

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Science -Technologie -Santé

Faculté des Sciences et Techniques S.P.C.T.S.

Thèse N°49/2006

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Physique

Présentée et soutenue par

Nicolas Noël

Le 25 Septembre 2006

DEPOTS PARTIELLEMENT NANOSTRUCTURES  
PAR PROJECTION PLASMA CONVENTIONNELLE ET  
FORTE PUISSANCE DE ZIRCON YTTRIEE



Thèse dirigée par : Pierre Fauchais et Michel Vardelle

Rapporteurs :	Sophie COSTIC	Université de Belfort, UTBM, BELFORT
	Jacques AMOUROUX	Université Pierre et Marie Curie, PARIS
Examineurs :	Michel VARDELLE	Université de Limoges, LIMOGES
	Pierre FAUCHAIS	Université de Limoges, LIMOGES
Invités :	Ghislain MONTAVON	Université de Limoges, LIMOGES
	Jean DHERS	C.E.A. Valrhô, PIERRELATTE
	Thierry DAVID	C.E.A. Valrhô, PIERRELATTE
	Nadine GOUBOT	C.E.A. Valrhô, MARCOULE



# Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces de Limoges et du Commissariat à l'Energie Atomique de Valrhô Pierrelatte. Je remercie ces deux organismes de m'avoir accueillis en leur sein.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse, les Professeurs Michel Vardelle et Pierre Fauchais, pour l'aide apportée et les conseils éclairés dont ils m'ont fait part au cours de ces quatre années.

Je souhaite également exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean Dhers pour son accueil au sein du C.E.A. et son soutien constant pendant de mon séjour.

A Monsieur Thierry David et Madame Nadine Goubot, je présente mes remerciements pour leur collaboration et leur aide dans le cadre du C.E.A.

Que Madame Sophie Costic et Monsieur Jacques Amouroux soient remerciés pour avoir acceptés d'examiner mon travail en tant que rapporteurs.

A Monsieur Ghislain Montavon, je présente mes remerciements pour l'intérêt qu'il a témoigné à mes recherches en me faisant l'honneur de participer à mon jury.

Je tiens également à remercier tous les thésards et maintenant docteurs avec qui j'ai pu travailler et qui ont permis de rendre ce travail bien plus agréable : Julie, (Grand) Seb, Elise, Aurélien, François, Jérôme, Cédric, Salman, P'tit Seb, Ramun, Viking, Olivier, Emmanuel, Alexandre, Nicolas, Claire, Cécile, Jamal, Béatrice, Christophe, Asif, Ricardo, Carmen, Gustavo, Hervé, Fadhel, David, Robert et bien d'autres que j'ai du oublié. Qu'ils soient tous assurés de ma sincère amitié.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner Philippe Regnard, James Baudoin, Alain Rioux et Joanne Chiousse qui m'ont permis de trouver mes marques au sein des installations du C.E.A., Jérôme Lemaître et Fabien Husson pour leur aide avec l'installation de projection plasma de l'Ensil, à toute l'équipe du C.P.2.M. pour la réalisation

d'observations au M.E.B. et au M.E.T. de haute qualité, Bernard Pateyron pour sa collaboration précieuse concernant les calculs thermiques effectués concernant la diffusion de chaleur au sein des grains de poudre et Nicole Coiffe, Nadine Tchэфfranov et Gaëlle Peyrat pour leur aide dans la résolution de mes nombreuses difficultés administratives.

Enfin, je voudrais témoigner ma très grande reconnaissance et mon amour le plus profond à Gaëlle qui m'a soutenu dans mes moments de doute. Que mes parents et ma famille soient aussi remerciés pour le soutien moral qu'ils m'ont fourni.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>7</b>
<b>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>10</b>
I.1. OBTENTION DE BARRIERES THERMIQUES .....	10
I.1.1. Utilisation des céramiques en tant que barrières thermiques .....	10
I.1.2. Propriétés de la Zirconne.....	12
I.1.3. Modes classiques de création des barrières thermiques .....	15
I.1.4. Stabilisation de la Zirconne .....	18
I.1.5. Perspectives d'amélioration du matériau.....	20
I.1.6. Projection de structures nanométriques.....	22
I.1.7. Conclusion.....	35
I.2. PRINCIPES ET COMPARAISON DES TORCHES PLASMA.....	35
I.2.1. Torche de type Plasma Technik F4 .....	40
I.2.2. Torche de type Axial III.....	44
I.2.3. Torche de type Triplex.....	48
I.2.4. Torche de type Water Stabilised Plasma.....	51
I.2.5. Torches Hybrides WAPTH.....	54
I.2.6. Torches de type Plazjet .....	57
I.2.7. Torches de type Plasma Haute Fréquence .....	62
I.2.8. Conclusion.....	65
<b>II. METHODOLOGIE.....</b>	<b>80</b>
II.1. NATURE DES ECHANTILLONS .....	80
II.2. NATURE DE LA POUDRE NANOX S4007 .....	81
II.2.1. Analyse granulométrique.....	81
II.2.2. Analyse microscopie électronique à balayage.....	83
II.2.3. Analyse microscopie électronique à transmission.....	85
II.3. INSTALLATION DE PROJECTION PLASMA .....	87
II.3.1. Les torches plasma .....	87
II.3.2. Le centre de contrôle .....	90
II.3.3. L'alimentation électrique .....	91
II.3.4. Le robot .....	91
II.3.5. Le module de refroidissement en eau .....	92
II.3.6. L'alimentation en gaz.....	93
II.4. PROTOCOLES DE PROJECTION ASSOCIES A L'INSTALLATION PLAZJET .....	93
II.4.1. Essai de faisabilité de dépôts nanostructurés par une torche Plazjet .....	93
II.4.2. Essais préliminaires au moyen d'une torche Plazjet.....	94
II.4.3. Utilisation d'un plan d'expérience de type Placket et Burman .....	95

II.5.	INSTALLATION DE PROJECTION PT-F4 .....	97
II.5.1.	<i>La torche plasma</i> .....	97
II.5.2.	<i>Le centre de contrôle</i> .....	99
II.5.3.	<i>L'alimentation électrique</i> .....	100
II.5.4.	<i>Le robot</i> .....	101
II.5.5.	<i>Le module de refroidissement en eau</i> .....	102
II.5.6.	<i>L'alimentation en gaz</i> .....	102
II.6.	PROTOCOLES D'ESSAIS D'OBTENTION DE DEPOT NANOSTRUCTURES AU MOYEN D'UNE TORCHE PTF4 102	
II.7.	SYSTEMES DE CONTROLE EN LIGNE.....	103
II.7.1.	<i>Le Spraywatch</i> .....	104
II.7.2.	<i>Le Spray deposit Control</i> .....	106
II.8.	ANALYSE DES ECHANTILLONS .....	108
II.8.1.	<i>Analyse physique</i> .....	108
II.8.2.	<i>Métallographie</i> .....	108
II.8.3.	<i>Observation au microscope à balayage</i> .....	110
II.8.4.	<i>Observation au microscope à transmission</i> .....	110
II.8.5.	<i>Essais de test de microdureté</i> .....	111
<b>III.</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>114</b>
III.1.	INTRODUCTION .....	114
III.2.	APERÇU PRELIMINAIRE DES PROFILS PAR SIMULATION NUMERIQUE .....	115
III.2.1.	<i>Simulation de la torche PT-F4</i> .....	117
III.2.2.	<i>Simulation de la torche Plazjet</i> .....	139
III.3.	MESURES EN LIGNE.....	154
III.3.1.	<i>Observations de projections avec une torche PT-F4</i> .....	155
III.3.2.	<i>Observations de projections avec une torche Plazjet</i> .....	161
III.4.	ANALYSE DE DEPOTS .....	168
III.4.1.	<i>Dépôts obtenus avec la torche PT-F4</i> .....	168
III.4.2.	<i>Essais de faisabilité de dépôts nanostructurés au moyen d'une torche Plazjet</i> .....	181
III.4.3.	<i>Essais préliminaires au plan d'expérience avec la torche Plazjet</i> .....	185
III.4.4.	<i>Résultats du plan d'expérience avec une torche Plazjet</i> .....	188
	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>198</b>
	<b>ANNEXE 1 : PREPARATION METALLOGRAPHIQUE.....</b>	<b>200</b>
	<b>ANNEXE2 : STASTISTIQUE DE WEIBULL.....</b>	<b>202</b>

# Introduction

Ce travail de thèse consiste à développer une méthode de dépôts de zircone partiellement nanostructurée à l'aide d'une technique de projection thermique. Ces dépôts doivent en effet avoir quelques centaines de micromètre d'épaisseur sur des surfaces de quelques mètres carrés.

En effet, la projection thermique est un procédé permettant de déposer des métaux ou céramiques sur des pièces de formes et de tailles diverses. Les techniques les plus utilisées actuellement sont la projection plasma principalement par arc soufflé (Direct Current : D.C.) mais aussi par courant inductif (Plasma Radio Fréquence :R.F.), l'arc fil ou le High Velocity Oxy-fuel Flame (H.V.O.F.).

Beaucoup de recherches avec ces techniques ont pour but d'obtenir des dépôts totalement ou partiellement nanostructurés. Pour cela, deux grandes méthodes sont envisagées : d'une part l'injection d'un liquide qui est soit une solution des constituants du dépôt (sous forme de nitrates par exemple) soit une suspension de particules submicrométriques voire nanométrique, d'autre part la projection de particules micrométriques formées d'agglomérats nanométriques qui ne sont fondues que partiellement pour garder une partie de leur structure nanométrique.

Pour des dépôts épais sur de grandes surfaces, l'injection de liquide ne semble pas la mieux adaptée parce que d'une part le rendement de dépôt est quatre à cinq fois plus faible qu'en projection conventionnelle et d'autre part la technique en est encore à ses premiers balbutiements.

Pour la projection d'un matériau réfractaire comme la zircone, l'utilisation de particules nanométriques agglomérées sous forme de particules micrométriques implique, pour conserver partiellement la structure nanométrique, de ne fondre que la périphérie des plus grosses particules et d'assurer le "ciment" entre les agglomérats nanométriques par les petites particules totalement fondues. Seules les torches plasma peuvent réaliser un tel challenge à condition de limiter le transfert thermique plasma-torche et le temps de séjour des particules en leur conférant une grande vitesse.

Parmi celles-ci, la torche Plazjet combinant une puissance effective cinq fois plus importante que les torches conventionnelles classiques (type PT-F4) avec des débits

massiques de gaz plasmagène également trois à cinq fois plus importants semble la plus prometteuse.

Le matériau à la base de l'étude est la poudre Nanox S4007 constituée de zircone (partiellement stabilisée à 7 % en yttrine) existant sous formes de particules de quelques dizaines de nanomètres de diamètres agglomérées jusqu'à former des particules allant de 10 à 90  $\mu\text{m}$  de diamètre.

La première partie de ce travail est consacrée au contexte général de l'étude. Les procédés et problématiques permettant d'obtenir une barrière thermique et plus particulièrement une barrière thermique totalement ou partiellement nanostructurée sont décrits. Les torches plasma permettant d'obtenir des dépôts de zircone partiellement nanostructurés sont considérées et comparées.

Dans la deuxième partie, les montages expérimentaux sont présentés avec les méthodologies qui s'y rapportent. Les méthodes d'analyse qui ont été utilisées sont ensuite décrites.

Dans la troisième et dernière partie, les résultats obtenus sont analysés. Tout d'abord cette analyse purement théorique avec des simulations numériques des transferts plasma-particule. Ensuite une comparaison des différentes simulations à des mesures en ligne des températures et vitesses des particules projetées est effectuée. Enfin, l'analyse de la structure micrométrique et nanométrique des dépôts obtenus est discutée en fonction des simulations et mesures précédentes.

Enfin la conclusion présente le bilan de cette étude et propose quelques perspectives.



# Etude bibliographique

# I. Etude bibliographique

L'objectif de la thèse consiste en la déposition de barrières thermiques nanostructurées sur des pièces de grandes dimensions (quelques mètres carrés). Cela revient à choisir d'une part le moyen de tir et d'autre part la structure partiellement nanométrique voulue. En effet, comme nous le verrons dans une première partie, les dépôts de zircone totalement ou partiellement nanostructurés semblent très prometteurs mais leur réalisation à partir de poudres micrométriques constituées d'agglomérats de nanoparticules est délicate. Elle nécessite des conditions spécifiques de tir dont la réalisation dépend du choix de la torche utilisée lors de la projection et qui sera l'objet d'une seconde partie

## I.1. Obtention de barrières thermiques

Une barrière thermique est un dépôt thermiquement isolant que l'on dispose sur des surfaces métalliques à protéger des conditions extrêmes qu'elles ne pourraient supporter normalement. Les revêtements de barrière thermique sont largement utilisés sur des pièces métalliques présentes sur des parties chaudes de moteur sollicités thermiquement (tel les aubes de turbine, les chambres de combustion, les têtes de pistons, les soupapes ou bien encore les conduits de transition). Ces barrières trouvent donc leurs applications dans la production d'énergie ou bien encore dans la motorisation maritime, terrestre ou aéronautique.

Elles sont constituées de plusieurs couches distinctes ayant chacune une fonction bien précise. Ces ensembles permettent ainsi d'obtenir une isolation thermique mais également de protéger la pièce sur laquelle elles sont déposées des attaques chimiques de type oxydantes mais aussi de la corrosion à chaud.

### I.1.1. Utilisation des céramiques en tant que barrières thermiques

Dans ce rôle de barrière thermique, les céramiques de type oxyde sont souvent utilisées pour les couches supérieures du fait de leurs propriétés thermiques. Les caractéristiques requises sont une grande résistance aux fortes températures (jusqu'à 1500°C pour les moteurs d'avions militaires) et aux conditions environnementales agressives ainsi qu'une très faible conductivité thermique (au moins inférieure à 4

$W.m^{-1}.K^{-1}$ ) pour limiter l'élévation de température au niveau du substrat de base. Par ailleurs, elles se doivent de présenter un coefficient de dilatation le plus proche possible du matériau utilisé comme substrat et ce à différentes températures pour ne pas se fissurer ou même se décoller de la surface sur laquelle elles sont déposées. Ces propriétés doivent bien entendues être conservées le plus longtemps possible au cours du temps et des cycles thermiques.

Les couches inférieures, constituant ce qui est désigné par sous-couche, sont constituées de matériaux (généralement des superalliages comme les MCrAlY ou bien encore les NiAl) résistants à l'oxydation et à la corrosion à chaud. Elles jouent ainsi le rôle d'interface entre la partie céramique et le substrat initial. Elles se doivent d'assurer une bonne adhérence à la couche de céramique ainsi qu'au substrat au cours du temps mais également d'empêcher les dégradations liées à l'environnement sur ce même substrat.

Lors de l'utilisation de ces systèmes, une fine couche d'oxyde (d'alumine principalement) se forme à l'interface entre la couche céramique et la sous-couche du fait de son exposition à l'oxygène ambiant à de hautes températures. Cette couche, tant qu'elle est continue et ductile, c'est à dire de quelques nanomètres d'épaisseur, sert de barrière efficace contre les passages d'espèces agressives oxydantes risquant d'attaquer le substrat initial.

Les conditions d'utilisation de ces systèmes sont diverses. Ainsi, dans les moteurs Diesel, les températures subies par les barrières sont de l'ordre de  $500^{\circ}C$  mais avec des cycles très bref de l'ordre de 10 ms. A l'opposé, les turbines terrestres (utilisées pour la production d'énergie) fonctionnent avec des cycles de plusieurs semaines et subissent des températures atteignant classiquement  $900-1100^{\circ}C$ . Le cas des barrières thermiques utilisées dans le domaine de l'aéronautique est encore différent. Ces barrières sont utilisées classiquement sur des cycles de plusieurs dizaines d'heures, les températures atteintes étant de l'ordre de  $1100-1300^{\circ}C$  dans le secteur civil pour des temps de vie de 4000 h et  $1500-1600^{\circ}C$  dans le secteur militaire pour des temps de vie de quelques heures. Cela se répercute sur la structure des barrières thermiques à utiliser et plus particulièrement sur les types et conformations des céramiques utilisées.

Beaucoup de céramiques oxydes disposent d'une excellente stabilité à la chaleur et aux agressions chimiques, d'un haut point de fusion ainsi que de bonnes propriétés mécaniques telles que la dureté, la résistance à l'usure et la résistance mécanique. De

plus, le coût de ces matériaux est relativement peu onéreux ce qui est un atout supplémentaire non négligeable. [1,2]

### I.1.2. Propriétés de la Zircone

Parmi toute les céramiques utilisées dans les barrières thermiques, l'une est apparu comme particulièrement intéressante au cours des années passées : la zircone. Cet oxyde de formule  $ZrO_2$  montre en effet des caractéristiques attirantes. Ainsi, sa conductivité thermique de l'ordre de  $2,0$  à  $2,5 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$  (croissante et ce pour un domaine de température de  $0^\circ\text{C}$  à  $1500^\circ\text{C}$ ) sous forme massive (matériau fritté) est extrêmement faible, même pour un oxyde. Son coefficient de dilatation thermique est quant à lui assez proche de celui de certains alliages métalliques à base de nickel [1,2,3] (cf. fig. 1):

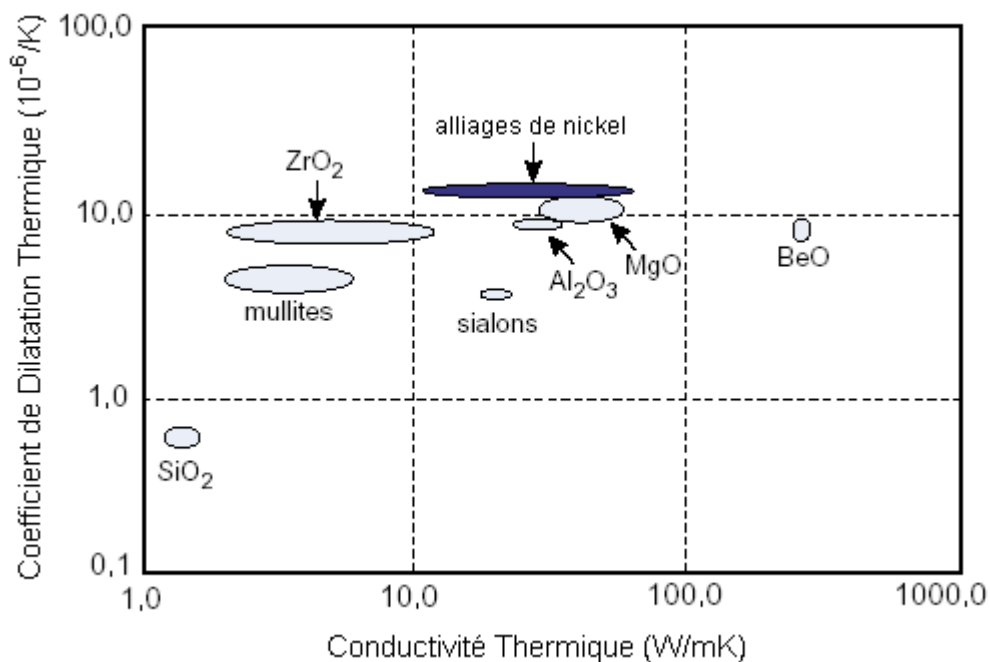


Figure 1 : Comparatif de différents oxydes en fonction du coefficient de dilatation thermique et de la conductivité thermique (entre 20 et 1000°C) [4]

Cela, associé à une relative inertie chimique (décroissante cependant avec la température) vis à vis d'espèces agressives pouvant être présentes dans le milieu et à une température de fusion élevée ( $2680^\circ\text{C}$ ) en ferait donc un produit de choix pour

l'industrie des barrières thermiques. Cependant, il faut prendre en compte deux phénomènes :

### I.1.2.1. Changements de phases avec la variation de la température

Le problème est que cette substance, au cours des montées en température est le siège de plusieurs transitions de phases la faisant passer successivement d'une structure monoclinique à l'ambiante à une structure tétragonale à partir de 1170°C puis cubique à partir de 2370°C (cf. fig2). Il est à noter au passage que lors d'un refroidissement du matériau, ces transitions se produisent également mais à des températures différentes.

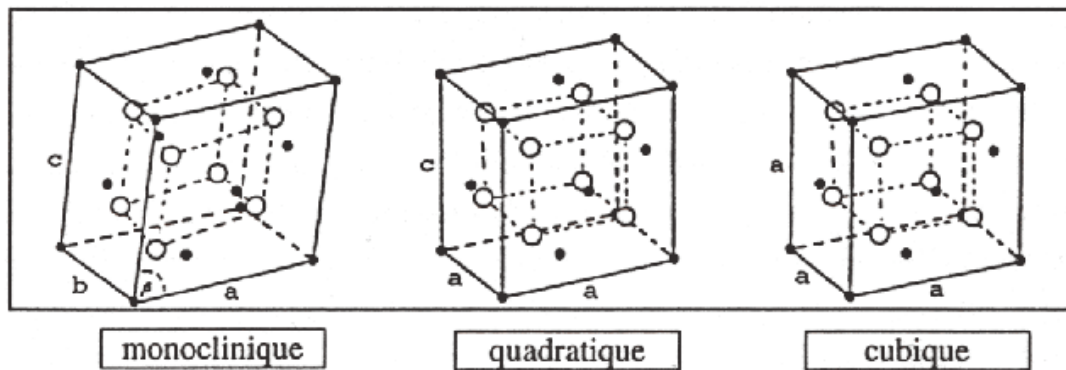


Figure 2 : Mailles des différentes formes allotropiques de la zircone ( $ZrO_2$ ) [2]

Ces changements successifs de structure s'accompagnent de variations brusques des paramètres de maille et donc des volumes. Ainsi, lors du refroidissement, le passage de la phase quadratique à la phase monoclinique s'accompagne d'une rapide augmentation du volume de maille de l'ordre de 4% induisant alors la fissuration et le morcellement d'un échantillon de zircone pur suffisamment volumineux.[1-3]

Maille	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Paramètres	$a = 5,156 \text{ \AA}$	$a = b = 3,602 \text{ \AA}$	$a = b = c = 5,124 \text{ \AA}$
	$b = 5,191 \text{ \AA}$		
	$c = 5,304 \text{ \AA}$	$c = 5,177 \text{ \AA}$	
	$\beta = 81,1^\circ$	$\beta = 90^\circ$	
Densité ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	5830	6100	6090

## Tableau 1 : Principaux paramètres de maille des différentes structures cristallines de zircons

[1]

Afin de remédier à ce phénomène, pour le moins gênant, l'ajout de produit dopant sous forme d'oxydes métalliques est effectuée pour stabiliser (partiellement ou totalement) la zircone dans une configuration donnée et éviter ces variations brusques de volume. [2,3]

Les oxydes les plus couramment utilisés pour cette tâche sont les espèces CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> (ainsi que d'autres oxydes de lanthanides) qui tendent, en forte proportion, à stabiliser le réseau cristallin sous configuration cubique. En plus faible proportion, ils créent une phase tétragonale non transformable t' stabilisant là aussi l'ensemble. Ainsi, leur ajout, même en faible quantité, permet d'obtenir la stabilité de la Zircone.[1-3]

Le choix d'un dopant vis à vis des autres est particulièrement tributaire de la température d'utilisation des dépôts céramiques obtenus mais aussi du prix des quantités de dopant requises. Ainsi, les dépôts de zircone dopés au CaO ou au MgO ont une température d'utilisation ne dépassant pas les 800°C du fait de la décomposition des dopants alors que ceux dopés au Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou au CeO<sub>2</sub> correspondent à des applications avec des températures de l'ordre 1200°C. De même, le prix d'oxydes tels que CaO ou MgO est beaucoup moins important que celui d'oxydes plus rares tels Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CeO<sub>2</sub> (de l'ordre d'un ordre de grandeur) restreignant ces derniers aux applications de haute technologie lorsque les oxydes moins chers ne sont plus envisageables. Dans l'exemple des barrières thermiques présentes sur les aubes des turbines en aéronautique, pièces supportant des températures supérieures à 1000°C, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CeO<sub>2</sub> sont utilisés comme dopant. A l'opposé, dans le cas des moteurs Diesels aux températures ne dépassant pas 500°C, les oxydes moins chers comme CaO ou MgO sont couramment utilisés.

Il est enfin à noter que l'amélioration des caractéristiques thermiques de la zircone est fortement dépendante de la proportion de dopant apportée. Par exemple, une zircone stabilisée avec 7% en masse d' Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sera stabilisée surtout avec des phases t' alors qu'une zircone stabilisée à 13% (voire plus) présentera surtout des phases cubiques. Les matériaux ainsi obtenus ayant une structure interne différente, leurs propriétés physiques ne peuvent qu'être différentes.

### I.1.2.2. Phénomène de conductivité ionique

Un autre aspect majeur de la zircone tient en sa structure qui tend à être lacunaire en oxygène. En effet, une proportion relativement faible de sites normalement occupés par des atomes d'oxygène s'avère être vacante. Cette même proportion est ainsi responsable de l'apparition d'une conductivité électrique due à la circulation des ions oxyde et qui augmente avec la température. Cette conductivité est certes faible, mais elle est bien supérieure à ce que l'on attendrait d'une céramique classique comme l'alumine. Cette conductivité signifie que la zircone est perméable à l'oxygène (et ce d'autant plus que des fissures se forment lors de son utilisation du fait de différences de dilatations substrat-zircone) et que, dans les barrières thermiques, elle ne peut donc pas protéger d'elle-même la surface qu'elle recouvre contre l'oxydation. Cela favorise la formation d'oxydes divers au niveau de la sous-couche métallique en conditions d'utilisation (appelés T.G.O. pour Thermally Grown Oxides) affaiblissant l'ensemble et favorisant la délamination de la couche de céramique.[2,5,6]

Cette situation est accrue par l'utilisation des dopants cités précédemment. En effet, ceux-ci se substituent aux atomes de zirconium dans le réseau cristallin mais là où le zirconium est au degré d'oxydation +IV, les dopants, eux, ne sont qu'au degré d'oxydation +II ou +III (le cérium de  $\text{CeO}_2$  est +IV mais il tend à se réduire au degré +III commun à tout les lanthanides) ce qui génère une perte supplémentaire d'ions oxydes du réseau afin de conserver l'électroneutralité mais aussi plus de lacunes facilitant ainsi la conduction des ions oxydes restants et donc la perméabilité à l'oxydation.[1,2]

Notons que ce phénomène d'accroissement de la conductivité ionique atteint son maximum lorsque la zircone est totalement stabilisée en cubique, il paraît donc être intéressant de limiter l'apport de dopant pour ne stabiliser que partiellement la zircone et avoir ainsi un accroissement limité de la conductivité électrique.

Ces phénomènes liés à la zircones sont à prendre en compte afin d'obtenir une barrière thermique utilisable dans les conditions que l'on déterminera par la suite.

### I.1.3. Modes classiques de création des barrières thermiques

Plusieurs modes de dépositions de barrières à base de zircone sont possibles, les deux les plus connus et utilisés étant l'EB-PVD (Electron Beam-Physical Vapor Deposition), et la Projection Plasma. Les dépôts obtenus par ces deux méthodes diffèrent grandement entre eux du point de vue aspect mais aussi au niveau des propriétés physiques et thermiques.

En effet, les dépôts de céramiques obtenus par EB-PVD ont une structure de grain colonnaire comme nous pouvons le voir sur la figure 3 :

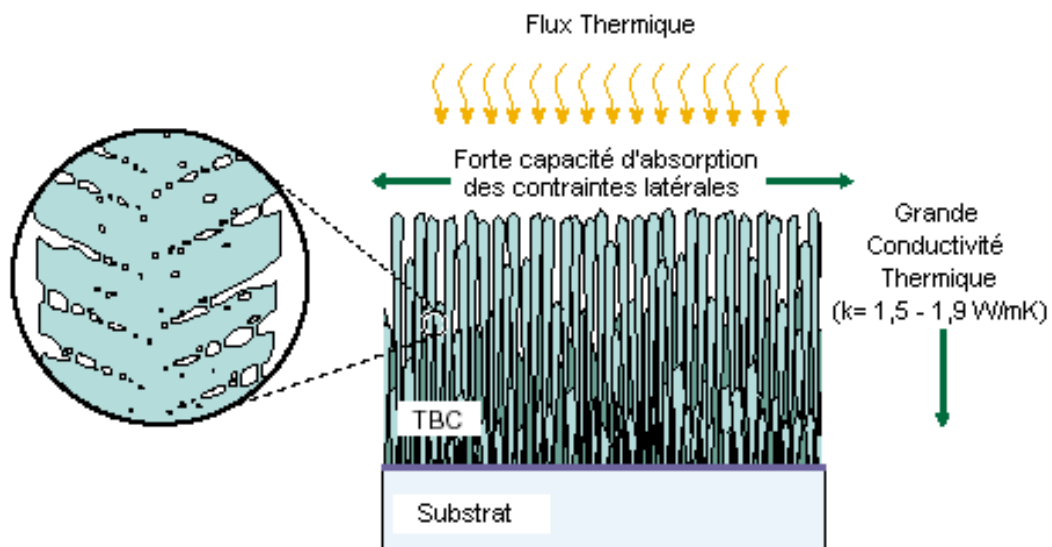


Figure 3 : Une coupe de Barrière Thermique (TBC) obtenue par EB-PVD [7]

Cela leur permet d'absorber avec facilité de grandes contraintes latérales dues à la dilatation thermique du substrat ( les colonnes pouvant se séparer les unes des autres) mais cela facilite aussi la conduction thermique à travers la barrière vers ce même substrat ( $1,5 \text{ à } 1,9 \text{ W/m.K}$  à  $25^\circ\text{C}$  [7]). Par ailleurs, une structure de ce type est difficile à obtenir en couches épaisses et les dépôts créés de la sorte ne font généralement pas plus de  $150 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Enfin, la séparation des colonnes favorise l'oxydation de la sous-couche.

Les installations requises pour ce type de dépôt sont assez importantes en taille et en entretien du fait de la nécessité de faire un vide poussé ( Pa). Cela ajouté aux valeurs de rendement de déposition (de l'ordre de 5% à comparer aux 50 % de la Projection Plasma à l'air libre) fait que les barrières thermiques obtenues par ce moyen sont bien plus chères que celles obtenues via la Projection Thermique à l'air libre. Le



champ d'application de ce type de dépôt est donc restreint à des cas particuliers où la tenue vis à vis des tensions latérales est primordiale comme dans le cas des aubes de turbines soumises à une forte centrifugation.[7]

D'un autre côté, les barrières thermiques obtenues par Projection Plasma, procédé caractérisé par sa facilité de mise en oeuvre, présentent une structure de lamelles empilées les unes sur les autres comme nous pouvons le voir sur la figure 4 :

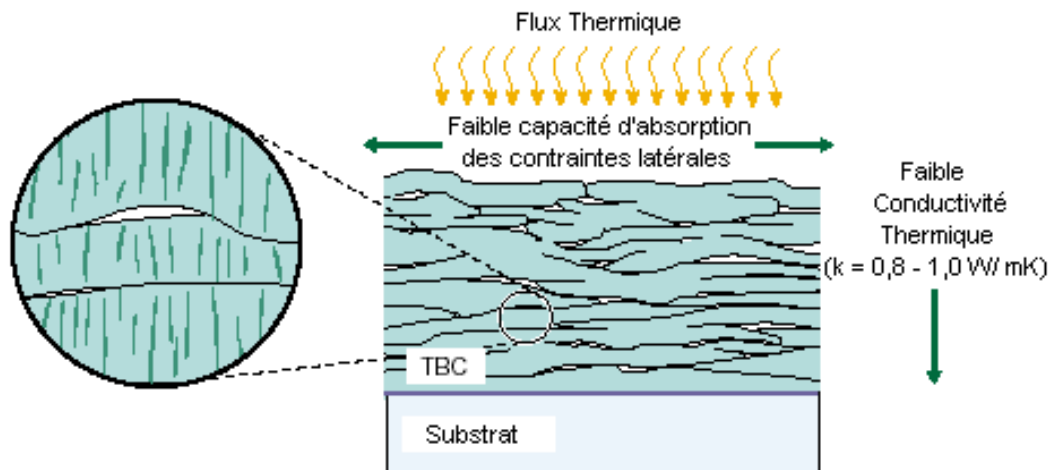


Figure 4 : Une coupe de Barrière Thermique (TBC) obtenue par projection plasma [7]

Cette structure lamellaire favorise la création de porosités, fissures, mauvais contacts interlamellaires donnant naissance à une couche céramique ayant une très mauvaise conductivité thermique (0,8 à 1,0 W/m.K à 25°C [7]). Nous noterons aussi sa faible capacité à supporter les contraintes latérales même si ce phénomène est compensé en partie par la présence de micro-fissures permettant de les relaxer. Enfin, l'épaisseur des dépôts obtenus par cette méthode (150 à 2000  $\mu\text{m}$  sont les épaisseurs les plus courantes du point de vue industriel) permet une meilleure tenue de la barrière en milieu corrosif.[3,8]

Ces différences de propriétés font que ces barrières thermiques n'ont pas les mêmes fins et que selon les applications et les paramètres que l'on juge prioritaires, l'une sera favorisée au détriment de l'autre. Ainsi, dans le cas où le paramètre prioritaire serait la tenue face à un milieu corrosif, les barrières obtenues par projection plasma semblent les plus intéressantes.

#### I.1.4. Stabilisation de la Zircone

Pour en tirer le meilleur parti, diverses optimisations de la proportion et du type de dopant ont été effectuées. De celles-ci, il résulte que les barrières donnant les meilleurs résultats pour les hautes températures (supérieures à 1000°C) sont généralement celles dopées à la Cérine et surtout à l'Yttrine.[8,9]

Les données concernant l'oxyde d'yttrium ont par ailleurs montrées que la plus grande tenue des barrières thermiques de Zircone au cyclage thermique était obtenue pour des proportions en masse de 6 à 8% en Yttrine [10] comme cela est visible sur la figure 5 :

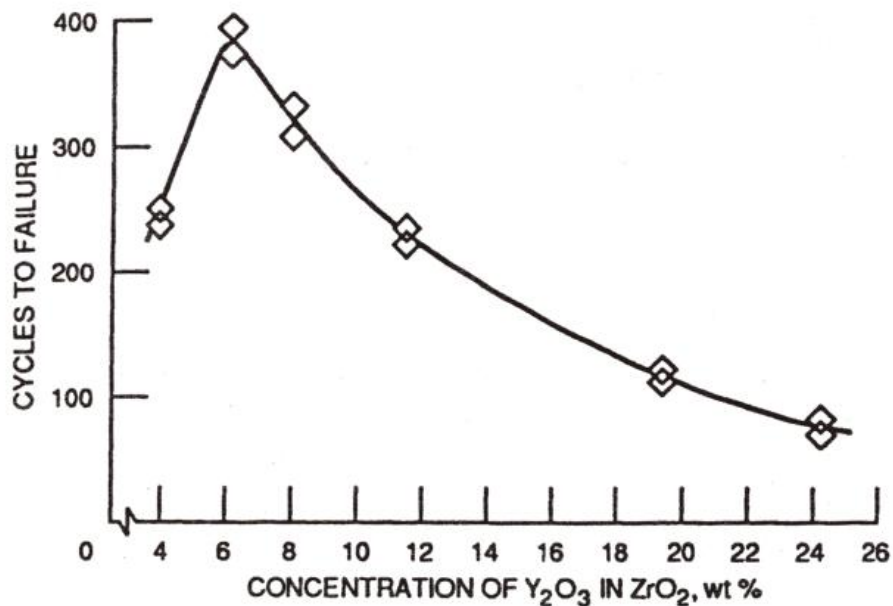


Figure 5 : Concentration optimale en masse d'Yttrine dans une Zircone servant de barrière thermique vis à vis du nombre de cycle avant rupture [10]

A de tels pourcentages, la Zircone obtenue par projection thermique n'est que partiellement stabilisée et présente une structure mixte comportant une phase cubique c, une phase monoclinique m mais aussi et surtout une phase tétragonale t' métastable obtenue à la suite du refroidissement brutal des lamelles lors du tir. Cette phase t' est à l'origine de la tenue particulière de cette zircone. Sa structure micro-fissurée permet une relaxation des contraintes physiques et thermiques et aide à réduire le risque de rupture du dépôt lors du passage de la phase t à la phase m du

fait de variations brusques de volume entre ces dernières au cours des cycles thermiques. [10,11]

Cependant, un problème lié à la nature métastable de  $t'$  est posé. En effet, lors de cycles thermiques successifs, la barrière étant exposée à des températures dépassant  $1200^{\circ}\text{C}$ , nous observons une décomposition progressive de la phase  $t'$  en phase tétragonale  $t$  et cubique  $c$  est observée comme visible sur la figure 6 :

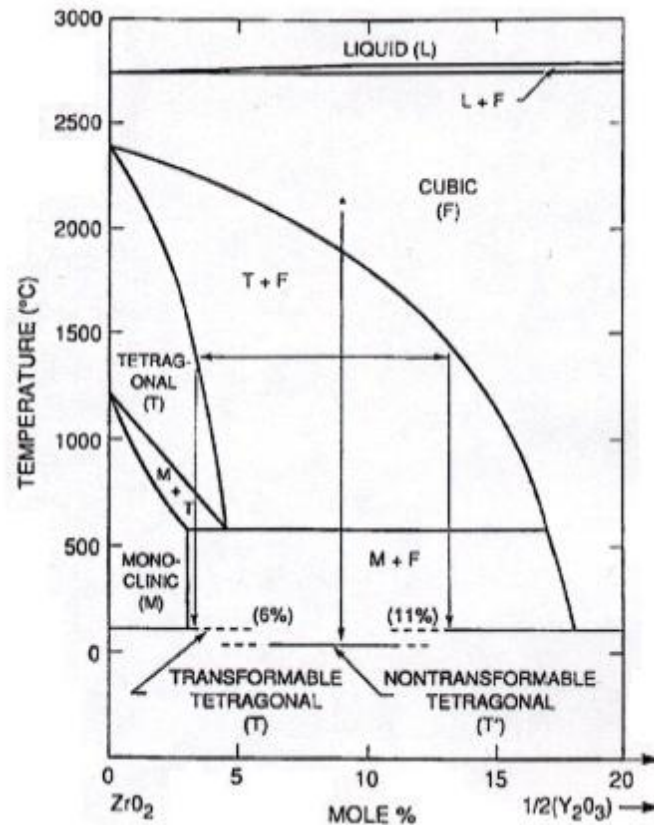


Figure 6 : Diagramme de phase pour  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  montrant la formation d'une phase tétragonale  $t'$  et la dissociation de cette même phase  $t'$  en phases tétragonales  $t$  et cubiques  $c$

[11]

La composition optimale est située à 7% en masse d'yttrine soit un pourcentage de 3,7% en mole d'Yttrine.

Cela est ennuyeux car  $t'$  se transforme en  $t$ , puis en phase monoclinique au cours du refroidissement, ainsi progressivement, au cour des cycles successifs, la part de  $t'$  diminue au dépend de celle de  $t$  se transformant en  $m$  affaiblissant ainsi l'ensemble. Cela, associé aux fortes températures atteintes induisant un frittage du matériau et

donc une perte de structure, constitue à l'heure actuelle la principale limitation à ce type de barrière pour une utilisation à très haute température.

Par ailleurs, la réactivité de l'yttrine du dépôt fait qu'il tend à réagir avec diverses substances pouvant entrer en contact avec la barrière ( $V_2O_5$ ,  $SO_3$  entre autres). Cela, à terme, diminue le taux d'Yttrine dans le dépôt et accélère la dégradation de la phase  $t'$  et donc de la barrière thermique.[11,12]

### I.1.5. Perspectives d'amélioration du matériau

Différentes méthodes sont à l'heure actuelle envisagées pour repousser les limites de ces barrières thermiques qui sont la tenue à haute température (supérieure à  $1200^\circ C$ ) et de meilleures caractéristiques mécaniques (dureté, ductilité) :

#### I.1.5.1. Composition Tertiaire

L'une des options envisagées est d'utiliser une composition tertiaire où, à côté de la zircone servant de base à la barrière thermique et de l'yttrine servant à stabiliser le réseau, on utiliserait une troisième variété d'oxydes en certaines proportions afin d'améliorer les propriétés de l'ensemble et de dépasser les limites actuellement atteintes avec une barrière  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  conventionnelle (la température maximale que peut subir la barrière est au maximum de l'ordre de  $1100^\circ C$ ).

Plusieurs études ont déjà été effectuées sur le sujet et des candidats comme  $Sc_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  ou  $CeO_2$  ont été envisagés.[2,11,12] Ainsi, l'utilisation de barrières SYSZ ( $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$ ), permet visiblement, à partir d'une certaine proportion en  $Sc_2O_3$ , d'avoir une meilleure tenue vis à vis d'un cyclage thermique à  $1400^\circ C$ , la phase  $t'$  montrant une tendance moins nette à disparaître. Cela entraîne une plus grande durée de vie de la barrière en comparaison du standard utilisant uniquement l'yttrine.[11,12]

#### I.1.5.2. Utilisation de nouveaux dopants

Cette option, voisine de la première, consiste à essayer de substituer à l'Yttrine, un autre dopant tout en conservant, voire en améliorant les

caractéristiques des barrières thermiques utilisées auparavant. Il y a une vingtaine d'années, des oxydes comme CaO ou MgO ont été essayés mais les barrières obtenues montraient de moins bonnes performances que les classiques à base d'Yttrine. D'autres oxydes, plus ou moins anciennement connus, sont plus prometteurs et ont été essayés par la suite même s'ils ne semblent pas se démarquer nettement de l'Yttrine.[9]

Ainsi, avec CeO<sub>2</sub>, à hauteur de 25% en masse, on observe une meilleure tenue en condition de cyclage thermique en limitant la décomposition de la phase tétragonale mais malheureusement cela se fait au dépend de la résistance de la barrière vis à vis de l'érosion.[13,14] Par ailleurs, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un autre candidat particulièrement intéressant qui a émergé il y a moins de 10 ans et qui, malgré son prix, semble offrir une excellente résistance à la corrosion comme aux hautes températures (des tests ont été faits à 1400°C) mais la stabilisation du réseau, analogue à celle obtenue avec Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n'est pas encore pleinement maîtrisée.[11] Enfin, des études ont été entreprises à la même période sur la substitution de l'yttrine par Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aboutissant à des dépôts ayant des propriétés physiques analogues mais aussi une meilleure tenue de la phase t' à haute température.[15,16]

Nous pouvons aussi noter au passage que l'utilisation de certains dopants de type oxyde de lanthanide comme La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donne des composés définis de formule générale Zr<sub>2</sub>La<sub>2</sub>O<sub>7</sub> présentant une structure différente de type pyrochlore. Ces composés présentent plusieurs propriétés intéressantes comme un point de fusion supérieur à 2000°C, une conductivité thermique, de 0 à 1000°C, bien plus faible que celle de la zirconne totalement stabilisée (qui est de l'ordre de 2,1 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et une stabilité de phase et de structure jusqu'à leur point de fusion.[1,9] Cependant, ces matériaux n'ont émergés que récemment et en sont encore au stade expérimental.

### **I.1.5.3. Utilisation d'une structure nanométrique**

Cette troisième alternative consiste à introduire une structure de type nanométrique au sein de la barrière thermique. En effet, diverses études ont montré que l'introduction d'une structure nanométrique au sein d'une céramique en changeait notablement ses propriétés. Ainsi une céramique nanostructurée, sous

réserve de la conservation de la nanostructure en cours d'utilisation, présenterait une résistance accrue face à des phénomènes comme l'érosion mais également une ductilité accrue ce qui permet au matériau d'éviter de casser lors de l'apparition de contraintes soit physiques, soit dues à des phénomènes thermiques.[17,118] On noterait par ailleurs une baisse de sa conductivité thermique du fait de la diminution de la taille de grain et l'optimisation de la taille des pores rendant les transferts de chaleur plus difficiles. Ces propriétés appliquées aux barrières thermiques actuelles en amélioreraient grandement le domaine d'utilisation.[19]

Néanmoins et dans ce dernier cas, l'obtention du dépôt peut poser problème du fait même des particules nanométriques à projeter pour obtenir des tailles de grain de l'ordre du nanomètre. En effet, les méthodes de projection classique au moyen d'un gaz porteur ne peuvent pas fournir la quantité de mouvement adéquate à des particules de cette taille afin de les faire pénétrer correctement. Dans le jet plasma, des solutions alternatives sont donc apparues afin de résoudre ce problème.

#### I.1.6. Projection de structures nanométriques

La projection de structures nanométriques peut être envisagée au moyen de deux grandes familles de méthodes : les méthodes d'injection liquide et les méthodes d'injection de poudres agglomérées.

##### I.1.6.1. Méthodes d'injection Liquide

Afin d'injecter dans le plasma des particules submicroniques pour obtenir des lamelles de l'ordre du micromètre avec des épaisseurs inférieures à 100 nm, le gaz porteur est remplacé par un liquide (généralement de l'eau ou un hydroxyde organique) où les particules sont en suspension. Le principe utilisé est d'injecter des gouttes ou un jet de liquide ayant une quantité de mouvement suffisante pour pénétrer dans le jet où il est alors vaporisé pour former un mélange des gaz plasmagènes et de la vapeur dissociée voire ionisée. Ce fluide est injecté au niveau du plasma via un système spécifique. Un premier type de système est la méthode dite d'injection pneumatique où le liquide est atomisé par un gaz en sortie de la

buse d'injection. Il est caractérisé par une large distribution de taille de gouttes (pouvant aller de 10  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ ) mais aussi par de fortes vitesses atteintes pouvant aller jusqu'à 100  $\text{m.s}^{-1}$  et une perte importante de gouttes passant à côté du plasma. De plus, le jet de plasma peut être notablement perturbé par le gaz d'atomisation. Un second type de système est la méthode dite d'injection mécanique où un réservoir sous pression en amont ainsi que la géométrie de l'injecteur de quelques centaines de micromètres de diamètre fait que des gouttelettes de taille régulière ou un jet de liquide peuvent être injectés. Le résultat obtenu est alors dans tout les cas le suivant pour un plasma d'arc : les gouttelettes de liquide ou le jet sont d'abord déchiquetés en gouttelettes inférieures au micromètre puis évaporées.[20-23]

Le matériau à projeter, lui-même, peut se présenter sous différentes formes comme être en suspension dans le liquide porteur ou bien encore être en solution sous la forme de précurseurs avant traitement plasma.

#### a) Projection de suspensions de particules

Cette méthode est basée sur des particules nanométriques ou submicronique dispersées et mises en suspension dans un liquide (généralement de l'eau ou un hydroxyde organique).[4,22,24,25] La capacité de transport d'un liquide, étant plus élevée que celle d'un gaz, le problème de l'arrivée de la poudre au niveau du jet plasma peut être envisagé avec une quantité minimale de ce même fluide. En réglant de façon adéquate la torche plasma (y compris l'injection du fluide dans le jet de plasma) de façon à prendre en compte la capacité d'absorption d'énergie du liquide (entre autre lors de sa vaporisation puis de sa dissociation et enfin et de son ionisation) enrobant les particules, le jet plasma chauffe et accélère les particules dans la direction de l'écoulement. Toutefois, la transformation en plasma du liquide injecté consomme de l'enthalpie et qui plus est, dans le cas de la suspension, l'inertie thermique et mécanique des particules submicroniques étant faible, cela implique des distances de tir beaucoup plus faible qu'en projection plasma conventionnelle (40 à 50 mm contre 900 à 120 mm). Les flux thermiques imposés par le plasma sont alors très élevés et peuvent dépasser 20  $\text{MW.m}^{-2}$  contre 2  $\text{MW.m}^{-2}$  au

maximum en projection conventionnelle. Ceci implique donc pendant le tir des traitements thermiques du dépôt très différents, un peu comme ceux rencontrés lors de l'association en projection conventionnelle d'une torche plasma et d'un laser.[26]

Les particules peuvent se présenter sous différentes formes selon leurs modes de préparation. Un premier type utilisé est représenté par les particules obtenues par voie chimique. Ces dernières se présentent généralement sous la forme d'agglomérats de particules nanométriques. Un second type utilisé est représenté par les particules obtenues par broyage mécanique par attrition, celles-ci ayant des géométries fortement irrégulières et des tailles de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètre. Du fait de ces différences, leurs comportements et leurs traitements au cours de la projection divergent fortement. Les gouttes de suspension se fragmentent progressivement au cours de la projection jusqu'à atteindre des tailles de l'ordre de quelques microns où elles sont vaporisées. Après l'évaporation du solvant, les agrégats soit se fragmentent en amas plus petits soit gardent leur taille initiale. Les groupements les plus petits sont alors très facilement vaporisés puis les vapeurs se condensent sur les substrats tandis que les plus gros forment des particules fondues pouvant atteindre ce dernier (cf. fig.7). Les dépôts résultants peuvent alors être très poreux.

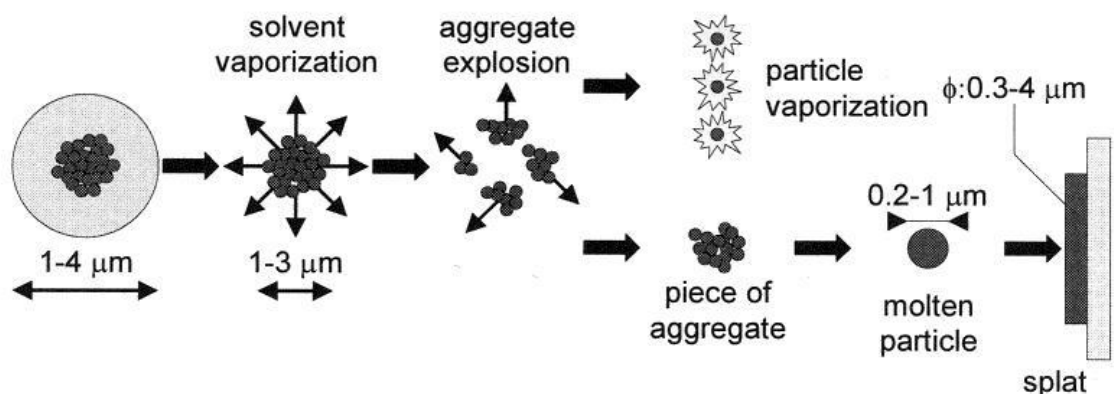


Figure 7: Mécanisme du traitement dans un plasma des gouttelettes de suspensions de particules obtenues par voie chimique [22]



Les particules obtenues par broyage par attrition, lorsqu'elles sont injectées dans des conditions analogues, se retrouvent elles aussi dans le plasma enrobées par le liquide d'injection mais ne forment pas d'amas. Par la suite, du fait de la vaporisation du solvant, les particules se trouvant dans la même gouttelette se séparent puis sont fondues par le plasma avant de venir s'étaler sur le substrat (cf. fig. 8). Les dépôts sont alors denses.

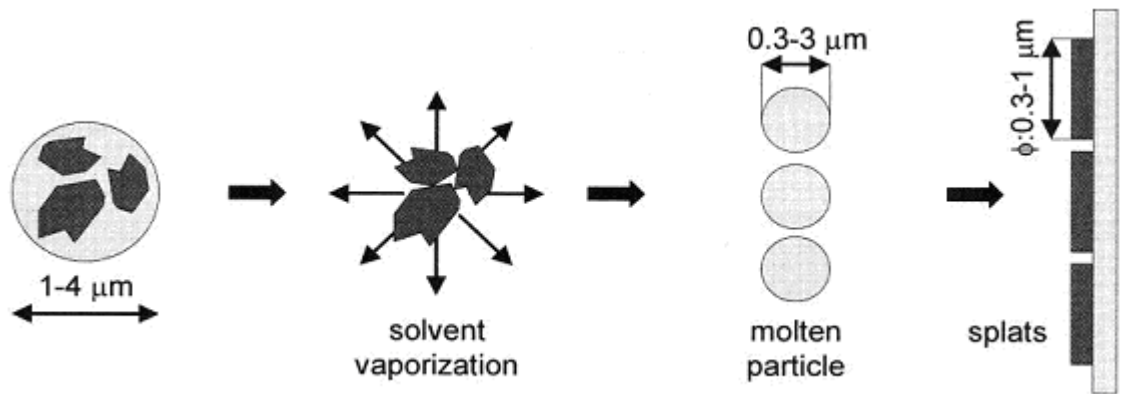


Figure 8 : Mécanisme du traitement dans un plasma des gouttelettes de suspensions de particules obtenues par broyage mécanique [22]

Au final, les dépôts obtenus après optimisation du système, surtout avec les poudres attritées, se présentent sous la forme de dépôts soit denses soit poreux. Ils peuvent présenter, en fonction des conditions de tir, en particulier lorsque les flux thermiques imposés par le jet au substrat dépasse environ  $20 \text{ MW.m}^{-2}$ , la particularité de ne présenter aucune structure de type lamellaire observable dans les dépôts obtenus par torche A.P.S. classique. [20,22,23,27,28] En effet, les couches successives du dépôt de zircone restent dans un état fondu ou plastique et la structure finale après refroidissement est celle d'un matériau fritté.

#### b) Projection de solutions de précurseurs

Cette méthode, appelée Thermal Plasma Spray Pyrolysis (TPSP) ou Solution-Precursor Plasma Spray (SPPS), consiste en l'utilisation d'un précurseur de la céramique tel qu'un nitrate, un alcoxyde, un oxalate voire un acétates mis en solution dans un hydroxyde, un acide organique ou bien

encore dans l'eau. [21,29-37] Cette solution est alors injectée dans le plasma via une injection pneumatique permettant d'avoir des gouttelettes de différents diamètres (de 20  $\mu\text{m}$  à 60  $\mu\text{m}$  environ) pénétrant dans le plasma. L'énergie de ce dernier permet alors l'évaporation du solvant mais également la précipitation puis la pyrolyse des précurseurs en une céramique selon le mécanisme de la figure 9 :

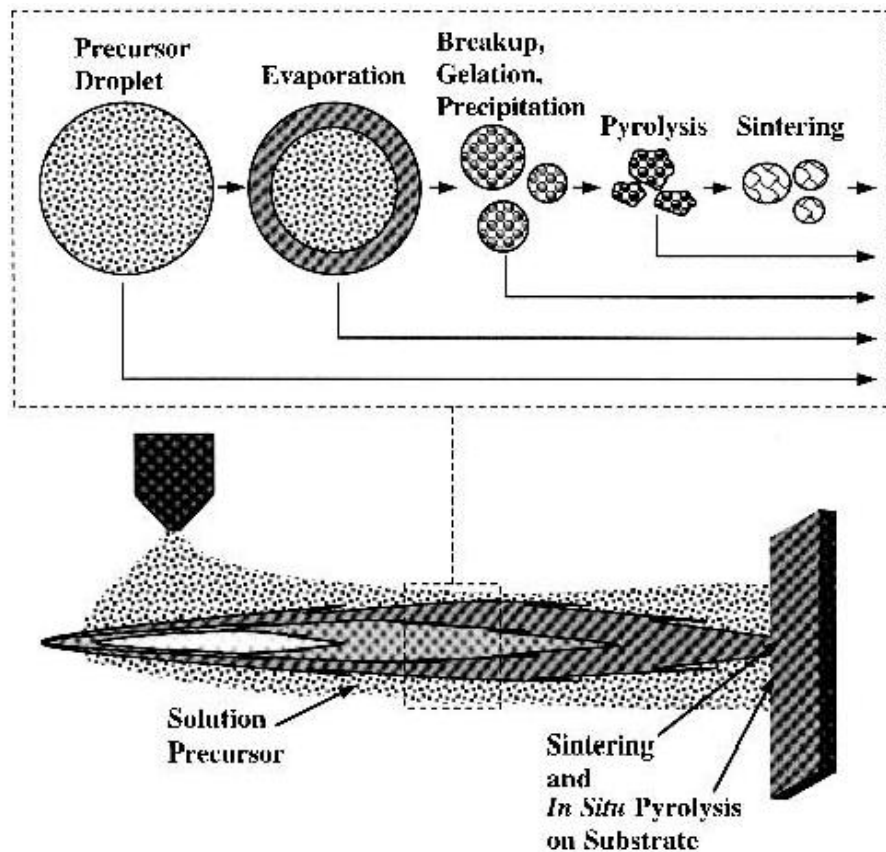


Figure 9: Mécanismes de projection d'une solution de précurseurs en S.P.P.S.

[21]

Une croûte se forme à la surface des gouttelettes présentes dans le plasma du fait de l'évaporation du solvant à leurs surfaces. Cela entraîne à terme le fractionnement de ces gouttelettes en d'autres plus petites jusqu'à atteindre par itération des tailles inférieures à 5  $\mu\text{m}$  avant pyrolyse. En parallèle et alors que la taille des gouttelettes diminue, un phénomène de gélification puis de précipitation apparaît donnant naissance à des réseaux de nanostructures sphériques qui, après pyrolyse, génèreront de la nanostructure au sein du dépôt. [21]

Il est à noter que, du fait de la diversité à la fois de la taille des gouttelettes injectées mais aussi de leurs vitesses initiales, le devenir de ces dernières varie grandement, car elles sont plus ou moins bien traitées. Cela aboutit au niveau du substrat à la réception simultanée de particules nanostructurées plus ou moins bien formées et de particules frittées ou fondues. Un contrôle précis des paramètres de projection permet de favoriser certaines formes par rapport aux autres.

Les dépôts obtenus de la sorte ont une structure similaire aux dépôts obtenus par projection plasma classique dans le sens qu'ils se présentent aussi sous forme d'empilements de disques mais cette fois-ci à l'échelle du nanomètre donnant ainsi naissance à une structure différente et bien plus homogène aux échelles supérieures (micrométriques). Ainsi, ceux-ci présentent une dureté et une ductilité bien supérieures aux dépôts de poudre micrométrique des mêmes espèces chimiques : on observe par exemple que la résistance au cyclage thermique s'en trouve fortement augmentée (ici cas de cycles de une heure à 1121°C) : (cf. fig. 10) [30,32,36,37]

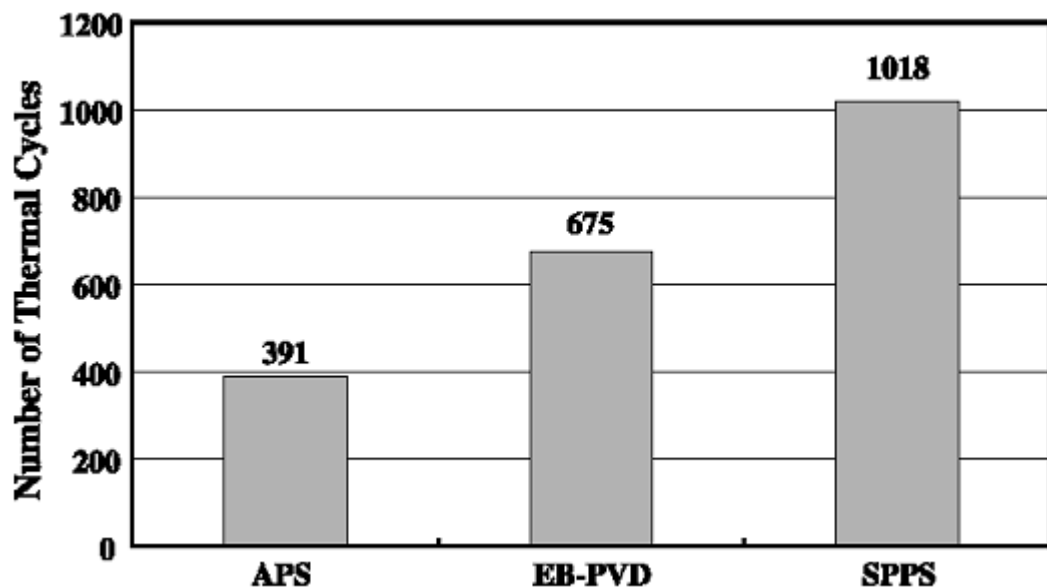


Figure 10 : Résistances aux cycles thermiques de barrières obtenues par APS, EB-PVD (structures "classiques") et SPS (structure nanométrique) [36]

Cependant, ces méthodes de projection présentent quelques inconvénients. Leurs modes de fonctionnement, surtout concernant l'injection, sont complètement différents des installations de projection plasma classiques. Elles requièrent donc une période de mise en place et d'optimisation non négligeable avant de pouvoir produire des dépôts céramiques de bonne qualité. Cela est d'autant plus vrai que la petite taille des particules obtenues pose des problèmes avec leur vaporisation excessive dans le plasma et leur décélération très rapide à partir d'une distance de projection de quelques centimètres. Il faut aussi noter que ces types d'installations sont encore faiblement répandus et que le recul nécessaire pour les utiliser au mieux est encore manquant.

Enfin, étant donné l'énergie consommée par la transformation du liquide en plasma, les vitesses de dépôt sont 4 à 5 fois plus faibles qu'en projection conventionnelle et à priori ces dispositifs sont mal adaptés à des pièces de grande taille.

#### **I.1.6.2. Méthodes d'injection de poudres agglomérées nanostructurées**

Ces techniques, comme leur nom l'indique, consistent en la projection des poudres de grains agglomérés nanostructurés. Ces poudres sont généralement des céramiques ou des cermets et elles peuvent se présenter principalement sous deux formes différentes. Dans la première variété, les grains sont constitués de deux matériaux aux points de fusion assez différents (par exemple  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ). Le matériau au plus bas point de fusion sert de matrice enrobant l'autre matériau présent sous la forme d'amas de petites tailles. Lors d'une projection thermique, la matrice des grains à bas point de fusion fond préférentiellement permettant l'adhérence de la poudre au substrat ciblé. Dans la deuxième variété, les grains sont constitués d'un seul et unique matériau, celui-ci étant organisé sous la forme d'agglomérats de particules fines ou nanométriques. (cf. fig. 11)[38-41]

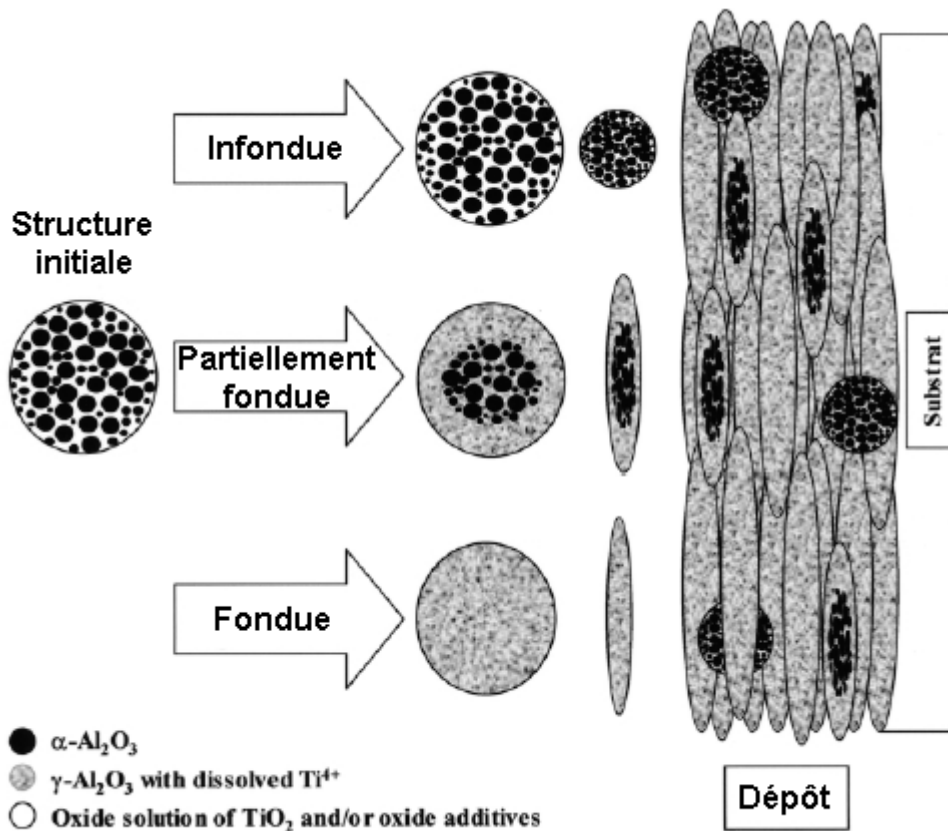


Figure 11 : Projection d'une poudre céramique nanostructurée au moyen d'une torche plasma [41]

Lors de la projection thermique, les grains les plus gros sont censés fondre en périphérie afin de pouvoir assurer la cohésion au substrat alors que les grains les plus petits, totalement fondus, servent de liant à l'ensemble.

Globalement, la projection de ce type de poudre nécessite :

- Un fort transfert de quantité de mouvement afin que les particules, rendues plastiques, puissent se déformer de façon satisfaisante au moment d'entrer en contact avec le substrat, la vitesse minimale requise étant de l'ordre de  $400 \text{ m.s}^{-1}$ .
- Un transfert de chaleur nécessaire pour fondre la périphérie des particules mais cependant limité sous peine de perdre une part importante de la nanostructure par frittage ou fusion.

