le taux d’oxyde dans ces dépôts pour diverses conditions expérimentales. On constate que les prolongateurs de gainage réduisent l’oxyde dans les dépôts de 27% (Figure 5–5 a) due à la diminution de l’oxydation en vol des particules projetées. En revanche, la teneur en oxyde entre les passages successifs reste constante à 1.00 ± 0.06 % massique. Le gainage d’azote autour des substrats a permis de réduire l’oxyde de ~30% entre les passages (Figure 5–5 b). Il a été aussi mesuré qu’environ 43% de l’oxyde totale contenu dans le dépôt est formé en vol.

5.1.3. Dépôts cermets

Les dépôts cermets ont été obtenus par co-projection de l’alumine et de l’acier (Techphy). Le débit de chaque poudre varie (le débit total étant constant) de façon à réaliser des dépôts cermet ayant différentes compositions en alumine et en acier. Les micrographies de la coupe et de la surface du dépôt cermet contenant 25 % massique d’alumine (Figure 5–6 a et b) mettent en évidence une structure lamellaire présentant une distribution très homogène

d'acier (claire) et d'alumine (sombre), aussi vérifiée par l'analyse SDE (Figure 5–6 c-e). Les micrographies des dépôts cermets contenant 50% et 75% d'alumine (Figure 5–7 et Figure 5–7) montrent aussi une distribution bien homogène de chacune des phases.

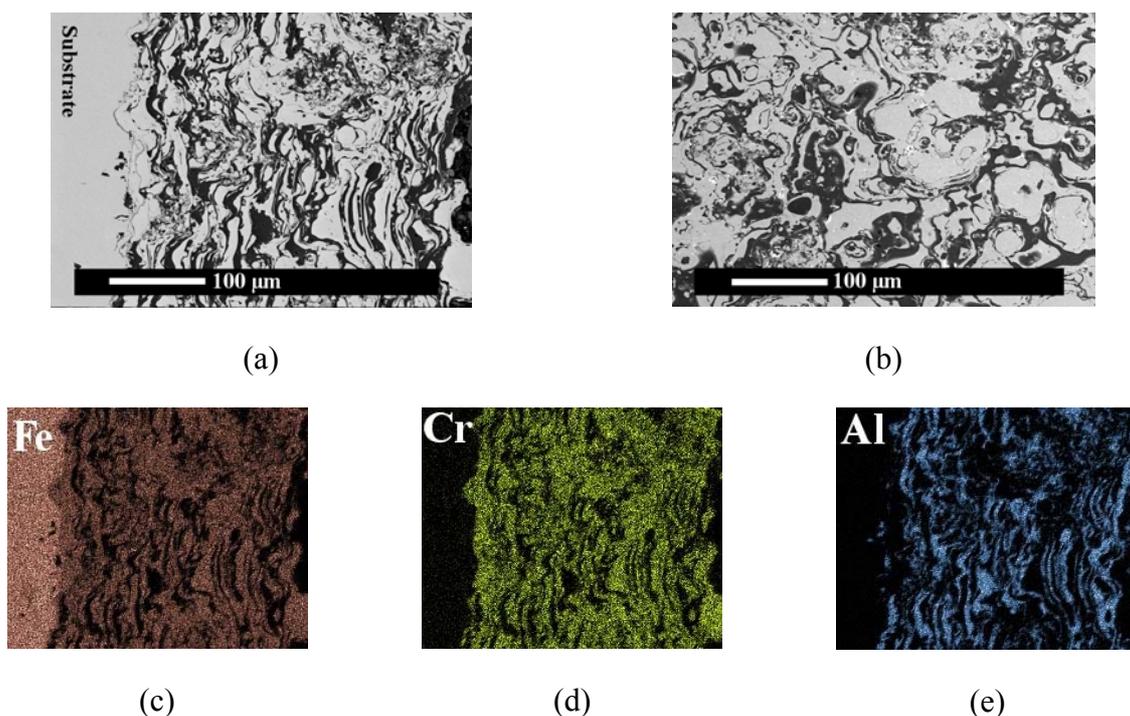


Figure 5–6 : Micrographies en coupe (a) et de la surface (b) du dépôt cermet 25% alumine – 75% acier. Cartographie SDE de la coupe transversale du dépôt (c, d et e). (Température de dépôt = 573K. Voir Tableau 2–6 et Tableau 2–7 pour les paramètres de projection).

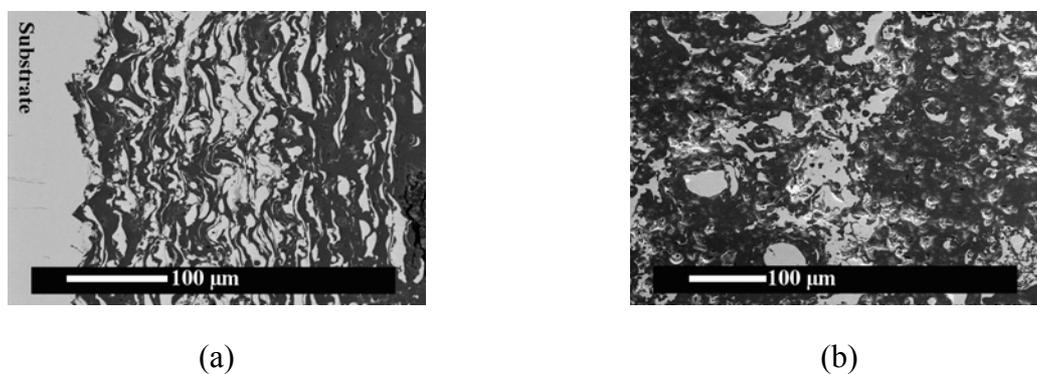


Figure 5–7 : Micrographies du dépôt cermet 50% alumine-acier en coupe (a) et en surface(b), (Température de dépôt = 573K. Paramètres de projection : Tableaux 2-6 et 2-7).

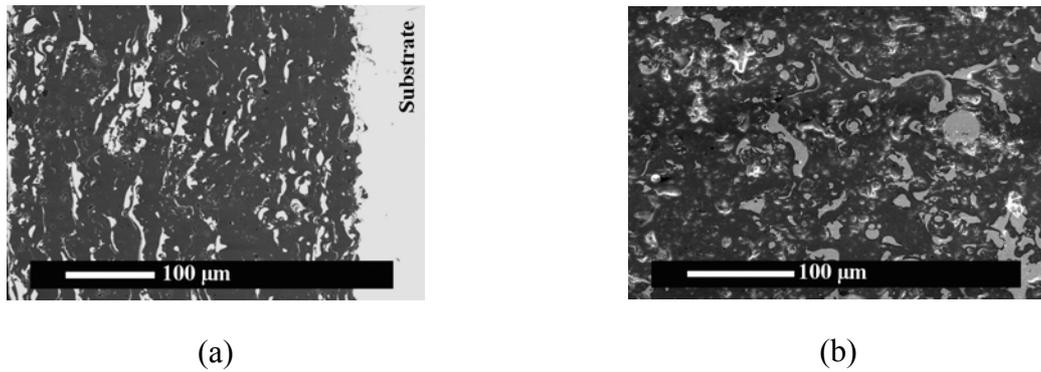


Figure 5–8 : Micrographies du du dépôt 75% alumine-acier en coupe (a) et en surface(b). (Température de déposition = 573K. Paramètres de projection : Tableaux 2-6 et 2-7).

5.2. CARACTERISATION DES PHASES

5.2.1. Dépôt d'alumine

Dans les dépôts d'alumine, la phase γ mise en évidence par DRX est majoritaire (Figure 5–9) et seuls quelques pics de faible intensité d'alumine- α (la phase principale de poudre projetée) sont présents.

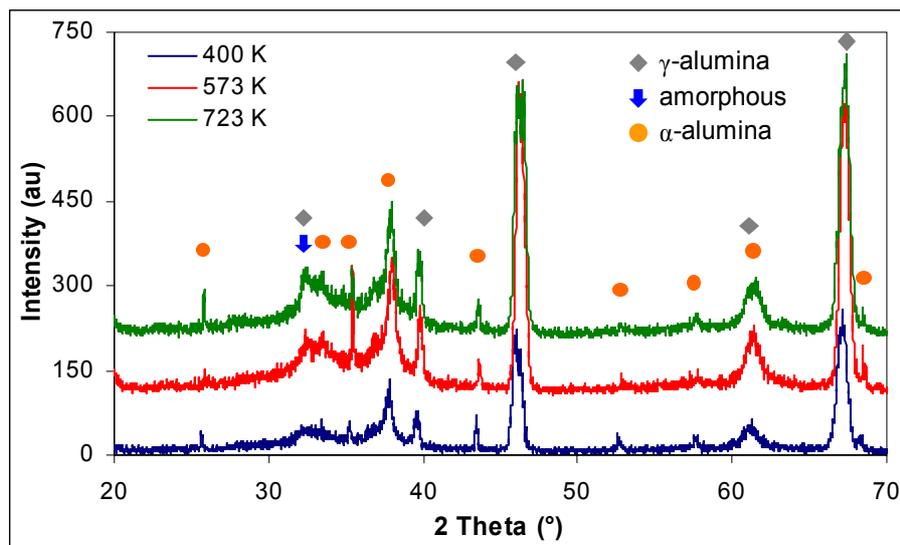


Figure 5–9: Diffractogrammes des dépôts d'alumine.

Le rapport des intensités des pics α sur γ des dépôts fabriqués à 400, 573 et 723 K sont 0,52, 0,54 et 0,63 respectivement. La forme de la zone entre $32^\circ > 2\theta > 35^\circ$ des diffractogrammes est typique de la présence d'une phase amorphe. Dans les travaux précédent [396, 397, 398, 399], la nucléation et la croissance de l'alumine γ ont été aussi observées, du fait de sa faible enthalpie libre de formation et du refroidissement rapide des particules. La formation des phases nanocristallines et amorphes sont également proposées [400, 401]. La nucléation et la croissance de ces phases métastables dépendent de l'angle de contact de la particule fondue avec le substrat ou la sous-couche, ainsi que du transfert thermique et de la nature du substrat [402]. Ces phases peuvent subir une série de transformations aboutissant à la phase α . Cette transformation est favorisée par la température [396].

5.2.2. Dépôts d'acier inoxydable

Les diffractogrammes des dépôts d'acier (Figure 5–10 a) indiquent que l'austénite est la phase principale tandis que l'on remarque aussi la ferrite en très faible quantité.

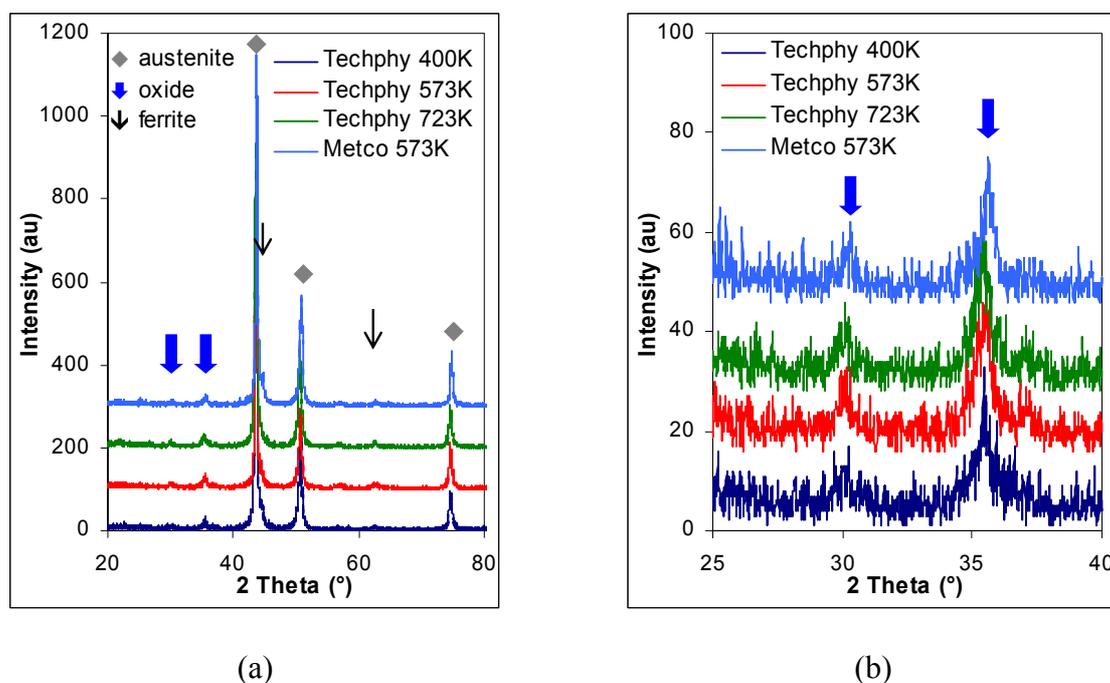


Figure 5–10 : Diffractogrammes des dépôts d'acier.

Les deux nouveaux pics apparus vers 30° et $35,5^\circ$ (2 θ), présentent une très faible intensité qui ne permet pas l'analyse précise des phases oxydes (voir aussi Figure 5–10 b). Le spectre Mössbauer (Figure 5–11 a) du dépôt ne montre que la phase austénite paramagnétique. Sur le spectre IRTF de la Figure 5–11 b, les deux bandes, localisée à 701 et 539 cm^{-1} , correspondent à l'oxyde de type spinelle $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.

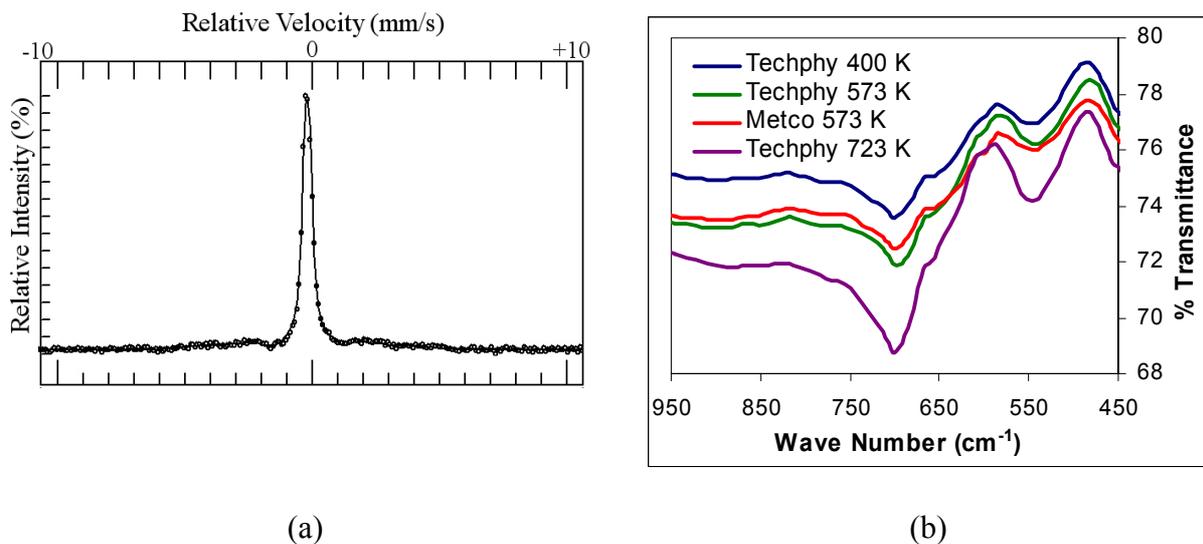


Figure 5–11: Spectre Mössbauer du dépôt d'acier Techphy (a). Spectres IRTF des dépôts d'acier indiquant $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ (b). (Paramètres de projection des Tableau 2–6 et Tableau 2–7).

5.2.3. Dépôts cermets

Les dépôts cermets ont été réalisés à 573 K en faisant varier le pourcentage massique d'alumine et d'acier (Techphy). Des nouvelles phases ne sont pas identifiables par DRX. Les diffractogrammes présentent des phases caractérisées précédemment dans les dépôts d'alumine ou d'acier (Figure 5–12).

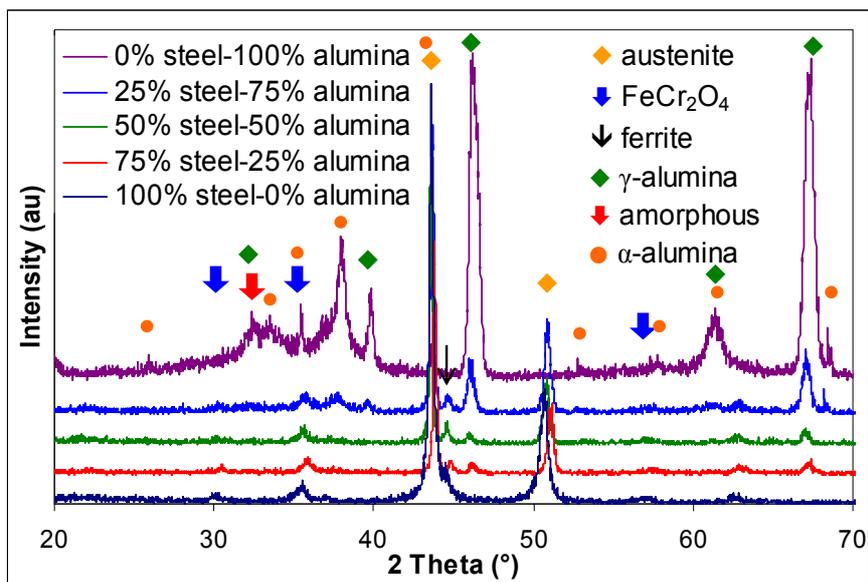


Figure 5–12 : Diffractogrammes des dépôts cermets.

5.3. PROPRIETES DES DEPOTS

5.3.1. Masse volumique

Le Tableau 5–1 rassemble les valeurs de la masse volumique des dépôts mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède. La masse volumique des dépôts d'acier Techphy s'améliore en fonction de la température de déposition. Une amélioration de l'étalement des particules et de la morphologie des splats (comme il a été discuté dans le chapitre IV) peut expliquer cet accroissement. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées dans les travaux précédents [403] tandis qu'ils les restent légèrement inférieures à la masse volumique de l'acier 316L massif ($\sim 7.9 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$) du fait de la présence des défauts dans les dépôts tel que les oxydes et la porosité. Le dépôt Techphy projeté avec le prolongateur de gainage présente une masse volumique moyenne de $7.64 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ (soit une amélioration de 0.8%). La poudre Metco, ayant dans le jet une vitesse et un nombre de Re plus faibles que la poudre Techphy conduit à des dépôts de masse volumique inférieure (l'amélioration est seulement de 1.6%), dans les mêmes conditions de projection. La masse volumique des dépôts d'alumine est supérieure à celle de l'alumine- γ massif ($\sim 3.6 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, cette valeur est cependant, fortement dépendant de la teneur en H_2O de l'alumine). La présence de phase α ($\rho \sim 3.9 \cdot 10^3$

kg.m⁻³), mise en évidence dans les diffractogrammes, peut expliquer la faible porosité, l'absence de défauts et leur masse volumique élevée. Les valeurs sont plus importantes que celles obtenus dans les travaux précédents [404, 405].

