

Numéro d'ordre : 26-2006

Université de Limoges

ECOLE DOCTORALE Science-Technologie-Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Thèse pour obtenir de le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie-Chimie Physique

Spécialité : Science des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Bénédicte HALLER-CHASTAGNIER

Le 11 juillet 2006

Etude d'un procédé d'obtention de dépôts combinant
projection plasma et réaction auto entretenue (SHS).

Application au mélange titane-graphite.

Directeurs de thèse : Jean-Pierre BONNET

Jean-Claude LABBE

Membres du jury :

Président : Pierre FAUCHAIS, Professeur Emérite, Université de Limoges

Rapporteurs : Sylvain DUBOIS, Professeur, Université de Poitiers

Hanlin LIAO, Professeur, Université de Belfort

Examineurs : Jean-Claude NIEPCE, Professeur Emérite, Université de Bourgogne

Jean-Pierre BONNET, Professeur, ENSCI Limoges

Jean-Claude LABBE, Professeur, Université de Limoges

Invités : Alain DENOIRJEAN, Chargé de Recherche, Université de Limoges

Alain GRIMAUD, Ingénieur CNRS, Université de Limoges

Mohamed EL GANAOUI, Maître de Conférences, Université de Limoges

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	7
INTRODUCTION.....	9
PARTIE I : POSITIONNEMENT DU PROBLEME ET PRESENTATION DES MOYENS UTILISES.....	13
CHAPITRE I : POSITIONNEMENT DU PROBLEME	15
<i>I Contexte de l'étude : les céramiques en projection plasma.....</i>	<i>15</i>
<i>II Principe du procédé développé.....</i>	<i>17</i>
1) Introduction	17
2) Choix du matériau : le carbure de titane	18
3) Les réactions d'autocombustion (SHS).....	22
4) La projection plasma	27
<i>III Conclusion.....</i>	<i>29</i>
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	31
<i>I Introduction.....</i>	<i>31</i>
<i>II Les méthodes de caractérisation utilisées.....</i>	<i>31</i>
1) Diffraction des rayons X	31
2) Observations microscopiques.....	32
3) Granulométrie LASER.....	32
4) Mesures de microdureté Vickers.....	33
5) Analyse chimique par dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersion Spectrometry).....	33
<i>III Les paramètres de l'étude</i>	<i>34</i>
<i>IV Obtention des mélanges réactifs</i>	<i>35</i>
1) Nature des poudres utilisées.....	35
2) Préparation des mélanges.....	36
3) Préparation des granulés.....	36
<i>V Projection plasma des mélanges réactifs.....</i>	<i>49</i>
1) Description du dispositif	49

2) Morphologie des poudres utilisables en projection plasma	50
3) Modes de projection	51
<i>VI Conclusion : de la poudre au dépôt</i>	52
1) Préparation des granulés (méthode «coat-mix»).....	52
2) Projection plasma des granulés	53
PARTIE II : RESULTATS ET DISCUSSION	57
CHAPITRE I : DEPOTS OBTENUS A PARTIR DES GRANULES NON COHESIFS	59
<i>I Cohésion des granulés «coat-mix» dans le plasma</i>	59
<i>II Analyse du dépôt</i>	62
<i>III Influence des paramètres expérimentaux sur la composition des dépôts</i>	65
1) Influence des paramètres de projection.....	65
2) Influence des paramètres liés aux granulés	69
<i>IV Nature de la phase TiX</i>	74
1) Les composés connus du système Ti-C-O-N	74
2) Détermination de la composition de la phase TiX	76
3) Analyse thermodynamique.....	78
4) Caractéristiques physiques des dépôt obtenus	81
<i>V Conclusion</i>	83
CHAPITRE II : DEPOTS OBTENUS A PARTIR DES GRANULES COHESIFS	85
<i>I Cas des granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire</i>	85
1) Mise en évidence de la cohésion des granulés dans le plasma.....	85
2) Nature des dépôts obtenus.....	86
3) Influence des paramètres expérimentaux sur la composition.....	88
4) Composition des phases constituant les dépôts.....	93
5) Mécanisme de formation des phases	96
<i>II Cas des granulés obtenus par consolidation thermique</i>	104
1) Nature des dépôts obtenus.....	104
2) Comparaison avec les dépôts obtenus à partir de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire.....	105
3) Interprétation des résultats	108
<i>III Cas des granulés obtenus par cobroyage en broyeur vibratoire</i>	109
1) Nature des dépôts obtenus.....	109

2) Comparaison avec les dépôts obtenus à partir de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire.....	110
3) Interprétation des résultats	112
<i>IV Caractéristiques des dépôt.....</i>	<i>113</i>
<i>V Conclusion.....</i>	<i>114</i>
CONCLUSION GENERALE	115
BIBLIOGRAPHIE	117
ANNEXE 1	123

Remerciements

Le présent travail a été réalisé à l'Université de Limoges, conjointement entre le Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes et le laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface : je remercie leurs directeurs respectifs, monsieur Jean-Pierre BONNET et Monsieur Jean-François BAUMARD de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires. Cette étude a pu être menée grâce au support financier du Conseil Régional du Limousin.

Monsieur Jean-Pierre BONNET, directeur du GEMH et professeur à l'ENSCI, et Monsieur Jean-Claude LABBE ont dirigé mes recherches avec beaucoup de compétence et de disponibilité malgré leurs emplois du temps chargés. J'ai pu bénéficier de leur expérience, de leurs judicieux conseils et de leur appui tout au long de cette étude. Je leur adresse ici mes plus grands remerciements.

Je remercie l'ensemble des membres du jury, en particulier Monsieur Pierre FAUCHAIS pour avoir m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, et Messieurs Sylvain DUBOIS et Hanlin LIAO pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Alain GRIMAUD pour son expérience en matière de projection par plasma, même quand le matériel y mettait de la mauvaise volonté.

Je ne saurais oublier dans ces remerciement le personnel technique et administratif de l'ENSCI et du « bâtiment céramiques » de la Faculté des Sciences. Je souhaite remercier en particulier Mademoiselle Paméla BATHIAS, Mademoiselle Sandra BLANCHET ; Monsier Patrick BOYER, Madame Thérèse BREGAT, Monsieur Jean-Philippe CAILLON, Monsieur Michel CELERIER, Madame Solange DEGOT, Monsieur Stéphane GARCIA, Monsieur Gérard LABORDERIE, Monsieur Laurent MAGALHAES, Monsieur Claude PERROT, , Monsieur Miguel VIANA, que ce soit pour leur aide matérielle et scientifique ou tout simplement pour leur sympathie.

Enfin, je n'oublie pas tous mes amis thésards et contractuels que j'ai pu côtoyer tout au long de ces années, en particuliers ceux avec qui j'ai partagé mon bureau et qui ont supporté mon « bazar organisé », Gisèle, Julien Léon, Marion, Nibamben, Pascual, Sophie, Stéphanie, Youssef.

Merci à mes amis, à ma famille, à mes parents et à Colas pour leur soutien.

Introduction

Les dépôts obtenus par projection plasma ont pendant longtemps concerné essentiellement les industries de pointe (nucléaire, aéronautique, spatial). Dans les 20 dernières années, les études réalisées en vue d'améliorer le procédé en particulier d'un point de vue économique ont permis d'étendre le procédé vers des applications dans des domaines « grand public » tels que l'automobile, l'outillage ou l'électrotechnique.

Si pendant longtemps la première approche industrielle a été une approche semi empirique souvent fondée sur la méthode essai-erreur, les besoins croissants de revêtements de plus en plus compétitifs et sophistiqués ont conduit les scientifiques à un effort en ce qui concerne la recherche et le développement pour mieux comprendre les mécanismes de formation des dépôts et les phénomènes complexes influant sur leur qualité.

Les travaux réalisés jusqu'à présent suivent trois démarches complémentaires.

- La première consiste à s'intéresser aux paramètres extérieurs au plasma lui même, en particulier le choix des substrats, leur préparation, les déplacements relatifs de la torche par rapport au substrat ou la température de projection. Ces paramètres ont en effet une influence directe sur l'adhérence des revêtements et sur leurs qualités mécaniques, en particulier sur l'existence de contraintes résiduelles apparaissant dans le dépôt pendant la projection et/ou durant le refroidissement.
- La deuxième démarche est principalement axée sur l'interaction des particules en fusion avec les gaz générés par le plasma, d'une part, et les gaz environnants d'autre part. Il s'agit en particulier d'étudier l'oxydation des particules par l'oxygène de l'air, soit lors de la projection, soit lors de la formation du dépôt.
- La troisième approche est issue du constat que les caractéristiques du dépôt (qualités d'adhérence des particules sur le substrat et sur les particules déjà projetées, propriétés mécaniques) sont fortement liées à l'état des particules au moment de leur impact sur le substrat. S'il est généralement admis que la plupart des particules dépassent leur

température de fusion et sont dans un état liquide lors de leur impact et de leur étalement sur le substrat. De nombreuses études ont ainsi été consacrées aux mesures de vitesse, de température et de distribution spatiale des particules en vol dans le jet de plasma, montrant en particulier d'importantes dispersions de trajectoires, de vitesse et de température dans le jet de plasma.

L'origine de ce travail repose sur le fait que si les constats à l'origine de cette dernière approche sont valables pour la plupart des métaux, il n'en va pas de même pour les céramiques : en effet, celles ci présentent souvent une température de fusion trop élevée et une conductivité thermique trop faible pour permettre la fusion complète des particules de la taille de celles utilisées en projection plasma.

Deux voies sont envisageables pour résoudre ce problème : la première consiste à réduire fortement la taille des particules projetées et la seconde à utiliser une source de chaleur supplémentaire qui interviendrait en leur sein et permettrait la fusion complète. C'est cette dernière voie qui a été étudiée dans le travail décrit dans ce mémoire. Le cas considéré est celui où une réaction chimique fortement exothermique (réaction auto-entretenu ou SHS) entre des grains réactifs conduit à la formation de la phase souhaitée. Les particules injectées doivent alors être des granulés d'un mélange de réactifs. La stœchiométrie du mélange, la morphologie des grains réactifs, la cohésion des granulés sont alors susceptibles d'être des paramètres influant sur les caractéristiques des dépôts, au même titre que ceux généralement étudiés lors de la projection de particules non réactives.

Les potentialités de ce couplage réaction auto-entretenu/projection plasma ont été étudiées dans le cas d'un matériau relativement réfractaire et difficile à préparer par projection plasma dans l'air, le carbure de titane.

La première partie de ce mémoire est consacrée à une présentation détaillée de la démarche expérimentale utilisée et des moyens mis en œuvres.

Dans le premier chapitre, le problème est positionné par rapport aux connaissances actuelles concernant la projection des céramiques par plasma. Quelques données sur le matériau choisi ainsi que sur les réaction auto entretenues qui serviront de source de chaleur dans les particules projetées sont ensuite présentées. Enfin, le principe général de la projection plasma et les mécanismes régissant la formation de dépôts sont présentés.

Le chapitre suivant décrit les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées, en insistant sur celles de granulation dont l'influence s'est révélée particulièrement importante pour cette étude.

La seconde partie du mémoire est consacrée aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. Les premières expériences ont très vite révélé deux comportements distincts selon que les granulés réactifs présentaient une bonne ou une mauvaise cohésion. Deux chapitres distincts traiteront donc des résultats obtenus respectivement dans chacun de ces deux cas.

Partie I : positionnement du problème et
présentation des moyens utilisés

Chapitre I : positionnement du problème

C'est depuis la fin des années 60, avec l'apparition des premières torches à plasma commerciales, que la projection plasma a commencé à remplacer la projection flamme pour un grand nombre d'applications. Les premiers dépôts métalliques ou céramiques obtenus par projection thermique ont été réalisés dans les années 70. Tout d'abord obtenus par flamme de combustion dans lesquelles le matériau à projeter était introduit [1], la technologie a rapidement évoluée vers la projection plasma.

Un des principaux avantages de cette méthode vient de la température atteinte dans le jet de plasma (environ 15000 K à cœur) qui permet théoriquement de fondre les matériaux les plus réfractaires. Si de nombreux dépôts de métaux ont ainsi pu être réalisés, il n'en va pas de même des matériaux céramiques réfractaires, en particulier les carbures.

I Contexte de l'étude : les céramiques en projection plasma

La fusion totale des produits pendant la projection est généralement un préalable à l'obtention d'un dépôt dense. Si la température théorique atteinte dans le plasma est souvent bien supérieure à la température de fusion du matériau introduit, la fusion n'est pas systématique. A titre d'exemple, la figure 1 donne la micrographie par microscopie électronique à balayage de la projection dans l'eau d'un granulé composé d'un mélange de silice et d'alumine : les grains n'ont pas tous fondu.

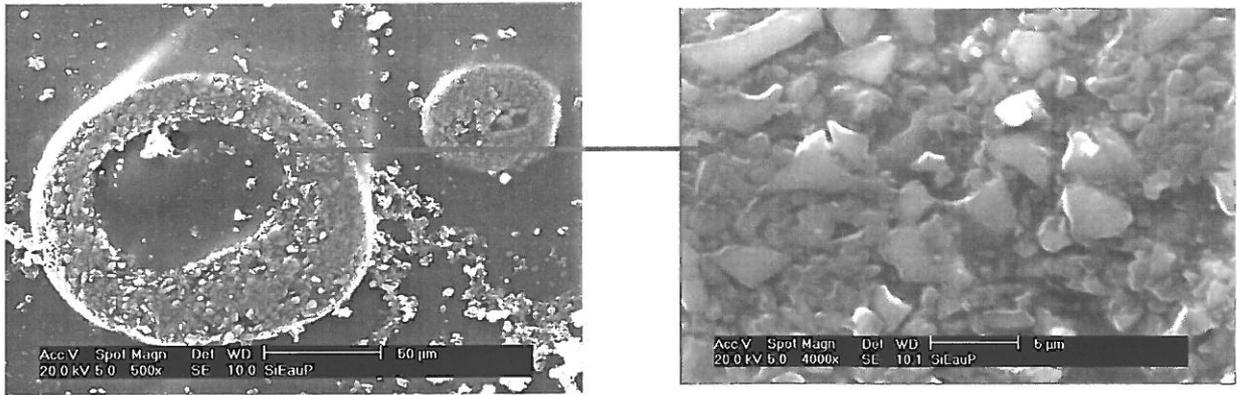


Figure 1 : micrographie d'une coupe d'un granulé de mélange silice/alumine projeté par plasma dans l'eau (image de microscopie électronique à balayage en électrons secondaires)

Dans un procédé de projection plasma classique, les particules ne restent que très peu de temps dans le plasma (quelques millisecondes). Des caractéristiques comme la conductivité thermique et la taille des particules entrent alors en ligne de compte et deviennent essentielles. Dans le cas des céramiques réfractaires qui présentent des valeurs de conductivité thermique plus faible que la plupart des métaux (de l'ordre de $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1500 K [2]), la fusion est généralement incomplète et les dépôts de piètre qualité, en particulier en ce qui concerne leur densité. Le tableau 1 donne les températures de fusion et les conductivités thermiques de quelques métaux et céramiques réfractaires.

	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
ZrO_2	2680	2,5 (1500 $^{\circ}\text{C}$)
SiO_2	1723	10(1500 $^{\circ}\text{C}$)
Al_2O_3	2054	10(1500 $^{\circ}\text{C}$)
MgO	2852	10(1500 $^{\circ}\text{C}$)
Al	660	237 (entre 0 et 100 $^{\circ}\text{C}$)
Fe	1535	80.4 (entre 0 et 100 $^{\circ}\text{C}$)

Tableau 1 : température de fusion et conductivité thermique de quelques métaux et de quelques oxydes réfractaires [2, 3]

II Principe du procédé développé

1) Introduction

Même si la température atteinte dans un plasma est bien supérieure à la température de fusion des particules introduites, le transfert d'énergie thermique entre le plasma et les particules n'est pas forcément suffisant pour atteindre la fusion complète des grains. Une source de chaleur interne aux granulés pourrait permettre de pallier ce problème.

L'originalité du procédé développé dans cette étude consiste à associer une réaction d'autocombustion (appelée aussi SHS, Self propagating High temperature Synthesis) fortement exothermique à la projection plasma. Pour ce faire, nous nous proposons de projeter non plus le produit constituant le dépôt comme cela se fait habituellement (Figure 2 a) mais un mélange réactif d'éléments constitutifs du produit (Figure 2 b) dont la réaction est susceptible de générer un dégagement de chaleur in situ suffisant pour atteindre la fusion totale du produit et un bon étalement sur le support de projection.

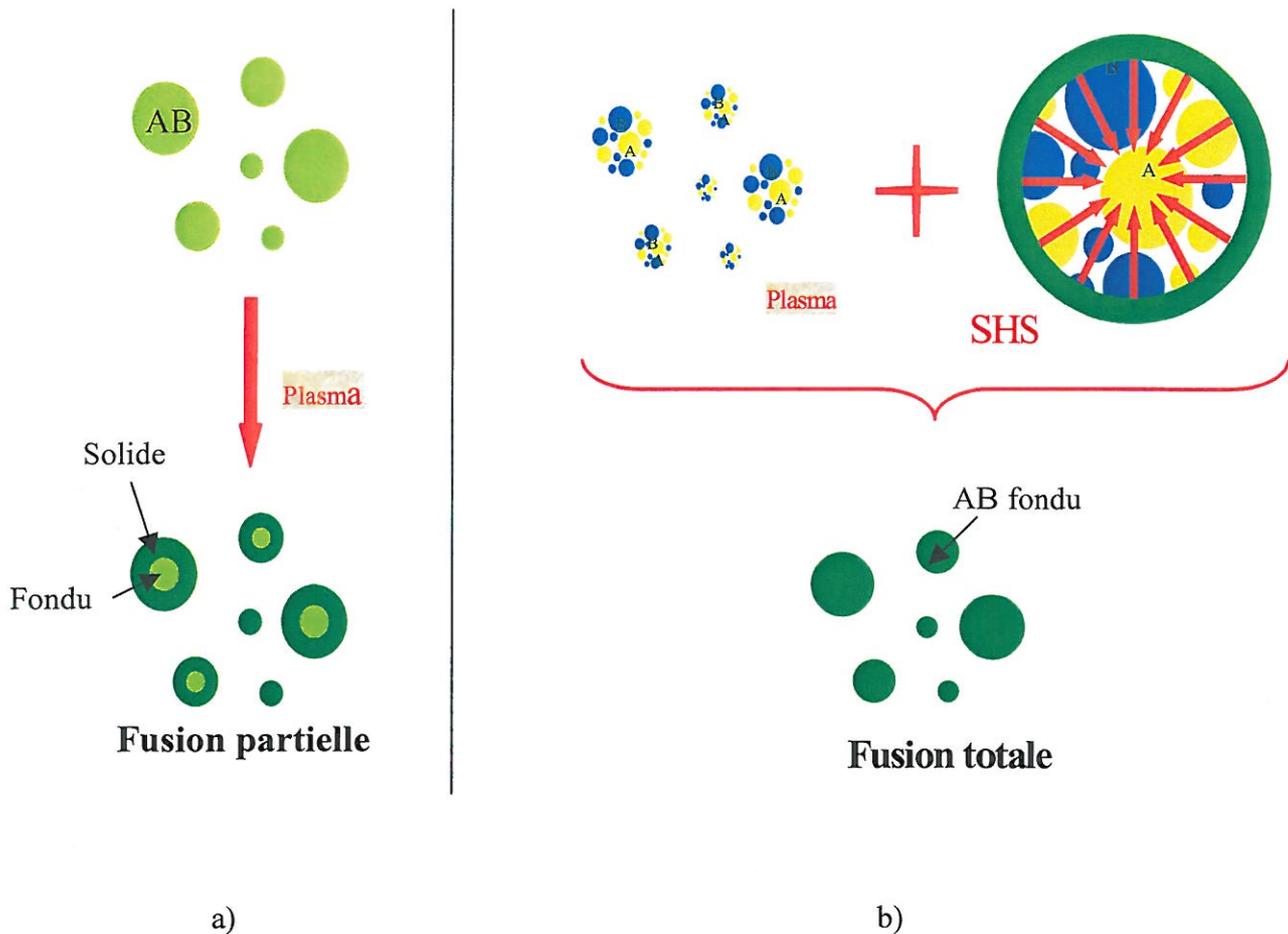


Figure 2 : illustration du principe a) procédé classique de projection plasma, b) association plasma/SHS

2) Choix du matériau : le carbure de titane

Une des réactions SHS les plus étudiées est la synthèse du carbure de titane à partir de titane métallique et de charbon ou de graphite. Ce matériau est souvent considéré dans la littérature comme un système modèle. La forte exothermicité de la réaction de formation ($-\Delta H_f^0 (298 \text{ K}) = -184,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) rend cette réaction très facile à amorcer, et ce quels que soient le degré de compaction de mélange Ti+C et le diamètre des grains réactifs [4].

Dans le cas qui nous préoccupe, le titane, le carbone et le carbure de titane sont très réactifs vis à vis de l'oxygène et une oxydation significative des particules peut se produire pendant la projection. C'est le cas en particulier pour le carbure de titane (Figure 3). Les dépôts poreux

obtenus à ce jour l'ont été sous atmosphère d'argon voire sous vide [5], ce qui impose l'utilisation d'appareillages spécifiques et des conditions d'expérimentation contraignantes.

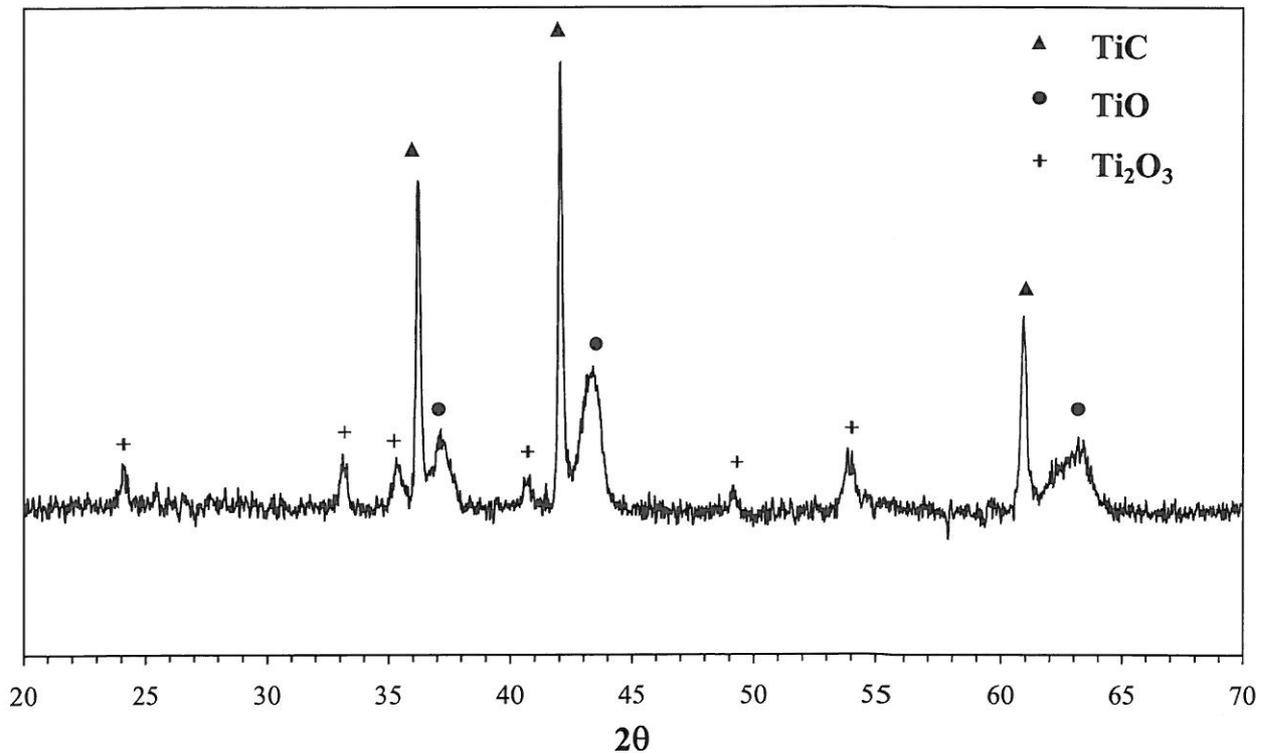


Figure 3 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt obtenu par projection plasma sous air d'une poudre de carbure de titane ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$, plasma d'argon, distance de projection = 100 mm)

a) Structure cristalline et propriétés du carbure de titane

Le carbure de titane TiC présente une structure cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl avec un paramètre de maille $a_{\text{TiC}} = 0,4328 \text{ nm}$. Elle correspond au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Les atomes de carbone sont localisés dans les sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées formé par les atomes de titane (Figure 4).

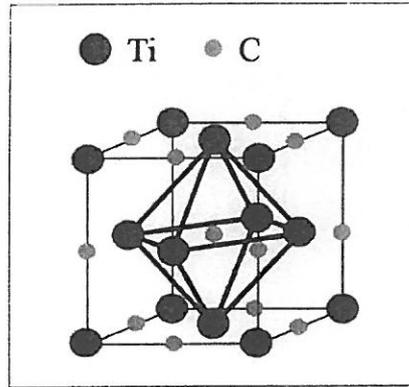


Figure 4 : structure cristalline du carbure de titane stœchiométrique

Le diagramme de phases du système Ti-C est représenté dans la figure 5.

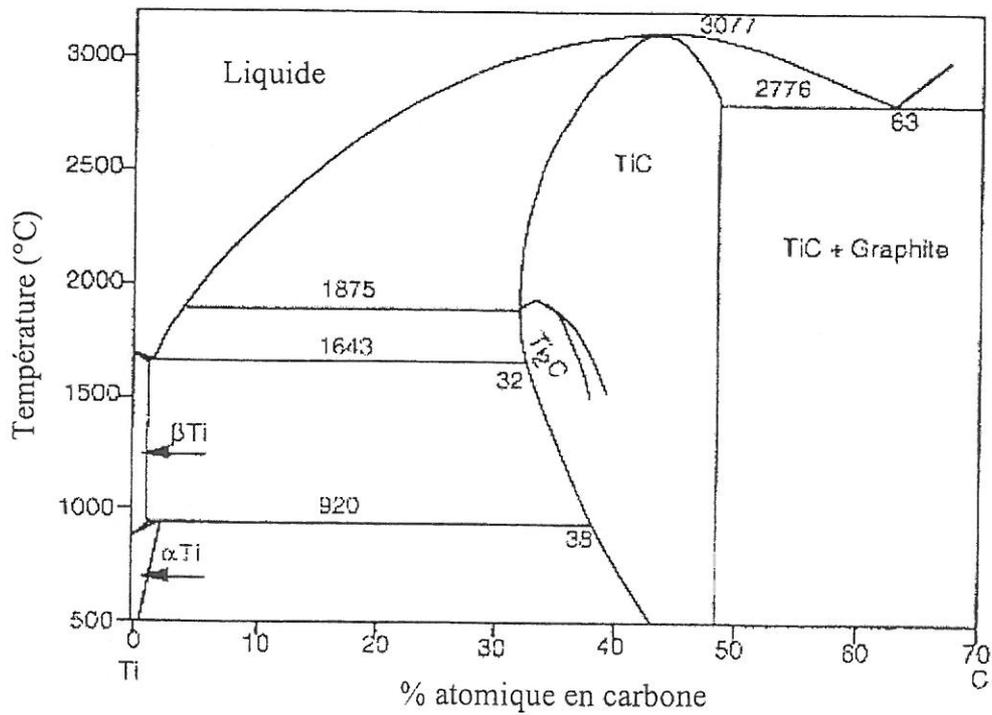


Figure 5 : diagramme de phase du système Ti-C [6]

Le carbure de titane TiC_x présente un large domaine d'existence ($0.47 < x < 0.98$) lié à la présence de lacunes de carbone dans le réseau cfc de TiC. Son paramètre de maille varie avec x (Figure 6). La plus grande valeur de ce paramètre de maille est observé à température

ambiante pour $x = 0.92$. Cette composition correspond pratiquement à celle pour laquelle la fusion est congruente à 3077 K.