Les dépôts obtenus figure 12 présentent une structure mixte où deux “phases” sont en présence :

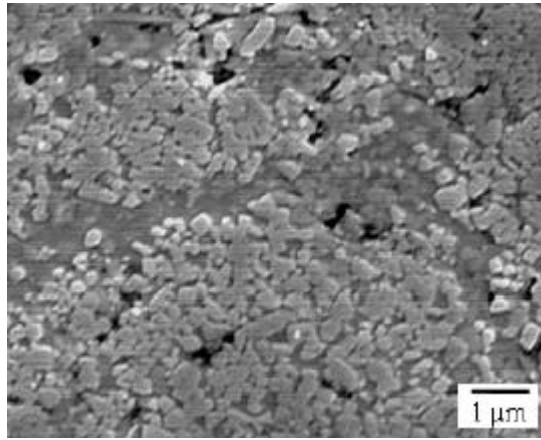


Figure 12 : Aperçu de la structure en agglomérat d'un grain d'une poudre de type WC-Co nanostructurée [42]

- La première correspond au matériau fondu puis solidifié, servant de matrice à l'ensemble, ses propriétés et sa structure sont identiques à celles d'un dépôt micrométrique classique.
- La deuxième correspond à la phase nanostructurée originale qui a été conservée avec ses propriétés physiques associées.

Il résulte de cette structure double que les mesures thermomécaniques ou physiques effectuées sur ce type de dépôt, outre les améliorations attendues par la nanostructure, présentent souvent un caractère dual reflétant la plus ou moins grande importance de chacune de ces phases”. [38-39,43-46]

Les dispositifs utilisés pour la projection des poudres sont généralement des torches H.V.O.F. ou bien encore des torches plasma de type arc soufflé, leur mise en œuvre étant relativement simple par le fait même que les poudres se projettent comme des poudres micrométriques simples du commerce.

a) Torches de type H.V.O.F.

Dans le cas de l'H.V.O.F., de fortes vitesses de gaz sont atteintes (par exemple de l'ordre de  $2200 \text{ m.s}^{-1}$  pour un mélange kérosène-air utilisée

avec une JP5000 de Tafa [47]) permettant d'envisager l'impact des particules avec des vitesses de l'ordre de  $500 \text{ m.s}^{-1}$ . Par contre les températures du gaz ne dépassent pas  $3500 \text{ K}$  ce qui est juste pour la fusion de céramiques comme la zircone. Ce dernier phénomène peut cependant être facilité par l'utilisation d'un système d'injection axiale permettant d'injecter la poudre au coeur de la flamme et ce pour des temps de séjour plus grand que pour une injection radiale assurant ainsi un meilleur transfert thermique. Un problème associé serait toutefois que les particules tendraient à être plus chaudes d'où un risque de perdre une partie de leur nanostructure. Les particules projetées sont le plus souvent des agglomérats métalliques voire des cermets.[38-39,48-49] Un exemple de ce type d'installation est représenté sur la figure 13 :

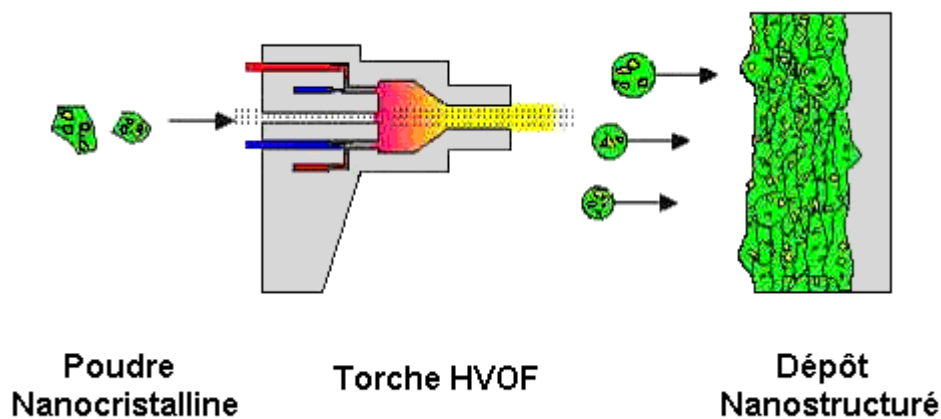


Figure 13 : Exemple de projection de poudre cermet nanostructurée au moyen d'une torche H.V.O.F. à injection axiale [38,49]

Cette technologie peut être appliquée avec succès sur certaines céramiques, surtout présentes dans des cermets. Cependant, pour les céramiques les plus réfractaires (comme la zircone et ses dérivés), la température du jet peut dans certains cas être insuffisante pour projeter la poudre avec la périphérie suffisamment fondue pour former des dépôts cohésifs.

b) Torches de type plasma arc soufflé classiques



Dans le cas de la projection thermique au moyen d'une torche plasma de type classique, les températures atteintes sont bien plus élevées. Ainsi, en utilisant par exemple une torche dite conventionnelle de type PT-F4 fabriquée par Sulzer Metco et un mélange Argon-Hydrogène (25 % ebn volume), on obtient des jets de plasma qui peuvent atteindre en sortie de tuyère des températures jusqu'à 13000-14000 K. Cette température est plus que suffisante pour projeter des particules de céramiques (comme de la zircone yttrée) de façon à former des dépôts cohésifs. Cependant, à de telles températures, le risque est de fondre intégralement la céramique si son temps de séjour est suffisant (la température de fusion de la zircone est par exemple de l'ordre de 2960 K [1]) ce qui peut poser problème car on perdrait du même coup la nanostructure voulue. Cette technique nécessite donc de trouver les conditions optimales de projections afin de fondre suffisamment la périphérie des particules les plus grosses et la totalité des plus petites de façon à obtenir un dépôt cohésif tout en conservant intacte la partie interne des particules les plus grosses afin de pouvoir conserver une partie de la nanostructure. [40-41,44-46,50-52]

La fusion de la particule est un phénomène complexe impliquant de nombreux facteurs, comme la température du plasma vue par la particule, les conductivités thermiques respectives du plasma rencontré et de la particule et le temps de séjour de cette dernière dans ledit plasma. Par ailleurs, la taille de la particule joue aussi un rôle dans ce phénomène de fonte car intervenant directement sur la quantité de chaleur que la particule peut recevoir et stocker avant de fondre intégralement. Ainsi, à conditions données identiques, une particule de grande taille mettra plus de temps à fondre intégralement qu'une particule plus petite. La conservation de la nanostructure (surtout pour les particules les plus grosses) implique donc de jouer avec les paramètres cités précédemment, par exemple en accroissant les vitesses de particules avec un débit massique de gaz plasmagène élevé c'est-à-dire en augmentant fortement le débit d'argon. C'est à partir de ces constatations qu'a été introduite la notion de Critical Plasma Spraying Parameter (C.P.S.P). Ce paramètre, représentant grossièrement et de manière approchée la densité d'énergie au sein du plasma, donne une première approche de la fonte plus ou moins complète

des particules et donc de la nature plus ou moins nanostructurée des dépôts obtenus. Diverses variantes de ce dernier plus ou moins en accord avec l'expérience existant, l'expression généralement considérée est la suivante :

$$CPSP = \frac{\eta_{torche} P_{torche}^{\frac{1}{4}}}{D_{primaire}}$$

Où  $D_{primaire}$  correspond au débit massique du gaz primaire utilisé par la torche,  $P_{torche}$  à la puissance électrique fournie à la torche et  $\eta_{torche}$  au rendement thermique de la torche. [41,53-54]

Pour un  $CPSP$  élevé, le dépôt, du fait d'une fonte quasi-totale des particules tendra vers un dépôt de type classique. A l'opposé, un  $CPSP$  faible indiquera une forte proportion d'infondus avec une cohésion limitée entre eux rendant le dépôt friable et de très mauvaise tenue mécanique. Ainsi, le but est d'obtenir un  $CPSP$  intermédiaire entre ces deux extrêmes permettant d'avoir un dépôt tout à la fois cohérent et présentant une proportion importante de structure nanométrique améliorant les propriétés de l'ensemble. Pour cela, plusieurs séries d'expériences à différents paramètres et ce pour une torche donnée sont requis afin de déterminer le domaine où le  $CPSP$  est optimal.

Toutefois, la détermination d'un domaine de  $CPSP$  acceptable pour une torche PTF4 peut s'avérer délicate car relativement étroite. Face aux limitations rencontrées, une possibilité en prolongement de la voie des torches classiques est d'utiliser une torche de type Plazjet de la société Tafa-Praxair. En effet, ce type de torche arc soufflé combine à des vitesses de gaz très élevées se rapprochant de l'H.V.O.F. des températures de jet moins élevées que pour une PT-F4 tout en restant assez fortes (généralement de l'ordre de 7000-8000 K en sortie de tuyère). Son utilisation pourrait donc faciliter la conservation de la nanostructure d'une PT-F4 du fait de son action sur le chauffage de la poudre. Ainsi, la Plazjet permettrait d'atteindre des pourcentages de nanostructures élevés bien plus facilement qu'une torche classique.

### I.1.7. Conclusion

Dans l'optique d'améliorer les barrières thermiques à base de Zircône déjà existantes, plusieurs choix s'offrent à nous. Parmi ceux-ci, l'introduction d'une structure nanométrique au sein des barrières par l'utilisation de poudres micrométriques agglomérées nanostructurées semble l'une des plus prometteuses tout en étant relativement simple. Cette méthode requière pourtant des vitesses et des températures de particules particulières. C'est donc pourquoi la deuxième partie de cette revue bibliographique concerne les torches afin de déterminer celles les plus aptes à conserver partiellement la nanostructure. De plus, un contrôle des conditions de projection plasma tant au point de vue de la température et de la vitesse des particules en vol semble nécessaire du fait de la difficulté des réglages : la présence d'un Système de Contrôle en Ligne, permettant la mesure in situ de différentes grandeurs physiques du milieu, apparaît donc obligatoire.

## I.2. Principes et comparaison des torches plasma

Les torches plasma sont des assemblages comportant des électrodes où est dissipée une puissance électrique donnée par une source électrique de courant et entre lesquelles circulent certains types de gaz appelés gaz plasmagènes. Du fait de la différence de potentiel entre les électrodes, un arc électrique se crée entre elles, dissociant et ionisant partiellement au passage le mélange gazeux environnant à des températures supérieures à 8000 K à la pression atmosphérique (température à laquelle la conductivité électrique devient suffisante pour le passage du courant pour la majorité des gaz plasmagènes). Hors de la zone de champ électrique, le plasma généré se recombine en dissipant de l'énergie et en se maintenant ainsi sur une certaine distance : c'est le jet plasma qui est utilisé dans diverses applications. [55,56]

Le plasma est couramment défini comme le quatrième état de la matière. Ce milieu, auquel est fournie une enthalpie, est constitué d'un mélange de molécules et d'atomes excités ainsi que d'ions et d'électrons. Le milieu est cependant globalement électriquement neutre. Les gaz utilisés pour le produire sont choisis non seulement pour leur absence relative de réactivité avec leur entourage immédiat (ainsi, l'oxygène est souvent exclu du fait de ses propriétés oxydantes vis-à-vis essentiellement de la cathode

car le tungstène à l'extrémité se trouve à 3600-3900 K alors que les oxydes de tungstène sont volatiles dès 1800 K) mais aussi pour leurs qualités de transfert mécanique et thermique afin d'assurer leur refroidissement.

La projection plasma consiste à utiliser une torche pour faire fondre ou rendre plastique des particules de différents matériaux avant leur impact sur la surface où le dépôt est formé. Les gaz de base les plus souvent utilisés sont l'argon, l'azote, l'hélium et l'hydrogène, le plasma étant généralement formé de leurs mélanges, chaque gaz apportant ses spécificités.

Ainsi, l'argon, du fait de sa masse atomique importante, confère au plasma la quantité de mouvement (celle-ci étant proportionnelle à la masse) nécessaire à la projection des particules.

La masse de l'azote, quoique plus faible que celles de l'argon ( $28 \text{ g.mol}^{-1}$  contre 40) lui permet un bon transfert de quantité de mouvement mais de plus c'est un gaz diatomique se dissociant à 7000 K à  $10^5 \text{ Pa}$ . Cela lui donne ainsi un bien meilleur coefficient de transfert thermique que l'argon ce qui améliore les transferts de chaleur aux particules à projeter. Il est à noter, toutefois, qu'une quantité importante d'énergie doit être consommée pour dissocier ce gaz diatomique rendant le plasma obtenu bien plus demandeur en enthalpie pour exister, toujours en comparaison de l'argon comme visible sur la figure 14 qui représente l'évolution de la conductivité électrique avec l'enthalpie pour différents gaz plasmagènes.

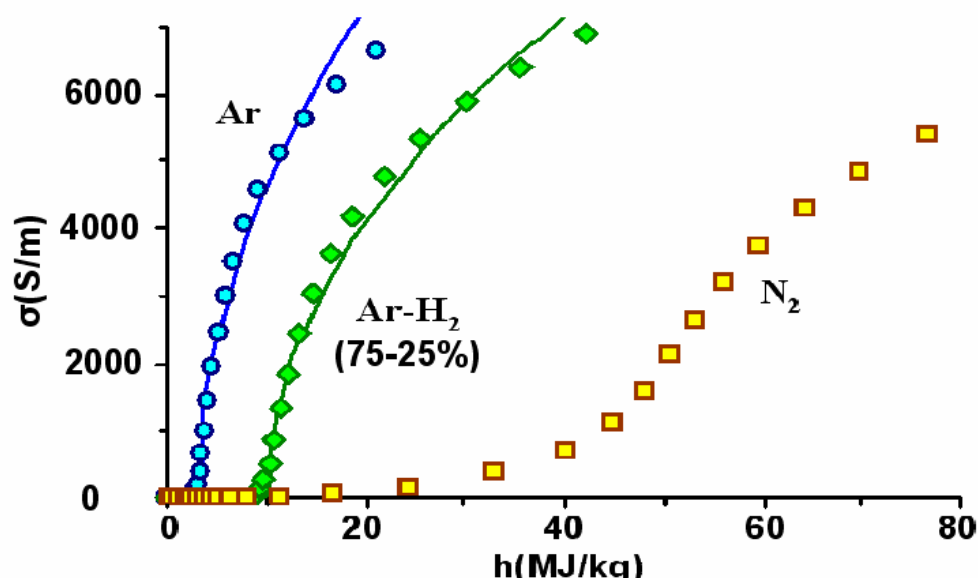


Figure 14 : Graphique représentant l'évolution de la conductivité de quelques gaz plasmagènes en fonction de l'enthalpie du milieu [55]

Les deux gaz lourds précédents sont appelés gaz primaires car à la base du plasma utilisé mais ils sont souvent accompagnés de gaz secondaires plus légers, permettant quant à eux d'améliorer les transferts thermiques mais ayant chacun quelques spécificités.

Le premier considéré est l'hydrogène, cette espèce est diatomique et tout comme l'azote cela implique une brusque montée de l'enthalpie du milieu du fait de sa dissociation à 3500 K à  $10^5$  Pa (cf. fig. 15).

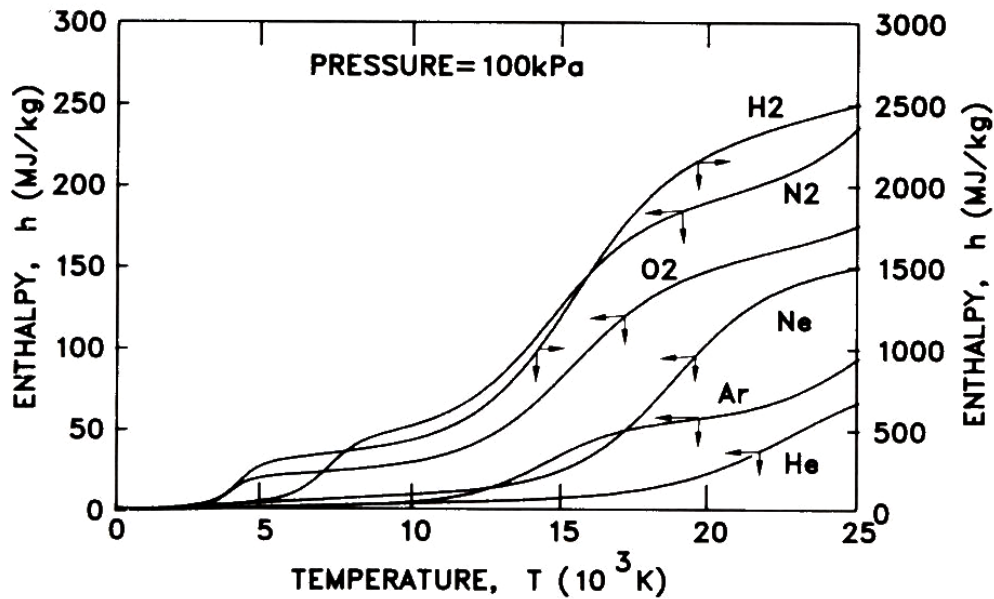


Figure 15 : Graphique représentant l'évolution de l'enthalpie de différents gaz plasmagènes en fonction de la température [55]

De même que l'azote, sa conductivité thermique croît fortement lors de cette dissociation, le point intéressant étant ici est que la température requise est bien plus basse que celle de l'azote (7500 K contre 7000 K) permettant ainsi de bien meilleurs transferts thermiques même à relativement basse température pour un plasma. L'adjonction d'hydrogène permet donc d'obtenir un plasma très énergétique et avec des transferts thermiques élevés à des températures relativement basses vis-à-vis d'un gaz primaire pur comme l'argon.

Le second est l'hélium, sa caractéristique principale est sa propriété d'augmenter au-delà de 10000 K la viscosité vis-à-vis des autres gaz (cf. fig. 16) :

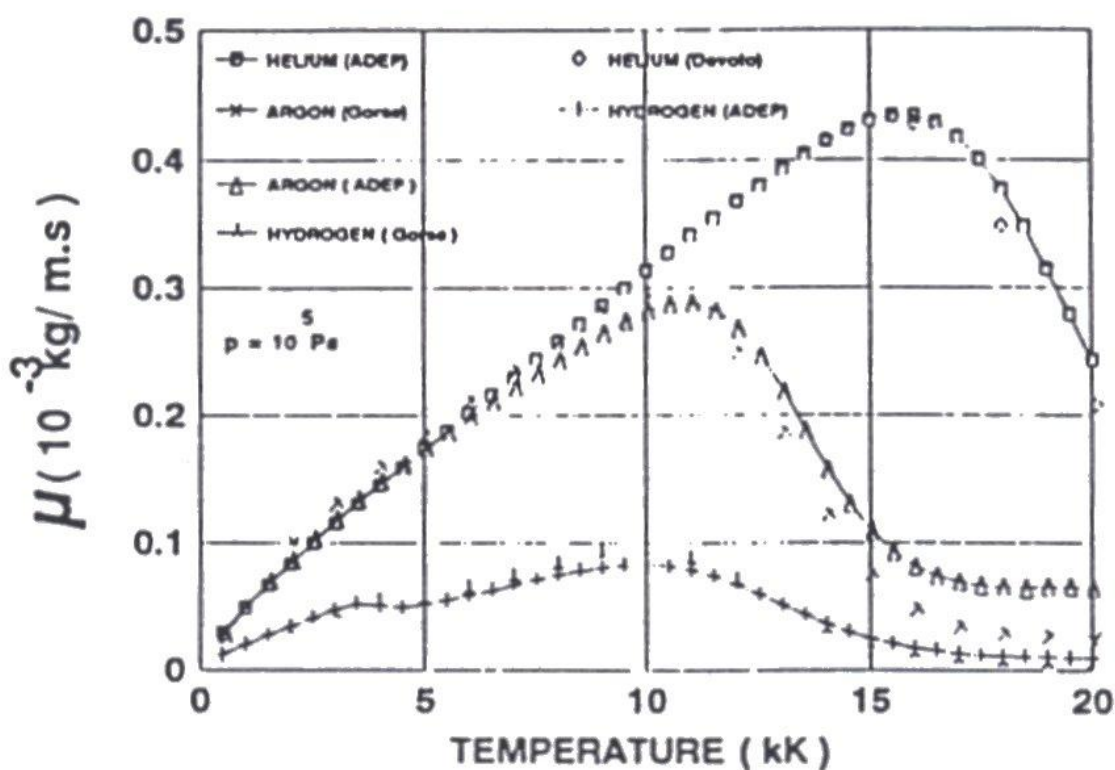


Figure 16 : Graphique représentant l'évolution de la viscosité de différents gaz plasmagènes en fonction de la température [55]

En effet, l'énergie d'ionisation de l'atome d'hélium est suffisamment élevée pour que l'hélium reste totalement sous forme atomique jusqu'à 17000K à l'état pur. Ceci se répercute dans les mélanges de gaz plasmagènes où il tend à rester sous forme atomique, les ions et les électrons étant alors fournis par exemple par l'argon. Le fait d'ajouter des atomes d'hélium à un mélange plasmagène permet donc d'augmenter sa viscosité (particulièrement au-dessus de 10000 K) de façon appréciable. Le mélange des gaz plasmagènes avec l'air ambiant est ainsi plus difficile d'où un jet plasma plus long. [55,57]

Plusieurs modèles de torche sont apparus utilisant différents mélanges de gaz plasmagènes et présentant des caractéristiques internes différentes. L'une de ces caractéristiques les plus importantes est la nature de la cathode, soit tige, soit bouton. Les cathodes tiges, les plus répandues, sont des cathodes se présentant sous forme de tige de cuivre supportant une tige en tungstène thorié terminée par une pointe alors que les cathodes boutons se présentent sous la forme d'un disque en tungstène thorié de quelques millimètres de diamètre qui est pratiquement noyé au sein du support en cuivre légèrement bombé.

Chaque type de cathode induit des comportements différents au niveau des plasmas associés et donc des conditions d'utilisation différentes. L'arc s'accroche à la cathode et la colonne d'arc se développe (à température supérieure à 7000-8000 K afin d'assurer la conduction électrique) dans la tuyère faisant office d'anode. A partir de la cathode, la colonne d'arc pompe par effet magnétohydrodynamique une partie du gaz plasmagène et se développe entourée de l'autre partie (restant froide) de gaz plasmagène. Ce gaz froid stabilisant la colonne d'arc se réchauffe progressivement et la colonne devient instable et s'accroche alors à l'anode. Ce point d'accrochage dépend fortement de la façon dont est injecté le gaz plasmagène. Une injection avec un fort vortex (vorticité supérieure à 3-5) assure un gainage épais de gaz froid et permet à l'arc de s'accrocher loin de la cathode à la paroi de l'anode : des arcs de plus de 10 cm peuvent alors être tirés ce qui est le cas de torches comme la Plazjet. Pour des injections axiales ou à vortex de faible vorticité (soit inférieures à 3-5), l'arc s'accroche de 10 à 20 mm de la pointe de la cathode car les gaz froids sont rapidement chauffés. Avec une cathode tige où le point le plus chaud est l'extrémité de la cathode, l'arc s'accroche sur celle-ci et l'injection peut être axiale ou en vortex à faible vorticité. Avec une cathode bouton où l'arc doit impérativement être centré sur le milieu du bouton, un vortex de forte vorticité est indispensable. Ce fort vortex, outre l'effet de centrage (la zone centrale du vortex étant en légère dépression), permet d'avoir un arc long avec une tension élevée (quelques centaines de volts) et des intensités de courant inférieures à 500 A. Par contre, avec une cathode tige, la tension est généralement inférieure à 100 V et les courants, pour les mélanges Ar-He, peuvent atteindre 1000 A contre 700 A au maximum avec Ar-H<sub>2</sub> et 500-600 A avec N<sub>2</sub>-He.[58,59]

Il existe par ailleurs d'autres facteurs influant sur le fonctionnement de ces assemblages, aussi les types de torches les plus courantes sont examinés plus en détail dans ce qui suit.

### I.2.1. Torche de type Plasma Technik F4

Ce type de torche est aussi appelé plus couramment de type PT-F4 (cf. fig. 17) ou bien encore conventionnelle.





Figure 17 : Torche PT-F4 fabriquée par Sulzer-Metco [60]

C'est un modèle, fabriqué par Sultzer Metco, très répandu aussi bien dans le monde de l'industrie que de celui de la recherche et ce depuis plus d'une vingtaine d'années. Sa large diffusion en fait une référence par rapport aux autres types de torches qui ont une diffusion bien plus restreinte.

Cette torche est constituée principalement d'une cathode tige avec un porte cathode en alliage à base de cuivre portant une cathode pointue en tungstène thorié à 2% en poids ainsi que d'une anode de forme cylindrique également constituée d'un alliage à base de cuivre et d'un gainage anodique en tungstène fritté (le tube étant emmanché à force). Ces deux parties sont emboîtées l'une dans l'autre laissant un espace suffisant au gaz plasmagène pour passer. Cette configuration est résumée dans le schéma de la figure 18 :

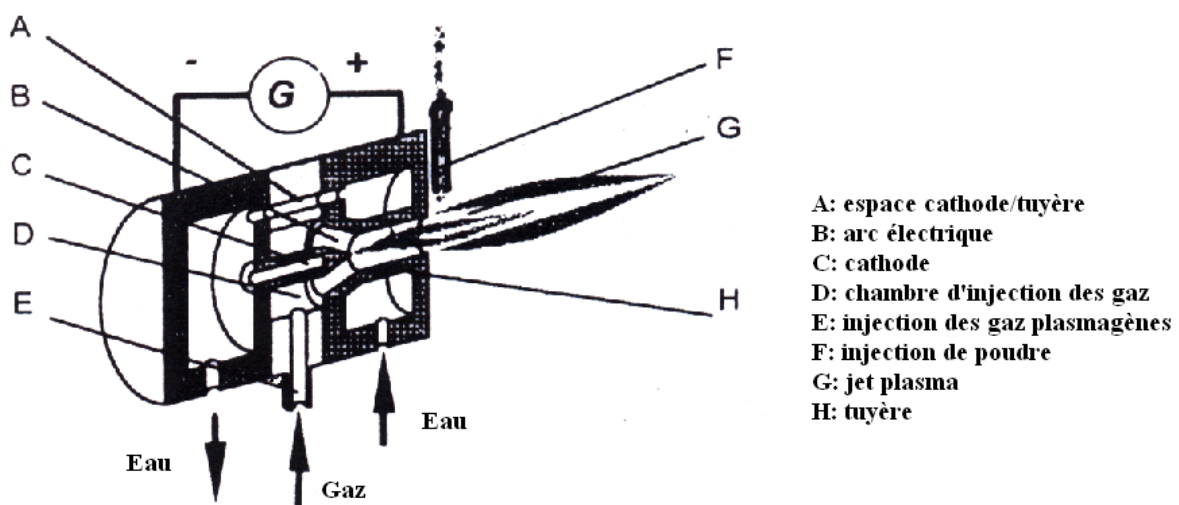


Figure 18 : Représentation schématisée d'une torche apparentée au type PT-F4 en coupe [61]

Outre les électrodes et les points de passage des gaz plasmagènes, la présence d'un circuit de refroidissement à eau sous pression (1,6 MPa) refroidit les électrodes.

Les torches de type PT-F4 utilisent une grande variété de gaz pour générer le plasma, ou bien simple, ou bien en mélange binaire ou ternaire. Parmi les gaz utilisés se trouvent l'argon, l'azote, l'hydrogène ainsi que l'hélium (les deux premiers servant de gaz primaire). Classiquement, le mélange Ar/H<sub>2</sub> est l'un des principaux utilisés en particulier pour les matériaux réfractaires (un mélange typique est en conditions standard : Ar 1,0 g.s<sup>-1</sup>-H<sub>2</sub> 1,5.10<sup>-2</sup> g.s<sup>-1</sup> soit 33 L.mn<sup>-1</sup> en argon et 10 L.mn<sup>-1</sup> en hydrogène). Le pourcentage volumique d'hydrogène peut être varié de 2-3 % à 25 % en fonction du transfert thermique recherché. [60,62]

Du point de vue des caractéristiques techniques, les torches ont une puissance de l'ordre de 30 à 50 kW en utilisant le type de mélange cité précédemment. Elles utilisent des intensités d'arc de l'ordre de 200 à 700 A pour des tensions d'arc moyennes résultantes se situant entre 50 et 80 V. En sélectionnant une tuyère de diamètre interne 6 mm avec une intensité électrique de 600 A et une tension de 70 V (conditions standards de fonctionnement), la température des gaz sur l'axe en sortie de tuyère est de l'ordre de 14000 K tandis que leur vitesse moyenne est de l'ordre de 2200 m.s<sup>-1</sup>. Lors de la projection d'une poudre de zircone yttrée (Starck 827.054 45/10 avec une taille moyenne de 35,9 μm) dans ces conditions, des débits de poudre de l'ordre de 0,4 g.s<sup>-1</sup> sont utilisés pour des vitesses moyennes de particules mesurées atteignant en moyenne 250 m.s<sup>-1</sup>. [60-64]

Tout répandu et populaire qu'il soit, ce type de torche présente néanmoins des inconvénients liés à sa conception. En effet, du fait des forces de traînée et électromagnétiques s'exerçant sur la petite colonne de connexion entre la colonne d'arc et le pied d'arc à la surface de l'anode, la colonne de connexion s'allonge jusqu'à ce que la chute de tension à ses bornes dépasse la tension de claquage ce qui crée un nouveau pied d'arc. [65]

Selon l'épaisseur de la couche "froide" entourant la colonne d'arc, deux modes de claquage peuvent apparaître (cf. fig. 19) :

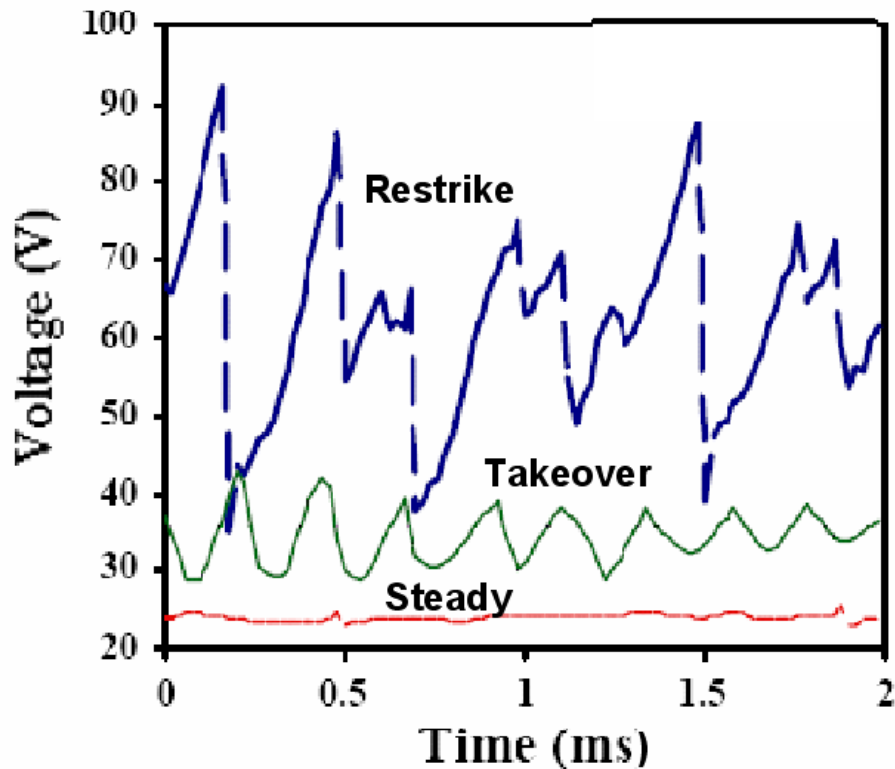


Figure 19 : Représentation des modes de tension “restrike”, “take-over” et stable [65]

- le “restrike” où la tension croît quasi-linéairement avec le temps suivi au moment du claquage d’une chute brutale de tension.
- Le “take-over” où l’ancien pied d’arc s’éteint progressivement alors que le courant passe progressivement dans le nouveau pied d’arc. Cela entraîne une variation de tension lors de la création du nouveau pied d’arc qui décroît linéairement avec le temps et non brutalement.

Il faut par ailleurs noter qu’un troisième mode particulier existe sous la forme du mode stable (steady), celui-ci est obtenu lorsque la couche froide est quasi inexistante, le pied d’arc ne bouge alors pratiquement plus et la tension est uniforme. Cela se traduit par une durée de vie de l’anode ne dépassant pas quelques secondes (les flux thermiques étant insuffisamment évacués). Ce dernier est donc à éviter.

De plus, des modes mixtes “restrike-takeover” peuvent également exister en fonction de l’épaisseur de la couche froide entre la colonne d’arc et la paroi de l’anode.

Enfin, le “restrike” est plus fréquent avec les mélanges contenant des gaz diatomiques alors que le “take-over” est plutôt observé avec les gaz monoatomique.

De manière générale, le mode “restrike” est bien plus violent et génère des variations de longueur bien plus importantes que le mode “take-over”. Ces variations de la longueur de l’arc électrique entraînent une variation de la tension et donc par-là même de la puissance utilisée ce qui peut représenter plus ou moins 25% de sa valeur dans le cas du mode “restrike”. [66-68] Cela se répercute sur les propriétés du plasma généré dont entre autre la longueur du jet et son enthalpie. Les fluctuations (à des fréquences de l’ordre de 5000 Hz) n’assurent pas un traitement uniforme des particules car d’une part leur injection et donc leur trajectoire est perturbée et d’autre part, suivant les vitesses des particules, ces dernières sont soumises à un nombre plus moins grand de bouffées “chaudes et froides”, n’étant ainsi pas chauffées de la même manière.

Ainsi, même avec un contrôle rigoureux des différents paramètres de torche, les particules projetées (par exemple de zircone) subissent des différences de traitement ce qui peut être particulièrement problématique si ces dernières sont voulues dans un état intermédiaire “plastique” afin d’être cohésives tout en conservant un maximum de nanostructure. Le risque est en effet de fondre une partie des particules ou au contraire de ne pas les chauffer suffisamment pour adhérer au substrat. La création de dépôts nanostructurés au moyen de poudres micrométriques agglomérées nanostructurées comme la Nanox S4007 restera donc suboptimale, les conditions de tir permettant l’obtention de tels dépôts demandant un contrôle des paramètres très précis et peu de fluctuations.

Dans le cadre de la thèse, et du fait de son utilisation très large et de sa mise en œuvre assez simple, ce type de torche peut toutefois servir de référence pour toute étude ultérieure sur la projection de ces poudres.

### I.2.2. Torche de type Axial III

Dans l’optique d’améliorer les techniques de projections plasma vis à vis des PT-F4, plusieurs alternatives sont apparues. L’une d’elle, est représentée par la torche Axial III visible sur la figure 20 et fabriquée par Northwest Mettech Corp. :



Figure 20 : Torche Axiale III fabriquée par Northwest Mettech Corp. [69]

La particularité de celle-ci est qu'elle est centrée sur un système d'injection de poudre interne et axial (appelé Powder Feed sur le schéma de la figure 21) autour duquel sont positionnés trois ensembles anodes-cathodes respectant une symétrie d'ordre  $C_3$  vis à vis du même axe ce qui donne vu en coupe sur la figure 6 :

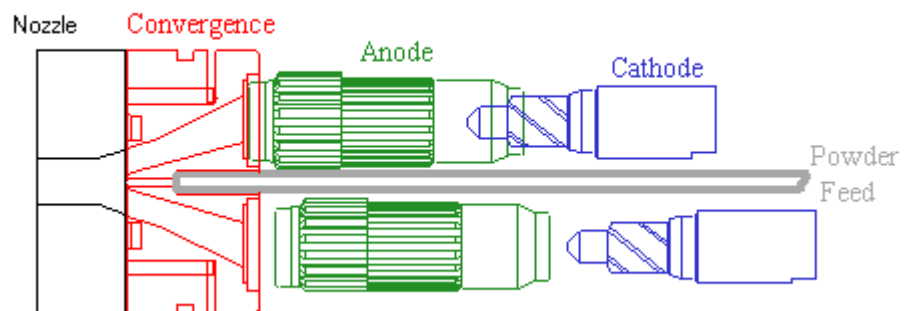


Figure 21 : Représentation schématique de la torche Axial III vue en coupe [69]

La structure correspond à celle de trois torches similaires (assez similaires au cas précédent) couplées entre elles au sein du montage. Chacune des cathodes est ici encore de type tige en tungstène thorié terminée par une pointe et qui s'emboîte dans une anode ayant une forme interne cylindrique, laissant un espace pour le passage des gaz plasmagènes (cf. fig. 22) :



Figure 22 : Photographie d'une cathode et d'une anode d'une torche Axial III [69]

Ces trois couples génèrent simultanément trois jets plasma faisant chacun un angle  $20^\circ$  par rapport à l'axe de la torche. Ces jets plasma convergent alors en un point central localisé sur l'axe de la torche où ils se mélangent et interagissent et au niveau duquel la poudre est injectée au moyen d'une alimentation elle-même axiale. [58,69] Il en résulte un jet plasma, porteur de poudre, qui sort au niveau d'une tuyère centrale avant d'être utilisé pour les applications voulues. Les fluctuations inhérentes au couple anode-cathode existent toujours mais sont moyennées statistiquement du fait de l'intervention de trois jets plasma et non d'un seul.

Les gaz à l'origine du plasma sont comme pour les PT-F4 basés sur l'argon, l'azote, l'hydrogène voire l'hélium (les deux premiers étant pris comme gaz primaires), les débits maximum utilisables étant de  $400 \text{ L.mn}^{-1}$  pour l'argon,  $200 \text{ L.mn}^{-1}$  pour l'azote,  $100 \text{ L.mn}^{-1}$  pour l'Hydrogène et  $140 \text{ L.mn}^{-1}$  pour l'hélium. Par ailleurs, la torche est utilisable sur une gamme de puissance allant de 50 à 150 kW, les céramiques comme la zircone étant projetées pour une puissance avoisinant 135 kW. [69,70]

Diverses études ont été effectuées sur les possibilités de la torche Axial III à projeter différentes poudres céramiques. Ainsi, en considérant le cas de cermet de carbures comme WC-10% Co-4% Cr (agglomérée broyée avec une distribution de taille allant de 15 à  $45 \mu\text{m}$ ), des essais de projections en faisant entre autre varier les différents paramètres que sont le diamètre interne de tuyère, le débit massique et les pourcentages de gaz diatomiques du mélange ternaire utilisé (Ar-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) ont été pratiquées dans le but d'optimiser leur projection. Les conditions de tir choisies furent ainsi : [71]

- MT1 : tuyère de 7.94 mm de diamètre,  $275 \text{ L.mn}^{-1}$  de gaz plasmagène avec (Ar-75%, N<sub>2</sub>-15%, H<sub>2</sub>-10%) et présence d'airjets
- MT2 : tuyère de 7.94 mm de diamètre,  $275 \text{ L.mn}^{-1}$  de gaz plasmagène avec (Ar-75%, N<sub>2</sub>-15%, H<sub>2</sub>-10%) et sans airjets

- MT3 : tuyère de 7.94 mm de diamètre, 250 L.mn<sup>-1</sup> de gaz plasmagène avec (Ar-75%, N<sub>2</sub>-10%,H<sub>2</sub>-15%) et sans airjets
- MT4 : tuyère de 7.94 mm de diamètre, 275 L.mn<sup>-1</sup> de gaz plasmagène avec (Ar-70%, N<sub>2</sub>-15%,H<sub>2</sub>-15%) et sans airjets
- MT5 : tuyère de 7.94 mm de diamètre, 275 L.mn<sup>-1</sup> de gaz plasmagène avec (Ar-80%, N<sub>2</sub>-15%,H<sub>2</sub>-5%) et sans airjets
- MT6 : tuyère de 9.53 mm de diamètre, 275 L.mn<sup>-1</sup> de gaz plasmagène avec (Ar-70%, N<sub>2</sub>-15%,H<sub>2</sub>-15%) et sans airjets
- MT7 : tuyère de 9.53 mm de diamètre, 275 L.mn<sup>-1</sup> de gaz plasmagène avec (Ar-80%, N<sub>2</sub>-15%,H<sub>2</sub>-5%) et sans airjets

Les conséquences des variations de paramètre ont été mesurées sur les particules projetées et sur une distance allant de 80 mm à 200 mm de la sortie de tuyère, donnant ainsi le profil de la figure 23 :

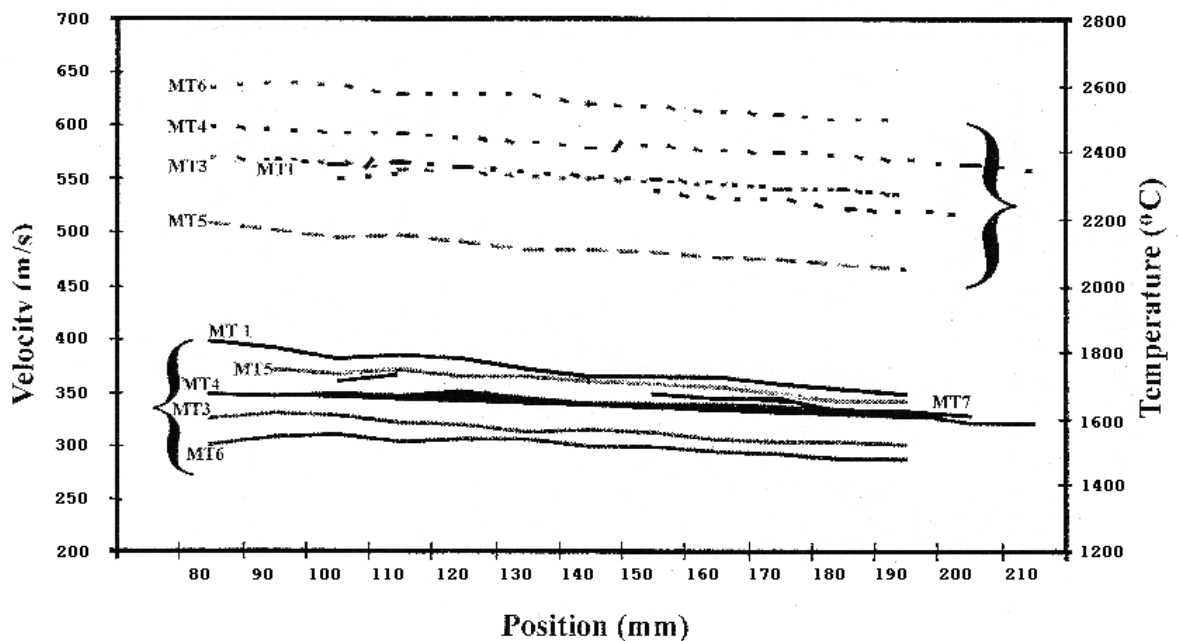


Figure 23 : Gammes de températures et de vitesses obtenues avec une torche Axial III projetant des Carbures de tungstène [71]

Il découle de ces essais que les vitesses moyennes mesurées des particules sont comprises entre 300 et 400 m.s<sup>-1</sup> soit des valeurs plus importantes qu'avec une torche conventionnel où celles-ci dépassent de peu les 250 m.s<sup>-1</sup> dans les cas les plus

favorables. Du fait de ces grandes vitesses mesurées, le temps de séjour des particules dans le plasma se retrouve raccourci ce qui, même si l'injection axiale favorise l'effet inverse, limite les transferts thermiques du plasma aux particules. Cela se répercute sur les températures mesurées sur les particules de carbure par des valeurs allant de 2000 à 2600°C. [71]

Ainsi, on peut obtenir très facilement des particules rapides ayant eu un transfert thermique limité avec le plasma. Cette torche peut donc être tout à fait envisageable pour projeter des dépôts à partir de zircone agglomérée nanostructurée, quitte à augmenter légèrement le pourcentage d'hydrogène par rapport à ce qui a été utilisé précédemment dans le but de compenser la mauvaise conductivité thermique de la zircone et d'obtenir des dépôts non pulvérulents.

Cette torche présente cependant quelques inconvénients. Ainsi, sa géométrie interne relativement complexe, ainsi que la très faible épaisseur des parois vis à vis du système de refroidissement à eau pressurisé fait qu'elle est bien plus fragile à manipuler qu'une torche plus simple. De plus, la température atteinte au point central d'injection est un paramètre critique qui peut détériorer l'appareil si celle-ci est trop élevée d'où un certain nombre de limitations et de précautions à prendre concernant le domaine de températures que l'on peut atteindre. [66] La rareté de cette torche est par ailleurs patente limitant ainsi les études sur l'obtention de dépôts de céramique nanostructurés au moyen de celle-ci.

### I.2.3. Torche de type Triplex

Une autre direction, quant au problème de l'amélioration de la qualité des dépôts, a été prise avec les modèles de type Triplex apportant des innovations intéressantes. Un exemple en est la Triplex II (figure 24) fabriquée par Sultz-Metco :





Figure 24 : Torche Triplex II fabriquée par Sultz-Metco [60]

Le principe de cette torche repose non pas sur un couple anode-cathode comme pour la PT-F4 mais plutôt sur la présence de trois cathodes tiges mises en parallèle associées à une tuyère unique segmentée dont le dernier segment est l'anode comme représenté sur cette coupe schématique de la torche (cf. fig. 25) :

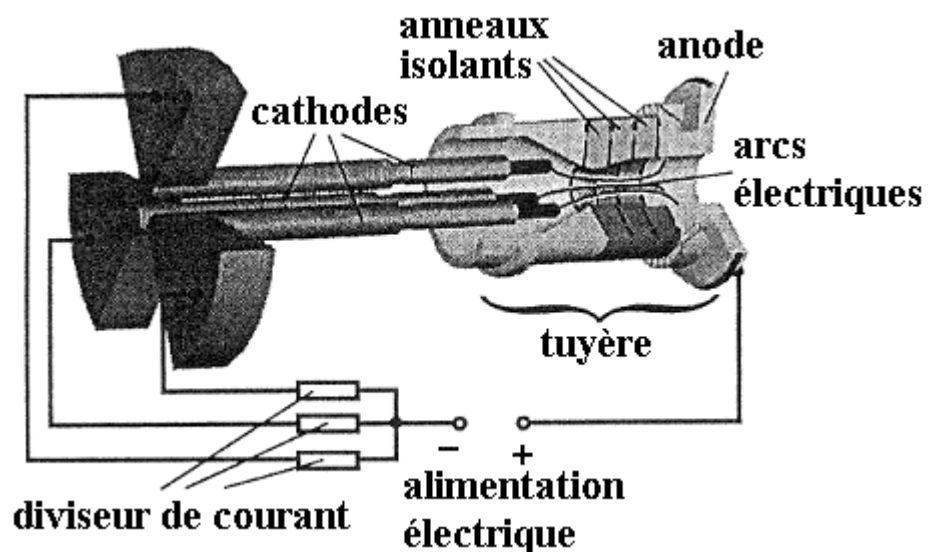


Figure 25 : Représentation schématique d'une torche Triplex II en coupe [72,73]

Chacune des cathodes est en tungstène thorié et est refroidie par un système de circulation d'eau sous pression. Quant à l'alimentation électrique, elle est divisée en amont par un diviseur de courant en trois quantités égales ce qui fait que les trois arcs créés au niveau de ces mêmes cathodes ne fonctionnent qu'au tiers de l'intensité totale utilisée. L'anode unique, elle, est constituée de la partie circulaire située à l'extrémité de la torche et comprenant la sortie de tuyère. [66,72]

Cette anode est électriquement séparée du reste de la torche par une série d'anneaux isolants modulables ce qui, en cours de fonctionnement, oblige les arcs formés à ne s'attacher qu'en extrémité de tuyère (l'épaisseur  $l$  de chaque segment étant telle que  $E.l < U_k + U_a$  où  $E$  est le champ électrique de la colonne d'arc,  $U_k$  la chute cathodique et  $U_a$  la chute anodique). Ces arcs long ont une fluctuation de la tension comme pour les torches de projection classiques mais elles ne représentent plus alors qu'un pourcentage faible (moins de 10%) de la tension totale de l'arc. Cela se traduit par une grande stabilité du plasma et une grande constance de ses caractéristiques par rapport au temps. [66,72]

De plus, l'utilisation d'anneaux isolants fait que les longueurs d'arc augmentent de façon sensible et donc les tensions et enthalpies utilisées, en comparaison du cas des torches conventionnelles, permettant ainsi d'envisager un abaissement de l'intensité de courant dans le but d'améliorer la durée de vie des électrodes. En condition classique d'utilisation, la torche travaille le plus souvent un mélange d'argon et d'hélium injecté au niveau d'un anneau qui entoure les cathodes avec un angle de vortex pouvant aller de 0 à 45 degrés, le débit d'argon pouvant varier de 0,3 à 1,0 L.s<sup>-1</sup> et celui d'hélium de 0,1 à 0,7 L.s<sup>-1</sup> (et ce en condition standard). Les intensités de courant totales utilisées peuvent aller de 200 à 600 A et les tensions d'arcs de 45 à 100 V selon les conditions utilisées (nombre d'anneaux isolants et mélange de gaz plasmagène). Globalement, la puissance de la Triplex II dans ses utilisations les plus courantes est située dans un domaine compris entre 15 et 40 kW. Le diamètre interne de la tuyère en sortie, est de l'ordre de 9 mm. Il peut enfin être remarqué que l'injection d'une poudre éventuelle se fait par trois injecteurs visibles sur la figure 24. Leur position par rapport aux jets de plasma obtenus avec la torche (correspondant aux 3 arcs générés) permet d'injecter les poudres soit dans les jets, soit entre les jets. Cela permet ainsi d'envisager de moins chauffer la poudre utilisée en passant en dehors des zones chaudes, ce qui permettrait de conserver une partie de la nanostructure qui serait perdu en cas d'injection dans les zones chaudes. [66,72-76]

Malgré tout ces avantages, l'usage de la Triplex II est limité pour les prérequis de la thèse demandant de forts débits massiques de gaz plasmagènes induisant généralement de fortes vitesses de particules afin de compenser le fait que les particules projetées doivent être dans un état "plastique" semi-solide. Par exemple, pour la projection de poudre injectée radialement à l'extérieur de la tuyère, les débits préconisés par Sultzer-Metco sont de l'ordre de 2,2 g.s<sup>-1</sup> avec des vitesses de particules dans le jet de l'ordre

de  $180 \text{ m.s}^{-1}$  ) pour des céramiques comme l'alumine ou la zircone yttrée (taille allant de 10 à  $45 \mu\text{m}$ ) ce qui est peu en comparaison d'autres torches comme celles qui seront décrites par la suite [60]. Par ailleurs, une étude comparative a été menée au sein du C.E.A. montrant qu'une torche Triplex II fonctionnant de façon optimisée avec un débit de poudre de zircone yttrée de l'ordre de  $3,0 \text{ g.s}^{-1}$  et de forts débits de gaz plasmagènes créait des dépôts poreux, fissurés et de faible cohésion du fait d'une poudre insuffisamment chauffée par le plasma argon-hélium : cela illustre bien quelles sont, pour de fortes vitesses de poudres céramiques, les limites de l'appareil. [74] Enfin, il est à noter que la torche Triplex II est de structure très complexe et d'entretien très coûteux ce qui réduit d'autant les facilités à la mettre en œuvre dans le cadre de la thèse.

#### I.2.4. Torche de type Water Stabilised Plasma

Ces torches sont issues d'une technologie vieille de plus d'une cinquantaine d'année et qui donne des résultats remarquables. Un exemple en est la WSP<sup>®</sup>500 mise au point par l'Institute of Plasma Physics ASCR de Prague (figure 26) :

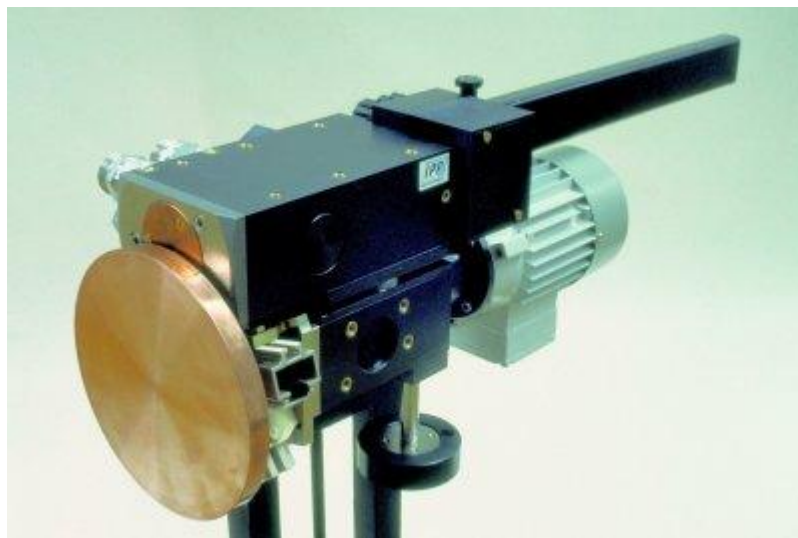


Figure 26 : Torche WSP<sup>®</sup>500 commercialisée par Hardface Alloys Inc. [77]

Le principe de base du fonctionnement de cette torche repose sur de l'eau vaporisée par le passage de l'arc électrique pour générer le plasma et non pas directement des

gaz, comme on peut le voir sur cette représentation schématique (figure 27) de la coupe d'une torche suivant les axes de symétrie du plasma et de l'anode :

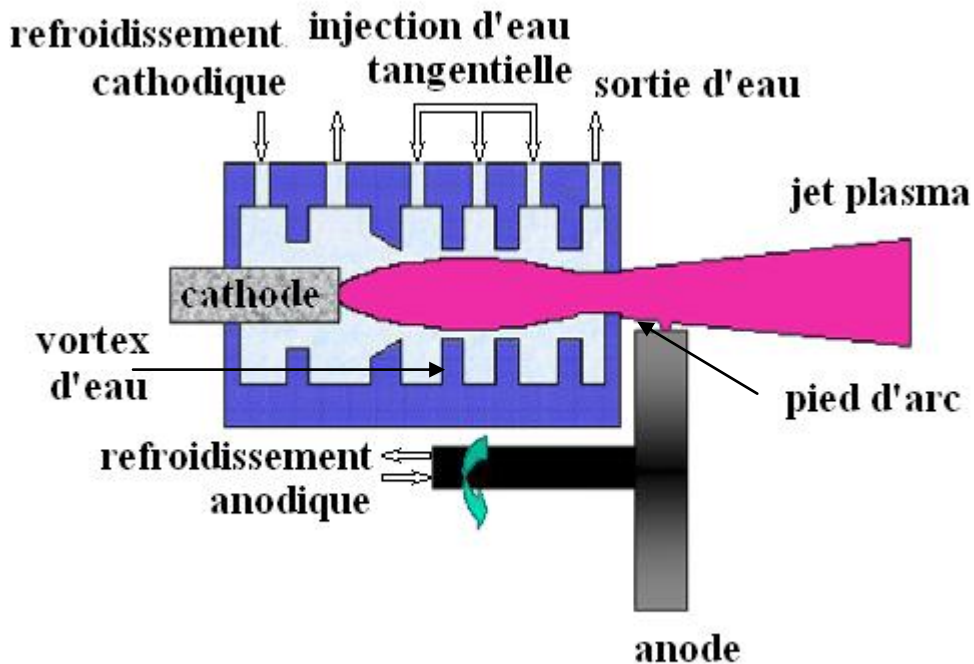


Figure 27 : Représentation schématique d'une coupe de la torche WSP®500 [77]

L'arc électrique générant le plasma est créé par une différence de tension entre la cathode qui est constituée d'une tige de graphite consommable donc avancée en continu et l'anode en rotation qui est un disque en alliage à base de cuivre situé en sortie de torche, et refroidie par un circuit d'eau pressurisé. L'arc est généré par la vaporisation de l'eau injectée en vortex au niveau des parois grâce à une injection tangentielle. Du fait de la présence de ce vortex, la couche froide limite d'eau existe sur toute la longueur de la torche ce qui stabilise l'arc et le plasma formé, ceux-ci étant contrôlés par la convection et le transfert radial de chaleur par conduction et rayonnement. Le plasma lui-même est généré à partir de la vaporisation de l'eau de la face interne de cette couche froide tourbillonnaire. Son débit est donc directement contrôlé par les échanges de chaleur entre la colonne de l'arc et l'eau du vortex. [56,77]

Ce type de torche se distingue par des débits massiques relativement faibles (de l'ordre de 0,200 à 0,350 g.s<sup>-1</sup> contre quelques g. s<sup>-1</sup> pour les torches à écoulement gazeux) en

sortie de tuyère (de diamètre de l'ordre de 6 mm). En cours de fonctionnement, les intensités de courant utilisées vont de 300 à 550 A pour des tensions allant respectivement de 280 à 320 V ce qui se traduit par des puissances de 84 à 180 kW. Ces deux facteurs combinés résultent en un domaine de travail totalement différent des torches à gaz dites conventionnelles comme illustré par le graphique de la figure 28 : [77,78]

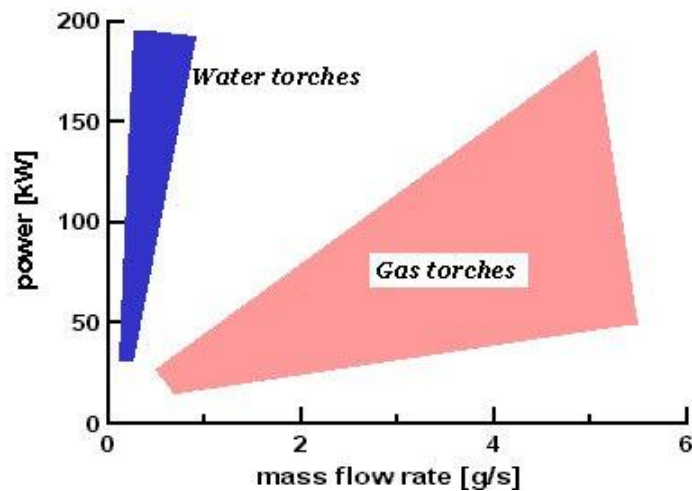


Figure 28 : Graphique représentant les zones de travail des torches WSP<sup>®</sup> 500 (Water) et de type conventionnel (Gas) en fonction de la puissance utilisée et du débit du plasma [77]

Ces conditions particulières permettent d'avoir un plasma ayant une densité d'énergie relativement élevée d'où une très forte température du plasma en sortie de tuyère ainsi qu'une très grande vitesse. Ainsi, en sortie de la tuyère, les températures atteintes peuvent aller de 14000 à 22000 K tandis que les vitesses vont de 1700 à 4250 m.s<sup>-1</sup>. Ces valeurs très élevées permettent de projeter avec de grands débits de projection (plus de 5,6 g.s<sup>-1</sup>) des poudres réfractaires tel les oxydes comme l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). [56,77-79]

Ainsi, avec une torche de ce type, le plasma atteignant alors en sortie de tuyère 14500 K et 2600 m.s<sup>-1</sup>, les débits de poudre d'alumine utilisés sont de 11,1 à 13,9 g.s<sup>-1</sup> pour une granulométrie allant de 50 à 63 µm. Cependant, les vitesses mesurées pour les particules sont de seulement 125 à 155 m.s<sup>-1</sup>. Ces vitesses étonnamment faible en comparaison d'une torche conventionnelle sont dues d'une part au fait qu'aux conditions utilisées, la densité du plasma est relativement faible résultant en une faible capacité de ce dernier à entraîner et accélérer les particules à projeter et d'autre part au fait que les vitesses de plasma très élevées en sortie de tuyère entraînent un

accroissement du processus d'engouffrement de l'air réduisant la température et la vitesse du jet beaucoup plus rapidement qu'avec une torche à gaz. [80,81]

Le principal inconvénient de ce type de torche, outre sa mise en œuvre assez spécifique, est que la cathode en graphite est consommée par érosion oxydante à raison de  $4 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  de longueur selon le fabricant [58,77] ce qui oblige à la changer toutes les heures et donc à arrêter l'installation, la démonter puis la remonter à chaque fois ce qui se traduit par une perte en temps utile non négligeable. De plus, le domaine de température du jet est singulièrement élevé avec un plasma dont le transfert thermique est excellent, ce qui peut poser problème. Si le temps de séjour d'une particule de céramique est trop élevé (ce qui est vraisemblablement le cas du fait des relativement faibles vitesses des particules), elle finira par fondre entièrement ce qui peut poser des problèmes dans le cas où une structure interne solide (de type nanométrique par exemple) doit être conservée comme dans le cas de la thèse. [81]

### I.2.5. Torches Hybrides WAPTH

Au cours des années 90, l'Institute of Plasma Physics ASCR a développé une torche dérivée du modèle WSP<sup>®</sup>500 : la torche Hybrid Water/Argon Plasma Torch (WAPTH). Comme son nom l'indique, cette torche bénéficie de l'utilisation combinée de deux fluides plasmagènes (un liquide et un gaz) lors son fonctionnement dans le but de profiter des qualités propres à chacun tout en compensant leurs défauts respectifs. [82-84]

La structure de la torche est représentée sur la figure 29:

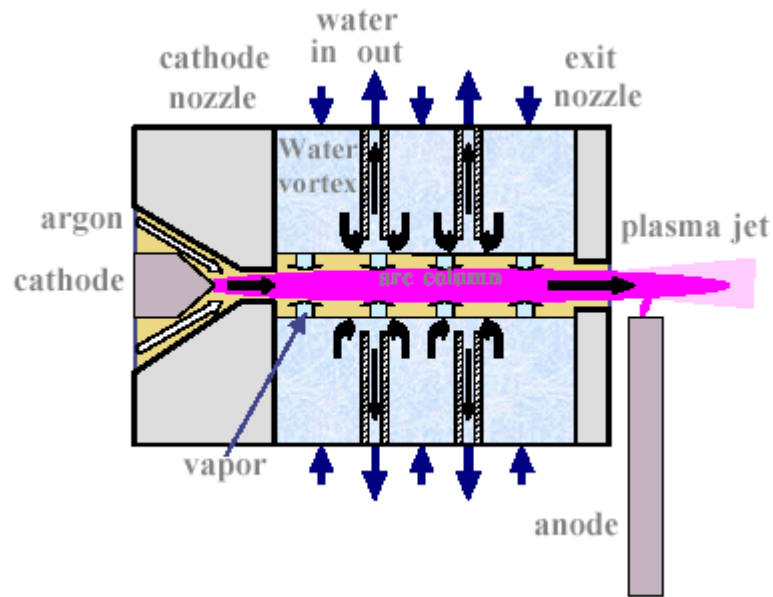


Figure 29: Représentation schématique d'une coupe de la torche hybride H<sub>2</sub>O-Ar [85]

La structure de l'ensemble est apparentée à la WSP<sup>®</sup>500. Cependant, la cathode non consommable est en tungstène thorié produisant l'arc électrique à son extrémité conique et l'anode comme pour la torche à eau est un disque en rotation refroidi par une circulation d'eau permettant à l'arc d'atteindre des longueurs conséquentes. Cependant, la torche est ici divisée en deux parties bien distinctes, l'arc électrique passant successivement dans deux milieux aux propriétés dissemblables.

Dans la première partie, la structure se rapproche de celle d'une torche plasma à gaz vortex utilisant un gaz plasmagène (le plus souvent de l'argon mais de l'azote ou des mélanges peuvent être utilisés). L'arc électrique est généré au niveau de la pointe de la cathode en tungstène thorié. Les arrivées de gaz sont disposées à ce niveau de façon à créer un vortex à l'intérieur de la première tuyère permettant ainsi de stabiliser l'arc au centre de celle-ci par épaissement de la couche froide limite à ses parois, et ce d'autant plus que les débits de gaz sont importants.

Dans la deuxième partie qui prend place juste après, une structure de type vortex à eau analogue à la WSP<sup>®</sup>500 est utilisée. Là encore, des échanges thermiques complexes prennent place avec l'environnement amenant à une stabilisation de l'arc au centre d'un vortex jusqu'en sortie de torche grâce à des mouvements de convection et à un transfert radial de chaleur par conduction et rayonnement. De fortes enthalpies sont par ailleurs atteintes du fait de la vaporisation d'une partie de l'eau de la couche limite froide du vortex générant une tension élevée permettant encore d'obtenir en sortie de tuyère (de diamètre similaire à la WSP<sup>®</sup>500) un plasma avec de fortes températures.

Cependant, par rapport aux torches à eau, l'argon accroît le débit massique de gaz plasmagène (qui devient un mélange Ar-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>) et donc réduit l'enthalpie mais accroît la quantité de mouvement. [82-84]

Au final, la torche WAPTH permet donc d'obtenir des plasmas à plus forte enthalpie qu'une torche à gaz et à plus forte densité qu'une torche à eau. Cette torche permet un contrôle quasi-dissocié de la densité du plasma et de son enthalpie (dépendant respectivement de la première partie Gaz et de la deuxième partie Eau) permettant ainsi une grande liberté dans le choix des paramètres envisageables pour la projection de poudre via la torche.