Tableau 5–1 : Masse volumique des dépôts mesurée par méthode Archimède.

Température de déposition (K)		Masse volumique.10 ³ (kg.m ⁻³)		
		400	573	723
Acier	Techphy	7.32±0.14	7.58±0.10	7.71±0.15
	Techphy projetée avec le prolongateur	-	7.64±0.12	-
	Metco	-	7.46±0.07	-
Alumine		-	3.66±0.05	-

5.3.2. Dureté et module d'élasticité

5.3.2.a *Dépôts d'alumine*

La microdureté des dépôts a été mesurée par indentation Vickers et Knoop. Pour Knoop, les valeurs proposées résultent de la moyenne de 25 mesures dans 3 directions différentes comme le montre le Figure 5–13.

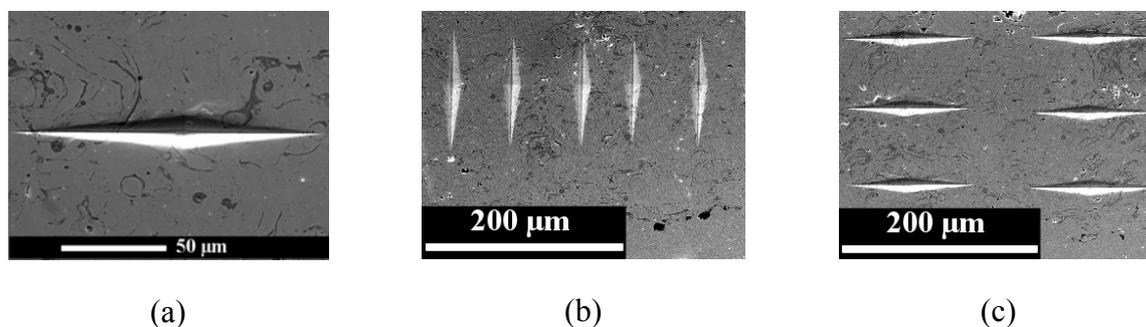
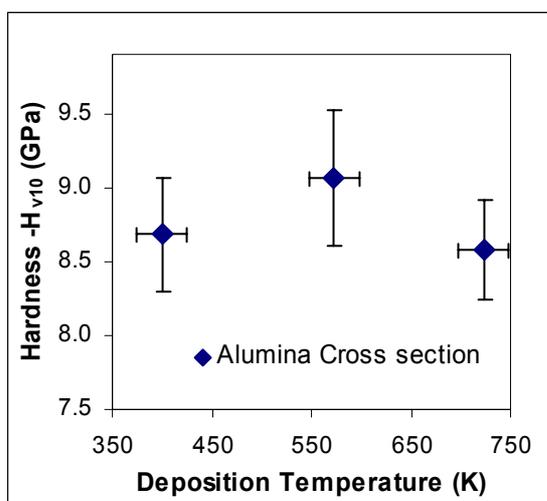
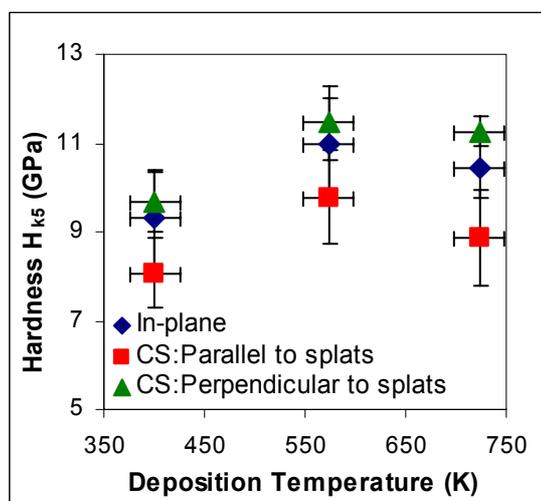


Figure 5–13 : Empreintes Knoop: perpendiculaire à la projection (a), parallèle à la projection et perpendiculaire à l'étalement des particules (b), parallèle à la projection et à l'étalement des particules (c).

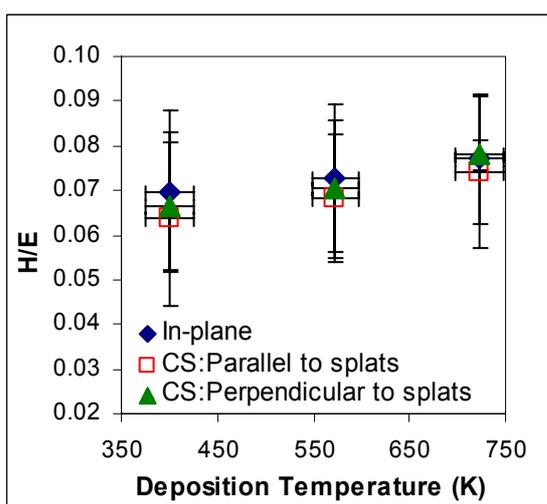
Les Figure 5–14 a et b présentent, respectivement, les valeurs de microdureté Vickers et Knoop des dépôts d'alumine en fonction de leur température de dépôt. Les valeurs optimales ont été obtenues pour les dépôts réalisés à 573 K. Ces valeurs dépendent évidemment de la direction d'indentation; les empreintes perpendiculaires aux lamelles fournissent des valeurs de dureté plus élevées.



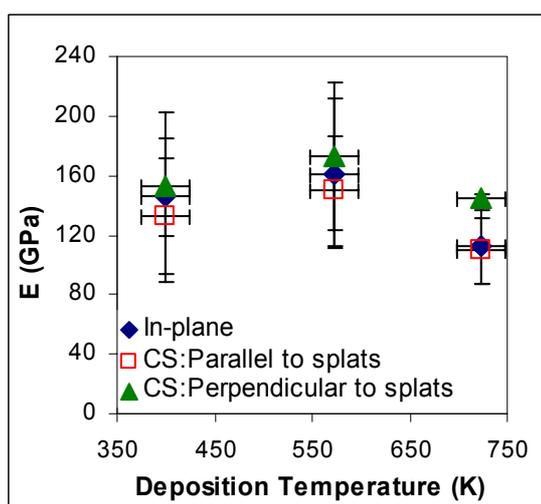
(a)



(b)



(c)



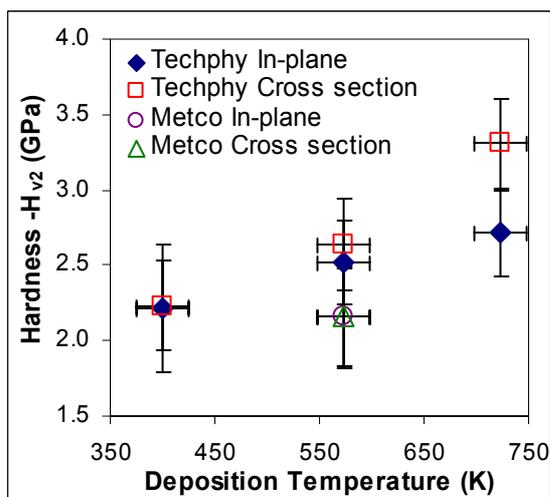
(d)

Figure 5–14 : Micro duretés Vickers (a) et Knoop (b), rapport entre dureté (H) et module d'élasticité (E) (c) et E (d) des dépôts d'alumine. [CS= cross section].

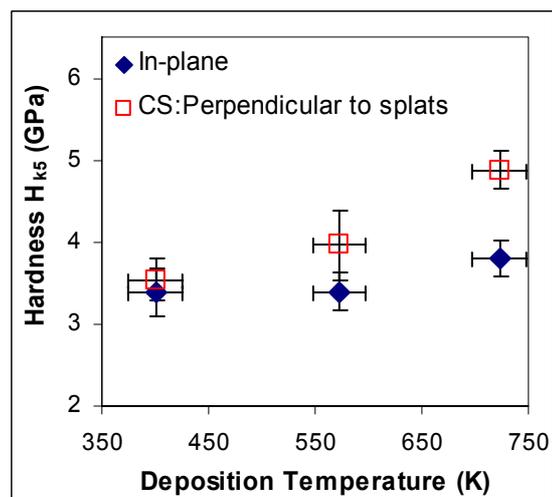
D'après Li et Ding [406], le glissement des contacts interlamellaires et la fissuration se produisent facilement quand l'indentation est parallèle à l'étalement des splats ce qui peut expliquer la dureté moindre dans cette direction pour nos échantillons. L'indentation Knoop a été aussi employée pour mesurer le module d'élasticité (E) des dépôts d'alumine (cf. paragraphe 2.4.3 pour le détail de la méthode) et les résultats sont rassemblés sur la Figure 5–14 d (Figure 5–14 c présentant le rapporte H/E). Les valeurs du module d'élasticité des dépôts sont plus élevées que celles mesurées par d'autres auteurs [407] mais restent de l'ordre de 2.5 fois inférieures à l'alumine massif. Dans les travaux précédents [408, 409, 410], il a été suggéré que la microstructure, la présence de défauts et l'inhomogénéité des dépôts expliquent la diminution de E. Les valeurs optimales de E ont été obtenues pour les dépôts élaborés à 573 K. Les différences du module d'élasticité liées à la direction d'empreinte sont dues à l'anisotropie de dépôts, comme discuté en détail par Leigh et al. [407]. Le rapport $E_{//}/E_{\perp}$ ($E_{//}$: E en coupe et parallèlement à la surface de déposition (perpendiculaire aux splats), et E_{\perp} : E en surface soit perpendiculaire à la surface de déposition) pour les dépôts d'alumine fabriqués à 400, 573 et 723 K sont, respectivement, 1.0, 1.1 et 1.3.

5.3.2.b Dépôts d'acier inoxydable

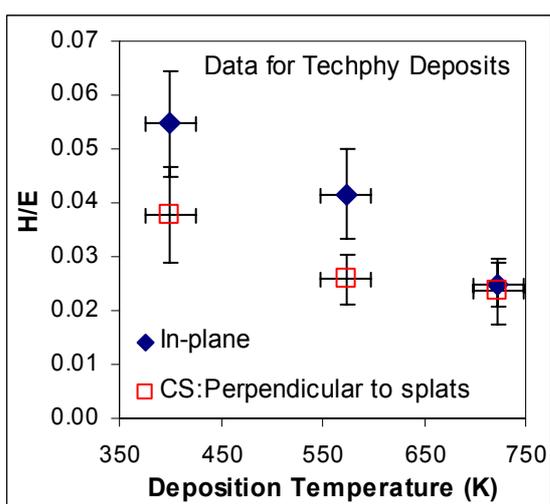
Les Figure 5–15 a et b rassemblent les valeurs de micro-dureté (vickers et knoop) tandis que les Figure 5–15 c et d présentent le rapport H/E et des valeurs de module d'élasticité des dépôts d'acier en fonction de leur température de déposition 573 K. Les propriétés optimales sont obtenues pour les dépôts élaborés à 723 K. L'influence du taux d'oxydes dans les dépôts à été étudiée en projetant les dépôts de poudre d'acier Techphy avec ou sans prolongateur de gainage (soit 27% réduction de taux de l'oxygène dans les dépôts). Les Figure 5–16 a et b montrent que la réduction d'oxygène se traduit par une dégradation des propriétés mécaniques tel que dureté et élasticité. Dans les travaux précédents, il a été démontré que les oxydes dans un dépôt métallique peuvent améliorer la résistance contre l'abrasion [411] et contre la rupture compressive [412]. Les dépôts d'acier Metco présentent des duretés Vickers et Knoop (cf Figure 5–15 a et Figure 5–16 a) ainsi qu'un module d'élasticité (cf Figure 5–16 b) inférieurs à ceux des dépôts Techphy ce qui peut être expliqué par les faibles densité et taux d'oxyde de dépôts Metco.



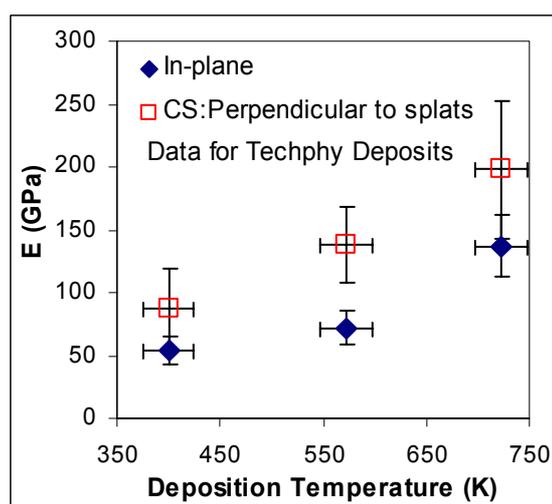
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5–15 : Micro duretés Vickers (a) et Knoop (b), rapport entre dureté (H) et module d'élasticité (E) (c) et E (d) des dépôts d'acier. [CS= coupe].

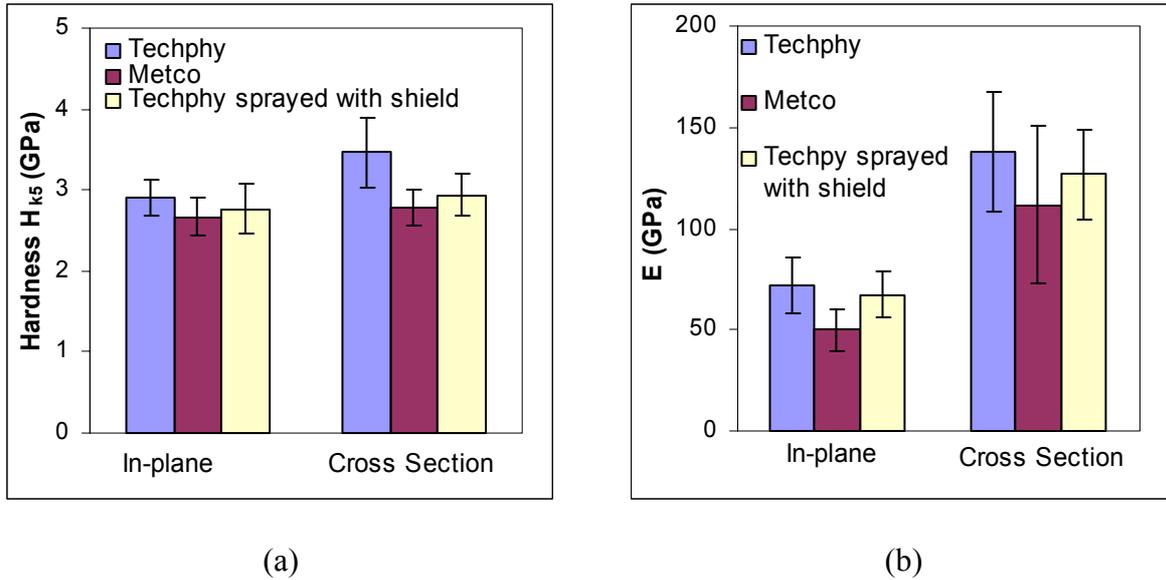


Figure 5-16 : Micro-dureté (a), et module d'élasticité (E) (b) des différents dépôts d'acier.

5.3.2.c *Dépôts cermets*

La microdureté et le module d'élasticité des dépôts cermet de différentes compositions sont présentées sur les Figure 5-17 et Figure 5-19. On remarque une diminution de ces valeurs pour les dépôts contenant de 50 et 75% massique d'alumine.

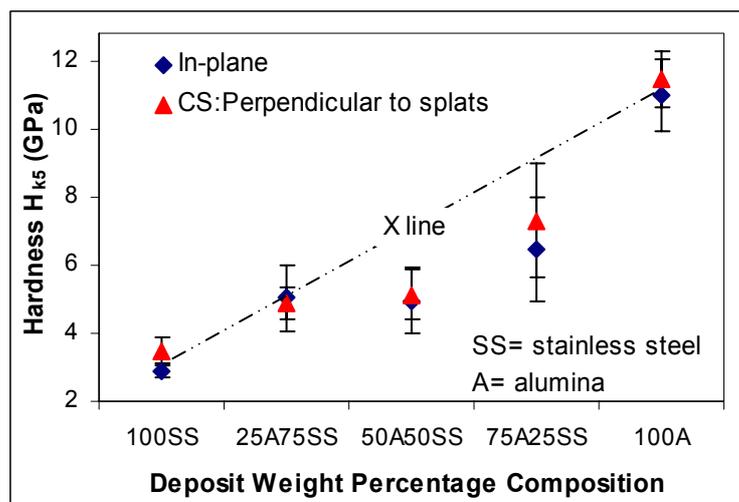


Figure 5-17 : Microdureté des dépôts cermets.

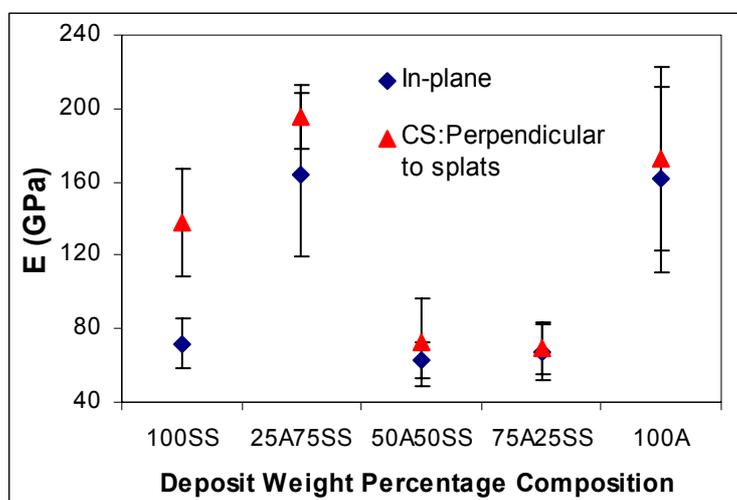


Figure 5–18 : Module d'élasticité (E) (b) des dépôts cermets.