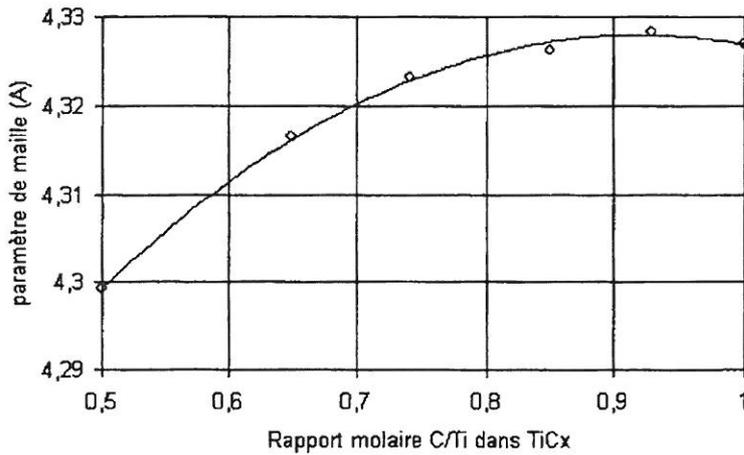


Figure 6 : variation du paramètre de maille du carbure de titane à température ambiante en fonction de la stœchiométrie [7]

La tableau 2 présente une liste non exhaustive des propriétés du carbure de titane stœchiométrique.

Propriété	TiC
Masse moléculaire (g.mol^{-1})	59,91
Densité	4,91
Energie de liaison, E_0 (eV)	14,66
Chaleur spécifique, C_p ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	33,80
Chaleur de formation à 298 K, $-\Delta H_f$ (kJ.mol^{-1})	184,6
Conductivité thermique à 298 K, K ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	21
Coefficient de dilatation thermique à 298 K, CDT ($\times 10^{-6}.\text{K}^{-1}$)	7,40
Résistivité électrique à 298 K ($\mu\Omega.\text{cm}$)	50 ± 10
Dureté Vickers	2600-3200
Module d'élasticité à 298 K (GPa)	410-510
Coefficient de Poisson	0.30
Résistance à l'oxydation	Légère oxydation à l'air à 1073 K
Résistance chimique	Résistance à presque tous les acides. Légère attaque par HNO_3 et HF

Tableau 2 : quelques propriétés du carbure de titane stœchiométrique [8], [9]

b) Applications du carbure de titane

Les applications du carbure de titane exploitent surtout sa dureté et sa résistance à l'usure. On peut citer son utilisation sous forme de dépôts sur d'autres matériaux (métaux ou carbure de tungstène) [10], comme outils de coupe et d'usinage, bagues de roulement ou dentures d'engrenage. Ces dépôts permettent d'augmenter la durée de vie ou la vitesse de coupe des outils.

Il existe aussi quelques applications dans le domaine de l'électronique et comme électrodes en électrochimie [11] (notamment pour la découpe d'acier en milieu marin, dans les cuves d'électrolyse de solutions de chlorure de sodium à cathode de mercure et dans les lampes à arc).

Le carbure de titane constitue aussi la base de nombreux composés employés dans l'aéronautique et l'astronautique [11] : ailettes de turbine à gaz, de rotors et de pièces de machines d'essai à haute température.

3) Les réactions d'autocombustion (SHS)

a) Définition et propriétés

La synthèse SHS ou réaction d'autocombustion consiste à initier, par un apport local d'énergie une réaction fortement exothermique dans un mélange intime de poudres compactées ou non. La chaleur dégagée par la réaction permet à celle-ci de se généraliser à l'ensemble de l'échantillon.

Deux types de réaction SHS existent :

- le mode dit par "explosion thermique" ou "combustion simultanée", pour lequel la réaction a lieu simultanément en tout point de l'échantillon porté à une température suffisante pour permettre l'initiation de la réaction ;
- le mode dit par "propagation", pour lequel la réaction est initiée généralement à une extrémité de l'échantillon par un apport localisé d'énergie : la réaction se propage alors de proche en proche jusqu'à consommation des réactifs (Figure 7).

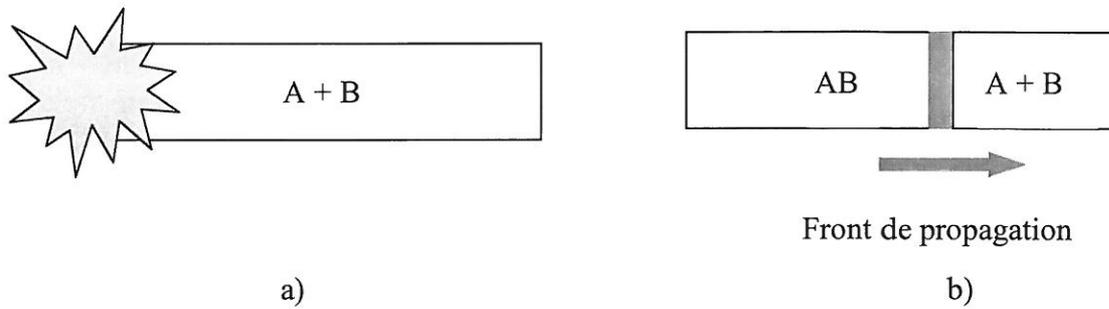


Figure 7 : principe d'une réaction SHS en mode propagation a) initiation, b) propagation.

Une réaction d'autocombustion en mode propagation est caractérisée par les paramètres suivants :

- sa température adiabatique : c'est la température théorique atteinte par le système dans des conditions adiabatiques ;
- la vitesse de propagation de la vague de combustion : c'est la vitesse à laquelle le front de propagation se déplace au sein du compact réactif ;
- son mode de propagation : il caractérise la régularité de progression du front réactionnel.

b) Bref historique

La première application connue de l'utilisation d'une réaction chimique très exothermique se situe probablement il y a plus de 2000 ans, lorsque les chinois découvrirent la "poudre noire" [12]. C'est en 1825 que Berzelius mis le premier en évidence la possibilité de synthèse de matériaux par réaction directe. Il décrivit la formation de la zircone par une violente oxydation de la poudre de zirconium au contact de l'air. En 1892, Villon synthétisa de l'alumine par combustion de l'aluminium dans l'oxygène et Moissan parvint à préparer du nitrure de titane en chauffant du titane dans une atmosphère d'azote vers 800°C. Ce n'est qu'en 1895 que Goldschmidt entreprit les premiers travaux systématiques sur les réactions d'autocombustion et découvrit qu'une réaction très exothermique pouvait se produire à l'état condensé entre la plupart des oxydes métalliques et l'aluminium. Il fut le premier à introduire la notion de front de propagation. Ses travaux menèrent à la naissance de l'aluminothermie.

Le premier procédé industriel, mis en place en 1907 par Frank-Caro concernait l'élaboration de CaCN_2 par nitruration de carbure de silicium : avec l'aluminothermie, ce procédé fut longtemps la seule application industrielle fondée sur une réaction de type autocombustion.

Le terme de SHS apparaît réellement en 1967 au centre de recherche de l'Académie des Sciences de Chernogolovka, suite aux travaux de recherche de Merzhanov, Borovinskaya et Shkiro [13] qui étudièrent de manière approfondie les phénomènes de "combustion sans émission de gaz" et de "flamme solide". Dans les années suivantes, plus de 30 équipes ont travaillé en Union Soviétique sur les réactions SHS, ces recherches devenant même au début des années 80 une priorité du plan quinquennal soviétique.

A partir des années 80, des programmes de recherche sur les réactions de type SHS ont aussi été initiés au Japon (Odawara, Koizumi et Miyamoto [14]) et aux États-Unis (Mc Cauley, Holt, Crider et Frankhouser [15, 16]). Plus récemment, des travaux ont également été réalisés dans de nombreux autres pays, notamment la Chine, l'Inde, la Pologne, puis la Corée, la France, la Grande-Bretagne l'Italie et le Brésil.

c) Les produits obtenus par réaction SHS

Il existe actuellement plus de 300 produits synthétisables par une réaction SHS. Le tableau 3 [17] en présente une liste non exhaustive. Citons en particulier le disiliciure de molybdène (MoSi_2) et le carbure de titane (TiC) qui sont les deux matériaux les plus cités dans la littérature.

Borures	CrB, HfB ₂ , NbB ₂ , TaB, TiB ₂ , MoB,
Carbures	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, B ₂ C, WC
Carbonitrures	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
Oxydes	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaTiO ₃
Nitrures	TiN, ZrN, BN, AlN, Si ₃ N ₄
Intermétalliques	NiAl, FeAl, NbGe
Siliciures	MoSi ₂
Hydrures	TiH ₂ , ZrH ₂
Composites	TiC-TiB, WC-Co
Chalcogénures	MoS ₂ , NbS ₂ , WSe ₂

Tableau 3 : quelques produits pouvant être obtenus par synthèse SHS

d) Les avantages des procédés SHS

Les procédés SHS présentent de nombreux avantages :

- l'obtention des produits à partir des réactifs ne dure le plus souvent que quelques secondes et le taux de conversion est la plupart du temps de 100% ;
- les produits obtenus sont très purs en raison de l'élévation brutale et importante de température qui permet l'élimination des produits volatils et des impuretés éventuelles ;
- l'énergie nécessaire à la complétion de la réaction est toujours minimisée.

e) Les inconvénients des procédés SHS

Les procédés SHS présentent cependant un certain nombre d'inconvénients liés à la nature même de la réaction impliquée :

- tous les produits ou mélanges de produits ne peuvent être synthétisés par SHS ;
- la tenue mécanique des compacts est souvent médiocre en raison de la brutalité des chocs thermiques et de leur forte porosité ;
- la maîtrise de la microstructure du produit est difficile car les réactions sont très rapides et souvent difficiles à contrôler.

f) Procédés utilisant une réaction SHS

La réaction SHS sert à apporter ponctuellement un complément d'énergie thermique au système lors de la préparation d'un produit chimique. Elle ne constitue donc souvent qu'une étape d'un procédé d'élaboration d'un matériau.

SHS frittage

Etant donné que lors d'une réaction SHS les produits sont chauffés à haute température pendant des temps très courts, il est difficile à un phénomène de frittage de se développer. L'application de hautes pressions [18] pendant la réaction dans des réacteurs adaptés a ainsi permis d'augmenter considérablement la compacité et la résistance mécanique des produits.

Certaines réactions réalisées sous pression de gaz statique ont même conduit à des échantillons ne présentant pas de porosité ouverte [19].

SHS fluage

L'application d'une pression sur l'échantillon rend souvent difficile l'initiation de la réaction. Il existe plusieurs techniques pour lesquelles la pression n'est appliquée qu'après le passage du front de réaction tirant profit de la forte ductilité du matériau encore chaud pour le densifier :

- le forgeage [20, 21, 22] : généralement, un piston est projeté sur le compact à un instant précis et à une vitesse donnée. La pression peut aussi être appliquée par l'intermédiaire d'une presse hydraulique [23]. Dans des conditions optimales, notamment quand les produits sont partiellement fondus, il est possible d'obtenir un matériau dont la porosité totale n'excède pas 0,5%. [24, 25]
- l'extrusion [4] : la pression appliquée sur les produits chauds est suffisante pour les contraindre à prendre la forme du moule. Ce procédé suppose que la viscosité des produits reste faible dans une large gamme de températures. Les échantillons obtenus par cette méthode présentent une porosité assez faible. Pour limiter les fissures qui apparaissent sur les bords du moule (réaction incomplète), il est possible d'utiliser un isolant.

SHS fusion

Certains mélanges réactifs peuvent dégager suffisamment de chaleur pour faire fondre entièrement les produits pendant la réaction. Des techniques dérivées de la métallurgie peuvent alors être utilisées pour les mettre en forme. On peut citer la centrifugation sous forte accélération [26]. Dans ce procédé, un tube d'acier est rempli d'un mélange de poudres. La réaction est amorcée à l'aide d'un chalumeau oxyacétylénique : elle se propage et transforme les réactifs en produits. Les deux produits obtenus ayant des densités très différentes, ils se séparent sous l'effet de la force centrifuge : le produit le plus dense est projeté contre la paroi du tube, la couche de surface étant constituée du produit le moins dense. Il est ainsi possible d'obtenir en une seule étape une double couche de revêtement (par exemple une double couche fer/alumine à partir d'aluminium et d'oxyde de fer).

SHS assistée

Hormis la méthode consistant à chauffer le compact réactif pour augmenter la température adiabatique et déclencher la réaction, il existe deux autres méthodes permettant d'apporter l'énergie initiale nécessaire au déclenchement de la réaction.

La première, appelée « SHS sous champ » (FACS : Field Assisted Combustion Synthesis) concerne uniquement les compacts réactifs conducteurs : elle consiste à appliquer un courant électrique à l'échantillon, ce qui a pour but d'augmenter l'exothermicité de la réaction mais aussi de stabiliser la propagation de la réaction dans des systèmes naturellement instables. Elle permet également de contrôler la vitesse de propagation de la réaction [27, 28, 29].

Une seconde méthode pour apporter l'énergie initiale est l'utilisation d'un « four chimique » : le mélange est encapsulé dans un mélange réactif très exothermique. La chaleur déclenchée par la réaction très exothermique permet l'initiation de la réaction dans le mélange encapsulé [30, 31].

4) La projection plasma

a) Principe général

La projection thermique consiste à projeter en fines particules et sur une surface préalablement préparée, un produit solide, fondu ou ramolli, au moyen d'une source de chaleur. Le principe de base de la projection plasma est relativement simple. Une torche est constituée de deux électrodes : une cathode conique à l'intérieur d'une anode cylindrique constituant une buse.

Un gaz inerte (habituellement de l'argon, éventuellement mélangé avec de l'hydrogène ou de l'hélium) circule entre les deux électrodes où il est ionisé pour former un plasma. Un tube introduit, dans le jet de plasma précédemment créé, le matériau à projeter sous forme de poudre, porté lui-même par un gaz neutre. La température du jet de plasma généré, nettement supérieure à celles des autres procédés, permet de projeter une large variété de matériaux, à la seule condition qu'il existe un écart d'au moins 300° C entre la température de fusion et celle d'évaporation ou de dissociation du matériau.

Les particules arrivent sur le substrat dans un état plus ou moins fondu, à des vitesses importantes, de l'ordre de quelques centaines de m.s^{-1} .

b) Formation d'un dépôt

Un dépôt réalisé par projection plasma, est constitué par l'écrasement successif de particules sur un substrat préalablement préparé, puis sur les particules déjà écrasées. Le dépôt se présente une structure lamellaire hétérogène (une particule est déjà solidifiée lorsque la suivante arrive au même point) constituée par un empilement de particules individuelles plus ou moins bien fondues. Ce mode de construction induit généralement de la microporosité, des fissures inter et intralamellaires ainsi que de zones de contact imparfaites au niveau des empilements lamelle-lamelle et lamelle-substrat. De plus, la présence d'oxydes généralement inclus dans le dépôt peut être préjudiciable aux propriétés d'usage. Cette microstructure lamellaire est représentée sur la figure 8.

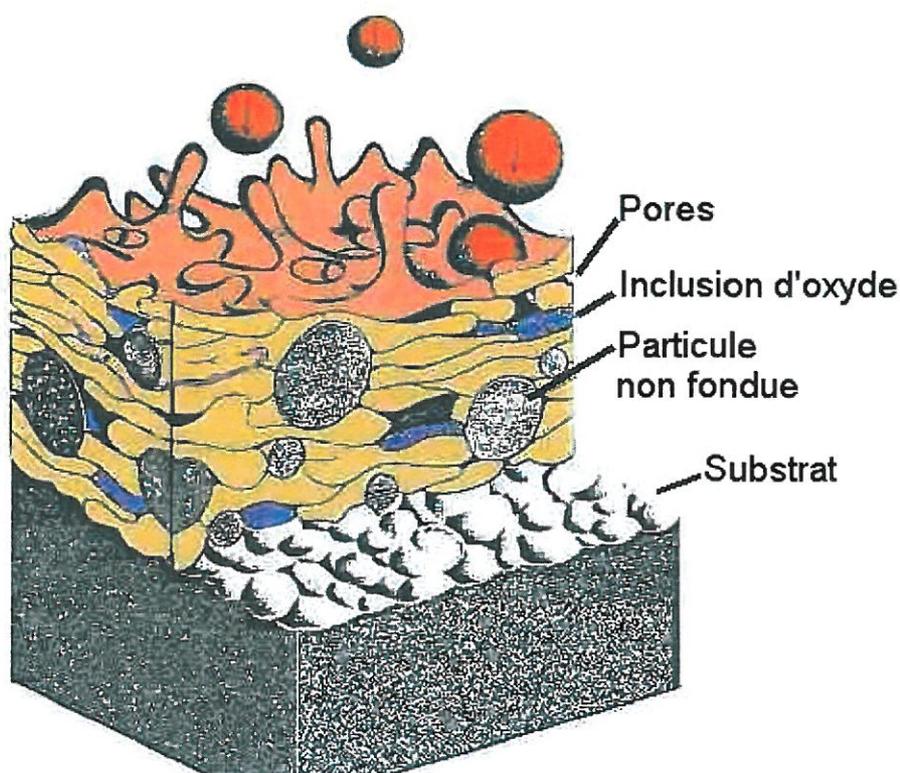


Figure 8 : schéma d'un dépôt en croissance [32]

Les propriétés thermomécaniques d'un revêtement obtenu par projection plasma sont directement liées à la microstructure du dépôt. Cette microstructure dépend des paramètres du substrat (nature, rugosité, température et état chimique) et des paramètres liés aux particules (taille, température, état de fusion, vitesse, état chimique) [33, 34].

III Conclusion

La projection par plasma de céramiques réfractaires pose encore à ce jour des difficultés, notamment en terme de qualité du dépôt. Ceci est dû en partie à la fusion incomplète ou mal maîtrisée du matériau dans la flamme. L'ajout d'une énergie d'origine chimique (par l'intermédiaire d'une réaction d'autocombustion) interne à la particule laisse entrevoir des possibilités d'amélioration.

La mise en œuvre du procédé et les techniques expérimentales utilisées dans cette étude feront l'objet du chapitre 2.

Chapitre II : techniques expérimentales

I Introduction

Le procédé proposé va consister à fabriquer des granulés réactifs contenant du titane métallique et du carbone, et à projeter ces granulés sur un support à l'aide d'une torche plasma. Dans le cadre de cette étude, de nombreuses techniques expérimentales vont être utilisées pour caractériser aussi bien les poudres de départ et les granulés que les dépôts obtenus. Après les avoir décrites succinctement, nous présenterons les poudres réactives utilisées et les différentes méthodes employées pour mettre en forme les granulés. Le matériel de projection sera ensuite décrit et nous conclurons cette partie en présentant un exemple type de protocole expérimental représentatif de l'intégralité du procédé, depuis les poudres jusqu'à l'obtention d'un dépôt.

II Les méthodes de caractérisation utilisées

1) Diffraction des rayons X

Le diffractomètre est un montage type Debye-Sherrer équipé d'un détecteur courbe à localisation INEL CPS 120 permettant de balayer des angles de diffraction (2θ) jusqu'à 120 degrés. La longueur d'onde du faisceau incident est celle de la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 0.154$ nm). Le montage fonctionne en réflexion sur une poudre ou un échantillon massif plan. Étant donné que ni les poudres, ni les phases potentiellement formées ne présentent de raie aux faibles angles, nous avons choisi de travailler avec un angle d'incidence de 10° et un temps d'acquisition d'une heure. Les diagrammes de diffraction ont été exploités grâce au logiciel Peakoc [35]. La diffraction des rayons X a été utilisée non seulement pour caractériser les phases présentes dans le dépôt, mais aussi pour déterminer les paramètres de maille de certains produits contenus dans les dépôts. Les systèmes cristallins des phases présentes étant connus, il est possible à partir d'une valeur approchée des paramètres de maille, de calculer des distances interreticulaires que l'on associe aux distances mesurées. L'écart entre ces deux

valeurs est alors minimisé puis les valeurs des paramètres de mailles sont obtenues par affinements successifs à partir de la méthode des moindres carrés [36].

2) Observations microscopiques

a) Microscopie optique

Certains échantillons (granulés, dépôts polis) ont été observés par microscopie optique. L'appareil utilisé est un microscope OLYMPUS BH-2 équipé d'un appareil photo numérique OLYMPUS DP 12 fonctionnant avec des grossissements pouvant atteindre 1500.

b) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des poudres de départ et des granulés, ainsi que la structure des dépôts obtenus ont été observées au moyen d'un microscope électronique à balayage HITACHI S2500 muni d'un détecteur d'électrons rétro diffusés. Les observations ont été réalisées sur des coupes ou des surfaces polies. Avant observation, les échantillons ont été métallisés à l'or.

3) Granulométrie LASER

La taille des poudres de départ et des granulés a été déterminée par granulométrie laser (Mastersizer 2000) par voie sèche. Il est communément admis que la mesure de taille de particules par voie liquide est plus pertinente. Toutefois dans notre cas, cette analyse s'est révélée être délicate, d'une part du fait des difficultés rencontrées pour mettre en suspension le graphite et pour trouver un dispersant efficace pour un mélange de graphite et de titane et d'autre part, du risque de désagrégation de certains granulés en suspension.

La granulométrie laser s'appuie sur la théorie de Fraunhofer qui considère les hypothèses suivantes :

- toutes les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille ;
- le mouvement des particules est aléatoire ;

- les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'elles puissent être considérées comme individualisées ;
- les diamètres des particules sont supérieurs à la longueur d'onde ;
- les particules sont sphériques, non poreuses et opaques.

Au vu de nos particules, il semble important de discuter ce dernier point. En effet, les résultats sont donnés en terme de diamètre équivalent. Autrement, dit, si la particule n'est pas sphérique (ce qui est notamment le cas des grains de graphite), la taille mesurée est celle de la sphère dans laquelle s'inscrit la grain considéré. De plus, les granulés de mélanges réactifs ne peuvent pas être considérés comme parfaitement denses. Il convient donc d'être attentif à la signification des résultats observés et de compléter l'étude granulométrique par des observations microscopiques.

4) Mesures de microdureté Vickers.

Les mesures ont été effectuées avec un microduromètre SHIMADZU. Une charge de 2N est appliquée durant 10 sec par l'intermédiaire d'un indenteur pyramidal en diamant possédant une base carrée et un angle au sommet de 136°. La microdureté est déterminée en fonction de la longueur de la diagonale de l'empreinte laissée par l'indenteur et de la charge appliquée, à partir de tables fournies par le fabricant. Les valeurs de microdureté obtenues correspondent à une moyenne de 20 mesures par échantillon.

5) Analyse chimique par dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersion Spectrometry)

L'analyse chimique de certains de nos dépôts a été réalisée grâce à une microsonde électronique à dispersion de longueur d'onde (WDS , Wavelength Dispersion Spectrometry) aussi appelée microsonde de Castaing du nom de son inventeur de type JEOL 8800-R, par le biais du service commun de l'université de Montpellier.

Le principe d'une analyse WDS est le suivant [37] : les électrons, émis par le canon du microscope, excitent les électrons des éléments à la surface de l'échantillon étudié ; des électrons peuvent même être éjectés du nuage électronique. En réponse à cette excitation,

l'émission d'un ou plusieurs photons permet à l'atome de revenir à un état plus stable. Lorsque ces photons, souvent très énergétiques, rencontrent une surface d'un cristal de référence dans les conditions de Bragg, ils sont diffractés et renvoyés vers un détecteur. En faisant varier continûment l'angle d'incidence des photons sur le cristal de référence, on accède à la longueur d'onde des photons incidents et donc à l'élément chimique émetteur de ces photons.

Dans la pratique, on utilise un jeu de plusieurs cristaux afin d'avoir le meilleur compromis possible. Le tableau 1 résume les caractéristiques des 6 cristaux disponibles sur l'installation de Montpellier.

Nom du cristal	2d (nm)	Domaine d'analyse ⁽⁴⁾		Raies X analysables (ordre 1)		
		Longueur d'onde (nm)	Energie (keV)	Raie K	Raie L	Raie M
LiF ⁽¹⁾	0,4026	0,08 à 0,33	14,76 à 3,75	Sc à Sr	Te à U	X
PET ⁽²⁾	0,874	0,18 à 0,72	6,81 à 1,73	Si à Fe	Sr à Ho	W à U
TAP ⁽³⁾	2,575	0,54 à 2,11	2,31 à 0,59	F à P	Mn à Mo	La à Hg
PC1 W/S	6,100	1,83 à 4,42	0,68 à 0,28	C, N, O, F	K à Ni	La à Ce
PC2 Ni/C	9,500	2,36 à 6,74	0,53 à 0,19	B, C, N, O	S à Cr	X
PC3 Mo/ B ₄ C	14,000	3,10 à 11,62	0,40 à 0,10	Be, B	Si à Sc	X

(1) Fluorure de Lithium, (2) Pentaérythriol C₅H₁₂O₄, (3) Phtalate Acide de Thallium C₈H₄O₄Tl, (4) domaine d'analyse calculé pour un angle de Bragg compris entre 13 ° et 55 °.

Tableau 1 : caractéristiques des cristaux utilisés en WDS

Nous n'avons eu recours qu'à 4 de ces cristaux (LiF, PET, PC1 et PC2) lors de nos analyses.