En cours de fonctionnement et selon les gaz utilisés, les intensités de courant utilisées par la torche vont globalement de 50 à 500 A pour des tensions allant dans le même ordre de 140 à 270 V ce qui se traduit par des puissances variant globalement de 28 à 140 kW pour les utilisations les plus courantes. Les caractéristiques de fonctionnement de la torche WAPTH sont représentées sur la figure 30 : [86]

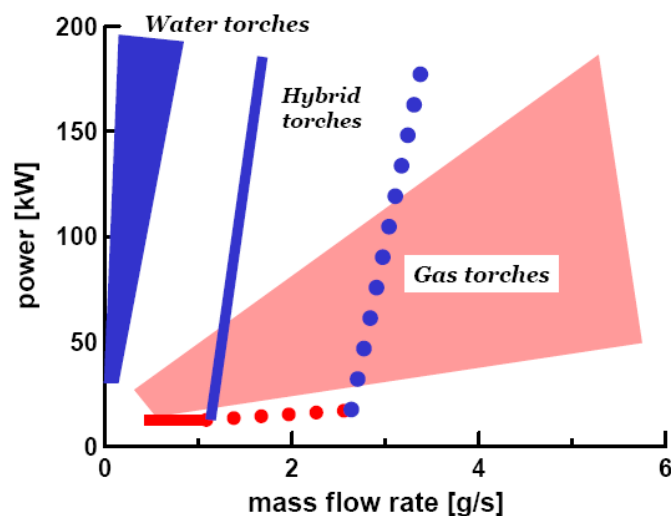


Figure 30 : Graphique similaire à la Figure 13 représentant le domaine de fonctionnement de la torche WAPTH en comparaison des torches WSP<sup>®</sup>500 (Water) et de type conventionnel (Gas) [86]

Le comportement de la torche est ainsi intermédiaire entre les torches dites standards et la WSP<sup>®</sup>500. Les vitesses de plasma observées en court d'utilisation en sortie de tuyère sont de l'ordre de 800 à 7000 m.s<sup>-1</sup> tandis que les températures atteintes peuvent aller de 14000 à 22000 K dans le cas de l'utilisation de l'argon comme gaz plasmagène. Ces valeurs permettent de projeter des céramiques de type oxyde comme



l'alumine avec des vitesses accrues du fait de l'augmentation de la densité du plasma par l'injection de gaz plasmagènes et donc des temps de séjour plus faibles en comparaison de la WSP<sup>®</sup>500. [81,83-86]

Ils n'en reste pas moins que les températures du milieu sont extrêmement élevées et du même ordre de grandeur qu'une torche à eau classique et que le transfert thermique même avec l'argon reste très important. Ainsi, pour projeter une poudre micrométrique nanostructurée tel la poudre Nanox S4007 et en conserver la structure interne, on devrait tendre vers une enthalpie du milieu plasma pas trop élevée (particulièrement au niveau de la partie eau) et de forts débits d'argon pur (de l'ordre de 35% au minimum) afin d'accélérer au maximum le jet et limiter au maximum les temps de séjour des particules. Cela permettrait de ne pas trop chauffer la poudre tout en accédant à de fortes vitesses de particule : c'est probablement réalisable mais de telles conditions poussent la torche dans ce qui semble être ses limites avec les problèmes que cela comporte au niveau fiabilité. [83,84] Cela ajouté au fait que cette torche est encore récente et partiellement à l'état de développement fait qu'elle ne peut pas à l'heure actuelle être considérée comme une candidate sérieuse dans le cadre de ce travail.

#### I.2.6. Torches de type Plazjet

Ce type de torche (cf. fig. 31) représenté par le modèle éponyme est issu des recherches de la société Tafa dans le domaine des torches à haute puissance :



Figure 31 : Photographies des deux variétés de torche Plazjet fabriquée par Tafa avec pour chacune d'elle le couple Anode-Cathode lui correspondant [87]

La Plazjet, dont il existe différentes déclinaisons, est caractérisée au niveau structurel par une cathode dite de type bouton ainsi que par une anode de forme légèrement conique relativement longue pour une torche DC (ainsi, le modèle Internal dispose d'une anode ayant une longueur de 120mm à comparer à celle d'une torche conventionnelle qui ne mesure au plus que 25 mm). De plus, l'injection des gaz plasmagènes se fait au niveau de la cathode par des orifices placés tangentiellement à une chambre d'injection dont le diamètre est deux fois plus grand que le diamètre d'entrée de la tuyère : ceci induit une vorticité des gaz froids généralement supérieure à 10. La figure 32 représente une photographie du dispositif d'injection :

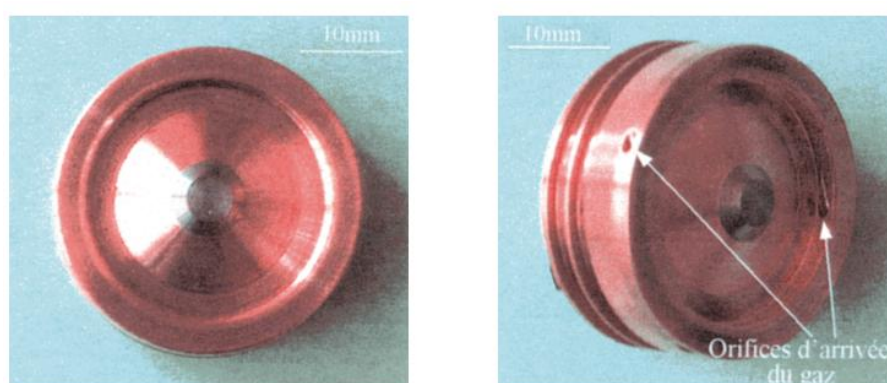


Figure 32 : Photographie de face et de trois quarts face d'une cathode de torche Internal [87]

Ce mouvement tangentiel qui s'accélère du fait du rétrécissement du diamètre des parois, outre le fait qu'il centre le pied d'arc cathodique sur le centre du bouton en

tungstène thorié, génère un épaissement de la couche froide limite de nature gazeuse séparant les parois de l'anode du plasma et de l'arc situés en zone dépressionnaire au centre. Cela, associé à de forts débits de gaz, permet à l'arc électrique de s'accrocher très loin dans la tuyère (à des distances de la cathode qui peuvent par exemple atteindre 10-15 cm avec une tuyère de 8 mm en sortie). La caractéristique d'arc tension-courant est alors fortement descendante comme illustré sur la courbe 1 de la figure 33 :

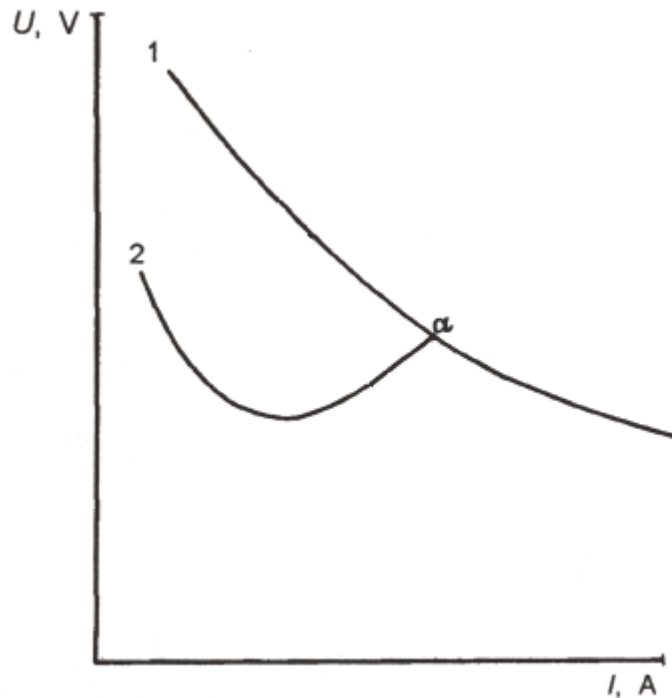


Figure 33 : Représentation des caractéristiques tension-courant d'une torche à arc libre (tuyère sans discontinuité-1) et à arc fixe (tuyère avec discontinuité de diamètre-2) [88]

Par ailleurs, en provoquant un brusque changement de diamètre de la tuyère à une certaine distance avant la sortie de tuyère (c'est-à-dire avant l'endroit où l'arc électrique s'accrocherait si le diamètre était régulier), l'arc vient s'accrocher dans la zone dépressionnaire située juste derrière cette même brusque variation de diamètre et sa longueur est alors quasi fixe ce qui permet d'avoir une caractéristique montante (comme sur la courbe 2 de la figure 33) et non plus descendante pour les courants plus élevés ce qui facilite sa régulation. De plus cela limite les fluctuations de tension observées avec les torches conventionnelles. [63,89]

La très grande longueur de l'anode fait que l'arc électrique lui-même est très long donnant ainsi accès à un domaine de tension élevée. Un domaine de puissance allant

de 100 à 250 kW pour des mélanges  $N_2-H_2$  peut ainsi très facilement être atteint avec ce type de torche, cela étant acquis avant tout par les tensions résultantes (250 à 450 V) et non par les intensités de courant (350 à 550 A) moins grandes que ce qui est utilisé avec une torche conventionnelle. Cela se répercute sur la durée de vie des couples anode-cathode, bien plus grand dans le cas de la Plazjet vis à vis des PT-F4 car ayant à supporter un flux thermique moins élevé. [87,89-92]

Les débits de gaz plasmagènes utilisés sont très importants. Précisément, la torche Plazjet est susceptible d'utiliser l'argon, l'azote, l'hydrogène et l'hélium. Un mélange classique est le mélange  $N_2/H_2$ , l'azote étant préféré à l'argon entre autre pour des raisons économiques, avec de 3,8 à 5,5  $g.s^{-1}$  pour l'azote (soit de 100 à 265  $L.mn^{-1}$ ) et de 0,1 à 0,2  $g.s^{-1}$  pour l'hydrogène (soit de 50 à 135  $L.mn^{-1}$ ) en conditions standard. Quant aux débits de poudre utilisables en projection avec cette torche, ils peuvent aller de 1,3 à 3,8  $g.s^{-1}$  sachant que ses valeurs sont souvent supérieures à 3,0  $g.s^{-1}$  pour les céramiques oxyde comme la zircone et ce avec des vitesses de particules dans le jet de l'ordre de 500  $m.s^{-1}$  en mode "Internal". [62,87,89,92]

Du fait de ces hauts débits requis et des puissances utilisées élevées, la Plazjet est idéale pour faire des dépôts à un rythme très élevé de produits réfractaires tel les céramiques d'oxydes.

### I.2.6.1. Torche "Internal"

Cette variante représentée sur la figure 34 est caractérisée par une anode conique dont le diamètre décroît de façon uniforme de 11 mm à 8 mm en sortie comme représenté sur ce schéma :

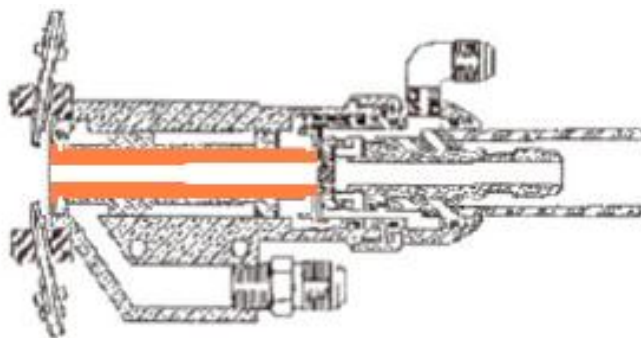


Figure 34 : Schéma représentant la Torche Plazjet en Configuration Conique

[89]

Sa géométrie permet au gaz générant le plasma et donc à ce dernier d'accélérer sur toute la longueur de l'anode. Le pied d'accrochage anodique de l'arc électrique ne peut pratiquement se former qu'en sortie de tuyère d'où une grande longueur d'arc. Classiquement, les vitesses obtenues en sortie de tuyères sont de l'ordre de 1600 à 3600 m.s<sup>-1</sup> pour une température de 7000 K environ. [87,91] Cela permet d'entraîner des quantités importantes de particules de poudre à des vitesses jusqu'à 500 m.s<sup>-1</sup>. Cependant, le problème qui se pose alors pour certains matériaux à faible conductivité thermique comme la zircone est celui de leur temps de séjour minimal pour pouvoir être projetables : la vitesse du jet plasma étant très grande et du fait de leur faible conductivité thermique, ils risquent en effet de ne pas être assez chauffés.

#### I.2.6.2. Torche "Step"

C'est pour répondre au problème cité qu'est apparu le modèle présenté en figure 35. Sa structure a subi un changement notable par rapport à l'Internal, comme illustré sur ce schéma :

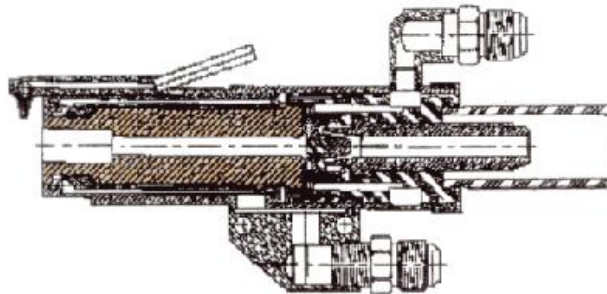


Figure 35 : Schéma représentant la Torche Plazjet en Configuration Step [89]

En effet, l'anode, dans cette configuration, a été modifiée de façon à présenter un brutal décrochement faisant passer le diamètre interne de la tuyère de 8 à 13 mm. [89] L'arc s'accrochant juste derrière le décrochement c'est-à-dire étant plus court qu'avec la Conique et la section augmentant dans un rapport de 2 environs, le jet en sortie de tuyère est beaucoup moins rapide que dans le cas précédent et donc le temps de séjour d'un grain de poudre y est plus long. La

perte de puissance est de l'ordre de 15 à 20 kW par rapport à l'Internal à 200 kW et ce pour les autres paramètres identiques (500A, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 3,9 g.s<sup>-1</sup>-1,6 g.s<sup>-1</sup> en conditions standard). [87] Toujours pour ces mêmes valeurs, la vitesse du jet observé passe de 1600 à 1000 m.s<sup>-1</sup> alors que sa température reste, elle, de l'ordre de 7000 K. Cette torche présente donc une meilleure capacité pour chauffer les particules peu conductrices mais cela au dépend de la vitesse de celles-ci ce qui peut poser un problème dans le cas de projection de particules quasi-plastiques requérant des vitesses importantes pour former des lamelles de matériaux nanométriques à partir de particules partiellement fondues.

Globalement, cette torche permet de forts débits de projection, pour une grande puissance fournie ce qui est très avantageux pour des applications comme la projection de céramiques à des débits élevés. Dans le cadre de ce travail et plus particulièrement concernant le premier modèle dit "Internal" combinant de grandes vitesses de particules avec des températures de plasma de l'ordre de 7000 K, soit plus basse que pour les torches précédentes mais restant cependant suffisamment élevée pour pouvoir chauffer de façon notable des particules de céramiques, cette torche est donc une bonne candidate pour la projection de particules à l'état "plastique" conservant leurs nanostructures. Par ailleurs, la mise en oeuvre de l'appareil est relativement simple et du même type que la PT-F4 ce qui la rend encore plus intéressante.

### I.2.7. Torchés de type Plasma Haute Fréquence

Il existe une autre voie fort différente pour générer des plasmas susceptibles d'être utilisés en projection thermique et elle consiste en l'utilisation d'une bobine inductive entourant le milieu gazeux dans lequel il doit être généré. Un courant à haute fréquence (3,6 MHz) passe dans cette bobine induisant un plasma dans le milieu gazeux par couplage inductif. Les torches utilisant cette technique sont dites Haute Fréquence (H.F.) ou RadioFréquence (R.F.). [56,93]  
Un schéma représentatif de ce type de torche est donné figure 36 :

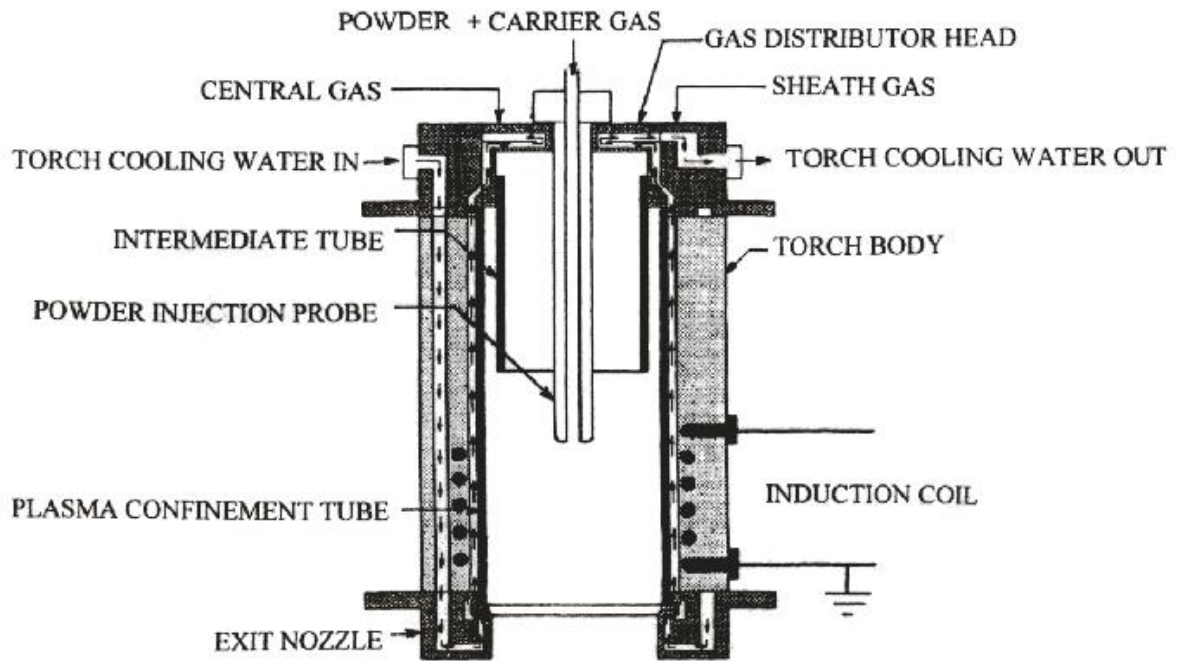


Figure 36 : Représentation Schématique d'une torche R.F. vue en coupe [93]

La torche est constituée d'un tube de confinement en céramique entouré d'un circuit de refroidissement afin de contrôler sa température. La bobine d'induction entoure l'ensemble et est noyée dans une résine afin d'assurer un très bon centrage. A cela s'ajoutent trois arrivées de gaz ayant chacune une fonction bien définie. L'arrivée centrale est du gaz plasmagène c'est-à-dire de l'argon. En périphérie se trouve l'arrivée de ce qui est appelé le gaz de gainage, injecté en vortex pour participer au refroidissement du tube de céramique. Celui-ci est constitué de différents gaz tel l'argon ou l'azote auxquels on peut ajouter de l'hydrogène, de l'hélium ou de l'oxygène. Il est injecté de façon à ne pas interférer avec la zone de génération plasma. Il se mélangera par contre en aval de celle-ci avec le jet plasma obtenu afin d'en faire varier ses propriétés. L'arrivée de gaz centrale est celle du gaz porteur des poudres qui doivent être projetées au moyen de l'installation. Ce gaz porteur généralement d'argon est introduit de façon axiale au moyen d'un injecteur refroidi par un circuit d'eau. La position de l'extrémité de ce dernier peut être réglée par rapport à la première spire, afin en particulier d'éviter les phénomènes de recirculation pouvant entraîner les poudres vers les parois.

Il existe de multiples variantes de ces torches avec des puissances de 35 à 100 kW, des débits de gaz et des tailles différentes (par exemple de 35 à 70 mm de

diamètre). Un exemple représentatif de cette technologie est la PL-50 fabriquée par la société TEKNA (cf. fig. 37) :

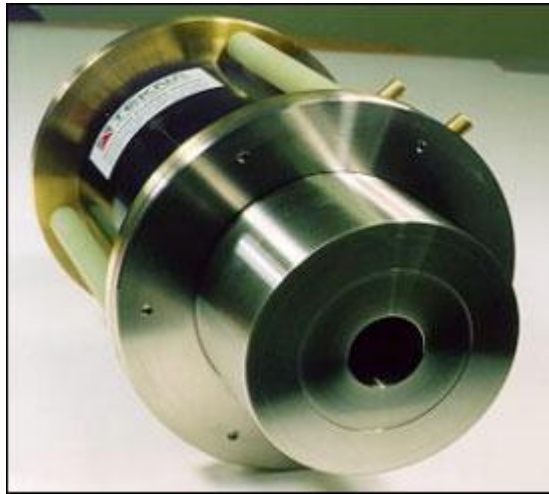


Figure 37 : Photographie d'une torche PL-50 fabriquée par la société TEKNA équipée d'une tuyère de De Laval [93]

Selon le fabricant, sa puissance peut atteindre 80 kW pour une fréquence de courant inducteur allant de 2 à 5 MHz et un diamètre interne de 50 mm à comparer avec les torches Plazjet ayant un diamètre interne moyen de 8 mm ou encore avec les torches de type PT-F4 en ayant un de 6 mm. Cela signifie que les vitesses de gaz sont assez faibles (car étant inversement proportionnelles carré du diamètre interne) ce qui résulte en des temps de séjours des particules projetés dans le jet particulièrement longs ainsi que des vitesses allant de 20 à 60 m.s<sup>-1</sup> particulièrement faibles assurant ainsi un bon transfert thermique. Notons par ailleurs que la température du jet plasma, quant à elle varie de 5000 à 10000 K. [93-95]

Diverses études ont été effectuées afin de créer des dépôts de céramiques de type oxyde au moyen de ces techniques. Celles-ci ont eu lieu sous atmosphère contrôlée à des pressions de l'ordre de 50 kPa. Ainsi, pour la PL-50, des travaux concernant la projection d'alumine ou de zirconne au moyen d'un mélange de gaz plasmagène Ar/H<sub>2</sub> peuvent être cités, les débits de poudre utilisés alors étant de l'ordre de 0,5 g.s<sup>-1</sup> pour des débits de gaz de l'ordre de 2,5 L.s<sup>-1</sup> en conditions standard. [94,96]

L'un des principaux problèmes est que l'installation, toute performante qu'elle soit, est limitée par le manque de degré de liberté au cours d'une projection, l'ensemble étant rigide par rapport aux torches DC qui peuvent se déplacer selon



différents axes. Ici en effet, la torche est immobile et on doit donc déplacer le substrat uniquement. De plus, le travail sous vide partiel complique fortement les tirs en conditions industrielles. Par ailleurs, la taille de la pièce à recouvrir est à prendre en compte car l'espace de projection, du fait du contrôle de l'atmosphère, a une capacité limitée et est incapable de contenir des pièces de grande taille.[93] De plus, les vitesses communiquées aux particules sont assez faibles en comparaison des autres modèles de torche ce qui peut être gênant en cas de projection de particules dans un état quasiplastique qui doivent pouvoir être écrasées sur un substrat grâce à une vitesse suffisante.

Ce dernier point est pourtant battu en brèche par l'adjonction de tuyères de sortie de torche de type de De Laval ce qui au passage implique un pompage différentiel, la pression en avant de la tuyère étant de quelques dizaines de kPa et celle en amont de quelques kPa. Les propriétés internes des torches sont alors identiques mais les gaz et particules projetées ne sortent plus directement de la torche mais passent par une tuyère convergente-divergente. La pression en aval du convergent étant plus faible, cela provoque une accélération des gaz constituant le jet jusqu'à atteindre des vitesses supersoniques. [97] Les particules de poudres fondues en amont du col de tuyère se trouvent ainsi elles aussi accélérées jusqu'à des vitesses de l'ordre de  $600 \text{ m.s}^{-1}$  et donc susceptibles d'être mieux écrasées sur le substrat [95]. Il faut toutefois remarquer que contrairement aux torches sans tuyère, les particules projetées ont des tailles qui ne doivent pas dépasser  $10 \mu\text{m}$  ce qui en limite fortement l'intérêt pour la projection de poudre nanostructurées agglomérées, celles-ci ayant des diamètres généralement bien plus grand.

### I.2.8. Conclusion

Enfin, ce travail sera donc centré sur la projection de poudres finement structurées de taille micrométrique. Afin de conserver la qualité de cette structure, le chauffage doit être maîtrisé le plus possible afin que la plus grande partie des particules ne soit pas fondue mais soit dans un état quasi plastique. Par ailleurs, les poudres utilisées étant de la zircone très peu conductrice de la chaleur, une énergie minimale est requise afin de les fondre en surface. Ces deux facteurs opposés nécessitent donc d'utiliser des techniques permettant un chauffage à haute

température avec un bon transfert thermique tout en n'atteignant pas des valeurs trop élevées.

De plus, le fait que de devoir projeter ces particules dans un état quasi plastique fait que pour pouvoir obtenir un bon écrasement, une énergie cinétique élevée doit leur être fournie. La torche requise doit donc avoir un excellent transfert de quantité de mouvement associé à une très grande vitesse du plasma. Après une analyse des différentes techniques disponibles, la torche plasma de type Plazjet semble visiblement la meilleure candidate vis à vis de tout ces prérequis.

Des conditions seront également recherchées à titre de comparaison, pour obtenir des structures partiellement nanométriques avec la torche de référence en projection c'est-à-dire la PT-F4 de Sultzer Metco.

## Bibliographie

- 1) Nouveau traité de chimie minérale, Tome IX, sous la direction de P. Pascal, Masson et C<sup>ie</sup> éditeurs, Paris, 1963
- 2) E. C. Subbarao, Zirconia- an overview, in “Science and Technology of Zirconia”, Advances in Ceramics (vol. 3), A. H. Heuer and L. W. Hobbs (ed.). The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1981), p 1-24
- 3) F. Crabos, Caractérisation, évaluation et optimisation de systèmes barrière thermique industriels- applications aux turbines à gaz, thèse de l’Institut National Polytechnique de Toulouse, Octobre 1996
- 4) K. Wittmann-Ténèzé, Etude de l’élaboration de couches minces par projection plasma, thèse de l’Université de Limoges, Novembre 2001
- 5) C. L. Curtis, D.T. Gawne, M. Priestnall, The electrical conductivity of plasma sprayed yttria stabilized zirconia, National Thermal Spray Conference (ed.) ASM International, Material Park, Ohio, U.S.A. (1993), p 519-523
- 6) A. C. Fox and T. W. Clyne, Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology, 184, 2-3 (2004), p 311-321
- 7) A. J. Slifka, B. J. Filla, J. M. Phelps, G. Bancke, Thermal conductivity of zirconia thermal barrier coating, Journal of Thermal Spray Technology, 7 (1997), p 43-46
- 8) D. D. Hass, Thermal barrier coatings via directed vapor deposition, thèse de l’Université de Virginie (USA), Mai 2001
- 9) D. Stöver, G. Pracht, H. Lehmann, M. Dietrich, J.-E. Döring, R. Vaßen, New material concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings, in

Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology(ed.) C. Moreau (pub.) ASM International, Material Park, Ohio, U.S.A. (2003), p 1455-1462

- 10) Documentation Technique de la société A.S.B. Industries, A.S.B. Industries 1031 Lambert Street, Barberton, OH 44203-1689 USA
- 11) R. L. Jones, R. F. Reidy, D. Mess, Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 82 (1996), p 70-76
- 12) R. L. Jones, D. Mess, Improved tetragonal phase stability at 1400°C with Scandia, yttria-stabilized zirconia, *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996) p 94-101
- 13) P. D. Harmsworth, R. Stevens, Microstructure and phase composition of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> thermal barrier coatings, *Journal of Materials Science*, 26 (1991), p 3991-3995
- 14) S. Sodeoka, M. Suzuki, K. Ueno, H. Sakuramoto, T. Shibata, M. Ando, Thermal and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> plasma-sprayed coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 6 (1997), p 361-367
- 15) R. Hamacha, P. Fauchais, N. Nardou, Influence of dopant on the behaviour under thermal cycling of two plasma-sprayed zirconia coatings- part 1: relationship between powder characteristics and coating properties, *Journal of Thermal Spray Technology*, 5 (1996), p 431-438
- 16) R. Hamacha, P. Fauchais, N. Nardou, Influence of dopant on the behaviour under thermal cycling of two plasma-sprayed zirconia coatings- part 2: residual stresses, *Journal of Thermal Spray Technology*, 6 (1997), p 211-216
- 17) R. Soltani, T. W. Coyle, J. Mostaghimi, Wear resistance of nanostructured thermal barrier coatings, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology*(ed.) C. Moreau (pub.) ASM International, Material Park, Ohio, U.S.A. (2003), p 1535-1540

- 18) C. Ding, H. Chen, X. Liu, Y. Zeng, Plasma sprayed nanostructured zirconia coatings for wear resistance, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology* (ed.) C. Moreau (pub.) ASM International, Material Park, Ohio, U.S.A. (2003), p 455-458
- 19) M. Gell, Technology Assessment of nanostructured coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 7 (1998), p 439-440
- 20) S. Bouaricha, J. Oberste-Berghaus, J.-G. Legoux, C. Moreau, D. Ghosh, Production of samarium doped-ceria plasma sprayed nano-coatings using an Internal injection of a suspension containing nanoparticles, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference* (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2005)
- 21) T. Bhatia, A. Ozturk, L. Xie, E. H. Jordan B. M. Cetegen, M. Gell, X. Ma, N. P. Padture, Mechanisms of ceramic coating deposition in solution-precursor plasma spray, *Journal of Material Research*, 17 (9) (2002), p 2363-2372
- 22) P. Fauchais, V. Rat, C. Delbos, J. F. Coudert, T. Chartier, L. Bianchi, Understanding of suspension DC plasma spraying of finely structured coatings for SOFC, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33[2] (2005), p 920-930
- 23) P. Blazdell, S. Kuroda, "Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer", *Surface and Coatings Technology*, 123, (2000), p 239-246
- 24) C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, L. Bianchi, Finely structured ceramic coatings elaborated by liquid suspension injection in a DC plasma jet, in *Thermal Spray Solutions 2004: Advances in Technology and Application* (pub.), Osaka, Japon (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2004)
- 25) Documentation de la société Inframat, Inframat Corporation, 74 Batterson Park Road, Farmington, CT 06032, USA

- 26) L. Pawlowski, "Thick Laser Coatings: a Review", *Journal of Thermal Spray Technology*, 8 (2) (1999), p279-295
- 27) E. Bouyer, F. Gitzhofer, M.I. Boulos, "Suspension plasma spraying of hydroxyapatite", *Proceeding of the 12th International Symposium on Plasma Chemistry*, (Ed.) J. Heberlein, D.W. Erine, J.T. Roberts, (Pub.) University of Minnesota, Minneapolis, 2, (1995), 865-870
- 28) J. Oberste Berghaus, S. Bouaricha, J.-G. Legoux, C. Moreau, T. Chráska, Suspension plasma spraying of nano-ceramics using an axial injection torch, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference* (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2005)
- 29) L. Xie, E.H. Jordan, N.P. Padture, M. Gell, "Phase and microstructural stability of solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings", *Materials Science and Engineering, A* 381 (2004), p 189-195
- 30) E.H. Jordan, L. Xie, X. Ma, M. Gell, N.P. Padture, B. Cetegen, A. Ozturk, J. Roth, D.T. Xiao, P.E.C. Bryant "Superior thermal barrier coatings using solution precursor plasma spray", *JTTEE5*, 13 (1) (2004), p 57-65
- 31) L. Xie, X. Ma, A. Ozturk, E.H. Jordan, N.P. Padture, B.M. Cetegen, D.T. Xiao, M. Gell, "Processing parameter effects on solution precursor plasma spray process spray patterns", *Surface and Coatings Technology*, 183 (2004), p 51-61
- 32) M. Gell, L. Xie, X. Ma, E.H. Jordan, N.P. Padture, "Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process", *Surface and Coatings Technology*, 177-178, (2004), p 97-102
- 33) L. Xie, X. Ma, E.H. Jordan, N.P. Padture, D.T. Xiao, M. Gell, "Deposition mechanisms of thermal barrier coatings in the solution precursor plasma spray process", *Surface and Coatings Technology*, 177-178, (2004), p 103-107

- 34) A. Ozturk, B.M. Cetegen, "Plasma assisted deposition of nano-structured yttria stabilised zirconia coatings from liquid precursors", in Chemical and Physical Processes of Combustion: The 2001 Technical Meeting of Eastern States Section of Combustion, Hilton Head, SC, (2001), p 304-307
- 35) E. Garcia, L. Gan, R. Pilliar and T. Coyle, Calcium phosphate coatings produced by solution precursor plasma spray, in Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2005)
- 36) M. Gell, L. Xie, E. H. Jordan, N. P. Padture Mechanisms of spallation of solution precursor plasma spray thermal barrier coatings, Surface & Coatings Technology, 188-189 (2004) p 101-106
- 37) M. Gell, L. Xie, X. Ma, E. H. Jordan, N. P. Padture, Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process, Surface and Coatings Technology 177-178 (2004), p 97-102
- 38) N. Eigen, F. Gärtner, T. Klassen, E. Aust, R. Bormanna, H. Kreye, Microstructures and properties of nanostructured thermal sprayed coatings using high-energy milled cermet powders, Surface & Coatings Technology 195 (2005), p 344-357
- 39) E. Turunen, T. Varis, S.-P. Hannula, J. Keskinen, P. Lintunen and T. Fält, Nanoreinforced H.V.O.F. -sprayed ceramic coatings, in Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2005)
- 40) H. Chen and C. X. Ding, Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying, Surface and Coatings Technology, 1 (2002), p 31-36
- 41) M. Gell, E. H. Jordan, Y. H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, T.D; Xiao, Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings, Surface and Coatings Technology, 146-147 (2001), p 48-54

- 42) J.H. Kim, K.H. Baik, B.G. Seong, S.Y. Hwang, The influence of post heat-treatment on the wear properties of nano-structured WC-Co coatings, in Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2005)
- 43) L. Fedrizzi, S. Rossi, R. Cristel, P.L. Bonora, Corrosion and wear behaviour of H.V.O.F. cermet coatings used to replace hard chromium, *Electrochimica Acta* 49 (2004) p 2803-2814
- 44) O. Racek, C.C. Berndt, D. Guru, J. Heberlein, Microstructural observation of the sintering behavior of nanostructured yttria stabilized zirconia, in Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2005)
- 45) R. Soltani, T.W. Coyle and J. Mostaghimi, Thermo mechanical behaviour of nano structured plasma sprayed thermal barrier coatings, in Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2005)
- 46) C. Ding, B. Liang, H. Chen, Sliding wear of plasma sprayed ZrO<sub>2</sub> coatings using nanostructured powder, in Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2005)
- 47) Documentation Technique de la société Tafa-Praxair, TAFE Incorporated, 146 Pembroke Road, Concord, NH 03301 USA
- 48) J.M. Guilemany, S. Dosta, J. Nin and J.R. Miguel, Comparative study of the properties of WC-Co nanostructured and bimodal coatings, sprayed by high velocity oxy-fuel (H.V.O.F.), in Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf, Allemagne (electronic version) (2005)
- 49) Nanokristalline Hartmetallsysteme für Verschleißschutzschichten, Information technique du GKSS-Forschungszentrum, section Werkstoffe Technology Powder



(WTP), GKSS Research Centre Geesthacht GmbH, Institute for Materials Research, Max-Planck-Straße 1, D-21502 Geesthacht, Germany

- 50) C. Ding, H. Chen, X. Liu, Y. Zeng, Plasma sprayed nanostructured zirconia coatings for wear resistance, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology* (ed.) C. Moreau (pub.) ASM International, Material Park, Ohio, U.S.A. (2003), p 455-458
- 51) R.S. Lima, A. Kucuk, C.C. Berndt, Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings, *Surface and Coatings Technology* 135 (2001), p 166-172
- 52) R. S. Lima, A. Kucuk, C. C. Berndt, Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia, *Materials Science and Engineering A327* (2002), p 224-232
- 53) I. Ahmed and T.L. Bergman, Optimization of plasma spray processing parameters for deposition of nanostructured coatings, in the 2002 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New Orleans, Louisiana, USA (2002)
- 54) S. Semenov and B. Cetegen, Spectroscopic temperature measurements in direct current arc plasma jets used in thermal spray processing of materials, in *Journal of Thermal Spray Technology*, 10:2 (2001), p326-336
- 55) M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Thermal Plasma, Fundamentals and Applications*, Volume 1, Plenum Press, New York and London, 1994
- 56) *Les Plasma Dans l'Industrie*, Editions Electra, Publication initiée par E.D.F., Espace EDF Electra, 6, rue Récamier, 75007, Paris, 1991
- 57) J. Dhers, N. Goubot, T. David, J. Baudoin, M. Barthelet, J. Huet, M. Ducos, Influence of a multi-gas mixture on the performance of HPPS Plazjet system for a thermal barrier coating, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium* (ed.) C.C. Berndt (pub.) ASM International, Material Park, Ohio, U.S.A. (2001), p 167-172

- 58) P. Fauchais, A. Vardelle, Thermal Plasmas, in IEEE Transactions on Plasma Science, 25 (6) (1997) p 1258-1280
- 59) S. Malmberg, J. Heberlein, E. Pfender, The effect of nozzle design on plasma jet behaviour, particle motion and coating properties, in 1994 Thermal Spray Industrial Applications (ed.) C.C. Berndt (pub.) ASM International Boston Massachusetts (1994), p 337-341
- 60) Documentation Technique de la société Sulzer Metco, Sulzer Metco Holding, AG Zücherstrasse 12 Building 211, CH-8401 Winterthur, Switzerland
- 61) N. Goubot, J. Dhers, M. Ducos, Comparison of TBC coatings obtained by conventional and high velocity plasma spraying, in Proceedings of the United Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf (1999), p 556-560
- 62) M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, Spray Parameters and Particle Behavior Relationships During Plasma Spraying, in Journal of Thermal Spray Technology (pub.) ASM International, vol. 2, iss. 1 (1993), p 79-92
- 63) E. Lugscheider, H. Jungklaus, G. Schwier, H. Mathesius, P. Heinrich, High power plasma spraying of oxide ceramics, in 1995 Advances in Thermal Spray Science & Technology (ed.) C.C. Berndt (pub.) ASM International Houston Texas (1995), p 333-337
- 64) E. Lugscheider, H. Jungklaus, G. Schwier, H. Mathesius, P. Heinrich, High power plasma spraying of oxide ceramics, in 1995 Advances in Thermal Spray Science & Technology (ed.) C.C. Berndt (pub.) ASM International Houston Texas (1995), p 333-337
- 65) J. Heberlein, Electrode Phenomena in DC Arcs and their Influence on Plasma Torch Design Progress in Plasma Processing of Materials 2003, éd. P. Fauchais, Begell House, p 147-164

- 66) G. Barbezat, The evolution of the plasma spraying technology during the last ten years, in Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium (ed.) C.C. Berndt (pub.) ASM International, Material Park, Ohio, U.S.A. (2001), p 135-139
- 67) J.F. Bisson, Effect of direct-current plasma fluctuations on in-flight particle parameters: part I-II, C. Moreau, in Journal of Thermal Spray Technology (pub.) ASM International, vol. 12, iss. 2 (2003), p 38-43 et 258-264
- 68) J.F. Bisson, B. Gauthier, C. Moreau, Effect of plasma fluctuations on in-flight particle parameters, in Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium (ed.) C.C. Berndt (pub.) ASM International, Material Park, Ohio, U.S.A. (2001), p 715-721
- 69) Documentation Technique de la société Northwest Mettech Corp., Northwest Mettech, 120-1200 Valmont Way, Richmond, BC V6V 1Y4 Canada
- 70) G. Matthäus, The tri-electrode axial injection plasma torch "Axial III" - equipment and coating applications, 48. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Technische Universität Illmenau, 22.-25. September 2003
- 71) J.G. Legoux, B. Arsenault, L. Leblanc, V. Bouyer, C. Moreau, Evaluation of four high velocity thermal spray guns using WC-% Co% Cr cermets, in Journal of Thermal Spray Technology (pub.) ASM International, vol. 12, iss. 2 (2003), p 86-94
- 72) J. Zierhut, P. Haslbeck, K.D. Landes, G. Barbezat, M. Muller, M. Schutz, Triplex-An innovative three-cathode plasma torch, in Thermal Spray: Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Thermal Spray Conference (ed.) C. Coddet (pub.) ASM International Vol (1998), p 1375-1379
- 73) The TRIPLEX DC plasma torch system, p6, EDOXICA REPORT ON THERMAL SPRAYING n°8, Mars 1999, EDOXICA, 3 rue de Genève, 74100 Annemasse, France
- 74) N. Goubot, Etude interne au C.E.A. non publiée, Centre C.E.A. Valrhô, BP 111, 26702 Pierrelatte, 1998

- 75) R. Vaßen, F. Traeger, D. Stöver, Correlation between spraying conditions and micro crack density and their influence on thermal cycling life of thermal barrier coatings, in Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology (ed.) C. Moreau (pub.) ASM International, Material Park, Ohio, U.S.A. (2003), p 1573-1581
- 76) R. Vaßen, M. Ahrens, A. F. Waheed, D. Stöver, The influence of microstructure of thermal barrier coating systems on sintering and other properties, in Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Essen (2002), p 879-883
- 77) Documentation Technique de la société ELMES, ELMES s.r.o., Hekrova 851, 149 00 Praha 4, Czech Republic
- 78) V. Kopecký, M. Hrabovský, Determination of flow velocity from analysis of hydrodynamic oscillations of thermal plasma jet, in Progress in Plasma Processing of Materials 2003 (ed.) P. Fauchais, New York, Begell House, Inc. (2003), p. 105-110
- 79) M. Hrabovský, M. Konrád, V. Kopecký, V. Sember, Effect of anode attachment on flow structure in plasma jet generated in DC arc torch, in Heat and Mass Transfer under Plasma Conditions, (ed.) P. Fauchais, J. van der Mullen, J. Heberlein (pub.) Annals of the New York Academy of Science, vol.891, p98-105
- 80) J. Dubsky, B. J. Kolman, P. J. Chráska, Effect of spraying parameters on phase composition of deposits prepared by the WSP process, in 1995 Advances in Thermal Spray Science & Technology (ed.) C.C. Berndt (pub.) ASM International Houston Texas (1995), p 421-424
- 81) M. Hrabovský, M. Konrád, V. Kopecký, Velocity of plasma and particles in oxygen-hydrogen thermal plasma jet, Grant: GA AV ČR(CZ) IAA1043804; GA ČR(CZ) GA102/98/0813 (2001), p109-114
- 82) V. Brezina, M. Hrabovský, M. Konrád, V. Kopecký, New plasma spraying torch with combined gas-liquid stabilization of arc, in International Union Pure and Applied

Chemistry (ed. Bouchoule, A.; Pouvesle, J.M.; Thomann, A.L.; Bauchire, J.M.; Robert, E.), Orléans (2001), p 1021-1026

- 83) M. Hrabovský, V. Kopecký, T. Kavka, O. Chumak, V. Sember, Properties of new plasma spraying torch with hybrid gas/liquid arc stabilization, in 48. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau (2003), p319-320
- 84) M. Hrabovský, V. Kopecký, V. Sember, Effect of gas properties on characteristics of hybrid gas/water plasma spraying torch, in Proceedings of 16th International Symposium on Plasma Chemistry (ed. d'Agostino, R.; Favia, P.; Fracassi, F.; Palumbo, F.), Bari (2003), p. 273-278
- 85) A. Mašláni, V. Sember, Using lifebase code for investigation of molecular spectra in H<sub>2</sub>O-Ar DC Arcjet, in Proceedings of the Fourth International Workshop and School „Towards Fusion Energy - Plasma Physics, Diagnostics, Applications”, Kudowa Zdrój, Poland (2004)
- 86) M. Hrabovský, Thermal plasma jets generated in dc arc plasma torches - generation, properties, diagnostics, Institute of Plasma Physics, Academy of Sciences of CR, Za Slovankou 3, 182 21 Praha 8, Czech Republic
- 87) D. Sacriste, Optimisation de procédés de projection thermique utilisés pour la réalisation de barrières thermiques, étude interne au C.E.A. en collaboration avec l'E.N.S.I.L., 1999
- 88) O P Solonenko and M F Zhukov, Thermal Plasma and new material technology, Institute of Thermophysics, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Cambridge International Science Publishing, 1995
- 89) Documentation Technique de la société Tafa-Praxair, TAFSA Incorporated, 146 Pembroke Road, Concord, NH 03301 USA
- 90) W. Kratochvil, G. Irons, R. Czaplewski, The evolving technology of high energy plasma spraying, in Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference -

NTSC'93 (ed.) C.C. Berndt (pub.) ASM International Anaheim California (1993) p 241-243

91) D. Sacriste, Optimisation d'un dépôt de barrière thermique par projection plasma haute énergie, étude interne au C.E.A. en collaboration avec l'E.N.S.I.L., 1998

92) D. Sacriste, N. Goubot, J. Dhers, A. Vardelle, Optimization of thermal barrier coatings sprayed by the Plazjet plasma gun, in Proceedings of the United Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf (1999), p 550-555

93) Documentation Technique de la société Tekna, Tekna Plasma Systems Inc., 2935 Industrial Boulevard, Sherbrooke, Quebec, J1L2T9, Canada

94) L. Bianchi, F. Blein, L. Lucchese, A. Grimaud, P. Fauchais, Comparison of plasma sprayed alumina and zirconia coatings by RF and DC plasma spraying, in 1994 Thermal Spray Industrial Applications (ed.) C.C. Berndt (pub.) Boston Massachusetts (1994), p 575-579

95) R. Henne, V. Borck, M. Müller, R. Ruckdäschel and G. Schiller, New applications and new product qualities by RF plasma spraying, in Proceedings of the United Thermal Spray Conference (ed.) E. Lugscheider (pub.) DVS Düsseldorf (1999), p 598-602

96) X. Fan, F. Gitzhofer, M. Boulos, Investigation of Alumina Splats Formed in the Induction Plasma Process, in Journal of Thermal Spray Technology (pub.) ASM International, vol. 7, iss. 2 (1998), p 197-204

97) M. Rahmane, G. Soucy, M. Boulos, R. Henne, Diagnostics of DC Plasma Jets Generated with Laval anodes, in 1995 Advances in Thermal Spray Science & Technology (ed.) C.C. Berndt (pub.) ASM International Houston Texas (1995), p 157-162

# Méthodologie

## II. Méthodologie

Cette partie est centrée sur la description des différents dispositifs et protocoles expérimentaux ainsi que sur les méthodes d'analyses qui y sont associés.

### II.1. Nature des échantillons

Dans le cadre de la thèse et dans le but d'obtenir des dépôts partiellement nanostructurés, des essais de projection plasma de la poudre Nanox S4007 d'Inframat (et de poudre Starck micrométrique 827.054 en tant que référence témoin) sont effectuées, d'une part avec une torche Plazjet de la société Praxair Tafa et d'autre part avec une torche de type PTF4 de la société Sultzer Metco.

Dans tout les cas, les cibles utilisées pour ces projections sont des plaquettes d'Hastelloy X (dimensions : 100x50x2 mm cf. fig.1) percées en leur centre par un trou circulaire de 14 mm de diamètre permettant leur fixation.

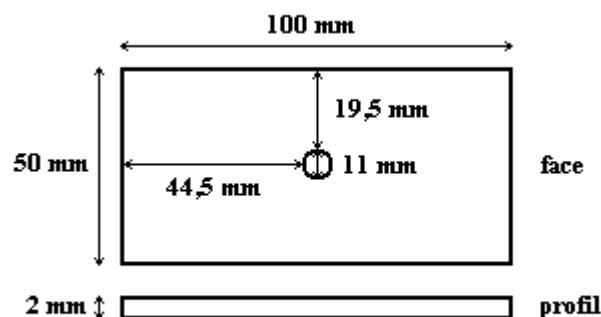


Figure 1 : Schéma montrant les différentes dimensions des plaquettes d'échantillons

Avant déposition d'une couche de zircone, celles-ci sont préalablement frottées au papier de verre avant le dépôt d'une sous-couche d'un superalliage de type NiCrAlY au moyen d'une torche Plazjet et ce pour une épaisseur atteignant 130  $\mu\text{m}$  en moyenne. Les plaquettes sont bien entendu nettoyées et soufflées avant chaque étape de projection afin de présenter une surface la plus nette possible (cf. fig.2).



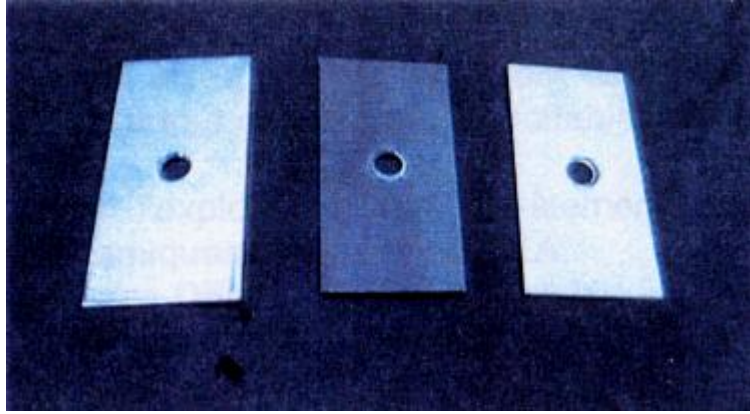


Figure 2 : Exemples de plaquettes d'échantillons (respectivement brute, après dépôt de NiCrAlY et après dépôt d'une couche de zircone) utilisées

## II.2. Nature de la poudre Nanox s4007

La poudre Nanox S4007 utilisée dans le cadre de la thèse, est dite nanostructurée. La conservation de cette nanostructure étant la priorité, une analyse approfondie de celle-ci est requise afin de pouvoir la caractériser dans des dépôts obtenus ultérieurement.

### II.2.1. Analyse granulométrique

Afin déterminer la distribution granulométrique de la poudre, une analyse laser via un appareil de type CILAS 1064 SEC du S.P.C.T.S. de l'Université de Limoges a été utilisée. Le milieu de transport pour l'analyse est de l'air comprimé afin de faire abstraction des tendances très importantes de la poudre à s'agglomérer en milieu aqueux faussant voire empêchant alors les mesures (cf. fig.3) :

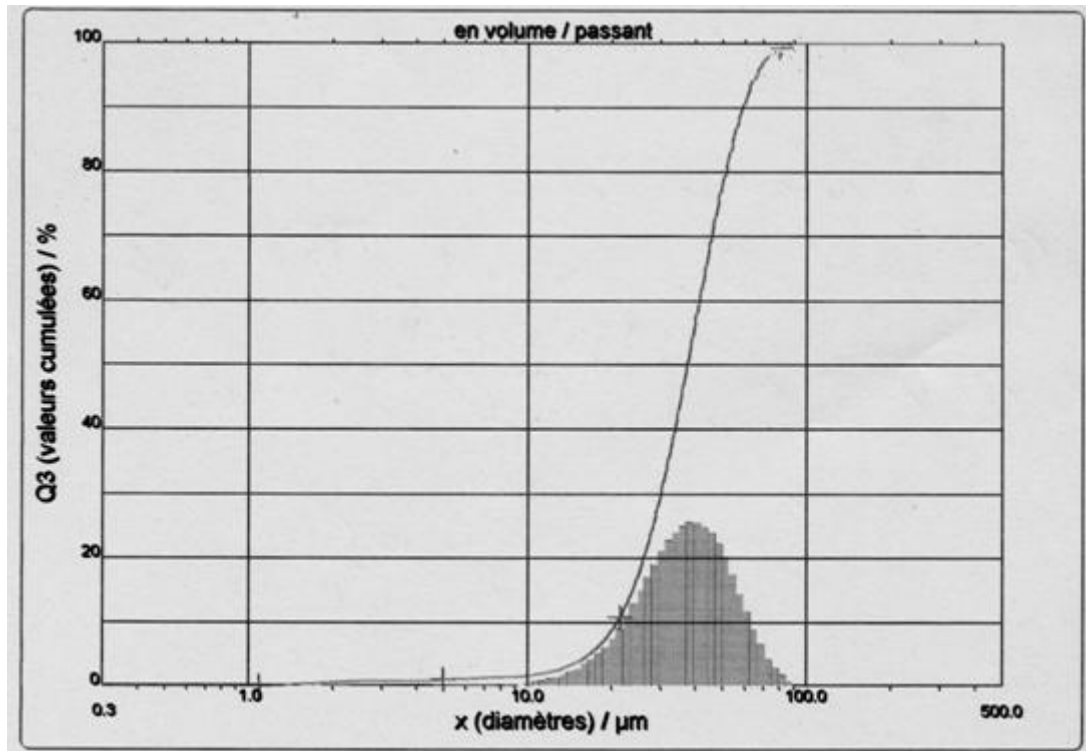


Figure 3 : Répartition du diamètre des particules de la poudre Nanox S4007 en pourcentage de la masse totale

Des observations, il découle que la poudre a une granulométrie moyenne allant de 10,0 μm à 90,00 μm, 80 % de la masse des particules ayant un diamètre compris entre 21,0 μm et 58,7 μm à comparer avec les données du fabricant indiquant des valeurs comprises entre 15 et 150 μm, ceci étant peut être du au fortes tendances de la poudre à agglomérer.

Dans tout les cas, la valeur du diamètre moyen des grains de poudre est de 38,7 μm.

Par ailleurs, une certaine quantité de grains de poudres se présente sous la forme de particules de très faible diamètre (allant de 1,1 μm à 10 μm) et ce pour une proportion faible de la masse totale soit environs 1,5 %. Leur effet dans l'obtention de dépôts plasma pourrait donc être considéré comme mineur par rapport à l'ensemble des particules projetées mais doit quand même être pris en considération compte tenu d'une part les normes de sécurité liées à la présence de particules fines et d'autre part de leur évaporation pouvant entraîner des défauts dans le dépôt.

## II.2.2. Analyse microscopie électronique à balayage

L'observation au Microscope Electronique à Balayage permet non seulement d'avoir un aperçu de l'aspect physique des grains de poudres mais aussi de pouvoir faire un comptage statistique des différentes tailles de grain permettant de vérifier les résultats obtenus par granulométrie laser.

Des observations par microscopie à balayage de la poudre Nanox S4007 avant et après projection par torche plasma de poudre collectée en vol ont par ailleurs été effectuées via le L.M.A.C. et le C.P.2.M. de l'Université Saint Jérôme Aix-Marseille (cf. fig.4 et 5).

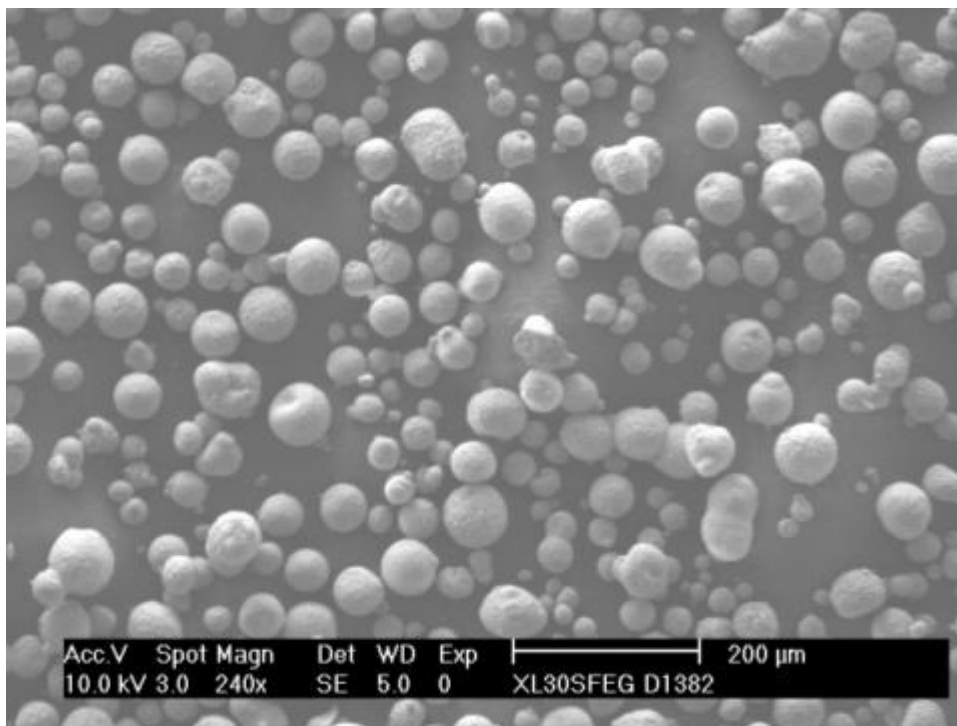


Figure 4 : Observation au M.E.B. de la poudre Nanox S4007 à un grossissement de  $\times 240$

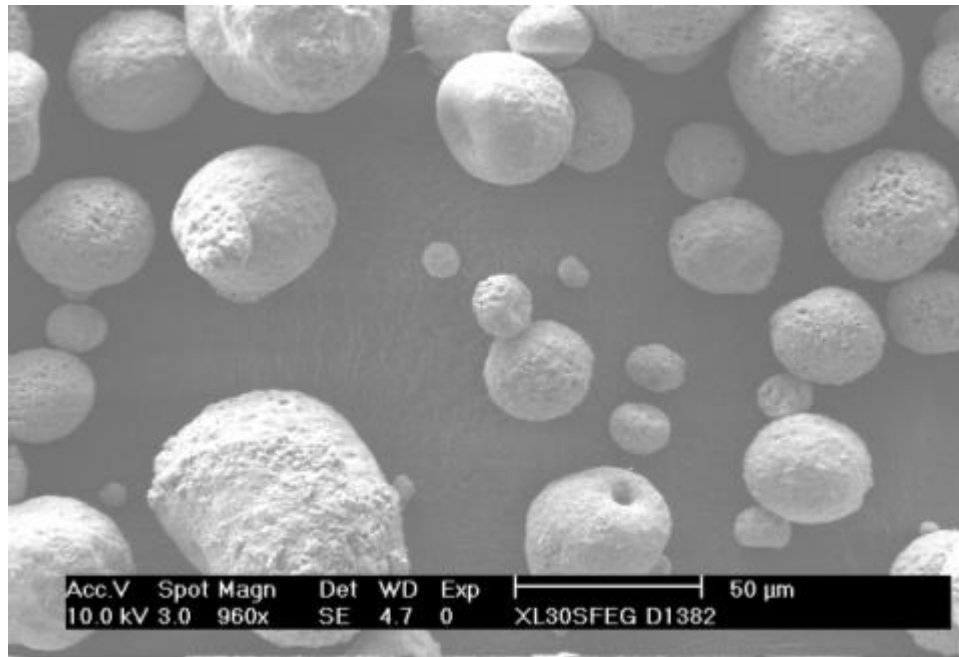


Figure 5 : Observation au M.E.B. de la poudre Nanox S4007 à un grossissement de  $\times 960$

Les photographies semblent en assez bon accord avec les données obtenues au moyen du granulomètre laser concernant la répartition de la population de grains. Par ailleurs, aucun grain observé ne possède ni ne dépasse une taille de  $100\ \mu\text{m}$  et les particules les plus fines représentées ont une taille tournant autour de  $2\ \mu\text{m}$ . Les grains présentent de façon quasi-générale une morphologie presque sphérique et ce avec peu d'irrégularités de forme : cela explique le comportement mécanique de la poudre lorsqu'elle est utilisée : celle-ci se montre en effet extrêmement fluide.

Enfin, pour les plus forts grossissements, la présence d'une porosité très faible et à peine visible peut être devinée.

A côté de cela, des fragments de grains ont pu être analysés permettant d'observer la structure interne de ces derniers (cf. fig. 6) :

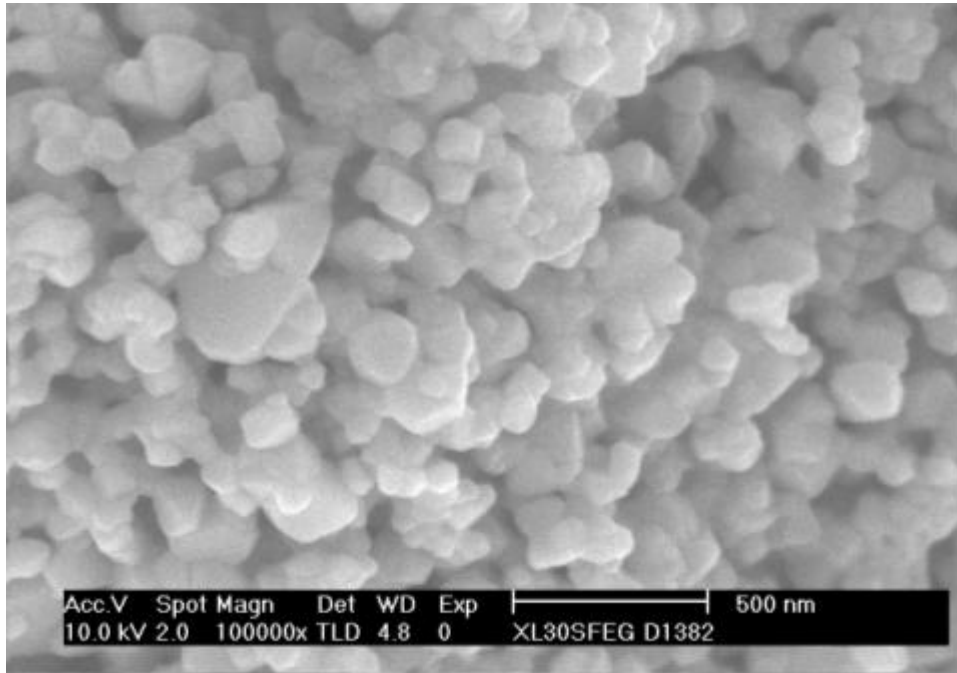


Figure 6 : Observation au M.E.B. d'un fragment de poudre Nanox S4007 à un grossissement de  $\times 100000$

Des nano-unités structurales peuvent être mises en évidence avec ici des tailles allant globalement de 50 à 300 nm.

### II.2.3. Analyse microscopie électronique à transmission

Les observations via le Microscope à transmission ont été effectuées au C.P.2.M. de l'Université Aix-Marseille, après une préparation adéquate effectuée sur place. En effet, on procède au préalable à un découpage au F.I.B. (Focused Ion Beam), permettant la découpe de très petits échantillons sous la forme de lamelles de matériau de quelques microns d'épaisseur permettant alors l'observation au M.E.T, des grains de poudre à observer. Les résultats suivants sont ainsi obtenus (cf. fig. 7 et 8) :

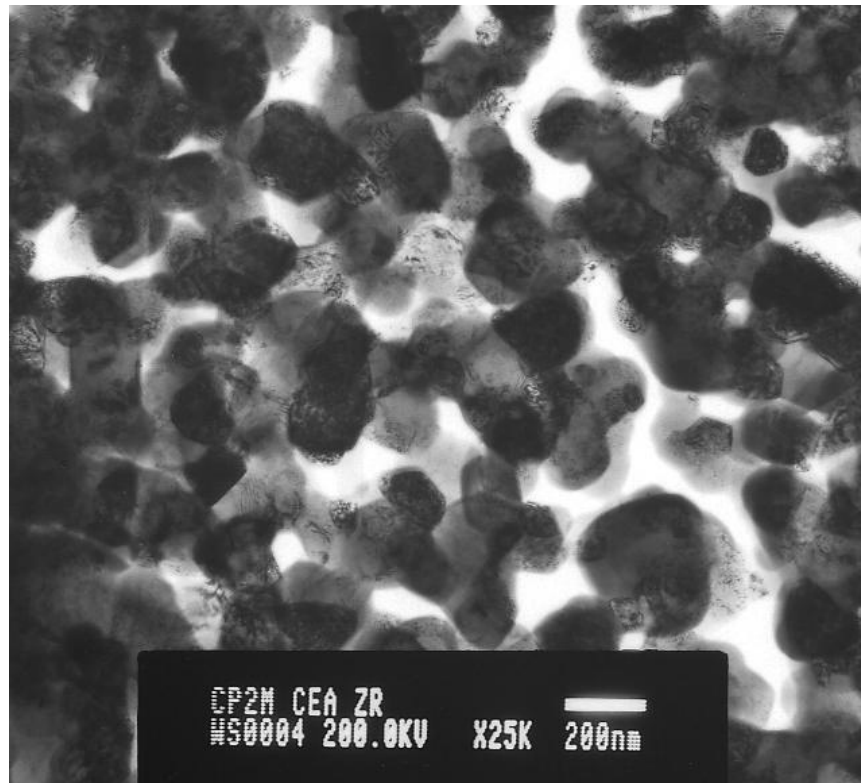


Figure 7 : Aperçu de la structure interne d'un grain de poudre de Nanox S4007

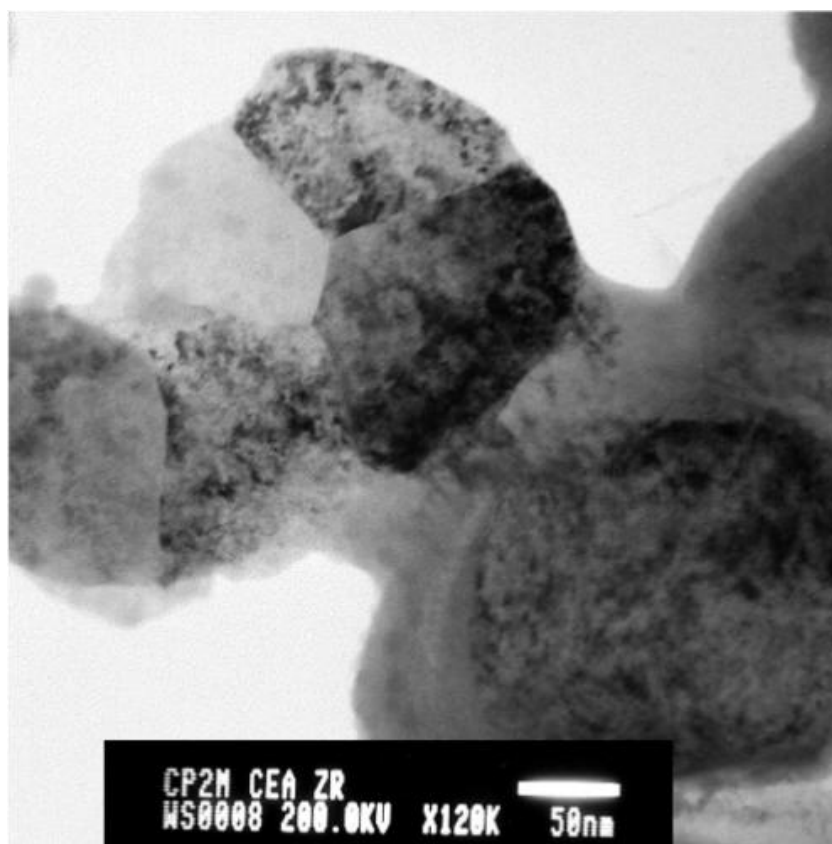


Figure 8 : Grossissement sur des "unités structurales" d'un grain de poudre de Nanox S4007

La structure interne des grains de poudre est extrêmement poreuse. En effet, ceux-ci sont constituées de petites “unités structurales” nanométriques (leurs taille est de l’ordre de 100 à 200 nm) agglomérées les unes aux autres par frittage laissant des vides très petits entre elles.