Le Tableau 5–2 rassemble les valeurs des modules d'élasticité et le rapport $E_{//}/E_{\perp}$ obtenus par indentation Knoop pour les dépôts cermets. L'anisotropie des propriétés mécaniques est plus importante pour les dépôts métalliques probablement du fait de la présence de l'oxyde interlamellaire [413] et de l'absence de microfissuration des splats.

Tableau 5–2 : Module d'élasticité parallèle ($E_{//}$) et perpendiculaire (E_{\perp}) à la surface de déposition.

Composition massique du dépôt	Module d'élasticité (GPa)		
	$E_{//}$	E_{\perp}	$E_{//}/E_{\perp}$
0% alumine – acier	138±30	72±14	1.9
25% alumine – acier	196±17	164±44	1.2
50% alumine – acier	73±24	62±10	1.2
75% alumine – acier	69±14	67±15	1.0
100% alumine – acier	173±50	162±50	1.1

Le module d'élasticité des dépôts cermets sont vérifiés en employant la technique ultrasonique ainsi que le test de flexion 4 points. Les résultats, rassemblés sur la Figure 5–19 a et b, mettent en évidence une évolution similaire du module d'élasticité en fonction de la composition. Cependant, les valeurs mesurées par flexion 4 points sont 2 fois moins importantes que celles obtenues par indentation ou par une méthode ultrasonique. Cette différence a également été observées par d'autres auteurs [413, 414], ce qui peut être expliqué par la sensibilité du test flexion aux phénomènes non-élastiques, dis de pseudo-ductilité [415, 416].

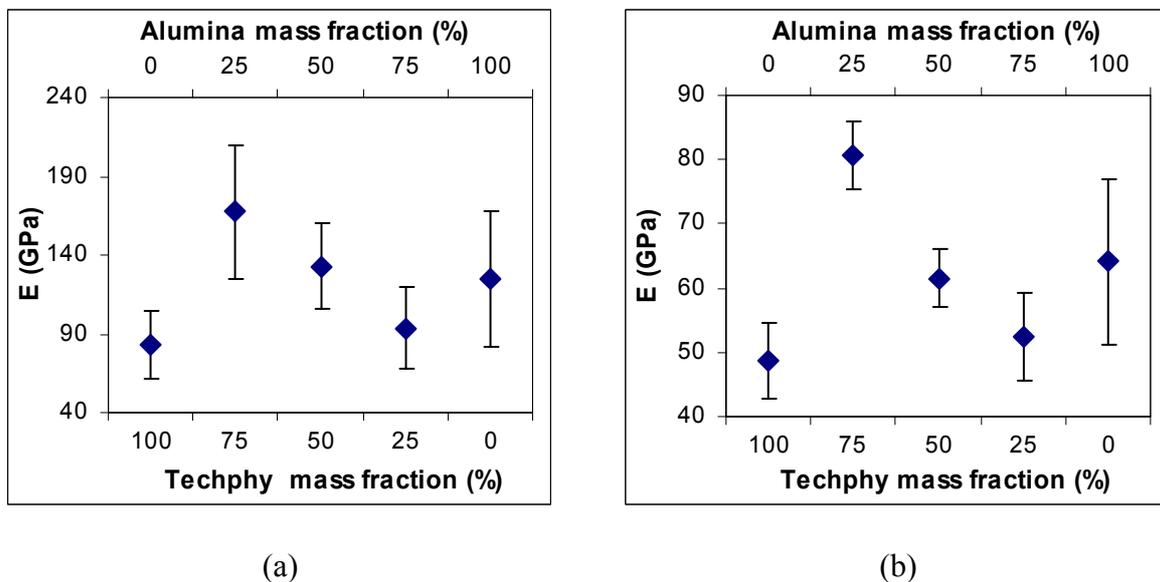


Figure 5–19 : Module d'élasticité (E) des dépôts cermets par techniques ultrasonique (a) et flexion quatre points (b).

Afin de comprendre la variation de module d'élasticité en fonction la composition du dépôts, des splats d'acier et d'alumine sont collectés sur des dépôts polis d'acier ou d'alumine préchauffés à 573 K ($T_s \sim T_t$). La Figure 5–20 présente leur morphologie. Tous les splats, à l'exception de celui de l'acier sur le dépôt d'alumine, sont en forme de disque ce qui peut conduire à un dépôt de bonne qualité. Les splats éclaboussés d'acier sur l'alumine, sont obtenus pour un taux élevé d'alumine dans le dépôt cermet, ce qui suggère une mauvaise cohésion interlamellaire et donc des propriétés mécaniques moins bonnes pour ce dépôt. Ces

conclusions peuvent être confirmées par les images MEB des coupes fracturées des dépôts cermets (cf Figure 5–21). On note une structure lamellaire et dense suggérant un bon étalement et empilement des splats d'alumine et d'acier pour un dépôt cermet contenant de 25% massique d'alumine (cf Figure 5–21 a). En revanche, pour un dépôt composé de 75% d'alumine, la structure présente de nombreux débris et des défauts interlamellaires importants. La formation des splats éclaboussés d'acier peut partiellement s'expliquer par le comportement non-mouillant de l'acier sur l'alumine, comme il a été étudié dans le chapitre 3. Il a été montré par plusieurs auteurs que la bonne mouillabilité entre la particule projetée et le substrat peut améliorer l'étalement et la solidification des splats [417, 418, 419, 420].

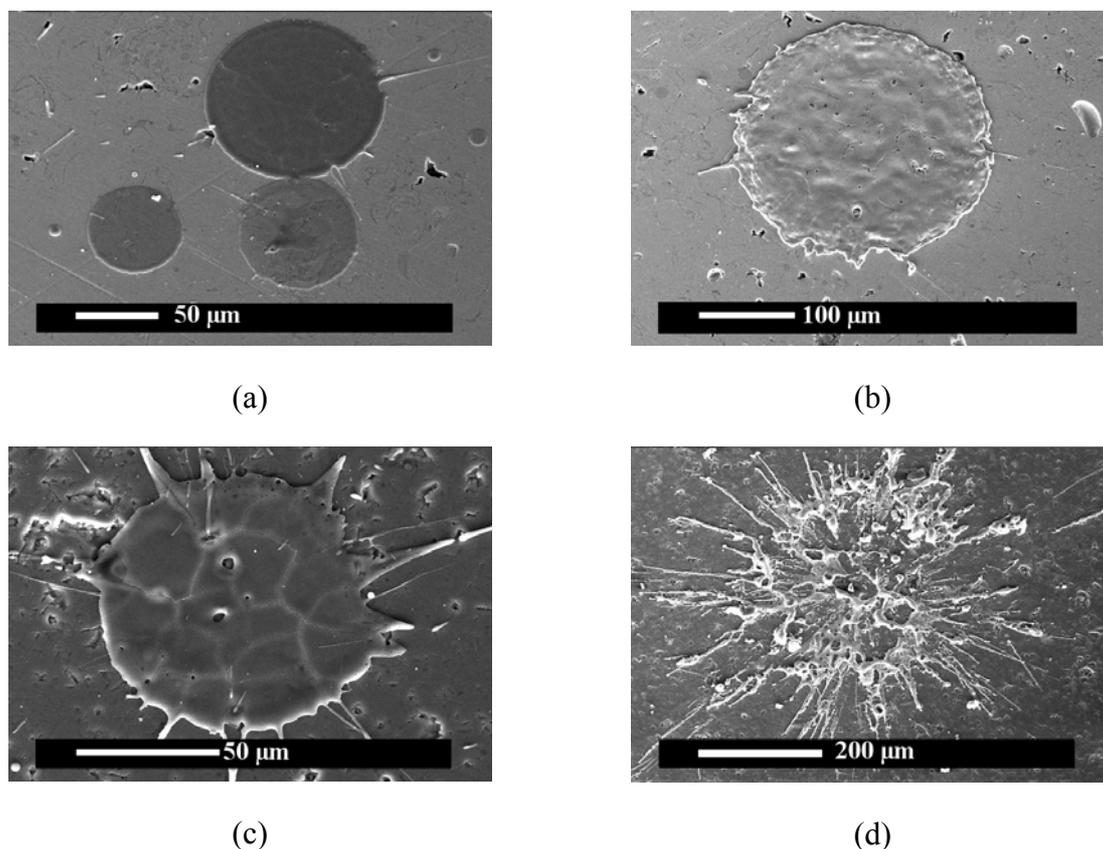


Figure 5–20 : Microscopie des splats d'alumine (a) et d'acier (b) sur un dépôt poli d'acier, et des splats d'alumine (c) et d'acier (d) sur un dépôt poli d'alumine. Les dépôts ont été préchauffés à 573K.

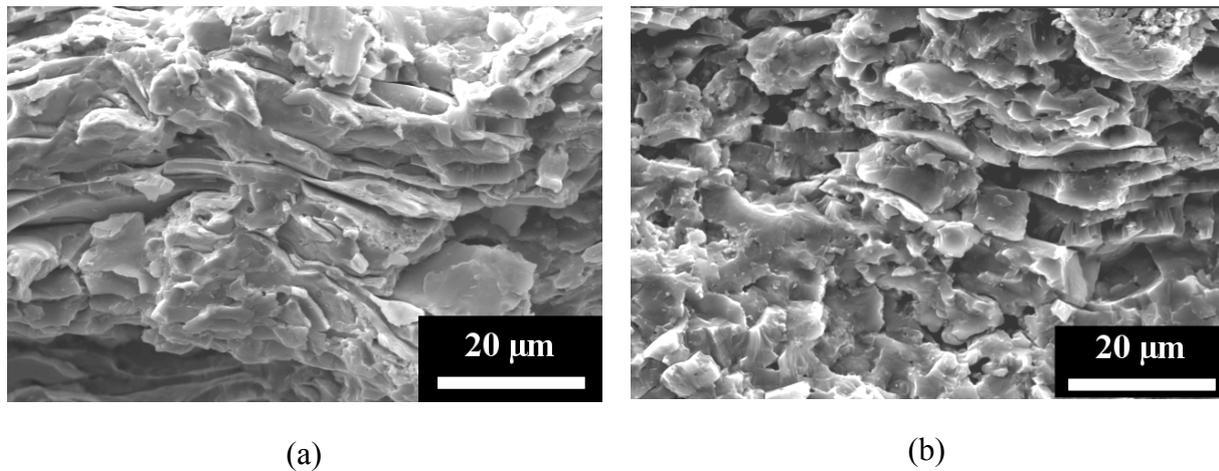


Figure 5–21 : Microscopie d'une coupe facturées des dépôts cermet: 25% massique alumine-acier (a) et 75% massique alumine-acier (b).

5.3.3. Test de traction

L'adhésion des dépôts d'alumine et d'acier, élaborés sur les substrats d'acier 1040 non-préchauffés ou préchauffés dans différentes conditions (température, environnement), est évaluée par un test de traction. La technique est décrite dans le paragraphe 2.4.3 et les résultats sont présentés sur la Figure 5–22. Dans toutes les conditions, une meilleure adhésion des dépôts d'acier inoxydable sur le substrat a été mesurée. L'adhérence des dépôts augmente sur les substrats préchauffés à la température de transition (~ 573 K) du fait de l'amélioration de l'étalement et de la solidification des splats comme il a été montré dans le chapitre IV. D'autres auteurs ont également observé une amélioration de l'adhérence des dépôts sur les substrats préchauffés [363, 421]. Le préchauffage des substrats à 573 K dans une enceinte remplie d'azote permet de limiter l'oxydation de leur surface et l'adhésion du dépôt d'acier dépasse alors 67 MPa (limite de l'adhésif utilisé). En revanche, un préchauffage excessif des substrats ($T = 723$ K) conduit à une formation d'une couche d'oxyde contenant de l'hématite et de la magnétite (cf paragraphe 1V.3.5) ce qui diminue fortement l'adhérence des dépôts.

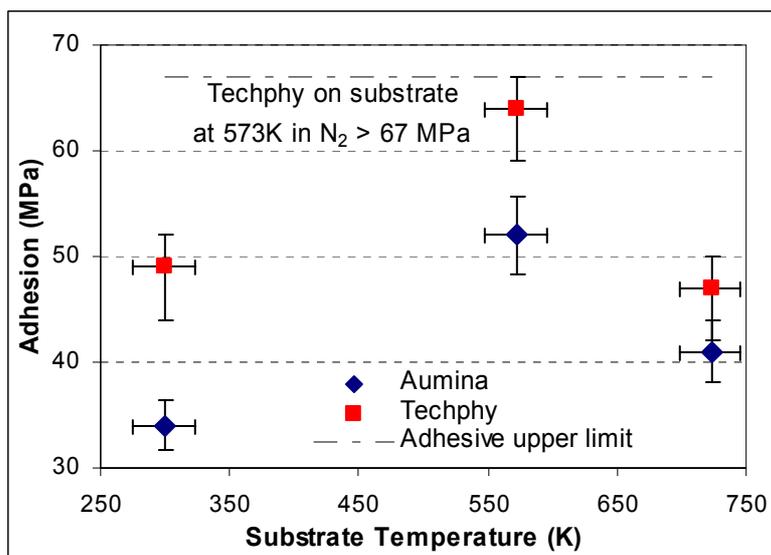


Figure 5–22: Adhérence des dépôts d'alumine et d'acier en fonction du préchauffage du substrat.

5.4. CONCLUSIONS

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les résultats sur la structure, l'analyse des phases et les propriétés des dépôts d'alumine, d'acier inoxydable et cermet. Ces dépôts, élaborés par plasma d'arc en utilisant les paramètres de projection rassemblés dans les Tableau 2–6 et Tableau 2–7, sont réalisés sur les substrats sablés d'acier 1040 ($R_a 4.1 \pm 0.4 \mu\text{m}$). Les conclusions sont les suivantes :

- Les dépôts d'alumine, d'acier et cermet présentent une structure lamellaire. Dans les dépôts d'alumine composés principalement des phase métastable (γ et amorphe) des défauts interlamellaires et intralamellaires sont observés. La porosité a été estimée de $4.7 \pm 0.9\%$, $2.3 \pm 0.7\%$ et $3.3 \pm 0.5\%$ respectivement pour les dépôts élaborés à 400, 573 et 723 K. Les dépôts d'acier inoxydable sont en majorité formés de phase austénitique mais également de ferrite et d'une phase de l'oxyde $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x \sim 1.95$). Le taux d'oxyde dans les dépôts ne varie pas considérablement avec la température de déposition. En revanche, la granulométrie des poudres projetées et les paramètres de projection modifient significativement l'oxydation en vol des particules (environ 43% de l'oxyde totale contenu dans le dépôt) et par conséquent contrôle la quantité d'oxyde dans le dépôt. Ce

dernier à été réduit de 27% en projetant des particules d'acier Techphy à l'aide d'un prolongateur de gainage (l'oxydation en vol diminue de 58%). Le prolongateur, néanmoins, ne modifie pas l'oxyde formé à la surface de la couche entre deux passages successifs de la torche. Pour diminuer cette formation et la réduire de 30%, un système de gainage autour des substrats a été ajouté.

- La masse volumique des dépôts d'acier croît avec la température de déposition et diminue avec le taux d'oxyde dans le dépôt et la taille des particules projetées. Pour les conditions de projection optimales, les dépôts d'acier et d'alumine présentent des valeurs de masse volumique proche de celles des matériaux massifs.
- Les dépôts présentent une anisotropie des propriétés mécaniques du fait de leur structure lamellaire. La dureté et le module d'élasticité des dépôts d'acier augmentent avec la température de déposition et le taux d'oxyde et décroît avec la taille des particules projetées. Cependant, le module d'élasticité des dépôts d'acier, ainsi que d'alumine, reste environs 2.5 fois moins élevé que celui des matériaux massifs.
- Les dépôts cermet contenant 25% massique d'alumine ont présenté les propriétés optimales. Pour un taux d'alumine plus important, les propriétés mécaniques décroissent significativement du fait de la diminution de la cohésion entre les lamelles.
- Comparés aux dépôts d'alumine, les dépôts d'acier montrent une adhérence plus importante avec le substrat dans toutes les conditions. Le préchauffage des substrats à $T \sim 573$ K et la limitation de l'oxydation de surface des substrats permet d'améliorer l'adhérence des dépôts.

CONCLUSION GENERAL

Dans ce travail, nos objectifs ont concerné la compréhension des mécanismes intervenants lors de la co-projection plasma des particules céramiques et métalliques afin d'optimiser les propriétés des dépôts cermets. Notre démarche a comporté les études suivantes :

- Comportement physico-chimique des particules dans le jet plasma ;
- Interactions non-réactives à l'interface céramique-métal et influence de l'oxydation en vol des particules métalliques sur la mouillabilité sur un substrat céramique ;
- étalements des particules céramiques, métalliques et co-projetées ;
- corrélation de ces études avec les propriétés des dépôts métalliques, céramiques et cermets ;
- influence du rapport phase métallique/phase céramique sur les propriétés des dépôts.

Afin de faciliter la compréhension des mécanismes entrant en jeu lors de l'élaboration des dépôts cermets, nous avons sélectionné des poudres céramiques et métalliques dont les propriétés thermo-physiques et physico-chimiques étaient parfaitement connues et nous avons choisi l'alumine (Al_2O_3) et le fer (Fe). Cependant, la projection plasma du fer dans l'air s'accompagne de réactions en vol créant Fe_xO qui réagit avec l'alumine ainsi qu'avec la plupart des céramiques-oxydes. Nous avons donc projeté l'alumine avec de l'acier inoxydable afin d'éviter les interactions réactives entre des deux matériaux. Les poudres utilisées sont une alumine α (-45+22 μm) et deux types de poudre 316L : Suzler Metco 41C (-106+45 μm) et Techphy (-63+50 μm). Le choix de la co-projection se justifie par le fait que cette méthode permet de :

- contrôler l'injection et les trajections des particules dans le jet ;
- obtenir différentes compositions de dépôts cermets ;
- limiter les réactions entre les particules en vol ;
- éviter les contraintes liées aux procédés de fabrication des poudres cermet.

L'étude bibliographique préalable a concerné : les matériaux et les applications des dépôts cermets, la projection plasma, les interactions chimiques en vol des particules métalliques et les fondements de la mouillabilité. Nous avons alors pu déterminer les paramètres d'injection et de projection les plus favorables. Ces paramètres sont : $I = 550\text{A}$, Ar-

$H_2 = 45-15 \text{ NL.min}^{-1} = 80.3-1.3 \text{ g.min}^{-1}$, diamètre d'anode = 7 mm, puissance électrique = 34 kW, enthalpie = 14.0 MJ.kg^{-1} .