III Les paramètres de l'étude

Notre étude vise à obtenir des dépôts étanches à partir de mélange de poudre de titane métallique et de graphite et à analyser les mécanismes régissant leur formation. Dans le procédé mis en œuvre, deux types de paramètres sont susceptibles d'intervenir :

- ceux liés au dispositif de projection (nature et débit des gaz plasmagènes, débit de gaz porteur, distance de tir, atmosphère environnante) ;

- ceux liés aux granulés injectés dans le plasma (taille des particules, cohésion des granulés)

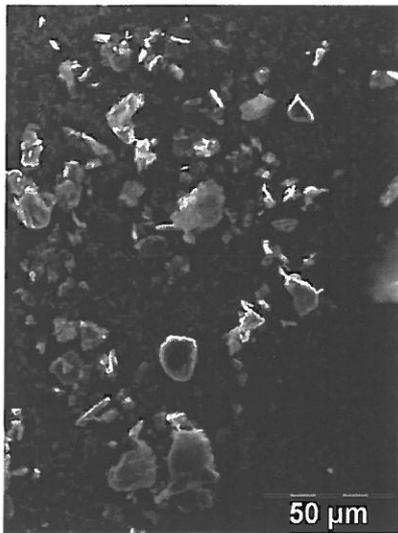
Notre étude n'ayant pas pour objectif d'analyser l'influence des paramètres de projection sur la nature des revêtements obtenus, nous nous sommes essentiellement concentrés sur ce second type de paramètre et plus particulièrement sur la cohésion des granulés réactifs. Lorsque les granulés sont peu cohésifs, les particules de graphite et de titane peuvent se séparer dans le plasma. Tout se passe alors comme si les particules étaient projetées séparément dans des proportions stœchiométriques parfaitement contrôlées et par manque de contact durant le vol, la réaction SHS ne peut avoir réellement lieu que sur le support. En revanche, lorsque les granulés sont suffisamment cohésifs, non seulement la stœchiométrie peut être conservée lors de la projection, mais le contact entre les particules de graphite et de titane peut permettre le déclenchement de la réaction SHS dans le jet de plasma.

L'utilisation de plusieurs tailles de granulés s'est révélée délicate. Chaque granulé constituant un microréacteur de stœchiométrie contrôlée doit contenir un nombre suffisant de particules de titane et de graphite. De plus, le caractère pyrophorique du titane ne permettant pas d'utiliser ce métal sous forme de poudre très fine, la réalisation de granulés réactifs de faible diamètre n'a pas été recherchée.

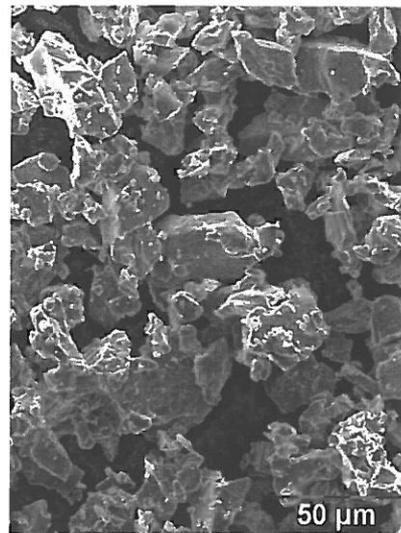
IV Obtention des mélanges réactifs

1) Nature des poudres utilisées

Le graphite utilisé est une poudre synthétique fournie par Aldrich, (réf 28,286-3, synthetic). La figure 1 a) montre une image par microscopie électronique de cette poudre. La poudre de titane est une poudre commerciale fournie par Alfa Aesar (réf 42624). Le fabricant annonce une pureté de 99.5%. La figure 1 b) montre une image par microscopie électronique de cette poudre.



(a)



(b)

Figure 1 : micrographies des réactifs. Graphite (a), titane (b)

2) Préparation des mélanges

L'essentiel de l'étude a concerné des mélanges Ti + C stœchiométriques. Toutefois des mélanges ont aussi été réalisés avec des mélanges fortement sur stœchiométriques en graphite (Ti+2C, Ti+3C). Dans tous les cas, les poudres préalablement pesées ont été mélangées à la main pendant 15 minutes dans de l'acétone dans un mortier en porcelaine. Après évaporation du solvant dans un banc de sable maintenu à 50°C, le cake obtenu est broyé à sec à la main dans un mortier.

3) Préparation des granulés

Comme nous l'avons mentionné précédemment, il est nécessaire de granuler les mélanges avant projection afin de s'assurer que chaque particule projetée possède la stœchiométrie moyenne recherchée. L'atomisation/séchage ne peut pas être utilisée car il est très difficile de stabiliser des suspensions contenant du graphite et du titane et le caractère lubrifiant du graphite rend inopérantes la granulation mécanique ou la granulation par pressage-

concassage. Pour réaliser des granulés de cohésions différentes, nous avons donc eu recours à des techniques plus originales : cette section est consacrée à leur description complète.

a) Méthode « Coat-mix »

La méthode « Coat-mix » [38] est une technique spécialement développée pour granuler des poudres contenant des espèces lubrifiantes comme le graphite.

Principe

Dans cette technique, la cohésion est assurée par une résine soluble dans un solvant organique et insoluble dans l'eau. Le mélange de poudre est ajouté dans le solvant organique dans lequel la résine a été préalablement dissoute. La suspension ainsi obtenue est versée dans une quantité d'eau suffisante pour que la résine devienne insoluble. La précipitation préférentielle de la résine a alors lieu au contact entre les grains de poudre.

Mise en œuvre

Après avoir procédé à de nombreux tests, nous avons choisi d'utiliser la résine Mecaprex MA fournie par PRESI. La résine est d'abord dissoute dans 100 fois son volume d'éthanol, puis le mélange de poudre est introduit dans la solution maintenue sous agitation. La suspension ainsi obtenue est progressivement versée dans 5 fois son volume d'eau. La résine précipite immédiatement aux interfaces solide-solide conduisant à la formation de granulés qui s'accumulent par décantation au fond du récipient. L'ensemble de l'opération est réalisé à température ambiante. Après avoir retiré le surnageant, l'ensemble est maintenu sur un banc de sable à 50°C pendant 8 heures. Après ce séchage partiel, le mélange a la consistance d'une pâte. Celle-ci est alors forcée à travers un tamis de 200 µm. Les granulés ainsi obtenus sont enfin séchés à l'étuve à 50°C. La distribution granulométrique des granulés est représentée sur la figure 2.

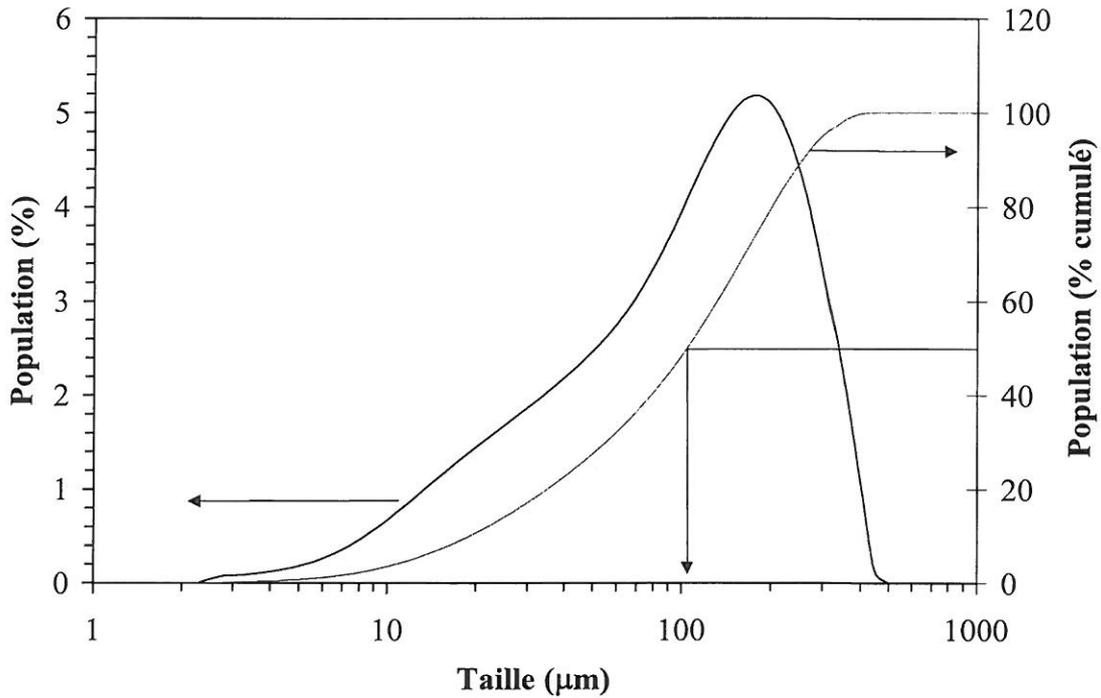


Figure 2 : répartition granulométrique des granulés préparés par la technique « coat-mix »

Les granulés (figure 3) obtenus ont une taille moyenne d'environ 100 μm . Nous pouvons noter la présence de particules de taille supérieure à 200 μm (probablement dû à la forme anisotrope des granulés). Toutefois la possibilité d'une réagglomération après tamisage ne peut être écartée. Il a été vérifié par diffraction des rayons X que la nature des poudres de départ n'était pas affectée par le procédé de granulation.

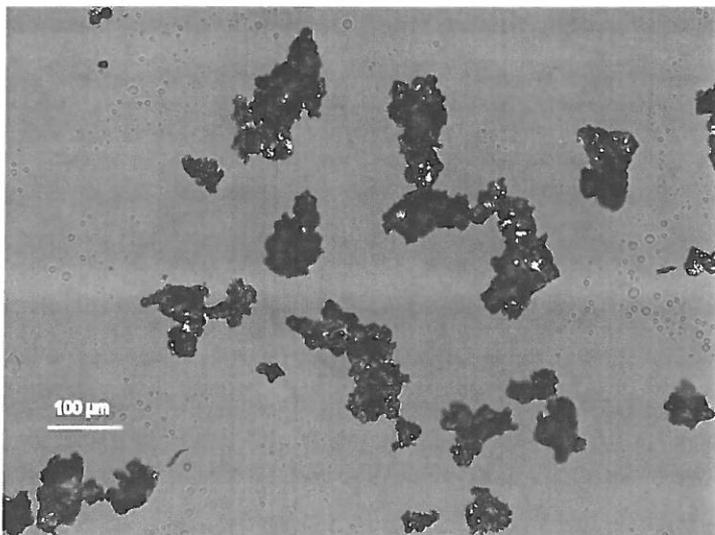


Figure 3 : photographie par microscopie optique de granulés préparés par la méthode «coat-mix».

Nous montrerons dans le chapitre 3 que les granulés obtenus par cette méthode sont très peu cohésifs dans le jet de plasma.

Résumé des caractéristiques des granulés

Les granulés obtenus par la méthode «coat-mix» présentent les caractéristiques suivantes :

- cohésion : insuffisante pour résister dans le jet de plasma ;
- taille moyenne des granulés : 100 μm ;
- stœchiométrie des granulés : identique à celle du mélange utilisé (le plus souvent : rapport molaire Ti/C=1) ;
- nature de la liaison entre les grains : liaison assurée par une résine.

b) Granulation mécanique en broyeur planétaire

Principe

Le broyage en broyeur planétaire est couramment utilisé pour fractionner les grains de poudre céramique. Dans notre étude, le but recherché n'est pas de réduire la taille des poudres, mais de profiter du caractère ductile du métal pour favoriser l'adhérence entre les grains de titane et de carbone en augmentant la surface de contact entre particules. Les conditions de broyage sont proches de celles utilisées en mécanosynthèse, sans toutefois conduire à la formation spontanée du carbure de titane. Le montage utilisé est un broyeur planétaire « pulverisette 4 » fabriqué par la société Fritsch. Deux jarres sont fixées de manière excentrique et rotative sur un disque porteur animé d'un mouvement de rotation. Le principe de fonctionnement est illustré dans la figure 4.

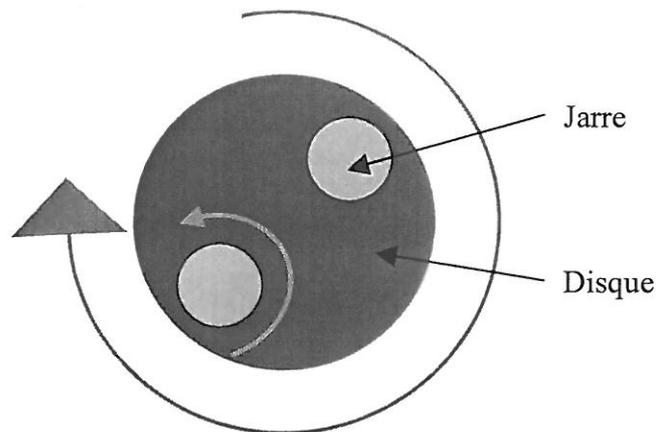


Figure 4 : principe de fonctionnement du broyeur planétaire « pulvérisette 4 ».

Le montage utilisé présente deux avantages :

- les vitesses de rotation des jarres et du disque porteur sont indépendantes ;
- La présence d'un couvercle étanche et d'un dispositif d'amenée de gaz permet d'effectuer un broyage en atmosphère inerte dans les bols.

Mise en œuvre

100 grammes de mélange sont placés dans une jarre avec 15 billes en acier inoxydable de 20 mm de diamètre (afin de maintenir l'équilibre du dispositif la seconde jarre est remplie d'alumine). Les deux jarres sont ensuite fixées sur le disque porteur. Grâce aux vannes d'admission et d'évacuation un balayage d'argon U est réalisé avant la mise en marche du broyeur. La granulation proprement dite a lieu sous argon statique.

Différentes vitesses de rotation des jarres et du disque porteur ont été testées. La granulation la plus efficace a été observée pour des vitesses de rotation des jarres de $800 \text{ tours.min}^{-1}$ et du disque porteur de $400 \text{ tours.min}^{-1}$.

Les figures 5, 6, 7 et 8 présentent la répartition granulométrique d'un mélange stœchiométrique, respectivement avant passage au broyeur (figure 5), après deux cycles de broyage d'une heure (figure 6), après 3 cycles de broyage d'une heure (figure 7), et après 4 cycles de broyage d'une heure et un cycle de 30 minutes (figure 8). Entre chaque cycle réalisé dans les conditions optimales, la jarre est laissée à refroidir pendant 30 minutes. La durée du cinquième cycle a dû être réduite à 30 minutes afin d'éviter la mécano synthèse du carbure de titane (observée pour une heure).

L'examen des courbes de granulation montre une évolution en deux étapes :

- la première correspond à un processus de fragmentation conduisant à l'apparition d'une population de fines particules (figures 5 et 6). Il s'agit probablement du broyage des particules de graphite ;
- La granulation proprement dite intervient dans la seconde étape, après plus de deux cycles de broyage. Elle se manifeste essentiellement par la diminution du nombre de particules fines.

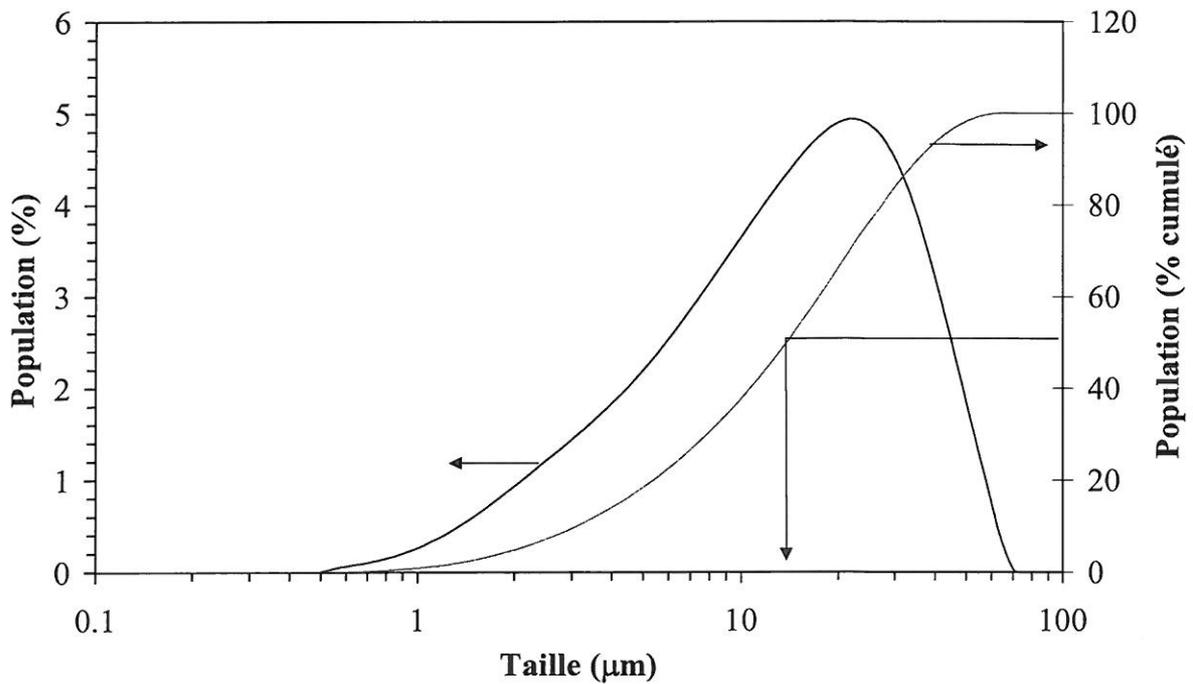


Figure 5 : répartition granulométrique du mélange Ti+C avant granulation

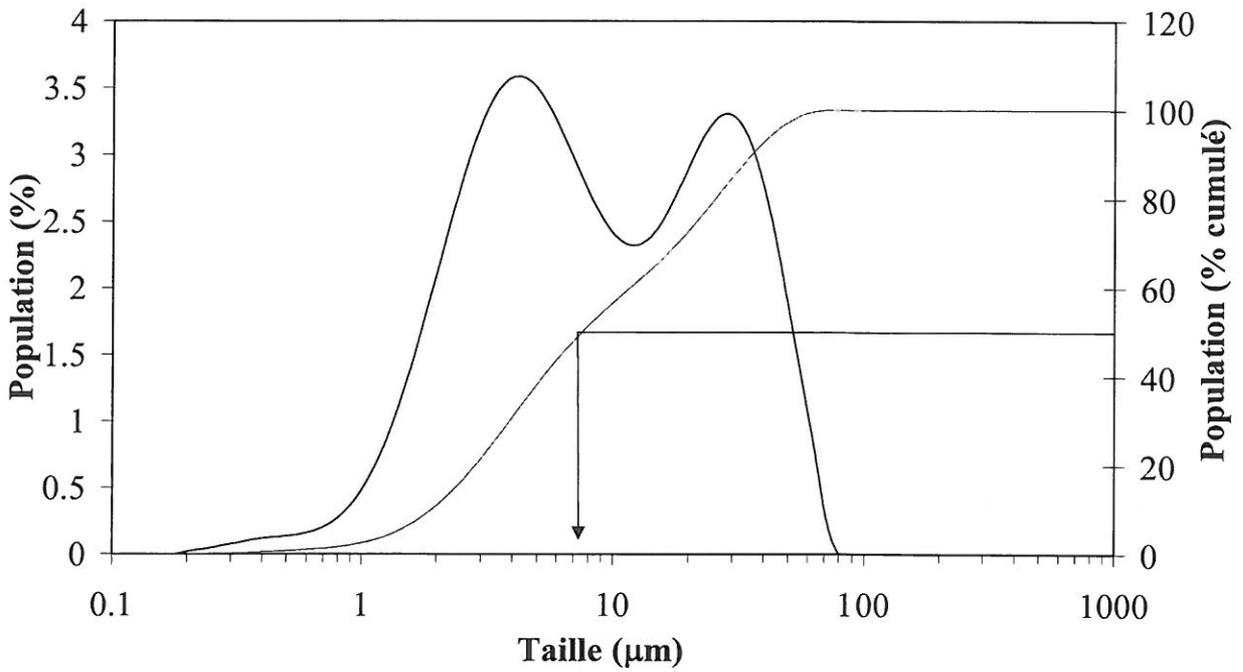


Figure 6 : répartition granulométrique du mélange Ti+C après 2 cycles de broyage d'une heure

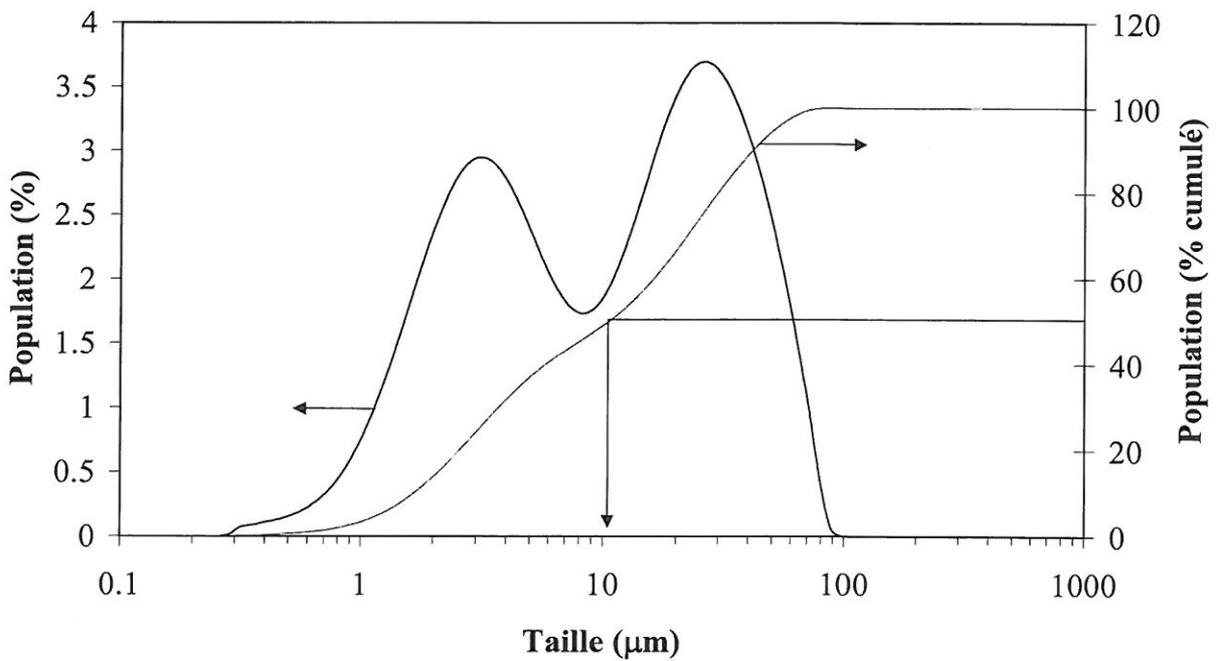


Figure 7 : répartition granulométrique du mélange Ti+C après 3 cycles de broyage d'une heure

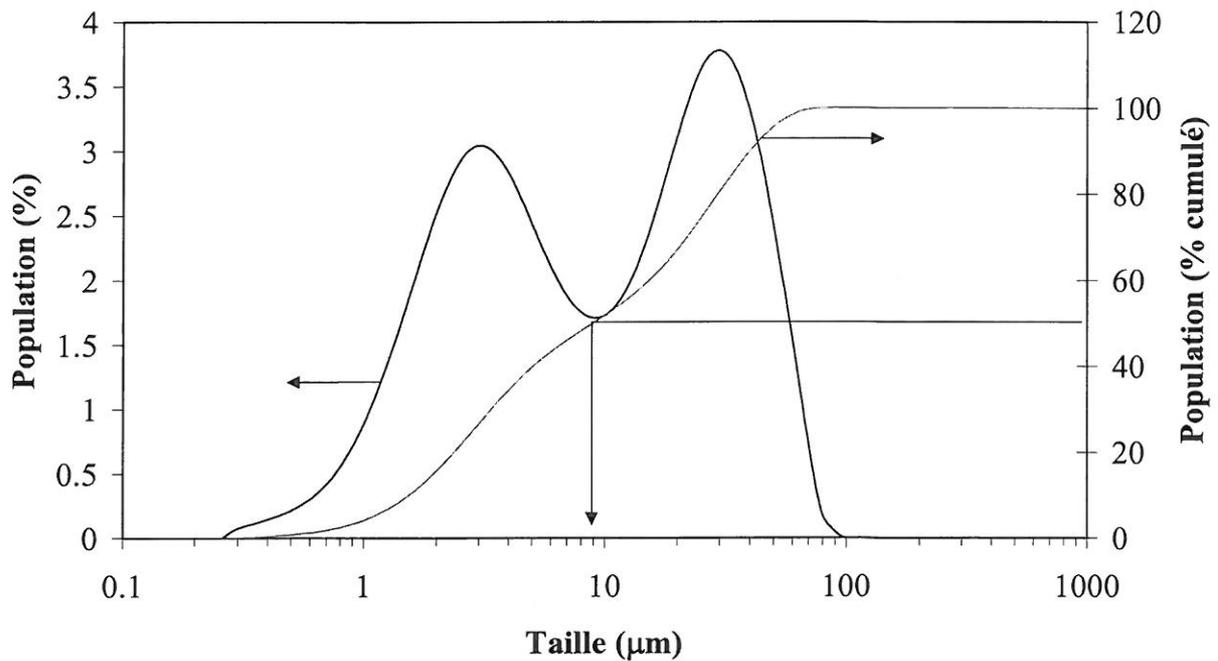


Figure 8 : répartition granulométrique du mélange Ti+C après 4 cycles de broyage d'une heure et un cycle de broyage de 30 minutes.

Après 4h30 de cobroyage, 2 populations de particules sont observées :

- des grosses particules correspondant aux grains de titane enrobés de graphite. La taille de ces granulés est proche de celle du titane de départ ;
- des particules plus fines correspondant au graphite broyé et non aggloméré au titane.

Cette méthode de granulation ne conduit donc pas à des granulés de composition stoechiométrique contrôlée.

De plus on note sur la figure 9 que le pic du graphite a une très faible intensité et s'est élargi : il s'agit probablement d'un phénomène d'amorphisation. Aucune trace de carbure de titane n'y est détectée.