Ces “unités structurales” sont bien entendues à la base de la thèse car elles doivent être conservés lors de la création d’une barrière thermique par projection plasma.

## II.3. Installation de projection plasma

L’installation de projection plasma utilisée est celle localisée au C.E.A. Pierrelatte et est constituée principalement des parties suivantes :

### II.3.1. Les torches plasma

Les torches plasma utilisées au niveau de l’installation (cf. fig. 9) sont des torches Plazjet Internal et Step fabriquées par la société Praxair Tafa. Ces torches ont les caractéristiques techniques globales suivantes :

- Puissance : 270 kW maximum
- Tension : 450 V maximum
- Courant : 600 A maximum
- Dimensions :  $6 \times 23 \times 10 \text{cm}^3$
- Masse : 4,5 kg



Figure 9 : Torche Plazjet Internal de Tafa Praxair présente sur l'installation de Pierrelatte

Leur principe repose sur une injection de gaz plasmagène en vortex associé à de fortes puissances (270 kW). Leur principale différence repose sur leur géométrie interne différente (conique dans le cas de l'Internal, à palier dans le cas de la Step) privilégiant dans un cas les vitesses de particules élevées, dans l'autre les transferts thermiques plasma-particules (cf. fig.10 et 11).

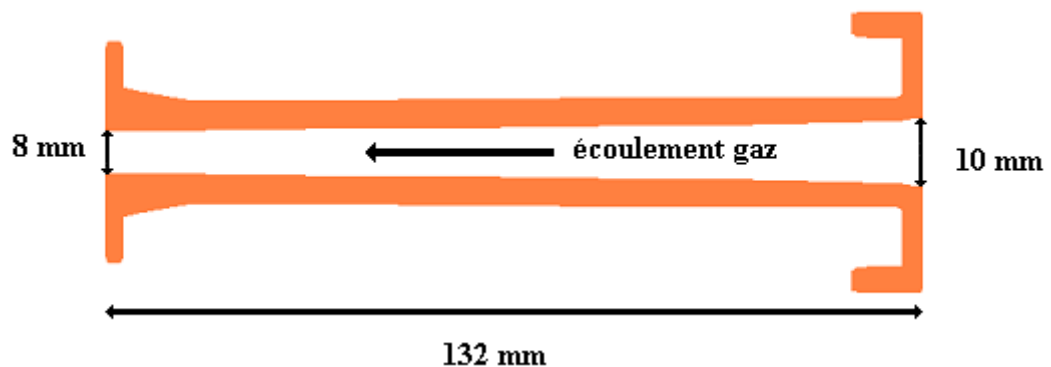


Figure 10 : Représentation de la tuyère de la torche Plazjet en Configuration Conique



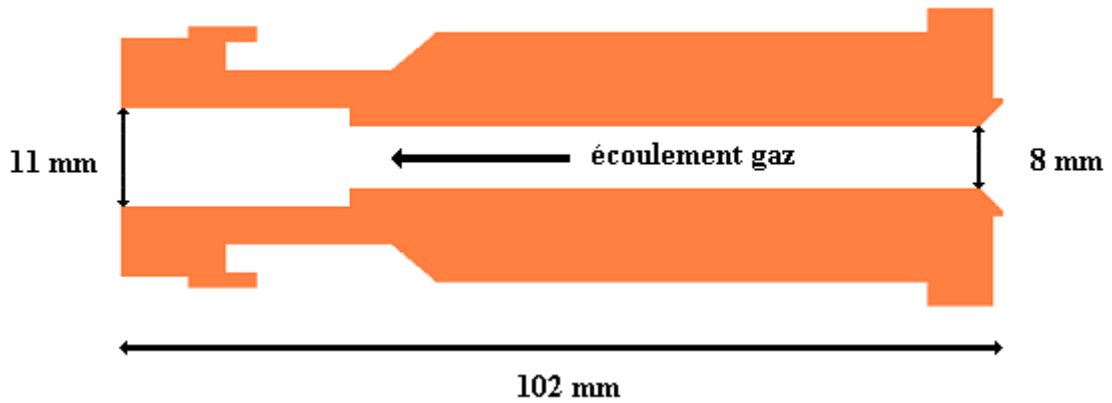


Figure 11 : Représentation de la tuyère de la torche Plazjet en configuration "Step"

Il est à noter que deux injecteurs de poudres de diamètre interne 1,6 mm sont couplés à ces torches afin d'en assurer l'approvisionnement lors des projections avec des valeurs allant globalement de 50 à 200 g.min<sup>-1</sup>. Ceux-ci sont positionnés en sortie de tuyère dans le plan normal au jet de plasma. Par ailleurs, ils sont positionnés avec un décalage de 5° par rapport à la direction du centre de la tuyère afin de faciliter l'injection de la poudre dans le plasma dont le vortex en sortie est encore important (cf. fig. 12).

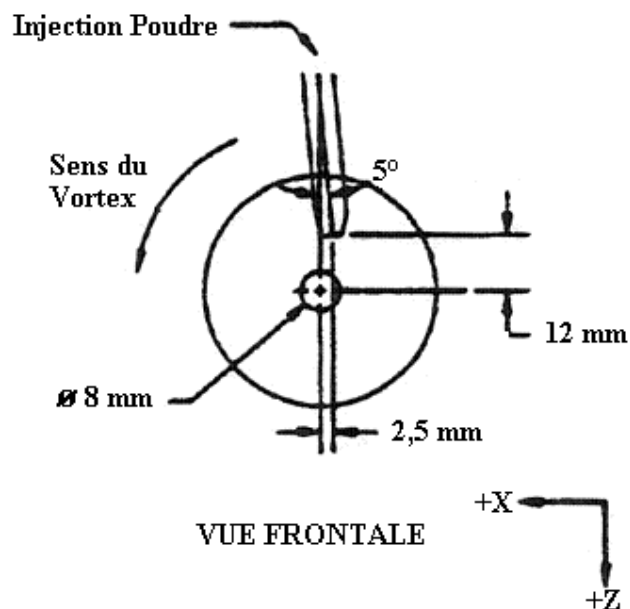


Figure 12 : Positionnement d'un injecteur vis à vis de la sortie de tuyère d'une torche Plazjet de type Conique

Par ailleurs, un système de refroidissement des dépôts est présent sous la forme de deux tuyaux “AC gros calibres” positionnés en encadrement de la torche et soufflant en cours d’expérience de l’air comprimé sur la région entourant la zone de projection.

### II.3.2. Le centre de contrôle

Ce dernier (cf. fig. 13) centralise toutes les commandes liées à la projection d’échantillons soit entre autres : le système de ventilation et d’aspiration de la cabine, les 2 distributeurs de poudres Sulzer Metco 9MP, le contrôle en ligne du robot utilisé au sein de la cabine de projection et le pupitre de commande (modèle 7170) de la torche.



Figure 13 : Aperçu du centre de contrôle de l’installation de projection du C.E.A. Pierrelatte

Les paramètres suivants sont ainsi définis et contrôlés à ce niveau :

- les débits de gaz plasmagènes (principalement  $N_2$  et  $H_2$ )
- les intensités de courant et les tensions utilisées
- les débits de poudre et de gaz porteur

- le débit et la température de l'eau du système de refroidissement en différents points
- le programme du robot et donc entre autres le nombre de passes, la vitesse de déplacement du robot et le pas entre deux cordons successifs

### II.3.3. L'alimentation électrique

Celle-ci est un modèle (ref:7304) adapté aux fortes puissances et spécifiquement conçu pour la torche Plazjet. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Tension : 30 à 450 V
- Ampérage : 200 à 600 A
- Puissance : 270 kW maximum

Les rendements de l'alimentation étant d'environ 90%, la puissance maximale fournie ne peut pas dépasser 250 kW

### II.3.4. Le robot

Le robot (cf. fig. 14) utilisé au sein de l'installation de projection plasma est un robot de type ABB ARB 6400. Ce dernier supporte et déplace la torche plasma dans toutes les applications requises pour celle-ci.

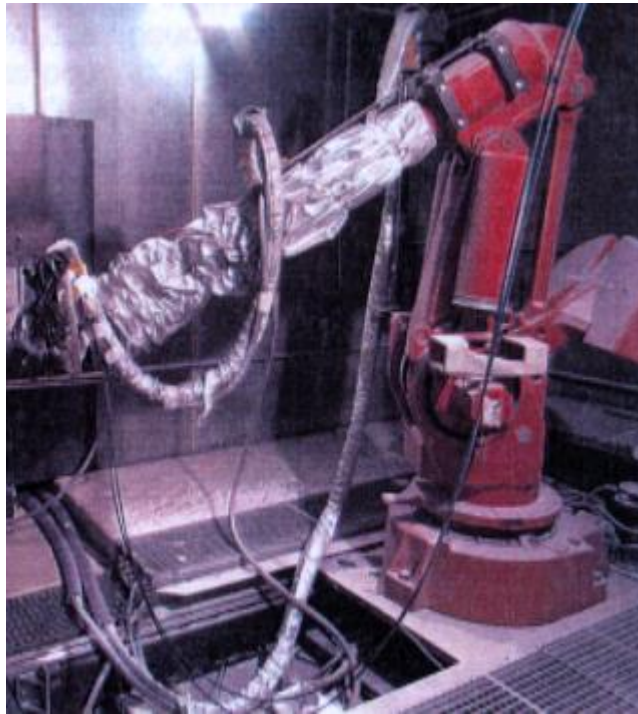


Figure 14 : Robot de type A.B.B. IRB 6400 supportant la torche Plazjet utilisée dans l'installation du C.E.A. Pierrelatte

Ce dernier, en plus d'être monté sur un chariot permettant de se mouvoir sur une ligne droite, dispose de 6 axes de liberté permettant d'atteindre pratiquement n'importe quel point au sein de la cabine. Ses déplacements sont programmés à l'avance en langage S4 au moyen du pupitre de commande situé au niveau du centre de contrôle.

### II.3.5. Le module de refroidissement en eau

L'utilisation d'une torche plasma, dissipant une puissance de l'ordre de 75 kW (dans l'eau) en cours d'utilisation, requière la présence d'une circulation d'eau permettant un bon refroidissement de celle-ci sous peine de dommages importants. La structure de ce système consiste en un circuit primaire avec de l'eau industrielle qui refroidit un circuit secondaire totalement fermé sous une pression de l'ordre de 1 MPa et contenant de l'eau déminéralisée refroidie par d'un échangeur thermique. C'est le circuit secondaire qui tient lieu d'évacuation de chaleur pour la torche, l'eau désionisée empêchant le dépôt d'impuretés (en particulier de calcaire) pouvant compromettre la durée de vie de la torche.

Globalement, les débits utilisés sont de l'ordre de  $35 \text{ L.mn}^{-1}$ .

### II.3.6. L'alimentation en gaz

Une alimentation en gaz plasmagène est requise pour faire fonctionner la torche. Aussi, des sources d'hydrogène et d'azote sont elles disponibles en amont de l'installation de projection afin, après mélange, d'alimenter la torche.

Les débits autorisés par l'alimentation en gaz pour une projection sont de :

Azote (N <sub>2</sub> )	0 à 378 L.mn <sup>-1</sup>
Hydrogène (H <sub>2</sub> )	0 à 190 L.mn <sup>-1</sup>

Il est à noter au passage que le pourcentage volumique d'hydrogène sur le débit total de gaz ne pourra pas atteindre plus de 35% du fait des normes de sécurité.

Enfin, il faut souligner que l'ensemble de l'espace de projection est isolé de l'extérieur afin de limiter au maximum le bruit, les rayonnements et les poussières pouvant atteindre l'opérateur.

## II.4. Protocoles de projection associés à l'installation Plazjet

Différents types d'expériences ont été tentés sur cette installation dans le but de déterminer les conditions susceptibles de favoriser l'obtention de dépôts nanostructurés. Ces expériences peuvent être classées de la façon suivante :

### II.4.1. Essai de faisabilité de dépôts nanostructurés par une torche Plazjet

Le but était de vérifier que l'utilisation d'une torche Plazjet pour la projection d'une poudre de type nanostructurée ne nuit pas à cette dernière au point de faire complètement disparaître ladite structure par des phénomènes de fusion-recristallisation ou de grossissement de grains. La projection des grains de poudre de zircone yttrée (93/7) nanostructurée (Nanox S4007 d'Inframat Corporation, granulométrie : 10-45 µm, diamètre moyen : 35,9 µm) a été envisagée sur des substrats préalablement polis jusqu'à atteindre des rugosités de l'ordre de 0,5 µm et ce avec les conditions de projection supposées favorables à la conservation de la nanostructure. La référence utilisée pour la comparaison à une poudre dite

"classique" pour les mêmes conditions de projection est la poudre de zircone yttrée fondue broyée (93/7) Starck Standard (827.054).

Les conditions de projection pour les essais sont globalement les suivantes:

- -Modèle de torche "Internal" dite aussi "Conique".
- Débit de  $N_2$  :  $230 \text{ L.mn}^{-1}$ .
- Débit de  $H_2$  :  $85 \text{ L.mn}^{-1}$ .
- Une seule injection de poudre avec un débit de  $50\text{g.mn}^{-1}$  en zircone.
- Distance de tir tuyère-cible de 160 mm.
- Vitesse de déplacement du robot de  $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ .
- Les cibles sont constituées spécifiquement ici de plaquettes d'un alliage base Nickel type Hastelloy X (100x50x2 en mm) dont la surface a été polie par électro-érosion jusqu'à avoir une rugosité  $R_a$  de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}$ .

Cinq premières plaquettes seront affectées à la projection de la Nanox S4007 dans une première étape et cinq autres plaquettes seront affectées à la projection de la poudre témoin Starck Standard (827.054) dans une seconde étape.

#### II.4.2. Essais préliminaires au moyen d'une torche Plazjet

Au préalable à toute étude plus poussée, quelques essais centrés sur l'influence de la distance de tir, d'une part, et du débit de gaz porteur, d'autre part, ont été envisagés sur l'installation Plazjet. Le but de ces expériences est de permettre de trouver les paramètres permettant d'obtenir, dans de bonnes conditions, des dépôts partiellement nanostructurés.

Un certain nombre de paramètres correspondants aux conditions standard de tir sur l'installation ont été fixés au préalable soit :

- Vitesse de déplacement du robot de  $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ .
- Pas du robot de 7,5 mm.
- Nombre de passes suffisant pour avoir une épaisseur de dépôt minimale permettant de faire des mesures de micro-dureté sur la tranche des échantillons (soit avec une épaisseur de l'ordre de 350-400  $\mu\text{m}$  au minimum) : 18 passes.

Par ailleurs, les paramètres choisis au niveau de la torche seront pris à des valeurs proches des conditions d'obtention des lamelles ou "splats" (montrant la présence d'une conservation de la nanostructure après leur analyse).

- Dans le cadre de l'étude du débit de gaz porteur et pour des paramètres de torche coniques choisis, le débit de gaz porteur (ici de l'azote) varie entre 8.8 L.mn<sup>-1</sup> et 14 L.mn<sup>-1</sup>, ces valeurs correspondant respectivement à un débit de gaz non optimisé (mais utilisé couramment au sein du C.E.A.) et à un débit qui lui l'est pour les débits de poudre Nanox S4007 utilisés.
- Dans le cadre de l'observation de l'influence de la distance sortie de tuyère-substrat et pour des paramètres de torche choisis, la distance torche –substrat a été variée de 120 à 200 mm, valeur comprenant celle de 160 mm considérée comme standard pour la plupart des projections avec la Plazjet.

Ces essais sont effectués avec des conditions autres proches de celles pouvant donner des dépôts cohésifs dans le cadre du plan d'expérience décrit à la suite afin de pouvoir faire des comparaisons.

#### II.4.3. Utilisation d'un plan d'expérience de type Placket et Burman

Un plan d'expériences de type Placket et Burman a été réalisé afin d'analyser les différents paramètres de projection utilisés lors d'une projection de poudre Nanox S4007 et surtout de déterminer ceux qui sont prépondérants pour l'optimisation du procédé et particulièrement ceux concernant la conservation partielle de la structure nanométrique.

Parmi les différents paramètres sur lesquels intervenir, ceux directement liés à la projection et au chauffage des particules de poudre par le jet plasma sont sélectionnés :

- Le type de torche. Deux géométries internes sont disponibles (soit Conique, soit Step) ce qui influera sur la vitesse du jet de plasma traversé par les particules de poudre ainsi que sur le chauffage de ces dernières.

Il est à noter que du fait de la lourdeur du changement de tuyères entre les différentes expériences à exécuter, ce paramètre sera classé comme prioritaire concernant la minimisation de son nombre de modification lors de la création du plan d'expérience.

- Le débit massique de gaz plasmagène constitué d'un mélange d'azote et d'hydrogène (pouvant aller de 3,0 à 7,0 g.s<sup>-1</sup>) à l'origine du milieu plasma permettant de chauffer et projeter la poudre, c'est une consigne imposée par le programme de projection utilisé par la console TAFa. Dans le cadre du plan d'expérience, les valeurs de test sont prises dans le domaine d'utilisation (3,6 et 5,6 g.s<sup>-1</sup>).
- Le pourcentage d'hydrogène dans le gaz plasmagène utilisé (allant généralement de 20 à 40%) permettant d'accroître l'enthalpie du milieu plasma généré mais aussi le transfert thermique vers les particules, c'est aussi une consigne imposée par le programme de projection utilisé par la console TAFa. Dans le cadre du plan d'expérience, les valeurs de test sont prises dans le domaine d'utilisation (25 et 34%).
- L'intensité d'arc utilisée pour générer le plasma au niveau de la torche (pouvant aller de 300 à 500A le plus souvent), c'est là encore une consigne imposée par le programme de projection utilisé par la console TAFa. Dans le cadre du plan d'expérience, les valeurs de test sont prises dans le domaine d'utilisation (350 et 450A).
- Le débit de poudre céramique injectée au moyen de deux injecteurs en vis à vis (toujours supérieur à 50g.mn<sup>-1</sup> du fait des spécificités du matériel utilisé et oscillant généralement entre 70 et 230g.mn<sup>-1</sup> en débit global) au niveau de la sortie de tuyère. Le débit de gaz d'injection associé (azote) est optimisé de façon à ce que la poudre soit bien entraînée par le jet plasma. Dans le cadre du plan d'expérience, les valeurs de test sont prises dans le domaine d'utilisation (110 et 190g. mn<sup>-1</sup>).

Les autres paramètres utilisés pour la projection sont ceux utilisés en conditions dites standard. Cela étant, nous proposons le plan suivant, chaque ligne correspondant à des conditions expérimentales différentes auxquelles on associe un certain nombre d'échantillons.



Numéro d'essai	Type de Tuyère	Pourcentage d'Hydrogène (%)	Débit massique global (g.s <sup>-1</sup> )	Intensité torche (A)	Tension torche (V)	Puissance du Plasma (W)	Rendement thermique (%)	Débit de poudre total (g.mn <sup>-1</sup> )
1	Conique Internal	34	3,6	433	346	82837	55,3	190
2	Conique Internal	25	5,6	337	433	93643	64,2	190
3	Conique Internal	34	5,0	337	424	91077	63,7	110
4	Conique Internal	25	4,0	433	351	84769	55,8	110
5	"Step"	35	5,0	435	395	110912	64,5	110
6	"Step"	25	4,0	336	338	69459	61,2	110
7	"Step"	25	5,6	433	402	112920	64,9	190
8	"Step"	35	3,6	337	337	55457	48,8	190

Tableau 1 : Plan d'expérience envisagé avec la torche Plazjet pour la projection de poudres nanostructurées

Les dépôts obtenus dans le cadre du plan sont analysés par la suite afin d'accéder aux différentes influences des paramètres considérés.

## II.5. Installation de projection PT-F4

L'installation de projection utilisée dans le cadre de ces essais est celle du C.I.T.R.A. et du S.P.C.T.S. située à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénierie de Limoges. Dans sa structure même, cette installation est constituée des mêmes parties que l'installation précédente, même si leurs caractéristiques sont différentes. Ainsi, nous avons :

### II.5.1. La torche plasma

La torche (cf. fig. 15) utilisée est une torche Plasma Technik F4 4MB fabriquée par la société Sulzer Metco :

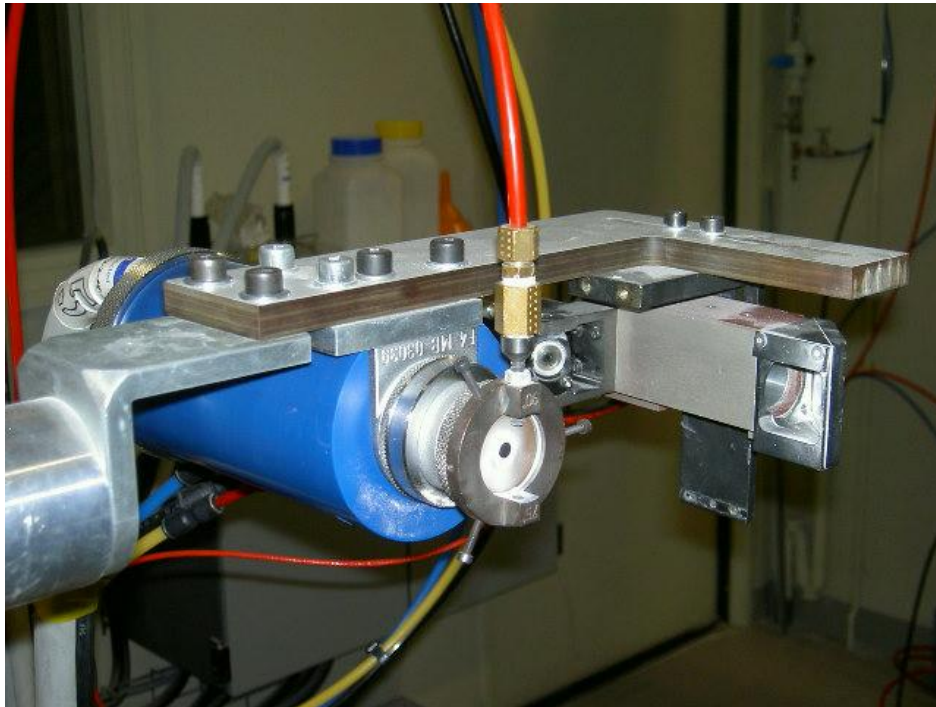


Figure 15 : Torche PTF4 de Sulzer Metco avec appareil de contrôle en ligne S.D.C.  
installé

Ses caractéristiques globales sont les suivantes :

- Puissance : 45 kW maximum
- Voltage : 75 V maximum
- Courant : 600 A maximum
- Dimensions : 22cm×10cm×10cm
- Masse : 3 kg

Le modèle utilisé est représenté sur la figure 16 et est caractérisé par un diamètre interne en sortie de tuyère-anode de 6 mm et une longueur de tuyère de l'ordre de 40 mm.

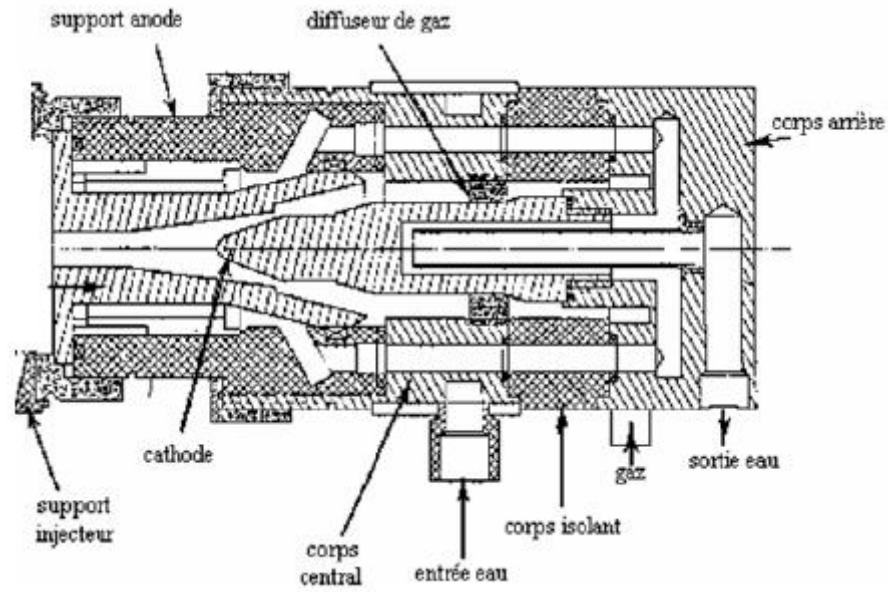


Figure 16 : Schéma d'une torche plasma de type PTF4 de la société Sultzer-Metco

Il est à noter qu'un injecteur de poudre est positionné en sortie de tuyère dans le plan normal au jet de plasma (positionné à 6 mm de la sortie de tuyère et à 8,5 mm de l'axe de la torche) afin d'assurer l'approvisionnement en poudre pour des débits de l'ordre de  $25 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ . Par ailleurs, un système de refroidissement des dépôts est monté sur la torche sous la forme d'"Airjets" positionnés de part et d'autre de la sortie de tuyère et soufflant en cours d'expérience de l'air comprimé sur la région entourant la zone de projection. Il est à rappeler que cette torche est très couramment utilisée à travers le monde et qu'elle peut donc aisément servir de référence pour l'étude.

## II.5.2. Le centre de contrôle

Le centre de contrôle de l'installation (cf. fig. 17) centralise ici aussi toutes les commandes des différentes fonctions liées à l'installation de projection.



Figure 17 : Aperçu extérieur de l'installation de projection plasma du SPCTS

Les paramètres suivants sont ainsi définis et contrôlés à ce niveau :

- les débits massiques de gaz plasmagènes (principalement Ar et H<sub>2</sub> et éventuellement He)
- les intensités de courant et tensions utilisées
- les débits de poudre et de gaz porteur (Argon), ce dernier par débitmètre massique
- le débit massique et la température de l'eau du système de refroidissement en différents points du système
- le programme du robot et donc entre autre son nombre de passes et sa vitesse

Les pupitres de commande sont principalement constitués d'un Multicoat de la société Sulzer-Metco qui centralise la plupart des fonctions énoncées précédemment ainsi que d'un pupitre de commande ABB pour tout ce qui concerne la robotique.

### II.5.3. L'alimentation électrique

L'alimentation utilisée sur l'installation est adaptée pour le fonctionnement de la torche PTF4 dans ses différentes configurations. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Tension : 0 à 100 V
- Ampérage : 0 à 1000 A
- Puissance : 100 kW maximum

Les rendements de l'alimentation sont ici encore de 90%, la puissance maximale fournie effectivement est au maximum de 90 kW.

#### II.5.4. Le robot

Là encore, la torche plasma est supportée par un robot (cf. fig.18), ici un modèle ABB IRB 2400 ayant 6 axes de liberté, qui permet de la déplacer en fonction des différentes conditions de projections requises par l'utilisateur.



Figure 18 : Robot de type A.B.B. IRB 2400 supportant la torche Plazjet utilisée dans l'installation

Ses déplacements sont programmés ici aussi en langage S4 au moyen du pupitre de commande situé au niveau du centre de contrôle.

#### II.5.5. Le module de refroidissement en eau

La torche est refroidie par un système analogue à l'installation Plazjet : un circuit primaire consistant en de l'eau industrielle qui refroidit un circuit secondaire totalement fermé et contenant de l'eau déminéralisée. Les débits observés sont ici de l'ordre de  $12,5 \text{ L.mn}^{-1}$  pour une pression de l'ordre de 1 MPa.

#### II.5.6. L'alimentation en gaz

L'alimentation est principalement constituée d'une source d'hydrogène et d'une source d'argon permettant, après mélange, d'obtenir le gaz plasmagène. Une source d'hélium peut par ailleurs y être rajoutée en fonction des besoins. Les débits autorisés par l'alimentation en gaz pour une projection sont les suivants :

Argon (Ar)	0 à $100 \text{ L.mn}^{-1}$
Hydrogène ( $\text{H}_2$ )	0 à $20 \text{ L.mn}^{-1}$
Hélium (He)	0 à $200 \text{ L.mn}^{-1}$

Là encore, les normes de sécurité empêchent de dépasser 35 % d'Hydrogène pour le débit de gaz plasmagène global.

### II.6. Protocoles d'essais d'obtention de dépôt nanostructurés au moyen d'une torche PTF4

Une suite d'essais a été effectuée avec la torche PTF4 afin de trouver des conditions dans lesquelles on peut obtenir des dépôts de zircone nanostructurée au moyen de la poudre Nanox S4007.

Après une première série rapide d'essais permettant de vérifier l'existence d'un dépôt pour les conditions de fonctionnement dites habituelles de la torche avec les

valeurs choisies d'injection de la poudre (en jouant sur la distance et la vitesse du robot). Les conditions suivantes ont été fixées pour l'ensemble des tirs :

- Distance de tir tuyère-cible de 90 mm.
- Vitesse de déplacement du robot de  $0,5 \text{ m.s}^{-1}$ .
- Pas du robot de 15 mm.
- Débit de poudre Nanox S4007 :  $25 \text{ g.s}^{-1}$
- Nombre de passes suffisant pour avoir une épaisseur de dépôt permettant de faire des mesures de micro-dureté sur la tranche des échantillons (soit avec une épaisseur de l'ordre de plusieurs centaines micromètres au minimum) : 18 passes.

Les tirs pratiqués sont différenciés par des variations d'intensité de courant et de débits de gaz plasmagènes, les débits de gaz porteur étant au préalable optimisés au moyen du S.D.C. pour chaque conditions, donnant ainsi :

Numéro d'essai	Pourcentage d'Hydrogène (%)	Débit massique global ( $\text{g.s}^{-1}$ )	Intensité torche (A)	Tension torche (V)	Puissance Plasma (W)	Rendement thermique (%)	Débit de gaz porteur ( $\text{L.mn}^{-1}$ )
1	23	1,0	600,6	65,5	21337	54,2	3,5
2	23	1,0	300,3	69,8	11297	53,9	3,0
3	11	1,5	600,6	60,0	20119	55,8	4,5
4	11	1,5	300,4	64,2	11232	58,2	4,0
5	13	1,8	600,6	65,7	22974	58,2	4,5
6	13	1,8	300,3	73,4	13515	61,3	4,0
7	22	1,2	600,6	67,4	22858	56,5	4,0

Tableau 2 : Conditions de tir envisagées avec la torche PTF4 dans le but d'obtenir des dépôts nanostructurés

Une analyse des échantillons ainsi obtenus a permis par la suite de discerner les caractéristiques des dépôts ainsi obtenus voire leur viabilité.

## II.7. Systèmes de contrôle en ligne

Dans le but d'étudier la projection des particules de poudre au sein des différents plasma produits par les installations décrites précédemment, deux dispositifs de contrôle en ligne ont été adaptés et montés sur les torches : les systèmes Spraywatch et Spray Deposit Control (S.D.C.).

### II.7.1. Le Spraywatch

Le Spraywatch est un appareil de contrôle en ligne de projection de poudre commercialisé par la société finlandaise Oseir et servant à mesurer les vitesses et températures de particules. Le modèle utilisé et qui correspond à la référence 2i est constitué d'une tête contenant la caméra dont on peut voir une photo (cf. fig. 19) ci-dessous et d'un module situé en aval traitant les données ainsi recueillies.



Figure 19 : Caméra du système Spraywatch en cours d'utilisation

Le positionnement de la tête se fait de façon à observer au moyen de celle-ci une zone fixe bien délimitée dans laquelle passent les particules de poudre que l'on veut observer. Le schéma de la figure 20 résume bien ceci :



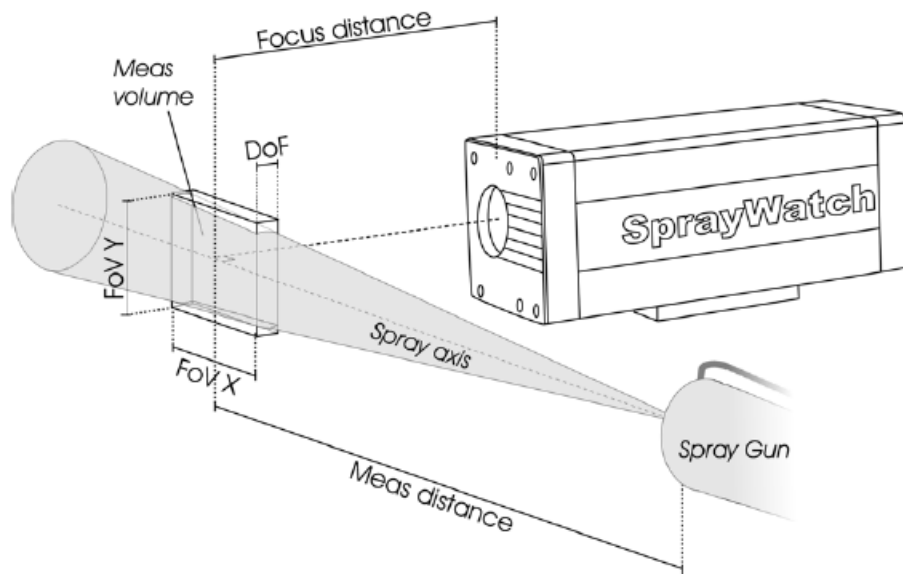


Figure 20 : Positionnement de la tête du Spraywatch vis-à-vis des particules à observer

Lors de l'observation et pour un réglage donné (incluant entre autre le temps d'ouverture de la caméra CCD), les particules observées apparaissent ainsi à l'image sous la forme de traînées de différentes longueurs. Cela permet de retrouver la vitesse de chacune de ces particules observées par méthode des traces et donc leur vitesse moyenne. Par ailleurs, la distribution et la densité de ces mêmes traînées permettent d'avoir une estimation du flux de particule présent. Enfin, leur luminosité permet, via une pyrométrie bichromatique (425-575 nm et 625-750 nm), d'avoir une estimation moyenne de leur température à l'endroit observé.

Il est à noter par ailleurs que l'on peut adjoindre à ce système Spraywatch un module commercialisé par Oseir, le Hiwatch (cf. fig. 21) :



Figure 21 : Système d'éclairage stroboscopique par laser Hiwatch pour détection de particules

Ce système consiste en un éclairage stroboscopique par laser permettant de visualiser les particules à observer entre autre par le Spraywatch dans des conditions où leur température fait qu'elles sont naturellement invisibles à la caméra. Ainsi, en connaissant la fréquence d'émission du laser et pour un temps d'ouverture de la caméra du Spraywatch suffisant, il est possible de mesurer la vitesse et le flux des particules de la même manière que précédemment même si la température est trop froide pour toute observation directe.

Cela rend ainsi possible l'estimation de ces grandeurs dans des endroits tels que la sortie de l'injecteur.

## II.7.2. Le Spray deposit Control

Le système S.D.C. ou Spray Deposit Control est un appareil de contrôle en ligne développé conjointement entre le S.P.C.T.S. et S.N.E.C.M.A. Services. Celui-ci permet entre autre, après étalonnage et via l'intensité lumineuse émise par les particules, de déterminer la distribution statistique des particules de poudre injectées dans un plasma à une distance donnée et de visualiser son écart vis-à-vis de l'axe de la tuyère.

Cela permet ainsi d'optimiser les débits de gaz porteur pour des conditions de projection. Pour une poudre donnée et en supposant que le maximum d'intensité lumineuse observée correspond à la plus grande densité de

particules, la densité maximale observée est positionnée suivant une trajectoire moyenne faisant un angle de 3,5 à 4° par rapport à l'axe de la tuyère afin d'être chauffée au mieux.

Structurellement, le S.D.C. est constitué, entre autres, d'un module de tête fixé à la torche plasma, positionné en vis-à-vis du jet plasma comme représenté sur le schéma de la figure 22 :

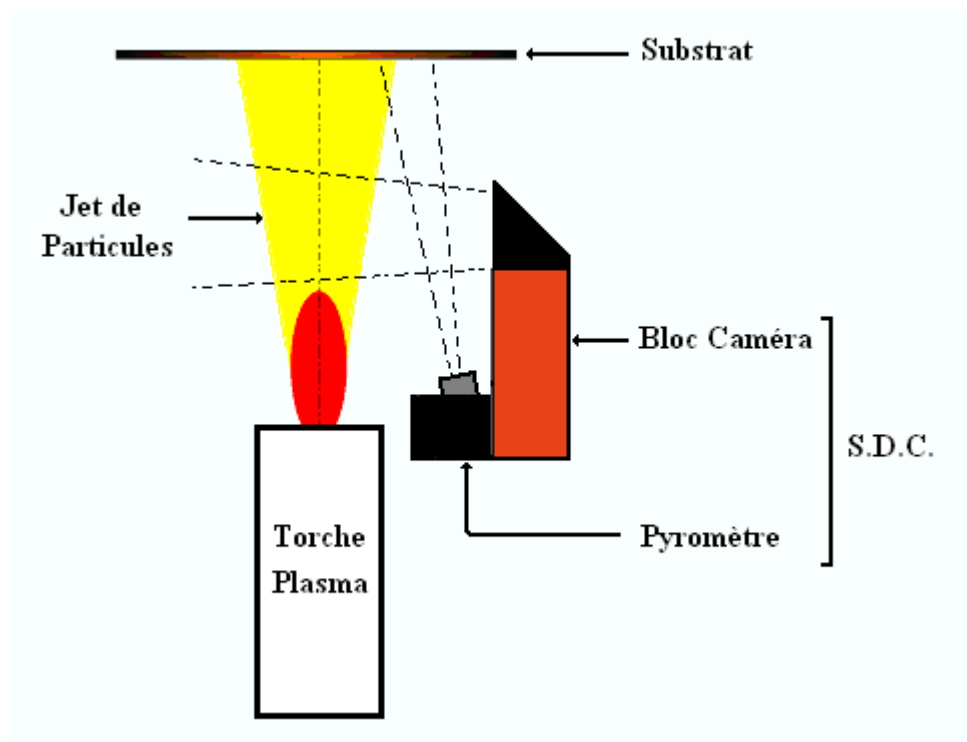


Figure 22 : Représentation schématique du positionnement du S.D.C. (tête) par rapport à la torche

Ce module représenté sur la figure 23 contient une caméra CCD pour l'analyse en ligne des intensités lumineuses et un pyromètre monochromatique infrarouge (longueur d'onde de 9 à 14  $\mu\text{m}$ ) pour la mesure également en ligne de la température des surfaces projetées. Des systèmes de barrières d'air et de refroidissement par eau sont également présents afin de préserver les parties électroniques des poussières et des hautes températures.

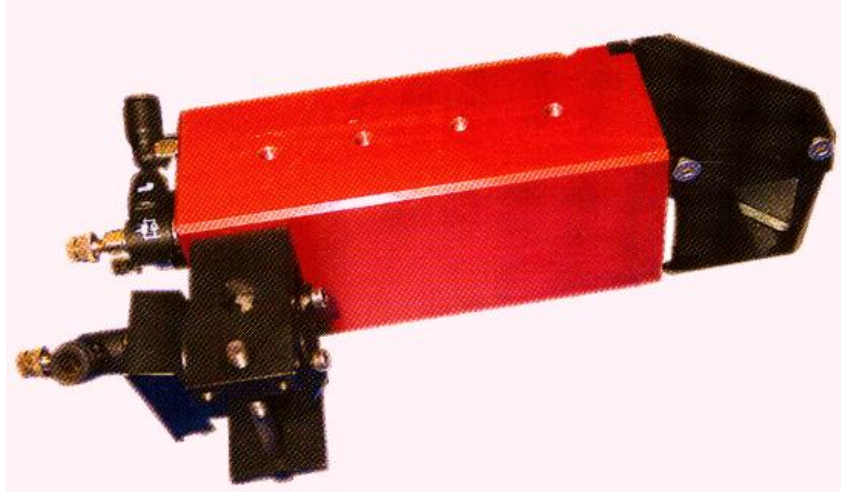


Figure 23 : Module de Tête du S.D.C.

Les données ainsi obtenues sont par la suite envoyées vers un module de traitement des signaux situé en aval permettant de connaître en temps réel la température de la zone observée par le pyromètre ainsi que la distribution globale des particules projetées mentionnée plus haut.

## II.8. Analyse des échantillons

Les échantillons obtenus au cours des expériences sont analysés via différents moyens afin d'en déterminer les propriétés.

### II.8.1. Analyse physique

Dans une première approche, les échantillons subissent un ensemble de mesure simple après projection, ils sont ainsi pesés (via une balance de précision), mesurés en épaisseur (via un Palmer) et tout aspect physique singulier est reporté. Cela permet de déterminer leur densité relative mais aussi le rendement de déposition obtenu.

### II.8.2. Métallographie

Cette étape analytique permet de tirer des informations sur l'aspect de la structure interne des échantillons mais est aussi la base d'analyses ultérieures comme les essais de dureté.

Après l'étape préparatoire (décrite en Annexe 1), les échantillons sont observés à différents grossissements au moyen d'un microscope optique de marque Leica (cf. fig. 24) et du logiciel d'acquisition d'images Axone.



Figure 24 : Microscope Leica utilisé pour les observations métallographiques

Une détermination du pourcentage de nanostructure au sein du dépôt est par ailleurs déterminée via une méthode de test standard (ref. ASTM E562-02) de comptage de point systématique. Les images traitées sont alors prises pour un grossissement de référence de  $\times 80$ .

Enfin, il est à noter qu'une mesure précise de l'épaisseur du dépôt est effectuée par des mesures sur les images obtenues.

### II.8.3. Observation au microscope à balayage

Un certain nombre d'échantillons sont par ailleurs observés au microscope électronique à balayage (Philips XL30 SFEG) situé au laboratoire CP2M de l'Université d'Aix-Marseille afin d'avoir accès à leurs caractéristiques complémentaires. Des observations complémentaires ont par ailleurs été effectuées avec microscope électronique à balayage situé au SPCTS.

### II.8.4. Observation au microscope à transmission

Les dépôts polis sont traités au moyen d'un F.I.B. (pour Focused Ion Beam) de façon à pouvoir prélever des lamelles de très petites tailles à leur surface (classiquement 15  $\mu\text{m}$  sur 20  $\mu\text{m}$  avec quelques nanomètres d'épaisseur). Son principe consiste à bombarder l'échantillon avec des ions gallium jusqu'à en abraser la surface. On creuse ainsi la zone entourant la partie à l'observer jusqu'à obtenir une lamelle (cf. fig. 25) que l'on peut ensuite prélever pour l'observer au M.E.T. (Microscope Electronique à Transmission).

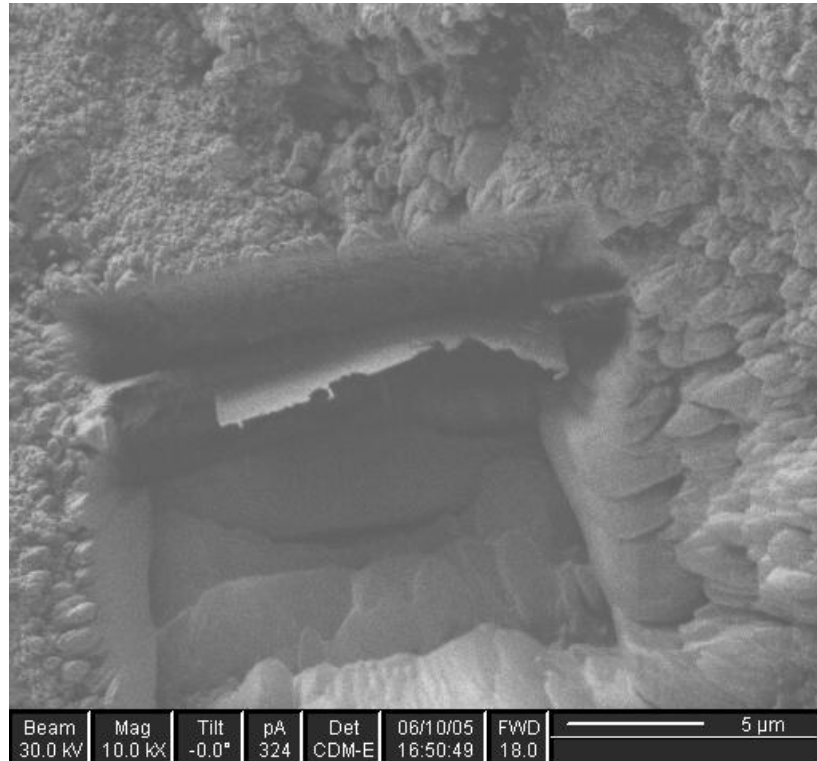


Figure 25 : Exemple de découpage d'un dépôt de zircone yttrée au moyen d'un F.I.B.

L'appareil utilisé pour ces observations est un JEOL JEM 2010F URP2 du laboratoire CP2M situé à l'Université d'Aix-Marseille.

#### II.8.5. Essais de test de microdureté

Les dépôts sont, après polissage et métallisation, soumis à des mesures de microdureté pour une force de 1 N et une durée de 15s sur l'épaisseur du matériau donnant ainsi accès à son comportement de résistance à la pénétration et une estimation du pourcentage de la nanostructure présente. Du fait de la nature inhomogène des dépôts, un vingtaine de mesures accompagnées d'une analyse statistique de type Weibull (cf. Annexe 2) sont requises afin d'avoir un bon aperçu de leurs comportements. Ces mesures se font au moyen d'un appareil HMV-2000 de Shimadzu (cf. fig. 26).



Figure 26 : Appareil HMV-2000 Shimadzu de mesure de microdureté

Dans le cadre de la thèse, le dépôt optimum doit être homogène et régulier, sans fissuration excessive ni délamination (tout cela étant aidé par une structure nanométrique et une composition cristalline bien définie). Le fait que le rendement de projection soit élevé lors de son obtention sera par ailleurs un avantage non négligeable du point de vue économique.



## Résultats et discussion

## III. Résultats et discussion

### III.1. Introduction

Afin de projeter la poudre Nanox en assurant une fusion partielle de celle-ci, il convient donc de trouver un compromis entre le temps de séjour des particules dans le jet et le transfert thermique. Comme indiqué précédemment, la torche Plazjet ne dispose que de deux types de tuyères : la Step (diamètre de sortie 11 mm) et la Conique (diamètre de sortie 8 mm) différenciées essentiellement par la vitesse des gaz nettement plus faible avec la Step qu'avec la Conique pour le même courant d'arc et les mêmes débits de gaz plasmagènes. Par contre la torche PT-F4 peut être équipée de tuyères de 6,7 ou 8 mm.

Les travaux de M.P. Planche [1] ayant montré pour cette torche que la vitesse du jet était pratiquement inversement proportionnelle au carré du diamètre de la tuyère, la tuyère de 6 mm a été sélectionnée pour les expériences. En ce qui concerne la vitesse du jet de plasma, avec les deux torches, celle-ci s'accroît si le débit masse de gaz plasmagène croît au moins dans une certaine plage de variation. En effet, avec l'accroissement du débit masse, la tension aux bornes de l'arc croît pour atteindre un plateau qui fait que l'enthalpie diminue au-delà de façon inversement proportionnelle au débit masse. Par ailleurs, la différence primordiale entre la Plazjet et la PT-F4 réside dans l'accélération des particules nettement plus importante dans la Plazjet du fait de la longueur du jet et de la température plus faible des gaz augmentant la densité et la viscosité et donc favorisant l'entraînement des particules. Pour la PT-F4, la vitesse du jet varie comme la racine carrée du courant, phénomène probablement semblable avec la Plazjet. [1] Toutefois, la gamme de variation du courant dans les deux cas étant dans un rapport de 2 à 2,5, la variation de vitesse du jet restera autour de 1,4 à 1,5 au maximum.

Enfin, le point clef pour le transfert thermique reste le pourcentage d'hydrogène qui joue aussi sur la constriction du jet c'est-à-dire sur la tension et donc l'enthalpie (en effet, même un accroissement du pourcentage volumique d'hydrogène de 5 à 25 % ne modifie pratiquement pas le débit masse). Le problème à résoudre est donc le choix des paramètres de tir permettant de

conserver une structure nanométrique compatible avec des propriétés mécaniques satisfaisantes des dépôts. C'est pourquoi pour nous guider dans cette démarche, nous avons commencé par modéliser simplement l'effet des différents paramètres avant de mesurer les vitesses et températures des particules en vol pour caler ces modèles. En nous appuyant sur ces résultats, nous avons caractérisé la conservation de la structure nanométrique dans les dépôts obtenus pour les conditions de tir déduites de notre démarche.

### III.2. Aperçu préliminaire des profils par simulation numérique

Pour différentes conditions d'utilisation des deux torches, des profils de plasma et des trajectoires des poudres injectées peuvent être obtenus au moyen d'une part des programmes Jetflow et Trajmet et d'autre part Jet & Poudre [2] et le programme de Benettouil [3,4] développés au sein du S.P.C.T.S. Il faut toutefois noter que ces programmes ne donnent que des tendances, du fait, du fait des hypothèses et simplifications dont ils sont l'objet.

Ainsi, le programme Jetflow, permet de calculer, sur un plan bidimensionnel et en sortie de tuyère, la température, la vitesse et la fraction massique du mélange gaz plasmagène-gaz du milieu ambiant. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Il est basé sur un modèle dont l'écoulement des gaz est axisymétrique et constant.
- Le plasma est considéré en équilibre thermique local et les pertes radiatives sont considérées comme négligeables.
- Les phénomènes de turbulence sont modélisés par le modèle de Prandlt.
- La prise en compte du mélange des gaz plasmagènes avec l'atmosphère ambiante est fait par la règle des mélanges.
- Les équations utilisées pour procéder aux calculs sont celles de la conservation des espèces chimiques en présence, de la masse, de la quantité de mouvement et de la conservation de l'énergie du milieu.

- Le calcul est initialisé en fournissant l'enthalpie et le débit massique en sortie de tuyère (dont le diamètre est d'ailleurs aussi requis). Les profils de départ sont plats.

De même, Trajmet est un programme lui aussi bidimensionnel qui permet d'estimer la trajectoire d'une particule dans un plasma donné compte tenu de son vecteur vitesse initial et ici des données du plasma obtenues grâce à Jetflow. Ses principales caractéristiques sont par ailleurs les suivants :

- Le programme permet d'estimer la vitesse de la particule et la température "vue" par celle-ci tout au long de sa trajectoire.
- Le phénomène de propagation de la chaleur dans la particule est négligé, ce qui est le point le plus critiquable.
- Les corrections utilisées pour le transfert thermique plasma-particule sont principalement celles dues à la présence d'un gradient de température dans la couche limite entourant la particule et la prise en compte de l'évaporation à la surface de la particule.
- L'effet Knudsen est négligé de même que les changements de propriétés du plasma du fait du mélange gaz plasmagène-vapeur provenant de l'évaporation de la particule.

Si les hypothèses de Jet et Poudre sont très proches de celles de Jetflow celles du modèle de F. Benettouil et al sont plus proche de la réalité car elles prennent en compte la propagation de la chaleur dans la particule de zircone ainsi que son évaporation. Cependant, nous n'avons pu bénéficier de ces calculs que très récemment et c'est donc en dernière minute que quelques résultats ont été inclus dans ce travail.

Par ailleurs, il convient de garder en mémoire que les propriétés thermiques des poudres Nanox ne sont pas disponibles et que ce type de poudre se fritte beaucoup plus facilement que des agglomérats micrométriques, ce qui modifie leurs propriétés sans oublier le fait que la température de fusion peut être plus basse que celle des poudres conventionnelles.

De plus, dans le cas de l'utilisation de la torche Plazjet, il faut également rappeler que l'important vortex utilisé avec cette torche est négligé alors qu'il joue un rôle clef dans le mélange gaz froid-plasma au niveau de la couche limite.

Enfin dans ces simulations, nous avons fait l'hypothèse que les particules de diamètre moyen (soit 43  $\mu\text{m}$  pour les particules de Nanox S4007) étaient injectées avec une vitesse optimale correspondant à une trajectoire faisant un angle de  $3,5^\circ$  avec l'axe de la torche. Cette vitesse a été conservée pour calculer la température des particules les plus petites des distributions ainsi que les plus grosses (soit respectivement 10  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$  pour les particules Nanox S4007) ce qui signifie que les plus grosses traversent rapidement le jet alors que les plus petites ne peuvent pas atteindre l'axe.

### III.2.1. Simulation de la torche PT-F4

En conditions dites standard d'utilisation de la torche plasma PT-F4 avec une tuyère de diamètre interne 6 mm soit avec  $33 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Hydrogène et 600 A les profils des vitesses et des températures se présentent, selon le programme Jetflow, sous la forme des figures 1 et 2 :

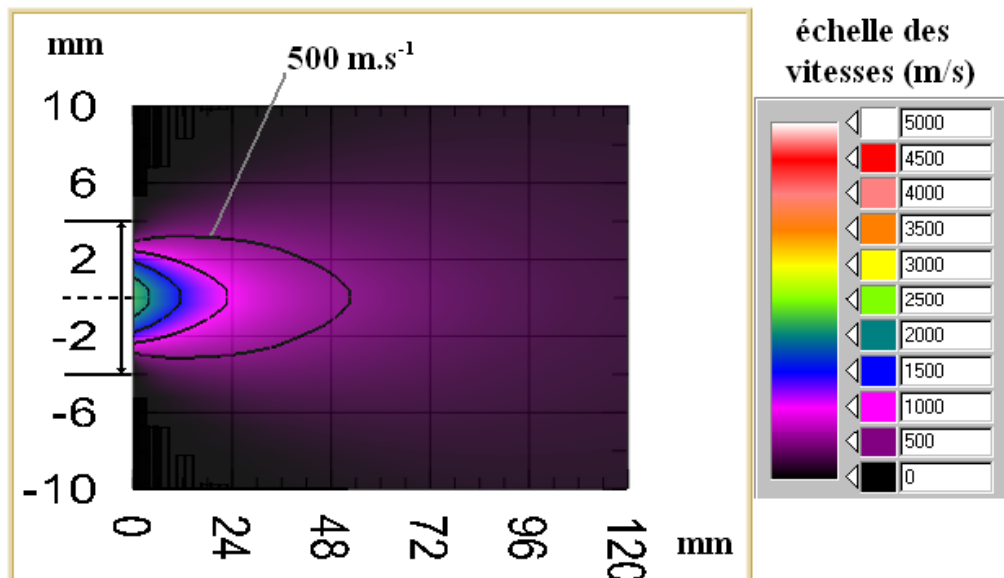


Figure 1 : Simulation du profil des vitesses en sortie de tuyère de la PT-F4 pour  $33 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  en Hydrogène et 600 A, avec courbes d'isovitesse tous les  $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

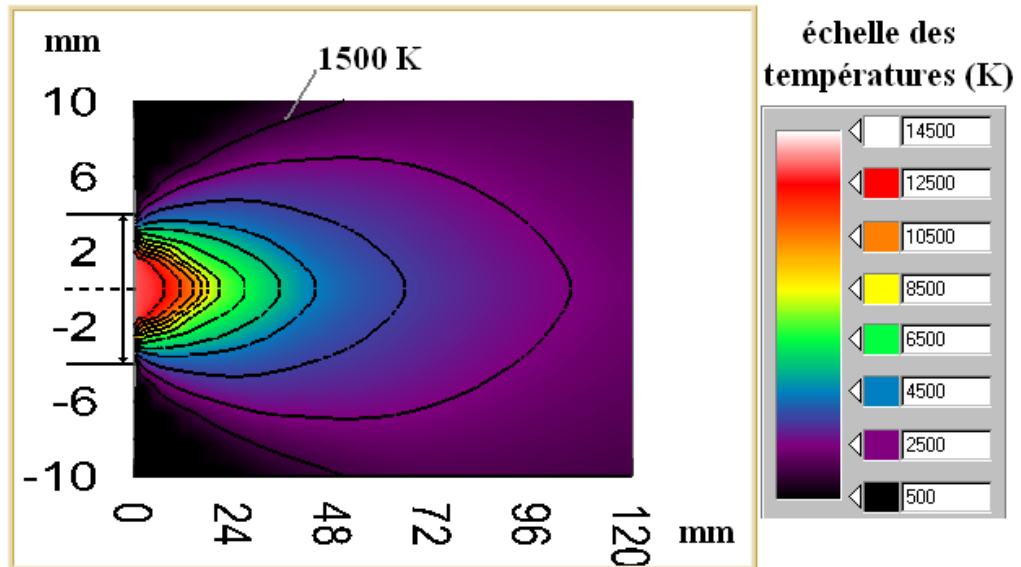


Figure 2 : Simulation du profil des températures en sortie de tuyère de la PT-F4 pour 33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 600 A, avec courbes d'isothermes tous les 1000 K

Comme on peut le voir sur la figure 2, la partie chaude du jet ( $T > 12500$  K) ne dépasse pas 24 mm et si les vitesses en sortie de tuyère atteignent  $2500 \text{ m.s}^{-1}$ , à 24 mm elles ne sont plus que de  $1000 \text{ m.s}^{-1}$ .

Ces données, intégrées au logiciel Trajmet, fournissent ainsi une idée des vitesses et des températures de surface des particules injectées ainsi que leurs trajectoires. Les particules de zircone de  $43 \mu\text{m}$  de diamètre (correspondant au maximum de population dans la poudre Nanox S4007) injectées dans le plasma (avec une vitesse de  $16,1 \text{ m.s}^{-1}$ ) ainsi que les particules de 10 et  $90 \mu\text{m}$  correspondant aux extrema ont un comportement en température et en vitesse en fonction de la distance résumé sur les figures 3 et 4 :

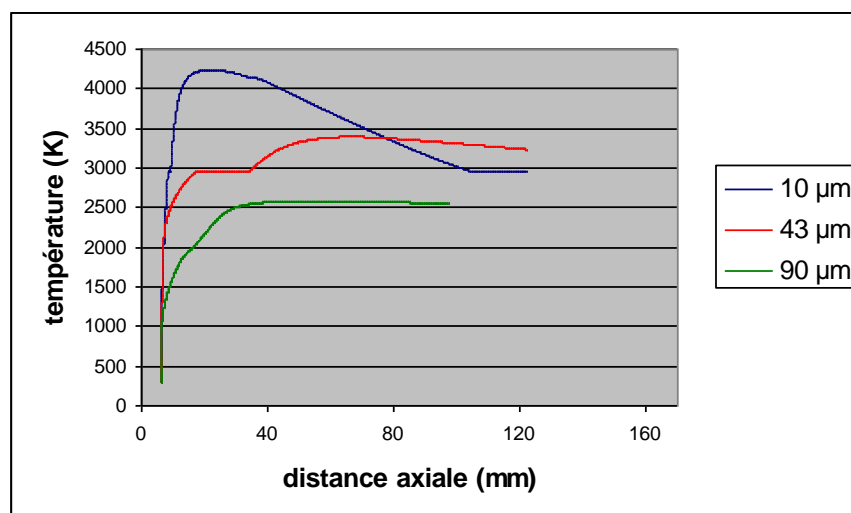


Figure 3 : Profil axial simulé de la température de particules de poudre Nanox S4007 de 10, 43 et 90 µm de diamètre injectées avec une vitesse de 16,1 m.s<sup>-1</sup> dans le plasma obtenu pour 33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 600 A

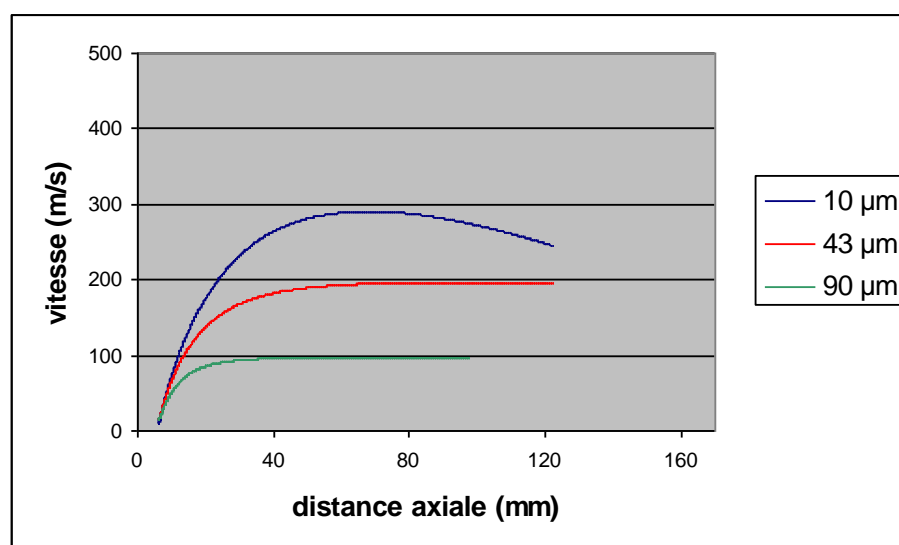


Figure 4 : Profil axial simulé de la vitesse de particules de poudre Nanox S4007 de 10, 43 et 90 µm de diamètre injectées avec une vitesse de 16,1 m.s<sup>-1</sup> dans le plasma obtenu pour 33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 600 A

Comme on peut le voir sur la courbe de température, en ce qui concerne les particules les plus légères, en dépit de leur trajectoire bien en dessous de l'axe du jet, elles sont complètement fondues dès 40 mm ce qui n'est guère

favorable à la conservation de leur structure nanométrique mais par contre peut contribuer à la formation du “ciment” entre les cœurs nanométriques non fondus. En ce qui concerne les particules les plus grosses, le fait qu’elles soient dans un état plastique avec des vitesses d’impact de  $100 \text{ m.s}^{-1}$  rend leur probabilité d’adhérence au dépôt assez faible. La fusion en surface à partir de 40 mm des particules de  $43 \mu\text{m}$  ne signifie pas qu’elles soient fondues à cœur mais globalement seul un faible pourcentage doit rester.