Afin d'étudier l'oxydation en vol, des particules d'acier inoxydable projetées sont recueillies dans un collecteur cylindrique maintenu en environnement d'argon en faisant varier les principaux paramètres de projection et l'atmosphère autour de jet plasma. Les analyses de la teneur en oxydes des particules ont permis de montrer que l'oxydation se passe dans deux zones distinctes du jet plasma : le cœur du jet et son panache. Dans le cœur du plasma, où le rapport des viscosités cinématiques plasma / particules liquides (v_g/v_p) est supérieur à 55 et le nombre de Reynolds (Re) des particules supérieur à 20, des mouvements convectifs se produisent au sein des gouttelettes. L'oxyde de surface ou l'oxygène dissous à la surface de la particule est donc entraîné au cœur du liquide tandis que la surface est continuellement régénérée en métal liquide. La forte réactivité vis à vis de l'oxygène se traduit alors par la formation de nodules d'oxyde au sein des particules liquides. Les paramètres de projection favorisant (v_g/v_p) et Re des particules (forte intensité de courant ou un débit d'hydrogène plus important ou encore taille plus petite des particules projetées) accroissent le taux de nodules d'oxydes. Dans le panache du jet, les mouvements convectifs ainsi que le transfert de masse depuis la surface jusqu'au cœur de la particule cessent. Seules, les réactions classiques d'oxydation en surface s'opèrent et l'oxyde formé recouvre la surface des particules. La vitesse de réaction diminue. L'oxydation des particules dans le panache est principalement contrôlée par leur vitesse (temps de séjours dans le plasma) et leur température mais également le taux d'oxygène et le taux des gaz réducteurs (tel qu'hydrogène) dans le panache du plasma. L'oxyde formé en surface de la particule peut se ségréger à l'arrière de la particule, si les nombres Re des particules et de l'oxyde en phase liquide sont élevés. Les réactions en vol génèrent des oxydes métastables. Les nodules sont constitués de mélange d'oxydes de Cr, Fe, Mn et Si. Une phase oxyde de formule $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ de type spinelle a été observée, avec une valeur de x proche de 1,9.

Le taux des nodules d'oxyde dans les particules collectées suit une relation d'allure parabolique alors que le pourcentage massique d'oxygène des particules varie proportionnellement avec p_{O_2} dans l'atmosphère environnant le jet plasma. Les gaz secondaires de l'environnement du jet montrent un effet négligeable sur l'oxydation convective des particules. En revanche en faisant varier les teneurs en N_2 et Ar autour de

plasma les particules collectées dans un environnement riche en Ar ont un taux d'oxygène légèrement plus important. Ceci peut être attribué à un panache de plasma plus chaud dans une atmosphère riche en argon. L'oxydation en vol des particules a été réduite de 60 % par un système de gainage. Ce système novateur et économique peut avoir des applications pratiques évidentes.

Des essais de mouillabilité sur substrat d'alumine ont permis d'observer dans certains cas la ségrégation des oxydes formés en vol et leur réactivité avec le substrat pour former à la ligne triple une phase vitreuse qui se traduit par une diminution de l'angle de contact, favorisant le mouillage du substrat alumine par l'acier liquide.

Après les analyses sur l'oxydation en vol des particules d'acier et leur mouillabilité sur les substrats d'alumine, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'étalement des splats. La morphologie et l'étalement des particules d'alumine et d'acier, projetées séparément ainsi que co-projetées, ont été étudiés sur les substrats d'acier 1040 et 9310 en faisant varier les conditions de préchauffage des substrats. Sur les substrats froids ($T_s \sim 323$ K) les splats d'acier et d'alumine aussi bien que les splats co-projetés présentent une forme éclaboussée. La morphologie et l'étalement s'améliorent pour des substrats chauffés à 573 K. Les splats d'acier et d'alumine présentent la même morphologie et s'étalent toujours de la même façon qu'ils soient projetés seuls ou ensemble. Sur les substrats d'acier 1040 oxydés, des splats éclaboussés avec des bulles ont été collectés. L'éclaboussement et la formation des bulles ont été plus importants pour les particules ayant une faible viscosité et un Re plus élevé. Les études portant sur les conditions d'oxydation et la caractérisation des oxydes formés sur les substrats mettent en évidence l'importance de l'épaisseur et de la porosité de la couche ainsi que la topographie de la surface. La couche d'oxyde formée provoque une rugosité de la surface qui favorise une nucléation inhomogène ainsi qu'une solidification localisée des particules favorisant leur éclaboussement pendant l'étalement. Les bulles présentes dans les splats comportant un relief composé de plateaux et de vallées, résultent du piégeage des gaz dans les vallées qui après chauffage et dilatation se sont échappées à travers le splat étalé formant des bulles. En limitant l'oxydation de la surface des substrats la morphologie des splats s'améliore ainsi que l'adhérence des dépôts augmente.

Pour les paramètres optimaux, les dépôts relativement denses d'alumine, d'acier et cermet présentent une structure lamellaire avec un faible taux des défauts interlamellaires et

intralamellaires. Les dépôts présentent une anisotropie des propriétés mécaniques du fait de leur structure lamellaire. Les dépôts d'acier inoxydable sont formés de phase austénitique en majorité mais également de ferrite et d'une phase de l'oxyde $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x \sim 1.95$). Le taux d'oxyde dans les dépôts ne varie pas considérablement avec la température de déposition. En revanche, la granulométrie des poudres projetées et les paramètres de projection modifient significativement l'oxydation en vol des particules et par là même contrôlent la quantité d'oxyde dans le dépôt.

La dureté et le module d'élasticité du dépôt d'acier augmentent avec la température de déposition et le taux d'oxyde et décroît avec la taille des particules projetées. Cependant, le module d'élasticité des dépôts d'acier, ainsi que d'alumine, reste environs 2.5 fois moins élevées que celle des matériaux massifs.

Les dépôts cermet contenant de 25% massique d'alumine ont présenté les propriétés optimales. Pour un taux d'alumine plus important la cohésion entre les lamelles décroît, ce qui entraîne une diminution significative des propriétés mécaniques.

REFERENCES

Introduction

- 1 *Thermal Spraying*, (pub.) American Welding Soc., Miami, USA, 1985.
- 2 L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, (pub.) J. Wiley and sons, New York, USA, 1995.
- 3 M. Schoop, Patent no DRP 2, 585, 005, Swiden, 49, 270, France 403, 387, and Great Britain 5712.
- 4 O. Betoule, *Influence des distributions de vitesse et température de jet plasma d'arc et de particules sur les propriétés des dépôts d'alumine*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Order No. 24-1994, 1994.
- 5 M.P. Planche, *Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Applications à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Order No. 37-1995, 1995.
- 6 O. Lagnoux, *Projection de poudres métalliques par plasma d'arc soufflé à l'air libre – Etudes de l'entraînement de l'air et de son influence sur l'oxydation des poudres en vol et des dépôts*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Order No. 47-1999, 1999.
- 7 G. Espié, *Oxydation de particules de fer dans un plasma d'arc Ar-H₂ s'écoulant dans l'air. Influence sur les propriétés du dépôt*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Order No. 53-2000, 2000.
- 8 C. Escure, *Etude de l'impact de gout d'alumine sur une cible chaude ou un film d'alumine liquide*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Order No. 55-2000, 2000.
- 9 A.C. Lager, *Contribution à l'études expérimental de la formation de lamelles de zircone, de leur empilement, et des contraintes résiduelles de dépôts projetés par plasma*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, 1997.

Chapitre 1: Etude bibliographique

- 10 L. Bianchi, *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques: Mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Order No. 95-41, 1995.
- 11 *High performance metal and ceramic matrix composites*, (ed.) K. Upadhya, (pub.) TMS, 1994.
- 12 H. Cetinel, B. Uyulgan, C. Tekmen, I. Ozdemir, E. Celik, *Wear properties of functionally gradient layers on stainless steel substrates for high temperature applications*, Surface and Coatings Technology, 2003, in Press.
- 13 S. Dallaire, H. Levert, *Influence of ceramic content and additives on the abrasion resistance of arc sprayed stainless steel-TiB₂ coatings*, in Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, pp 79-87.
- 14 G. Bao, F. Zok, *On the strength of ductile particle reinforced brittle matrix composites*, Acta Metall. Mater. 41 (12), 1993, pp 3515-3524.
- 15 P.A. Mataga, *Deformation of crack-bridging ductile reinforcement in toughened brittle materials*, Act. Metall., 37 (12), 1989, pp 3349-3359.

- 16 W. Buqian, W.L. Seong, *Erosion–corrosion behavior of HVOF NiAl–Al₂O₃ intermetallic-ceramic coating*, *Wear*, 239 (1), 2000, pp 83-90.
- 17 P. Sutor, *Solid lubricants : Overview and recent developments*, *MRS Bulletin*, 1991, pp 24-30.
- 18 B. Bhushan, B.K. Gupta, *Handbook of tribology : Materials, coatings and surface treatments*, Chapitre 13, (pub.) McGraw-Hill, Inc. New York, 1991.
- 19 V.A.D. Souza, A. Neville, *Linking electrochemical behavior and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC-CrNi and WC/CrC-CoCr)*, *Material Science & Engineering A*, 352, 2003, pp 202-211.
- 20 V. Tvergaard, *Cohesive zone representations of failure between elastic or rigid solids and ductile solids*, *Engineering Fracture Mechanics*, 70 (14), 2003, pp 1859-1868.
- 21 K.H. Baik, *Interfacial reaction and fracture behavior of cobalt-coated Al₂O₃ reinforced aluminum composites*, *Materials Science and Engineering A*, 355 (1-2), 2003, pp 79-87.
- 22 C. Subramanian, K.N. Strafford, T.P. Wilks, L.P. Ward, *On the design of coating systems: metallurgical and other considerations*, *J. Materials Processing Technology*, 56 (1-4), 1996, pp 385-397.
- 23 P. Denoirjean, A.A. Syed, R. Cuenca-Alvarez, A. Denoirjean, H. Ageorges, J.C. Labbe, P. Fauchais, *Comparison of stainless steel-alumina coatings plasma sprayed in air by two different techniques*, in 2ème Congrès International : Physique des Interactions Rayonnement-Matière (PIRM II), Marrakech, Maroc, 2003.
- 24 A. Polat, O. Sarikaya, E. Celik, *Effects of porosity on thermal loadings of functionally graded Y₂O₃–ZrO₂/NiCoCrAlY coatings*, *Materials & Design*, 23 (7), 2002, pp 641-644.
- 25 R.M. Spriggs, *Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide*, *J. American Ceramics Society.*, 44 (12), 1961, pp 628-629.
- 26 A.A. Ashary, R.C. Tucker Jr., *Corrosion characteristics of several thermal spray cermet-coating/alloy systems*, *Surface and Coatings Technology*, 49 (1-3), 1991, pp 78-82.
- 27 P.J. Hoop, C. Allen, *The high temperature erosion of commercial thermally sprayed metallic and cermet coatings by solid particles*, *Wear*, 233-235, 1999, pp 334-341.
- 28 C. Nunes, V. Teixeira, M. Collares-Pereira, A. Monteiro, E. Roman, J. Martin-Gago, *Deposition of PVD solar absorber coatings for high-efficiency thermal collectors*, *Vacuum*, 67 (3-4), 2002, pp 623-627.
- 29 H.K. Tonshoff, C. Blawit, *Development and evaluation of PACVD coated cermet tools*, *Surface and Coatings Technology*, 93 (1), 1997, pp 119-127.
- 30 W.E. Windes, J. Zimmerman, I.E. Reimanis, *Electrophoretic deposition applied to thick metal–ceramic coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 157 (2-3), 2002, pp 267-273.
- 31 P. Sarkara, S. Dattaa, P.S. Nicholsona, *Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition*, *Composites Part B: Engineering*, 28 (1-2), 1997, pp 49-56.
- 32 S. Frangini, A. Masci, A. Di Bartolomeo, *Cr₇C₃-based cermet coating deposited on stainless steel by electrospark process: structural characteristics and corrosion behavior*, *Surface and Coatings Technology*, 149 (2-3), 2002, pp 279-286.

- 33 H.L. de Villiers Lovelock, *Powder/ processing/ structure relationship in WC-Co thermal spray coating : A review of the published literature*, J. Thermal Spray Technology, 7 (3), 1998, pp 357-373.
- 34 S. Zimmermann, H. Keller, G. Schwier, *New carbide based materials for HVOF spraying*, in Thermal Spray : Advancing the Science & Applying the Technology, (ed.) C. Moreau, B. Marple, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, pp 227-232.
- 35 P. Vuoristo, *Development of titanium carbide-nickel hardmetals for thermal spraying*, Metal Powder Report, 53 (9), 1998, pp 56.
- 36 S. Fuji, T. Tajiri, A. Ohmori, *Wear properties of TiC-Ni composit coatings*, in Thermal Spray : Current Status and Future Trends, (ed.) A. Ohmori, (pub.) High Temp. Soc. of Japan, Osaka, Japan, 1995, pp 839-844.
- 37 G. S. Upadhyaya, *Materials science of cemented carbides — an overview*, Materials & Design, 22 (6), 2001, pp 483-489.
- 38 A. Valencic, E. Lugscheider, R.W. Smith, J.R. Roos, S. Economou, J.P. Celis, D.M. Bonte, *Tribological behavior of TiC/TaC-reinforced cermet plasma sprayed coatings tested against sapphire*, Wear, 185, (1-2), 1995, pp 93-110.
- 39 A.F. Richardson, A. Neville, J.I.B. Wilson, *Developing diamond MMCs to improve durability in aggressive abrasive conditions*, Wear, 2003, in Press.
- 40 E.M. Leivo, M.S. Vippola, P.P.A. Sorsa P.M.J. Vuoristo, T.A. Mantyla, *Wear and corrosion properties of plasma sprayed Al₂O₃ and Cr₂O₃ coatings sealed by aluminum phosphates*, J. Thermal Spray Technology, 6 (2), 1997, pp 205-210.
- 41 D. Chuanxian, H. Bingtang, L. Huiling, *Plasma-sprayed wear-resistant ceramic and cermet coating materials*, Thin Solid Films, 118, 1984, pp 485-493.
- 42 R. Kingswell, K.T. Scott, S.J. Bull, *The sliding wear of plasma sprayed alumina*, Surface and Coatings Technology, 82 (3), 1996, pp 218-225.
- 43 S.Y. Lee, J.S. Lee, K.B. Kim, G.S. Kim, B.Y. Lee, H.S. Moon, H.B. Eun, J.H. Lee, S.Y. Lee, *Effects of aluminizing on the oxidation and hot corrosion behaviors of two-phase nickel aluminides*, Intermetallics, 11, (7), 2003, pp 743-748.
- 44 P. Chraska, J. Dunsky, K. Neufuss, J. Pisacka, *Alumina-based plasma-sprayed materials part I : Phase stability of alumina and alumina-chromia*, J. Thermal Spray Technology, 6 (3), 1997, pp 320-326.
- 45 V. Fervel, B. Normand, C. Coddet, *Tribological behavior of plasma sprayed Al₂O₃-based cermet coatings*, Wear, 230 (1), 1999, pp 70-77.
- 46 Y. Ji, J. A. Yeomans, *Processing and mechanical properties of Al₂O₃-5 vol.% Cr nanocomposites*, J. European Ceramic Society, 22 (12), 2002, pp 1927-1936.
- 47 W.H. Tuan, R.J. Brook, *The toughening of alumina with Ni inclusion*, J. European Ceramic Society, 6, 1990, pp 31-37.
- 48 S. Sampath, H. Herman, N. Shimoda, T. Saito, *Thermal-spray processing of FMGs*, MRS Bulletin, 20 (1), 1995, pp 27-31.

- 49 S. Sampath, W.C. Smith, T.J. Jewett, H. Kim, *Synthesis and characterization of grading profiles in plasma sprayed NiCrAlY-zirconia FGMs*, Material Science Forum, 308-311, 1999, pp 383-388.
- 50 J. Wigren, L. Pejryd, *Thermal barrier coatings-why, how and where to*, , in Thermal Spray : Meeting the Challenges of the 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998.
- 51 B.D. Choules, K. Kokini, T.A. Taylor, *Thermal fracture of ceramic thermal barrier coatings under high heat flux with tile dependent behavior-Part I: Experimental results*, Materials Science and Engineering A, 299 (1-2), 2001, pp 296-304.
- 52 K. Kokini, Y.R. Takeuchi, *Transient thermal fracture of an interface crack in the presence of a surface crack*, J. Thermal Stresses, 21 (7), 1994, pp 715-725.
- 53 W.J. Brindley, *Properties of plasma-sprayed bond coats*, J. Thermal Spray Technology, 6 (1), 1997.
- 54 D. Zhu, R.A. Miller, *Evaluation of oxidation damage in thermal barrier systems*, NASA TM 107360, Technical Report, ARL-TR-125, 1996.
- 55 W.J. Brindley, R.A. Miller, *Thermal barrier coating life and isothermal oxidation of low-pressure plasma sprayed bond coat alloys*, Surface and Coatings Technology, 43-44 (1-3), 1990, pp 446-457.
- 56 S.V. Rangaraj, K. Kokini, *Formation of multiple surface cracks and its effects on interface cracking in functionally graded thermal barrier coatings under thermal shock*, J. Applied Mechanics-Transactions of ASME, 2003, In Press.
- 57 S.V. Rangaraj, K. Kokini, *Estimating the fracture resistance of functionally graded thermal barrier coatings from thermal shock tests*, Surface and Coatings Technology, 173, 2003, pp 201-212.
- 58 R. Roop Kumar, S. Maruno, *Functionally graded coatings of HA-G-Ti composites and their in vivo studies*, Materials Science and Engineering A, 334 (1-2), 2002, pp 156-162.
- 59 Y.C. Tsui, C. Doyle, T.W. Clyne, *Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates-Part I : Mechanical properties and residual stress levels*, Biomaterials, 19, 1998, pp 2015-2029.
- 60 K. A. Khor, Y. W. Gu, C. H. Quek, P. Cheang, *Plasma spraying of functionally graded hydroxyapatite/Ti-6Al-4V coatings*, Surface and Coatings Technology, 168 (2-3), 2003, pp 195-201.
- 61 H. Herman, Z.J. Chen, C.C. Huang, R. Cohen, *Mechanofused powders for thermal spray*, J. Thermal Spray Technology, 1 (2), 1992, pp 129-135.
- 62 R. Cuenca-Alvarez, H. Ageorges, P. Fauchais, *Alumina reinforced stainless steel coatings by plasma spraying mechanofused particles*, in Thermal Spray : Advancing the Science & Applying the Technology, (ed.) C. Moreau, B. Marple, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003.
- 63 H. Ito, M. Umakoshi, R. Nakamura, T. Yokoyama, K. Urayama, M. Kato, *Characterization of Ni-Al composite powders formed by the mechanofusion process and their sprayed coatings*, in Thermal Spray Coatings : Properties, Processes and Application, (ed.) T.F. Bernecki, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1991, pp 405-410.