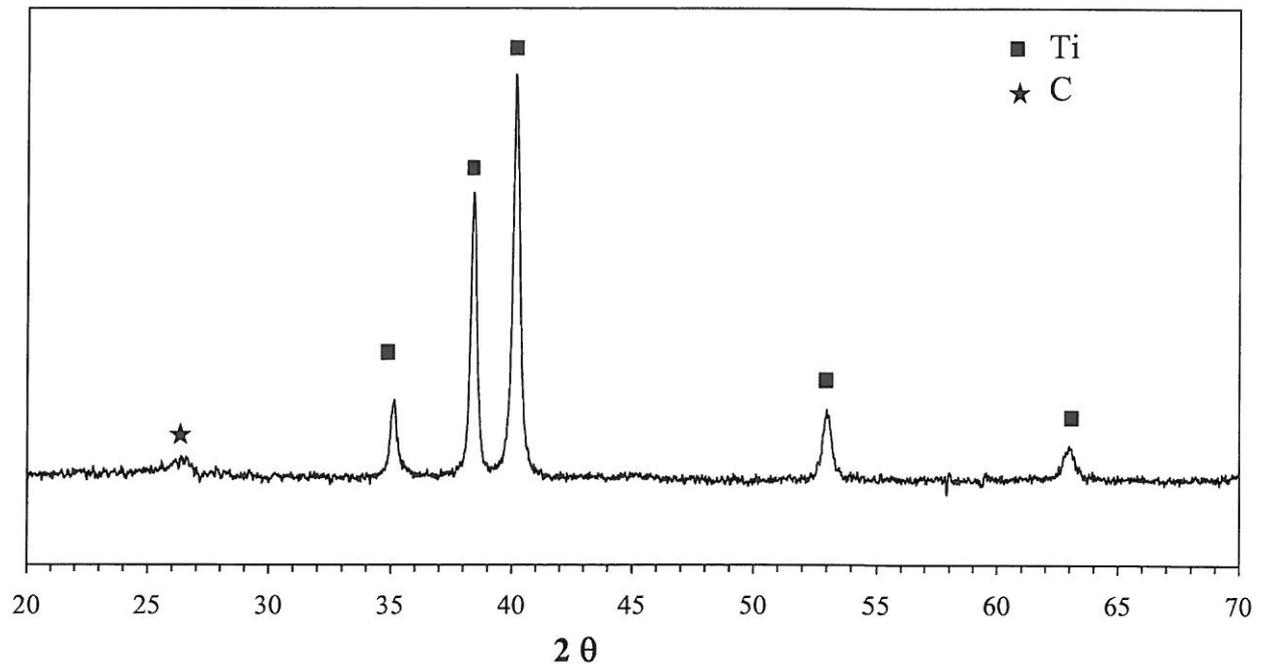


Figure 9 : diagramme de diffraction des rayons X du mélange Ti + C après 4 cycles de broyage d'une heure et un cycle de 30 minutes.

Résumé des caractéristiques des granulés obtenus par cobroyage en broyeur planétaire

Les granulés obtenus par cette méthode présentent les caractéristiques suivantes :

- taille moyenne des granulés : 30 μm ;
- stoechiométrie des granulés non maîtrisée: rapport molaire Ti/C > 1 ;
- Présence de grains de graphite isolés ;
- cohésion : assez bonne ;

c) Consolidation thermique

Principe

Il s'agit de consolider un compact de mélange réactif par chauffage. L'interdiffusion entre les grains est alors responsable de la consolidation [39]. Elle doit être bien contrôlée pour limiter la formation de carbure de titane. Le compact une fois consolidé doit être concassé et tamisé pour obtenir la granulométrie voulue.

Mise en œuvre

Le mélange réactif est mis sous forme de cylindres de 20 mm de diamètre par pressage uniaxial (200 MPa pendant 30 secondes). Le graphite et le titane étant très réactifs vis à vis de l'oxygène, le traitement thermique est réalisé sous une atmosphère neutre (argon U purifié en oxygène par passage dans un four tubulaire chauffé à 550 °C contenant de la paille de fer tassée). Afin de s'affranchir de l'effet des traces d'oxygène adsorbées par la poudre et par l'enceinte du four (mullite étanche) ou susceptible de diffuser à haute température à travers la gaine de réfractaire, nous avons choisi d'utiliser des mélanges réactifs de rapport molaire C/Ti égal à 1,1.

Les cylindres réactifs sont placés sur une feuille de graphite dans un four vertical tubulaire Pirox VD 50. Puis un balayage d'argon purifié est effectué avec un volume d'argon qui traverse le four au moins 10 fois supérieur à celui du four. Les échantillons sont chauffés jusqu'à 900°C avec une vitesse de montée en température d'environ 35°C.min⁻¹. Cette vitesse de montée en température est imposée par le régulateur du four. Après une heure à cette température, ils sont refroidis sous argon selon le refroidissement naturel du four.

Ce cycle de chauffage a été choisi car il assure aux compact une cohésion suffisamment importante pour permettre la formation de granulés après concassage tout en évitant une formation trop importante de carbure.

Une fois refroidis, les échantillons sont concassés à la main dans un mortier en alumine. La sélection granulométrique des agrégats est effectuée à l'aide de deux tamis d'ouvertures respectives 63 et 200 µm, les refus à 200 µm et les passants à 63 µm étant éliminés.

La figure 10 donne le profil granulométrique des granulés après tamisage.

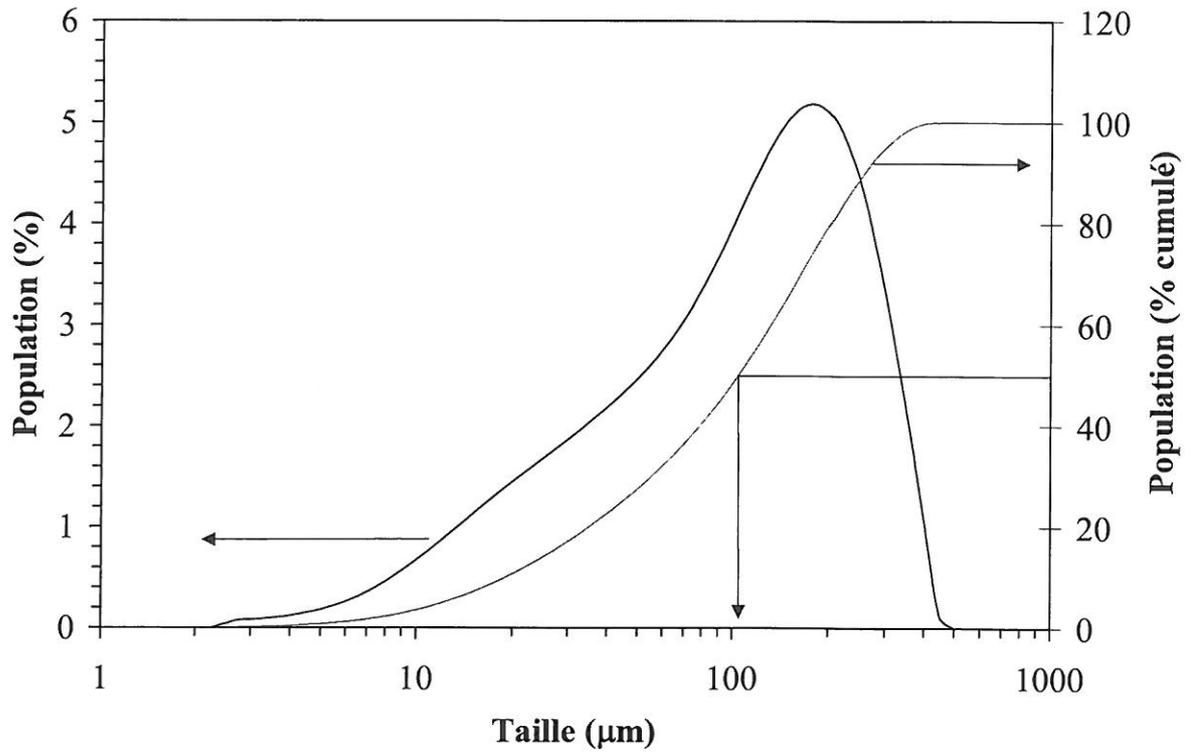


Figure 10 : profil granulométrique des granulés après tamisage

La diffraction des rayons X de ces agrégats confirme la présence d'une petite quantité de carbure de titane dans les mélanges traités thermiquement (figure 11).

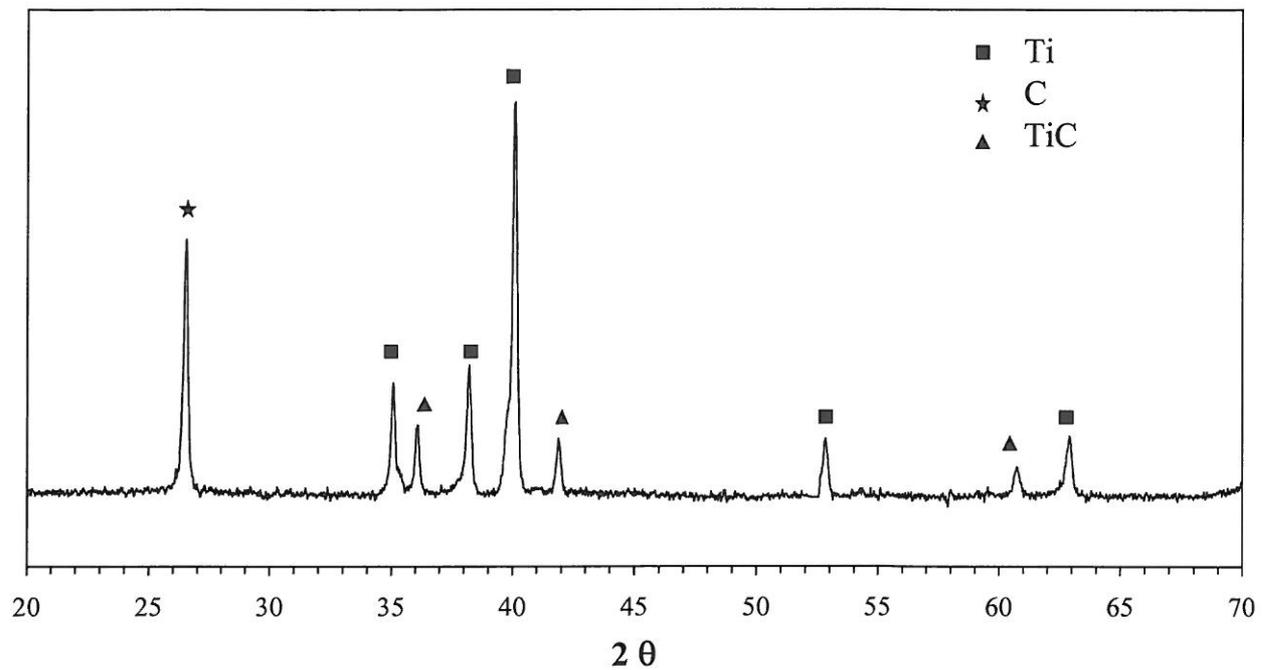


Figure 11 : diagramme de diffraction des rayons X des granulés après consolidation thermique

Résumé des caractéristiques des granulés

Les granulés obtenus par cette méthode présentent les caractéristiques suivantes :

- taille moyenne des granulés : 100 μm ;
- stœchiométrie des granulés : rapport molaire contrôlé Ti/C = 1,1 ;
- cohésion : bonne ;
- nature de la liaison : liaison chimique ;
- présence de carbure au contact entre les grains de Ti et de C.

d) Broyage vibratoire

Les granulés préparés par cette méthode nous ont été fournis par le Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Poitiers.

Le mélange Ti+C a été cobroyé pendant 3 heures dans un broyeur vibratoire de type SPEX 8000. Ce type de broyage impose un mouvement vibratoire à une jarre métallique remplie de poudre et de billes suivant les trois directions de l'espace, avec une fréquence de vibration de 14 Hz.

Les analyses par diffraction des rayons X (figure 12) et les analyses par microscopie en transmissions réalisées au LMP de Poitiers [40] révèlent que le mélange est principalement constitué d'agrégats où le titane et le graphite sont mélangés intimement. Le broyage permet en effet d'agglomérer progressivement des nanocristallites de titane (40-60 nm) et du carbone amorphe.

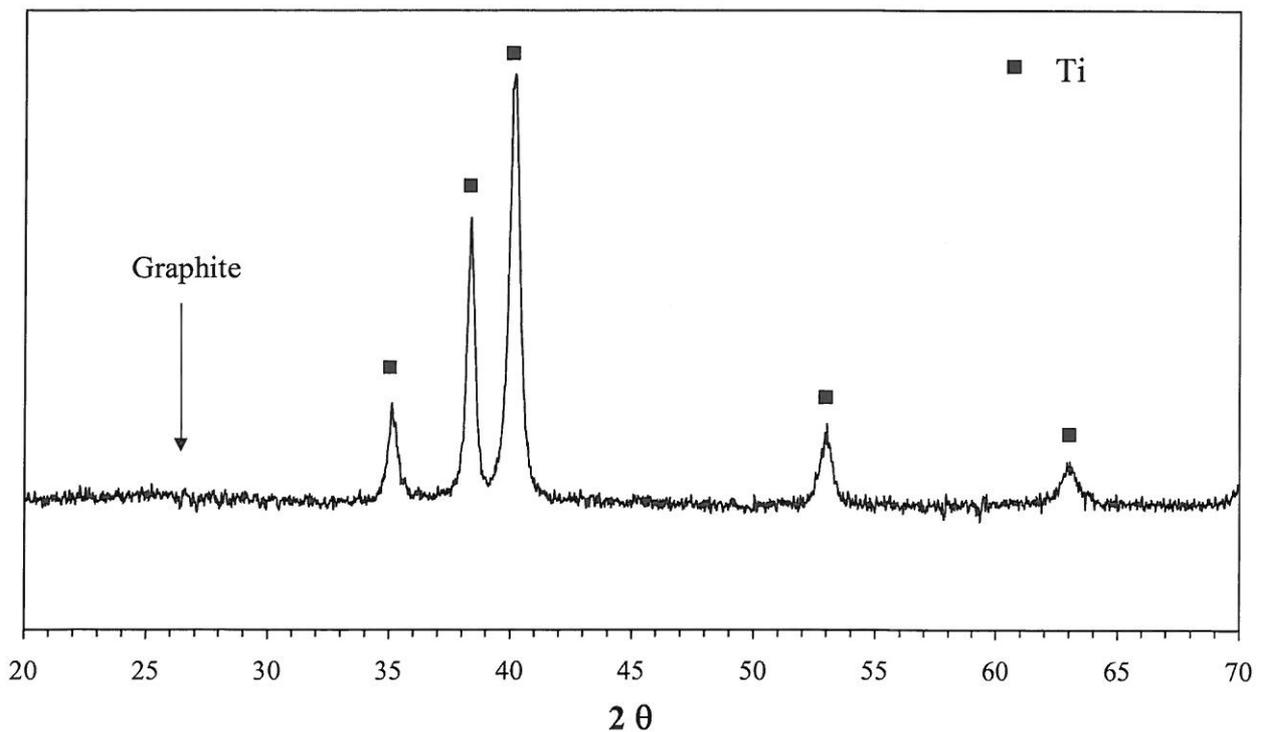


Figure 12 : diagramme de diffraction des rayons X du mélange cobroyé Ti+C fourni par le LMP de Poitiers.

La granulométrie effectivement observée des granulés est donnée en figure 13.

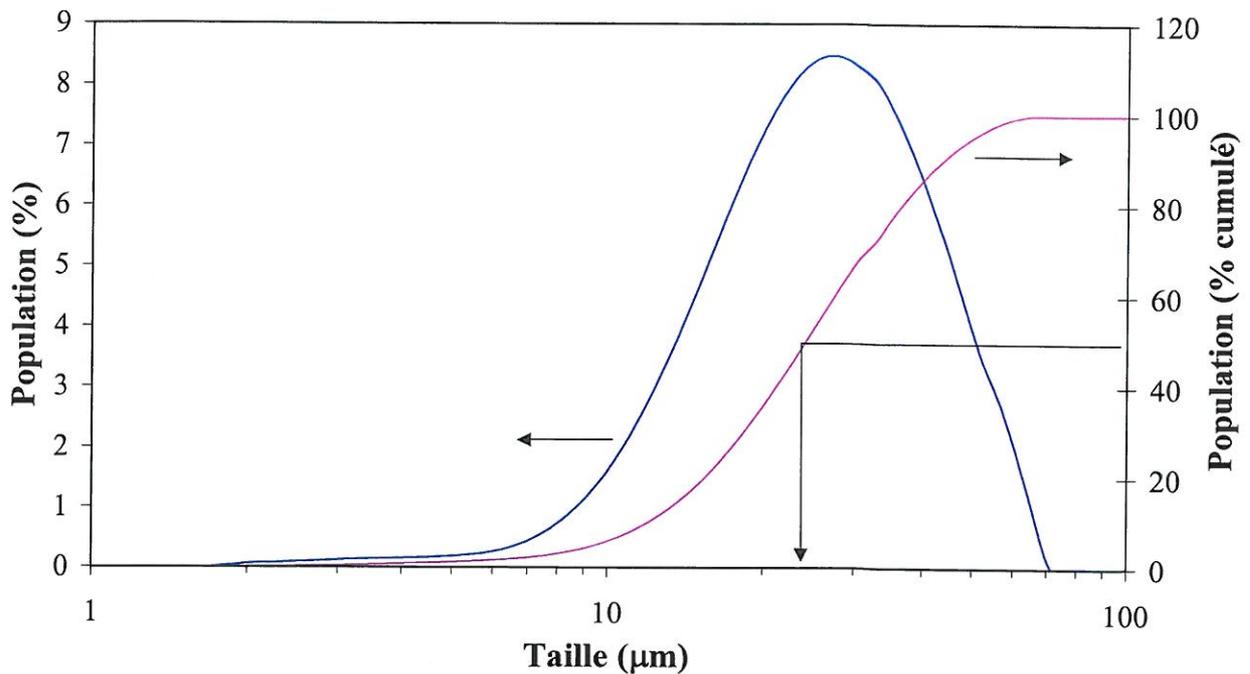


Figure 13 : profil granulométrique des granulés cobroyés Ti+C fourni par le LMP de Poitiers.

V Projection plasma des mélanges réactifs

1) Description du dispositif

Le dispositif utilisé est une torche plasma à arc soufflé LAB 140 conçue au laboratoire SPCTS (Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface) : un arc électrique éclate entre une cathode de tungstène thorié (thermo émissive) de type tige et une anode cylindrique en cuivre électrolytique. L'ensemble est refroidi par circulation d'eau à haute pression (0.15 à 0.2 MPa). L'injection axiale des gaz plasmagènes se fait à travers un diffuseur percé de 12 trous de 0,8 mm de diamètre. L'injection de poudre se fait perpendiculairement à l'axe du jet plasma par un injecteur externe de 1,8 mm de diamètre interne. L'injecteur se situe à 5 mm de la sortie des gaz et à 7.5 mm de l'axe du jet plasma.

La distribution de la poudre est assurée par un distributeur de poudre et l'acheminement par un gaz porteur (de l'argon dans notre cas). Pour assurer un débit de poudre fixe et régulier, on

joue sur le débit et la pression du gaz porteur, sur le diamètre de l'injecteur ainsi que sur la morphologie de la poudre.

Les autres caractéristiques du dispositif sont les suivantes :

- chambre d'arc :
 - o longueur : 35 mm
 - o diamètre interne : 7 mm
- cône d'entrée de gaz :
 - o angle au sommet : 40°
 - o diamètre maximal : 14 mm
- cathode :
 - o diamètre : 10 mm
 - o angle au sommet : 40°

Le principe du dispositif est représenté figure 14.

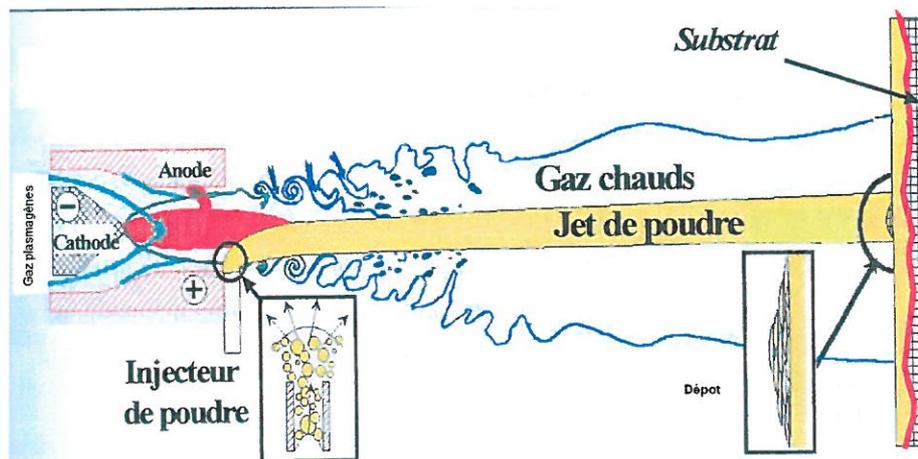


Figure 14 : principe de fonctionnement de la torche à plasma

2) Morphologie des poudres utilisables en projection plasma

Pour être projetées dans des conditions optimales, les granulés de poudres doivent présenter certaines propriétés :

- coulabilité : le procédé d'acheminement des poudres implique que celles ci présentent une bonne coulabilité ce qui suppose des granulés présentant une répartition granulométrique serrée et de taille suffisante ($>10 \mu\text{m}$) pour éviter la formation de bouchons dans le tuyau d'acheminement ;
- répartition granulométrique : la poudre doit présenter une distribution granulométrique étroite pour éviter une dispersion des trajectoires dans le plasma ;
- taille maximale : compte tenu du diamètre interne de l'injecteur de poudre (1,8 mm), la taille des granulés doit être inférieure à 150 μm .

Les poudres projetées sont constituées de granulés, dont certains poreux, et présentent une coulabilité faible. A toutes fins utiles le distributeur de poudre est donc placé sur un plateau vibrant afin d'éviter le phénomène de bouchage.

3) Modes de projection

Les supports généralement utilisés sont des disques de fonte de 25 mm de diamètre préalablement sablés par un abrasif de type corindon.

Afin de minimiser l'échauffement du support et éviter sa fusion éventuelle, les expériences de projection plasma se font généralement sur des supports en rotation ou en translation orthogonalement par rapport à l'axe du jet plasma. La plasma d'argon utilisé dans notre étude étant peu énergétique et les granulés de poudre projetés étant difficiles à produire en grande quantité, le support est maintenu fixe .

Cependant, pour les distances de projection inférieures à 100 mm, les températures potentiellement atteintes sont plus élevées et les supports de fonte ne sont plus adaptés. Les projections sont donc réalisées sur des lames d'alumine passées rapidement et à plusieurs reprises dans la flamme.

De façon à s'affranchir de l'influence de l'écrasement des poudres sur le substrat, nous avons, pour quelques essais spécifiques, procédé à des essais de projection dans l'eau. Dans ce cas, la

torche est placée verticalement au dessus d'un récipient contenant une grande quantité d'eau. Le récipient est alimenté en eau en continu pour pallier l'évaporation de celle ci.

Enfin, si la plupart des expériences de projection plasma ont été réalisées sous air sans installation particulière. Certaines expériences de tir ont été réalisées sous argon statique dans une enceinte étanche en vue d'appréhender les phénomènes d'oxydation des granulés dans le jet de plasma.

VI Conclusion : de la poudre au dépôt

Pour illustrer le procédé dans son intégralité nous allons présenter dans ce paragraphe un cycle complet de réalisation d'un dépôt, depuis les poudres de départ jusqu'à la formation du dépôt. Nous prendrons comme exemple la projection dans l'air à une distance de 100 mm de granulés préparés par la méthode «coat-mix» décrite dans le paragraphe II, puis leur projection sous atmosphère. Les granulés ont été préparés par lot de 100 grammes de mélange de poudre.

1) Préparation des granulés (méthode «coat-mix»)

100 grammes de granulés ont été préparés comme suit :

- pesée des 2 constituants du mélange (79,9 g de titane et 20,06 de graphite) ;
- mélange à la main pendant 15 minutes dans un mortier contenant de l'acétone ;
- évaporation du solvant en plaçant le mortier sur un banc de sable chauffé à 50°C sous hotte aspirante (12 heures) ;
- broyage du produit sec pendant 15 minutes à la main ;

- dissolution de 4 grammes de résine dans 400 mL d'éthanol (sous agitation magnétique) ;
- addition du mélange de poudre pour obtenir une suspension ;
- transvasement de la suspension dans un becher contenant environ 2 litres d'eau : immédiatement les granulés se forment et précipitent ;
- élimination du surnageant ;
- séchage en maintenant le becher sur le banc de sable chauffé à 50°C jusqu'à obtenir une pâte (8 heures) ;
- passage forcé de la pâte à travers un tamis de maille 200 μm ;
- séchage des granulés à l'air libre ;
- tamisage des granulés secs à l'aide d'un tamis de 315 μm pour éliminer les éventuels agrégats.

2) Projection plasma des granulés

a) Préparation du substrat

Le substrat utilisé est un cylindre de fonte grise de 25 mm de diamètre et de 5 à 7 mm d'épaisseur sablé 5 minutes par pulvérisation d'abrasif (corindon CRISTALBA F36, $d_{50} = 0.5$ mm). La rugosité est alors d'environ 4 μm . Le substrat est ensuite fixé sur un porte échantillon et positionné en face de la torche (figure 15)

b) Projection des granulés

- remplissage du distributeur de poudre ;
- réglage de la distance de projection ;
- démarrage de la torche ;

- réglage des débits de gaz et de l'intensité :
 - o gaz plasmagène (argon) : 60 NL/min ;
 - o gaz porteur (argon) : 7 NL/min ;
 - o intensité : 500 A ;
 - o projection proprement dite des granulés (15 minutes au moins du fait du faible rendement) ;
 - o après refroidissement, le substrat est récupéré dans l'enceinte de projection.

On peut voir sur la figure 16 que le rendement de projection n'est pas très bon : pour avoir un dépôt significatif, nous avons choisi un temps de projection de 15 minutes.

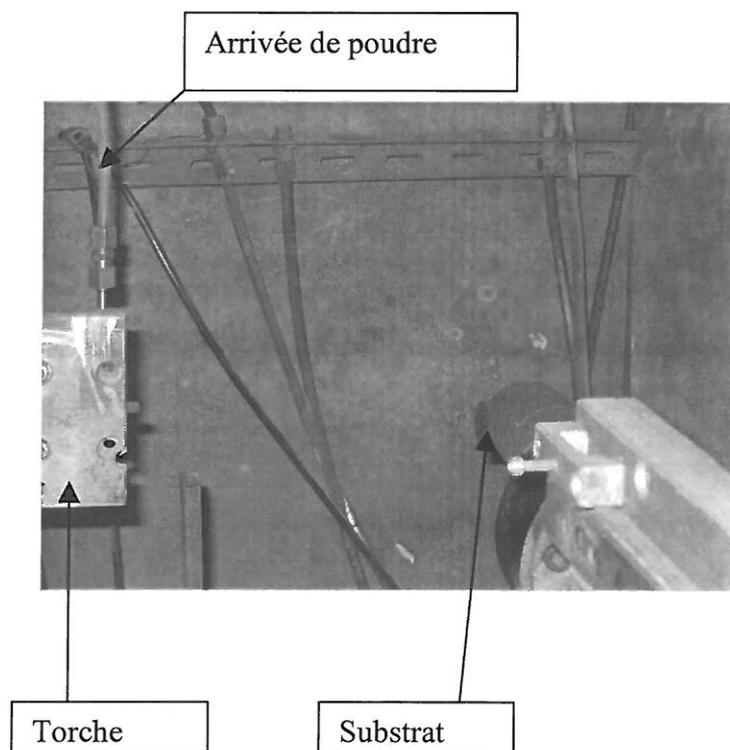


Figure 15 : photo du dispositif de projection plasma

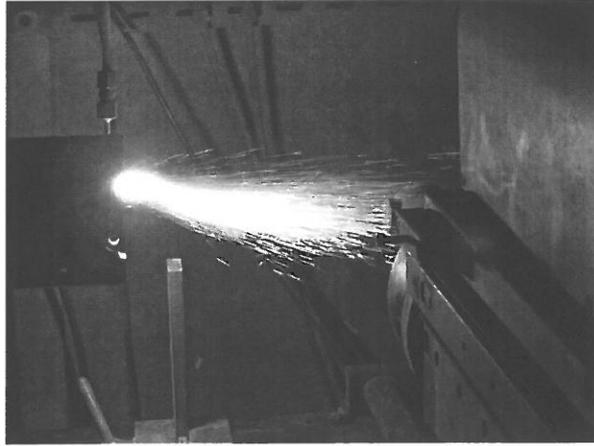


Figure 16. : photo d'une expérience de projection plasma

Partie II : résultats et discussion

Les premières expériences nous ont montré que les résultats obtenus sont très différents selon que le titane et le graphite restent ou non en contact lors de la projection. Ainsi les granulés obtenus par la méthode «coat-mix» (non cohésifs) se distinguent des autres (cohésifs) dans la mesure où leur projection ne conduit jamais à la formation de carbure de titane.