En considérant les calculs obtenus via Jets et Poudres (tenant compte de la propagation de la chaleur dans la particule) pour les mêmes tailles de particule et dans les mêmes conditions de projection, les résultats présentés sur les figures 5, 6 et 7 sont obtenus :

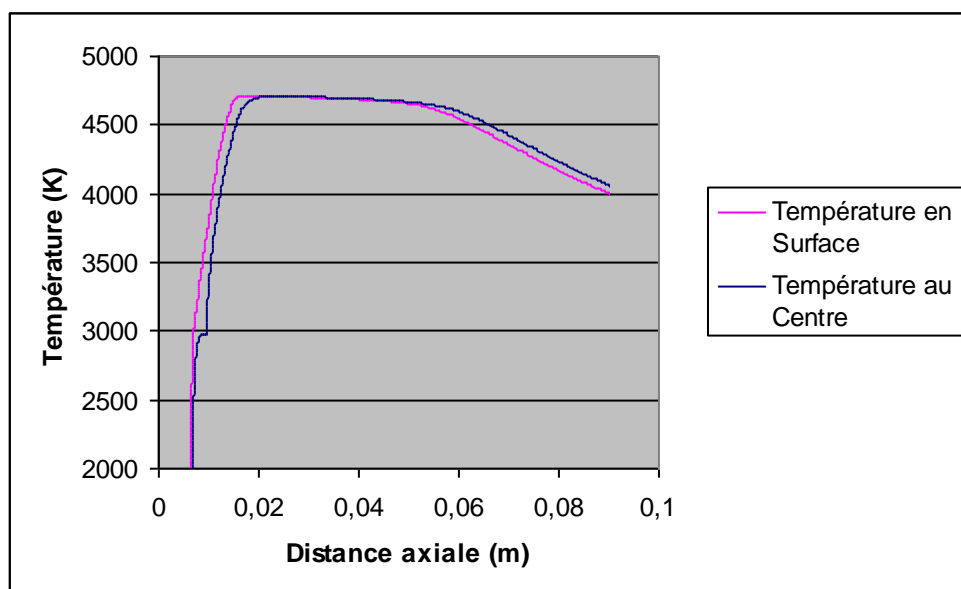


Figure 5: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d’une particule de poudre Nanox S4007 de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de  $16,1 \text{ m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $33 \text{ L.min}^{-1}$  d’Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et  $600 \text{ A}$



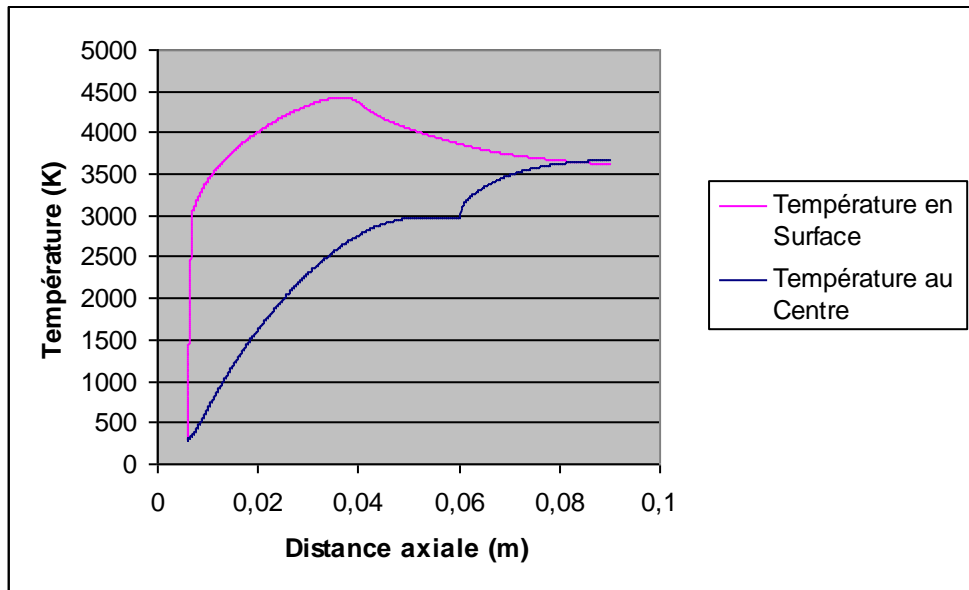


Figure 6: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 43  $\mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de  $16,1 \text{ m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $33 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et  $600 \text{ A}$

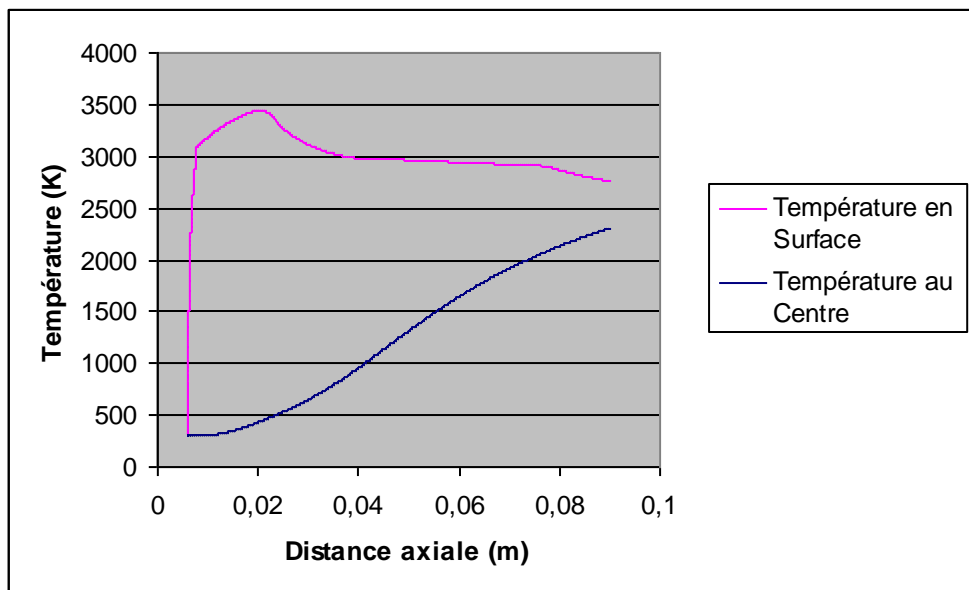


Figure 7: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 90  $\mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de  $16,1 \text{ m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $33 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et  $600 \text{ A}$

Comme on peut le constater pour les particules de 10 et 43  $\mu\text{m}$ , la fusion du cœur est totale impliquant une perte de leur nanostructure initiale. Quant aux particules de 90  $\mu\text{m}$ , elles ne fondent qu'en périphérie alors que leur température centrale ne dépasse pas 2300 K. La nanostructure est ainsi conservée à cœur. Cependant, la surface se resolidifie à partir de 80 mm de la sortie de tuyère, cela associé aux vitesses d'impact de l'ordre de 142  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  d'après ce modèle risque de nuire fortement à l'adhésion de la particule au substrat. Il est donc peu probable de retrouver des particules de 90  $\mu\text{m}$  incluses dans le dépôt.

Dans le but de limiter la quantité de chaleur fournie à la poudre, différents calculs de simulation ont été effectués en jouant sur l'intensité de courant, le débit massique du gaz plasmagène et le pourcentage d'hydrogène.

Ainsi, en abaissant l'intensité de courant utilisée à 300 A et toujours avec 33  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Argon, 10  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Hydrogène, les profils axiaux et radiaux de température et vitesse du jet plasma sont obtenus (cf. fig. 8 et 9) :

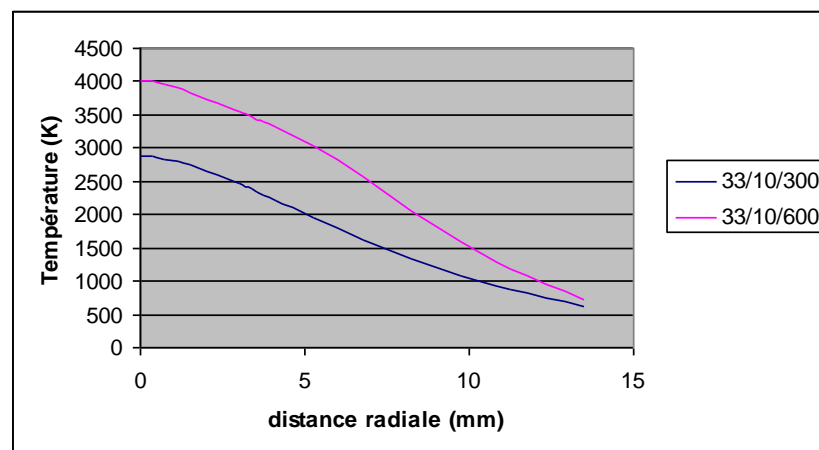
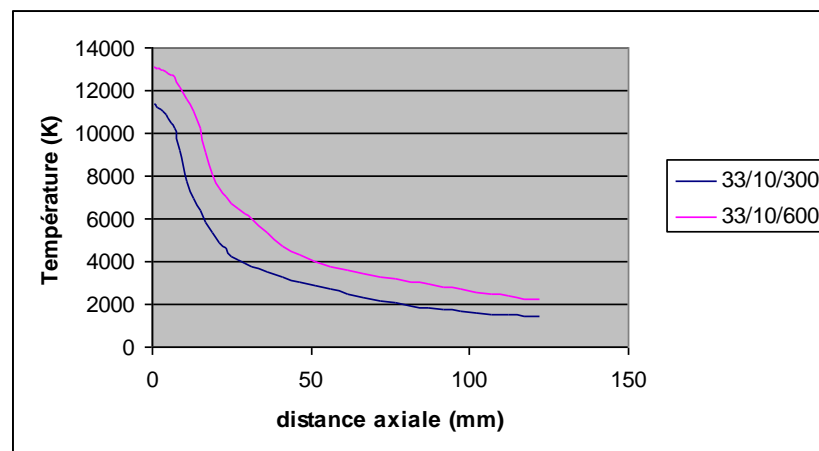


Figure 8 : Simulation des profils des températures axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la PT-F4 pour 33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 300 A comparés à ceux obtenus en conditions standard (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en d'Hydrogène et 600 A)

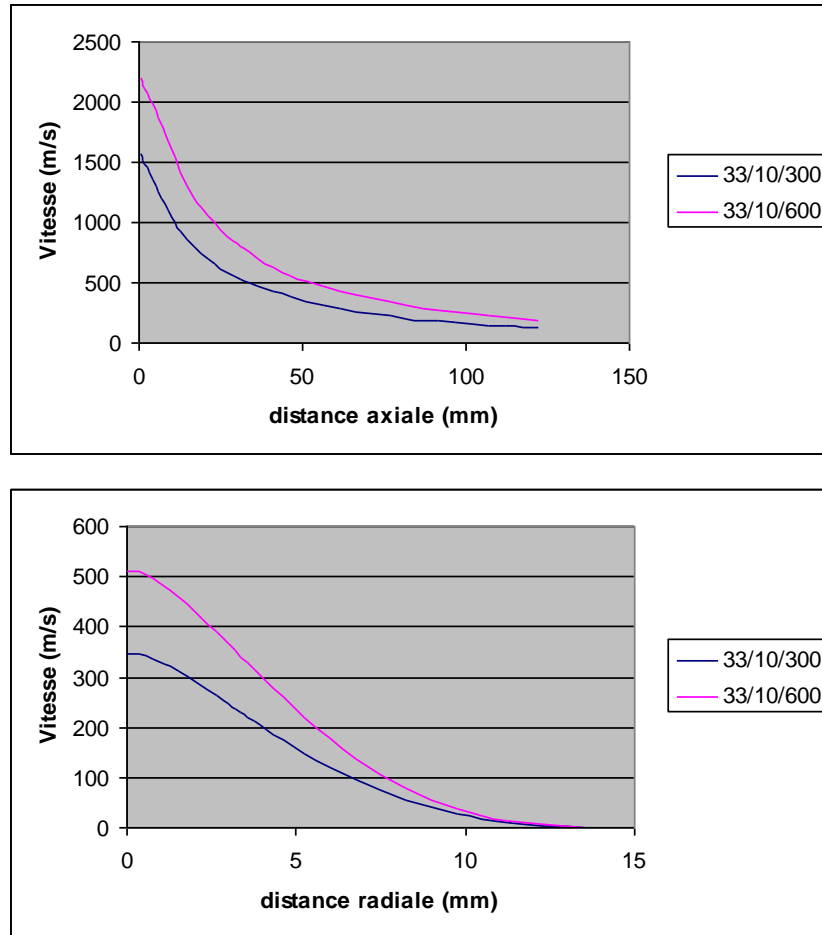


Figure 9 : Simulation des profils des vitesses axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la PT-F4 pour 33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 300 A comparés à ceux obtenus en conditions standard (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en d'Hydrogène et 600 A)

Comme on peut le voir, les isothermes et les isovitesses sont nettement plus courtes que dans les conditions standard. Ainsi, comme on pouvait s'y attendre, l'abaissement de l'enthalpie du milieu diminue la vitesse d'écoulement et la température.

De même, en augmentant le débit massique du gaz plasmagène avec des conditions comme 40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène (soit un

pourcentage volumique et 600 A (soit un pourcentage volumique de 22 % au lieu de 23 % en hydrogène et un débit massique de  $1,2 \text{ g.s}^{-1}$  au lieu de  $1,0 \text{ g.s}^{-1}$ ), les profils suivants sont obtenus (cf. fig. 10 et 11) :

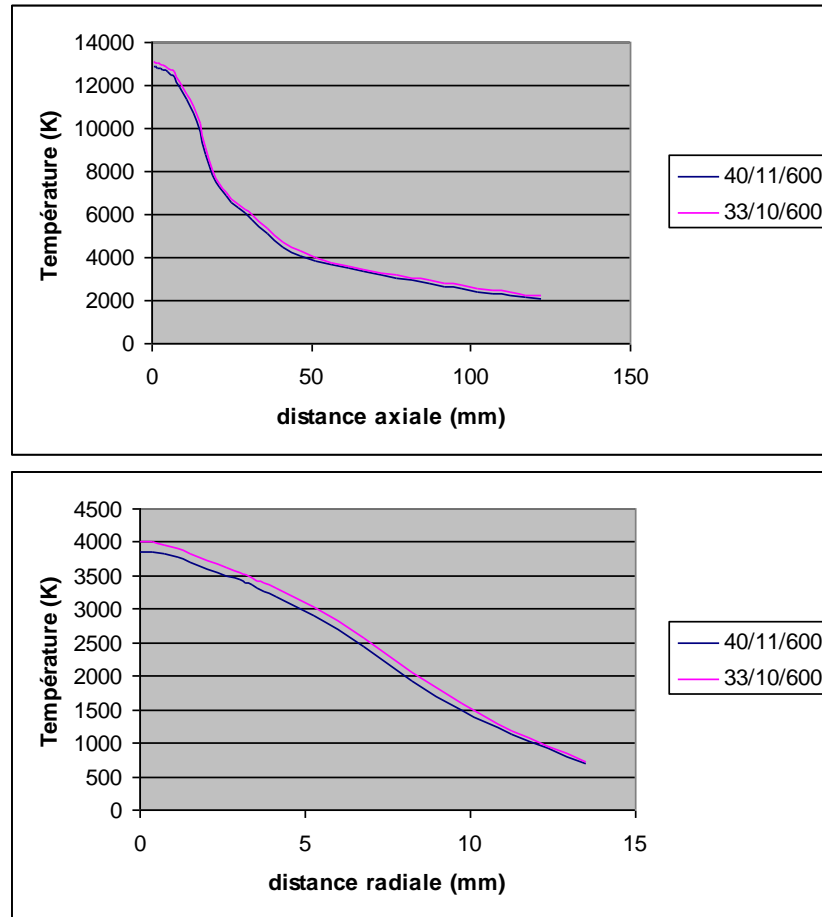


Figure 10 : Simulation des profils des températures axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la PT-F4 pour  $40 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $11 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et 600 A comparés à ceux des conditions standard ( $33 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et 600 A)

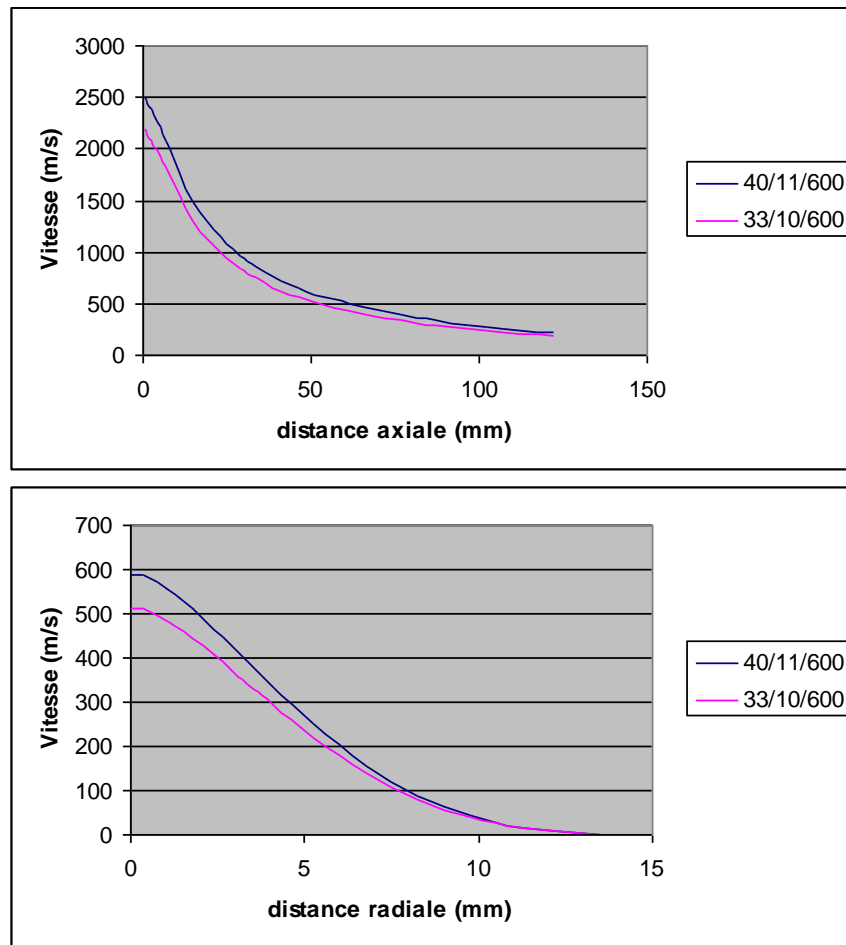


Figure 11 : Simulation des profils des vitesses axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la PT-F4 pour 40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 600 A comparés à ceux des conditions standard (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 600 A)

Ainsi, l'accroissement du débit massique en dépit d'une très légère diminution du pourcentage volumique d'hydrogène entraîne une diminution de la longueur des isothermes et une augmentation de la longueur des isovitesse. Pour une enthalpie du milieu observée globalement similaire au cas standard, les vitesses des gaz sont plus importantes ce qui devrait entraîner une meilleure accélération des particules et donc une diminution de leur temps de séjour et une diminution du transfert thermique, les pourcentages volumiques étant similaires. Ces conditions pourraient permettre aux poudres d'être globalement plus accélérées et moins chauffées.

Pour diminuer le chauffage des particules, il semble donc important d'abaisser le pourcentage d'hydrogène utilisé tout en accroissant le débit masse. Ceci est

par exemple obtenu avec des conditions comme 600 A, 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène (soit passant de 23 % pour les conditions standard à 11 % d'Hydrogène avec une augmentation du débit massique à 1,2 g.s<sup>-1</sup>) ce qui correspond à une diminution de l'enthalpie du plasma vis-à-vis des conditions standards, les profils suivants sont alors obtenus (cf. fig. 12 et 13) :

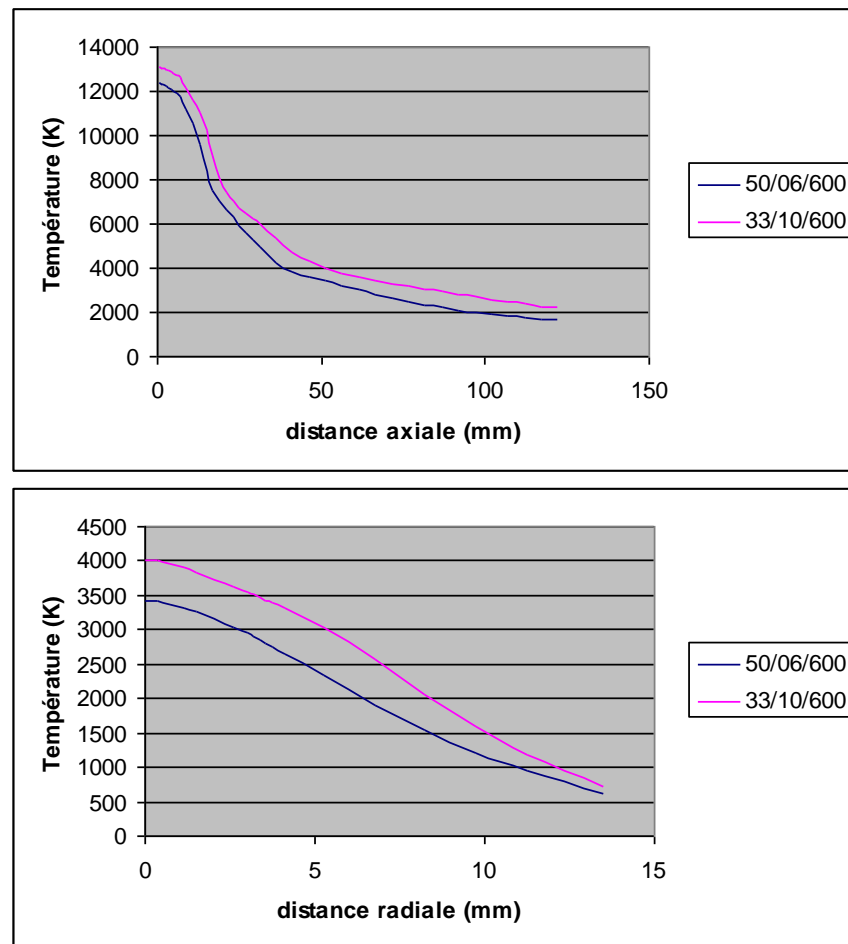


Figure 12 : Simulation des profils de températures axiales et en radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la PT-F4 pour 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 600 A comparés à ceux des conditions standard (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 600 A)

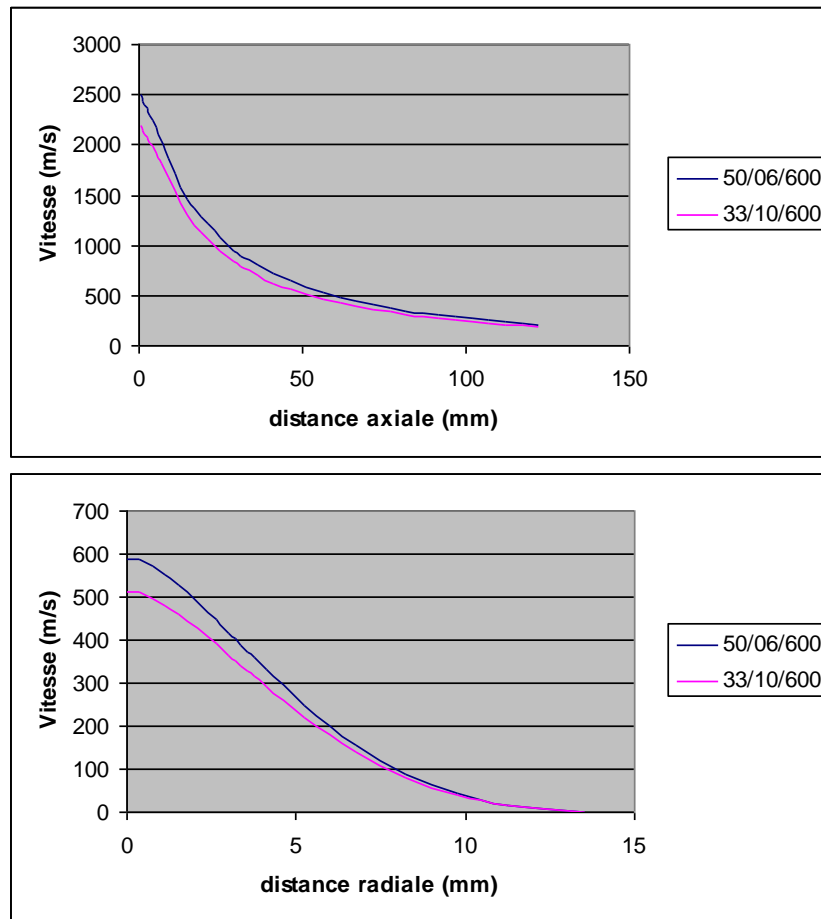


Figure 13 : Simulation des profils des vitesses axiales et en radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la PT-F4 pour 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 600 A comparés à ceux des conditions standard (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 600 A)

L'accroissement du débit massique avec une forte baisse du pourcentage volumique d'Hydrogène entraîne donc un raccourcissement sensible des isothermes avec une augmentation de la longueur des isovitesses. En effet, l'enthalpie du milieu est aussi globalement plus basse que pour le cas standard avec une augmentation sensible des vitesses. Les particules devraient donc être globalement moins chauffée par la combinaison de ces deux facteurs et la nanostructure être mieux conservée que dans le cas standard voire même que dans le cas précédent.

Les conséquences de ces conditions de projection se répercutent sur les particules projetées. Ainsi en considérant des particules de taille moyenne (43  $\mu\text{m}$ ) injectées de façon optimisée (valeurs déterminées de façon expérimentale

avec un système de contrôle en ligne de type S.D.C.) dans les plasma soit à des vitesses de :

- 16,1 m.s<sup>-1</sup> pour 30 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 600 A
- 15,8 m.s<sup>-1</sup> pour 30 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 300 A
- 16,9 m.s<sup>-1</sup> pour 40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 600 A
- 17,5 m.s<sup>-1</sup> pour 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 600 A

on peut obtenir leur vitesses axiales (cf. fig. 14) :

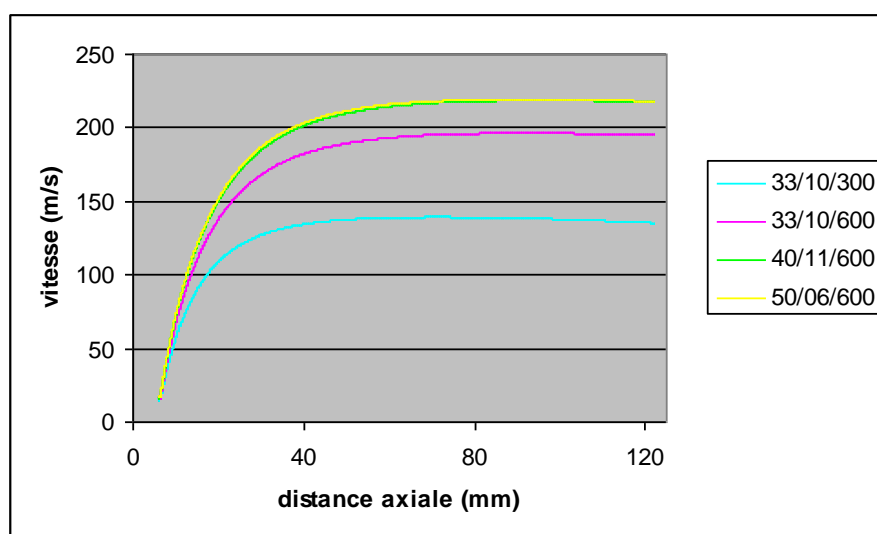


Figure 14 : Profil axial simulé des vitesses d'une particule de poudre Nanox S4007 de 43 µm de diamètre injectée dans les 4 plasma présentés précédemment

Les vitesses des particules sont globalement abaissées vis-à-vis de la condition standard lorsque l'intensité de courant a été diminuée de 600 A à 300 A. A l'opposé, les deux autres conditions jouant sur l'augmentation du débit massique et la diminution du pourcentage d'hydrogène donnent des vitesses de particules beaucoup plus importantes et similaires. Le temps de séjour pour 40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 600 A et 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 600 A est donc diminué alors que pour 30 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 300 A, le temps de séjour est augmenté assez fortement ce qui peut être néfaste pour la conservation de la nanostructure.

En visualisant les températures associées aux particules de taille moyenne pour ces mêmes conditions, les profils suivants sont obtenus (cf. fig. 15) :



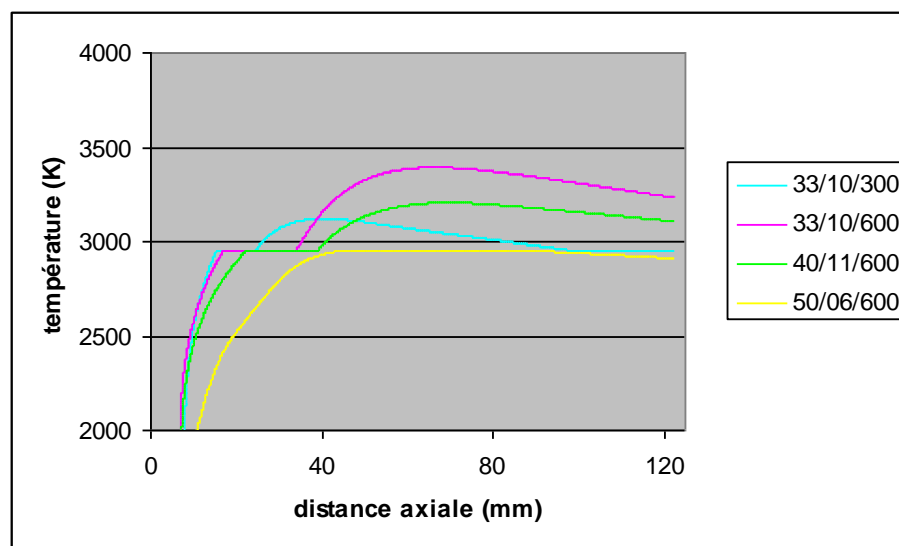


Figure 15 : Profil axial simulé des températures d'une particule de poudre Nanox S4007 de 43 µm de diamètre injectée dans les 4 plasma présentés précédemment

Dans tout les cas, les températures des particules sont abaissées vis-à-vis du cas standard. Cependant, dans deux cas soit 30 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 300 A d'une part et 40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 600 A d'autre part, c'est-à-dire à fort pourcentage d'hydrogène, le palier correspondant au point de fusion de la zircone est dépassé ce qui laisse présager d'une perte totale de nanostructure. Avec 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 600 A, la température des particules ne dépasse pas ce palier et on peut espérer la conservation d'une partie de la nanostructure tout en ayant une périphérie fondue ce qui permet une possible adhésion à un substrat.

Un fort débit massique et un faible pourcentage volumique d'hydrogène permettraient donc d'obtenir les conditions les plus favorables à la conservation de la nanostructure, et ce d'autant plus que les vitesses des particules sont alors relativement importantes favorisant l'impact. Comme on peut le voir sur la figure 14, par rapport au cas de référence 33/10/600, la plus grande vitesse est obtenue avec le débit le plus élevé d'argon et le plus faible pourcentage volumique d'hydrogène (50/06/600) mais elle n'est accrue que de moins de 30 m.s<sup>-1</sup>. Il convient aussi de souligner qu'avec un débit d'argon plus faible (40 L.mn<sup>-1</sup> au lieu de 50) mais avec un pourcentage d'hydrogène plus

élevé (22 % volumique contre 11 % volumique), la même vitesse est obtenue du fait de la plus forte constriction du jet.

Par rapport aux particules de diamètre moyen de 43  $\mu\text{m}$ , le comportement des particules aux extrema soit celles de 10 et 90  $\mu\text{m}$  de diamètre injectées avec la vitesse optimale des particules de 43  $\mu\text{m}$  est lui aussi important car il donne une idée de la variation de comportement de l'ensemble des grains de la Nanox S4007 vis-à-vis des grains de diamètre moyen.

Ainsi, pour les grains de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, les vitesses observées sont les suivantes (cf. fig. 16) :

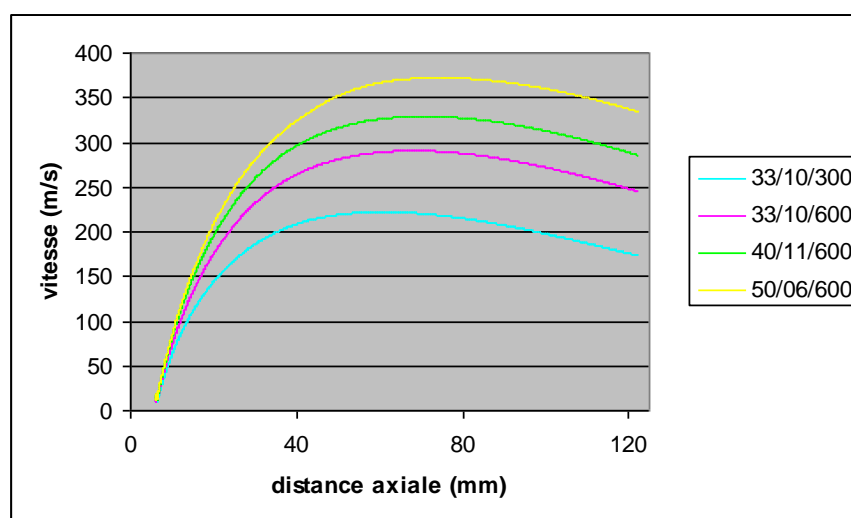


Figure 16 : Profil axial simulé des vitesses d'une particule de poudre Nanox S4007 de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre injectée dans les 4 plasma présentés précédemment

Et les températures observées sont les suivantes (cf. fig.17) :

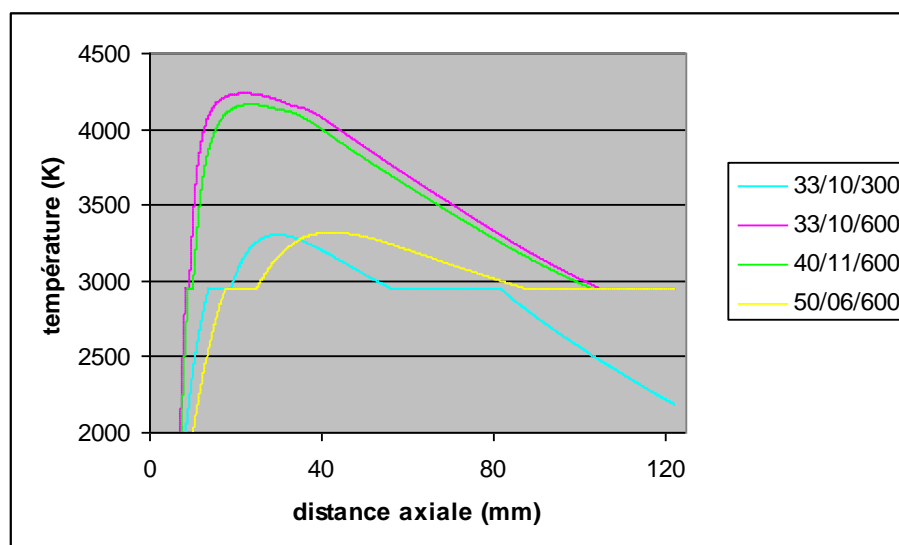


Figure 17 : Profil axial simulé des températures d'une particule de poudre Nanox S4007 de 10 µm de diamètre injectée dans les 4 plasma présentés précédemment

Les particules les plus légères atteignent rapidement des vitesses plus grandes que les grains de taille moyenne (comparer la figure 14 et la figure 16) d'où un temps de séjour plus bref dans le plasma. Cependant, du fait de leur petite taille, même si leurs trajectoires ne sont pas idéales, cela n'est pas suffisant pour ne pas les fondre entièrement comme le montre la figure 14 car toutes dépassent le palier de point de fusion de la zircone même si elles refroidissent ensuite rapidement (le cas le plus favorable étant 50/06/600). Ainsi, les particules les plus légères devraient perdre totalement leur nanostructure et ne servir au mieux que de "liant" à structure micrométrique pour les particules plus grosses, si elles ne se sont pas vaporisées avant. Il faut noter enfin que dans le cas 30 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 300 A, les particules les plus légères se sont totalement solidifiées avant d'atteindre un possible substrat (la distance de projection étant de 90 mm) pouvant ainsi jouer le rôle de poussières s'insérant dans le dépôt sans pourtant y adhérer le fragilisant ainsi.

Pour les particules de 90 µm de diamètre, les vitesses observées sont les suivantes (cf. fig. 18) :

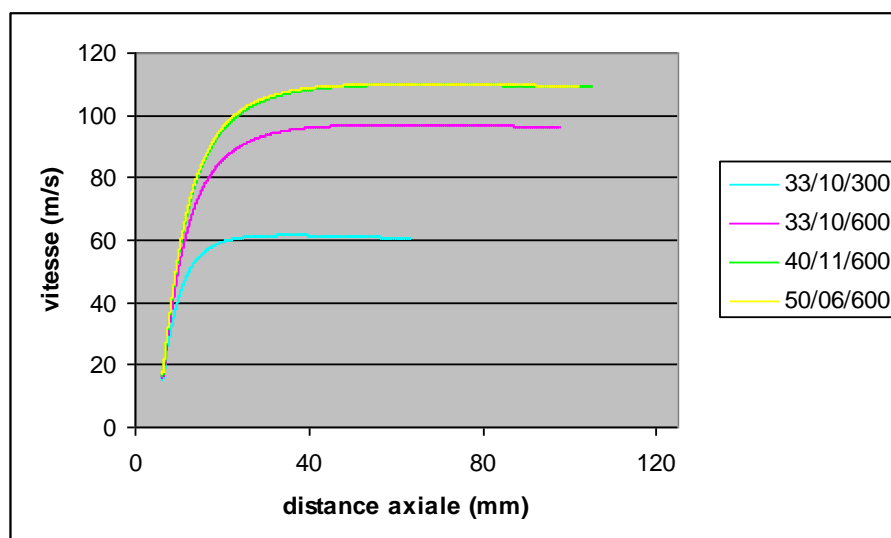


Figure 18 : Profil axial simulé des vitesses en fonction de la distance axiale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 90  $\mu\text{m}$  de diamètre injectée dans les 4 plasma présentés précédemment

Et les températures observées sont les suivantes (cf. fig.19) :

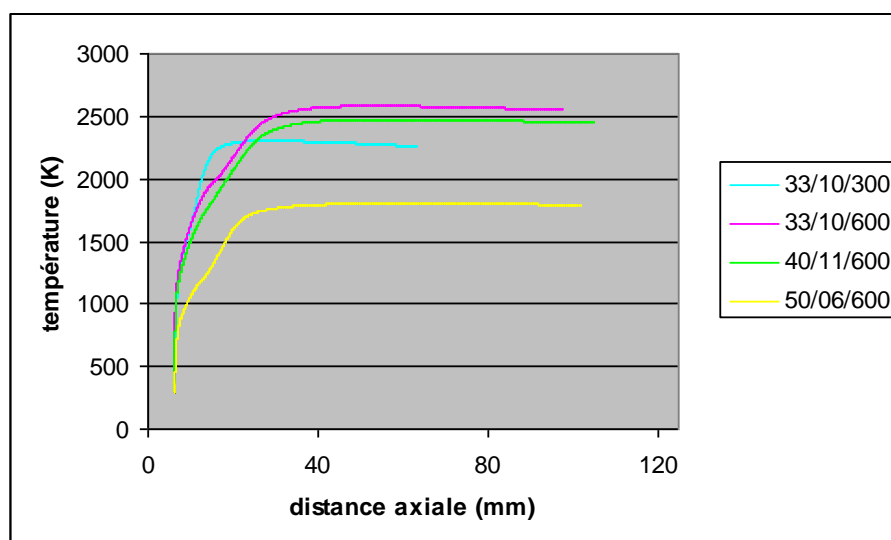


Figure 19 : Profil axial simulé des températures en fonction de la distance axiale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 90  $\mu\text{m}$  de diamètre injectée dans les 4 plasma présentés précédemment

Les gammes de vitesses observées sont bien plus faibles que dans les cas précédents ce qui se traduit par un temps de séjour plus important. Cependant, le transfert thermique reste insuffisant pour les fondre ne serait-ce qu'en

périphérie. Aussi, leur adhésion au substrat est compromise. Il faut par ailleurs noter que dans le cas de  $30 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et  $300 \text{ A}$ , les courbes s'arrêtent brusquement car les grains sortent de la zone de simulation qui recouvre la région projetée : ces particules ont donc de fortes chances d'être perdues dans l'environnement.

Ces différents résultats obtenus au moyen de Trajmet sont comparés à ceux obtenus au moyen de Jets et Poudres afin d'avoir une meilleure idée des flux thermiques mis en jeu à l'intérieur des particules de Nanox S4007.

Ainsi, en considérant les conditions  $30 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et  $300 \text{ A}$ , les profils des températures à cœur et en surface de particules de  $10, 43$  et  $90 \mu\text{m}$  sont représentées respectivement sur les figures 20, 21 et 22 :

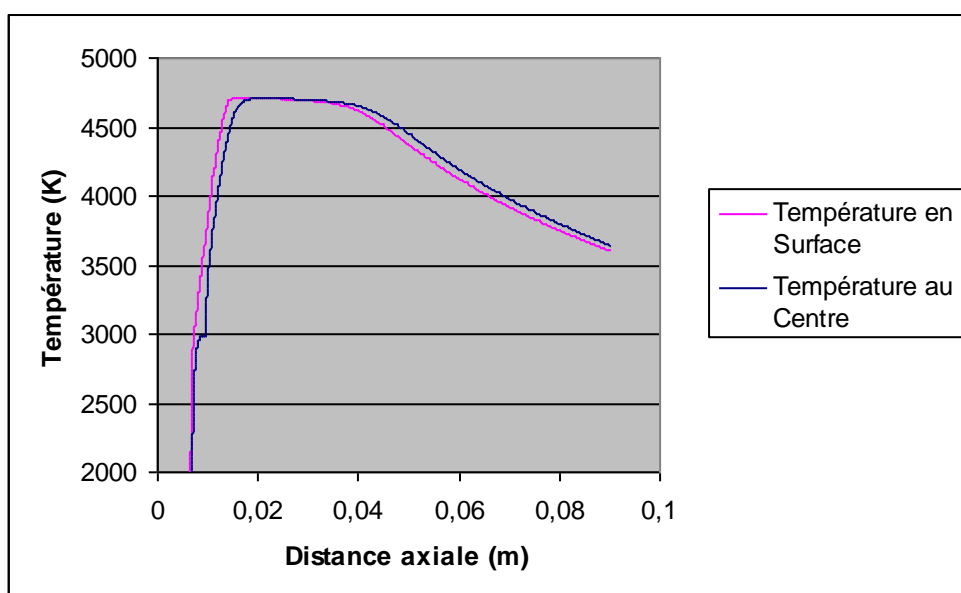


Figure 20: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de  $15,8 \text{ m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $33 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et  $300 \text{ A}$

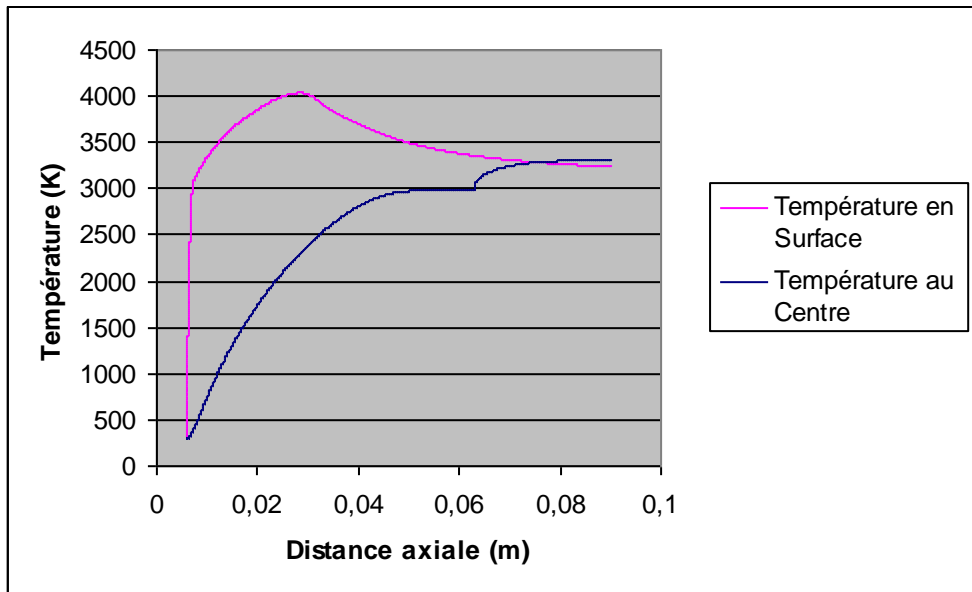


Figure 21: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 43  $\mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de  $15,8 \text{ m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $33 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et  $300 \text{ A}$

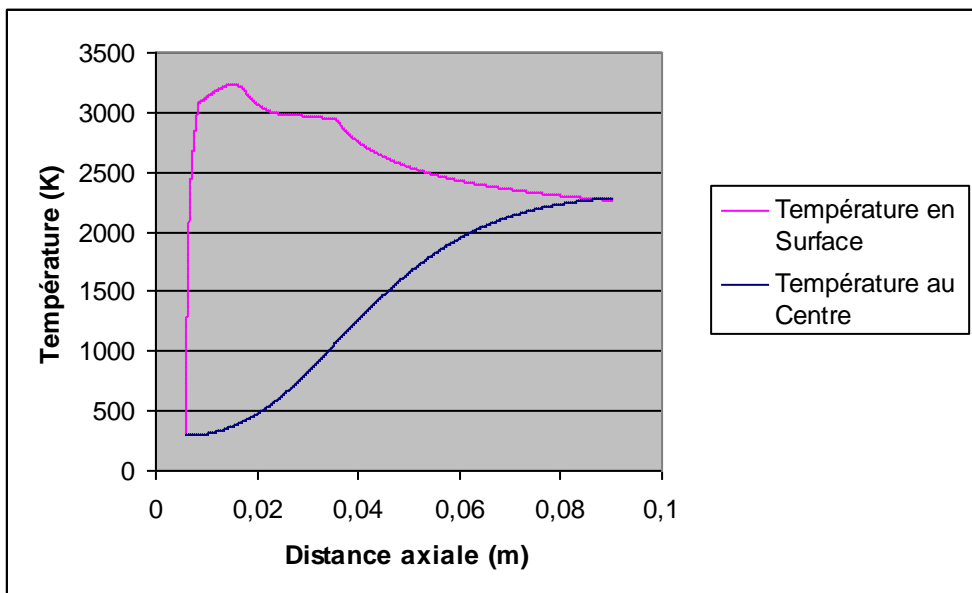


Figure 22: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 90  $\mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de  $15,8 \text{ m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $33 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et  $300 \text{ A}$

Les particules de 10  $\mu\text{m}$  comme celles de 43  $\mu\text{m}$  sont fondues à cœur pendant ainsi intégralement la nanostructure. A l'opposé, les particules de 90  $\mu\text{m}$  restent solides à cœur et leur surface est portée à moins haute température que dans le cas de la référence (cf. fig. 7) et ce moins longtemps, la proportion de nanostructure conservée dans la particule risque donc d'être bien plus importante et donc d'entraîner un plus fort pourcentage volumique de nanostructure dans le dépôt obtenu. Il faut toutefois prendre en compte que la particule se resolidifie aussi en cours de projection et comme dans le cas de référence, cela associé à des vitesses d'impact relativement faible ( $139 \text{ m.s}^{-1}$ ) risque de nuire à l'adhésion de la particule au substrat tout comme dans le cas de la référence.

De même, en considérant, les conditions  $40 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $11 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et 600 A, les figures 23,24 et 25 sont obtenus :

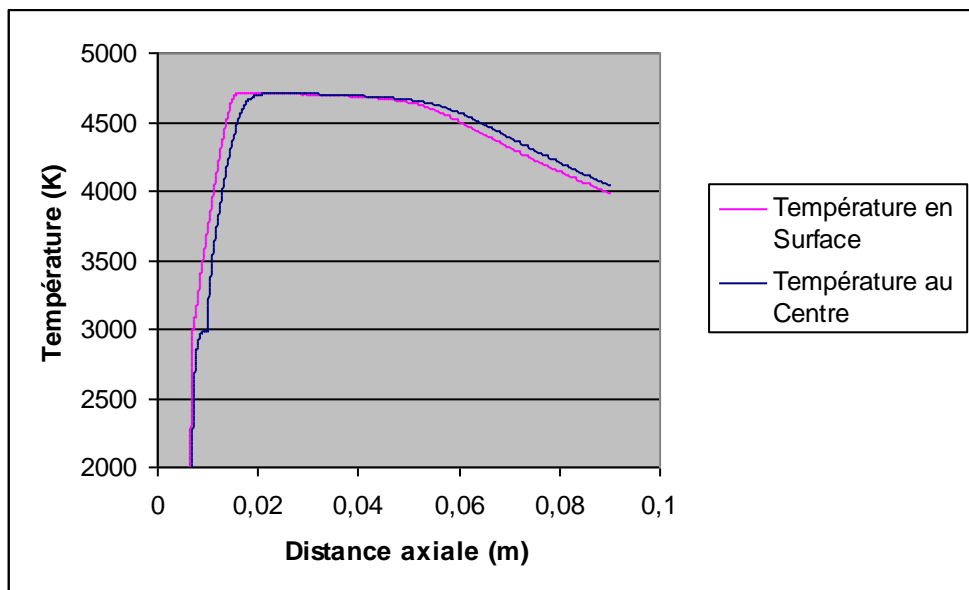


Figure 23: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de  $16,9 \text{ m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $40 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $11 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et 600 A

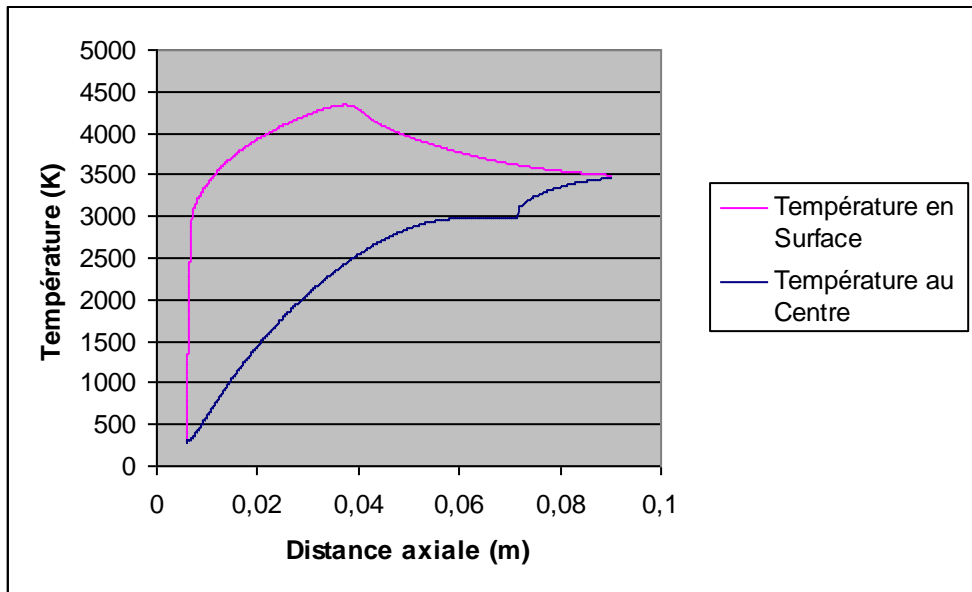


Figure 24: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 43  $\mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de  $16,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Argon,  $11 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  en Hydrogène et  $600 \text{ A}$

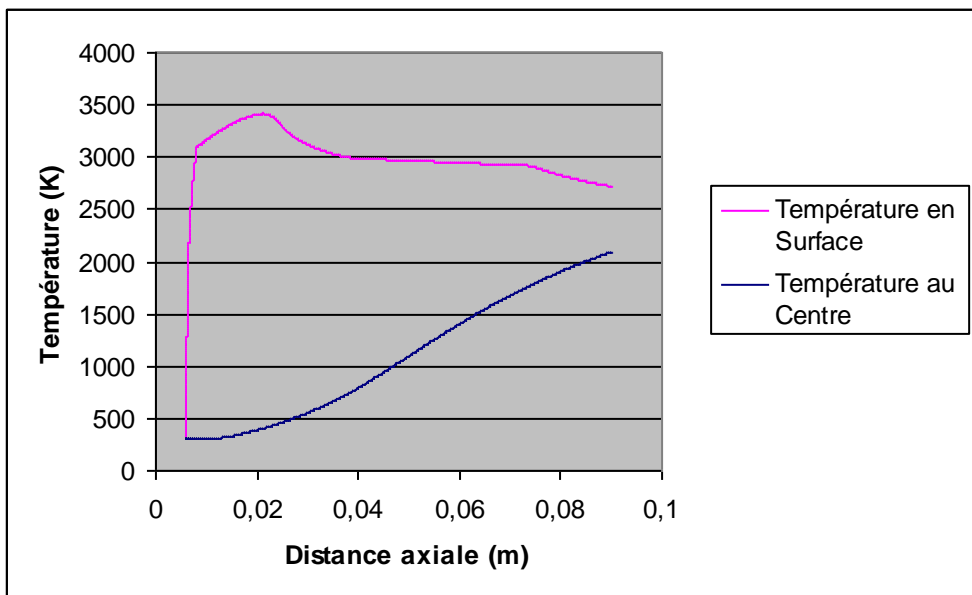


Figure 25: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 90  $\mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de  $16,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Argon,  $11 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  en Hydrogène et  $600 \text{ A}$



Les particules de 10  $\mu\text{m}$  comme celles de 43  $\mu\text{m}$  sont fondues à cœur pendant ici ainsi l'intégralité de leur nanostructure. Les particules de 90  $\mu\text{m}$  quant à elles ont un comportement analogue au cas de la référence (cf. fig. 7) mais avec une température à cœur légèrement plus basse (soit 2050 K contre 2300 K pour la référence entraînant une partie fondue légèrement moins importante) et surtout des vitesses d'impact plus élevées (soit de 150  $\text{m.s}^{-1}$ ) permettant d'obtenir un meilleur étalement de la particule sur le substrat vis à vis du cas de référence même si la surface est légèrement en dessous de la température de fusion à l'impact. Le pourcentage volumique de nanostructure conservé risque donc d'être supérieurs au cas de référence.

Enfin, en considérant les conditions 50  $\text{L.min}^{-1}$  d'Argon, 6  $\text{L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et 600 A avec Jets et Poudres, les températures obtenues pour des particules de 10, 43 et 90  $\mu\text{m}$  apparaissent sur les figures 26, 27 et 28 :

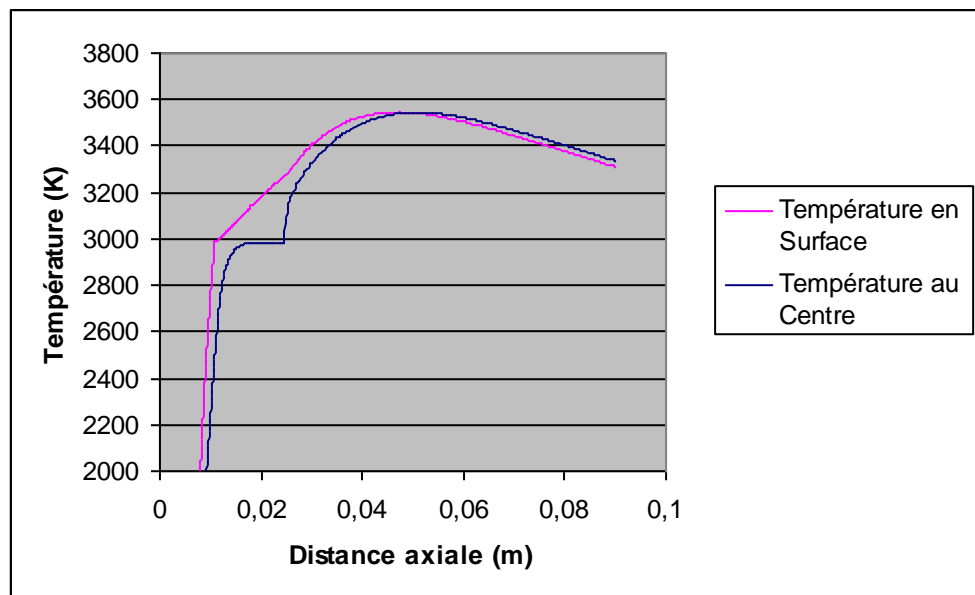


Figure 26: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre injectées avec une vitesse de 16,1  $\text{m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour 33  $\text{L.min}^{-1}$  d'Argon, 10  $\text{L.min}^{-1}$  en Hydrogène et 600 A

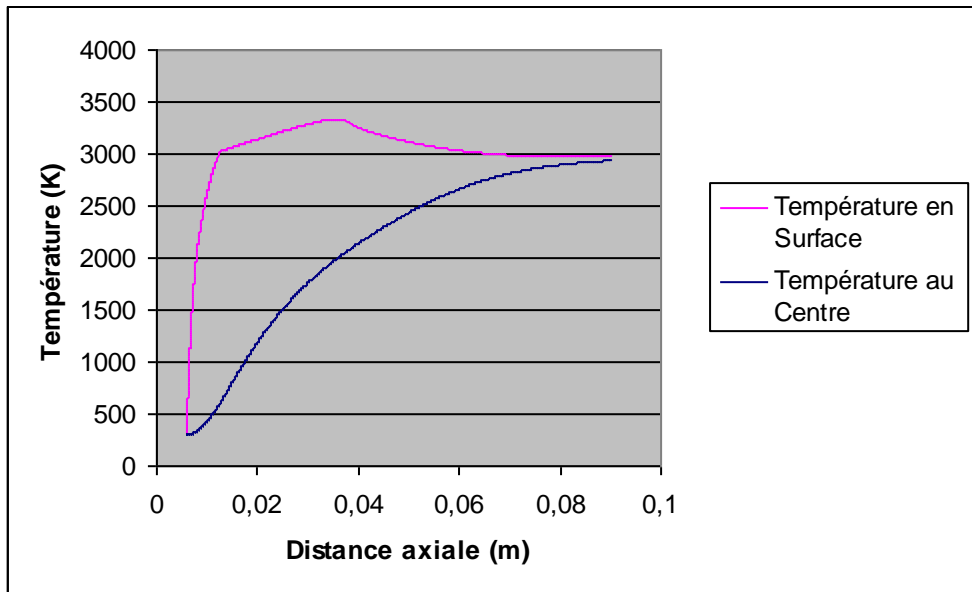


Figure 27: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 43 µm de diamètre injectées avec une vitesse de  $16,1 \text{ m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $33 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et  $600 \text{ A}$

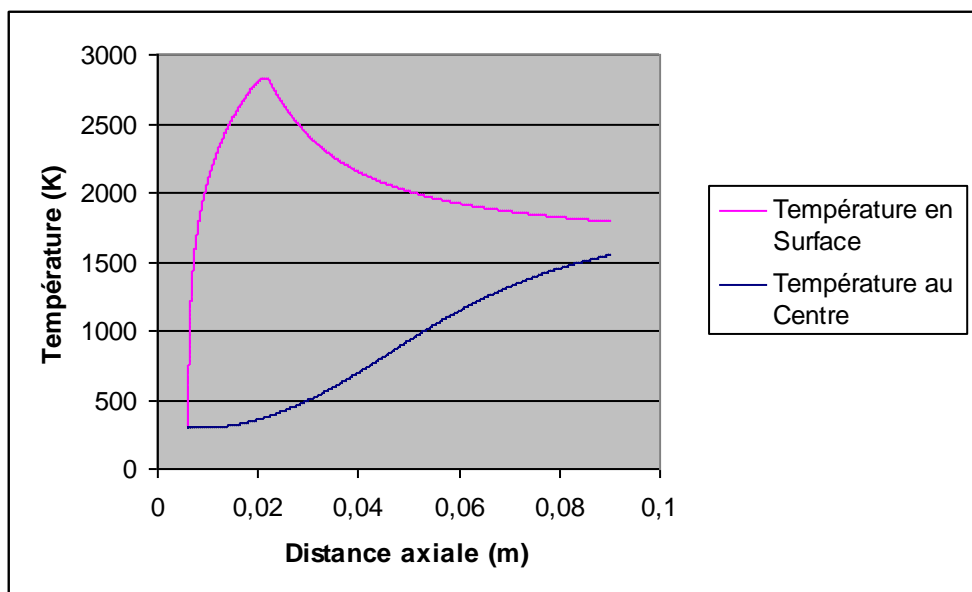


Figure 28: Profil axial simulé de la température de surface et centrale d'une particule de poudre Nanox S4007 de 90 µm de diamètre injectées avec une vitesse de  $16,1 \text{ m.s}^{-1}$  dans le plasma obtenu pour  $33 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et  $600 \text{ A}$

Les particules de 10  $\mu\text{m}$  sont fondues à cœur perdant ici ainsi l'intégralité de leur nanostructure. Les particules de 43  $\mu\text{m}$  quant à elles, si elles tendent à atteindre le palier du point de fusion de la zircone à cœur, elles ne le dépassent pas ce qui peut laisser supposer qu'une partie de la nanostructure est conservée tout en étant liquide en périphérie. Du fait que ces particules sont au milieu de la distribution de taille des particules de la Nanox S4007, cela implique qu'un volume de nanostructure plus important que dans les deux cas précédents peut être obtenus, les particules de diamètre proche de 43  $\mu\text{m}$  constituant la majorité de la poudre. De plus, les particules ayant un diamètre un peu plus important (60  $\mu\text{m}$  par exemple) se retrouvent fondues en surface alors que leur centre reste solide ce qui est favorable à la nanostructure. Enfin, les particules les plus grosses ne fondent pas et même si elles conservent l'intégralité de leur nanostructure, elles ont de chance d'adhérer au substrat sauf sous la forme d'infondus. Le dépôt résultant doit ainsi être bien plus nanométrique que les autres références citées précédemment. Ces résultats semblent globalement aller dans le sens de ce qui a été obtenu avec Trajmet.

Ainsi, en modifiant les différents paramètres de projection, la température des particules dans le plasma est abaissée et donc celles-ci sont plus susceptibles de conserver leur nanostructure. Cependant, les particules dans certains cas ne dépassent pas un palier correspondant au point de fusion de la zircone : le risque de ne pas fondre suffisamment la périphérie des grains de poudre de façon à pouvoir les déposer sur un substrat de façon adéquate est donc très présent et ce d'autant plus que le débit massique augmente et le pourcentage volumique d'hydrogène diminue. Cela pourrait conduire à terme à des dépôts pulvérulents physiquement inexploitable.

### III.2.2. Simulation de la torche Plazjet

Diverses simulations ont été effectuées avec la torche Plazjet en faisant varier les différents paramètres qui ont été définis dans le cadre d'un plan d'expérience (cf. II.4.3) permettant ainsi de déterminer les tendances de ce dernier.

Ces paramètres décrits précédemment sont le type de tuyère utilisé (Conique ou Step), le débit massique de gaz plasmagène, le pourcentage d'hydrogène et

l'intensité de courant utilisée. Par ailleurs, les vitesses d'injections sont fixées à  $23,5 \text{ m.s}^{-1}$  pour la tuyère Conique et  $30,1 \text{ m.s}^{-1}$  pour la de tuyère Step. Il faut noter que le programme ne prend en compte que le diamètre de sortie de la tuyère, le débit massique du gaz plasmagène et l'enthalpie correspondant à ce dernier. Cela limite ainsi fortement sa validité. Ainsi, avec une tuyère Conique, des valeurs de  $165 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote,  $85 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène (soit  $3,6 \text{ g.s}^{-1}$  de débit massique et 34 % d'Hydrogène) et 450 A, les profils suivants sont obtenus (cf. fig. 29 et30) :

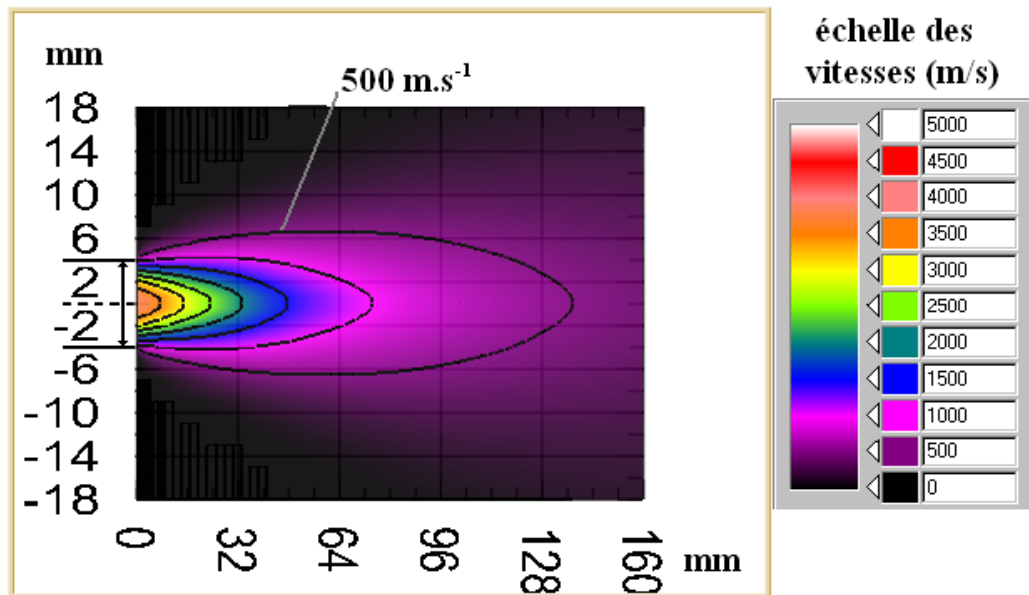


Figure 29 : Simulation du profil des vitesses en sortie de tuyère de la Plazjet Conique pour  $165 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote,  $85 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène et 450 A, avec courbes d'isovitesse toutes les  $500 \text{ m.s}^{-1}$

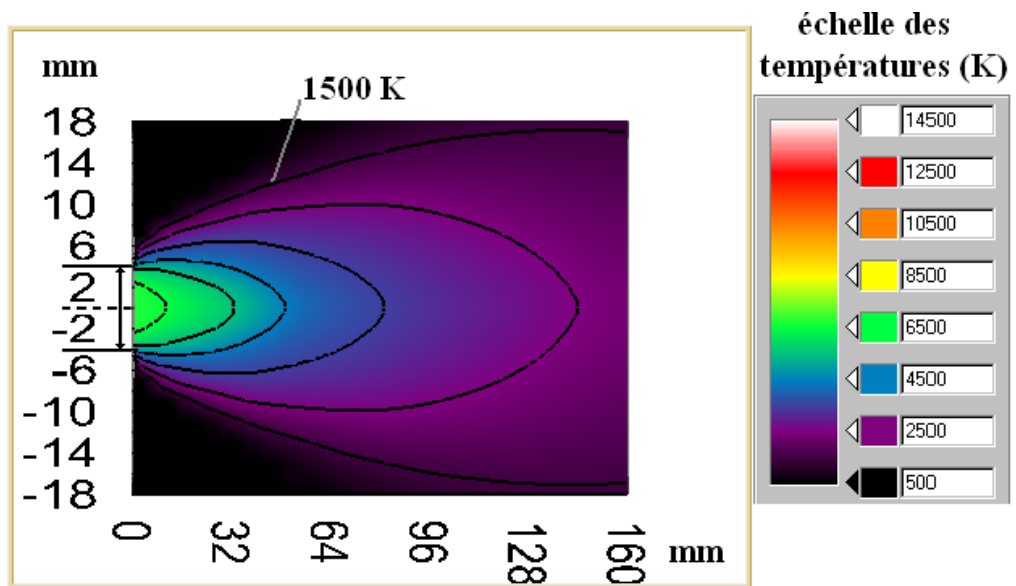


Figure 30 : Simulation du profil des températures en sortie de tuyère de la Plazjet Conique pour 165 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 85 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 450 A, avec courbes d'isothermes tout les 1000 K

Ces conditions seront utilisées comme références pour comparaison avec les différentes simulations obtenues.