- 64 Z.J. Chen, H. Herman, R. Tiwari, C.C. Huang, R. Cohen, *Vacuum plasma sprayed mechanofused Ni-Al composite powders and their intermetallics*, Thermal Spray, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1992, pp 355-361.
- 65 D. Bernard, O. Yokota, A. Grimaud, P. Fauchais, S. Usmani, Z.J. Chen, C.C. Berndt, H. Herman, *Mechanofused metal-carbide-oxide cermet powders for thermal spraying*, in Thermal Spray Industrial Applications, (ed.) C.C. Berndt, S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994, pp 171-178.
- 66 D. Apelian, *Plasma processing and synthesis of materials*, MRS symposium, (ed.) J. Szekzly, D. Apelian, 30, 1983, pp 91.
- 67 T. J. A. Doel, M. H. Loretto, P. Bowen, *Mechanical properties of aluminium-based particulate metal-matrix composites*, Composites, 24 (3), 1993, pp 270-275.
- 68 E. Lugschelder, M. Loch, H.G. Suk, *Powder technology-State of the art*, in Proc. International Thermal Spray Conference, Orlando, USA, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1992, pp 555-559.
- 69 B.R. Marple, J. Voyer, J.F. Bisson, C. Moreau, *Processing and characterization of nanostructured cermet coatings*, in Thermal Spray : New Surfaces for New Millennium, (ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugschelder, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, pp 343-352.
- 70 A. Denoirjean, *Conception et optimisation d'un réacteur plasma à arc transféré pour la densification et/ou la sphéroïdisation de particules céramique composites*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 10-1992.
- 71 D. Bernard, *Projection par plasma de la couche céramique de barrières thermiques $ZrO_2-7Y_2O_3$: Etude des différents paramètres rentrant en jeu*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 25-1990, 1990.
- 72 E.J. Kubel Jr., *Powders dictate thermal-spray-coating properties*, Advance Material Processing, 12, 1990, pp 24-32.
- 73 C. Bartuli, R.W. Smith, E. Shtessel, *SHS powders for thermal spray application*, Ceramics International, 23, 1997, pp 61-68.
- 74 R.W. Smith, *Reactive plasma spray forming for advanced material synthesis*, Powder Metallurgy International, 25 (1), 1993, pp 9-16.
- 75 P. Fauchais, A. Vardelle, A. Denoirjean, *Reactive thermal plasmas: ultrafine particle synthesis and coating deposition*, Surface & Coating Technology, 97, 1997, pp 66-78.
- 76 L. Zhao, E. Lugschelder, *Reactive plasma spraying of TiAl6V4 alloy*, Wear, 253 (11-12), 2002, pp 1214-1218.
- 77 E. Galvanetto, F.P. Galliano, F. Borgioli, U. Bardi, A. Lavacchi, *XRD and XPS study on reactive plasma sprayed titanium – titanium nitride coatings*, Thin Solid Films, 384, 2001, pp 223-229.

- 78 X. Liang, J. Wolfenstine, E. J. Lavernia, A. Sickinger, *In-situ carburized coating produced by reactive plasma spraying of low carbon steel using methane*, Materials Science and Engineering A, 212 (1) , 1996, pp 51-61.
- 79 P. Cheang, *Quantitative analysis of thermally sprayed coatings using backscattered electron imaging*, in Thermal Spray Industrial Applications, (ed.) C. C. Berndt and S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994, pp 715-720.
- 80 A. Denoirjean, P. Lefort, P. Fauchais, *Nitridation process and mecnism of Ti-6Al-4V particles by d.c. plasma spraying*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, In Press.
- 81 N. Sakoda, M. Hida, Y. Sakakibara, T. Tajiri, *Influence of atomization gas on nitriding process under Ti arc spraying*, in International Thermal Spray Conference: Tagungsgand Conference Proceeding, (ed.) E. Lugscheider, (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne, 2002, pp 1042-1046.
- 82 P.V. Ananthapadmanabhan, T.K. Thiyagarajan, K.P. Sreekumar, R.U. Satpute, N. Venkatramani, K. Ramachandran, *Co-spraying of alumina-titania : Correlation of coating composition and properties with particle behavior in the plasma jet*, Surface and Coatings Technology, 168 (2-3), 2003, pp 231-240.
- 83 A. Devasenapathi, C.B. Ang, S.C.M. Yu, H.W. Ng, *Role of particle injection velocity on coating microstructure of plasma sprayed alumina - validation of process chart*, Surface and Coatings Technology, 139 (1), 2001, pp 44-54.
- 84 W.D. Swank, J.R. Fincke, D.C. Haggard, S. Sampath, W. Smith, *The Influence of gun parameters on co-Injected Particles in the spraying of metal-ceramic functionally graded material*, in Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1997, pp 451-458.
- 85 B. Li, E.J. Lavernia, *Spray forming and co-injection of particulate reinforced TiAl/TiB₂ composites*, Acta Materialia, 45 (12), 1997, pp 5015-5030.
- 86 *Thermal Spraying*, (pub.) American Welding Soc., Miami, Etats-unis, 1985.
- 87 H. Herman, S. Sampath, R. McCune, *Thermal Spray : Current status and future trends*, MRS Bulletin, 25 (7), 2000, pp 26-31.
- 88 L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, (pub.) J. Wiley and sons, New York, USA, 1995.
- 89 M.I. Boulos, *RF induction plasma spraying : State-of-the-art review*, J. Thermal Spray Technology, 1 (1), 1991, pp 33-48.
- 90 R. W. Smith, R. Novak, *Advances and applications in US thermal spray technology: Technology and materials*, Powder Metallurgy International, 3, 1991, pp 147-165.
- 91 A. Ohmori, C.J. Li, *The structure of thermally sprayed ceramic coatings and its dominant effect on the coating properties*, in Plasma Spraying-Theory and Applications, (ed.) R. Suryanarayanan, (pub.) World Scientific Pub. Co., Singapore, 1993, pp 179-202.

- 92 C. J. Li, A. Ohmori, *Relationships Between the Microstructure and Properties of Thermally Sprayed Deposits*, J. Thermal Spray Technology, 11 (3), 2002, pp 365-374.
- 93 Brian S. Schorr, Kevin J. Stein, Arnold R. Marder, *Characterization of Thermal Spray Coatings*, Materials Characterization, 42 (2-3), 1999, pp 93-100.
- 94 C. Ding, Z. Tong, D. Yan, *Properties and applications of plasma-sprayed ceramic coatings*, in Plasma Spraying-Theory and Applications, (ed.) R. Suryanarayanan, (pub.) World Scientific Pub. Co., Singapore, 1993, pp 163-178.
- 95 R. B. Heimann, *Applications of plasma sprayed ceramic coatings*, Key Engineering Materials, 122-124, 1996, pp 399-442.
- 96 P. Fauchais, M. Vardelle, *Plasma Spraying: Present and future*, Pure and Appl. Chem., 6, 1994, pp 1247-1285.
- 97 S. Sampath, X. Jiang, A. Kulkarni, J. Matejicek, D.L. Gilmore, R.A. Neiser, *Development of process maps for plasma spray: case study for molybdenum*, Materials Science & Engineering A, 348 (1-2), 2003, pp 54-66.
- 98 D. J. Varacalle, Jr. , L. B. Lundberg, M. G. Jacox, J. R. Hartenstine, W. L. Riggs, II , H. Herman and G. A. Bancke, *Fabrication of tungsten coatings and monoliths using the vacuum plasma spray process*, Surface and Coatings Technology, 61 (1-3), 1993, pp 79-85.
- 99 O. Betoule, *Influence des distributions de vitesse et température de jet plasma d'arc et de particules sur les propriétés des dépôts d'alumine*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 24-1994, 1994.
- 100 J.F. Coudert, M.P. Planche, P. Fauchais, *Velocity measurement of dc plasma jet based on arc root fluctuations*, Plasma Chem. & Plasma Process., 15 (1), 1995, pp 47-70.
- 101 M.P. Planche, *Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Applications à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'ordre 37-1995, 1995.
- 102 M.P. Bacos, B. Girard, P. Josso, C. Rio, *MCrAlY coating developed via a new electroless-like route: influence of deposition parameters*, Surface and Coatings Technology, 162 (2-3), 2003, pp 248-260.
- 103 L. Zhao, E. Lugscheider, A. Fischer, A. Reimann, *Thermal spraying of a high nitrogen duplex austenitic-ferritic steel*, Surface and Coatings Technology, 141 (2-3), 2001, pp 208-215.
- 104 R. Goswami, H. Herman, S. Sampath, X. Jiang, Y. Tian, G. Halada, *Plasma sprayed Mo-Mo oxide nanocomposites: synthesis and characterization*, Surface and Coatings Technology, 141 (2-3), 2001, pp 220-226.
- 105 S. Djanarthany, J.C. Viala, J. Bouix, *Development of SiC/TiAl composites: processing and interfacial phenomena*, Materials Science and Engineering A, 300 (1-2), 2001, pp 211-218.
- 106 K.A. Khor, Y.W. Gu, C.H. Quek, P. Cheang, *Plasma spraying of functionally graded hydroxyapatite/Ti-6Al-4V coatings*, Surface and Coatings Technology, 168 (2-3), 2003, pp 195-20.
- 107 A.S. Demirkiran, E. Çelik, M. Yargan, E. Avci, *Oxidation behavior of functionally gradient coatings including different composition of cermets*, Surface and Coatings Technology, 142-144, 2001, pp 551-556.

- 108 R. Winkler, F. Bulymann, S. Hartmann, A. Jerz, *Thermal spraying of polymers : spraying processes, materials and new trends*, in *Thermal Spray : Advancing the Science & Applying the Technology*, (ed.) C. Moreau, B. Marple, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, pp 1635-1638.
- 109 L.S. Schadler, K.O. Laul, R.W. Smith, E. Petrovicova, *Microstructure and mechanical properties of thermally sprayed silica/nylon nanocomposites*, *J. Thermal Spray Technology*, 6 (4), 1997, pp 475-485.
- 110 G. Barbezat, *The evolution of plasma spraying technology during the last ten years*, in *Thermal Spray : New Surfaces for New Millennium*, (ed.) C. C. Berndt, K. A. Khor, E. F. Lugscheider, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, pp 1273-1276.
- 111 S. L. Chen, P. Siitonen, P. Kettunen, *Experimental design and optimization of plasma-sprayed coatings*, in *Plasma Spraying-Theory and Applications*, (ed.) R. Suryanarayanan, (pub.) World Scientific Pub. Co., Singapore, 1993, pp 95-120.
- 112 H. Herman, S. Sampath, *Plasma spray forming*, *Ind. Ceram.*, 18 (1), 1998, pp 29-32.
- 113 M. Boncouer, P. Fauchais, A. Grimaud, G. Shnedeker, *Torche à plasma d'arc à stabilisation par grainage gazeux*, Brevet Française 94-11949, Octobre 1984.
- 114 E. Pfender, *Electric arcs and arc gas heaters*, in *Gaseous Electronics - Vol. 1*, (ed.) M.N. Hirsh, H.J. Oskam, (pub.) Academic Press, New York, USA, 1978, pp 291-398.
- 115 L. Leblanc, C. Moreau, *The Long-Term Stability of Plasma Spraying*, *J. Thermal Spray Technology*, 11 (3), 2002, pp 380-386.
- 116 M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Thermal plasmas : Fundamentals and applications- Vol. 1*, (pub.) Plenum Publishing Corporation, New York, USA, 1994.
- 117 M.P. Planche, Z. Duan, O. Lagnoux, J.V. Heberlein, J.F. Coudert, E. Pfender, *Study of arc fluctuations with different plasma spray torch configurations*, in *Proc. 13th International Symposium on Plasma Chemistry*, (ed.) C.K. Wu, 1997, pp 1460-1465.
- 118 S.A. Wurtzke, E. Pfender, E.R.G. Eckert, *Study of electric arc behavior with superimposed flow*, *IAAA Journal*, 5 (4), 1967, pp 707-719.
- 119 J.F. Coudert, M.P. Planche, P. Fauchais, *Characterization of dc plasma torch voltage fluctuations*, *Plasma Chem. & Plasma Process.*, 16 (1), 1996, pp 211S-228S.
- 120 B. Dussoubs, G. Mariaux, A. Vardelle, M. Vardelle, P. Fauchais, *D.C. plasma spraying : effect of arc root fluctuations on particle behavior in the plasma jet*, *High. Temp. Mat. Process.*, 3, 1999, pp 235-250.
- 121 J.F. Bisson, B. Gauthier, C. Moreau, *Effect of plasma fluctuations on in-flight particle parameters*, in *Thermal Spray: New Surfaces for New Millennium*, (ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, pp 715-721.
- 122 C. Gorse, *Contribution au calcul des propriétés de transport des plasma des mélanges Ar-H₂ et Ar-N₂*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 1975.
- 123 IUPAC Sub commission on Plasma Chemistry, *Thermodynamics and transport properties of pure and mixed thermal plasmas at LTE*, *Pure Appl. Chem.*, 6, 1982, pp 1221.

- 124 B. Pateyron, M.F. Elchinger, G. Delluc, P. Fauchais, *Thermodynamic and transport properties of Ar- H₂ and Ar-He gases used for spraying at atmospheric pressure – Part 1 : Properties of the mixtures*, Plasma Chem. Plasma Proc., 12 (4), 1992, pp 421-448.
- 125 P. Fauchais, J.F. Coudert, M. Vardelle, A. Vardelle, A. Denoirjean, *Diagnostics of thermal spraying plasma jets*, J. Thermal Spray Technology, 1 (2), 1992, pp 117-128.
- 126 M. Rahmane, G. Soucy, M.I. Boulos, *Enthalpy probe calibration and measurements under plasma conditions*, Plasma Chem. & Plasma Process., 16 (1), 1996, pp 169S-190S.
- 127 S.C. Synder, L.D. Reynolds, J.R. Fincke, G.D. Lassahn, J.D. Grandy, T.E. Repetti, *Electron temperature and electron density profiles in an atmospheric pressure argon plasma jet*, Phy. Rev. E, 50 (1), 1994, pp 519-525.
- 128 E. Pfender, J.R. Fincke, R. Spores, *Entrainment of cold gas into thermal plasma jets*, Plasma Chem. & Plasma Process., 1 (4), 1991, pp 529-543.
- 129 P. Fauchais, J. Coudert, M. Vardelle, A. Vardelle, A. Denoirjean, *Diagnostics of thermal spraying plasma jets*, in Plasma Spraying-Theory and Applications, (ed.) R. Suryanarayanan, (pub.) World Scientific Pub. Co., Singapore, 1993, pp 61-94.
- 130 P. Fauchais, J.F. Coudert, M. Vardelle, *Diagnostics of plasma processing*, in Plasma Diagnostics, (pub.) Academic Press, Boston, USA, 1989, pp 349.
- 131 M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *Spray parameters and particle behavior relationship during plasma spraying*, J. Thermal Spray Technology, 2(1), 1993, pp 79-92.
- 132 M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K.I. Li, B. Dussoubs, N.J. Themelis, *Controlling particle injection in plasma spraying*, J. Thermal Spray Technology, 10 (2), 2001, pp 267-284.
- 133 J.R. Fincke, W.D. Swank, D.C. Haggard, *The influence of injector geometry and carrier gas flow rate on spray pattern*, in Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1997, pp 335-342.
- 134 J.R. Fincke, W.D. Swank, D.C. Haggard, *More on the influence of injector geometry and carrier gas flow rate on spray pattern*, in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 9-14.
- 135 K. Wittmann-Teneze, *Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 60-2001, 2001.
- 136 P. Blazdell, S. Kuroda, *Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer*, Surface and Coatings Technology, 123 (2-3), 2000, pp 239-246.
- 137 B. Dussoubs, *Modélisation tri-dimensionnelle du procédés de projection plasma : influence des conditions d'injection de la poudre et des paramètre de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 23-1998, 1998.

- 138 M.C. Kim, S.B. Kimù, J.W. Hong, *Effect of powder morphology on pneumatic feeding and plasma spray deposition*, in Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, pp 9111-9116, 1998.
- 139 J. Wigren, J.-F. de Vries, D. Greving, *Effects of powder morphology, microstructure and residual stresses on thermal barrier coating thermal shock performance*, in Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, pp 855-861.
- 140 M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, A.C. Leger, *Influence of the Variation of Plasma Torch Parameters on Particle Melting and Solidification*, in Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1997, pp 535-541.
- 141 M.I. Boulos, P. Fauchais, A. Vardelle, E. Pfender, *Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfer*, in Plasma Spraying-Theory and Applications, (ed.) R. Suryanarayanan, (pub.) World Scientific Pub. Co., Singapore, 1993, pp 3-60.
- 142 C. Bonet, *Thermal plasma processing*, Chemical Engineering Progress, 1976, pp 63-69.
- 143 J. Mostaghimi, P. Proulx, M. I. Boulos, *Modeling of the thermal treatment of powders in a plasma jet under dense loading conditions*, in Proc. International Symposium on Plasma Chemistry 8, (ed.) K. Akasaki, A. Kinburn, (pub.) University of Tokyo, 1, 1987, pp13-19.
- 144 P. Fauchais, A. Vardelle, *Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying*, Int. J. Therm. Sci., 39, 2000, pp 852-870.
- 145 J. L. Engelke, *Heat transfer to particles in plasma*, in A. I. Ch. E. meeting, Los Angeles, USA, 1962.
- 146 B. Pateyron, M.F. Elchinger, G. Delluc, P. Fauchais, *Thermodynamic and transport properties of Ar-H₂ and Ar-He plasma gases used for spraying at atmospheric pressure : Properties of mixtures*, Plasma Chem. and Plasma Proc., 12 (4), 1992, pp 421.
- 147 S. Janisson, A. Vardelle, J. F. Coudert, E. Meillot, B. Pateyron, P. Fauchais, *Plasma spraying using Ar-He-H₂ gas mixtures*, J. Thermal Spray Technology, 8 (4), 1999, pp 545-552.
- 148 N.J. Themelis, *Transport and chemical rate phenomena*, (pub.) Gordon and Breach, 1995.
- 149 E. Pfender, *Heat transfer in thermal plasmas*, in Proc. Julian Szekely Memorial Symposium on Materials Processing, Cambridge, Massachusetts, 5-8 October 1997, (ed.) H.Y. Sohn, J.W. Evans, D. Apelian, (Pub) TMS, 1997.
- 150 A. Vardelle, *Etude numérique des transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à pression atmosphérique et des particules solides*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, n° d'Ordre 29-87, 1987.
- 151 E. Pfender, C.H. Chang, *Plasma spray jets and plasma particulate interactions : modeling and experiment*, in Thermal Spray : Meeting the Challenges of the 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 315-327.