Cette partie sera donc divisée en deux chapitres. Le premier chapitre sera consacré à la description des résultats obtenus avec les granulés peu cohésifs (méthode «coat-mix»). Le deuxième chapitre traitera des résultats obtenus avec les granulés cohésifs (granulation par cobroyage planétaire, par cobroyage vibratoire (Spex) et par consolidation thermique).

Chapitre I : dépôts obtenus à partir des granulés non cohésifs

Dans cette partie seront présentés les principaux résultats obtenus lors de la projection de granulés préparés par la méthode «coat-mix». La projection plasma de ces granulés non-cohésifs conduit contre toute attente à la formation d'une phase de structure cubique à faces centrées, isotype de TiC, mais dont le paramètre de maille est différent de ceux associés aux différentes stœchiométries de TiC_{1-x} . Cette phase est désignée dans la suite de ce chapitre sous le terme générique TiX.

Après avoir montré que le titane et le graphite ne restent pas en contact durant le vol dans le plasma, nous décrirons l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la nature du dépôt obtenu avec les granulés de type « coat-mix ». Dans une dernière partie, la composition de la nouvelle phase sera établie et les caractéristiques des dépôts seront présentés.

I Cohésion des granulés «coat-mix» dans le plasma

Les granulés obtenus par la méthode «coat-mix» sont liés par une résine dont la dégradation thermique dans le plasma est susceptible de conduire à la décohésion des grains réactifs. Afin d'obtenir des informations sur leur comportement pendant le vol, des expériences de projection ont été réalisées dans l'eau. La torche est alors placée verticalement, la projection s'effectue vers le bas et les grains sont réceptionnés dans un récipient contenant de l'eau. Ce type d'expérience permet de s'affranchir de l'inévitable étalement des grains fondus sur le support rigide et de juger, entre autre, de l'état de fusion des particules dans le plasma.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'ensemble des particules récupérées dans l'eau est présenté sur la figure 1 avec celui du mélange initial. Ces deux diagrammes ne diffèrent que par la présence de quelques pics de faible intensité caractéristiques du rutile (TiO_2). Le graphite et le titane sont encore présents après projection dans l'eau et aucune trace de carbure de titane n'est détectée. Les particules de titane et de graphite n'ont donc pas réagi entre elles pendant le vol. Ces résultats montrent également que l'oxydation de C et de Ti durant la

projection résultant de la présence d'air comme atmosphère environnante reste très modérée. La faible quantité de TiO_2 détectée correspond à une oxydation superficielle des grains de titane pendant le vol et/ou au contact de l'eau.

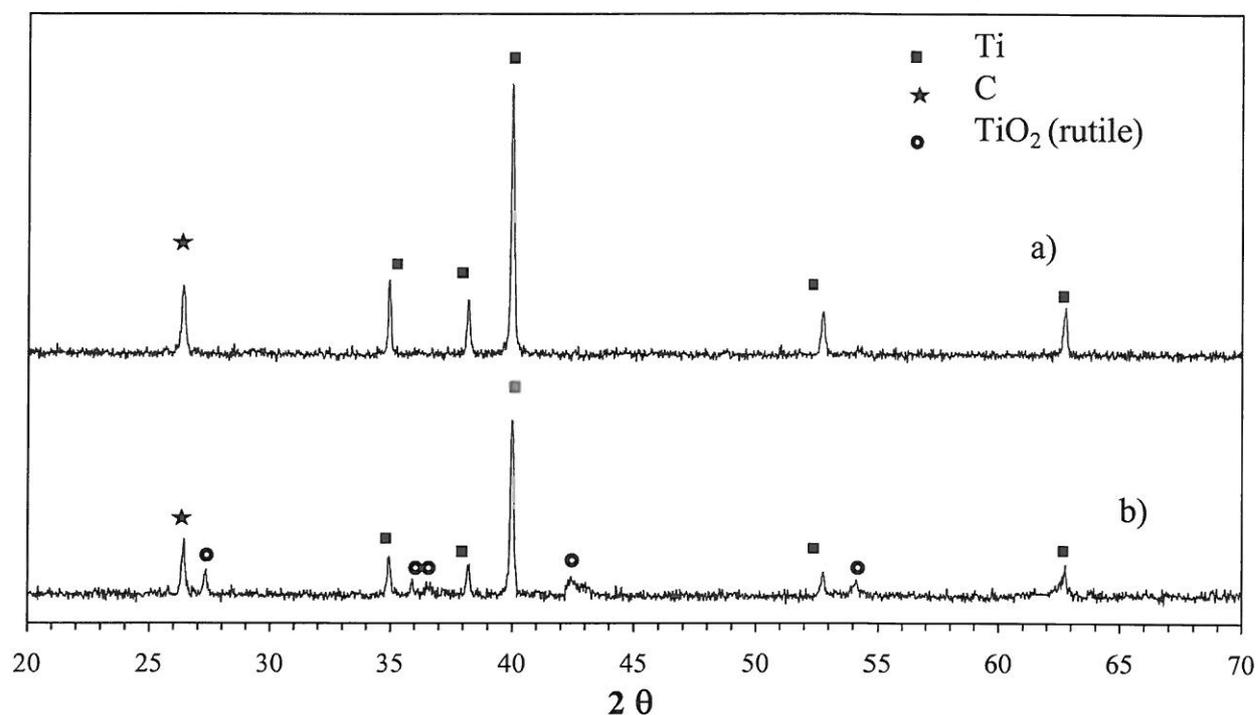


Figure 1 : diagramme de diffraction des rayons X du mélange avant (a) et après (b) projection dans l'eau

L'absence totale de carbure de titane est en accord avec l'hypothèse selon laquelle le contact entre les grains de titane et de graphite ne serait pas maintenu durant le séjour dans le plasma du fait de la dégradation de la résine liante

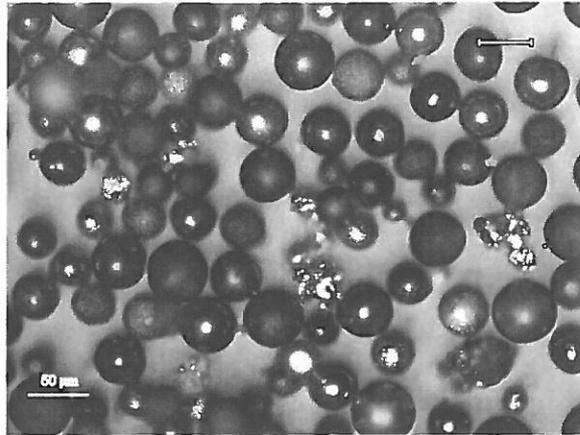


Figure 2 : photo prise en microscopie optique des granulés « coat-mix » après projection plasma dans l'eau.

Les grains les plus nombreux sont sphériques avec une taille moyenne de l'ordre de 20 μm . Elle est similaire à celle des grains de titane utilisés pour préparer le mélange molaire Ti+C utilisé ($d_{50}=20 \mu\text{m}$) et très inférieure à celle des granulés projetés ($d_{50}=100 \mu\text{m}$). La forme sphérique de ces grains et des pores qu'ils contiennent (figure 3) suggère qu'il y a eu fusion. Ainsi, malgré le court temps de présence des grains dans le plasma (quelques millisecondes) et une température de fusion relativement élevée (1933 K), le titane fond dans le plasma (du moins lorsqu'il présente la granulométrie de notre poudre).

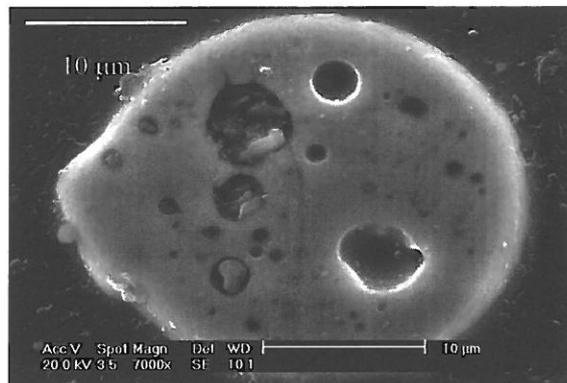


Figure 3 : micrographie de la coupe d'une particule quasi sphérique récupérée dans l'eau

Quelques amas de grains de forme irrégulière sont visibles sur la figure 2. Il s'agit probablement d'agglomérats de graphite.

La projection plasma des granulés de type « coat mix » est donc assimilable à une projection simultanée de deux flux séparés de graphite et de titane maintenus dans un rapport de débit permettant d'assurer un rapport Ti/C constant. Dans ce cas, l'essentiel des interactions chimiques entre espèces devrait se produire au moment du contact avec le support ou juste après.

II Analyse du dépôt

Les premières expériences de projection plasma sur un support de fonte réalisées avec les granulés préparés par la méthode « coat mix » ont permis d'obtenir un dépôt dont le diagramme de diffraction des rayons X est reproduit sur la figure 4. Les conditions expérimentales utilisées étaient les suivantes :

- atmosphère environnante : air
- distance de tir : 100 mm

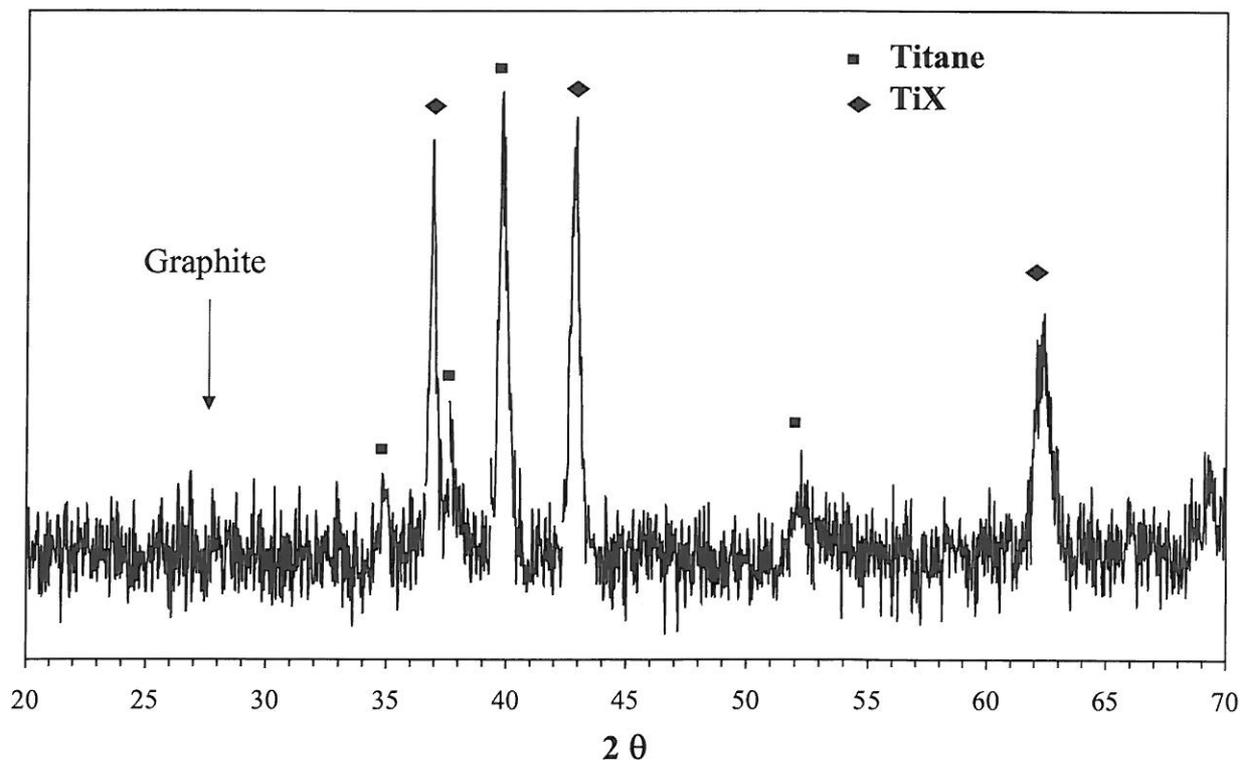


Figure 4 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt obtenu par projection sous air à une distance de 100 mm de granulés « coat mix » (Ti /C = 1)

A côté des pics caractéristiques du titane un certain nombre d'autres raies plus ou moins intenses et étroites sont observables sur ce diagramme. Elles constituent un ensemble indexable dans un système cubique à faces centrées de paramètre 0,42 nm. Cette structure est aussi celle du carbure de titane TiC_x dont le paramètre varie de 0,430 à 0,433 nm quand x croit de 0,50 à 1 (figure 5). Le nitrure de titane TiN_x cristallise également dans une structure cubique à faces centrées dont le paramètre de maille peut varier de 0,4213 à 0,4235 nm quand x croit de 0.3 à 1 (figure 6). Une troisième phase à base de titane, le monoxyde TiO_x , présente cette structure . Son paramètre de maille diminue de 0,4182 à 0,4162 nm quand x croit de 0.9 à 1.1 (figure 7). Compte tenu de la présence de dioxygène et de diazote dans l'atmosphère environnante, la phase de structure cubique à faces centrées TiX présente dans le dépôt sur le support de fonte pourrait appartenir au système carbure de titane/nitrure de titane/monoxyde de titane. La détermination de la composition de TiX fera l'objet du paragraphe IV de ce chapitre.

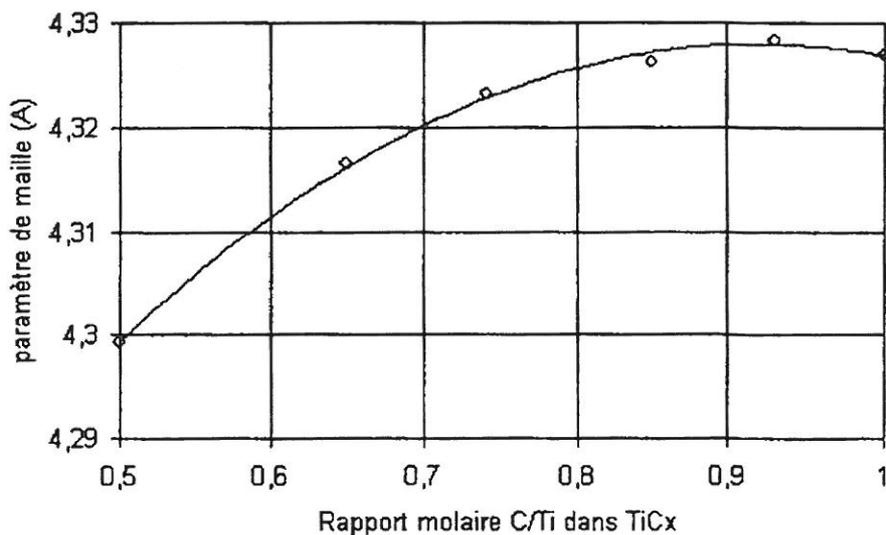


Figure 5 : Influence de la stœchiométrie sur le paramètre de maille du carbure de titane à température ambiante [7]

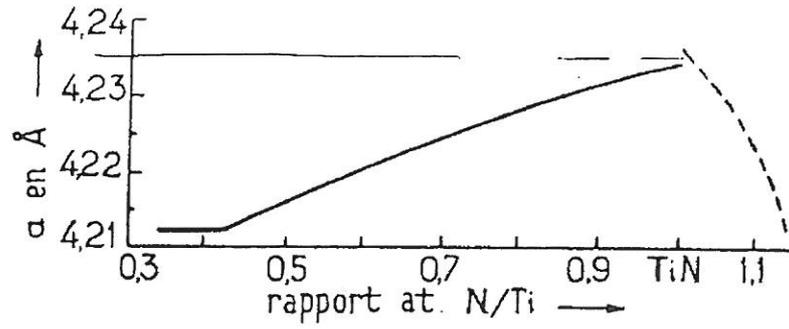


Figure 6 : Influence de la stœchiométrie sur le paramètre de maille du nitrure de titane à température ambiante [41]

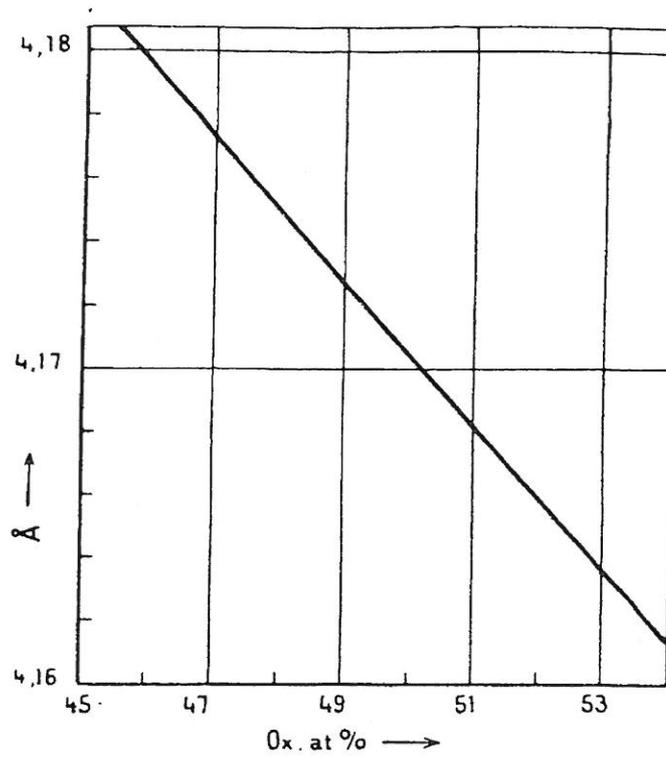


Figure 7 : Influence de la stœchiométrie sur le paramètre de maille du monoxyde de titane à température ambiante [41]

III Influence des paramètres expérimentaux sur la composition des dépôts

Cette partie sera consacrée à l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la nature et la proportion des différentes phases présentes dans les dépôts obtenus sur support de fonte par projection plasma de granulés de type « coat mix ».

Les paramètres analysés sont de deux types :

- des paramètres liés à la projection (distance de tir, atmosphère)
- des paramètres liés aux granulés (stoechiométrie des granulés, influence de la présence de résine)

1) Influence des paramètres de projection

a) Distance de tir

La distance de tir est un paramètre assez aisé à faire varier. Elle correspond à la distance qui sépare l'extrémité de la buse de sortie des gaz plasma de la face exposée du support en fonte. Elle influe notamment sur le temps de présence des particules dans le plasma, sur la température du support et sur la dynamique de circulation des gaz. Le logiciel Jetflow a été utilisé pour calculer les fraction molaires du gaz plasmagène et de l'air. Les résultats sont reportés sur la figure 8 et montrent que pour un tir dans l'air, la composition du gaz environnant varie en fonction de la distance : en dessous de 50 mm, l'environnement est considéré comme réducteur. Il est oxydant au delà.

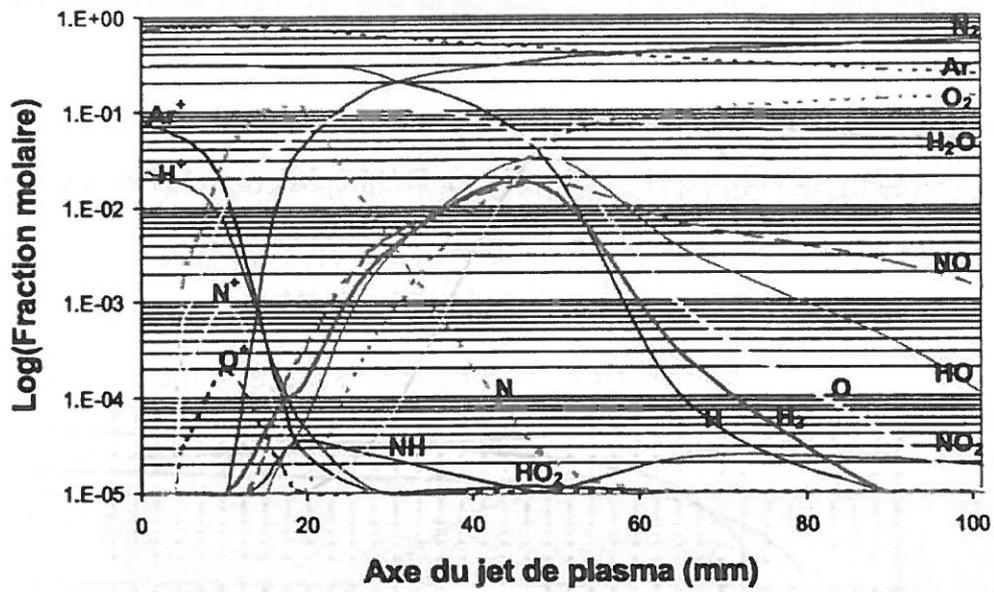


Figure 8 : composition de l'atmosphère environnant le plasma en fonction de la distance [32]

Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts obtenus avec les granulés « coat mix » dans un environnement constitué d'air pour des distances de tir comprises entre 45 et 350 mm sont présentés dans la figure 9.

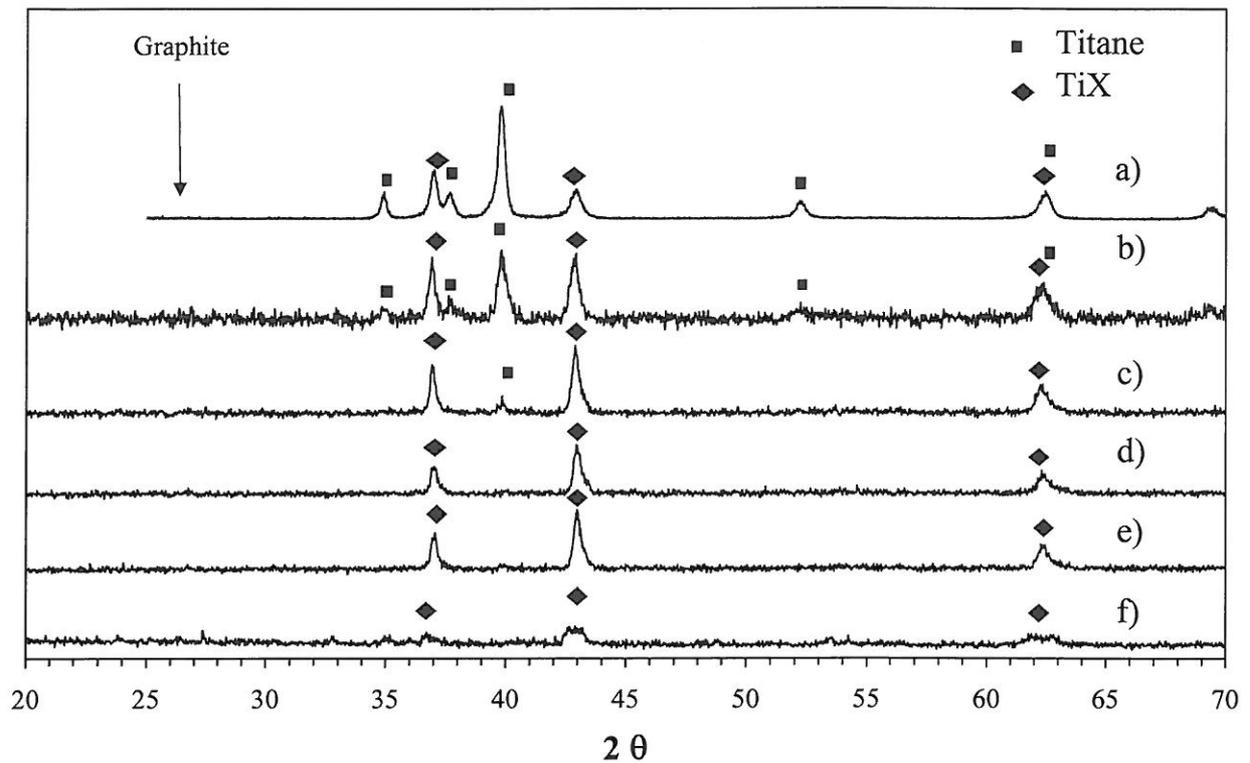


Figure 9 : diagrammes de diffraction des rayons X de dépôts réalisés par projection plasma dans l'air avec différentes distances de tir a) 40 mm, b) 100 mm, c) 150 mm, d) 200 mm, e) 250 mm et f) 350 mm.

Ces diagrammes montrent que la distance de tir a une forte influence sur la transformation du titane en TiX. Lorsque la distance augmente de 45 à 200 mm, la quantité de titane résiduel observée diminue jusqu'à être indétectable par diffraction des rayons X. Pour 350 mm, la quantité de matière recueillie sur le support après 15 minutes de projection n'est pas suffisante pour permettre l'obtention d'un diagramme de diffraction des rayons X exploitable. A cette distance, les granules sont probablement trop froids pour adhérer au substrat.

Les variations dans la position des raies caractéristiques de la phase TiX présente dans les dépôts obtenus pour les différentes distances de tir sont inférieures à la précision des mesures (tableau 1)

Distance de tir	Position des pics (2θ)				
	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)	(3 1 1)	(2 2 2)
40 mm	37,04	43,06	62,58	75,38	78,78
100 mm	36,92	42,92	62,46	74,82	78,72
150 mm	36,97	42,92	62,38	74,91	78,85
200 mm	37,02	43,01	62,47	74,82	78,72
250 mm	37,06	43,01	62,49	74,99	78,85

Tableau 1 : position du sommet des raies caractéristiques de TiX

L'influence de la distance de tir sur la transformation du titane en TiX pourrait s'expliquer par la durée de maintien des particules dans le plasma (qui doit être d'autant plus longue que le temps de vol est grand) si TiX était formé par réaction directe du titane et du graphite dans la flamme. L'absence de la phase TiX dans les produits obtenus par projection plasma des granulés dans l'eau (figure 1) ne conforte pas cette hypothèse. La formation de TiX en dehors du plasma, au moment ou immédiatement après l'impact sur le support, dans un environnement où sont aussi présents le support lui même et le gaz ambiant (l'air dans le cas des dépôt décrits dans ce paragraphe) doit aussi être envisagée.