En les comparant avec les conditions dites standards de la PT-F4, nous obtenons (cf. fig. 31 et 32) :

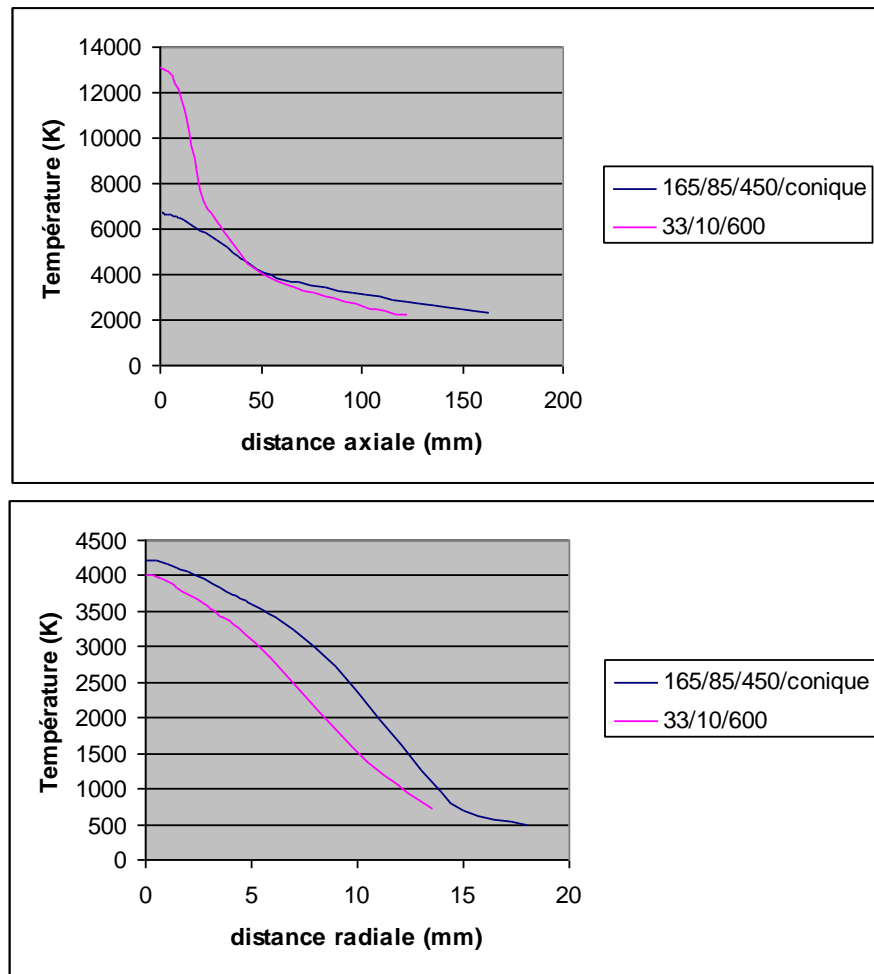


Figure 31 : Simulation des profils des températures axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la Plazjet Conique pour 165 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 85 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 450 comparé à ceux obtenus dans les conditions standard de la PT-F4, 33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 600 A

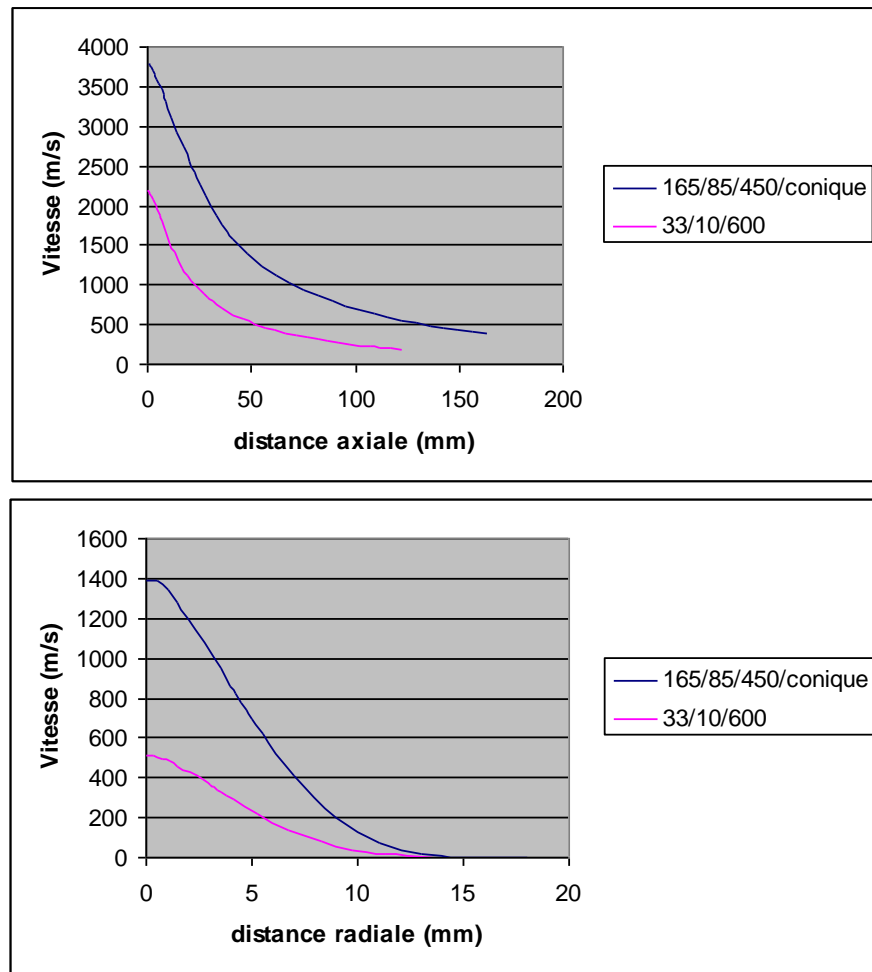


Figure 32 : Simulation des profils des vitesses axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la Plazjet Conique pour  $165 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote,  $85 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et 450 comparé à ceux obtenus dans les conditions standard de la PT-F4,  $33 \text{ L.min}^{-1}$  d'Argon,  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et 600 A

Ainsi, les gammes de température et de vitesse sont bien différentes entre la PT-F4 et la Plazjet Conique. Pour la Plazjet, les vitesses sont très importantes pouvant aller jusqu'à plus de  $3500 \text{ m.s}^{-1}$  en sortie de tuyère, cela permettrait donc d'entraîner des grains de poudre injectés avec plus de force qu'avec une PT-F4. Cela se traduirait par des temps de séjour plus courts et donc une limitation des échanges thermiques entre le plasma et les particules. Par ailleurs, les températures sont globalement plus faibles pour la Plazjet par rapport à la PT-F4 (elles ne dépassent pas les 7000 K ce qui est bien inférieur aux 13000 K d'une PT-F4 en sortie de tuyère). Les profils en présence sont donc des températures moyennement élevées mais ne s'abaissant que lentement avec la distance pour la Plazjet et des températures très élevées mais

s'abaissant très rapidement avec la distance pour la PT-F4. La comparaison n'est pas simple et ne permet pas de déterminer en l'état quel est le profil favorisant le plus la nanostructure.

Avec la torche Plazjet, en conservant le même type de tuyère que précédemment mais en augmentant le débit massique ( $5,6 \text{ g.s}^{-1}$ ) et en diminuant le pourcentage d'Hydrogène (25 %) (soit  $262 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote et  $88 \text{ L.min}^{-1}$  en Hydrogène) et l'intensité de courant (350 A) utilisés, les profils suivant sont observés (cf. fig. 33 et 34) :

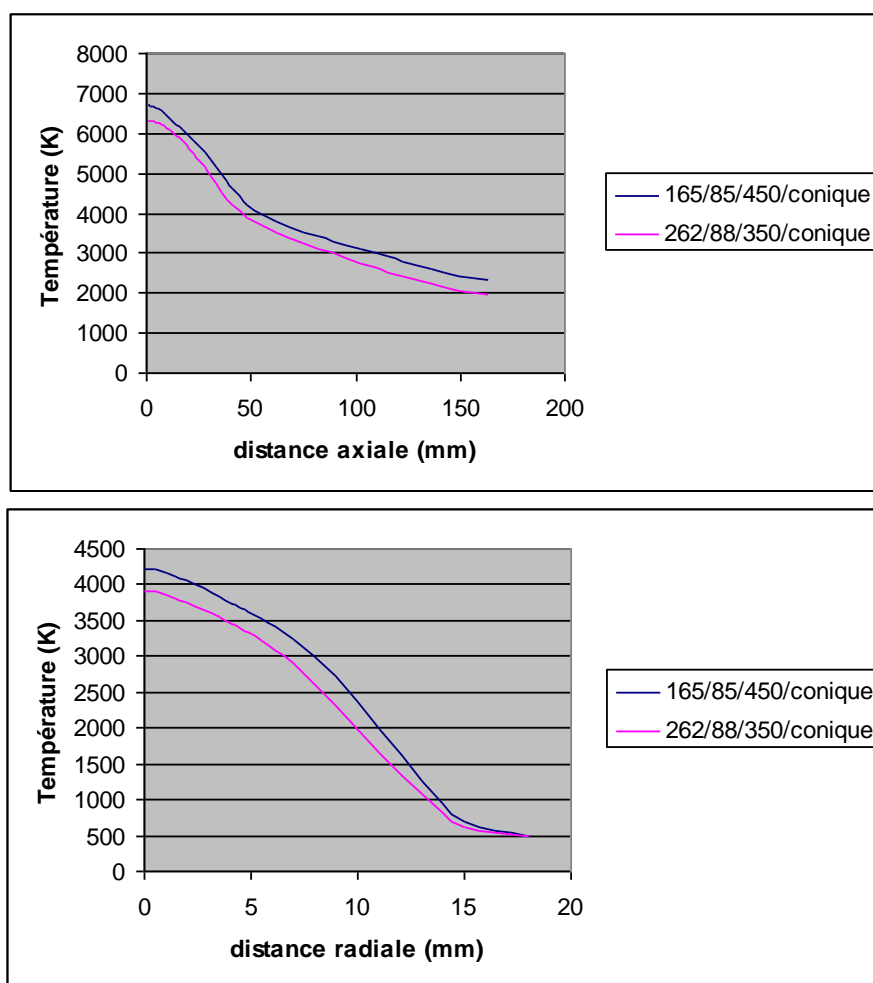


Figure 33 : Simulation des profils des températures axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la Plazjet Conique pour  $262 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote,  $88 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et 350 A comparés avec ceux des conditions standard (Plazjet Conique,  $165 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote,  $85 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et 450 A)



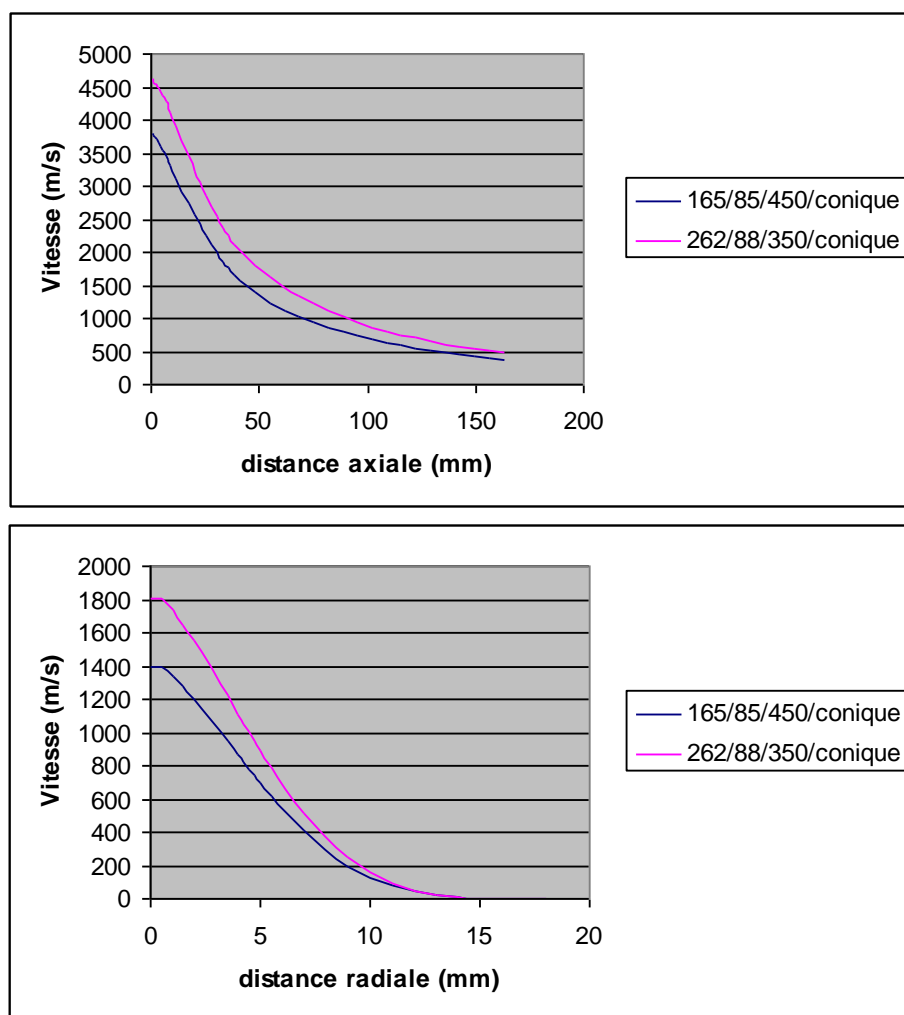


Figure 34 : Simulation des profils des vitesses axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la Plazjet Conique pour 262 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 88 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 350 A comparés avec ceux des conditions standard (Plazjet Conique, 165 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 85 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 450 A)

On note tout de suite que pour la deuxième condition, la réduction du pourcentage volumique d'hydrogène de 33 % à 25 % ne modifie pratiquement pas la tension alors que la gamme des températures est plus basse et corrélativement que la gamme des vitesses tend à être plus élevée. Ceci est dû principalement à la diminution d'enthalpie relative à l'abaissement du courant d'arc et l'augmentation du débit masse.

Ainsi sur l'axe de la torche à 50 mm de la sortie de tuyère, les températures ne sont que de 3900 K alors qu'au même endroit pour la référence, elles atteignent 4220 K. Les particules devraient ainsi être moins chauffées d'autant que leur vitesse est accrue par l'augmentation du débit masse (1800 m.s-1

contre 1390 m.s-1 pour la référence au même point que celui correspondant aux mesures de température). Elles devraient donc perdre moins de nanostructure.

En changeant de géométrie de tuyère c'est-à-dire en passant d'une Conique à une Step, les profils de vitesse et de température sont notablement modifiés. Ainsi, en prenant comme conditions 230 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 120 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène (soit 5,0 g.s<sup>-1</sup> de débit massique avec 34 % d'Hydrogène) et 450 A d'intensité de courant, les profils des figures 35 et 36 sont obtenus :

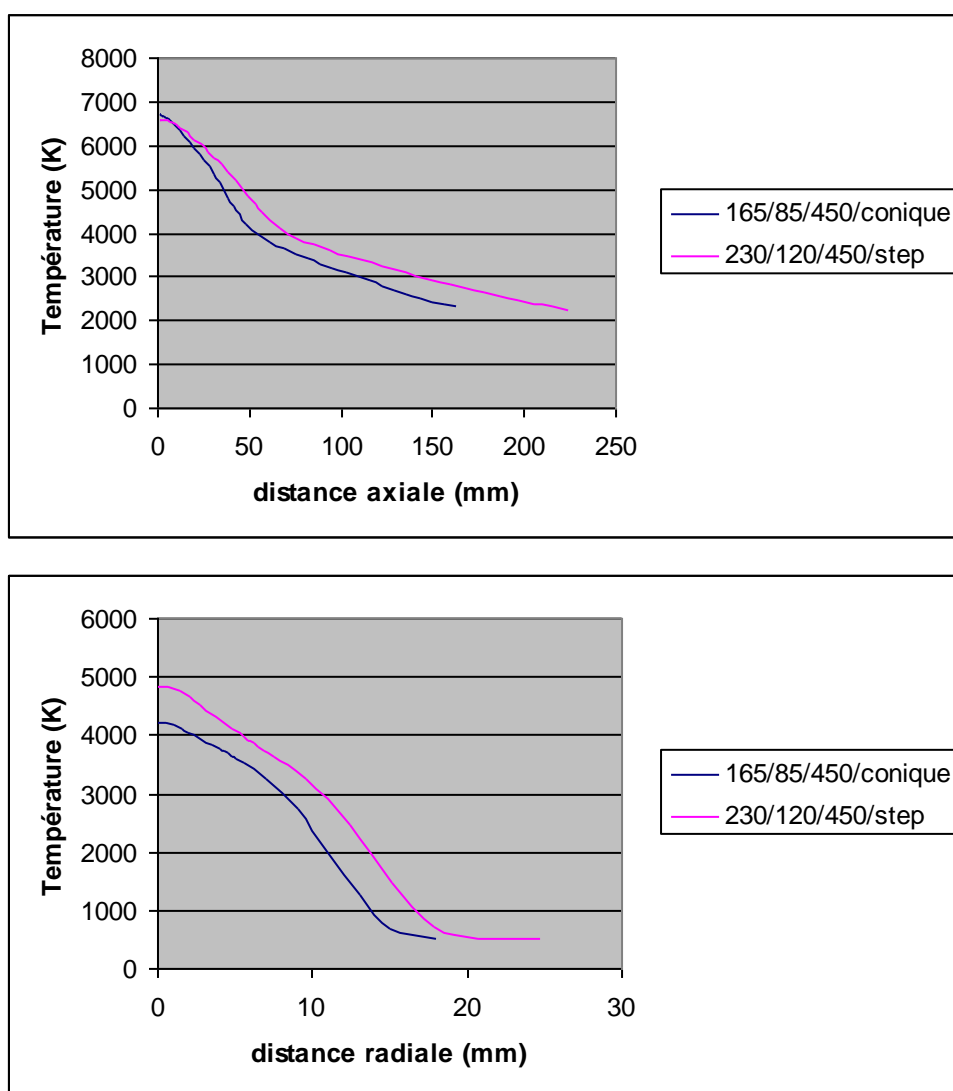


Figure 35 : Simulation des profils des températures axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la Plazjet Conique pour la Plazjet Step pour 230 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 120 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 450 A par rapport aux conditions standard (Plazjet Conique, 165 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 85 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 450 A)

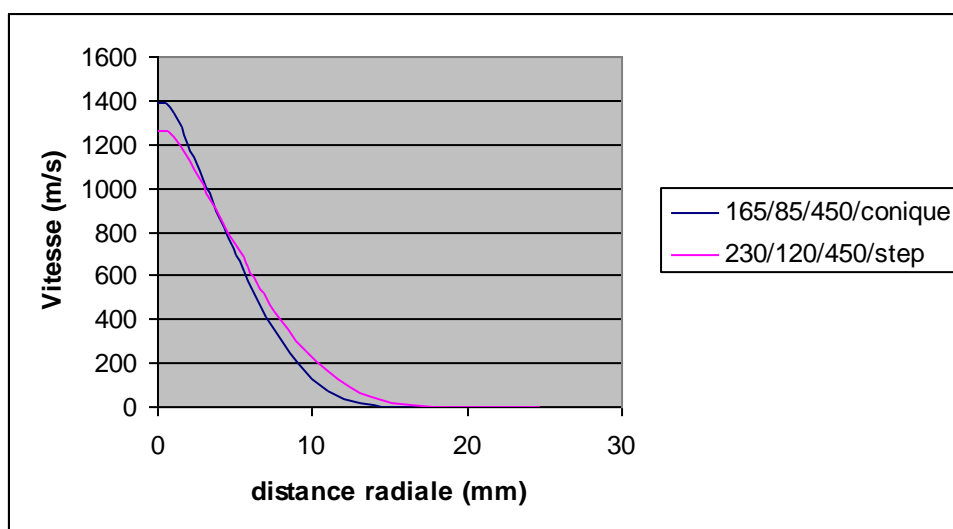
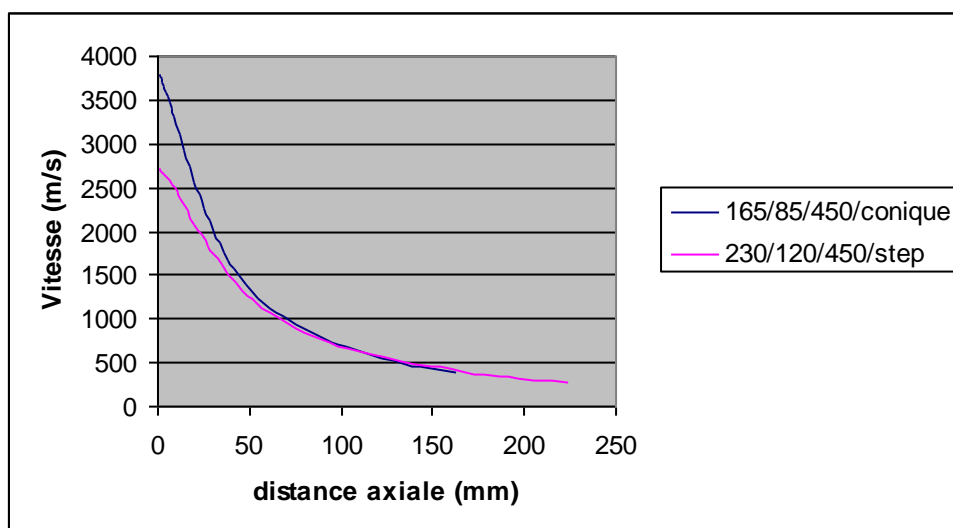


Figure 36 : Simulation des profils des vitesses axiales et radiales à 50 mm de la sortie de tuyère de la Plazjet Conique pour la Plazjet Step pour  $230 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote,  $120 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et 450 A par rapport aux conditions standard (Plazjet Conique,  $165 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote,  $85 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène et 450 A)

Les températures observées avec la Step sont globalement plus chaudes (ainsi à 50 mm sur l'axe de la torche, on a 4840 K contre 4220 K avec la Conique). Par ailleurs, les gammes de vitesses sont plus faibles et ce particulièrement dans la zone voisine de l'axe de la torche et dans laquelle est censée passer la majorité de la poudre (ainsi à 50 mm sur l'axe de la torche, on a  $1260 \text{ m.s}^{-1}$  contre  $1390 \text{ m.s}^{-1}$  avec la Conique). Il faut aussi noter qu'en s'éloignant de l'axe de la torche la vitesse des gaz devient bien plus élevée pour la Step que pour la

Conique, cela est dû au diamètre des sorties de tuyères respectives qui jouent sur l'aire de la section du débit massique (pour la Conique, la section est étroite ( $64 \text{ mm}^2$ ) mais les vitesses sont donc plus importantes alors que pour la Step, les vitesses sont plus faibles car la section est plus large ( $121 \text{ mm}^2$  c'est-à-dire presque le double de la Conique) d'où des variations plus graduelles.

En essayant de changer les paramètres globalement de façon à augmenter les vitesses et à diminuer les températures tout en conservant la tuyère Step, on aboutit à des profils du type de celui obtenu avec  $262 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote,  $88 \text{ L.min}^{-1}$  d'Hydrogène (soit  $5,6 \text{ g.s}^{-1}$  de débit massique avec 25 % d'Hydrogène) et 350 A (cf. fig. 37 et 38) :

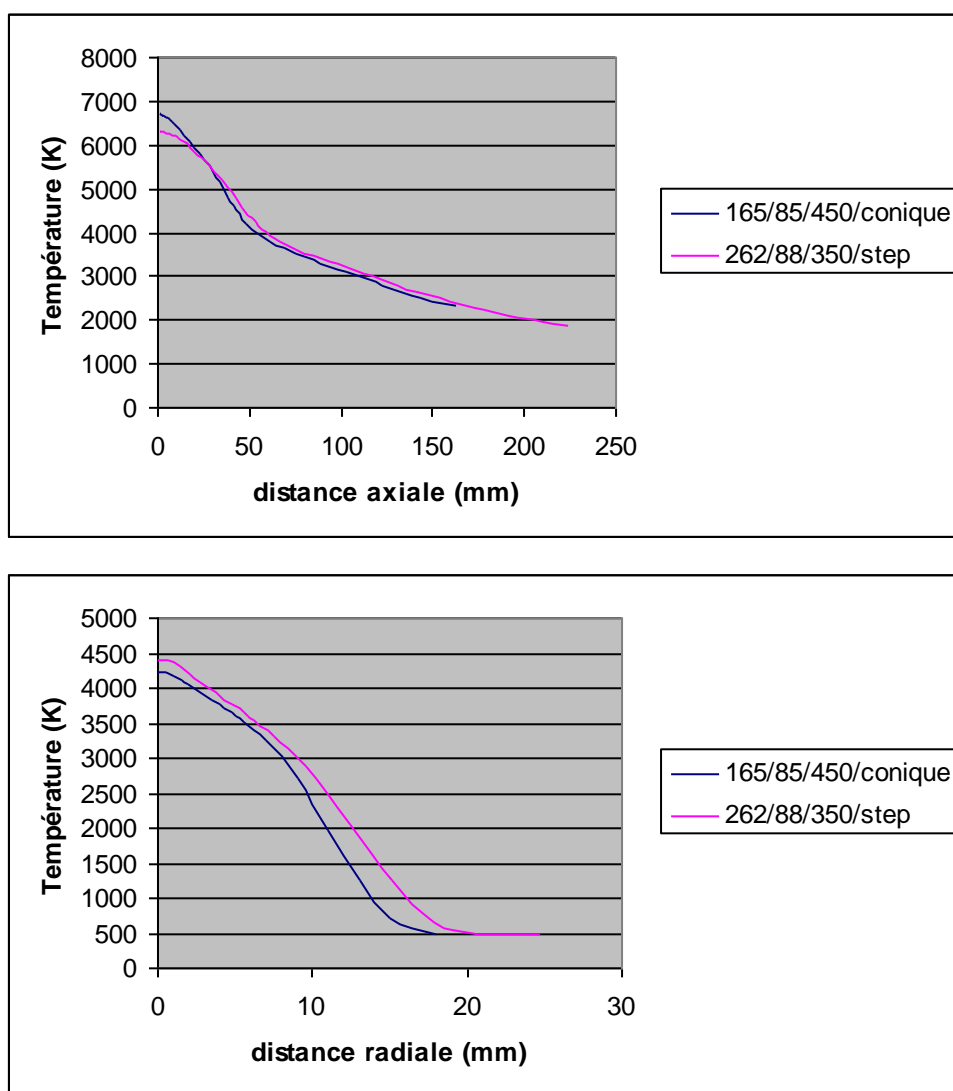


Figure 37 : Simulation des profils axiaux et radiaux des températures à 50 mm de la sortie de tuyère de la Plazjet Step pour  $262 \text{ L.min}^{-1}$  d'Azote,  $88 \text{ L.min}^{-1}$

d'Hydrogène et 350 A comparé aux conditions standard (Plazjet Conique, 165 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 85 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 450 A)

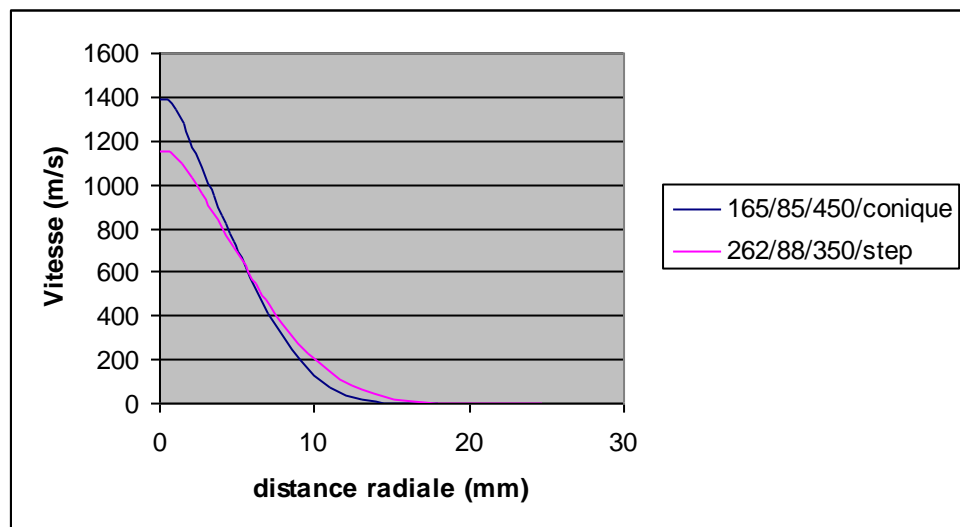
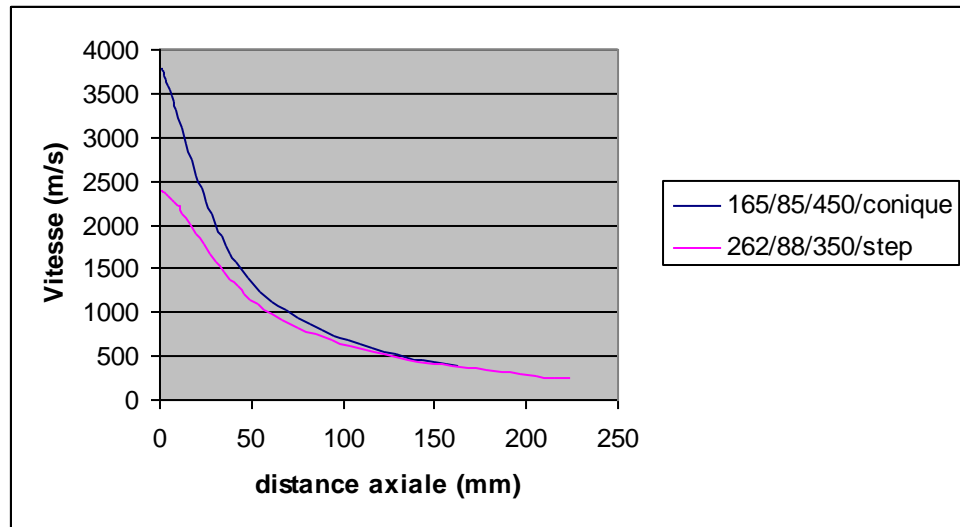


Figure 38 : Simulation des profils axiaux et radiaux des vitesses à 50 mm de la sortie de tuyère de la Plazjet Step pour 262 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 88 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 350 A comparé aux conditions standard (Plazjet Conique, 165 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 85 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène et 450 A)

Les gammes de vitesses sont plus basses que dans le premier cas (soit 230 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 120 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène et 450 A) avec la tuyère Step (ainsi à 50 mm sur l'axe de la torche, on a 1150 m.s<sup>-1</sup> pour 1260 m.s<sup>-1</sup>), les températures étant assez voisines. De plus, le transfert thermique ne devrait pas être très différent (avec 25 % d'hydrogène au lieu de 34 %).

Rien ne peut toutefois être affirmé avant d'avoir examiné le devenir de particules de zircone dans les plasmas obtenus avec une tuyère Step.

Au moyen du logiciel Trajmet, les profils de vitesse et température de surface des particules de zircone de 43  $\mu\text{m}$  de diamètre projetées avec une torche Plazjet dans les conditions précédentes sont simulés en fonction de la distance, les vitesses d'injection des particules étant déterminées de façon expérimentale de façon à optimiser les dépôts obtenus soit 23,5  $\text{m.s}^{-1}$  pour une tuyère Conique et 30,1  $\text{m.s}^{-1}$  pour une tuyère Step. Les profils du graphique 39 sont ainsi obtenus :

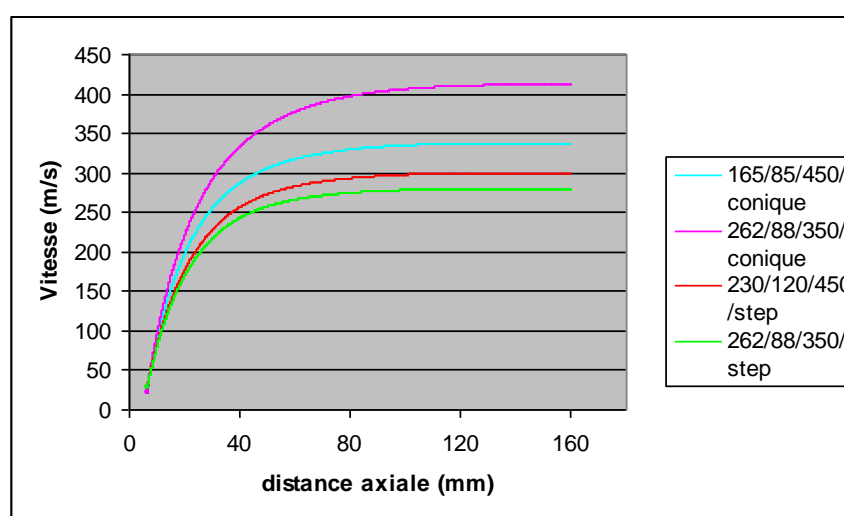


Figure 39 : Profil axial simulé des vitesses d'une particule de poudre Nanox S4007 de 43  $\mu\text{m}$  de diamètre injectée dans les quatre plasma présentés précédemment

Ainsi, on voit que les particules projetées avec la tuyère Step sont bien moins accélérées qu'avec la tuyère Conique ce qui se traduit par un temps de séjour plus élevé dans le plasma c'est à dire un risque de perte de nanostructure. Par ailleurs, les vitesses les plus élevées de particules ont été obtenues avec un fort débit massique et un faible pourcentage d'hydrogène (soit 262  $\text{L.min}^{-1}$  d'Azote et 88  $\text{L.min}^{-1}$  en Hydrogène) et ce alors même que l'intensité de courant était seulement de 350 A (à comparer avec les 450 A utilisés pour la référence Plazjet). Une faible intensité de courant devrait normalement réduire légèrement la vitesse du plasma si l'on applique les règles de M.P. Planche

établies pour la PTF4 mais l'effet du débit masse multiplié par 1,6 compense la réduction de courant plus que largement.

En parallèle, nous obtenons pour les températures des particules moyennes les profils suivants (cf. fig. 40) :

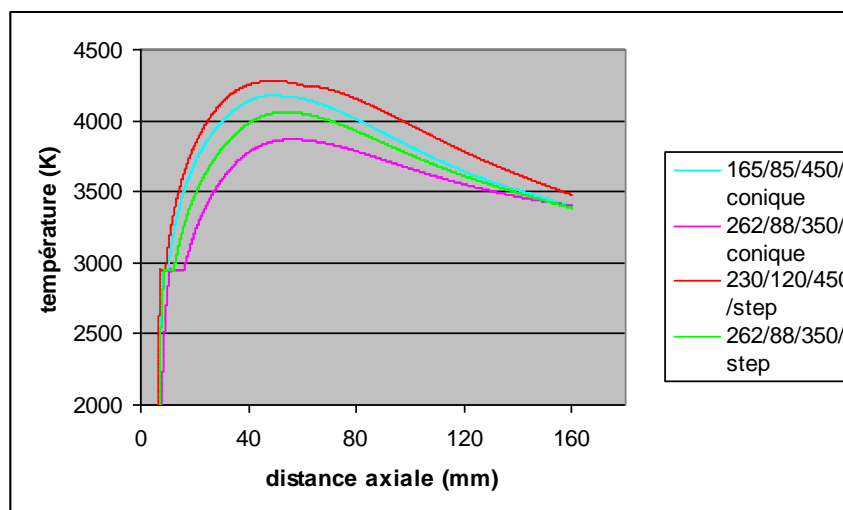


Figure 40 : Profil axial simulé des températures d'une particule de poudre Nanox S4007 de 43 µm de diamètre injectée dans les quatre plasma présentés précédemment

Les particules sont toutes fortement chauffées dépassant de beaucoup leur point de fusion reconnaissable au palier en début de trajet. Elles risquent donc d'être fortement fondues ce qui entraînerait à terme la perte de l'intégralité de la nanostructure. Ces particules, d'après le modèle, ne pourraient donc servir au mieux que de liant pour l'obtention de dépôts nanostructurés. Cela dit, on peut observer que les températures les plus élevées (de l'ordre de 4280 K) sont obtenues avec une tuyère Step, une forte intensité électrique (450 A), un fort pourcentage volumique d'hydrogène (34 %). A l'opposé, le profil avec le maximum le moins élevé est obtenu avec une tuyère Conique, un plus faible pourcentage volumique d'hydrogène (25 %), un débit massique plus grand (5,6 g.s<sup>-1</sup>) et une intensité électrique moins élevée (350 A).

Le comportement des grains de poudre peut être différent de ce que nous avons vu pour les tailles des extrema (soit 10 µm et 90 µm). Ainsi, pour les grains de 10 µm de diamètre, les vitesses observées sont les suivantes (cf. fig. 41) :

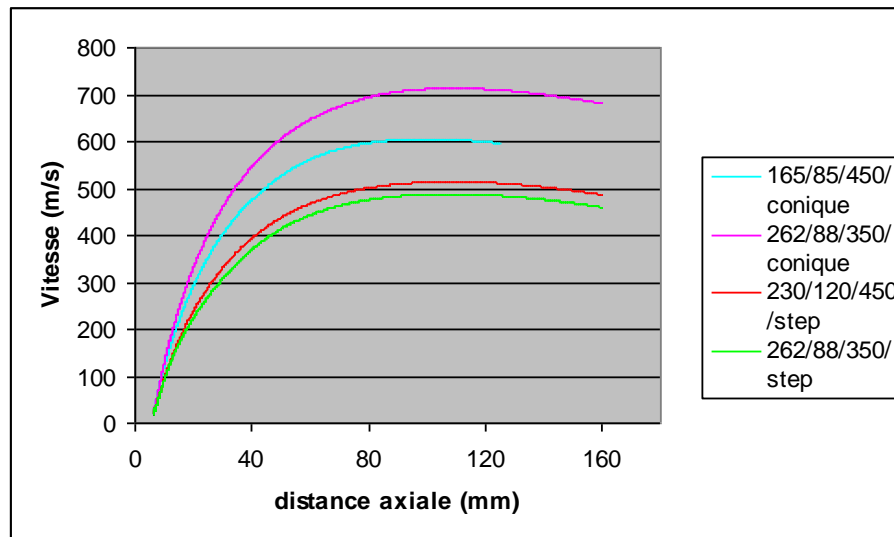


Figure 41 : Profil axial simulé des vitesses d'une particule de poudre Nanox S4007 de 10 µm de diamètre injectée dans les quatre plasma présentés précédemment

Et les températures observées sont les suivantes (cf. fig.42) :

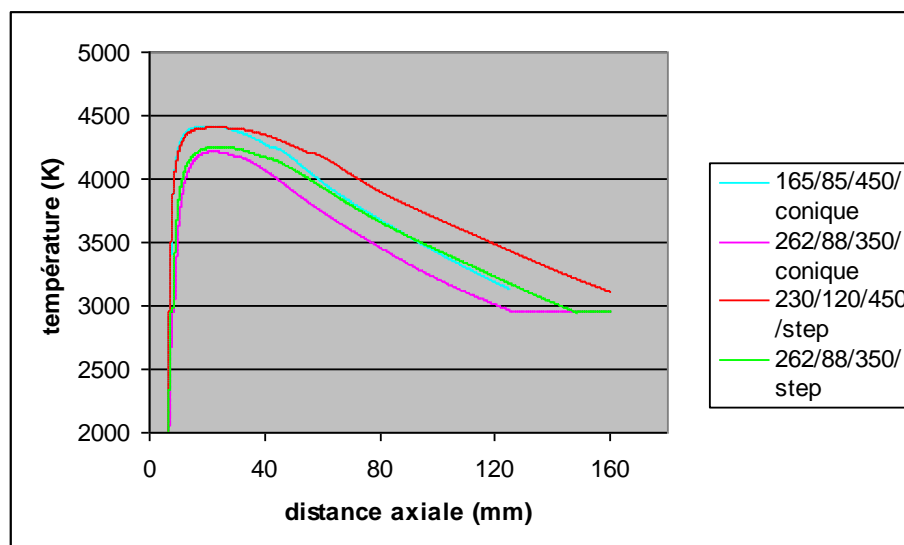


Figure 42 : Profil axial simulé des températures d'une particule de poudre Nanox S4007 de 10 µm de diamètre injectée dans les quatre plasma présentés précédemment

Les particules les plus légères atteignent rapidement des vitesses plus grandes que pour les grains de taille moyenne d'où un temps de séjour plus bref dans le plasma. Cependant, du fait de leur petite taille, cela n'est pas suffisant pour ne



pas les fondre entièrement cf. fig. 28 où toutes dépassent le palier de point de fusion de la zircono même si elles refroidissent ensuite rapidement. Au mieux, elles pourront servir de liant micrométrique dans le dépôt, si elles ne sont pas vaporisées auparavant.

Pour les particules de 90  $\mu\text{m}$  de diamètre, les vitesses observées sont résumées figure 43 :

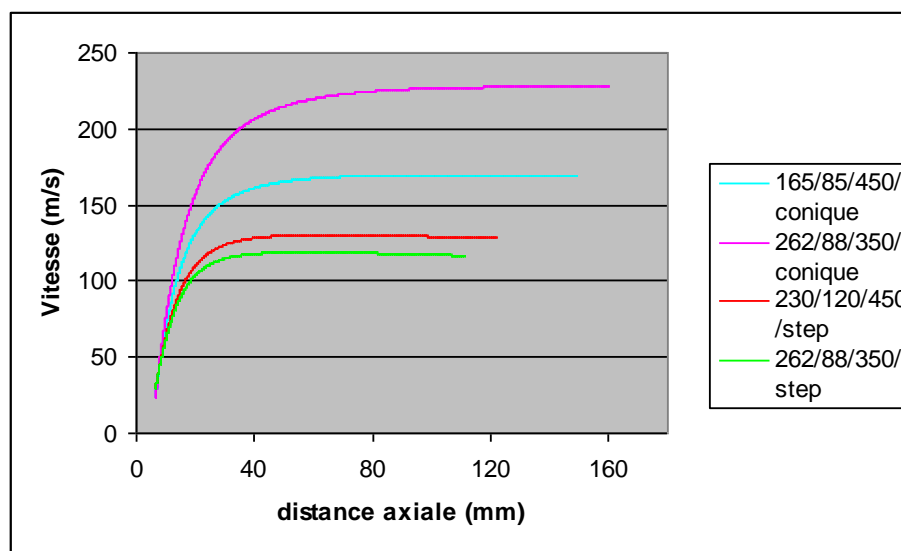


Figure 43 : Profil axial simulé des vitesses d'une particule de poudre Nanox S4007 de 90  $\mu\text{m}$  de diamètre injectée dans les 4 plasma présentés précédemment

et les températures sur la figure 44 :

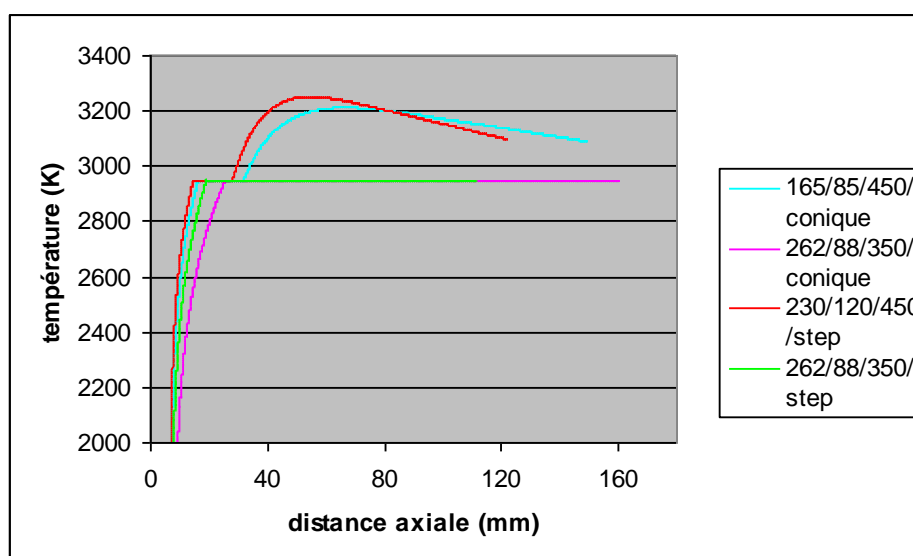


Figure 44 : Profil axial simulé des températures d'une particule de poudre  
Nanox S4007 de 90  $\mu\text{m}$  de diamètre injectée dans les 4 plasma présentés  
précédemment

Les gammes de vitesse observées sont bien plus faibles que dans les cas précédents ce qui peut se traduire par un temps de séjour plus important. Les particules restent cependant bien moins chauffées en périphérie que les particules de taille plus faible. Par ailleurs et pour les conditions utilisant un fort débit massique ( $5,6 \text{ g.s}^{-1}$ ), un faible pourcentage volumique d'hydrogène (24 %) et une faible intensité de courant (350 A), les particules atteignent mais ne dépassent pas le palier de fusion de la zircone ce qui voudrait dire que ces dernières ne seraient que fondues partiellement en périphérie. Ces dernières pourraient ainsi conserver une proportion très importante de nanostructure et ce, jusqu'à leur arrivée sur un éventuel substrat. Cela permettrait (du fait de leur volume) d'obtenir une forte quantité de nanostructure mais encore faut-il qu'elles puissent adhérer au substrat de façon correcte et qu'elles ne soient pas envoyées hors de la zone projetée.

Ainsi, globalement, les températures des particules sont bien plus élevées avec utilisation de la torche Step ce qui ne favorise pas du tout la conservation de la nanostructure. L'utilisation d'une tuyère Conique devrait donc être favorisée.

Par ailleurs, une faible intensité de courant, un fort débit massique et un faible pourcentage d'Hydrogène semblent limiter au mieux la température à la surface des particules les plus volumineuses aidant ainsi à garder la nanostructure, le liant étant fourni par les particules les plus petites fondues. En combinant ces différents paramètres, la conservation d'un maximum de nanostructure peut donc être envisagée. Le comportement de ces particules simulé reste cependant à confirmer au niveau expérimental.

### III.3. Mesures en ligne

Afin de vérifier en partie la validité des résultats obtenus par simulation numérique des températures et vitesses de particules de zircone, des observations au moyen du système Spraywatch ont été effectuées pour les différentes conditions simulées dans la partie précédente.

### III.3.1. Observations de projections avec une torche PT-F4

Ainsi, pour les mesures effectuées avec la torche PT-F4, le système Spraywatch est positionné à 90 mm de la sortie de tuyère soit la distance de tir avec cette torche. Par ailleurs, le débit de poudre Nanox S4007 est fixé à la valeur la plus faible possible (de l'ordre d'1 à 2  $\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}$ ) afin de permettre une bonne détection au niveau de la caméra.

Les vitesses et températures obtenues sont représentées, pour 30  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Argon, 10  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Hydrogène, 600 A et 3,5  $\text{L}\cdot\text{mn}^{-1}$  en débit de gaz porteur, sur les figures 45 et 46 :

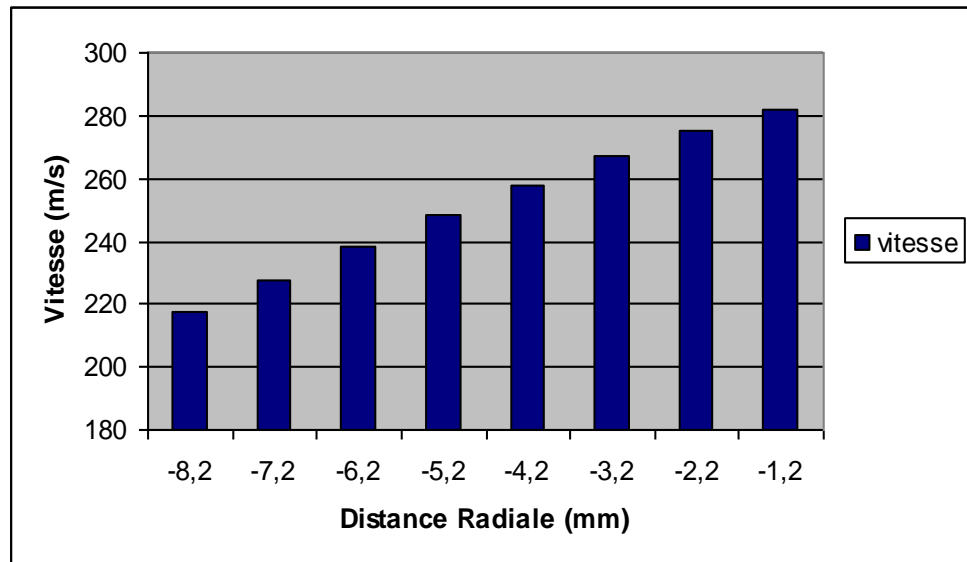


Figure 45 : Distribution radiale des vitesses moyennes mesurées des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4, 30  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Argon, 10  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Hydrogène, 600 A et 3,5  $\text{L}\cdot\text{mn}^{-1}$  en débit de gaz porteur

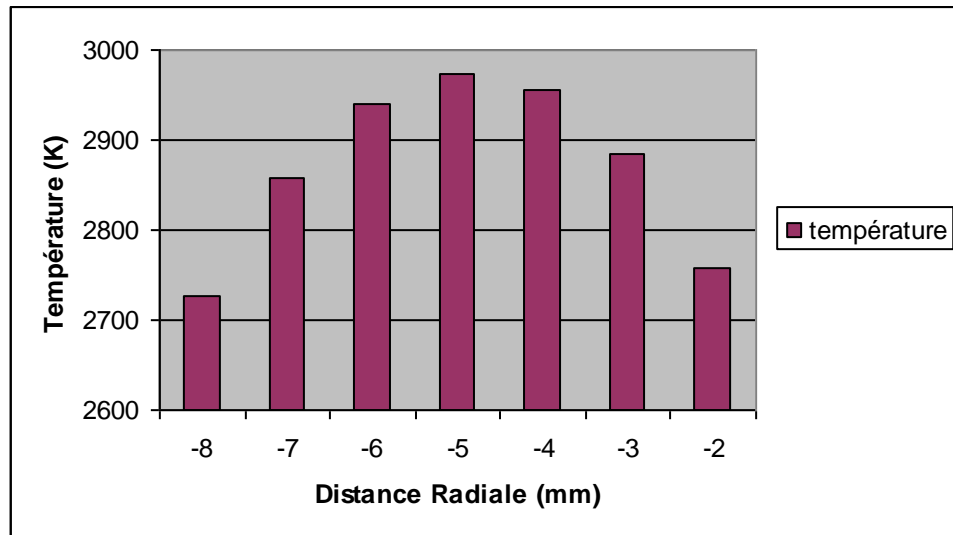


Figure 46 : Distribution radiale des températures moyennes mesurées des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4, 30 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A et 3,5 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur

Celles obtenues pour 30 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 300 A et 3,0 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur sont représentées sur les figures 47 et 48 :

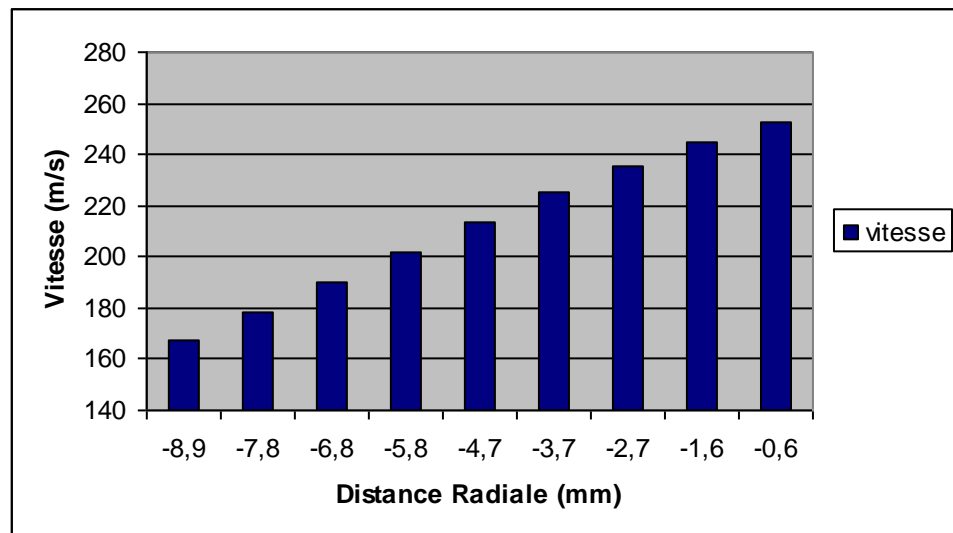


Figure 47 : Distribution radiale des vitesses moyennes mesurées des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4, 30 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 300 A et 3,5 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur

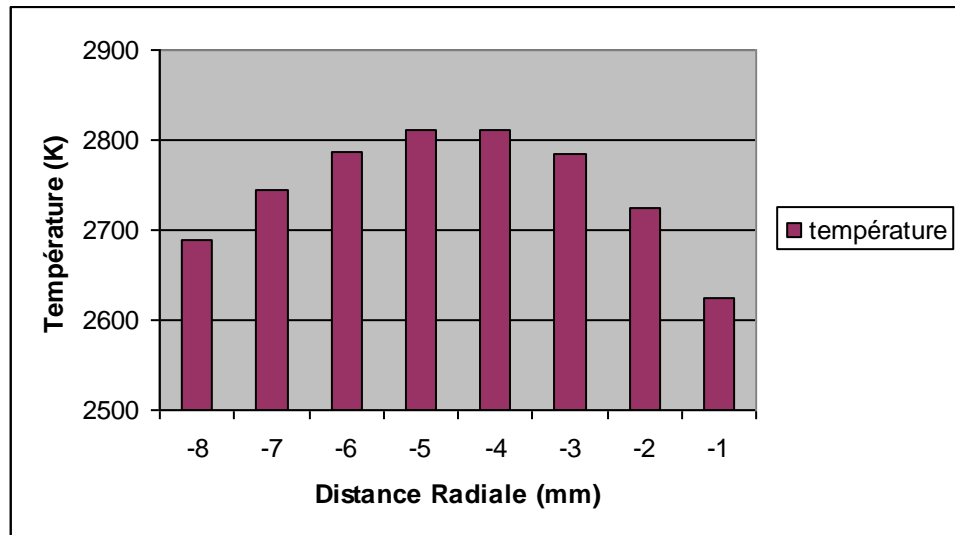


Figure 48 : Distribution radiale des températures moyennes mesurées des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4, 30 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 300 A et 3,5 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur

Pour 40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A et 4,0 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur, les profils sont les suivants (cf. fig. 49 et 50) :

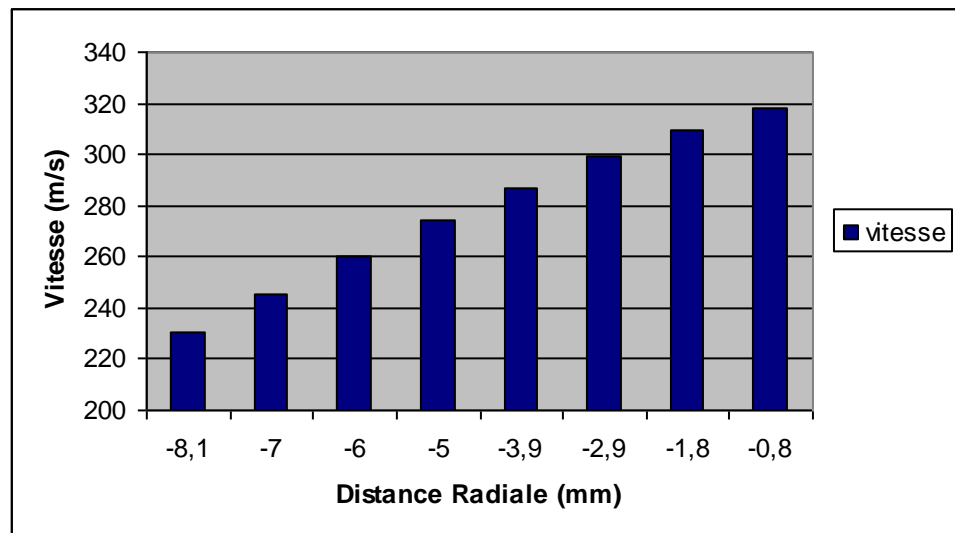


Figure 49 : Distribution radiale des vitesses moyennes mesurées des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4, 40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A et 4,0 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur

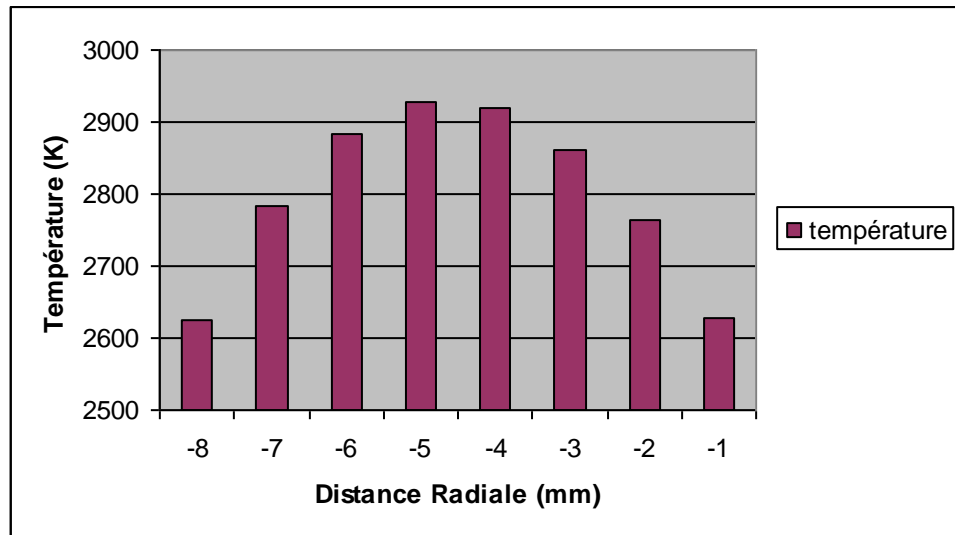


Figure 50 : Distribution radiale des températures moyennes mesurées des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4, 40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A et 4,0 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur

Et enfin pour 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A et 4,5 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur, les vitesses et températures obtenues sont représentées sur les figures 51 et 52 :

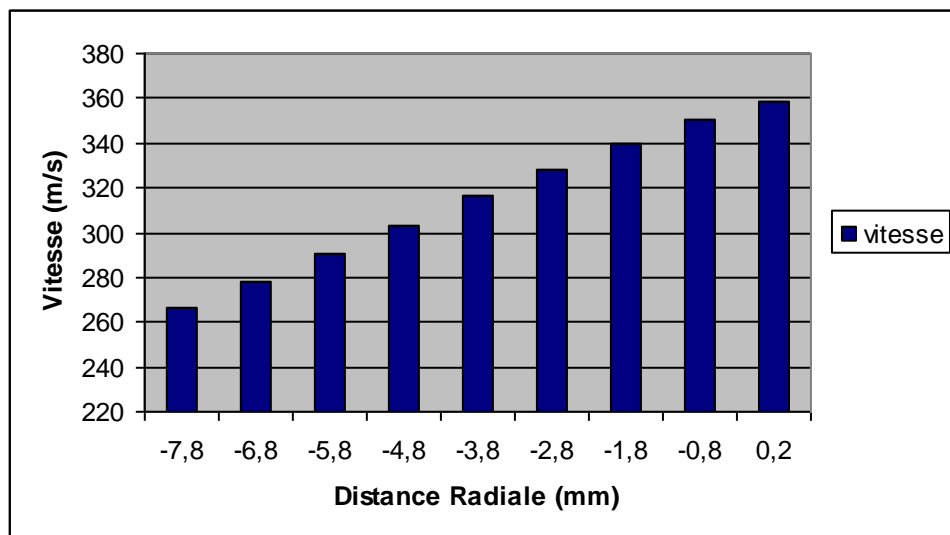


Figure 51 : Distribution radiale des vitesses moyennes mesurées des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4, 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A et 4,5 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur

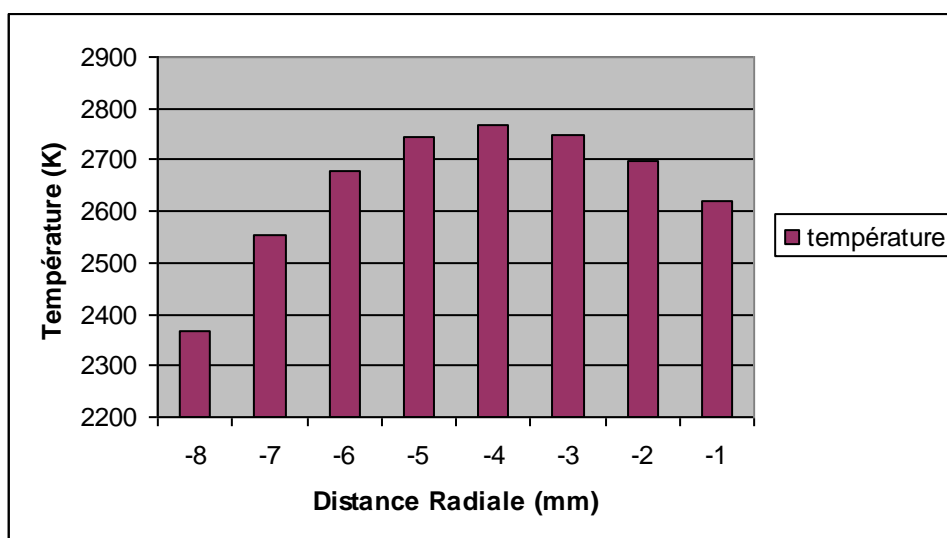


Figure 52 : Distribution radiale des températures moyennes mesurées des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4, 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A et 4,5 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur

Ces profils de vitesses et températures mesurées, en comparaison des données simulées précédemment, peuvent se résumer aux profils suivants (cf. fig. 53 et 54) :

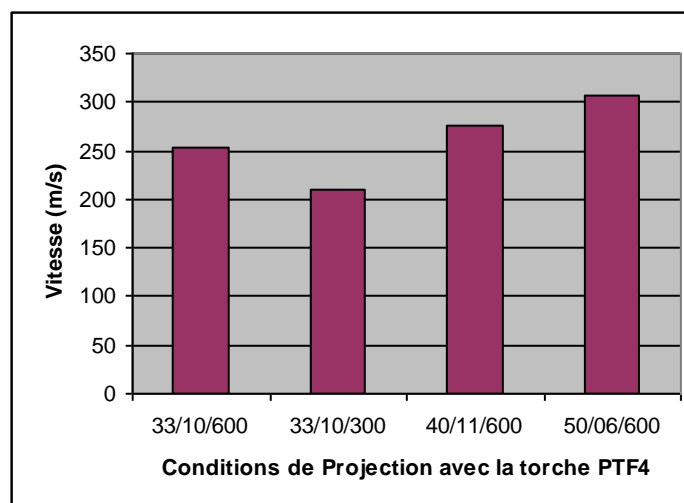


Figure 53 : Variations mesurées de la vitesse moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4 pour les différentes conditions simulées précédemment

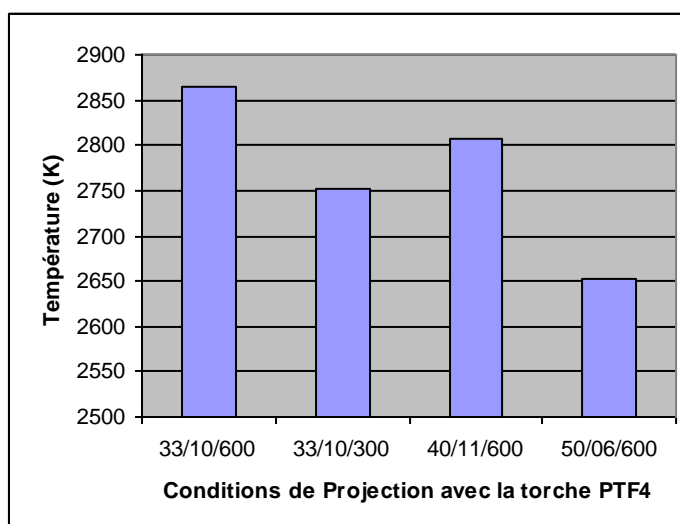


Figure 54 : Variations mesurées de la température moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une PT-F4 pour les différentes conditions simulées précédemment

Ainsi, en comparaison des conditions dites standard pour la PT-F4 telles que définies auparavant, on s'aperçoit qu'en abaissant l'intensité de courant, la vitesse des particules décroît à  $210 \text{ m.s}^{-1}$  (pour 33/10/300) contre  $252 \text{ m.s}^{-1}$  (pour 33/10/600) alors qu'en augmentant le débit massique ou le débit volumique (308 et  $276 \text{ m.s}^{-1}$  pour respectivement les cas 50/06/600 et 40/11/600) celle-ci croît. Ces tendances sont conformes à celles qui étaient prévues par la simulation utilisée. Il faut toutefois remarquer que les mesures prédisent des vitesses plus élevées que les calculs (cf. fig. 14) mais cela est dû au fait que le système Spraywatch détecte essentiellement les particules les plus chaudes. Comme l'ont montrés les calculs (cf. fig. 16), les particules les plus rapides sont celles de  $10 \mu\text{m}$  auxquelles correspondent des températures supérieures à la fusion. De plus, la température des particules s'élève nettement pour celles de diamètre inférieur à la taille moyenne mais proche de celle-ci. Par ailleurs pour la température, les trois conditions de tir effectués avec des paramètres modifiés dans le but de conserver la nanostructure donnent toutes des températures moyennes de particule bien plus faible que la condition standard (soit  $2865 \text{ K}$  pour la condition standard et  $2752$ ,  $2802$  et  $2657 \text{ K}$  pour respectivement 33/10/300, 40/11/600 et 50/06/600). Comme on peut le constater sur la figure 54, les températures moyennes les plus élevées sont celles correspondant aux plus forts pourcentages d'hydrogène. Les tendances données



par le calcul (cf. fig. 15) sont là encore respectées surtout si l'on tient compte de l'effet des petites particules (cf. fig. 17)

Une forte vitesse favorisant l'étalement de particules dans un état semi-liquide et surtout une température basse favorisant la conservation de la nanostructure, les conditions modifiées semblent donc favoriser la création de dépôts nanostructurés. Un problème risque cependant d'apparaître, peut être déjà présent dans l'exemple 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A, en effet les températures moyennes mesurées des particules sont inférieures au point de fusion. Une certaine quantité de poudre risque donc de s'être resolidifiée en surface empêchant une bonne adhérence au substrat risquant à terme de créer des dépôts fragiles et poreux. L'accès à des dépôts fortement nanostructurés risque donc d'être accompagnée très rapidement d'une augmentation de la fragilité des dépôts et de leur porosité (bien sûr celle intrinsèque à la nanostructure par la conservation de celle-ci mais aussi surtout celle qui est interlamellaire).