- 152 K.I. Li, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, C. Trassy, *Vaporization of metal powders in plasma spraying*, in *Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems*, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, pp 457-552.
- 153 J.H. Masliyah, Ph. D. Thesis, University of British Columbia, Vancouver, Canada, 1970.
- 154 A. Vardelle, P. Fauchais, B. Dussoub, N.J. Themelis, *Heat Generation and Particle Injection in a Thermal Plasma Torch*, *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, 18 (4), 1998, pp 551-578.
- 155 P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoub, *Quo vadis thermal spraying?*, *J. Thermal Spray Technology*, 10 (1), 2001, pp 44-66.
- 156 H. Nakahira, K. Tani, K. Miyajima, Y. Harada, *Anisotropy of thermally sprayed coatings*, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, (ed.) C.C. Brendt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1992, pp 1011-1017.
- 157 R. McPherson, *The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings*, *Thin Solid Films*, 83, 1981, pp 297-310.
- 158 V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, *Flattening droplets and formation of splats in thermal spraying: A review of recent work – Part 1*, *J. Thermal Spray Technology*, 8 (1), 1998, pp 87-101.
- 159 V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, *Flattening droplets and formation of splats in thermal spraying: A review of recent work – Part 2*, *J. Thermal Spray Technology*, 8 (2), 1999, pp 301-314.
- 160 A. Vardelle, C. Moreau, P. Fauchais, *Deposit formation dynamics*, *MRS Bulletin*, 2000, July, pp 32-37.
- 161 H. Fukunama, A. Ohmori, *Behavior of molten droplet impinging on flat surfaces*, in *Thermal Spray: Industrial Applications*, (ed.) C.C. Brandt and S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994, pp 563-568.
- 162 R.C. Dykhyzen, *Review of impact and solidification of molten thermal spray droplets*, *J. Thermal Spray Technology*, 3 (4), 1994, pp 351-61.
- 163 C. Escure, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *Visualization of the impact of drops on substrate in plasma spraying: Deposition and splashing mode*, in *Thermal Spray 2001: New surfaces for new millennium*, (ed.) C. C. Brendt, K. A. Khor, E. F. Lugscheider, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, pp 805-812.
- 164 P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, *Knowledge concerning splat formation : An invited review*, *J. Thermal Spray Technology*, 2003, in Press.
- 165 M. Vardelle, A. Vardelle, A. C. Leger, P Fauchais, D. Gobin, *Influence of particle parameters at impact on splat formation and solidification in plasma spraying processes*, *J. Thermal Spray Technology*, 4 (1), 1994, pp 50-58.
- 166 J. M. Houben, *Relation of the adhesion of plasma sprayed coatings to the process parameters: size, velocity and heat content of the spray particles*, Thèse de Doctorat, Technische Universiteit, Eindhoven, Pays-Bas, 1988.
- 167 S. J. Yankee, B. J. Pletka, *Effect of plasma spray processing variations on particle melting and splat spreading of hydroxylapatite and alumina*, *J. Thermal Spray Technology*, 2 (3), 1993, pp 271-283.

- 168 N. Sakakibara, H. Tsukurda, A. Notomi, *The splat morphology of plasma sprayed particle and the relation to coating property*, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, (ed.) C.C. Brendt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 753-758.
- 169 S. Sampath, X.Y. Jiang, J. Matejcek, A.C. Leger, A. Vardelle, *Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia*, *Material Science and Engineering A*, 272, 1999, pp 181-188.
- 170 X. Jiang, J. Matejcek, S. Sampath, *Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part II: Case study for molybdenum*, *Material Science and Engineering A*, 272, 1999, pp 189-198.
- 171 N. Z. Mehdizadeh, S. Chandra, J. Mostaghimi, *Adhesion of tin droplets impinging on a stainless steel plate: effect of substrate temperature and roughness*, *Science and Technology of Advanced Materials*, Article in press, 2003.
- 172 C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne, *Influence of Substrate preparation on the flattening and cooling of plasma-sprayed particles*, *J. Thermal Spray Technology*, 4 (1), 1995, pp 25-33.
- 173 D. T. Gawne, B. J. Griffiths, G. Dong, *The influence of pretreatment on the adhesion of ceramic coatings on steel*, *Trans IMF*, 75 (6), 1997, pp 205-207.
- 174 E. W. Collings, A. J. Markworth, J. K. McCoy, J. H. Saunders, *Splat-quench solidification of freely falling liquid-metal drops by impact on a planar substrate*, *J. Material Science*, 25, 1990, pp 3677-3682.
- 175 M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Matsubara, *Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto flat substrate surface*, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, (ed.) C.C. Brendt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 759-765.
- 176 D. W. Sun, J. Xu, H. Zhang, Y. P. Wan, V. Parsad, G. X. Wang, *Effect of contact resistance and substrate melting on thermal spray coating*, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, (ed.) C.C. Brendt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 195-201.
- 177 M. Fukumoto, Y. Huang, *Flattening mechanism in thermal sprayed Ni particles impinging on flat substrate surface*, *J. Thermal Spray Technology*, 8(3), 1999, pp 427-432.
- 178 P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi, A.C. Leger, *Parameters controlling the generation and properties of plasma sprayed zirconia coatings*, *Plasma Chem. Plasma Processing*, 16 (1), pp 99S-125S.
- 179 J. Madesjski, *Solidification of droplets on a cold surface*, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 19, 1976, pp 1009-1013.
- 180 S.Q. Armster, J.P. Delplanque, M. Rein, E.J. Lavernia, *Thermo-fluid mechanisms controlling droplet based materials processes*, *International Materials Review*, 2002, 7 (6), pp 265-301.
- 181 S. Pasandideh-Frad, V. Pershin, S. Chandra, J. Mostaghimi, *Splat shape in thermal spray coating process: Simulation and experiments*, *J. Thermal Spray Technology*, 11 (2), 2002, pp 206-217.

- 182 H. Fukanama, *Mathematical modeling of flattening process on rough surfaces in thermal spray*, in Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, pp 647-656.
- 183 A.C. Lager, *Contribution à l'études expérimental de la formation de lamelles de zircone, de leur empilement, et des contraintes résiduelles de dépôts projetés par plasma*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 1997.
- 184 T. H. Turner, N. F. Budgen, *Metal Spraying*, (pub.) Charles Griffen, London, 1926.
- 185 M. Fukumoto, Y. Huang, M. Ohwatari, *Flattening mechanism in thermal sprayed particles impinging on flat surface*, in Thermal Spray : Meeting the Challenges of 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 401-406.
- 186 L. Bianchi, A. C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia*, Thin Solid Films, 1997, 305, pp 35-47.
- 187 M. Fumumoto, S. Katoh, I. Okane, *Splat behavior of plasma sprayed particles on flat substrate surface*, in Thermal Spraying Current Status and Future Trends, (ed.) A. Ohmori, (pub.) High Temp. Soc. of Japan, 1, 1995, pp 353-359.
- 188 M. Fukumoto, K. Hamada, M. Shiiba, *Dependence of thermal sprayed particle/substrate interface microstructure on substrate temperature*, in Thermal Spray: Advancing the Science & Applying the Technology, (ed.) C. Moreau, B. Marple, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, pp 1047-1052.
- 189 L. Bianchi, A. Denoirjean, F. Blein, P. Fauchais, *Microstructural investigation of plasma-sprayed ceramic splats*, Thin Solid Films, 299, 1997, 125-135.
- 190 P.G. Boswell, *Solidification models for high cooling rates*, Metals Forum, 2 (1), 1979, pp 40-54.
- 191 H. Jones, *Cooling, freezing and substrate impact of droplets formed by rotary atomization*, J. of Phys. D : Appl. Phys, 4, 1971, pp 1657-1660.
- 192 A. Haddadi, A. Grimaud, A. Denoirjean, F. Nardou, P. Fauchais, *Crystalline growth within alumina and zirconia coatings with coating temperature control during spraying*, in Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, pp 615-622.
- 193 A. Haddadi, F. Nardou, P. Fauchais A. Grimaud, A. C. Leger, *Influence of substrate and coating temperature on columnar growth within plasma sprayed zirconia and alumina*, in Thermal Spray : A United Forum for Scientific and Technological Advances, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1997, pp 671-680.
- 194 V. Gourlaouen , B. Hanz, F. Remy, C. Coddet, *CO₂ cooling in thermal spraying*, in Thermal Spray : Meeting the Challenges of the 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 1293-1297.
- 195 S. Kuroda, T. Dendo, S. Kitahara, *Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposition microstructure*, J. Thermal Spray Technology, 4 (1), 1995, pp 75-84.

- 196 S.C. Gill, T.W. Clyne, *Investigation of residual stress generation during thermal spraying by continuous curvature measurement*, Thin Solid Films, 250, 1994, pp 172-180.
- 197 E. Pfender, *Plasma jet behavior and modeling associated with the plasma spray process*, Thin Solid Films, 238 (2), 1994, pp 228-241.
- 198 J. Fincke, C.G. Pentecost, *Laminar to turbulent transition and entrainment in plasma jets*, Heat Transfer in Thermal Plasma processing, HTD, 161, 1991, pp 101-106.
- 199 M. Hrabovsky, M. Konrad, V. Kopecky, *Investigation of structure of turbulent boundary layer between thermal plasma jet and ambient air*, in Progress in Plasma Processing of Materials, (ed.) P. Fauchais, J. Amouroux (pub.) Begell House, USA, 1999, pp 293-298.
- 200 O. Lagnoux, A. Denoirjean, L. Bianchi, M.F. Elchinger, P. Fauchais, *Enthalpy probe measurements: Interaction between plasma jets and entrained atmosphere*, in Progress in Plasma Processing of Materials, (ed.) P. Fauchais, (pub.) Begell House, USA, 1999, pp 339-346.
- 201 A. Denoirjean, O. Langnoux, P. Fauchais, V. Sember, *Oxidation control in APS: Comparison between Ar-He-H₂ and Ar-H₂ mixtures*, in Thermal Spray: Meeting the Challenges of 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 809-814.
- 202 V. Gourlaouen, F. Remy, J.M. Leger, J. Sattonnet, *Influence of plasma gas (Spral 22, Ar-H₂) and impurities (O₂, H₂O) on the electrode lifetime during spraying*, in Thermal Spray: Meeting the Challenges of 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 797-801.
- 203 J.R. Fincke, R. Rodriguez, C.G. Pentecost, *Measurement of air entrainment in plasma jets*, in Thermal Spray Research and Applications, (ed.) T.F. Bernecki, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1990, pp 45-54.
- 204 O. Lagnoux, J.F. Coudert, K. Wittman, P. Fauchais, *Study of air entrainment within dc plasma jet*, in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied research, (ed.) C. C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 71-77.
- 205 B. Pateyron, G. Delluc, M.F. Elchinger, P. Fauchais, *Study of behavior of the heat conductivity and transport properties of a single reacting system : H₂-air and H₂-Ar-air. Dilution effect in spraying process at atmospheric pressure*, J. High Temp. Chem. Processes, 1 (3), 1992, pp 325-332.
- 206 C.M. Hackett, G.S. Settles, *Turbulent mixing of the HVOF thermal spray and coating oxidation*, in Thermal Spray Industrial Applications, (ed.) C.C. Berndt and S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1992, pp 611-618.
- 207 G. Espié, *Oxydation de particules de fer dans un plasma d'arc Ar-H₂ s'écoulant dans l'air. Influence sur les propriétés du dépôt*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'ordre 53-2000, 2000.
- 208 O. Lagnoux, *Projection de poudres métalliques par plasma d'arc soufflé à l'air libre – Etudes de l'entraînement de l'air et de son influence sur l'oxydation des poudres en vol et des dépôts*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 47-1999, 1999.

- 209 R. Nieminen, P. Vouristo, K. Niemi, T. Mantyla, G. Barbezat, *Rolling contact fatigue failure mechanisms in plasma and HVOF sprayed WC-Co coatings*, *Wear*, 212, 1997, pp 66-77.
- 210 K. Volenik, J. Leitner, F. Hanousek, J. Dubsky, B. Kolman, *Oxides in plasma-sprayed chromium steel*, *J. Thermal Spray Technology*, 6 (3), 1997, pp 327-334.
- 211 S.E. Hartfield-Wunsch, S.C. Tung, *The effect of microstructure on the wear behavior of thermal spray coatings*, in *Thermal Spray Industrial Applications*, (ed.) C.C. Berndt and S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994, pp 19-24.
- 212 B. Hwang, S. Lee, J. Ahn, *Effect of oxides on wear resistance and surface roughness of ferrous coated layers fabricated by atmospheric plasma spraying*, *Material Science & Engineering A*, 335, 2002, pp 268-280.
- 213 K. Volenik, V. Novak, J. Dubsky, P. Chraska, K. Neufuss, *Properties of alloy steel coatings oxidized during plasma spraying*, *Materials Science & Engineering A*, 234-236, 1997, pp 493-496.
- 214 U. Menne, A. Mohr, M. Bammer, C. Verpoort, K. Ebert, R. Baumann, *Thermal Spray : Research, Design and Applications*, (ed.) C.C. Berndt, T.F. Bernecki, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1993, pp 277-284.
- 215 P. Siitonen, T. Kinoshita, P.O. Kettunen, *Corrosion properties of stainless steel coatings made by different methods of thermal spraying*, in *Thermal Spray Industrial Applications*, (ed.) C. C. Berndt and S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994, pp 105-110.
- 216 R. Nieminen, P. Vouristo, K. Niemi, T. Mantyla, G. Barbezat, *Rolling contact fatigue failure mechanisms in plasma and HVOF sprayed WC-Co coatings*, *Wear* 212, 1997, pp 66-77.
- 217 A.A. Syed, P. Denoirjean, A. Denoirjean, J.C. Labbe, P. Fauchais, B. Hannoyer, *Oxidation at Different Stages in Stainless Steel Coatings*, in *Progress in Plasma Processing of Materials*, (ed.) P. Fauchais, J. Amouroux, (pub.) Begell House, NY, USA, 2002, pp 465-474.
- 218 S. Sampath, X. Jiang, *Splat formation and microstructure development during plasma spraying: Deposition temperature effects*, *Materials Science and Engineering A*, 304-306, 2001, pp 144-150.
- 219 F. Monerie-Moulin, F. Gitzhofer, P. Fauchais, M.I. Boulos, *Heat flux transmitted to a cold substrate by a d.c. Ar/H₂ spraying plasma jet*, *J. High Temp. Chem. Processes*, 1 (3), 1992, pp 249-257.
- 220 M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud, *Influence of coating and substrate temperature monitoring during spraying on the thermomechanical properties of plasma sprayed alumina coating*, *J. High Temp. Chem. Processes*, 1 (3), 1992, pp 186-193.
- 221 T. Kishigami, J.V. Heberlein, E. Pfender, *Experimental investigation of heat transfer between plasma jet and substrate*, in *Proc. of the International Symposium on Plasma Chemistry*, (ed.) U. Lihleman, H.G. Leigon, K. Wiesermann, (pub.) University of Bochum, Allemagne, 1991, pp 1-5.
- 222 S. Menard, D. Lapierre, R. Kearney, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *Temperature measurement of a d.c. plasma torch plume by Rayleigh light scattering*, in *Proc. of the International Symposium on Plasma Chemistry*, 1993, pp 338-343.

- 223 J. Pech, B. Hannoyer, A. Denoirjean, P. Fauchais, *Influence of Substrate preheating monitoring on alumina splat formation in dc plasma process*, in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 759-765.
- 224 J. Pech, *Préoxydation générée par jet de plasma d'arc soufflé. Relation entre surface, oxidation et adherence de depots*, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France, 1999.
- 225 A.A. Syed, A. Denoirjean, P. Denoirjean, J.C. Labbe, P. Fauchais, *In-flight oxidation of metallic particles in plasma spraying*, J. Thermal Spray Technology, 2003, in press.
- 226 R.A. Neiser, M.F. Smith, R.C. Dykhuizen, *Oxidation in wire HVOF-sprayed steel*, J. Thermal Spray Technology, 7 (4), 1998, pp 537-545.
- 227 L.M. Berger, P. Vuoristo, T. Mantyla, W. Gruner, *A Study of oxidation behavior of WC-Co, Cr₃C₂-NiCr and TiC-Ni-based Materials*, in Thermal Spray: Meeting the Challenges of 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 75-82.
- 228 A. Vardelle, P. Fauchais, N. J. Themelis, *Oxidation of metal droplets in plasma sprays*, in Advances in Thermal Spray : Science and Technology, (ed.) C. C. Berndt and S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, pp 175-180.
- 229 K. Volenik, F. Hanousek, P. Chraska, J. Ilavsky, K. Neufuss, *In-flight oxidation of high-alloy steels during plasma spraying*, Material Science and Engineering A, 272, 1999, pp 199-206.
- 230 V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, *Mechanisms of oxidation of thermally sprayed coatings*, in United Thermal Spray, (ed.) E. Lugscheider, P.A. Kammer, (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne, 1999, pp 45-50.
- 231 G. Espie, P. Fauchais, B. Hannoyer, J.C. Labbe, A. Vardelle, *Study of the in-flight oxidation of iron particles during the APS – Effect of dissolved oxygen on the wetting onto ceramic substrates*, in Advanced Materials-99, (ed.) A. Q. Khan, N. Ahmad, A. Haq, K. Hussain, M. A. Khan, A. A. Mazhar, (pub.) Dr. A. Q. Khan research Laboratories Kahuta, Pakistan, 1999, pp 423-429.
- 232 H. Ageorges, P. Fauchais, *Oxidation of stainless steel particles with and without an alumina shell during their flight in a plasma jet*, High Temp. Material Processes, 4, 2000, pp 323-337.
- 233 A. Freslon, *Plasma spraying at controlled temperature and atmosphere*, in Thermal Spray Science and Technology, (ed.) C.C. Berndt, S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, pp 57-63.
- 234 P.J. Meyer, D. Hawley, *Electro Plasma Inc. LPPS production systems*, in Thermal Spray Coatings : Properties, Processes and Applications, (ed.) T.F. Bernecki, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1991, pp 29-38.
- 235 Z.J. Chen, H. Herman, S. Safa, *The structures and properties of vacuum plasma sprayed NiAl and NiAl-B*, in Thermal Spray : Research, Design and Applications, (ed.) C.C. Berndt, T.F. Bernecki, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1993, pp 525-530.
- 236 M. Okada, H. Maruo, *New plasma spraying and its applications*, British Welding Journal, 1968, pp 371-386.