Il est à noter que le pic caractéristique du graphite, détecté dans le cas des produits obtenus par projection des granulés de type «coat-mix» dans l'eau, n'est jamais détecté sur le diagramme de diffraction des rayons X (figure 9) des dépôts obtenus sur support dans l'air (dépôts qui contiennent la phase TiX).

b) Influence de l'atmosphère de projection

Afin de tester l'influence de la composition de la phase gazeuse environnant le plasma, des projections ont été réalisées dans une enceinte remplie d'argon. Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts obtenus dans l'air et dans l'argon pour une distance de tir de 200 mm, sont présentés dans la figure 10.

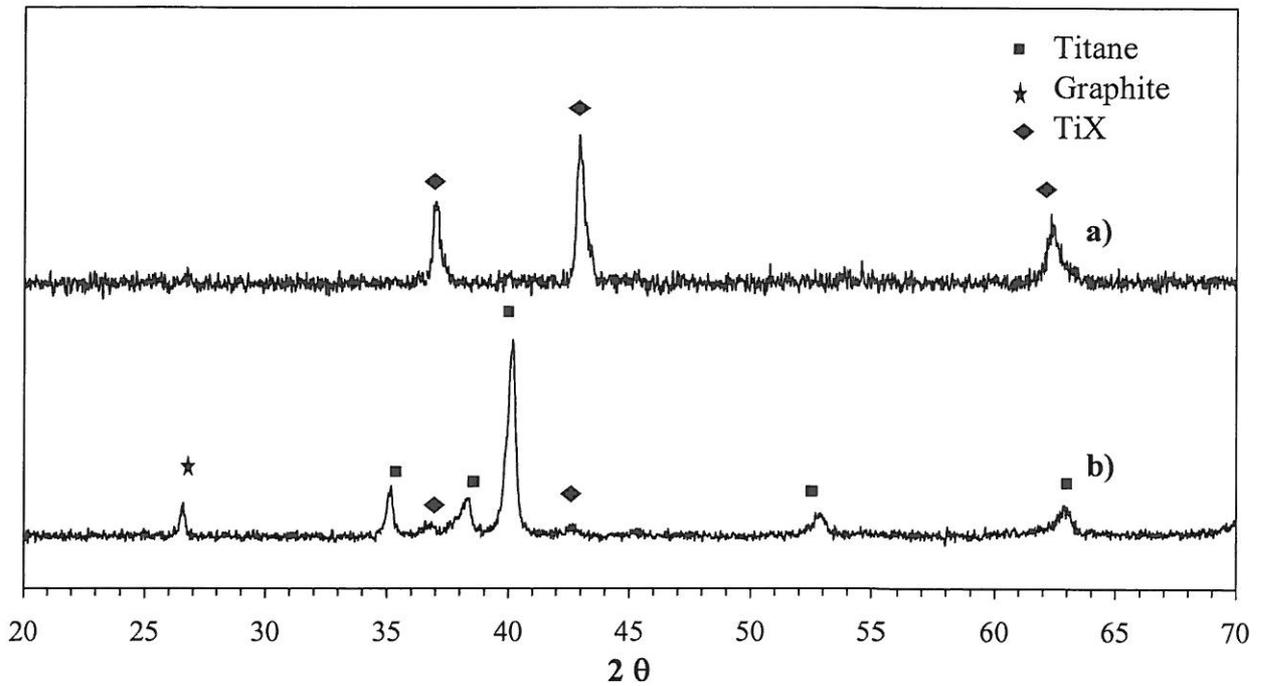


Figure 10 : diagramme de diffraction des rayons X de dépôts obtenus par projection de granulés « coat mix » dans l'air (a) et dans l'argon (b) (distance de tir = 200 mm)

La quantité de TiX obtenue dans l'argon est très faible. Le dépôt est très riche en titane et du graphite est encore présent. L'oxygène et/ou l'azote seraient donc nécessaires à la formation de TiX. La présence de traces de cette phase dans le dépôt formé dans l'argon, qui contient de l'oxygène en faible quantité ($p_{O_2} \approx 100\text{Pa}$) suggère même que l'oxygène joue un rôle particulier dans la formation de TiX. La présence de graphite dans le dépôt obtenu dans l'argon peut s'expliquer par la non formation de TiX (si le carbone est impliqué dans la formation) et/ou par une oxydation incomplète en CO (du fait du manque d'oxygène disponible).

2) Influence des paramètres liés aux granulés

a) Influence de la résine

Les granulés formés par la méthode « coat mix » présentent la particularité d'être liés par une résine. La quantité de résine (4% en masse) contenue dans ces granulés ne peut pas être considérée comme négligeable. Sa dégradation thermique peut être considérée comme responsable de la décohésion des granulés mise en évidence au paragraphe 1 de ce chapitre. Elle doit aussi conduire à la formation d'espèces nouvelles dans le plasma (H_2O , CO , CO_2

etc.) Il n'est à priori pas exclu que ces espèces soient impliquées dans le processus réactionnel qui conduit à la formation de TiX. Afin de tester cette hypothèse, une projection plasma de grains de titane a été réalisée dans l'air sur un substrat recouvert d'une fine couche de carbone déposée à l'aide d'un spray. Le diagramme de diffraction des rayons X du dépôt obtenu est présenté sur la figure 11.

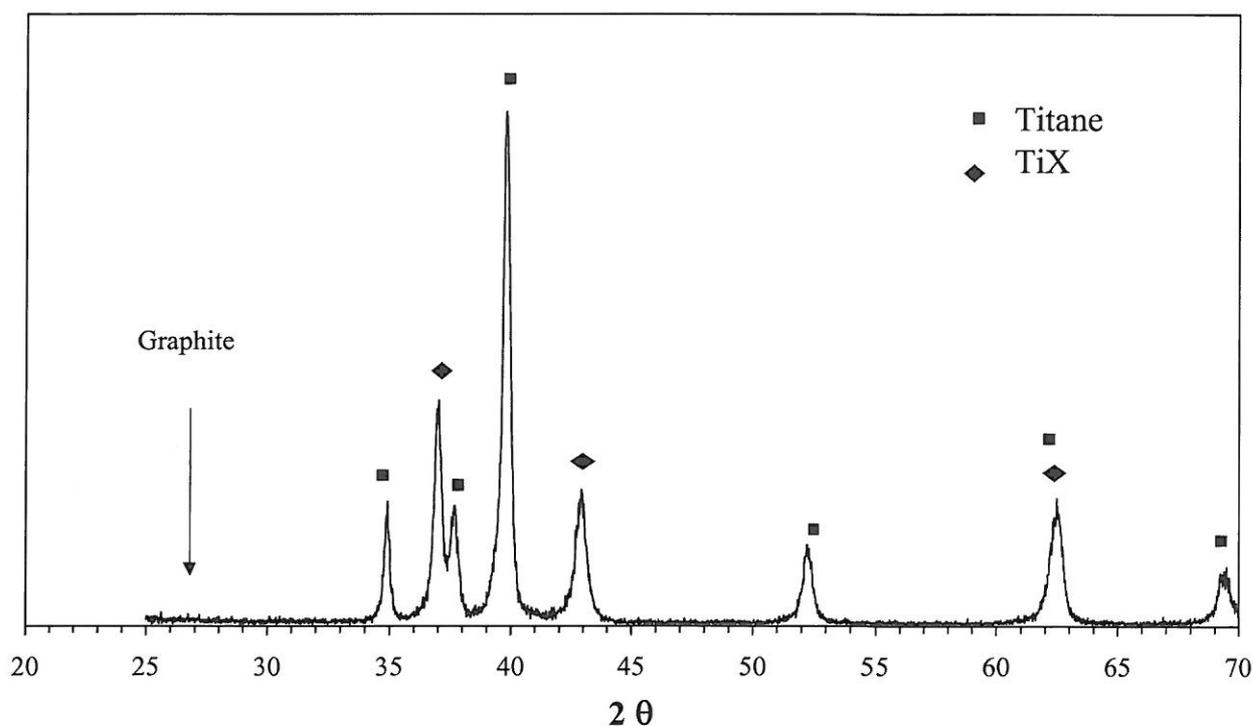


Figure 11 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt obtenu par projection plasma dans l'air de titane sur une couche de graphite (100 nm)

Les phases cristallines détectées au sein de ce dépôt sont le titane et TiX. Les produits de dégradation de la résine ne sont donc pas impliqués dans la formation de TiX.

Le paramètre de maille de cette dernière phase est $a = 0,420$ nm, valeur identique à celle rapportée pour la phase obtenue par projection des granules « coat-mix » dans l'air.

b) Influence de la composition des granulés

Projection de titane en l'absence de graphite

La figure 12 montre le diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt réalisé par projection de grains de titane métallique sur le support de fonte nu, dans un environnement d'air pour une distance de tir de 100 mm. A titre de comparaison, le diagramme de diffraction des rayons X du titane métallique avant projection est aussi reporté sur cette figure.

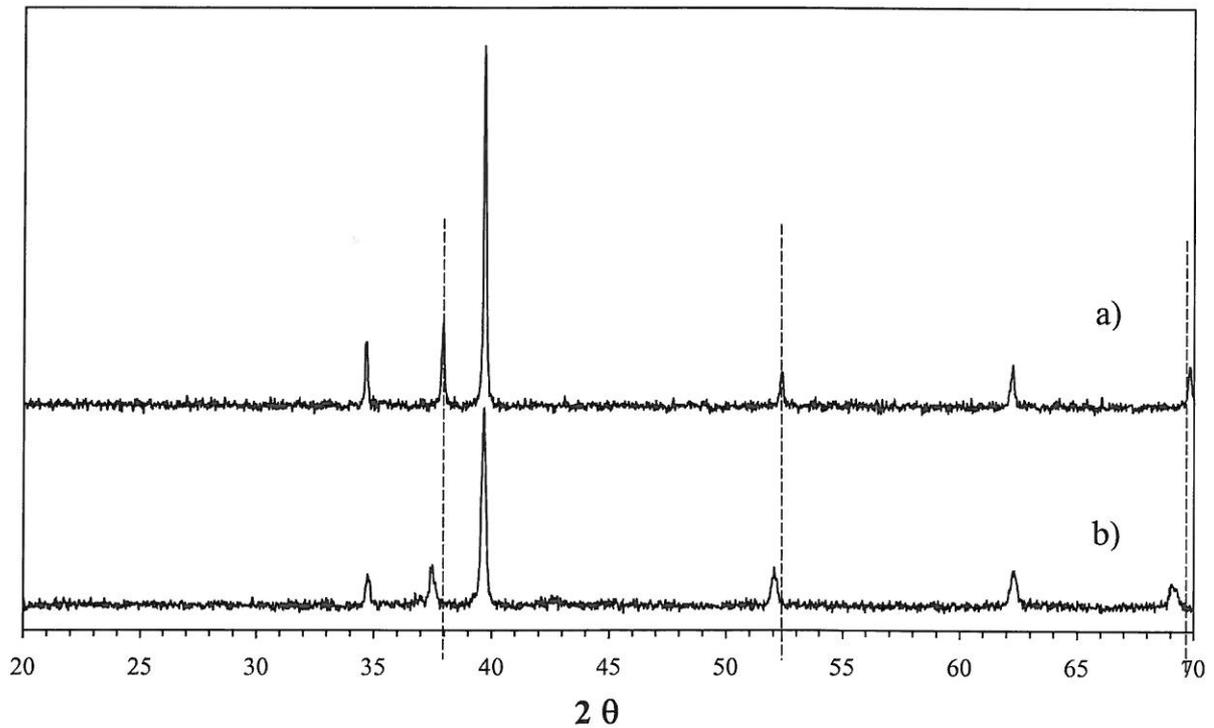


Figure 12 : diagramme de diffraction des rayons X du titane métallique avant projection (a) et d'un dépôt réalisé dans l'air par projection du même titane (distance de tir = 100 mm).

Aucune trace de TiX n'est détectée ; la présence de carbone est donc nécessaire à la formation de cette phase. Bien que la projection ait eu lieu dans un environnement oxydant (air), aucune raie caractéristique des oxydes de titane n'est visible sur le diagramme de diffraction des rayons X du dépôt. La principale différence entre les deux diagrammes est le décalage de certaines raies vers les petits angles. D'après la fiche JCPDS du titane, ces raies correspondent à des plans cristallins d'indices de Miller hkl pour lesquels l est différent de zéro. Ce décalage correspond à une augmentation du paramètre c de la maille hexagonale du titane.

Le titane présente la propriété d'être capable de dissoudre une quantité d'oxygène assez importante sans subir de transformation de phase. Cette dissolution affecte néanmoins les paramètres de maille, en particulier le paramètre c qui augmente très significativement (figure 13). La différence observée entre les diagrammes de diffraction des rayons X avant et après projection plasma pourrait être le résultat d'une dissolution d'oxygène dans le métal projeté dans un environnement constitué d'air.

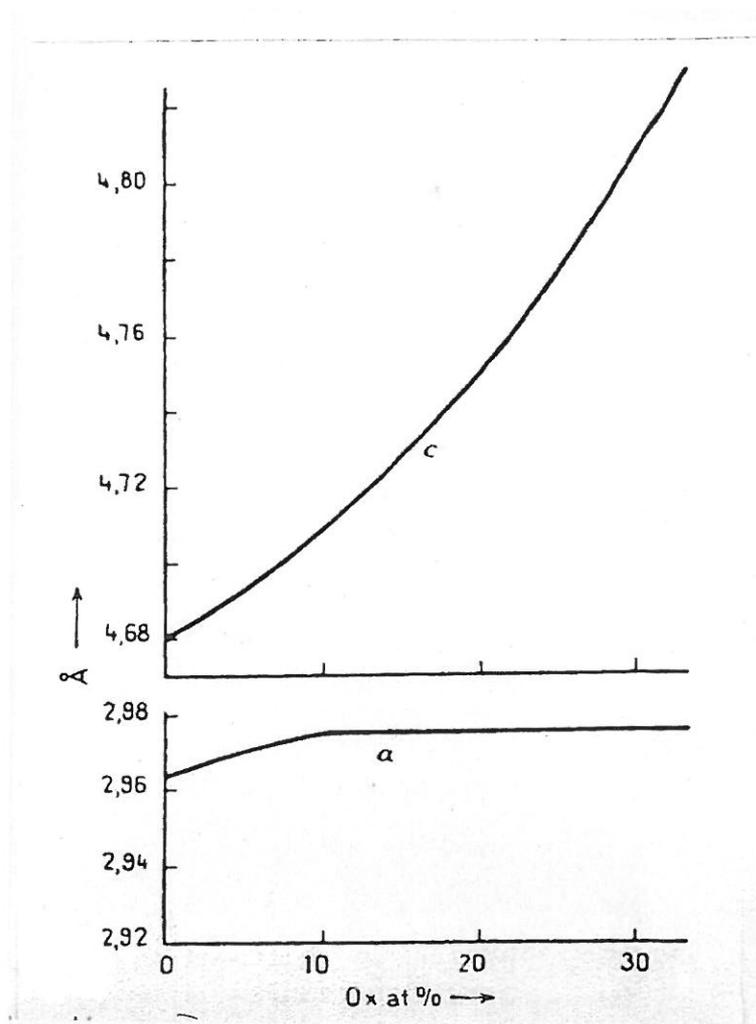


Figure 13 : Influence de la quantité d'oxygène dissout sur les paramètres de maille a et c de la maille hexagonale du titane [41].

Cas des granulés surstoéchiométriques en carbone

Dans tous les dépôts réalisés sous air décrits jusqu'à présent, on remarque que le carbone est soit totalement absent soit présent en faible quantité (atmosphère d'argon). Si on se réfère aux

résultats reportés dans les figures 9, 11 et 12, le carbone semble nécessaire à la formation de TiX. Il n'est détecté ni dans les dépôts où il reste du titane métallique, ni dans ceux où la transformation en TiX est complète. La question se pose donc de savoir si TiX se forme en présence de carbone (activité de C = 1) ou après la consommation complète (activité de C <1). Afin de vérifier le rôle essentiel joué par la quantité de carbone disponible des granulés de mélange fortement surstoechiométrique en graphite (Ti+3C) ont été réalisés par la méthode « coat mix » puis projetés dans l'air en utilisant une distance de projection de 100 mm.

Le diagramme de diffraction des rayons X du dépôt correspondant est présenté sur la figure 14 avec celui du dépôt obtenu avec les granulés de stœchiométrie Ti+C projetés dans les mêmes conditions.

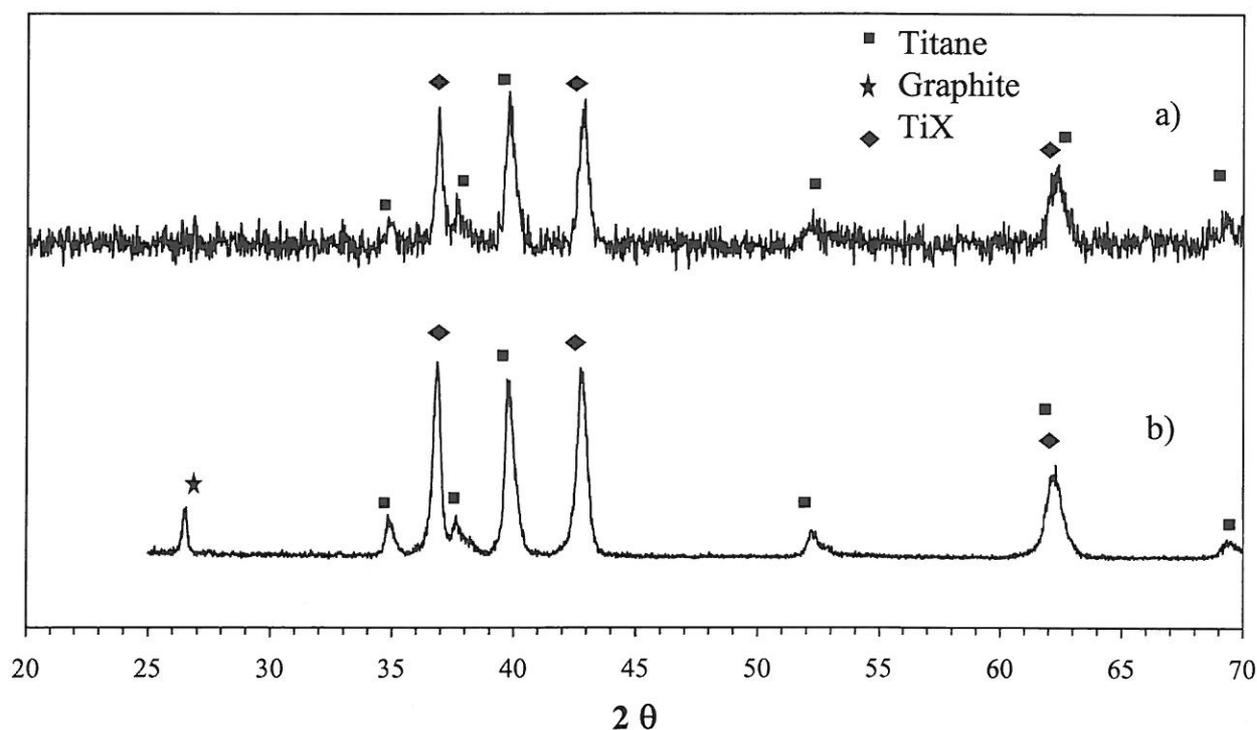


Figure 14 : diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés par projection plasma dans l'air de granulés de composition Ti+C (a) et Ti + 3C (b) (distance de projection = 100 mm)

Ces diagrammes ne diffèrent que par la présence de graphite résiduel dans le dépôt obtenu à partir des granulés les plus riches en graphite. Les intensités relatives des pics caractéristiques de TiX et Ti sont très proches dans les deux cas et les paramètres de maille de la phase TiX sont identiques. La consommation de graphite n'est donc pas un préalable à la formation de la

phase TiX et la conversion incomplète de Ti en TiX n'est pas le résultat d'un défaut de graphite dans les granulés stoechiométriques. Elle est favorisée dans un environnement constitué d'air et est essentiellement limitée par des paramètres dépendant de la position du support par rapport à la flamme et par la teneur en oxygène.

IV Nature de la phase TiX

La projection des granulés de mélange de titane et de graphite mis en forme par la méthode «coat-mix» conduit à la formation d'un dépôt contenant une phase cubique à faces centrées présentant un paramètre de maille $a = 0.42$ nm. Cette phase à base de titane ne se forme qu'en présence de graphite. L'influence de l'atmosphère sur la transformation de Ti en TiX permet de supposer que l'oxygène et éventuellement l'azote sont impliqués dans son mécanisme de formation, ce qui nous a amenés à rechercher les possibilités offertes par le système Ti-C-O-N.

1) Les composés connus du système Ti-C-O-N

Comme nous l'avons déjà indiqué au paragraphe II de ce chapitre, les trois composés à base de titane (carbure, nitrure et monoxyde) qui cristallisent avec une structure cubique à faces centrées existent pour des domaines de composition étendus.

Les paramètres de maille de différentes compositions de ces phases sont reportées dans le tableau 2.

Phase	TiC	TiC _{0.5}	TiN	TiN _{0.3}	TiO _{0.9}	TiO _{1.1}
Paramètre de maille (nm)	0.4327 [42]	0.4299 [7]	0.4335 [43]	0.4213 [41]	0.4182 [41]	0.4162 [41]

Tableau 2 : paramètre de maille à température ambiante de différentes compositions des phases binaires du système Ti-C-O-N cristallisant avec une structure cubique à faces centrées

La figure 15 permet de visualiser la position du pic d'indices de Miller 111 de TiX et les positions théoriques du pic de même indice du carbure, du monoxyde et du nitrure de titane

(pour le rayonnement $K_{\alpha 1}$ du cuivre). La position du pic exclu donc l'appartenance de ce produit aux domaines de stabilité des composés binaires de type carbure, nitrure ou oxyde.

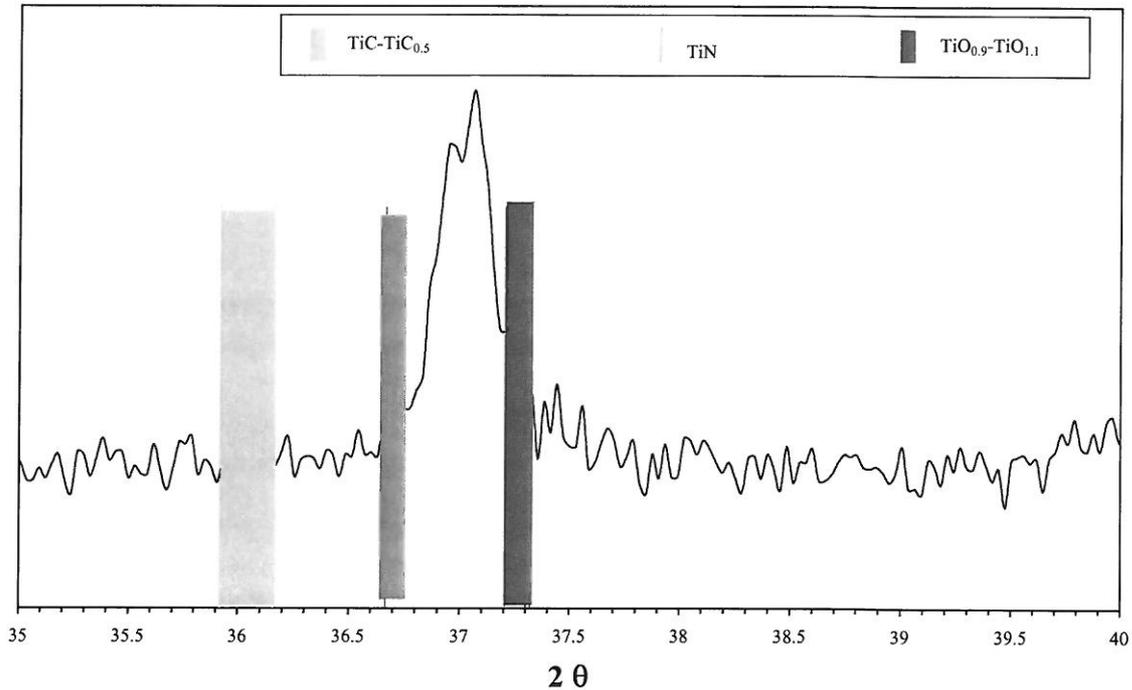


Figure 15 : comparaison entre le pic de diffraction des rayons X (111) de la phase TiX et les positions théoriques de la même raie de TiN_x , TiC_x et TiO_x .

Des composés mixtes sont référencés dans les fiches JCPDS [44, 45, 46] ou mentionnés dans la littérature [47, 48] mais aucun ne présente de structure cubique à faces centrées.

Une solution solide continue correspondant au carbonitrure de titane $TiC_{1-x}N_x$ ($0 < x < 1$) a aussi été mise en évidence. Son paramètre de maille évolue linéairement avec x de 0,432 à 0,4242 nm, domaine qui n'inclut pas la valeur $a=0,420$ nm caractéristique de TiX .

L'existence d'oxycarbures de structure cubique à faces centrées a aussi été rapportée. La variation du paramètre de maille en fonction de la teneur massique en carbone est présenté sur la figure 16.

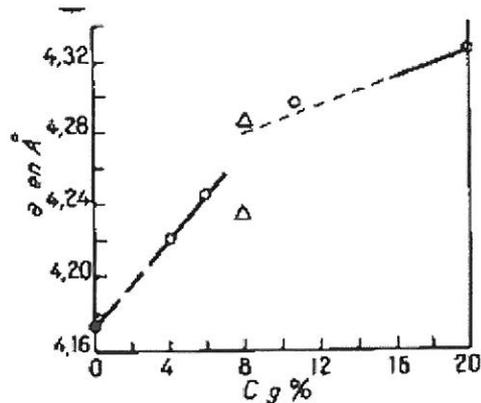


Figure. 16 : évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure $TiO_{1-x}C_x$ en fonction de la teneur en carbone [41]

Le paramètre de maille de la phase TiX correspondrait dans ce système à une teneur massique en carbone de 2%, c'est à dire à la composition $TiO_{0.87}C_{0.13}$.

2) Détermination de la composition de la phase TiX

Le carbone et l'oxygène étant des éléments légers, ils sont difficilement dosables par analyse par spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X émis (EDS). Des analyses ont donc été réalisées par spectroscopie en dispersion de longueur d'onde (WDS) à l'université de Montpellier.

Ces analyses ont été réalisées sur 4 échantillons dont le polissage de qualité optique a été finalisé en utilisant des suspensions de grains de diamant de taille inférieure à $0,25 \mu m$.

Les échantillons analysés correspondaient à :

- Une surface et une section d'un dépôt obtenu par projection dans l'air à une distance de 100 mm (phases cristallisées détectées : Ti et TiX)
- Une surface et une section d'un dépôt obtenu par projection dans l'air à une distance de 200 mm (phase cristallisée détectée : TiX)

Les analyses ponctuelles réalisées en divers points des 4 échantillons ont conduit après correction aux résultats reportés dans le tableau 3.