### III.3.2. Observations de projections avec une torche Plazjet

Ainsi, pour les simulations effectuées avec la torche Plazjet, le système Spraywatch est positionné à la valeur optimale de 160 mm de la sortie de tuyère. Par ailleurs, comme pour les mesures avec la PT-F4, le débit de poudre Nanox S4007 a été fixé à une valeur la plus faible possible (de l'ordre de 1 à 2 g.mn<sup>-1</sup>) afin de permettre une bonne détection au niveau de la caméra.

Les vitesses et températures obtenues sont représentées, pour 165 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 85 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 450 A, tuyère Conique et 8,8 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur, sur les figures 55 et 56 :

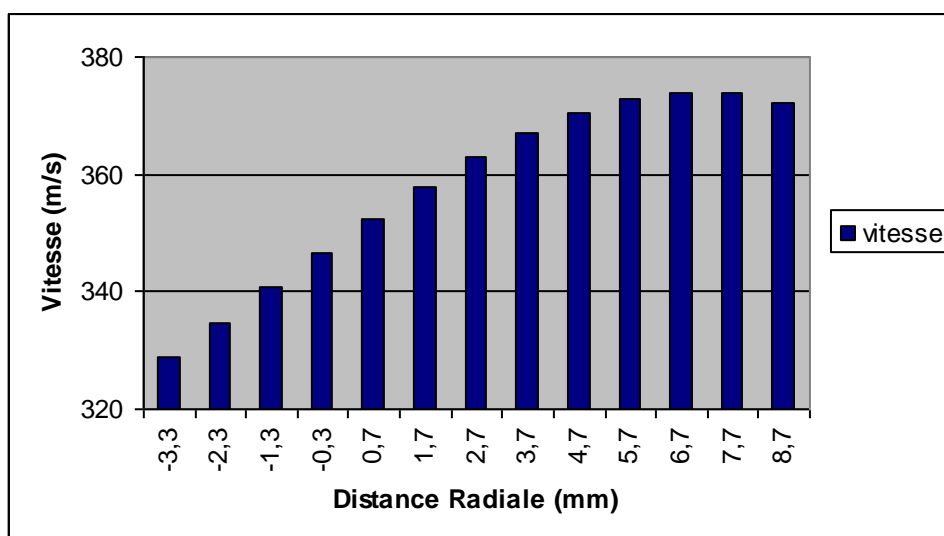


Figure 55 : Variations mesurées de la vitesse moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet Conique pour les différentes conditions simulées précédemment

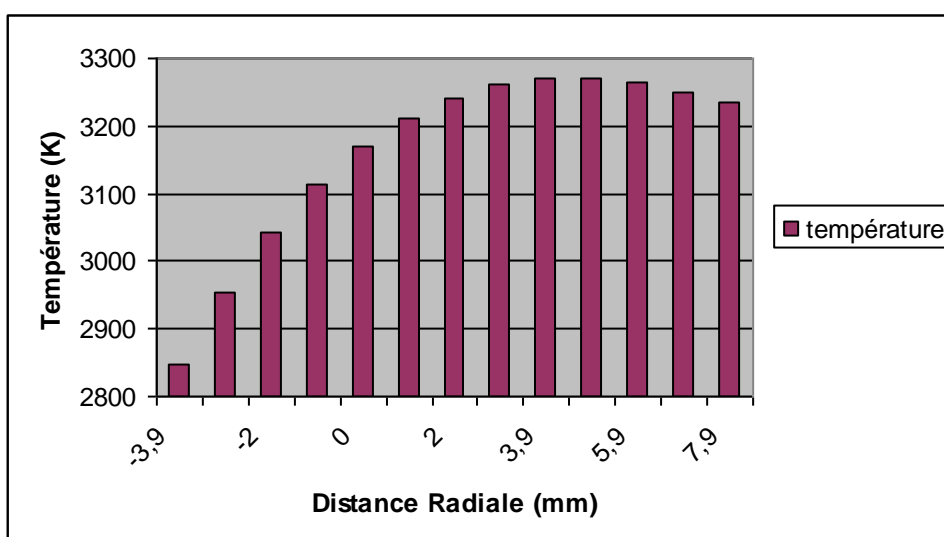


Figure 56 : Variations mesurées de la température moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet Conique pour les différentes conditions simulées précédemment

Celles obtenues pour 262 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 88 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 350 A, tuyère Conique et 8,8 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur sont représentées sur les figures 57 et 58 :

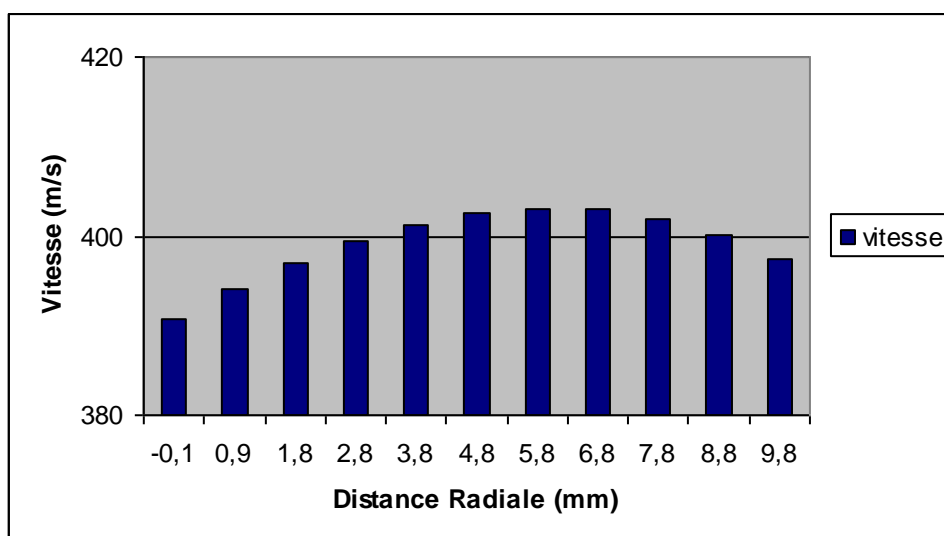


Figure 57 : Variations mesurées de la vitesse moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet Conique pour les différentes conditions simulées précédemment

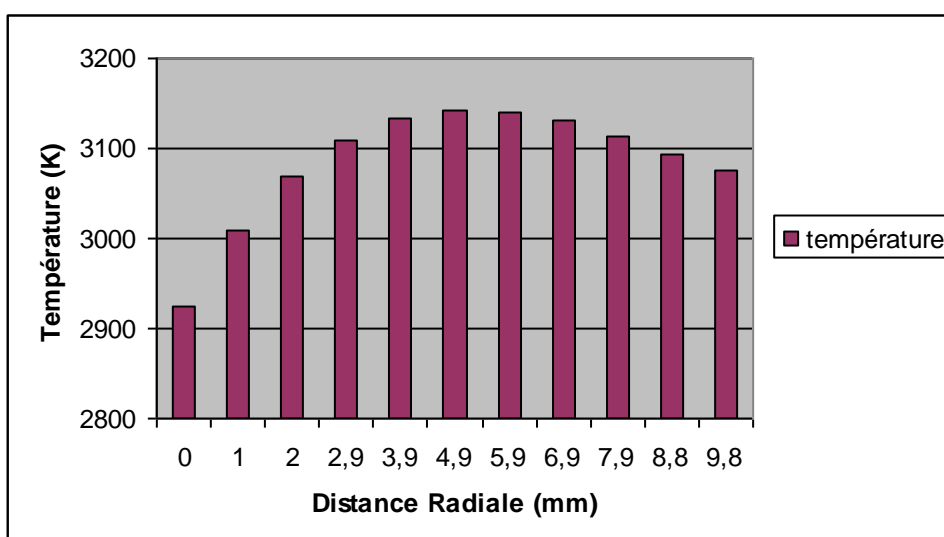


Figure 58 : Variations mesurées de la température moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet Conique pour les différentes conditions simulées précédemment

Pour  $230 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Azote,  $120 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'Hydrogène, 450 A, tuyère Step et  $15,0 \text{ L}\cdot\text{mn}^{-1}$  en débit de gaz porteur, les profils sont les suivants (cf. fig. 59 et 60) :

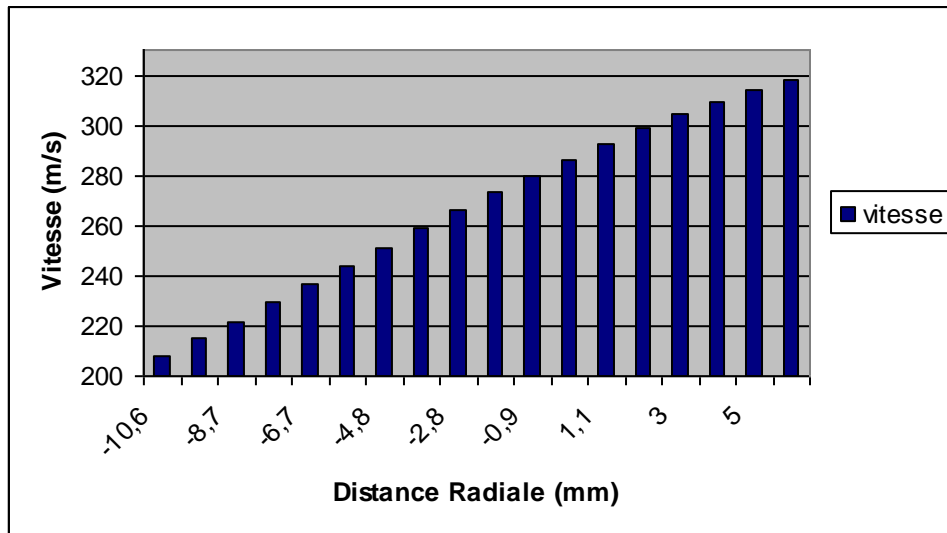


Figure 59 : Variations mesurées de la vitesse moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet Step pour les différentes conditions simulées précédemment

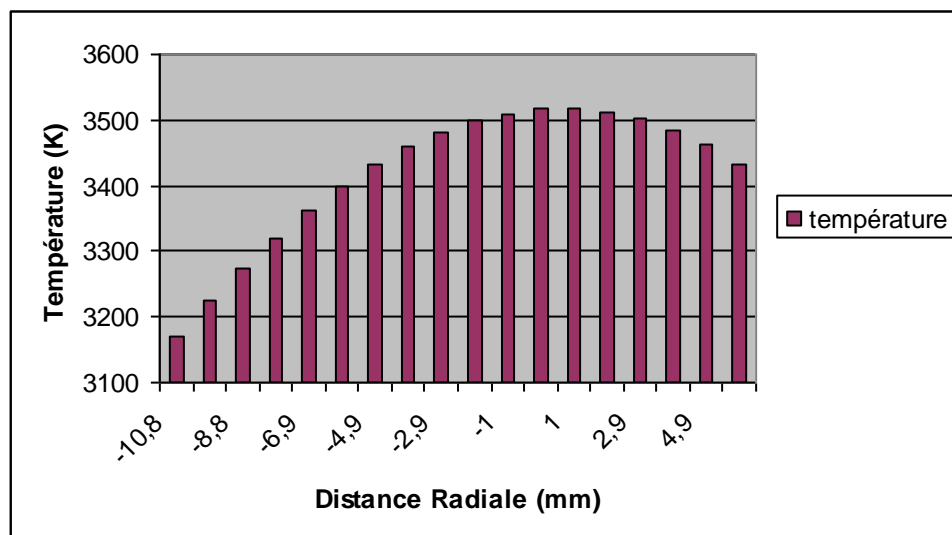


Figure 60 : Variations mesurées de la température moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet Step pour les différentes conditions simulées précédemment

Et enfin pour 262 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 88 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 350 A, tuyère Step et 15,0 L.mn<sup>-1</sup> en débit de gaz porteur, les vitesses et températures obtenues sont représentées sur les figures 61 et 62 :

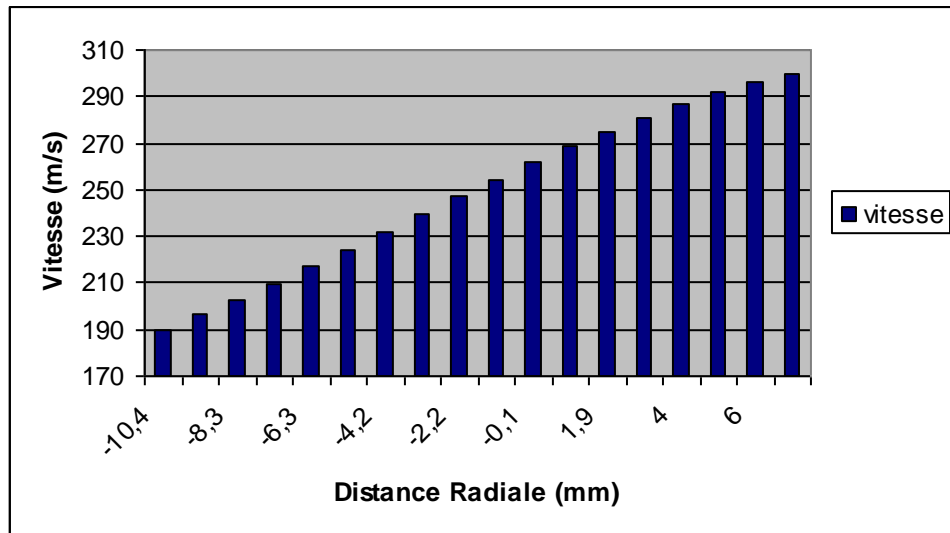


Figure 61 : Variations mesurées de la vitesse moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet Step pour les différentes conditions simulées précédemment

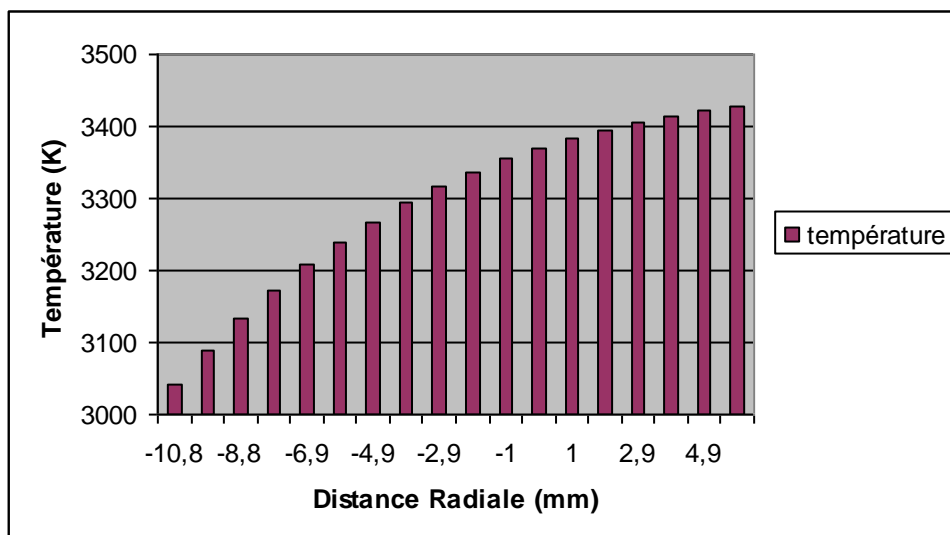


Figure 62 : Variations mesurées de la température moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet Step pour les différentes conditions simulées précédemment

Ces résultats peuvent se résumer aux figures 63 et 64 :

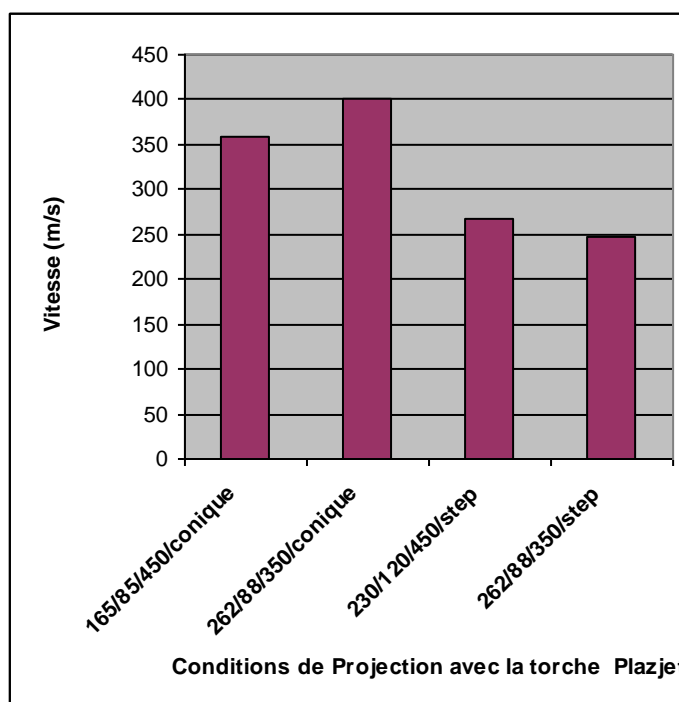


Figure 63 : Variations mesurées de la vitesse moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet pour les différentes conditions simulées précédemment

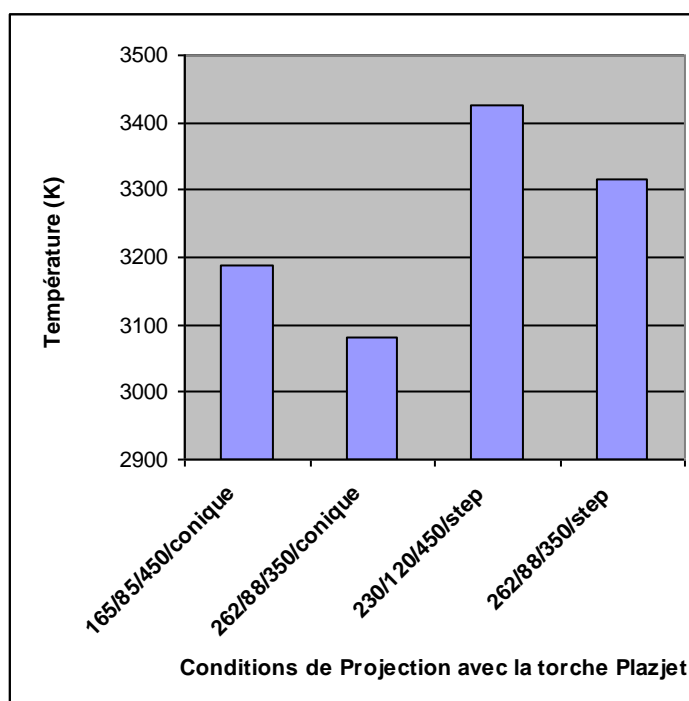


Figure 64 : Variations mesurées de la température moyenne des particules de Nanox S4007 projetées avec une Plazjet pour les différentes conditions simulées précédemment

Ainsi, en comparant l'évolution observée des vitesses entre les différentes conditions avec celles simulées précédemment en figure 39, les mêmes tendances peuvent être retrouvées confirmant ces dernières et ce malgré les approximations faites par la simulation. Ainsi, en confrontant à la condition 165 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 85 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 450 A, tuyère Conique (pour une valeur de vitesse mesurée de 358 m.s<sup>-1</sup>), la condition 262 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 88 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 350 A, tuyère Conique ((pour une valeur mesurée de 401 m.s<sup>-1</sup>), on observe bien une accélération des particules. De même, en passant d'une tuyère Conique à une tuyère Step, les vitesses des particules s'abaissent sensiblement par rapport à celles obtenues avec la Conique (266 et 247 m.s<sup>-1</sup> pour respectivement 230 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 120 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 450 A et 262 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 88 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 350 A). Mis à part le type de tuyère et le débit massique de gaz plasmagène pour la tuyère Conique dont les influences semblent être très nettes sur la vitesse des particules, celles des autres facteurs comme l'intensité de courant, le pourcentage volumique d'Hydrogène (entre 25 % et 34 %) et le débit massique de gaz plasmagène pour la tuyère Step ne semblent pas très marquées. Au niveau des températures moyennes et en comparant avec celles qui sont mesurées avec celles qui sont simulées, on voit que si les simulations rendent bien compte du fait que les particules les plus chaudes sont obtenues pour 230 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 120 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 450 A, tuyère Step (avec 3425 K mesuré), elles ne permettent pas de discerner avec suffisamment d'acuité quelles sont les tendances que suivent les autres conditions de projection. Ainsi, on observe pour 262 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 88 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 350 A, tuyère Conique une température moyenne de 3080 K alors que pour 262 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 88 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 350 A, tuyère Step, on a 3317 K et 3187 K pour 165 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 85 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 450 A, tuyère Conique. Par ailleurs, il faut aussi remarquer qu'ici encore, le système Spraywatch détecte essentiellement les particules les plus chaudes soit les particules les plus petites. L'influence de ces particules sur les vitesses et les températures mesurées est là encore importante (cf. fig. 41 et 42).

Le modèle présente donc ses limites pour la détermination des températures pour les conditions projetées. Par ailleurs, en observant les variations des températures moyennes pour les différentes conditions de tir, le type de tuyère semble influencer de manière très nette la température des particules alors que l'influence des autres facteurs (soit l'intensité de courant, le pourcentage volumique d'Hydrogène et le

débit massique de gaz plasmagène) semblent avoir des effets beaucoup plus modestes.

Il peut toutefois être remarqué que les conditions favorisant le plus la conservation de la nanostructure étant celles avec des vitesses élevées car aidant à l'étalement de particules dans un état semi-liquide et surtout avec des températures de particules basses car favorisant la conservation de la nanostructure, les conditions les plus propices à l'obtention de dépôts nanostructurés semblent être 262 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 88 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 350 A, tuyère Conique. A l'opposé, les conditions les moins propices à la conservation de la nanostructure seraient être 230 L.min<sup>-1</sup> d'Azote, 120 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 450 A, tuyère Step.

### III.4. Analyse de dépôts

A la suite au travail d'analyse effectué précédemment, différentes projections ont été effectuées avec des conditions diverses au moyen des torches disponibles. Les résultats sont dépouillés dans les parties suivantes :

#### III.4.1. Dépôts obtenus avec la torche PT-F4

Plusieurs types d'essais ont été effectués avec de la torche PTF4 de Sultzer Metco avec injecteur externe. Ces essais sont tous comparés à un dépôt obtenu dans des conditions dites standards de la torche correspondant à des paramètres de fonctionnement de référence.

Les valeurs utilisées au niveau de la torche pour ce standard sont des débits de 33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon et 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène (soit un débit massique de 1,0 g.s<sup>-1</sup> pour 23 % d'Hydrogène) ainsi qu'une intensité de courant de 600 A.

Le dépôt obtenu présente l'aspect suivant (cf. fig. 65) :



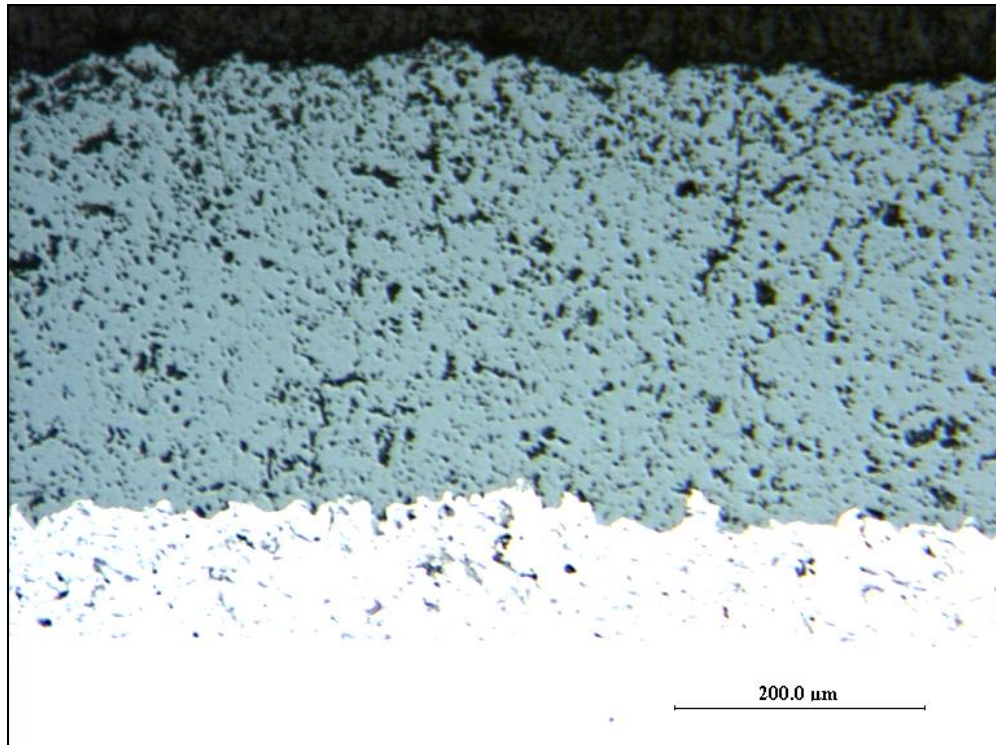


Figure 65 : Coupe transversale d'un dépôt de Nanox S4007 (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A)

Il est intéressant de comparer ce dépôt avec celui obtenu dans les mêmes conditions avec une poudre de référence classique comme la Starck 827.054 (cf. fig. 66) :

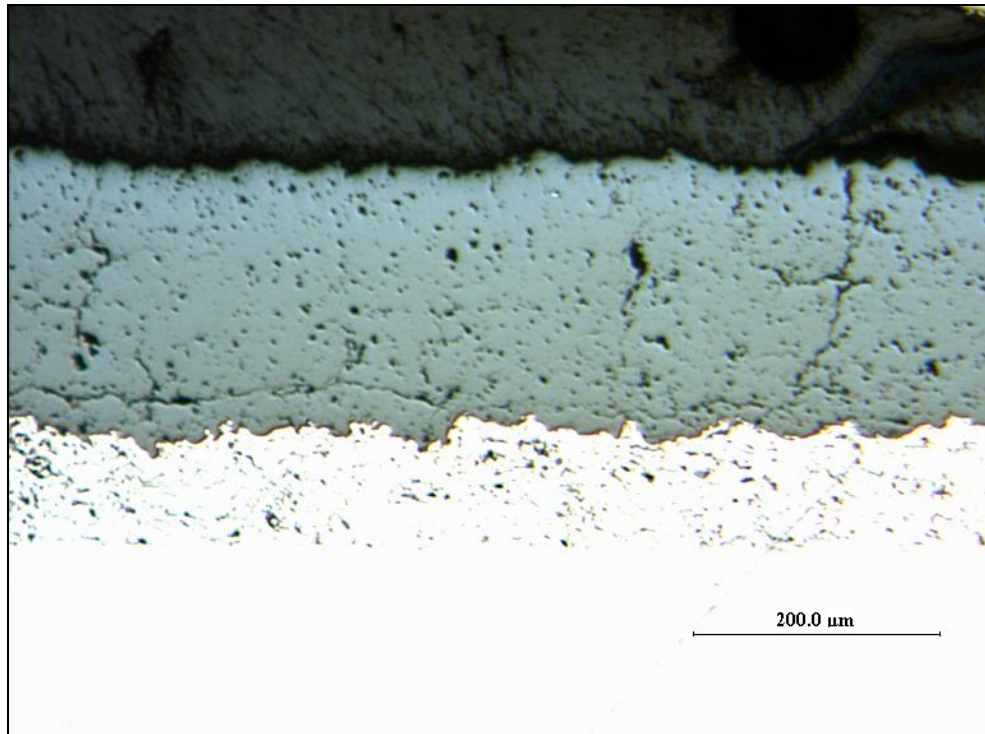


Figure 66 : Coupe transversale d'un dépôt de poudre Starck 827.054 (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène, 600 A, torche PT-F4 de diamètre interne 6 mm)

Il convient de noter que le nombre de passes pour cette dernière est de seulement 10 (en opposition aux 18 standard) ce qui explique l'épaisseur moins importante. Ces dépôts ne présentent que peu de différences du point de vue de l'aspect physique. Cela correspond à des caractéristiques physiques similaires telles qu'une densité théorique du dépôt très proche (5,4 pour la poudre Starck contre 5,7 pour la poudre Nanox qui semble donc mieux fondre) ou qu'une distribution de dureté Vickers (cf. Annexe) sous une charge de 1 N relativement proche (cf. fig. 67):

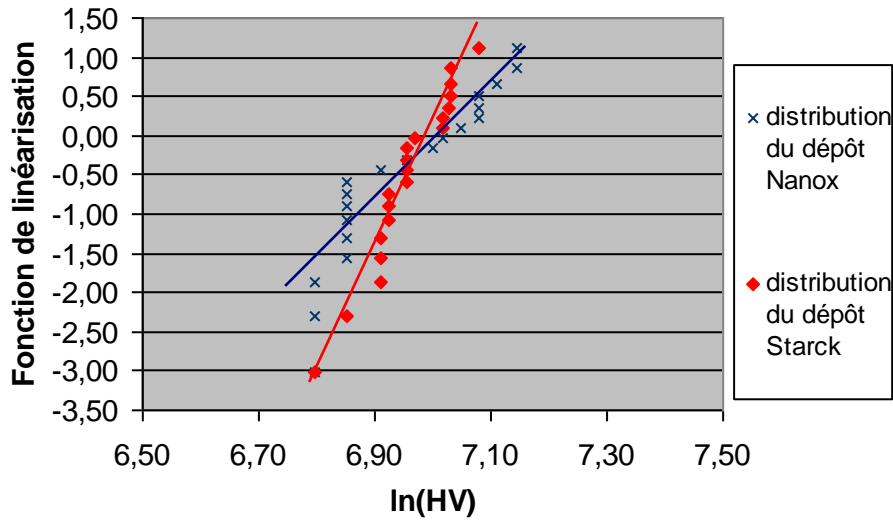


Figure 67 : Distributions selon Weibull des mesures de dureté des deux dépôts obtenus avec les poudres Starck 827.054 et Nanox S4007 décrits précédemment

Ces deux profils sont de type monomodaux et correspondent à des duretés Vickers  $x_0$  quasiment de la même valeur soit  $1088 \text{ HV}_1$ , le module de Weibull, exprimant la largeur de distribution des mesures, étant de 15,4 pour la poudre Starck contre  $1117 \text{ HV}_1$  avec un module de Weibull de 8,0 pour la poudre Nanox. Bien que du même type, les distributions de Weibull présentent des modules assez différents. La plus grande dispersion obtenue avec le dépôt Nanox S4007 peut provenir des plus grosses particules moins bien fondues à cœur alors que pour les poudres Starck, les plus grosses particules ne dépassent pas  $50 \mu\text{m}$  ce qui peut limiter cette même dispersion.

La poudre Starck 827.054 étant une poudre agglomérée frittée classique dite micrométrique, les dépôts obtenus avec celle-ci sont des dépôts faits de lamelles d'échelle micrométrique avec une structure colonnaire de 150-200 nm ne comportant aucune nanostructure d'origine. Cette structure lamellaire se retrouve dans le dépôt de Nanox où la nanostructure d'origine de la poudre a pratiquement totalement disparue dans ces conditions de tir donnant ainsi un dépôt classique.

Afin d'augmenter la quantité de nanostructure conservée dans les dépôts obtenus, différentes actions ont été entreprises compte tenu des calculs de modélisation présentés, chacune ayant pour but de réduire la quantité de chaleur transmise du plasma vers les particules.

### III.4.1.1. Réduction de l'intensité de courant par rapport à la condition standard

Une première possibilité consiste à diminuer l'intensité de courant utilisée. Ainsi, en reprenant les conditions précédentes mais en abaissant l'intensité de courant de 600 A à 300 A, le dépôt suivant est obtenu (cf. fig. 68-69):

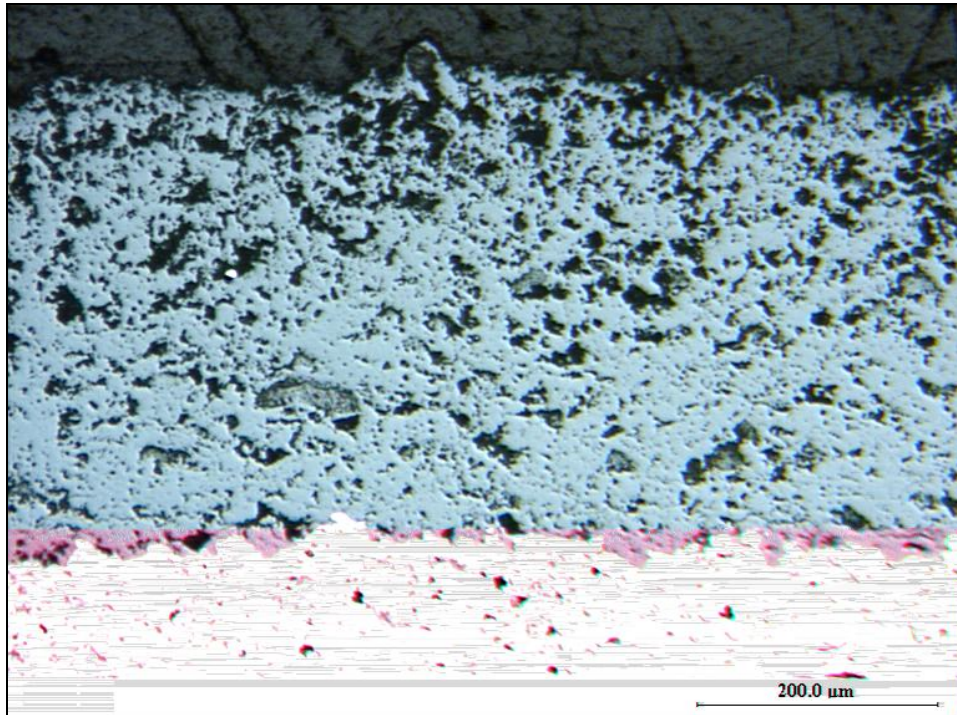


Figure 68 : Coupe transversale d'un dépôt de Nanox S4007 (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 300 A, torche PT-F4 de diamètre interne 6 mm)

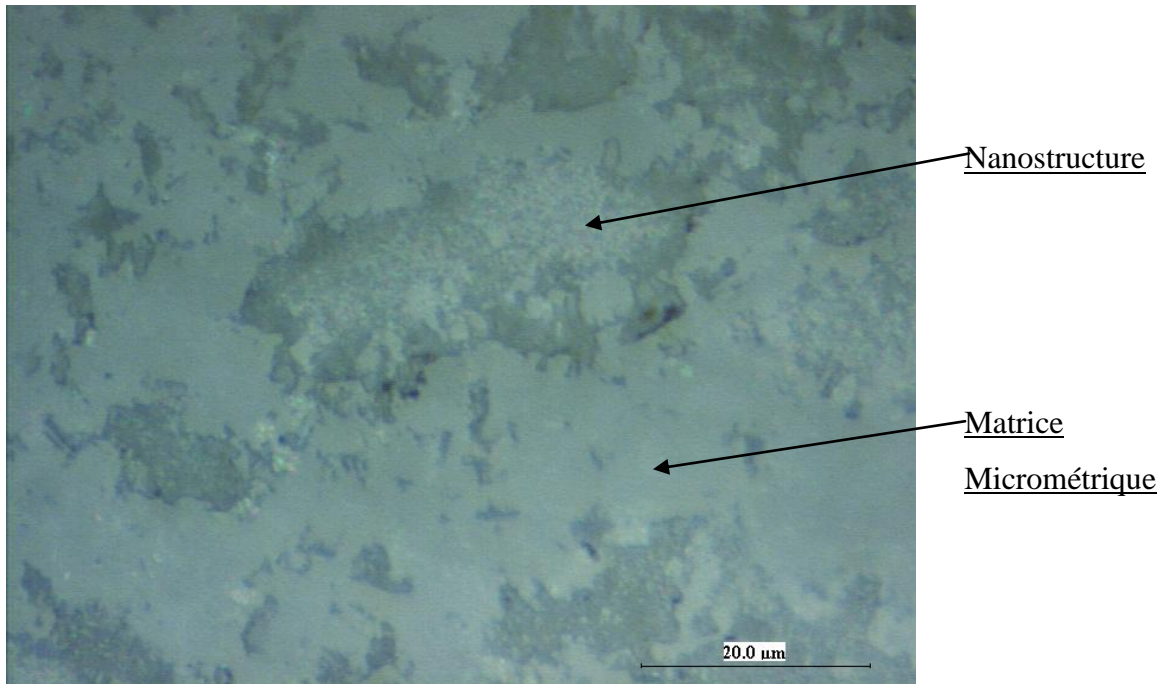


Figure 69 : Aperçu de la nanostructure existant dans le dépôt de Nanox S4007 (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 300 A, torche PT-F4 de diamètre interne 6 mm)

La nanostructure apparaît bien plus présente que précédemment jusqu'à représenter environs 10 % de la surface des dépôts sur les coupes métallographiques. L'échantillon par ailleurs présente une densité plus faible (5,1 contre 5,7 précédemment).

De même, son profil de distribution de dureté est le suivant (cf. fig. 70) :

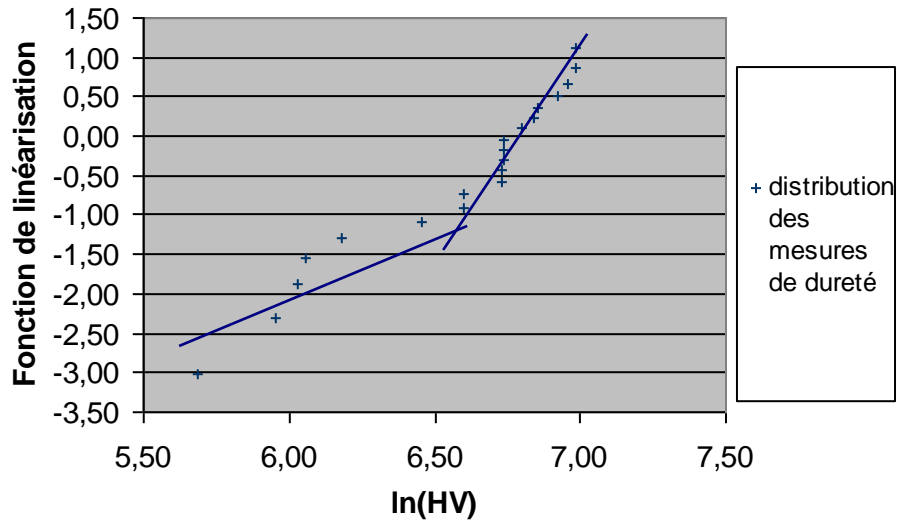


Figure 70 : Distribution selon Weibull des mesures de dureté obtenues sur le dépôt projeté avec une faible intensité (33 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 300 A, torche PT-F4 de diamètre interne 6 mm)

Ce dépôt se présente sous une forme bimodale, c'est-à-dire avec le mélange de deux “matériaux” différents, l'un relativement dur avec une dureté  $x_0$  de l'ordre 955 HV<sub>1</sub> et un module de Weibull de 8,8 et l'autre avec une dureté  $x_0$  plus faible de 534 HV<sub>1</sub> et un module de Weibull de 3,9 (soit une distribution correspondant à une proportion moins importante). Cela correspond à la coexistence de deux phases différentes : une céramique de type classique micrométrique assez peu poreuse et présentant des duretés caractéristique des céramiques traditionnelles (cf. cas standard) et une céramique beaucoup plus poreuse et constituée de particules nanostructurées conservées lors de la projection elles-mêmes intrinsèquement poreuse d'où une dureté bien plus faible. En fonction de l'importance que peuvent prendre chacune de ces phases dans le dépôt, cela se répercute sur la distribution selon Weibull avec une importance plus ou moins grande attribuée à chacune de ces phases. Dans le cas présent, la distribution conforte l'estimation du pourcentage de la nanostructure mais aussi le fait que le dépôt est plus poreux que dans le cas de la référence.

### III.4.1.2. Augmentation du débit de masse de gaz plasmagène

Une autre manière d'augmenter le pourcentage de nanostructure est d'augmenter le débit massique du gaz plasmagène (via le gaz primaire) afin d'accroître le transfert de quantité de mouvement aux particules de poudre projetées dans le but de les accélérer le plus possible et de limiter leur temps de séjour dans le plasma. Ainsi, avec comme conditions 40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon et 11 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène (soit un débit massique de 1,2 g.s<sup>-1</sup> pour 22 % d'Hydrogène) pour 600 A utilisé, le dépôt obtenu est le suivant (cf. fig. 71) :

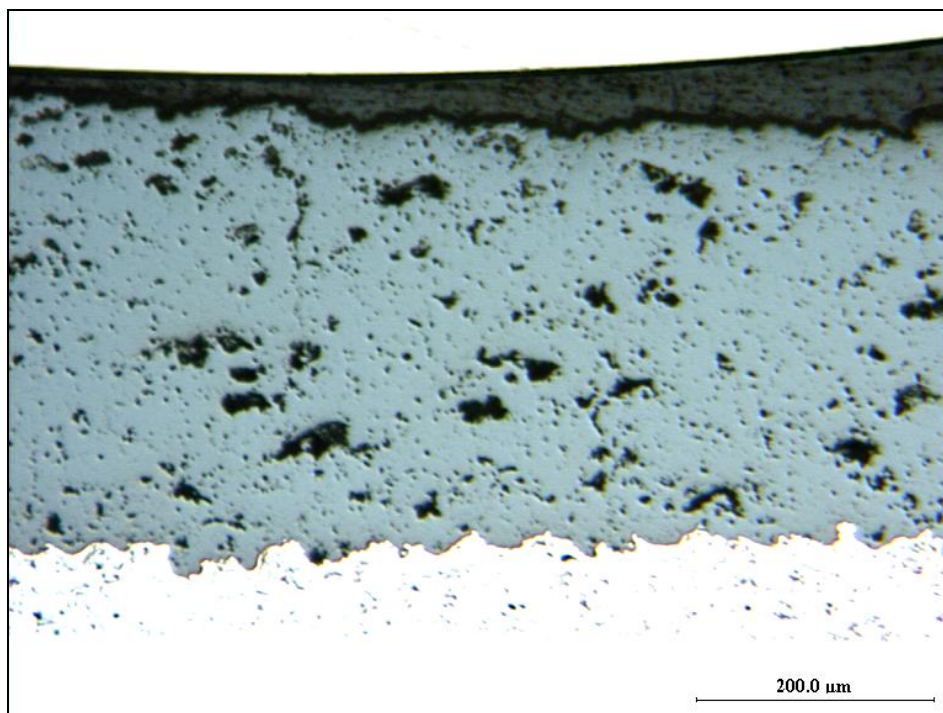


Figure 71 : Coupe transversale d'un dépôt de Nanox S4007 (40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène, 600 A, torche PT-F4 de diamètre interne 6 mm)

La nanostructure obtenue et apparaissant sur le dépôt dans la coupe métallographique est de l'ordre de 9 %. Cela est couplé avec la distribution de Weibull suivante (cf. fig. 72) :

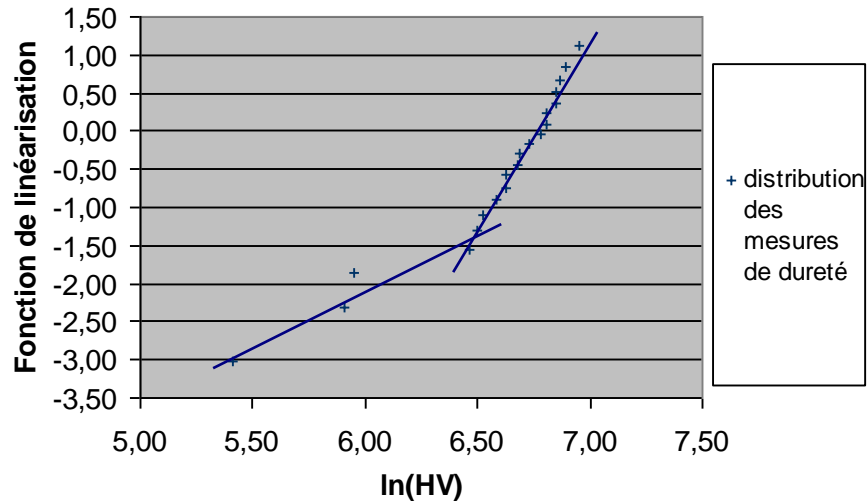


Figure 72 : Distribution selon Weibull des mesures de dureté obtenues sur le dépôt Nanox projeté avec un fort débit massique (40 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 11 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène, 600 A, torche PT-F4 de diamètre interne 6 mm)

L'estimation de la dureté  $x_0$  associée à cette distribution est là encore bimodale, avec une première dureté  $x_0$  de l'ordre de 935 HV<sub>1</sub> et un module de Weibull de 12,0 et l'autre avec une dureté  $x_0$  plus faible de 641 HV<sub>1</sub> et un module de Weibull de 3,9. Ce comportement bimodal apparaît ici synonyme de la présence d'une certaine quantité de nanostructure (restant relativement peu importante de par la faible distribution associée) alors que la densité calculée est de 5,7. Ainsi, une nanostructure est ici aussi présente en faible proportion associée à une porosité relativement proche de la référence de la Figure 68.

### III.4.1.3. Réduction du pourcentage d'hydrogène

Une dernière possibilité consiste à réduire le pourcentage d'hydrogène présent dans le plasma limitant ainsi les capacités de transfert thermique de ce dernier vers la poudre injectée ainsi qu'à accroître le débit masse de gaz plasmagène. Ainsi, pour 50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon et 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène (soit un débit massique plus élevé de 1,2 g.s<sup>-1</sup> pour 11 % d'Hydrogène contre 23 % précédemment) avec 600 A, le dépôt suivant est obtenu (cf. fig. 73) :



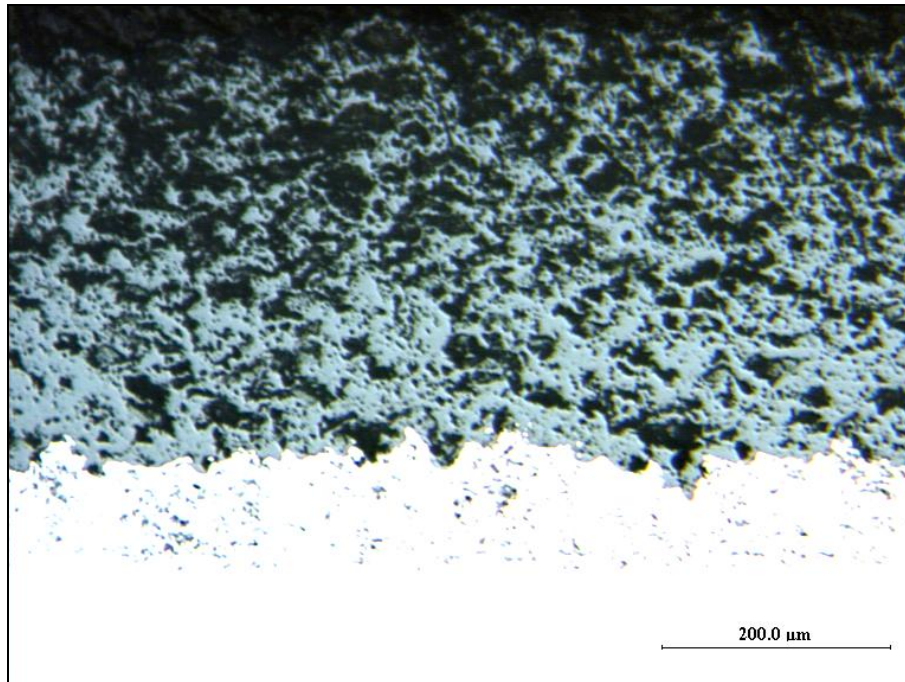


Figure 73 : Coupe transversale d'un dépôt de Nanox S4007 (50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A, torche PT-F4 de diamètre interne 6 mm)

La coupe métallographique du dépôt obtenu présente globalement un pourcentage de nanostructure de l'ordre de 15 %.

La distribution de Weibull de ce dépôt est donnée sur la figure 74 :

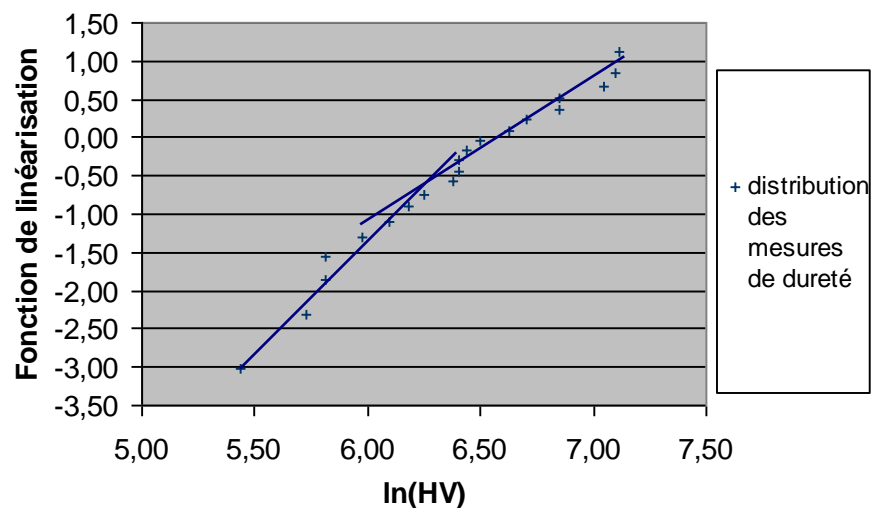


Figure 74 : Distribution selon Weibull des mesures de dureté obtenues sur le dépôt Nanox projeté avec un fort pourcentage d'Hydrogène (50 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 6 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A, torche PT-F4 de diamètre interne 6 mm)

L'estimation de la dureté  $x_0$  associée à cette distribution est là encore bimodale, avec une première dureté  $x_0$  de l'ordre de 934 HV<sub>1</sub> et un module de Weibull de 3,9 et l'autre avec une dureté  $x_0$  plus faible de 445 HV<sub>1</sub> et un module de Weibull de 4,2. Le comportement est encore plus marqué que pour les cas précédents, les deux distributions étant quasiment de la même importance). Cela, et la densité relative associées au dépôt (5,1 pour 5,7 dans le cas standard) montre que la nanostructure est effectivement présente (et plus que précédemment) mais aussi avec une augmentation de la porosité.

Néanmoins, les cas présentés présentent un gain de nanostructure relativement faible ne dépassant pas les 15 %. Pire, au fur et à mesure que ce pourcentage augmente, la cohésion des dépôts diminue ce qui se ressent au niveau du polissage.

Ainsi, une possibilité envisagée pour accroître la proportion de nanostructure était de combiner ces différentes options en une seule mais les dépôts obtenus posent problème. En effet ceux-ci se retrouvent certes avec un pourcentage de nanostructure plus important (20 % voire plus comme dans le cas qui suit au lieu d'une dizaine de pourcents) mais présentent des caractéristiques mécaniques extrêmement mauvaises entraînant des difficultés à ne serait-ce que pour leur polissage voire même dans certains cas une difficulté pour les manipuler.

Cependant, avec 60 L.min<sup>-1</sup> en argon, 9 L.min<sup>-1</sup> en hydrogène (soit un débit massique de 1,8 g.s<sup>-1</sup> et 13 % d'Hydrogène) et une intensité de 600 A, le dépôt obtenu est encore polissable et analysable (cf. fig. 75).

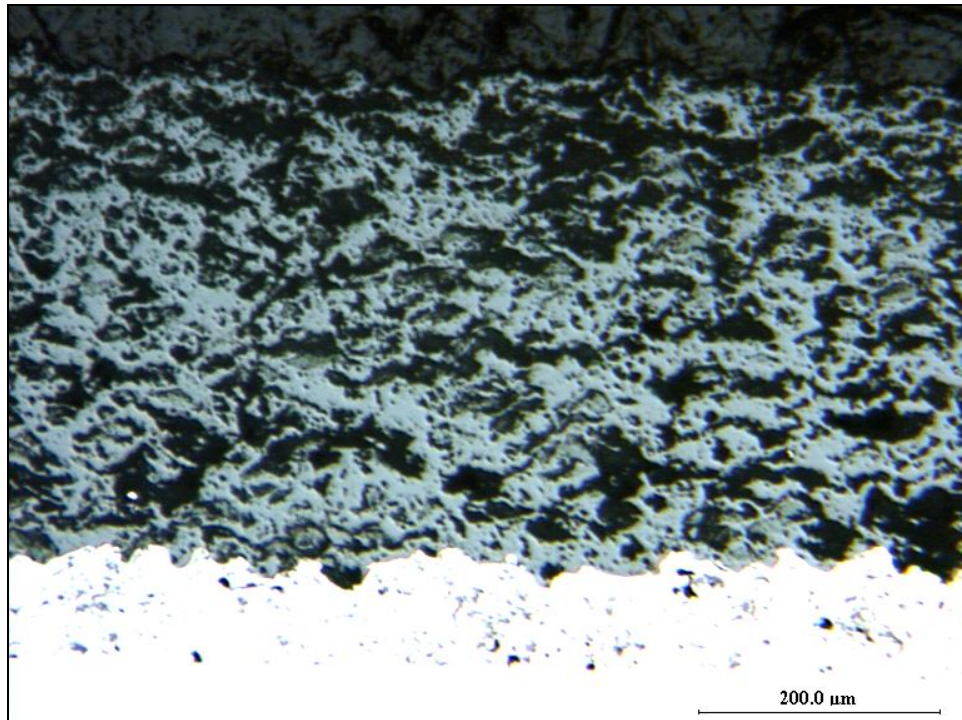


Figure 75 : Aperçu de la coupe transversale d'un dépôt de Nanox S4007 (60 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 9 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A)

Environ 20 % de nanostructure est détectée sur sa coupe métallographique tandis que sa densité relative atteint la valeur de 4,5 indiquant une porosité notable et supérieure aux cas précédents. Par ailleurs, la distribution de Weibull donne le profil suivant (cf. fig. 76) :

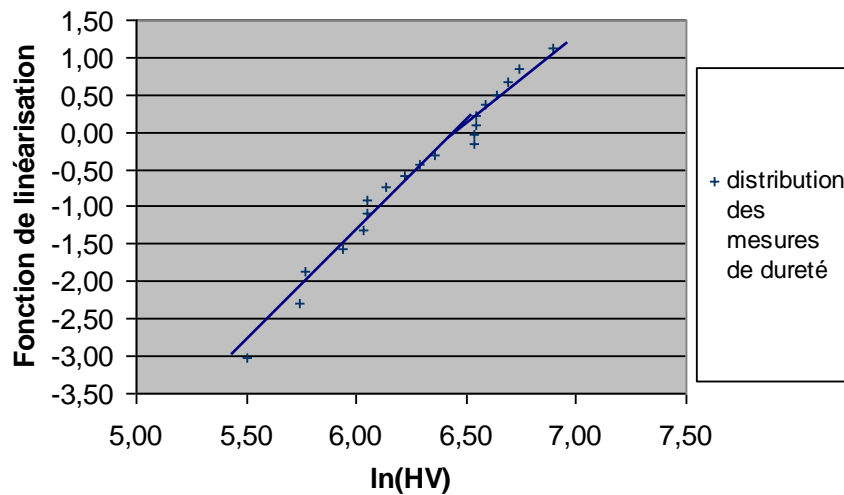


Figure 76 : Distribution selon Weibull des mesures de dureté obtenues sur le dépôt Nanox projeté avec des paramètres améliorant le taux de nanostructure obtenu (60 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 9 L.min<sup>-1</sup> d'Hydrogène, 600 A)

L'estimation de la dureté  $x_0$  associée à cette distribution est là encore bimodale, avec une première dureté  $x_0$  de l'ordre de 763 HV<sub>100</sub> et un module de Weibull de 5,8 et l'autre avec une dureté  $x_0$  plus faible de 418 HV<sub>100</sub> et un module de Weibull de 6,0. Le dépôt devient de plus en plus nanométrique avec deux modules de Weibull qui tendraient à se confondre et une dureté globale qui diminue du fait de l'augmentation de la porosité. Ce dernier point a pour conséquence une augmentation de la fragilité du dépôt. Cela expliquerait son comportement problématique à la manipulation et aux chocs du fait de sa tendance très nette à s'émietter.

Au-delà et pour des tendances favorisant davantage encore la conservation de la nanostructure, les dépôts ne sont plus polissables directement et leur structure interne ne peut être déterminé que par des moyens tiers tels que des fractographies et des observations de découpages F.I.B. judicieusement localisées.(cf. fig. 77) :

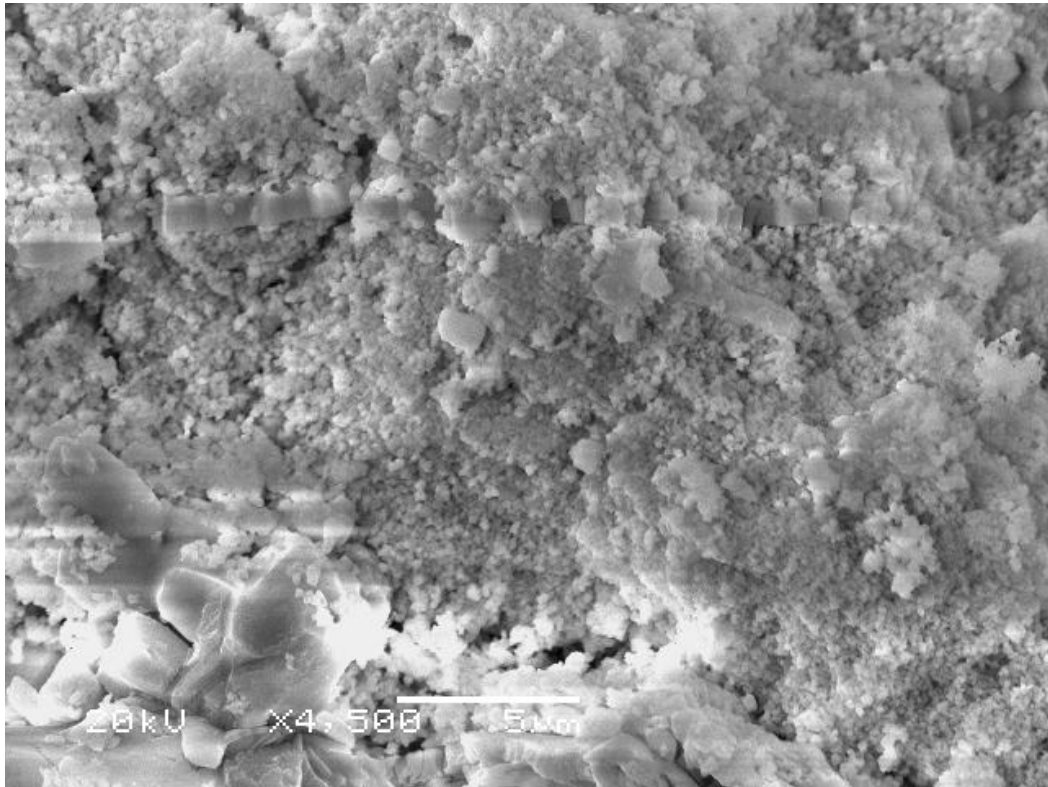


Figure 77 : Aperçu d'une fractographie d'un dépôt de Nanox S4007 non polissable (60 L.min<sup>-1</sup> d'Argon, 9 L.min<sup>-1</sup> en Hydrogène, 300 A) observées au M.E.B.

Ces dépôts sont certes très nanostructurés comme le laisse voir la Figure 77 (la nanostructure apparaissant sous forme de surfaces composées de petits granules) mais ils ont des propriétés physiques catastrophiques les rendant inaptes, du fait de leur pulvérulence, à leur utilisation en tant que barrière thermique.

Ainsi, les dépôts nanostructurés obtenus au moyen d'une torche PT-F4 passent très rapidement de dépôts faiblement nanostructurés aux propriétés très proches de dépôts "classique" à des dépôts plus nanostructurés mais pulvérulents et donc inaptes à leur utilisation en tant que barrière thermique. La fenêtre de paramètres permettant d'obtenir les dépôts intermédiaires pouvant convenir aux critères requis (soit un dépôt cohésif ayant une proportion importante de nanostructure) se révèle très étroite et difficile à déterminer rendant leur obtention problématique.