- 237 R. Henne, V. Borck, D. Siebold, W. Mayr, A. Reusch, M. Rahmane, G. Soucy, M. Boulos, *Converging-diverging nozzles for improved atmospheric plasma spraying*, in Thermal Plasma Processes, (pub.) VDI-Berichte, 1995, pp 247-266.
- 238 C.J.S. Guest, K.G. Ford, United States Patent 3892882, 1975.
- 239 J.M. Houben, J.H. Zaat, *Shielded open air plasma spraying of reactive materials*, in Proc. of the 8th Int. Thermal Spray Conference, Miami Beach, USA, (pub.) Am. Weld. Comp., 1976, pp 78-75.
- 240 P. Sahoo, T.F. Lewis, *MCrAlY+X coatings applied using the high velocity Garor-Gard plasma spray system*, in Thermal Spray : Advances in Coating Technology, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1992, pp 75-80.
- 241 H.C. Chen, Z. Duan, J. Heberlein, E. Pfender, *Influence of shroud gas flow and swirl magnitude on arc stability and coating quality in plasma spray*, in Thermal Spray : Practical Solution for Engineering Problems, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, pp 553-561.
- 242 C.M. Hackett, G.S. Settles, *Research on HVOF gas shrouding for coating oxidation control*, in Advances in Thermal Spray : Science and Technology, (ed.) C. C. Berndt and S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, pp 21-29.
- 243 D.T. Gawne, T. Zhang, B. Liu, *Computational analysis of the influence of a substrate, solid shield and gas shroud on the flow field of a plasma jet*, Surface and Coatings Technology, 153, 2002, pp 138-147.
- 244 V. Pershin, J. Mostaghimi, S. Chandra, T. Coyle, *A gas shroud nozzle for HVOF spray deposition*, in Thermal Spray : Meeting the Challenges of the 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 1305-1308.
- 245 T. Fukushima, S. Kuroda, *Oxidation of HVOF sprayed alloy coatings and its control by a gas shroud*, in Thermal Spray : New Surfaces for a New Millennium, (ed.) C.C Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, pp 527-532.
- 246 A. M. Vardelle, P. Fauchais, D. Gobin, *In flash reaction processes*, ed. TW. Davies, NATO, ASI, serie E, Vol. 282, p. 95-122, 1995.
- 247 C. Robert, A. Vardelle, P. Fauchais, D. Gobin, *Etude numérique de la solidification et de l'oxydation de particules métalliques projetées par plasma après leur impact sur le substrat*, (pub.) SFT, Paris, 1996.
- 248 A. Denoirjean, A. Grimaud, P. Fauchais, P. Tristant, C. Tixier, J. Desmaison, *Splat formation, first step for multitechnique deposition of plasma spraying and microwave plasma enhanced CVD*, in Thermal Spray : Meeting the Challenges of the 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 1369-1374.
- 249 Y. Tanaka, M. Fukumoto, *Influence of solidification and wetting on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles*, Int. J. Materials & Product Technology, Special Issue, SPM1, 2001, pp 518-523.
- 250 L. Bianchi, *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques: Mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre: 95-41, 1995.

- 251 A. Maitre, A. Denoirjean, P. Fauchais, P. Lefort, *Plasma-jet coating of preoxidized XC38 steel : influence of the nature of the oxide layer*, Physical Chemistry Chemical Physics, 4, 2002, pp 3887-3893.
- 252 S. Vallete, A. Denoirjean, P. Lefort, P. Fauchais, *Influence of d.c. plasma preheating of oxide layers formed in furnace on the adhesion/cohesion of these layers and the alumina coatings sprayed on XC 38*, in Progress in Plasma Processing of Materials, (ed.) P. Fauchais, J. Amouroux, (pub.) Begell House, NY, USA, 2003, pp 475-486.
- 253 T. Chraska, A.H. King, *Effect of different substrate conditions upon interface with plasma sprayed zirconia. A TEM study*, Surface and Coatings Technology, 157 (2-3), 2002, pp 238-246.
- 254 T. Haure, A. Denoirjean, P. Tristan, H. Hidalgo, C. Leniniven, J. Desmaison, P. Fauchais, *Alumina duplex coatings by multiprocesses : air plasma spraying and plasma enhanced chemical vepor deposition*, in Thermal Spray : New Surfaces for a New Millennium, (ed.) C. C. Berndt, K. A. Khor, E. F. Lugscheider, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, pp 613-619.
- 255 T. Young, *An essay on the cohesion of fluids*, Phil. Trans. Royal Soc. of London, 95, 1805, pp 65-87.
- 256 A.W. Neumann, R.J. Good, *Techniques of measuring contact angles*, Surf. Col. Sci., 11, 1979, pp 31-91.
- 257 A. Marmur, *Contact angle equilibrium : the intrinsic contact angle*, J. Adh. Sci. Techno., 6 (6), 1992, pp 689-701.
- 258 G. Merchant, J.B. Keller, *Contact angles*, Phys. Fluids A, 4 (3), 1992, pp 447-485.
- 259 G.E. Wang, J.J. Lanntti, *Static wetting of a liquid drop on a solid*, J. Mater. Sci., 30 (12), 1995, pp 3171-3176.
- 260 A.V. Grosse, *Relationship between surface tension and energies of liquid metal and their critical temperatures*, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1962, pp 147-156.
- 261 W.A. Zisman, in Contact angle, wettability and adhesion, (ed.) R.F. Gould, Ann. Chem. Soc., 1964, pp 52.
- 262 S.K. Rhee, *Wetting of ceramics by liquid metals*, J. Am. Ceram. Soc., 53 (7), 1970, pp 639-641.
- 263 J.A. Champion, B.J. Keene, J.M. Sillwood, *Wetting of aluminum oxide by molten aluminum and other metals*, J. Mat. Sci., 4 (1), 1969, pp 39.
- 264 J.J. Bikermann, *Physical Surfaces*, (pub.) Academic Press, New York, USA, 1970.
- 265 R. Ablett, *An investigation of the angle of contact between paraffin wax and water*, Phil. Mag., 46 (6), 1923, pp 244.
- 266 A. Lachaud-Durand, *Contribution à l'interaction fonte/céramique : mouillabilité et corrosion*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 35-1994, 1994.
- 267 T. Joyeux, *Procédés de liaison directe du cuivre au nitrure d'aluminium*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 40-2001, 2001.
- 268 G. Brandy, *Contribution à l'études de l'interaction céramique/métal. Application au vouple niture d'aluminium/cuivre à haute température*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 10-85, 1985.

- 269 A. Laimeche, *Contribution à l'étude du comportement des matériaux céramiques en milieu sidérurgique*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, N° d'Ordre 53-1993, 1993.
- 270 D. Chatain, *New experimental for wettability characterization under monitored oxygen activity : Part I- Role of oxidation state and defect concentration on oxide wettability by gold*, J. Amer. Ceram. Soc., 76, 1993, pp 1568-1576.
- 271 Th. Uelzen, J. Muller, *Wettability enhancement by rough surfaces generated by thin film technology*, Thin Solid Films, 434 (1-2), 2003, pp 311-315.
- 272 D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos, *Adhésion thermodynamique dans les systèmes non réactifs métal liquide-alumine*, J. Chim. Phys., 83 (9), 1986, pp 561-567.
- 273 V. De Jonghe, D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos, *Contact angle hysteresis due to roughness in four metal/sapphire systems*, J. Chim. Phys., 8, 1990, pp 1623-1645.
- 274 V.G. Popov, *Effect of real wetting conditions on hysteresis of the contact angle of drops*, High Temperature, 1992, pp 753-759.
- 275 J.M. Di Meglio, M.E.R. Shanahan, *Effets coopératifs de défaut sur l'angle de contact : le phénomène d'ombrage*, C.R. Acad. Sci. Paris, 316 (Série II), 1993, pp 1543-1548.
- 276 R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1932, pp 988.
- 277 G. Urbain, P. Kozakevitch, *Tension superficielle du fer liquide et de ses alliages*, Mémoires Scientifiques Rev. Metallurg., LVIII (6), 1961, pp 931-413.
- 278 A.C.D. Chaklader, W.W. Gill, S.P. Mehrota, *Surface and interfaces in ceramic-metal systems*, Mat. Sci. Res., 14, 1981, pp 421-432.

Chapitre 2: Stratégie et procédure expérimentales

- 279 G. Espié, *Oxydation de particules de fer dans un plasma d'arc Ar-H₂ s'écoulant dans l'air. Influence sur les propriétés du dépôt*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France. N° d'ordre 53-2000, 2000.
- 280 A. Maitre, A. Denoirjean, P. Fauchais, P. Lefort, *Plasma-jet coating of preoxidized XC38 steel : influence of the nature of the oxide layer*, Physical Chemistry Chemical Physics, 4, 2002, pp 3887-3893.
- 281 I. Levin, D. Brandon, *Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences*, J. Am. Ceram. Soc., 81 (8), 1998, pp 1995-2012.
- 282 K. Wefers, C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminum*, Alcoa Technical Paper No. 19, Alcoa Laboratories, Pittsburgh, 1987.
- 283 M. L. Kronberg, *Plastic deformation of single crystals of sapphire - Basal slip and twinning*, Acta Metall., 5, 1957, pp 507-524.
- 284 J. B. Bilde-Sørensen, B. F. Lawlor, T. Geipel, P. Pirouz, A. H. Heuer, K. P. D. Lagerlöf, *On basal slip and basal twinning in sapphire (α -Al₂O₃)-I. Basal slip revisited*, Acta Metall. Mater., 44 (5), 1996, pp 2145-2152.
- 285 Y. Waseda, K. Sugiyama, J. M. Toguri, *Direct determination of the local structure in molten alumina by high temperature X-ray diffraction*, Z. Naturforsch., A: Phys. Sci., 50 (8), 1995, pp 770-774.

- 286 A. J. Bourdillon, S. M. El-Mashri, A. J. Forty, *Application of TEM extended electron energy loss fine structure to the study of aluminum oxide films*, Philos. Mag. A, 49 (3), 1984, pp 341-352.
- 287 P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, *Les acier inoxydables*, Les Editions de Physique, Paris, France, 1990.
- 288 M. Colombie, *Acier Inoxydable*, Techniques de l'Ingénieur, M21, 1991, pp 320-321.
- 289 L. Pryce, K.W. Andrew, *Practical estimation of composition balance and ferrite content in stainless steel*, J. Iron Steel Inst., 1960, pp 195-415.
- 290 A. L. Schaeffler, *Constitution diagram for stainless steel weld metal*. *Metal Progress*, 56 (11), 1949, pp 680-680B.
- 291 M. Boncouer, P. Fauchais, A. Grimaud, G. Shnedecker, *Torche à plasma d'arc à stabilisation par grainage gazeux*, Brevet Française 94-11949, Octobre 1984.
- 292 P.G. Boswell, *Solidification models for high cooling rates*, Metals Forum, 2 (1), 1979, pp 40-54.
- 293 H. Jones, *Cooling, freezing and substrate impact of droplets formed by rotary atomization*, J. of Phys. D : Appl. Phys, 4, 1971, pp 1657-1660.
- 294 J. Madejski, *Solidification of droplets on a cold surface*, Int. J. Heat Mass. Transfer, 19, 1976, pp 1009-1013.
- 295 M.A. Vardelle, A.C. Leger, P. Fauchais, D. Gobin, *Monitoring particle impact on a substrate during plasma spray process*, NATO Serie E : Applied Sciences, 282, 1995, pp 95-121.
- 296 M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *Spray parameters and particle behavior relationship during plasma spraying*, J. Thermal Spray Technology, 2 (1), 1993, pp 79-92.
- 297 C. P. Bergmann, *Influence of the substrate roughness on the adherence of plasma sprayed ceramic coatings*, in Thermal Spray Industrial Applications, (ed.) C.C. Berndt, S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994, pp 683-686.
- 298 H. Fukanuma, N. Ohno, *Influence of substrate roughness and temperature on adhesive strength in the thermal spray coating*, in Thermal Spray: Advancing the Science & Applying the Technology, (ed.) C. Moreau, B. Marple, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, pp 1361-1368.
- 299 M. Mellali, A. Grimaud, A. C. Leger, P. Fauchais, J. Lu, *Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation*, J. Thermal Spray Technology, 6 (2), 1997, pp 217-227.
- 300 M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud, *Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings*, Surface and Coating Technology, 81, 1996, pp 275-286.
- 301 D. T. Gawen, B. J. Griffiths, G. Dong, *The influence of pre-treatment on the adhesion of ceramic coatings on steel*, Trans IMF, 75 (6), 1997, pp 205-207.
- 302 J. Pisacka, D. Laub, F. Buffat, *Plasma spray coating-substrate interface study*, in United Thermal Spray Conference, (ed.) E. Lugscheider, P. A. Kammer, (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne, 1999, pp 641-644.
- 303 L. Bianchi, *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques: Mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, N° d'ordre: 95-41, 1995.

- 304 O. Betoule, *Influence des distributions de vitesse et température de jet plasma d'arc et de particules sur les propriétés des dépôts d'alumine*, Thèse de Doctorat; Université de Limoges, N° d'ordre 24-1994, 1994.
- 305 M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Thermal plasmas : Fundamentals and applications- Vol. 1*, (pub.) Plenum Publishing Corporation, New York, USA, 1994.
- 306 W.A. Zisman, *Contact angle, Wettability and Adhesion*, (ed.) R.F. Gould, (pub.) Ann. Chem. Soc., 1964, pp. 12.
- 307 F. Bashforth, S.C. Adams, *An attempt to test the theories of capillarity*, Cambridge Univ. Press, 1883.
- 308 V. Leroux, *Mouillabilité et travail d'adhésion des systèmes non réactifs cuivre/céramique à haute température*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, N° d'Ordre 16-1998, 1998.
- 309 V. Leroux, J.C. Labbe, M.E.R. Shanahan, D. Tetard, J.F. Goujaud, *Contact angle and surface tension measurements on a metal drop by image processing and numerical calculation*, High Temp. Material Processes, 4, 2000, pp 351-364.
- 310 D.R. Browning, *Méthodes spectroscopiques*, (pub.) Masson et Cie, Paris, France, 1974.
- 311 A. Roos, M. Bergkist, C.G. Ribbing, J.M. Bennett, *Quantitative interface roughness studies of copper oxide on copper*, Thin Solid Films, 164, 1988, pp 5-11.
- 312 J. Pech, *Préoxydation générée par jet de plasma d'arc soufflé. Relation entre surface, oxidation et adherence de depots*, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France, 1999.
- 313 R.L. Mössbauer, *Recoilless nuclear resonance absorption of gamma radiation*, Nobel Lecture, 1961, pp 584-601.
- 314 G.J. Long, in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 1, (ed.) G. J. Long, (pub.) Plenum Press, New York, USA, 1984, pp 7.
- 315 S. Mørup, in *The Time Domain in Surface and Structural Dynamics*, (ed.) G. J. Long and F. Grandjean, (pub.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988, pp 271.
- 316 J. P. Eymery, J. Teillet, *Spectrométrie Mössbauer, Techniques de l'Ingénieur*, P3, 1991, pp 2600-2601.
- 317 B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, 1977.
- 318 W.L. Bragg, *The crystalline state. Vol. 1 : A general survey*, George Bell, 1933.
- 319 N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*, Techniques de l'Ingénieur, P2, 1991, pp 1080-1081.
- 320 Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS), International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
- 321 D.B. Marshall, T. Noma, A.G. Evans, *A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using Knoop indentation measurements*, J. American Ceramic Society, 65 (10), 1982, pp C-175-C-176.
- 322 B.R. Lawn, V.R. Howes, *Elastic recovery at hardness indentation*, J. Material Science, 16, 1981, pp 2745-2752.

323 J.C. Conway Jr., *Determination of hardness to elastic modulus ratios using Knoop indentation measurements and a model based on loading and reloading half-cycles*, J. Material Science, 21, 1986, pp 2525-2527.

324 *Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus and Poisson's ration for advanced ceramics by impulse Excitation of Vibration*, ASTM C1259-94, ASTM E1876-99 (révisé).

325 *Standard Test Method for Adhesion or Cohesive Strength of Flame-Sprayed Coatings*, ASTM C633-79, 1999 (révisé).

326 S. H. Leigh, C.C. Berndt, *A test for coating adhesion on flat substrates – A technical note*, J. Thermal Spray Technology, 3 (2), 1994, pp 184-190.

Chapitre 3: Oxydation des particules en vol

327 C. K. Lin, C.C. Berndt, *Measurement and analysis of adhesion strength for thermally sprayed coatings*, J. Thermal Spray Technology, 3 (1), 1994, pp 75-104.

328 G. Delluc, G. Mariaux, A. Vardelle, P. Fauchais, B. Pateyron, *A numerical tool for plasma spraying Part I: Modeling of plasma jet and particle behavior*, in Proc. 16th Int. Symp. on Plasma Chem., (ed.) R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, F. Palumbo, (pub.) IMPIP-CNR, University of Bari, Bari, Italy, 2003. Abstract pp 633, publications on CD drive.

329 G. Delluc, L. Perrin, H. Ageorge, P. Fauchais, B. Pateyron, *A numerical tool for plasma spraying Part II: Model of statistic distribution of alumina multi particle powder*, in Proc. 16th Int. Symp. on Plasma Chem., (ed.) R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, F. Palumbo, (pub.) IMPIP-CNR, University of Bari, Bari, Italy, 2003. Abstract pp 634, publications on CD drive.

330 O. Lagnoux, *Projection de poudres métalliques par plasma d'arc soufflé à l'air libre – Etudes de l'entraînement de l'air et de son influence sur l'oxydation des poudres en vol et des dépôts*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Ordre No. 47-1999, 1999.