100 mm		200 mm	
surface	coupe	surface	coupe
TiO _{0.82} C _{0.02}	TiO _{0.79} C _{0.02}	TiO _{0.82} C _{0.02}	TiO _{0.82} C _{0.04}
TiO _{0.82} C _{0.04}	TiO _{0.78} C _{0.02}	TiO _{0.88} C _{0.04}	TiO _{0.82} C _{0.04}
TiO _{0.88} C _{0.04}	TiO _{0.84} C _{0.05}	TiO _{0.82} C _{0.02}	TiO _{0.88} C _{0.04}
TiO _{0.76} C _{0.03}	TiO _{0.76} C _{0.03}	TiO _{0.82} C _{0.06}	TiO _{0.76} C _{0.03}
TiO _{0.82} C _{0.06}	TiO _{0.82} C _{0.04}	TiO _{0.80} C _{0.05}	TiO _{0.82} C _{0.06}
TiO _{0.80} C _{0.05}	TiO _{0.85} C _{0.06}	TiO _{0.88} C _{0.04}	TiO _{0.80} C _{0.05}
TiO _{0.79} C _{0.02}	TiO _{0.78} C _{0.02}	TiO _{0.76} C _{0.03}	TiO _{0.79} C _{0.02}
TiO _{0.78} C _{0.02}	TiO _{0.80} C _{0.05}	TiO _{0.82} C _{0.06}	TiO _{0.78} C _{0.02}
TiO _{0.84} C _{0.05}	TiO _{0.79} C _{0.02}	TiO _{0.84} C _{0.05}	TiO _{0.82} C _{0.04}
TiO _{0.85} C _{0.06}	TiO _{0.78} C _{0.02}	TiO _{0.85} C _{0.06}	TiO _{0.85} C _{0.06}
TiO _{0.86} C _{0.03}	TiO _{0.80} C _{0.04}	TiO _{0.86} C _{0.03}	TiO _{0.86} C _{0.03}
TiO _{0.82} C _{0.06}	TiO _{0.77} C _{0.06}	TiO _{0.87} C _{0.06}	TiO _{0.82} C _{0.06}
TiO _{0.77} C _{0.04}			
TiO _{0.80} C _{0.05}			
TiO _{0.82} C _{0.04}	TiO _{0.80} C _{0.04}	TiO _{0.82} C _{0.04}	TiO _{0.82} C _{0.04}
TiO _{0.80} C _{0.04}	TiO _{0.78} C _{0.02}	TiO _{0.80} C _{0.04}	TiO _{0.81} C _{0.02}
TiO _{0.78} C _{0.02}	TiO _{0.82} C _{0.04}	TiO _{0.77} C _{0.06}	TiO _{0.82} C _{0.04}
TiO _{0.82} C _{0.04}	TiO _{0.82} C _{0.04}	TiO _{0.84} C _{0.05}	TiO _{0.78} C _{0.02}
TiO _{0.77} C _{0.06}	TiO _{0.77} C _{0.06}	TiO _{0.82} C _{0.06}	TiO _{0.86} C _{0.03}
TiO _{0.79} C _{0.04}			

Tableau 3 : résultats des analyses ponctuelles des quatre échantillons

Un grand nombre d'analyses ponctuelles (tableau 2) conduisent à des résultats très proches, caractéristiques d'une phase de type monoxyde de titane légèrement carburée. La phase TiX est détectée dans les dépôts obtenus à partir des granulés a donc une composition relativement constante et égale à TiO_{0,81±0,06}C_{0,04±0,02}. Aucune trace d'azote n'a pu être détectée. Il est à noter que cette composition n'appartient pas au système TiO-TiC dont les paramètres de maille sont reportés figure 16. En effet, le rapport (C+O)/Ti dans TiX est inférieur à 1. Le fait que le paramètre de maille déduit des diagrammes de diffraction des rayons X pour TiO_{0,81±0,06}C_{0,04±0,02} est supérieur à la valeur lue sur la figure 16 pour la teneur

en carbone détectée par l'analyse WDS est à rapprocher de l'augmentation de paramètre de maille observée pour TiO_x quand x diminue (cf. figure 7).

3) Analyse thermodynamique

a) Résumé des conditions nécessaires à la formation de la phase $TiO_{0,81}C_{0,04}$

Les expériences décrites dans ce chapitre permettent d'affirmer que :

- le graphite (ou le carbone) est nécessaire à la formation de $TiO_{0,81}C_{0,04}$ lors de la projection de poudre de titane par plasma. En effet, cette phase ne se forme pas sur un support dans un environnement d'air et apparaît systématiquement quand le graphite est présent, qu'il soit amené par les granulés ou déposé préalablement sur le support.
- L'oxygène joue un rôle actif dans la formation de $TiO_{0,81}C_{0,04}$. En effet, la quantité de phase formée lors de la projection plasma des granulés diminue très fortement quand l'atmosphère présente dans l'enceinte de projection passe de l'air à l'argon.
- Tout laisse donc à penser que le $TiO_{0,81}C_{0,04}$ se forme à partir du titane métallique sous l'action combinée du graphite (ou du carbone) et de l'oxygène.

b) Analyse thermodynamique

En présence d'oxygène et d'un excès de graphite, la composition de la phase gazeuse dans les conditions d'équilibre est régie par les deux équilibres suivant :



et



Nous avons montré précédemment que les granulés fondent dans le plasma. La forme aplatie des splats visibles sur les coupes transversales des dépôts conduit à penser qu'une partie au

moins de la matière est encore liquide au moment de l'impact sur le support. En l'absence de réaction entre le titane et le carbone dans le plasma, ces observations permettent de considérer que la température des particules est au moins égale à la température de fusion du titane, soit 1933 K. Au dessus de 1300 K, l'équilibre de Boudouard impose une pression partielle de monoxyde de carbone très supérieure à la pression partielle de dioxyde de carbone [49]. Le rapport P_{CO}/P_{CO_2} qui vaut 150 à 1300 K pour $P_{CO}+P_{CO_2} = 10^5$ Pa atteint 1600 quand la somme $P_{CO}+P_{CO_2}$ ne représente plus que 10^4 Pa. Il est donc raisonnable de considérer qu' au moment de l'impact sur le support, l'oxydation du carbone conduit essentiellement à la formation de CO.

Si on considère que tout l'oxygène disponible dans l'environnement immédiat du granulé peut réagir avec le graphite, il vient :

$$2P_{CO}=P_{O_2}^0$$

Où $P_{O_2}^0$ est la pression partielle d'oxygène initiale dans l'environnement du support. Dans le cas ou cet environnement est constitué d'air, $P_{O_2}^0 = 0.21 \cdot 10^5$ Pa .Dans ces conditions, à une température supérieure à 1300 K, dans les conditions d'équilibre et près des grains de graphite (activité du carbone égale à 1), la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}) est contrôlée par la réaction :

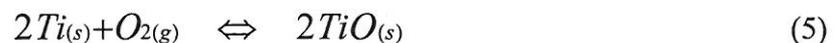


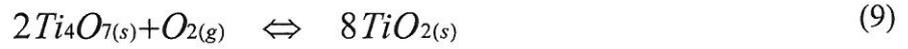
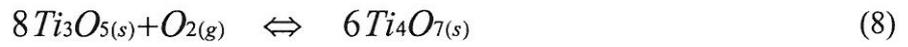
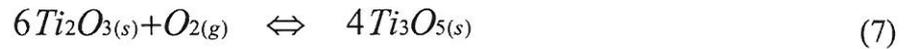
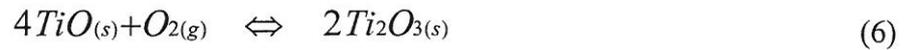
A l'équilibre, il vient :

$$RT \ln(P_{O_2}) = 2\Delta_{R_3} G_{(T)}^0 + 2RT \ln(P_{O_2}^0) \quad (4)$$

Où $\Delta_{R_3} G_{(T)}^0$ est la variation d'enthalpie libre de la réaction (3), R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

En utilisant les tables thermodynamiques de Knacke et al [50, 51] les valeurs de $RT \ln(P_{O_2})$ caractéristiques de la coexistence des oxydes successifs de titane ont été calculées d'après les réactions suivantes :





Les courbes $RT \ln(P_{O_2})$ caractéristiques de la coexistence de chaque couple d'oxyde condensé sont reportés sur la figure 17. Elles délimitent le domaine d'existence de chacun des oxydes de titane.

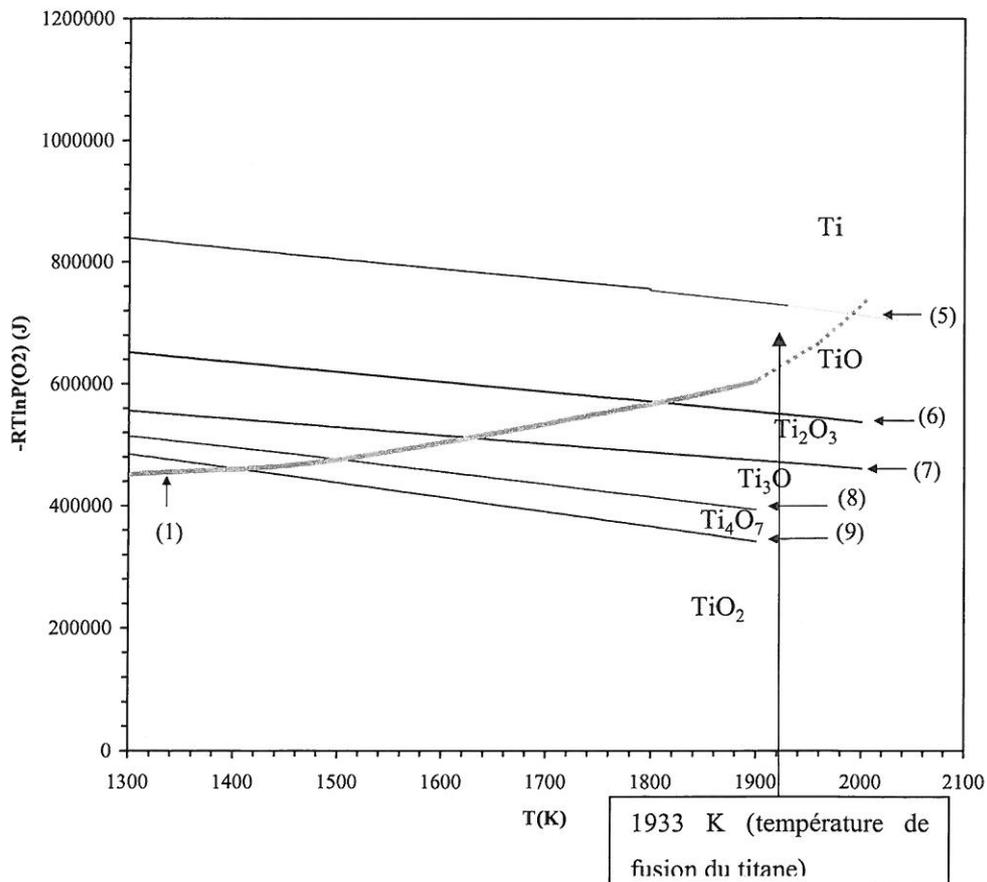


Figure 17 : $-RT \ln(P_{O_2})$ en fonction de la température pour les oxydes de titane successifs

A la température de fusion du titane (1933 K), la pression partielle d'oxygène imposée par la combustion du graphite dans l'air correspond au domaine de stabilité du monoxyde de titane.

De telles conditions sont réunies lors de la réalisation par plasma de dépôts à partir de granulés préparés par la technique « coat mix ».

c) Conclusion

Il a été démontré au paragraphe III, 2, b que le titane seul ne s'oxyde pas pendant la projection plasma dans l'air. Toutefois, en présence de carbone la phase apparaît sur le support. L'analyse thermodynamique précédente suggère le mécanisme suivant :

Le graphite réagit avec l'air environnant le support pour produire de l'oxyde de carbone. Cet oxyde de carbone oxyde le titane fondu pour conduire après refroidissement à la formation de la phase $\text{TiO}_{0,81\pm 0,06}\text{C}_{0,04\pm 0,02}$. Le fait que cette phase ait toujours à peu près la même composition suggère que les conditions thermodynamiques de pression partielle de monoxyde de carbone et de température sont pratiquement constantes pendant l'oxydation du titane. Ce qui peut s'expliquer si on considère que le graphite est toujours présent pendant cette étape et que le refroidissement local sur le support est ralenti par la chaleur dégagée par la combustion du graphite et la solidification des produits à base de titane.

La quantité de $\text{TiO}_{0,81}\text{C}_{0,04}$ formée dépend de la quantité d'oxygène disponible en contact avec le splat chaud sur le support. Elle augmente avec la distance de tir et la teneur en oxygène du gaz environnant.

4) Caractéristiques physiques des dépôt obtenus

Tous les dépôts obtenus à partir de granulés préparés par la technique « coat mix » présentent une bonne adhésion sur le substrat. La morphologie de la surface supérieure des dépôts (figure 18) est typique de ce qui est généralement observé dans le cas de dépôts obtenus par projection plasma. On y voit en particulier l'écrasement des particules fondues sur le dépôt déjà formé.

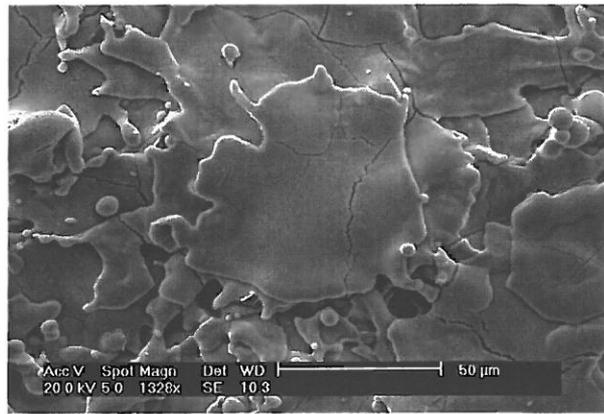


Figure. 18 : microstructure de la surface supérieure d'un dépôt obtenu par projection plasma dans l'air de granulés de mélange stoechiométrique Ti+C (distance de tir = 100mm)

Une micrographie typique d'une coupe d'un dépôt est présentée en figure 19.

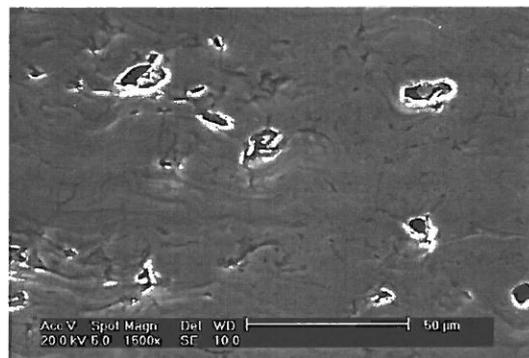


Figure 19 : micrographie en coupe d'un dépôt obtenu par projection plasma de granulés « coat mix » sous air à une distance de tir de 200 mm.

La microstructure des coupes (figure 14) est elle aussi typique d'un dépôt réalisé par plasma : on distingue les couches successives de particules fondues venues s'écraser sur le substrat ou le dépôt déjà formé.

Les dépôts présentent la particularité d'être denses : la faible porosité observée n'est pas interconnectée (porosité fermée). Les dépôts sont donc étanches.

Des mesures de dureté Vickers ont été réalisées sur les surfaces polies des dépôts obtenus dans l'air pour différentes distances de tir. Les valeurs varient de $810 \pm 15 \text{ HV}_3$ à $1000 \pm 15 \text{ HV}_3$ quand la distance de tir augmente de 100 à 200 mm. Ce résultat traduit le fait que la dureté de la phase $\text{TiO}_{0,81}\text{C}_{0,04}$ est plus élevée que celle du titane. La valeur $1000 \pm 15 \text{ HV}_3$

obtenue lorsque le dépôt est pratiquement constitué que de $\text{TiO}_{0,81}\text{C}_{0,04}$ est à comparer avec celles (entre 796 et 905HV₃) mesurées par Varacalle [7] sur des dépôts non denses obtenus par projection plasma sous vide de carbure de titane.

V Conclusion

La projection plasma de granulés obtenus par la technique «coat-mix» ne conduit pas à la formation de carbure de titane. En effet, la résine n'assurant pas une cohésion suffisante pour maintenir un contact entre le titane et le graphite pendant la projection, la réaction SHS attendue ne se produit pas dans le plasma. En revanche, la formation d'une phase de structure cubique à faces centrées intervient sur le substrat quelles que soient les conditions de tir. Cette phase se forme au détriment du titane en présence de carbone dans les réactifs en plus ou moins grande quantité selon les paramètres de tir utilisés : une grande distance de tir et la présence d'oxygène dans l'atmosphère environnant le plasma favorisent sa formation.

Cette phase, qui a été analysée par WDS, est un monoxyde de titane légèrement carburé de formule $\text{TiO}_{0,81}\text{C}_{0,04}$. sa composition est indépendante à la fois des conditions de projection et du rapport atomique Ti/C des granulés.

L'analyse thermodynamique du système confirme qu'à la température de fusion du titane, en présence de carbone et d'oxygène, la phase stable est le monoxyde de titane. Des dépôts de $\text{TiO}_{0,81\pm 0,06}\text{C}_{0,04\pm 0,02}$ étanches de plusieurs mm d'épaisseur et de dureté Vickers supérieure à celle des dépôts obtenus sont étanches et ont une dureté Vickers élevée par rapport à des dépôts de carbure de titane réalisés par plasma ont pu être obtenus.

Chapitre II : dépôts obtenus à partir des granulés cohésifs

Dans cette partie seront présentés les résultats obtenus lors de la projection plasma des différents granulés réactifs cohésifs.

I Cas des granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire

1) Mise en évidence de la cohésion des granulés dans le plasma

Comme dans le cas des granulés obtenus par la méthode «coat-mix», la cohésion du mélange réactif durant la projection plasma a été testée par projection dans l'eau. Les diagrammes de diffraction des rayons X des particules récupérées dans l'eau après projection des granulés préparés par cobroyage et des granulés préparés par la méthode «coat-mix» sont présentés dans la figure 1.

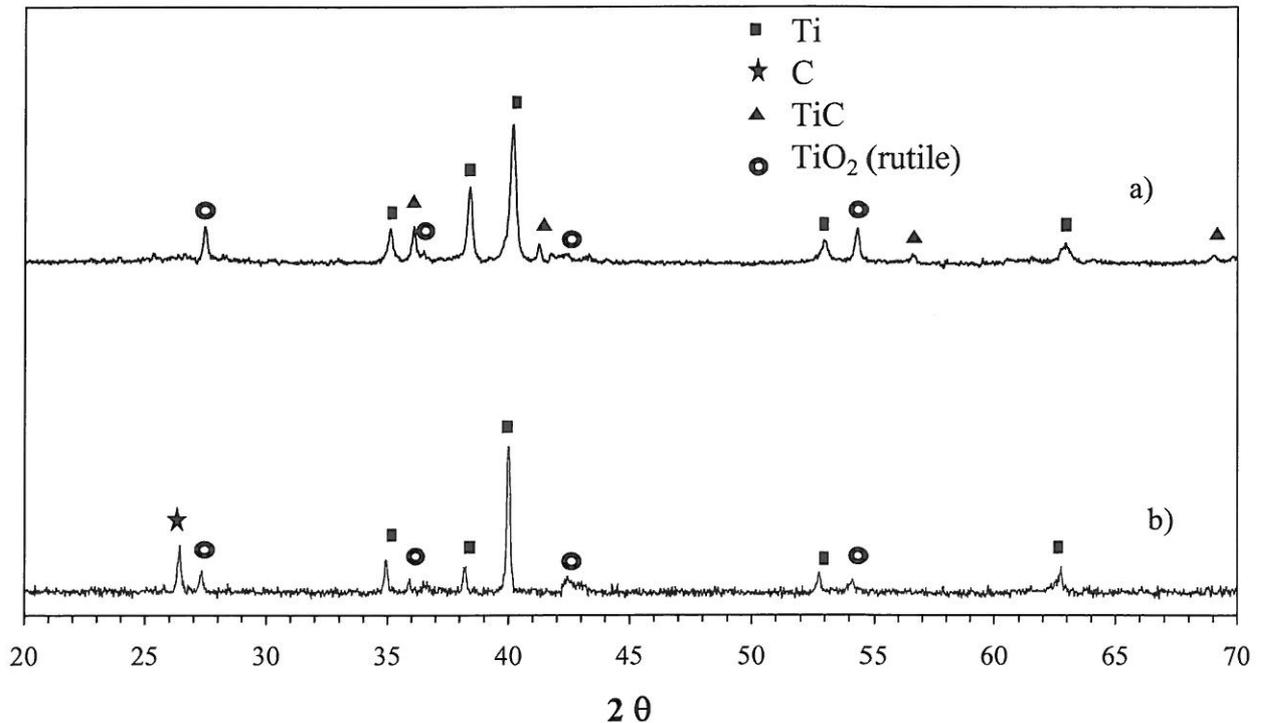


Figure 1 : diagrammes de diffraction des rayons X des particules après projection dans l'eau de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire (a) et non cohésifs (méthode «coat-mix») (b).

Les deux diagrammes diffèrent principalement par la présence d'une série de pics attribuables au carbure de titane, sur celui concernant les granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire. Le graphite et le titane des granulés cobroyés ont donc réagi pendant le temps de présence dans le plasma. Ces granulés sont donc suffisamment cohésifs pour que le contact entre les grains de titane et de graphite soit maintenu au moins pendant une partie du vol.

2) Nature des dépôts obtenus

La projection sous air, à une distance de 100 mm, de granulés de mélange stœchiométrique préparés par cobroyage dans un broyeur planétaire conduit à un dépôt dont le diagramme de diffraction des rayons X est présenté sur la figure 2. Sur cette même figure est présenté le diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de carbure de titane. Cette dernière poudre, utilisée comme référence, a été obtenue par mécanosynthèse sous argon U statique dans un broyeur planétaire à partir d'un mélange stœchiométrique de titane et de graphite. La synthèse survient après 4 cycles de broyage de 1 h réalisés dans les conditions identiques à

celles utilisées pour préparer les granulés (cf. paragraphe IV 3b) du chapitre II de la première partie).

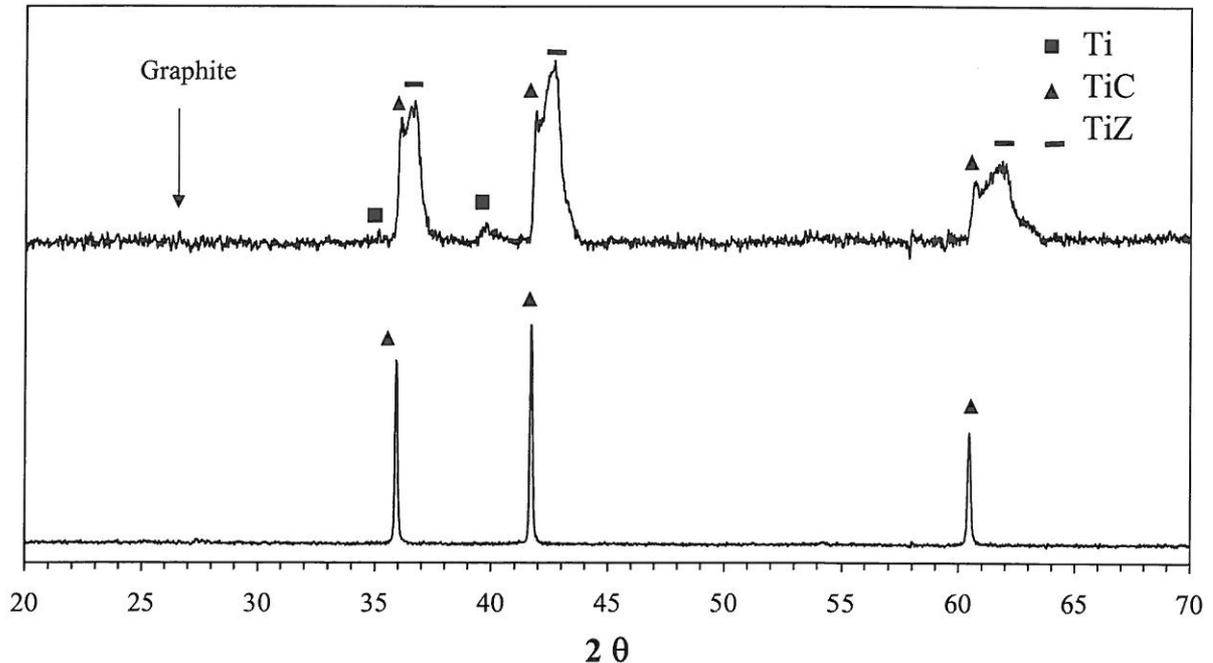


Figure 2 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt obtenu par projection sous air à une distance de 100 mm de granulés préparés par cobroyage planétaire (a) et de carbure de titane obtenu par mécano-synthèse sous argon U statique (b).

La comparaison des deux diagrammes montre la présence de carbure de titane dans le dépôt obtenu par projection. En plus des pics caractéristiques du carbure de titane et du pic d'intensité (100) du titane métallique, une autre série de pics apparaît sur le diagramme de diffraction des rayons X du dépôt. Elle est là encore caractéristique d'une symétrie de type cubique à faces centrées. Les sommets des pics correspondants coïncident avec les raies de diffraction des rayons X de la phase $TiO_{0,81}C_{0,04}$ obtenue par projection plasma de granulés « coat mix » (figure 3). Toutefois la largeur et surtout la dissymétrie de ces pics ne permet pas de les attribuer à la seule présence du composé $TiO_{0,81}C_{0,04}$. La présence d'une autre phase ou de fluctuations de composition doit être envisagée. Ces phases ou ses compositions seront désignées sous le terme générique TiZ dans la suite de ce chapitre.