### III.4.2. Essais de faisabilité de dépôts nanostructurés au moyen d'une torche Plazjet

Cette étude a consisté tout simplement à observer les lamelles obtenues avec la poudre Nanox S4007 et à noter la présence d'une nanostructure conservée ou non en comparaison d'une poudre de référence micrométrique "classique" soit la poudre Starck 827.054 projetée dans les mêmes conditions. Pour cela, les conditions de tir définies pour les deux poudres dans la partie métrologie sont les suivantes :

- Modèle de torche "Internal" dite aussi "Conique".
- Débit de  $N_2$  :  $230 \text{ L.mn}^{-1}$ .
- Débit de  $H_2$  :  $85 \text{ L.mn}^{-1}$ .
- Une seule injection de poudre avec un débit de  $50 \text{ g.mn}^{-1}$  de zircone pour  $8,8 \text{ L.mn}^{-1}$  de gaz porteur (Azote).
- Distance de tir tuyère-cible de 160 mm.
- Vitesse de déplacement du robot de  $1,5 \text{ m.s}^{-1}$  avec un seul passage afin de ne recueillir que quelques particules.
- Aucun préchauffage.
- Les cibles sont constituées spécifiquement de plaquettes d'un alliage base Nickel type Hastelloy X (100x50x2 en mm) dont la surface a été polie par électro-érosion jusqu'à avoir une rugosité  $R_a$  de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}$ .

Chaque cible est ensuite observée au Microscope Electronique à Balayage afin d'en examiner l'état de surface.

Les résultats obtenus pour la poudre nanostructurée Nanox S4007 sont résumés sur les figures 78 et 79 :

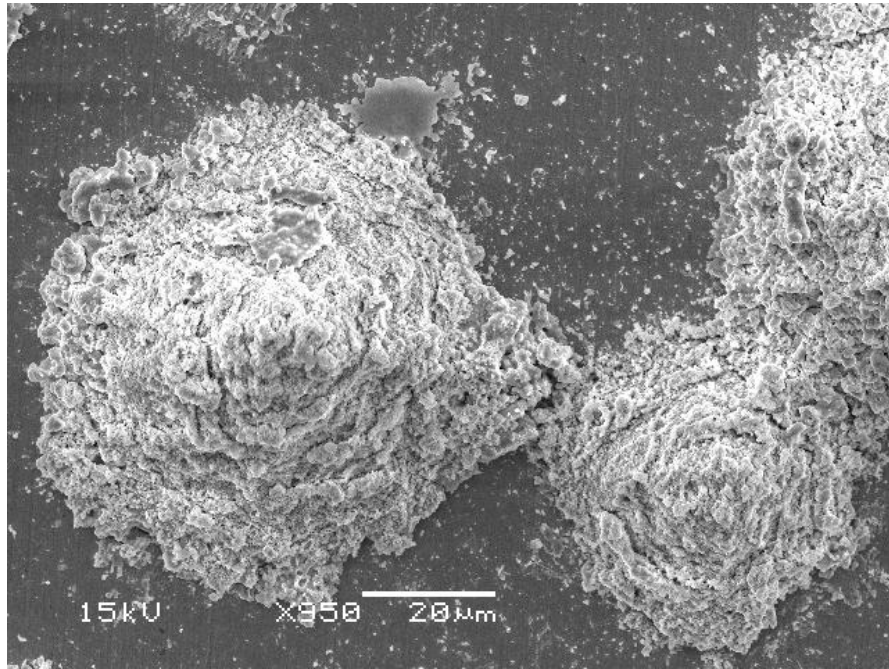


Figure 78 : Aperçu de lamelles de poudre de Nano S4007 projetées par la torche Plazjet dans les conditions résumées ci-dessus et observée au M.E.B.

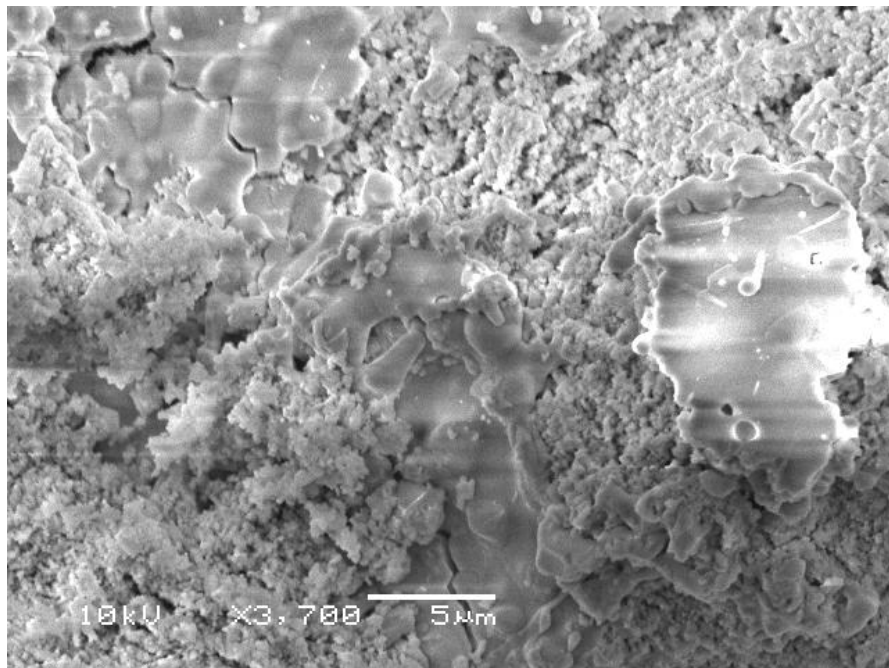


Figure 79 : Détail d'une lamelle de poudre de Nano S4007 projetées par la torche Plazjet dans les conditions résumées ci-dessus et observée au M.E.B.

A mettre en parallèle avec la poudre Starck "classique" (cf. fig. 80 et 81) :

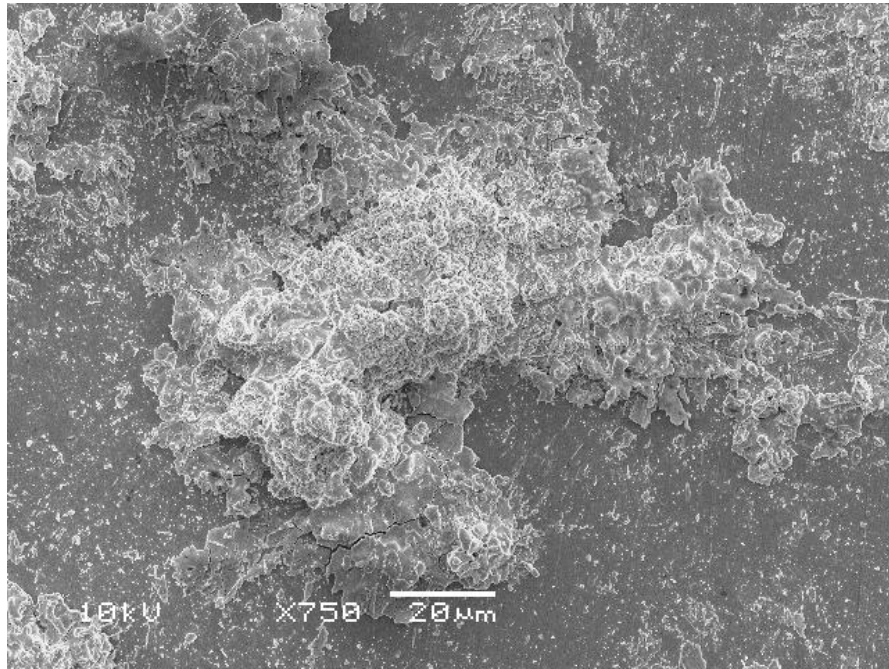


Figure 80 : Aperçu de lamelles de poudre Starck 827.054 projetées par la torche Plazjet dans les conditions résumées ci-dessus et observée au M.E.B.

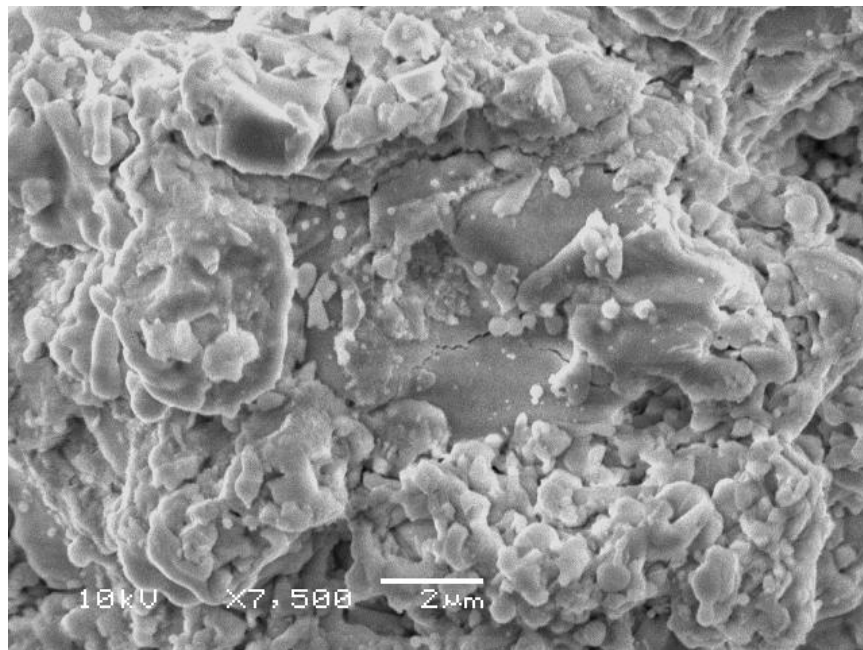


Figure 81 : Détail d'une lamelle de poudre Starck 827.054 projetées par la torche Plazjet dans les conditions résumées ci-dessus et observée au M.E.B.

Enfin, là où les lamelles de la poudre Starck 827.054 présentent un aspect de surface avec des structures détaillées visiblement de type micrométrique, les splats de poudre Nanox S4007 présentent, eux, un mélange de structures correspondant aux



lamelles de la poudre Starck et de structures finement granuleuses correspondant à la nanostructure initiale de la poudre.

Ainsi, la conservation d'une partie de la nanostructure de la poudre Nanox S4007 après projection par torche Plazjet est possible. En se basant sur les conditions fournies précédemment, Il s'agit maintenant de déterminer les paramètres optimaux de la projection.

### III.4.3. Essais préliminaires au plan d'expérience avec la torche Plazjet

Ces essais sont relatifs à deux facteurs clefs dont la détermination est requise avant d'envisager un possible plan d'expérience.

#### III.4.3.1. L'injection de gaz porteur pour la torche Plazjet Conique

Ce paramètre est relatif à l'influence du débit de gaz porteur sur l'injection des poudres dans le plasma d'une torche Plazjet Conique. Pour cela, une étude d'injection de poudre Nanox S4007 a été effectuée sur la torche Plazjet Conique au moyen d'un appareil de type Spraywatch positionné à 160 mm de la sortie de tuyère. Les paramètres de torche considérés sont ceux provenant du plan d'expérience défini dans la partie méthodologie qui, d'après les simulations numériques effectuées précédemment, donneraient les particules ayant les vitesses les plus élevées et les températures les plus basses pour assurer le maximum de conservation de la nanostructure soit :

- 5,6 g.s<sup>-1</sup> en débit massique de gaz plasmagène
- 25 % volumique d'Hydrogène
- 350 A

Pour permettre l'observation avec le Spraywatch, un seul injecteur est monté sur la torche et ce avec un débit minimal de poudre (celui-ci ayant

tendance à varier selon les fluctuations du système) afin de permettre la distinction de chaque grain par le Spraywatch. A partir de cela en faisant varier le débit de gaz porteur (Azote) de 2 L.mn<sup>-1</sup> en 2 L.mn<sup>-1</sup>, entre 8 L.mn<sup>-1</sup> et 14 L.mn<sup>-1</sup>, limites stables de fonctionnement de l'installation, on obtient le profil de la figure 82 :

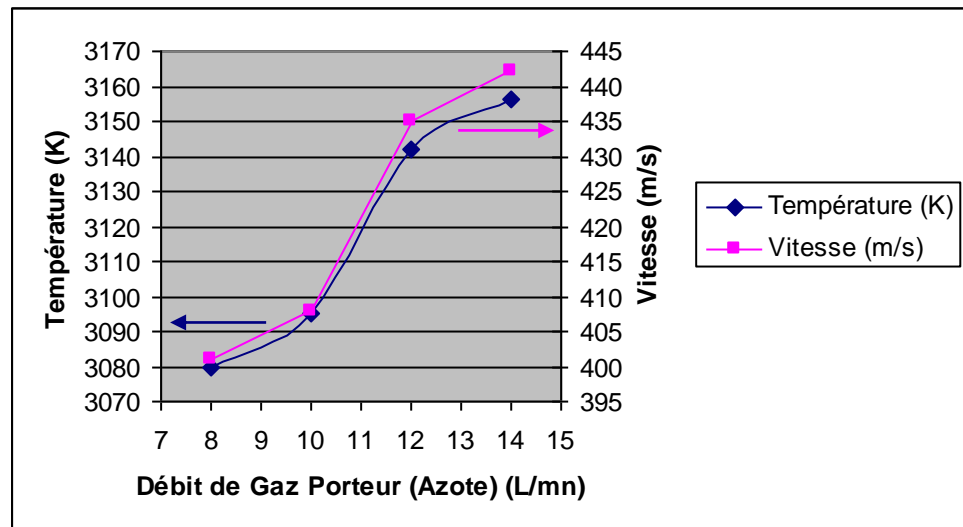


Figure 82 : Evolution de la température et de la vitesse moyenne des particules de Nanox S4007 en fonction du débit de gaz porteur (Azote) pour la Plazjet Conique (5,6 g.s<sup>-1</sup> en débit massique, 25 % d'Hydrogène, 350 A et 190 g.mn<sup>-1</sup> de débit de poudre)

Ainsi, d'après cette analyse, la vitesse moyenne des particules augmente de près de 50 m.s<sup>-1</sup> avec l'accroissement du débit de gaz porteur ce qui est intéressant pour améliorer l'impact de particules semi-fondues sur un substrat. Parallèlement, la température moyenne de ces mêmes particules augmente relativement peu (de l'ordre de 100 K entre 8 L.mn<sup>-1</sup> et 14 L.mn<sup>-1</sup>). Cependant, le débit de gaz porteur de 14,0 L.mn<sup>-1</sup>, correspondant au maximum de vitesse observé, est à la limite de la stabilité du système. Finalement, compte tenu des meilleurs rendements massiques obtenus lors des campagnes de tir du C.E.A., le débit de gaz porteur a finalement été arrêté à 8,8 L.mn<sup>-1</sup> pour la tuyère Conique.

### III.4.3.2. La distance de tir

Différents tirs ont été effectués à conditions identiques mais avec des distances différentes, le but étant de trouver la distance optimale pour avoir le maximum de nanostructure. Ainsi, en prenant pour paramètres de torche ceux susceptibles de donner un dépôt nanostructuré c'est-à-dire une tuyère Conique,  $5,6 \text{ g.s}^{-1}$  en débit massique de poudre, 25 % d'Hydrogène, 350 A d'intensité électrique,  $8,8 \text{ L. mn}^{-1}$  de gaz porteur et  $140 \text{ g.mn}^{-1}$  de débit de poudre, on trouve les profils en fonction de la distance de la figure 83 :

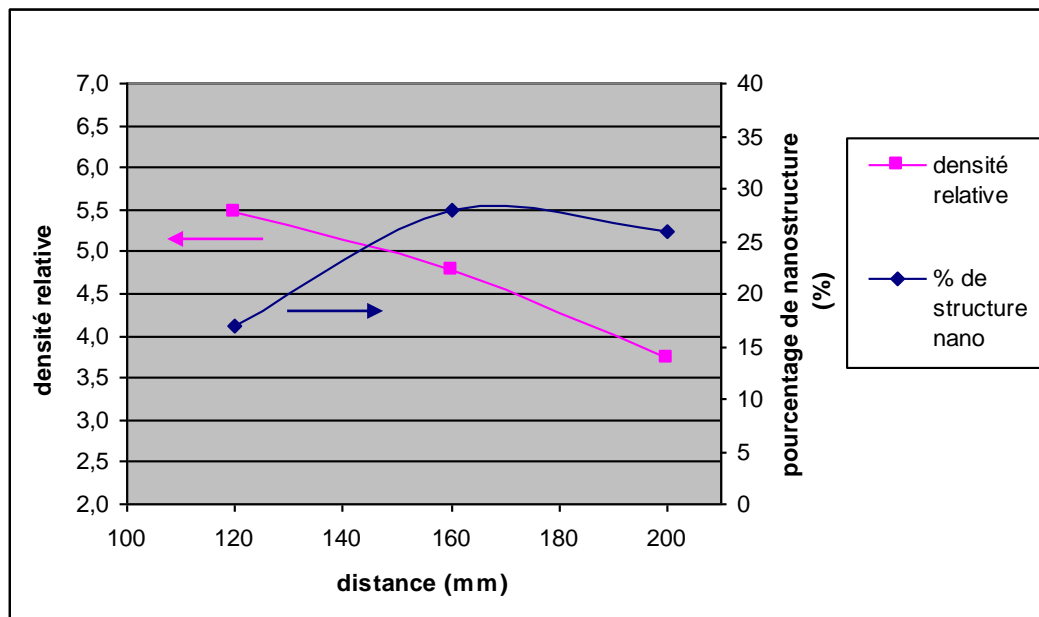


Figure 83 : Influence de la distance sur différents paramètres caractéristiques de la nanostructure d'un dépôt ( $5,6 \text{ g.s}^{-1}$ , 25 %, 350 A)

Ces courbes montrent en général que le pourcentage de structure nanométrique croît avec la distance jusqu'à atteindre un maximum avant de décroître par la suite alors que la densité relative, reflétant la porosité globale du dépôt, décroît de façon continue.

Ces variations peuvent être interprétées par le fait qu'à plus faible distance les passages successifs de la torche sur le dépôt aident ce dernier à se densifier par son maintien à haute température ce qui corrélativement réduit la nanostructure. Cela plus le flux de poudre reçu du fait de la proximité du substrat fait que l'on crée un dépôt dense avec perte d'une quantité non négligeable de la nanostructure. A l'opposé, à grande distance, l'arrivée de poudre plus réduite et irrégulière ainsi qu'un moindre

chauffage du dépôt favorise grandement la porosité. De plus, les poudres projetées se refroidissent par l'extérieur au fur de la distance parcourue ce qui pour des distances élevées nuit à leur adhésion au substrat renforçant d'autant l'augmentation de la porosité et donc la baisse de densité relative. Il faut par ailleurs noter que cette porosité créée pour les plus grandes distances est interlamellaire contrairement à la porosité intrinsèque à la nanostructure existant dans la poudre. Cela a pour conséquence que pour un volume de dépôt donné, le pourcentage de ce type de porosité interlamellaire augmente de façon importante avec la distance et ce au dépend du matériau céramique (contenant éventuellement la nanostructure). Le pourcentage de nanostructure décroît donc aussi pour les très fortes distances.

Dans le but d'obtenir un maximum de nanostructure, on doit donc se positionner à une distance intermédiaire entre ces deux phénomènes d'où la distance de 160 mm choisie pour procéder aux dépôts nanostructurés.

#### III.4.4. Résultats du plan d'expérience avec une torche Plazjet

Des essais ont été effectués en fonction du plan d'expérience qui a été défini dans la partie méthodologie dans le but de créer une barrière thermique la plus nanostructurée possible. Après traitement, l'influence relative des différents paramètres utilisés (soit le type de tuyère, le débit massique de gaz plasmagène, le pourcentage volumique d'hydrogène, l'intensité de courant et le débit massique de poudre injecté dans le plasma) et ce sur les différentes mesures considérées peut être représenté sous la forme de la figure 84 :

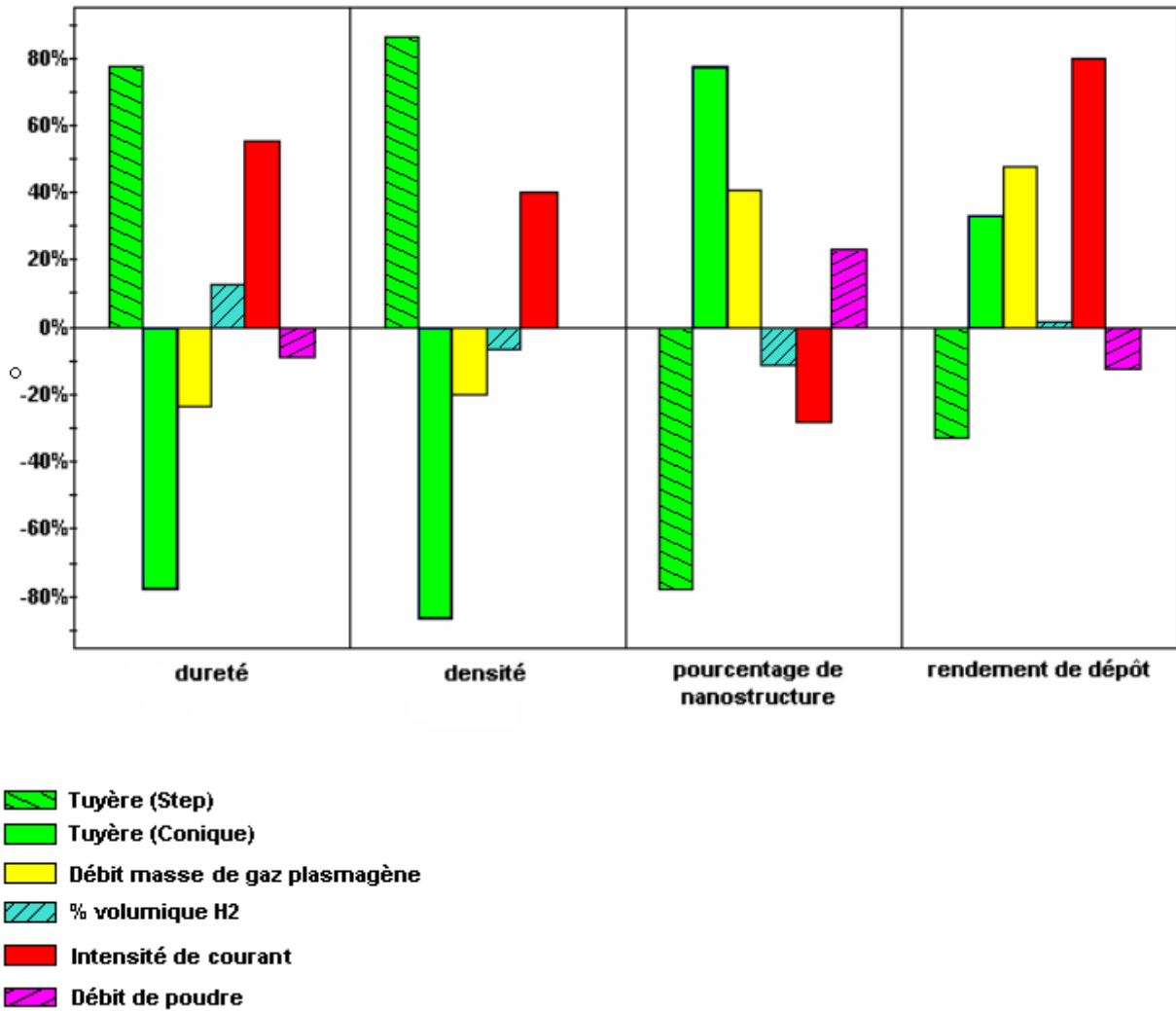


Figure 84 : Diagramme normalisé de l'influence relative des différents paramètres utilisés et ce sur les différentes mesures considérées

Globalement et pour les trois premiers facteurs considérés (soit le paramètre de dureté  $x_0$ , la densité mesurée et le pourcentage de nanostructure), on retrouve des correspondances au niveau de l'influence des paramètres utilisés et ce à des variations mineures près. Ainsi, une forte intensité de courant de même que l'utilisation d'une tuyère Step et un faible débit massique, favorisent une dureté élevée, une forte densité et un faible pourcentage de nanostructure. Ces trois paramètres sont par ailleurs ceux qui ont l'influence relative (toujours supérieure à 20 % en général et proche de 80 % dans le cas du type de tuyère) la plus importante sur les grandeurs mesurées. Le pourcentage volumique d'hydrogène et le débit massique de poudre injecté dans le plasma ont quand à eux une influence bien plus faible mais qui n'est pas toujours négligeable. Ainsi, une valeur élevée

du pourcentage volumique d'hydrogène augmente la dureté obtenue tout en abaissant le pourcentage de nanostructure et la densité calculée du dépôt, comportement strictement opposée à celui d'un débit massique de poudre élevé (excepté pour la densité où ce dernier n'influe visiblement pas).

Le fait que les différentes valeurs mesurées tendent à se comporter de manière similaire est reflété par des coefficients de corrélation de Pearson (correspondant à la linéarité entre les différentes mesures dans le domaine du plan considéré) remarquablement élevés, par exemple celui entre la dureté  $x_0$  et le pourcentage de nanostructure étant de -0,94, celui entre la dureté  $x_0$  et la densité relative étant de 0,94 et celui entre le pourcentage de nanostructure et la densité relative étant de -0,89.

En principe, la connaissance d'une de ces mesures permettrait ainsi de pouvoir faire une première approximation des deux autres.

Plus concrètement, la connaissance de l'influence des paramètres de tir sur les valeurs mesurées, dont le pourcentage de nanostructure, permet de déterminer la partie du domaine la plus favorable pour réaliser un dépôt fortement nanostructuré. Ainsi, les conditions idéales dans le cadre du plan d'expérience seraient d'utiliser une tuyère Conique, de travailler avec une faible intensité de courant, un fort débit massique de gaz plasmagène, un faible pourcentage d'hydrogène et enfin un fort débit de poudre ce qui se reflète par les conditions de tir suivantes :

- 5,6 g.s<sup>-1</sup> en débit massique
- 25 % d'Hydrogène
- 350 A
- 190 g.mn<sup>-1</sup> de débit de poudre

Il faut noter que mis à part le débit de poudre qui n'est pas inclus dans le modèle, ce sont les valeurs prédites par la modélisation et confirmées par la vitesse et la température des particules obtenues par les mesures en ligne.

Le dépôt obtenu dans ces conditions est celui de la Figure 85 :

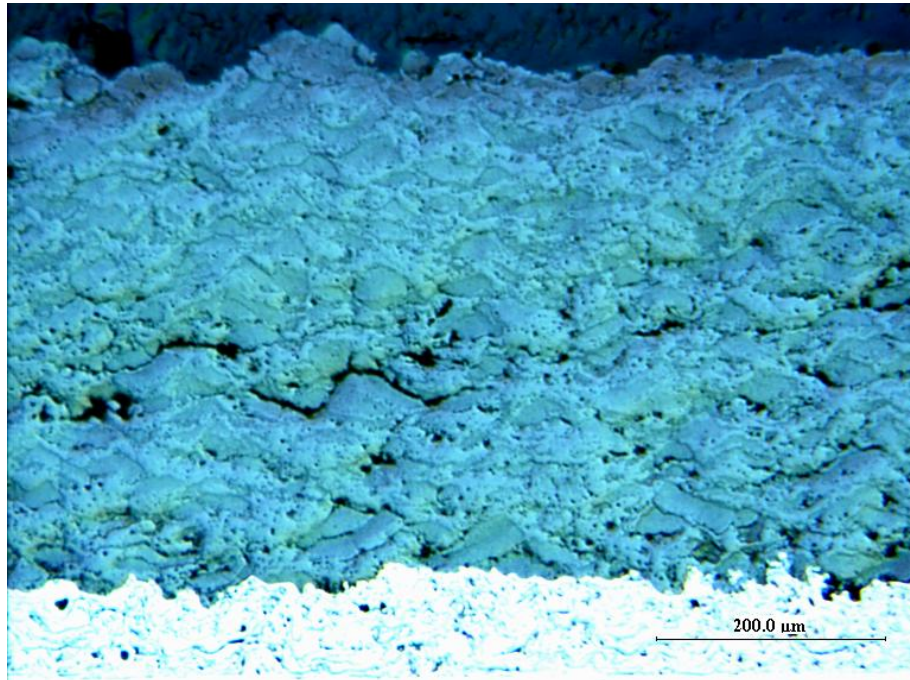


Figure 85 : Coupe transversale d'un dépôt de Nanox S4007 (tuyère Conique,  $5,6 \text{ g.s}^{-1}$  en débit massique, 25 % d'Hydrogène, 350 A et  $190 \text{ g.mn}^{-1}$  de débit de poudre)

Plus en détail, la nanostructure se présente sous la forme de la figure 72 :

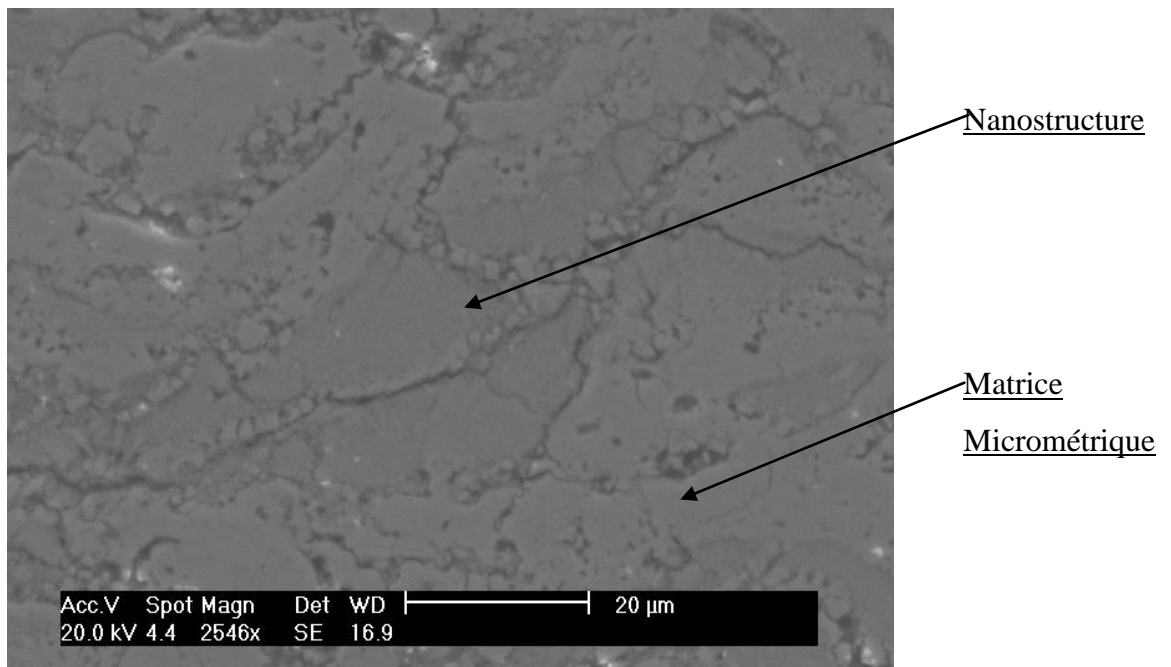


Figure 86 : Aperçu de la nanostructure existant dans le dépôt de Nanox S4007 au moyen d'un microscope électronique à balayage (tuyère Conique,  $5,6 \text{ g.s}^{-1}$  en débit massique, 25 % d'Hydrogène, 350 A et  $190 \text{ g.mn}^{-1}$  de débit de poudre)

Ce dépôt se caractérise par un pourcentage de nanostructure visible sur sa coupe métallographique de l'ordre de 45 %, et une distribution de Weibull de ses duretés quasiment monomodale nanostructurée (cf. fig. 87) :

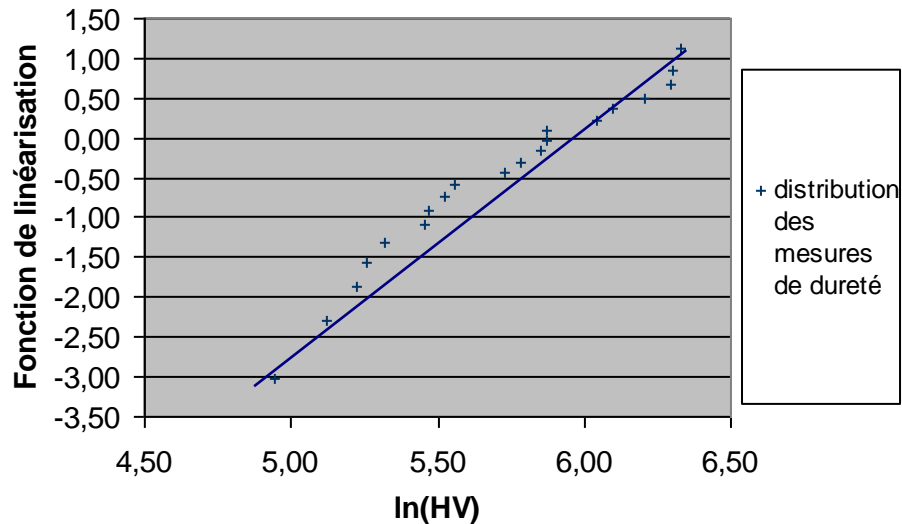


Figure 87 : Distribution selon Weibull des mesures de dureté obtenues sur le dépôt projeté avec les conditions favorisant le plus la nanostructure (tuyère Conique, 5,6 g.s<sup>-1</sup> en débit massique, 25 % d'Hydrogène, 350 A et 190 g.mn<sup>-1</sup> de débit de poudre)

La dureté  $x_0$  associée à cette distribution est de 372 HV<sub>1</sub>, soit une valeur remarquablement faible, avec un module de Weibull de 3,2. Enfin la densité relative du dépôt n'est que de 4,5 soit le signe d'une porosité importante. Cela est tout à fait caractéristique d'un dépôt fortement nanostructuré.

A l'opposé, un dépôt qui est obtenu avec les conditions de tir suivantes :

- Tuyère Conique
- 3,6 g.s<sup>-1</sup> en débit massique
- 34 % d'Hydrogène
- 450 A
- 190 g.mn<sup>-1</sup> de débit de poudre

,soit des conditions allant globalement dans le sens contraire à l'obtention de dépôts nanostructurés avec une forte intensité de courant, un faible débit massique et un fort pourcentage d'Hydrogène donne des dépôts du type de la figure 88 :



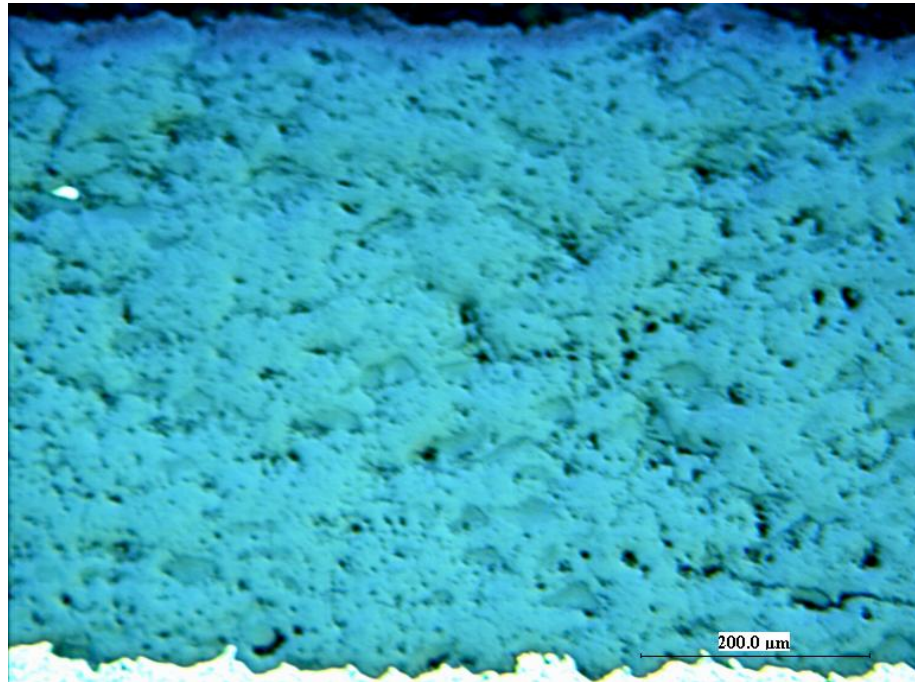


Figure 88 : Coupe transversale d'un dépôt de Nanox S4007 (tuyère Conique, 3,6 g.s<sup>-1</sup> en débit massique, 34 % d'Hydrogène, 450 A et 190 g.mn<sup>-1</sup> de débit de poudre)

Le pourcentage de nanostructure visible sur la coupe métallographique se réduit alors à 18 %. Par ailleurs, la distribution de Weibull associée prend la forme suivante (cf. fig. 89) :

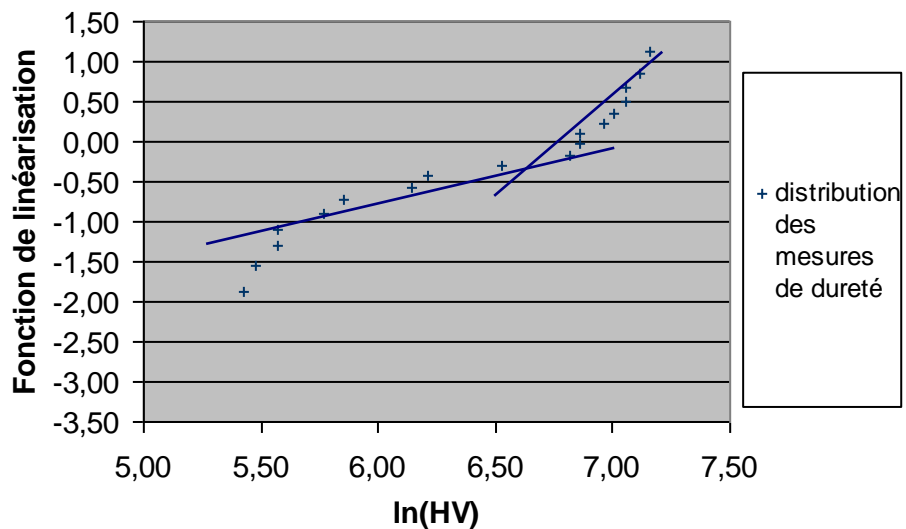


Figure 89 : Distribution selon Weibull des mesures de dureté obtenues sur le dépôt projeté avec une tuyère de type Conique et des conditions ne favorisant pas la

conservation de la nanostructure (tuyère Conique, 3,6 g.s<sup>-1</sup> en débit massique, 34 % d'Hydrogène, 450 A et 190 g.mn<sup>-1</sup> de débit de poudre)

L'aspect de la distribution est de type bimodale (profil similaire à ce qui est obtenu avec les dépôts de PT-F4 les plus nanostructurés) avec une première dureté  $x_0$  de l'ordre de 1085 HV<sub>1</sub> et un module de Weibull de 5,8 et l'autre avec une dureté  $x_0$  plus faible de 335 HV<sub>1</sub> et un module de Weibull de 3,1. Sa densité relative est, elle, de 4,9 (contre 4,5 pour le dépôt de la figure 71). Ainsi, ce dépôt présente certes une certaine quantité de nanostructure mais en quantité bien moins importante que pour le dépôt de la figure 71 ce qui n'est pas recherché. Les conclusions du plan d'expérience semblent donc être confirmées.

Enfin, lorsque l'on utilise une tuyère de type Step, avec par exemple des conditions, mis à part la tuyère, parmi les plus favorables pour la conservation de la nanostructure :

- 5,6 g.s<sup>-1</sup> en débit massique
- 25 % d'Hydrogène
- 350 A
- 190 g.mn<sup>-1</sup> de débit de poudre

le dépôt obtenu est celui de la figure 90 :

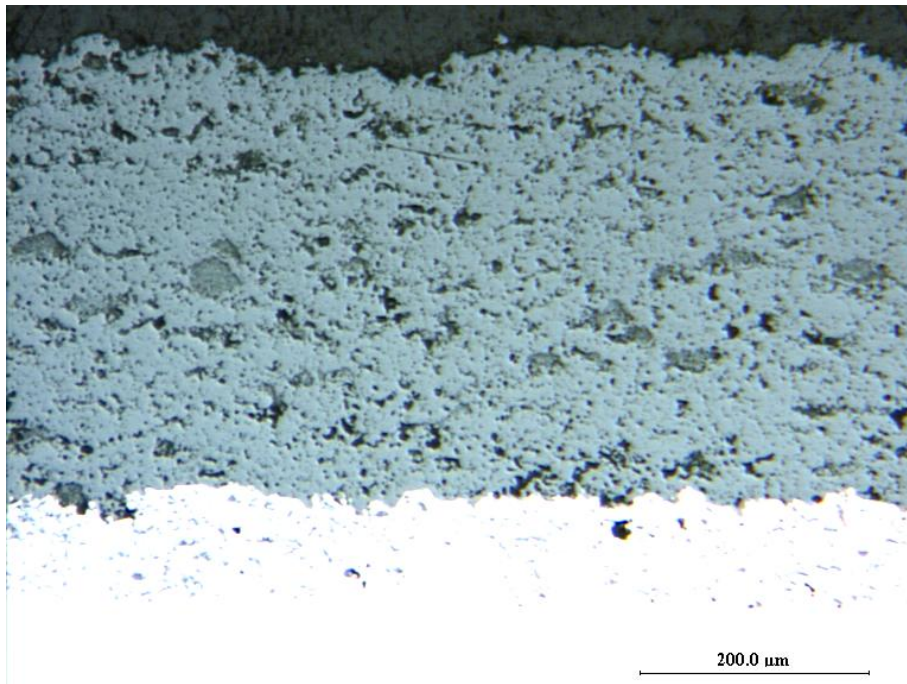


Figure 90 : Aperçu de la coupe transversale d'un dépôt de Nanox S4007 (tuyère Step,  $5,6 \text{ g.s}^{-1}$  en débit massique, 25 % d'Hydrogène, 350 A et  $190 \text{ g.mn}^{-1}$  de débit de poudre)

Ce dépôt ne présente qu'un pourcentage de nanostructure, visible sur sa coupe métallographique, de l'ordre de 5 % soit une valeur bien plus faible que ce qui est obtenu avec une tuyère Conique. Au niveau de sa distribution de Weibull, l'aspect suivant est obtenu (cf. fig. 91) :

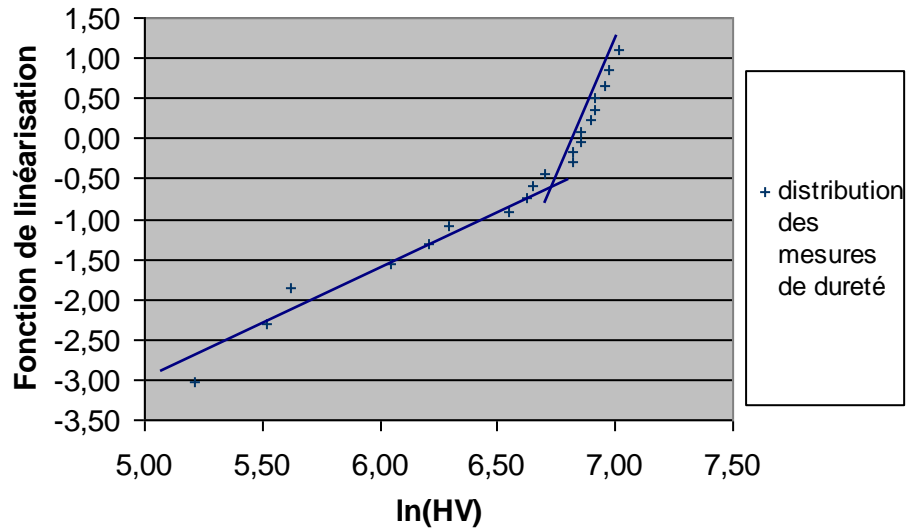


Figure 91 : Distribution selon Weibull des mesures de dureté obtenues sur le dépôt projeté avec une tuyère Step et des conditions favorisant l'obtention de dépôts nanostructurés (tuyère Step, 5,6 g.s<sup>-1</sup> en débit massique, 25 % d'Hydrogène, 350 A et 190 g.mn<sup>-1</sup> de débit de poudre)

La distribution est de type bimodale avec une première dureté  $x_0$  de l'ordre de 1060 HV<sub>100</sub> et un module de Weibull de 9,1 et l'autre avec une dureté  $x_0$  plus faible de 682 HV<sub>100</sub> et un module de Weibull de 3,1. Quant à sa densité relative, elle n'est que de 5,1. Ainsi, ce dépôt, même s'il est nanostructuré, l'est très peu alors que les conditions utilisées, hormis la tuyère Step, sont celles qui favorisent le plus la conservation de la nanostructure. Cela démontre bien l'inadaptation de la tuyère Step à l'obtention de dépôts nanostructurés, cette tuyère ayant été développée, il faut le rappeler, pour fondre au mieux les céramiques à haut point de fusion et faible conductivité thermique comme la zircone.

## Bibliographie

- 1) M. P. Planche, Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma-application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement, thèse de l'Université de Limoges, Novembre 1995
- 2) G. Delluc, H. Ageorges, B. Pateyron, P. Fauchais, Fast modelling of plasma jet and particle behaviours in spray conditions, *High Temperature Material Processes*, 9 (2005), 211-226
- 3) F. Benettouil, O. Mazhorova, B. Pateyron, H. Ageorges, M. El Ganaoui, P. Fauchais, Adaptation du modèle d'évaporation « back pressure » à l'étude des changements de phase dans une particule injectée dynamiquement dans un plasma, Actes du Congrès Français de Thermique – Défis Thermiques dans l'Industrie Nucléaire, F. Penot, M. El Ganoui, D. Petit, P. Fauchais (Ed) (2), Ile de Ré (2006), p 763-768
- 4) F. Benettouil, O. Mazhorova, B. Pateyron, H. Ageorges, M. El Ganaoui, P. Fauchais, Fast modelling with « back pressure » model of phase change along the trajectory of a single particle within a D.C. plasma jet, accepted in *Journal of High Temperature Material Processes*, (3)(2006)

## Conclusion

L'objectif de cette recherche était d'obtenir, par projection plasma de particules micrométriques résultant de l'agglomération de particules nanométrique, une barrière thermique la plus nanostructurée possible tout en lui conservant une résistance mécanique suffisante. Le procédé choisi consiste en effet à fondre partiellement les grosses particules pour conserver leur cœur nanométrique tout en assurant, entre ces agglomérats nanométriques, un "ciment" micrométrique, grâce en particulier aux plus petites particules entièrement fondues.

L'étude bibliographique effectuée a permis de montrer l'intérêt de la technique de projection choisie et de déterminer, parmi les différentes torches susceptibles d'être utilisées, l'intérêt de la Plazjet pour sa forte puissance (250 kW) et des débits masses de gaz plasmagène pouvant aller au-delà de  $5 \text{ g.s}^{-1}$ . A titre de comparaison, des tirs ont également été effectués avec une torche conventionnelle (la PT-F4) de Sultzer Metco équipée d'une tuyère de 6 mm et d'une injection externe pour ne pas trop chauffer les particules de zircone. Malheureusement les conditions de sécurité de l'appareillage nous interdisaient de dépasser des débits d'argon de  $2 \text{ g.s}^{-1}$  limitant la vitesse des particules. Pour la Plazjet, afin de limiter le transfert thermique plasma-particules, nous avons choisi de travailler avec la tuyère Conique donnant les plus grandes vitesses de gaz et les températures de plasma les plus faibles, alors que la tuyère dite Step donne le contraire.

Les simulations numériques effectuées par la suite, en prenant en compte pour la PTF4, mais non pour la Plazjet la propagation de la chaleur, ont permis d'avoir une idée de l'état des particules à l'impact. Avec la PT-F4, il est ainsi très difficile d'obtenir des particules non entièrement fondues. Seul un débit d'argon de  $50 \text{ L.mn}^{-1}$  avec une tuyère de 6 mm, 600 A et un pourcentage volumique d'hydrogène de 12 % en volume permet de conserver la structure nanométrique de la partie centrale des particules dont la taille est entre 55 et  $75 \mu\text{m}$ . Par contre pour la Plazjet, obtenir des particules non entièrement fondues est aisé avec une tuyère Conique ce qui permet de conserver la structure nanométrique.

Les mesures en ligne effectuées de la température de surface et de la vitesse des particules en vol ont confirmé les comportements calculés.

L'analyse des dépôts permet de voir quelles sont les conséquences des différentes conditions envisagées pour les dépôts et ce pour les deux types de torches. Il apparaît ainsi

que pour la PT-F4, en abaissant le courant électrique, le pourcentage volumique d'hydrogène ou en augmentant le débit masse, on augmente le pourcentage volumique de nanostructures passant d'un dépôt quasiment non nanostructuré à un dépôt notablement nanostructuré (environ 20 %). Un problème surgit toutefois dans le fait que l'augmentation de nanostructure fragilise le dépôt le rendant friable et très fragiles pour des pourcentages dépassant les 15 % volumiques de nanostructure.

La torche plazjet Conique quant à elle permet beaucoup plus facilement de conserver la nanostructure, même dans les cas peu favorables. En optimisant les différents paramètres, elle permet d'obtenir jusqu'à 40 % de nanostructure avec un dépôt restant bien mécaniquement acceptable. L'utilisation d'une tuyère Step, empêche par contre la conservation de la plus grande partie de la nanostructure initiale même dans les conditions les plus favorables, la rendant totalement inenvisageable pour ce type de dépôt (Il faut garder à l'esprit que cette tuyère a été développée dans le but de projeter les matériaux les plus réfractaires dans de bonnes conditions d'où sa capacité à fondre quasi-intégralement les particules de zircone projetées).

Il reste cependant beaucoup de travail à faire pour approfondir cette étude. Ainsi, l'affinement de l'étude des différents paramètres influant sur l'obtention de la nanostructure dans les domaines les plus favorables doit être envisagée. L'étude de paramètres comme la position des injecteurs et leur orientation par rapport au jet plasma doit être envisagée. Enfin, d'autres torches semblent d'aussi bonnes candidates que la Plazjet pour l'obtention de dépôts nanostructurés comme l'Axial III ou bien encore la W.A.P.T.H. malgré leur distribution assez confidentielle. Des études complémentaires au moyen de ces dernières seraient donc intéressantes pour voir leur capacités à conserver la nanostructure d'une poudre de zircone micrométrique nanostructurée en projection de barrière thermique et ce en comparaison de la torche Plazjet.

# Annexes

## Annexe 1 : Préparation Métallographique

Dans le cadre de la préparation métallographique des échantillons, la procédure suivante est utilisée :

### 1) Tronçonnage

Les échantillons à analyser sont tronçonnés jusqu'à atteindre une taille de 10 mm sur 20 mm au moyen d'abord d'une tronçonneuse Buelher Abrasimet afin de dégrossir la coupe puis d'une tronçonneuse de précision Buelher Isomet 4000 pour finir celle-ci.

Les paramètres utilisés pour cette dernière sont :

- Vitesse de rotation : 2500 tours par minute
- Vitesse d'avance : 1,2 mm par minute
- Lubrification : oui
- Type de Meule : disque diamanté Isocut

### 2) Enrobage

Les échantillons, après découpe, sont enrobés dans une résine à prise lente de type Epoxy (résine Epofix de la société Struers). Ils sont placés au sein d'une enceinte Epovac (de la société Struers) dans des moules dans lesquels la résine fraîchement préparée est versée. Après imprégnation, les échantillons sont laissés à reposer durant 12 heures avant d'être démoulés.

### 3) Polissage

Les échantillons, après enrobage, sont soumis à une gamme bien précise de polissage :



Etape	Force de pression exercée sur les échantillons (daN)	vitesse de plateau (tours par minute)	durée de polissage (minutes)	Disque utilisé	Produit lubrifiant
1	10	150	2	SiC 180 µm	eau
2	10	150	2	SiC 320 µm	eau
3	11	150	2	SiC 600 µm	eau
4	12	150	2	SiC 800 µm	eau
5	12	150	2	SiC 1200 µm	eau
6	10	150	4	Plateau Orange	DP spray 3µm + liquide bleu Struers
7	10	150	7	Plateau Feutre Noir	OPU dilué à 50 %

Gamme de polissage utilisée pour le traitement des échantillons

Les échantillons sont nettoyés délicatement et contrôlés entre chaque plateau. Si une étape se révèle insuffisante, elle est au besoin répétée.

## Annexe2 : Statistique de Weibull

Parmi les diverses méthodes permettant de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux, les tests dits de dureté permettent d'estimer la résistance à la pénétration de corps étrangers.

Ces tests consistent en l'application sur la surface du matériau à caractériser d'un indenteur (pointe diamantée de géométrie bien précise) avec une force déterminée (correspondant à une charge utilisée) et ce pour une durée déterminée. Une empreinte est alors obtenue qui, en fonction de sa "largeur", permet d'avoir une estimation de ladite dureté. Il faut noter au passage que pour un matériau donné, la mesure de dureté obtenue varie en fonction de la charge, de la durée de mesure et de la géométrie de l'indenteur. Les résultats ne peuvent donc être comparés qu'à conditions identiques. [1-4]

Dans le cadre de l'étude de dépôts obtenus par projection plasma, les empreintes sont le plus souvent obtenues sur la coupe du dépôt à étudier après polissage afin de disposer d'une surface initiale suffisamment plane.

Ce type de mesures rencontre cependant des difficultés lorsqu'il est utilisé pour caractériser des matériaux tel les céramiques et ce particulièrement lorsque celles-ci ont été obtenues par projection thermique. En effet, ces matériaux (à résiliences basses caractéristiques de matériaux fragiles) présentent une microstructure complexe consistant en particules fondues et infondues de différentes tailles et formes plus ou moins adhérentes, en porosités diverses et en fissures. Les mesures de micro et nanoindentation pratiquées subissent alors, du fait de leurs interactions avec la structure micrométrique et nanométrique et des tensions internes inhérentes aux dépôts plasma, une forte dispersion statistique et une faible reproductibilité. [1-5]

Une approche statistique des mesures effectuées est donc pratiquée afin de les caractériser de manière fiable. Ainsi, celles-ci sont traitées via des fonctions de distribution cumulative dont la plus largement utilisée est celle dite de Weibull proposée par W. Weibull en 1951. Pour estimer la dureté d'un échantillon, un certain nombre de mesures sont effectuées sur celui-ci (20 au minimum afin d'avoir une distribution statistique suffisamment large de valeurs obtenues) puis celles-ci sont comparées à la fonction de distribution qui est censée être obtenue. [2,4,6]

La fonction de distribution, ici, peut être écrite sous la forme suivante :

$$F(x) = 1 - e^{-(x/x_0)^m} \quad (1)$$

Où  $F(x)$  est la fonction de distribution cumulative représentant la probabilité d'obtenir une mesure de dureté  $x$  ou en dessous,  $m$  est ce qui est connu sous le nom de module de Weibull donnant une idée de la répartition des valeurs des mesures au sein de la distribution (plus il est grand et moins la répartition est large) et  $x_0$  correspond à un paramètre d'échelle sous lequel 63,2 % des mesures (ici de dureté) sont situées.

Afin d'estimer les paramètres  $m$  et  $x_0$  de la fonction de distributions, plusieurs méthodes existent incluant celle du graphique de Weibull, celle de l'estimation du maximum de vraisemblance (ou Maximum Likelihood Estimation soit MLE) ou bien encore celle de l'estimation linéaire.[\[2,4,6\]](#)

#### 1. Méthode du graphique de Weibull

La méthode du graphique de Weibull est relativement simple. En partant de l'expression de la fonction de distribution (1) et en réarrangeant les termes de celle-ci, on obtient l'expression linéaire suivante :

$$\ln \left( \ln \left[ \frac{1}{1 - F(x)} \right] \right) = m \left[ \ln(x) - \ln(x_0) \right] \quad (2)$$

Pour un ensemble de  $n$  valeurs mesurées donné, déterminer les paramètres de la fonction revient donc à déterminer les termes de l'équation d'une droite passant au plus près des points de coordonnées :

$$\left( \ln(x_i), \ln \left( \ln \left[ \frac{1}{1 - F(x_i)} \right] \right) \right) \quad (3)$$

Avec  $i$  allant de 1 à  $n$ .

Si les valeurs en abscisse sont faciles à déterminer car étant les logarithmes des valeurs des mesures effectuées, par contre, pour le terme en ordonnée, il nous faut les valeurs correspondantes de la fonction  $F(x)$ .

Diverses estimations des valeurs de cette fonction ont été formulées par le passé. Ainsi, en considérant  $n$  mesures effectuées et en les classant par ordre croissant de valeur de 1 jusqu'à  $n$ , une estimation très couramment utilisée pour la fonction  $F(x_i)$  au  $i$ ème terme est l'expression suivante :

$$F(x_i) = \frac{i}{n+1} \quad (4)$$

En utilisant cette valeur dans l'expression des coordonnées en ordonnée, les points correspondant aux mesures peuvent donc être placés dans un repère  $xOy$ , permettant ensuite d'estimer les paramètres des droites passant au plus près de ces points. Cette méthode permet en particulier de voir comment ces points s'arrangent les uns par rapport aux autres et plus particulièrement s'ils s'arrangent de façon linéaire simple (sur une droite) caractéristique d'un matériau homogène ou s'ils s'arrangent le long de plusieurs droites (dans le cas de deux droites, arrangement dit bimodal) caractéristique d'un arrangement inhomogène. [1,2,4,7]

## 2. Méthode d'estimation du maximum de vraisemblance

Une autre approche consiste en la méthode d'estimation du maximum de vraisemblance ou MLE. Cette méthode est basée sur la maximisation de la fonction de vraisemblance notée  $L$  qui exprime la densité de probabilité conjointe des  $n$  mesures observées sur l'échantillon. Le logarithme népérien de cette fonction, simplifiant son écriture, est pour notre cas :

$$\ln(L) = n \ln(m) - nm \ln(x_0) + \sum_{i=1}^n (m-1) \ln(x_i) - \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i}{x_0} \right)^m \quad (5)$$

$m$  et  $x_0$  étant les paramètres vues précédemment en (1) et considéré ici comme étant les variables.

La fonction logarithme étant uniformément croissante, la maximisation de  $L$  revient à maximiser son logarithme. Ainsi, du fait que maximiser une fonction revient à annuler sa dérivée, en obtenant les dérivés partielles de l'expression de la fonction  $\ln(L)$  par rapport à  $m$  et  $x_0$ , on doit avoir :

$$\frac{n}{m} - n \ln(x_0) + \sum_{i=1}^n \ln(x_i) + \frac{\ln(x_0)}{x_0^m} \sum_{i=1}^n x_i^m - \frac{1}{x_0^m} \sum_{i=1}^n x_i^m \ln(x_i) = 0 \quad (6)$$

et

$$-n + \frac{1}{x_0^m} \sum_{i=1}^n x_i^m = 0 \quad (7)$$

Ce qui par réarrangement donne les expressions suivantes :

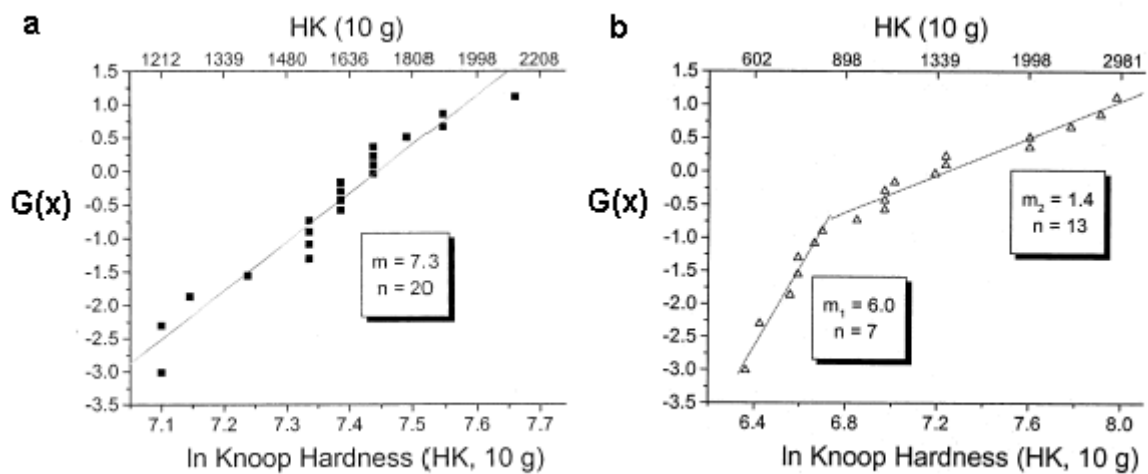
$$\frac{n}{m} + \sum_{i=1}^n \ln(x_i) - n \frac{\sum_{i=1}^n x_i^m \ln(x_i)}{\sum_{i=1}^n x_i^m} = 0 \quad (8)$$

et

$$x_0 = \left( \frac{\sum_{i=1}^n x_i^m}{n} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (9)$$

Ainsi, en itérant l'équation (8) jusqu'à l'annuler au moyen d'un algorithme de type dichotomique, on obtient ainsi la valeur du module  $m$ , cette valeur permettant à son tour d'obtenir grâce à l'équation (9) la valeur de la dureté  $x_0$ . [1,2,7]

En illustration, voici un exemple de profils de duretés obtenus selon les méthodes vues précédemment :



Graphique1 : Mesures de dureté Knoop (avec 0,1 N de charge pendant 15 s) effectuée sur une poudre de zircone yttrée Nanox S4007 (a) et un dépôt obtenu avec celle-ci (b) [7]

En considérant que :

$$G(x) = \ln \left( \ln \left[ \frac{1}{1 - F(x)} \right] \right) \quad (10)$$

Les points sont situés au moyen de la méthode du graphique de Weibull alors que les droites sont déterminées au moyen de la méthode MLE. Le profil **a** correspond au profil d'un matériau homogène alors que le profil **b**, lui, correspond à celui d'un matériau inhomogène. [7]

## Bibliographie

- 1) J. Li, C. Ding, Determining microhardness and elastic modulus of plasma-sprayed  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr coatings using Knoop indentation testing, in *Surface and Coatings Technology*, 135 (2001), p 229-237
- 2) C.K. Lin, C.C. Berndt, Statistical analysis of microhardness variations in thermal spray coatings, in *Journal of Materials Science*, 30 (1995), p 111-117
- 3) C.K. Lin, C.C. Lin, C.C. Berndt, Simulation of hardness testing on plasma-sprayed coatings, in *Journal of American Ceramic Society*, 78 (5) (1995), p 1406-1410
- 4) B. Bergman, On the estimation of the Weibull modulus, in *Journal of Materials Science Letters*, 3 (1984), p689-692
- 5) P. Ctibor, P. Boháč, M. Stranyánek, R. Čtvrtlík, Structure and mechanical properties of plasma sprayed coatings of titania and alumina, in *Journal of the European Ceramic Society*, 437/05
- 6) W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, in *Journal of Applied Mechanics*, 18 (1951), p 293-297
- 7) R.S. Lima, A. Kucuk, C.C. Berndt, Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia, in *Materials Science and Engineering A*, 327 (2) (2002), p 224-232

## **Résumé**

Lors d'une projection thermique de zircone partiellement stabilisée de type Nanox (particules micrométrique faites de nanoparticules agglomérées), il est difficile de conserver la nanostructure. Cela ne peut être réalisé que lorsque les plus grosses particules sont fondues en périphérie alors que les plus petites le sont totalement formant un liant entre les parties infondues nanostructurées. C'est pourquoi les temps de résidence des particules projetées, le coefficient de transfert thermique entre le plasma et les particules, les profils de température du plasma et les vitesses d'impact des particules doivent être soigneusement contrôlées pour pouvoir obtenir des dépôts présentant une distribution bimodale de structures nano et micrométriques ainsi qu'une tenue mécanique adéquate.

Des projections thermiques ont été effectuées au moyen de torches PT-F4 et Plazjet (tuyères Conique et Step). Les paramètres de fonctionnement ont été optimisés via modélisation du traitement thermique des particules et caractérisation (module de Weibull de la dureté, microscopie électronique et optique) des dépôts. Avec la torche PT-F4, la nanostructure ne représente au mieux que 20 % du volume des dépôts alors que la Plazjet équipée d'une tuyère conique permet d'atteindre 40 % de nanostructure avec une meilleure tenue mécanique.

Mots-clés: barrières thermiques, projection plasma, zircone, dépôts nanostructurés, Plazjet

## **Summary**

When spraying partially stabilized zirconia micrometric particles made of agglomerated nanoparticles (Nanox), it is difficult to keep the nanostructure. This can be achieved only if the big particles are melted only at their periphery while the small are completely melted to make the "cement" between the unmelted nanostructured cores. Thus the residence time of the particle, the heat transfer coefficient between plasma and particles, the plasma temperatures and the particle impact velocity have to be carefully controlled to achieve coatings with bimodal distribution of nano and micrometric structures and a sufficient mechanical resistance.

Spraying has been performed with PT-F4 and Plazjet (equipped with Conical or Step anode nozzle) torches. The working parameters have been optimized though modelling of the heat treatment of particles and characterization (hardness Weibull modulus and Scanning Electron Microscope or Optical Microscope) of coatings. With the PT-F4 torch the nanostructure represents at the best 20 % of the coating volume while with the Plazjet equipped with the conical nozzle nanostructure can reach 40 % with a better mechanical resistance than that obtained with the PT-F4 with 20 % nanostructure.

Keywords: thermal barrier coatings, plasma spray, zirconia, nanostructured coatings, Plazjet