331 J.F. Coudert, M.P. Planche, P. Fauchais, *Velocity measurement of dc plasma jet based on arc root fluctuations*, Plasma Chem. & Plasma Process., 15 (1), 1995, pp 47-70.

332 M.P. Planche, *Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Applications à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Ordre No. 37-1995, 1995.

333 M.D. Nicoud, J.M. Leger, P. Fauchais, A. Grimaud, B. Pateyron, *Gaz plasmagène et application de ce gaz à la projection d'oxydes métalliques*, Air Liquide Patents No. 90-04-307, 1990.

334 Thermodynamics and Transport Windows website: <http://ttwinner.free.fr/index.htm>

335 A. Denoirjean, O. Langnoux, P. Fauchais, V. Sember, *Oxidation control in APS: Comparison between Ar-He-H₂ and Ar-H₂ mixtures*, in Thermal Spray: Meeting the Challenges of 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 809-814.

- 336 K. Volenik, J. Leitner, F. Hanousek, J. Dubsky, B. Kolman, *Oxides in plasma-sprayed chromium steel*, J. Thermal Spray Technology, 6 (3), 1997, 327-334.
- 337 K. Volenik, F. Hanousek, B. Stauch, *The infrared spectra of solid solutions of some iron and chromium oxides*, Czech. J. Phys., 31B (1), 1981, pp 86-95.
- 338 K. Volenik, F. Hanousek, P. Chraska, J. Ilavsky, K. Neufuss, *In-flight oxidation of high-alloy steels during plasma spraying*, Material Science and Engineering A, 272, 1999, 199-206.
- 339 S. Music, B. Hannoyer, *Formation of solid solutions in the system $(Cr_xFe_{1-x})_2O_3$* , in Proc. ICAME-95, 50, 1995, pp 169-174.
- 340 B.P. Le Clair, A.F. Hamilee, H.R. Pruppacher, W.D. Hall, *A theoretical and experimental study of the internal circulation in water drops falling at terminal velocity in air*, J. Atmospheric Sc., 29, 1972, pp 728-740.
- 341 J.F. Harper, D.W. Moore, *The motion of a spherical liquid drop at high Reynolds number*, J. Fluid Mechanics, 32, 1968, 367-379.
- 342 S. Prakash, W.A. Sirignano, *Liquid fuel droplet heating with internal circulation*, Int. J. Heat Mass Transfer, 21, 1978, 885-895.
- 343 G. Espie, A. Vardelle, J.C. Labbe, P. Fauchais, *Control of the oxidation phenomena during atmospheric plasma spraying of pure iron*, Thin Solid Films, 2003, in Press.
- 344 G.K. Batchelor, *On steady laminar flow with closed streamlines at large Reynolds number*, J. Fluid Mech., 1, 1958, 177-190.
- 345 N.V. Popelenskaya, V.P. Stulov, *Application of Hill's vortex in a problem of supersonic flow around bodies with a string injection*, J. Computational Fluid Dynamics, 10 (3), 2001, pp 413-415.
- 346 H. Zhang, G. Espie, N.J. Themelis, A.M. Vardelle, *Oxidation and evaporation of iron droplets in a plasma jet*, in Proc. Int. Symposium on Plasma Chemistry, 14, (Ed.) Harabovsky, Konrad, Kopecky, (Pub.) Inst. Physics, Ac. Sc. Prague, 5, 1999, pp 2775-2784.
- 347 G. Espié, *Oxydation de particules de fer dans un plasma d'arc Ar-H₂ s'écoulant dans l'air. Influence sur les propriétés du dépôt*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France. Order No. 53-2000, 2000.
- 348 H. Ageorges, P. Fauchais, *Plasma spraying of stainless-steel particles coated with an alumina shell*, Thin Solid Films, 370, 2000, 213-222.
- 349 A. Tricoire, E. Legros, A. Vardelle, S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mantyla, *On-line monitoring assisted spray process optimization of thermal barrier coatings*, in Thermal Spray: Advancing the Science & Applying the Technology, (ed.) C. Moreau, B. Marple, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, pp 1213-1220.
- 350 G. Mariaux, C. Baudry, A. Vardelle, *3-D modeling of gas flow and particle spray jet in plasma spraying*, in Thermal Spray: New Surfaces for a New Millennium, (ed.) C. C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, pp 932-943.

- 351 W.C. Smith, T.J. Jewett, S. Sampath, W.D. Swank, J.R. Fincke, *Plasma processing of functionally graded materials- Part I: Process diagnostics*, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, (ed.) C.C Berndt, (ed.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1997, pp 599-605.
- 352 C.M. Hackett, G.S. Settles, *Research on HVOF gas shrouding for coating oxidation control*, in *Advances in Thermal Spray: Science and Technology*, (ed.) C. C. Berndt and S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, pp 21-29.
- 353 M. Leylavergne, B. Dussoubs, A. Vardelle, N. Goubot, *Comparison of plasma sprayed coatings produced in argon or nitrogen atmosphere*, *J. Thermal Spray Technology*, 7 (4), 1998, 527-536.
- 354 P. Roumilhac, *Contribution à la métrologie et à la compréhension du fonctionnement des torches à plasma de projection atmosphérique*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Order No. 11-90, 1990.
- 355 P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoub, *Quo vadis thermal spraying?*, *J. Thermal Spray Technology*, 10 (1), 2001, pp 44-66.
- 356 D.T. Gawne, T. Zhang, B. Liu, *Computational analysis of the influence of a substrate, solid shield and gas shroud on the flow field of a plasma jet*, *Surface and Coatings Technology*, 153, 2002, pp 138-147.

Chapitre 4: Morphologie et étalement des splats

- 357 G. Delluc, G. Mariaux, A. Vardelle, P. Fauchais, B. Pateyron, *A numerical tool for plasma spraying Part I: Modeling of plasma jet and particle behavior*, in *Proc. 16th Int. Symp. on Plasma Chem.*, (ed.) R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, F. Palumbo, (pub.) IMPIP-CNR, University of Bari, Bari, Italy, 2003. Abstract pp 633, publications on CD drive.
- 358 G. Delluc, L. Perrin, H. Ageorge, P. Fauchais, B. Pateyron, *A numerical tool for plasma spraying Part II: Model of statistic distribution of alumina multi particle powder*, in *Proc. 16th Int. Symp. on Plasma Chem.*, (ed.) R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, F. Palumbo, (pub.) IMPIP-CNR, University of Bari, Bari, Italy, 2003. Abstract pp 634, publications on CD drive.
- 359 C. Escure, *Etude de l'impact de gout d'alumine sur une cible chaude ou un film d'alumine liquide*, Ph.D. Thesis, University of Limoges, France, Order No. 55-2000, 2000.
- 360 T. Yoshida, *Study on the radio-frequency plasma and its application*, Ph.D. Thesis, University of Tokyo, Japan, 1976.
- 361 L.D. Lucas, *Viscosité: Données physico-chimiques des principaux métaux et métalloïdes*, in *Techniques de l'Ingénieur*, M66, 1991, pp 4-8.
- 362 L. Bianchi, *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques: Mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts*, PhD Thesis, University of Limoges, France, Order No. 95-41, 1995.
- 363 P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, *Knowledge concerning splat formation: An invited review*, *J. Thermal Spray Technology*, 2003, in Press.

- 364 J. M. Houben, *Relation of the adhesion of plasma sprayed coatings to the process parameters: size, velocity and heat content of the spray particles*, Ph.D. Thesis, Technische Universiteit, Eindhoven, The Netherlands, 1988.
- 365 M. Bussmann, J. Mostaghimi, S. Chandra, *On a three-dimensional volume tracking model of droplets*, *Physics of Fluids*, 11, 1999, pp 1406-1417.
- 366 S. Pasandidieh-Frad, V. Pershin, S. Chandra, J. Mostaghimi, *Splat shape in thermal spray coating process: Simulation and experiments*, *J. Thermal Spray Technology*, 11 (2), 2002, 206-217.
- 367 V. Pershin, I. Thomson, S. Chandra, J. Mostaghimi, *Splashing of nickel droplets during plasma spraying*, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, (ed.) C.C. Brendt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, 721-727.
- 368 S. D. Aziz, S. Chandra, *Impact, recoil and splashing of molten metal droplets*, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 43, 2000, 2841-2857.
- 369 P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi, A.C. Leger, *Parameters controlling the generation and properties of plasma sprayed zirconia coatings*, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 16 (1), 1996, pp 119S-125S.
- 370 L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia*, *Thin Solid Films*, 305, 1997, pp 35-47.
- 371 C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne, *Influence of substrate preparation on the flattening and cooling of plasma sprayed particles*, *J. Thermal Spray technology*, 4 (1), 1995, pp 25-36.
- 372 M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Nishiyama, *Proposal of new criterion for splashing of thermal sprayed particles onto flat substrate surface*, in *Thermal Spray 2001: New surfaces for new millennium*, (ed.) C. C. Brendt, K. A. Khor, E. F. Lugscheider, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, pp 841-848.
- 373 M. Fukumoto, Y. Huang, M. Ohwatari, *Flattening mechanism in thermal sprayed particles impinging on flat surface*, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of 21st Century*, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 401-406.
- 374 P. Gougeon, C. Moreau, *Simultaneous independent measurement of splat diameter and cooling time during impact on a substrate of plasma sprayed molybdenum particles*, *J. Thermal Spray Technology*, 10 (1), 2001, pp 76-82.
- 375 V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, *Flattening droplets and formation of splats in thermal spraying: A review of recent work – Part 1*, *J. Thermal Spray Technology*, 8 (1), 1998, pp 87-101.
- 376 V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, *Flattening droplets and formation of splats in thermal spraying: A review of recent work – Part 2*, *J. Thermal Spray Technology*, 8 (2), 1999, pp 301-314.
- 377 R.C. Dykhyizen, *Review of impact and solidification of molten thermal spray droplets*, *J. Thermal Spray Technology*, 3 (4), 1994, pp 351-61.
- 378 J. Madejski, *Solidification of droplets on a cold surface*, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 19, 1976, pp 1009-1013.

- 379 H. Fukunama, A. Ohmori, *Behavior of molten droplet impinging on flat surfaces*, in *Thermal Spray: Industrial Applications*, (ed.) C.C. Brandt and S. Sampath, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994, pp 563-568.
- 380 S. Kuroda, T. W. Clyne, *The quenching stresses in thermal sprayed coatings*, *Thin Solid Films*, 200, 1991, pp 49-66.
- 381 S.C. Gill, *Residual stresses in plasma sprayed deposits*, Ph. D. Thesis, Gonville and Caius College Cambridge, UK, 1991.
- 382 M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Matsubara, *Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto flat substrate surface*, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, (ed.) C.C. Brandt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 759-765.
- 383 S. Sampath, H. Herman, *Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition*, *J. Thermal Spray Technology*, 5 (4), 1996, pp 445-456.
- 384 A. Vardelle, N. J. Themelis, B. Dussoubs, M. Vardelle, P. Fauchais, *Transport and chemical rate phenomena in plasma spray*, *J. High Temperature Material Processes*, 3, 1997, pp 295-302.
- 385 C.J. Li, J.L. Li, W.B. Wang, *The effect of substrate preheating and surface organic covering on splat formation*, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of 21st Century*, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 473-480.
- 386 X. Jiang, Y. Wan, H. Herman, S. Sampath, *Role of condensated and adsorbates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray*, *Thin Solid Films*, 385, 2001, pp 132-141.
- 387 S. Sampath, X. Jiang, *Splat formation and microstructure development during plasma spraying: Deposition temperature effects*, *Materials Science and Engineering A*, 304-306, 2001, pp 144-150.
- 388 Y. Tanaka, M. Fukumoto, *Influence of solidification and wetting on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles*, *Int. J. Material and Product Technology*, Special Issue, SPM1, 2001, pp 518-523.
- 389 J. Pech, *Préoxydation générée par jet de plasma d'arc soufflé. Relation entre surface, oxydation et adhérence de dépôts*, Ph. D. Thesis, University of Rouen, France, 1999.
- 390 J. Pech, B. Hannyoy, A. Denoirjean, P. Fauchais, *Influence of substrate preheating monitoring on alumina splat formation in dc plasma process*, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, (ed.) C.C. Brandt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 759-765.
- 391 G. Aupee, *Caratérisation physico-chimique d'aciers ayant subi un traitement de surface et de leur produit de corrosion*, Dissertation of Engineering, C.N.A.M, University of Rouen, 1999.
- 392 D. W. Sun, J. Xu, H. Zhang, Y. P. Wan, V. Parsad, G. X. Wang, *Effect of contact resistance and substrate melting on thermal spray coating*, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, (ed.) C.C. Brandt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 195-201.

Chapitre 5: Elaboration et caractérisation des dépôts

- 393 T. Koschlig, R. Lallement, *Analysis of porosity and cracks in cross sections of plasma sprayed oxide coatings*, in Thermal Spray: New Surfaces for New Millennium, (ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, pp 627-632.
- 394 L.C. Erickson, T. Troczynski, H.M. Hawthorne, H. Tai, D. Ross, *Alumina coatings by plasma spraying of monosize sapphire particles*, J. Thermal Spray Technology, 8 (3), 1999, pp 421-426.
- 395 P.M. Treadway, C.C. Berndt, A microstructural index for pores in thermal spray coatings, in Thermal Spray: Research, Design and Applications, (ed.) C.C. Berndt, T.F. Bernecki, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1993, pp 513-517.
- 396 R. McPherson, *Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina*, J. Mater. Sci., 8, 1973, pp 851-858.
- 397 X. Wu, D. Wenig, L. Xu, H. Li, *Structure and performance of γ -alumina washcoat deposited by plasma spraying*, Surface and Coatings Technology, 145, 2001, pp 226-232.
- 398 P. Chraska, J. Dunskey, K. Neufuss, J. Pisacka, *Alumina-based plasma-sprayed materials part I: Phase stability of alumina and alumina-chromia*, J. Thermal Spray Technology, 6 (3), 1997, pp 320-326.
- 399 R. Kingswell, K.T. Scott, S.J. Bull, *The sliding wear of plasma sprayed alumina*, Surface and Coatings Technology, 82 (3), 1996, pp 218-225.
- 400 H.C. Chen, E. Pfender, B. Dzur, G. Nutsch, *Microstructural characterization of radio frequency and direct current plasma-sprayed Al_2O_3 coatings*, J. Thermal Spray Technology, 9 (2), 2000, pp 264-273.
- 401 J.M. Guilemany, J. Nutting, M.J. Dougan, *A transmission electron microscopy study of the microstructures present in alumina coatings produced by plasma spraying*, J. Thermal Spray Technology, 6 (4), 1997, pp 425-429.
- 402 C. Robert, A. Denoirjean, A. Vardelle, G.X. Wang, S. Sampath, *Nucleation and phase selection in plasma-sprayed alumina: Modeling and experiment*, in Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, (ed.) C. Coddet, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp 407-412.
- 403 B. Hwang, S. Lee, J. Ahn, *Effect of oxides on wear resistance and surface roughness of ferrous coated layers fabricated by atmospheric plasma spraying*, Material Science & Engineering A, 335, 2002, pp 268-280.
- 404 J. Ilavsky, *Study of plasma sprayed alumina*, Ph.D. Thesis, State University of New York at Stony Brook, NY, USA, 1994.
- 405 K.S. Shi, Z.Y. Qian, M.S. Zhuang, *Microstructure and properties of sprayed ceramic coating*, J. Am. Ceram. Society, 71 (11), 1988, pp 924-929.
- 406 J. Li, C. Ding, *Determining microhardness and elastic modulus of plasma-sprayed Cr_3C_2 -NiCr coatings using Knoop indentation testing*, Surface and Coatings Technology, 135, 2001, pp 229-237.
- 407 S.H. Leigh, C.K. Lin, C.C. Berndt, *Elastic response of thermal spray deposits under indentation tests*, J. Am. Ceram. Society, 80 (8), 1997, pp 2093-2099.

- 408 C. Li, A. Ohmori, R. McPherson, The relationship between microstructure and Young's modulus of thermally sprayed ceramic coatings, *J. Mater. Sci.*, 32, 1997, pp 997-1004.
- 409 R.S. Lima, S.E. Kruger, G. Lamouche, B.R. Marple, *Elastic modulus measurements via laser-ultrasonic and Knoop indentation techniques*, in *Thermal Spray: Advancing the Science & Applying the Technology*, (ed.) C. Moreau, B. Marple, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, pp 1369-1378.
- 410 Y. Zeng, C. Ding, S.W. Lee, *Young's modulus and residual stress of plasma-sprayed boron carbide coatings*, *J. Euro. Ceram. Society*, 21, 2001, pp 87-91.
- 411 B. Hwang, S. Lee, J. Ahn, *Effect of oxides on wear resistance and surface roughness of ferrous coated layers fabricated by atmospheric plasma spraying*, *Material Science & Engineering A*, 335, 2002, pp 268-280.
- 412 K. Volenik, V. Novak, J. Dubsky, P. Chraska, K. Neufuss, *Properties of alloy steel coatings oxidized during plasma spraying*, *Materials Science & Engineering A*, 234-236, 1997, pp 493-496.
- 413 H.J. Kim, Y.G. Kweon, *Elastic modulus of plasma-sprayed coatings determined by indentation and bend tests*, *Thin Solid Films*, 342, 1999, pp 201-206.
- 414 H. Li, K.A. Khor, P. Cheang, *Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 155, 2002, pp 21-32.
- 415 P.A. Siemen, R.L. Mehan, *Mechanical physical properties of plasma-sprayed stabilized zirconia coatings*, *Ceramic Eng. And Sci. Proc.*, 4 (9-10), 1983, pp 828-840.
- 416 C.K. Lin, S.H. Leigh, C.C. Berndt, R.V. Gansert, S. Sampath, H. Herman, *Acoustic emission responses of plasma sprayed ceramics during four point bend tests*, *Ceramic Eng. And Sci. Proc.*, 1996, 17 (3), pp 44-50.
- 417 P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, *Knowledge concerning splat formation: An invited review*, *J. Thermal Spray Technology*, 2003, in Press.
- 418 V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, *Flattening droplets and formation of splats in thermal spraying: A review of recent work – Part 2*, *J. Thermal Spray Technology*, 8 (2), 1999, pp 301-314.
- 419 M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Matsubara, *Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto flat substrate surface*, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp 759-765.
- 420 Y. Tanaka, M. Fukumoto, *Influence of solidification and wetting on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles*, *Int. J. Material and Product Technology, Special Issue, SPM1*, 2001, pp 518-523.
- 421 L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia*, *Thin Solid Films*, 305, 1997, pp 35-47.