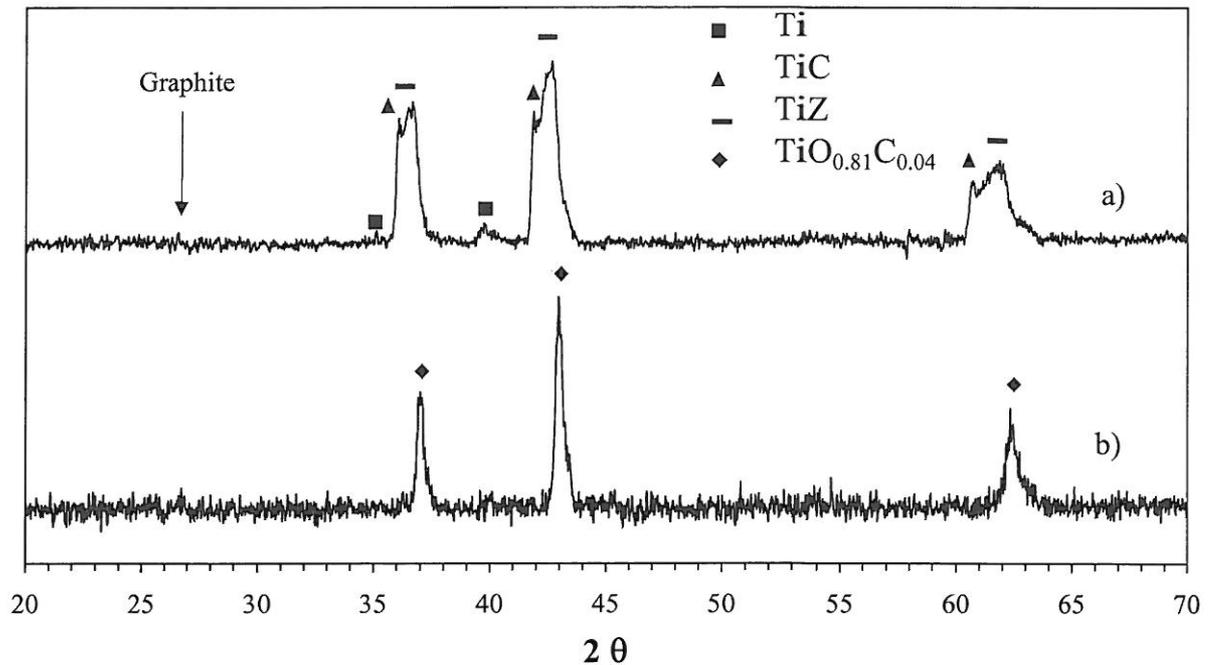


Figure 3 : diagrammes de diffraction des rayons X d'un dépôt obtenu par projection de granules préparés par cobroyage planétaire (air 100 mm) (a) et par la méthode coat-mix (air 200 mm) (b).

La formation de carbure de titane montre que, comme dans le cas de la projection dans l'eau, une réaction (probablement de type SHS) a lieu entre le titane et le graphite. La présence d'au moins une autre phase cristalline de structure cubique à faces centrées indique qu'une ou plusieurs autres réactions se produisent simultanément ou postérieurement à la précédente.

3) Influence des paramètres expérimentaux sur la composition

Cette partie est consacrée à l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la nature et la proportion des différentes phases présentes dans les dépôts obtenus par projection plasma de granules préparés par cobroyage en broyeur planétaire.

Les paramètres analysés sont de deux types :

- Des paramètres liés à la projection (distance de tir, atmosphère)
- Un paramètre lié aux granulés (stœchiométrie des granulés)

a) Distance de tir

Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts obtenus dans l'air pour des distances de tir comprises entre 45 et 200 mm sont présentés dans la figure 4. Au delà de 200 mm, les dépôts ne sont plus assez épais pour permettre l'obtention d'un diagramme de diffraction des rayons X représentatif.

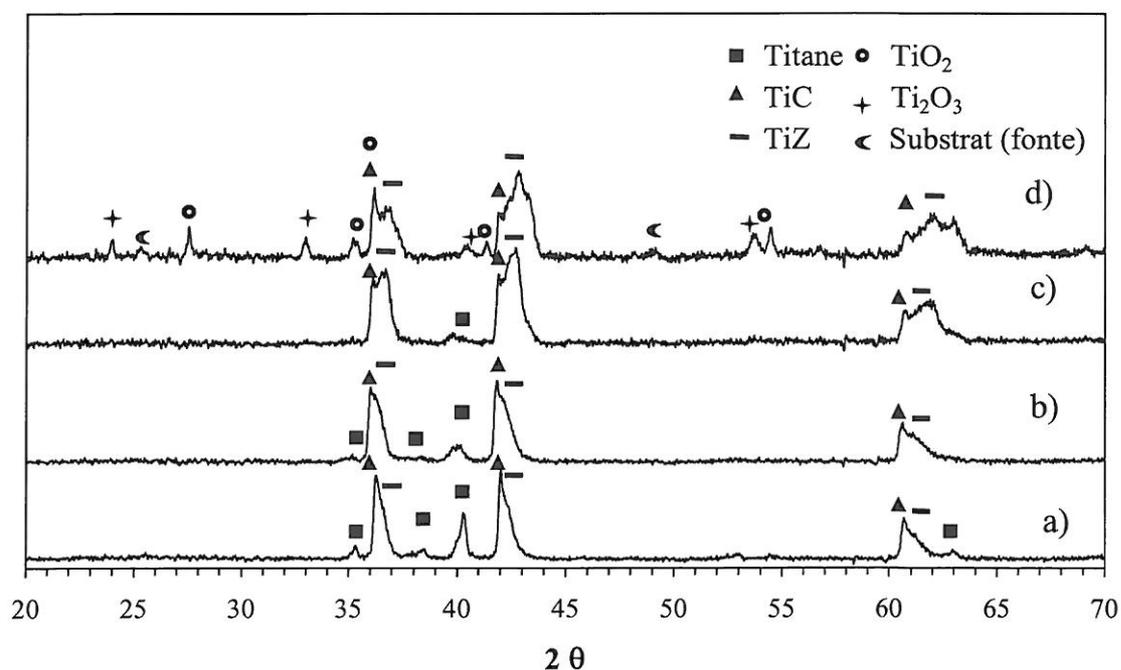


Figure 4 : diagrammes de diffraction des rayons X de dépôts obtenus à partir de granulés stœchiométriques cobroyés en utilisant différentes distances de tir (a) 45mm, (b) 60 mm, (c) 100 mm et (d) 200 mm.

La distance de tir a une forte influence sur la proportion des phases en présence. Ainsi, lorsque la distance augmente de 45 à 200 mm, la quantité de titane résiduel diminue fortement.

Le cas des phases cubiques est bien plus complexe. Même s'il n'est pas possible par déconvolution de séparer les contributions respectives de chacune des phases au signal observé pour chaque famille de même indice de Miller, il est évident que le rapport entre les quantités de TiZ et de TiC augmente avec la distance de tir. Cette formation de TiZ peut se faire soit au détriment du titane, comme dans le cas des dépôts obtenus à partir de granulés « coat-mix », soit à celui du carbure de titane. L'évolution de l'intensité des pics relatifs à Ti et TiZ suggère même une intervention des deux mécanismes. En effet, la seule disparition de Ti ne permet pas de justifier les modifications de pics observées pour $41^\circ < 2\theta < 43^\circ$, notamment quand la distance de tir passe de 100 à 200 mm.

Le diagramme de diffraction des rayons X du dépôt obtenu dans l'air pour une distance de tir de 200 mm diffère des trois autres par la présence de séries de pics caractéristique respectivement des phases Ti_2O_3 et rutile (TiO_2). Ces phases ne sont pas détectés au sein des dépôts formés par projection du titane seul dans les mêmes conditions. Il est donc peu probable qu'elles résultent de l'oxydation directe du titane par l'oxygène de l'air. Leur formation par oxydation du carbure de titane ou de TiZ doit donc être envisagée.

Sur ce même diagramme (figure 4 (d)), une raie susceptible de correspondre au monoxyde de titane est présente au sein du groupe de pics observé pour $60^\circ < 2\theta < 64^\circ$.

Contrairement à ce qui est observé dans le cas des granulés de type « coat mix » pour la phase $TiO_{0,81}C_{0,04}$, l'augmentation de la distance de tir ne favorise pas l'obtention d'un dépôt monophasé.

b) Influence de l'atmosphère de projection

Afin d'évaluer l'influence de la composition de la phase gazeuse environnante sur la formation des différentes phases présentes dans le dépôt, des projection ont été réalisées dans une enceinte remplie d'argon statique. Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts obtenus dans l'air et dans l'argon, pour une distance de tir de 100 mm, sont présentés dans la figure 5.

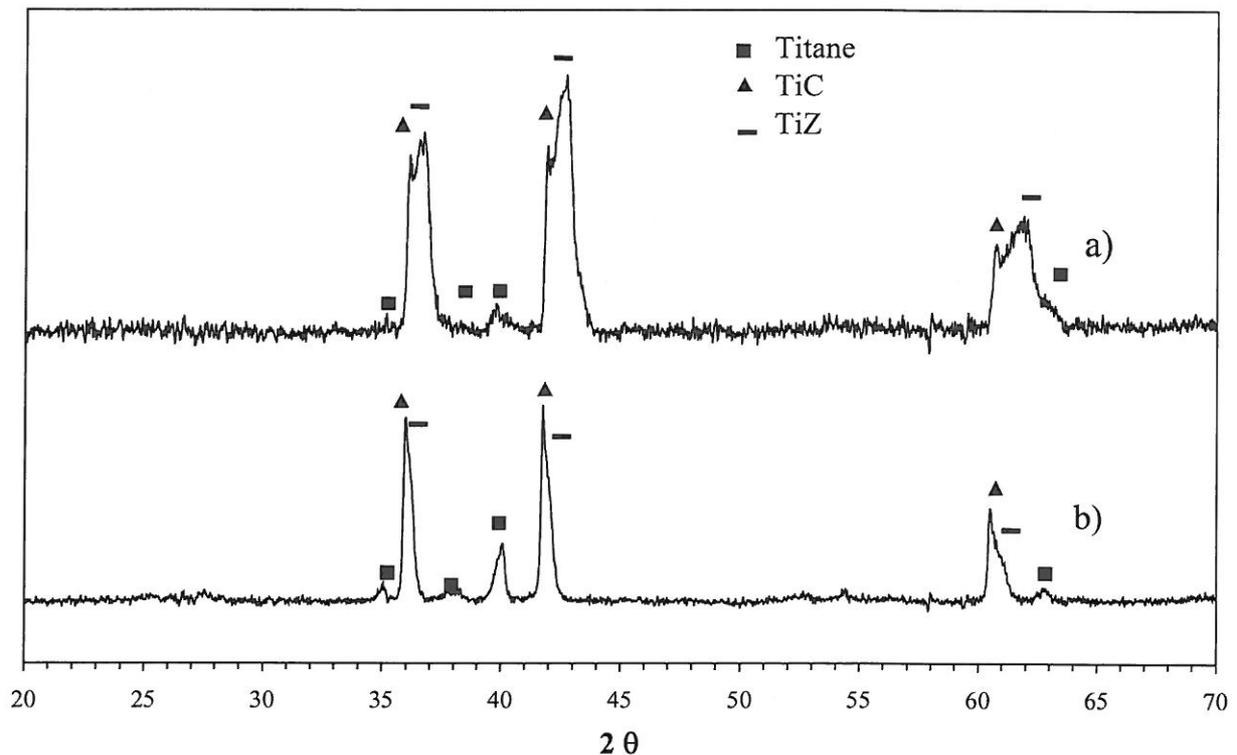


Figure 5 : diagrammes de diffraction des rayons X de dépôts obtenus par projection de granulés issus du cobroyage en broyeur planétaire dans l'air (a) et dans l'argon (b) (100 mm).

La comparaison de ces deux diagrammes montre que la phase carbure de titane est peu affectée par le changement d'atmosphère environnante quand la distance de tir est 100 mm. En revanche la quantité de TiZ formée est beaucoup plus faible dans l'argon. Ce résultat, similaire à celui observé pour la formation de la phase $\text{TiO}_{0,81}\text{C}_{0,04}$ au cours de la projection des granulés « coat mix », suggère que l'oxygène joue un rôle actif dans la formation de TiZ. La très faible intensité des pics relatifs au titane sur le diagramme du dépôt obtenu dans l'air suggère que la formation de TiZ se fait, en partie du moins, au détriment de Ti.

c) Influence de la composition des granulés

Pour les faibles distances au moins (< 100 mm), la quantité de carbure de titane dans le dépôt semble être peu dépendante de la distance de tir et de l'atmosphère environnante, c'est à dire de la durée de chauffage dans la plasma et des phénomènes d'oxydo réduction intervenant sur le support. Tout se passerait donc comme si la réaction de formation, une fois initiée, avait sa propre évolution indépendamment des conditions environnantes. Ce comportement correspond à celui d'une réaction auto entretenue (SHS) qui se déclencherait à la surface des granulés réactifs au contact du plasma et se propagerait à l'intérieur de celui ci. Le

reliquat de titane observé, notamment pour les faibles distances et sous argon, n'est jamais associé à la présence du pic caractéristique du graphite sur les diagrammes de diffraction des rayons X (figures 4 et 5). L'absence de ce pic peut être due à une amorphisation pendant le broyage ou à la formation de CO, dans le plasma ou sur le support. Afin de s'assurer que la conversion de Ti en carbure n'est pas limitée par la quantité de carbone disponible, des granulés de mélange fortement surstoechiométrique en graphite ($1\text{Ti}+3\text{C}$) ont été préparés par cobroyage au broyeur planétaire (en suivant le protocole décrit dans le paragraphe IV b) du chapitre II) puis projetés sous air à une distance de 100 mm.

Le diagramme de diffraction des rayons X du dépôt correspondant est reporté sur la figure 6 avec celui d'un dépôt obtenu dans les mêmes conditions de tir avec des granulés stoechiométriques ($\text{Ti}+\text{C}$).

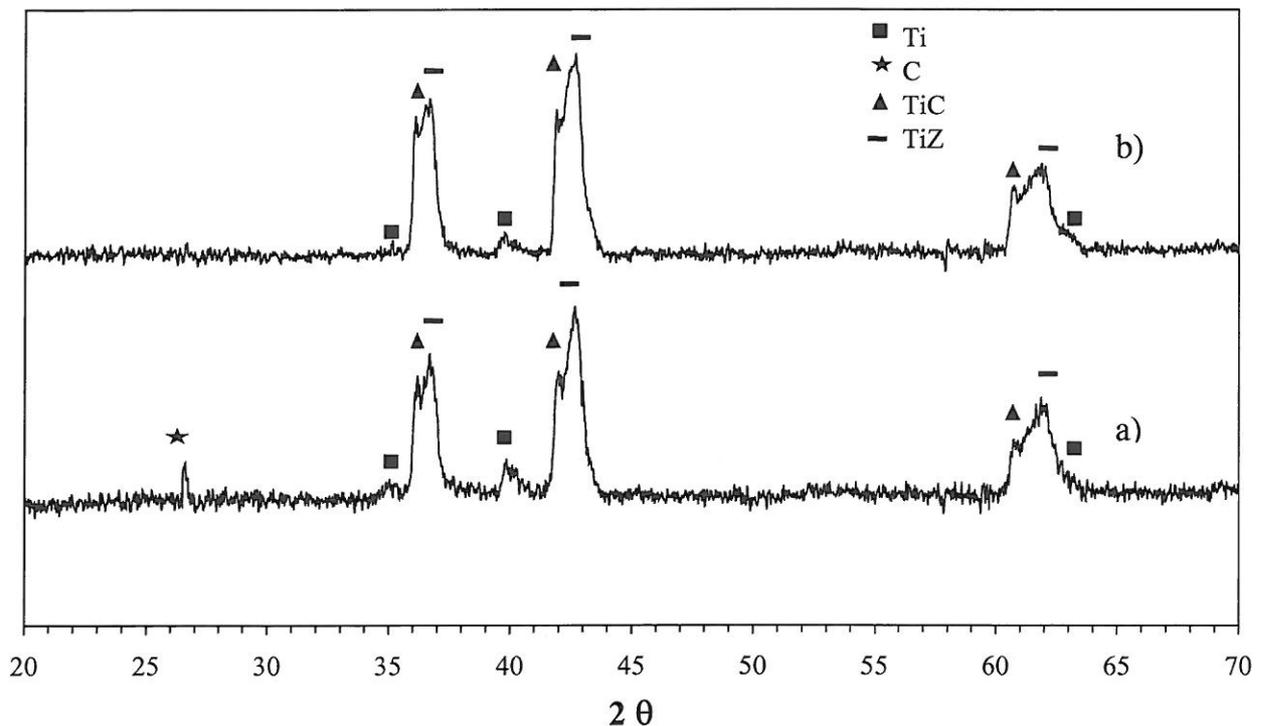


Figure 6 : diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés par projection plasma dans l'air de granulés cobroyés de composition molaire $\text{Ti}+3\text{C}$ (a) et $\text{Ti} + \text{C}$ (b) (distance de projection = 100 mm)

Ces deux diagrammes ne diffèrent que par la présence de graphite résiduel dans le dépôt obtenu à partir des granulés les plus riches en graphite. La conversion du titane en carbure n'est donc pas limitée par un manque de graphite disponible dans les granulés de mélange.

4) Composition des phases constituant les dépôts

La projection des granulés de mélange de titane et de graphite mis en forme par la méthode de cobroyage planétaire conduit à un dépôt contenant principalement des phases de structure cubique à faces centrées dont l'une d'elle a le paramètre de maille du carbure de titane et dont une autre présente des similitudes avec la phase $\text{TiO}_{0,81}\text{C}_{0,04}$. Pour chaque famille de plan hkl, il existe sur les diagrammes de diffraction des rayons X, à côté du pic caractéristique du carbure de titane un massif large et dissymétrique, incluant le plus souvent le domaine angulaire où apparaît le pic caractéristique de la phase $\text{TiO}_{0,81}\text{C}_{0,04}$ précédemment décrite. Comme dans le cas des granulés « coat mix », l'influence de l'atmosphère sur l'intensité des pics constituant ce massif permet de supposer que l'oxygène (et/ou éventuellement l'azote) est impliquée dans le mécanisme de formation du ou des composés concernés.

Des analyses par dispersion de longueur d'onde (WDS) ont été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique au service commun de l'université de Montpellier. Elles ont concerné 4 échantillons dont le polissage a été terminé à l'aide d'une suspension de grains de diamant de $0,5 \mu\text{m}$ (polis optique). Il s'agissait :

- D'une surface et d'une section transversale d'un dépôt obtenu par projection dans l'air à une distance de 100 mm (mélange de Ti, TiC et TiZ)
- D'une surface et d'une section d'un dépôt obtenu par projection dans l'air à une distance de 200 mm (mélange de Ti, TiC, TiZ et TiO_2)

Lors de ces analyses, il s'est avéré que les principales phases en présence pouvaient être distinguées par leur couleur en microscopie optique en réflexion (figure 7 et 8). Quatre types de compositions ont été observées, et les valeurs reportées dans le tableau 1 pour les quatre échantillons.

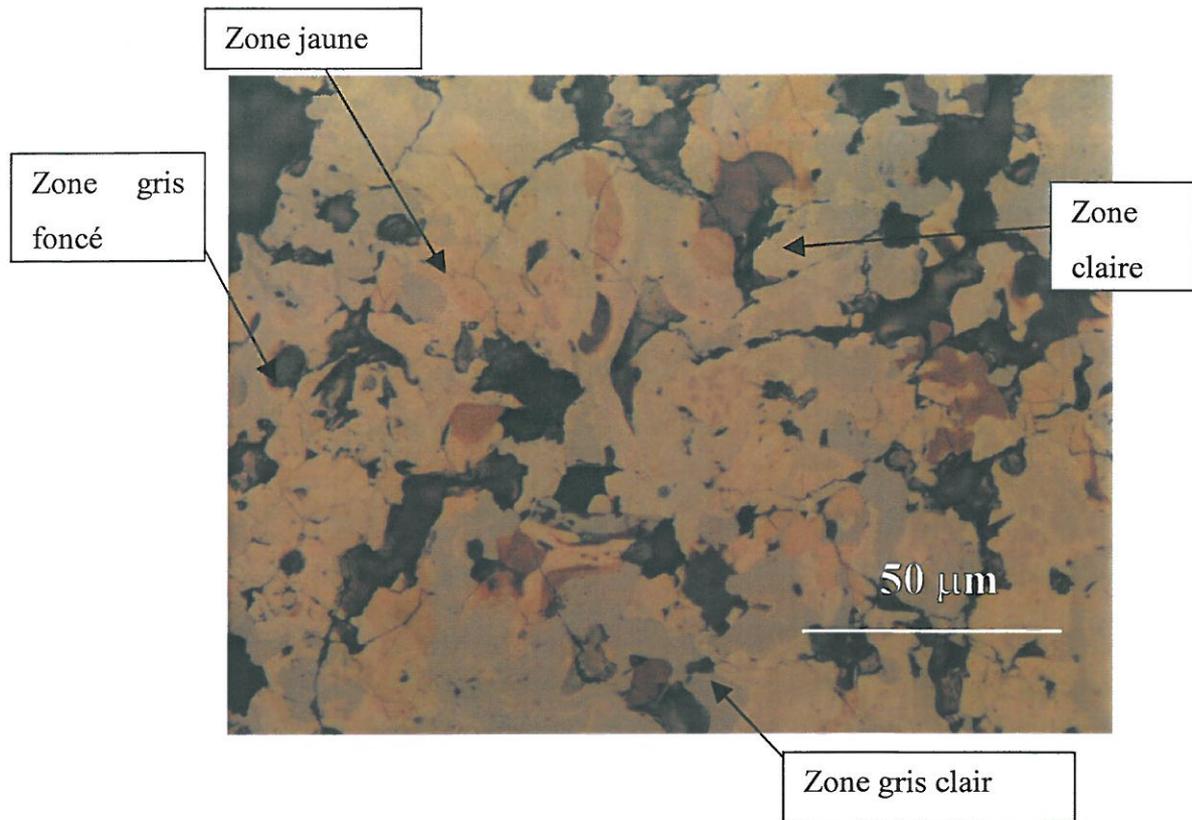


Figure 7 : photographie optique de la surface polie d'un dépôt obtenu par projection plasma sous air de granulés préparés par cobroyage planétaire (200 mm)

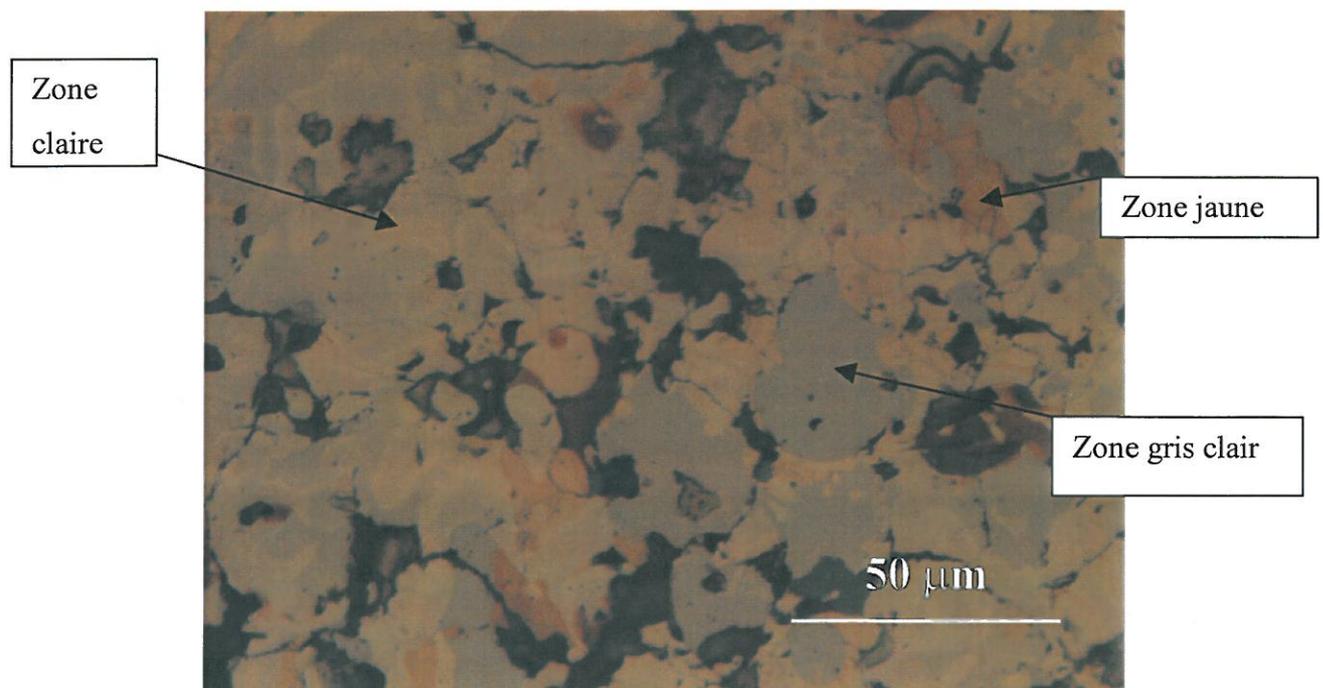


Figure 8 : photographie optique de la surface polie d'un dépôt obtenu par projection plasma sous air de granulés préparés par cobroyage planétaire (100 mm)

Zones grises clair		Zones jaunes		Zones claires		Zones gris foncé
200 mm	100 mm	200mm	100 mm	200 mm	100 mm	200 mm
TiC _{0,82}	TiC _{0,80}	TiO _{0,82} C _{0,05}	TiO _{0,82} C _{0,05}	TiO _{0,38} C _{0,21}	TiO _{0,35} C _{0,22}	TiO _{2,05}
TiC _{0,80}	TiC _{0,83}	TiO _{0,82} C _{0,06}	TiO _{0,86} C _{0,03}	TiO _{0,80} C _{0,06}	TiO _{0,48} C _{0,18}	TiO _{1,95}
TiC _{0,81}	TiC _{0,84}	TiO _{0,86} C _{0,04}	TiO _{0,82} C _{0,06}	TiO _{0,24} C _{0,24}	TiO _{0,60} C _{0,08}	TiO _{2,03}
TiC _{0,84}	TiC _{0,85}	TiO _{0,78} C _{0,03}	TiO _{0,88} C _{0,04}	TiO _{0,35} C _{0,13}	TiO _{0,25} C _{0,24}	TiO _{2,01}
TiC _{0,83}	TiC _{0,83}	TiO _{0,82} C _{0,05}	TiO _{0,86} C _{0,06}	TiO _{0,65} C _{0,05}	TiO _{0,28} C _{0,24}	TiO _{1,98}
TiC _{0,80}	TiC _{0,80}	TiO _{0,76} C _{0,07}	TiO _{0,88} C _{0,05}	TiO _{0,75} C _{0,05}	TiO _{0,35} C _{0,12}	TiO _{1,98}
TiC _{0,82}	TiC _{0,80}	TiO _{0,88} C _{0,04}	TiO _{0,86} C _{0,07}	TiO _{0,68} C _{0,03}	TiO _{0,12} C _{0,35}	TiO ₂
TiC _{0,82}	TiC _{0,83}	TiO _{0,77} C _{0,05}	TiO _{0,88} C _{0,05}	TiO _{0,64} C _{0,10}	TiO _{0,62} C _{0,10}	TiO _{1,97}
TiC _{0,80}	TiC _{0,82}	TiO _{0,83} C _{0,05}	TiO _{0,82} C _{0,05}	TiO _{0,51} C _{0,08}	TiO _{0,21} C _{0,27}	TiO _{1,99}
TiC _{0,84}	TiC _{0,84}	TiO _{0,85} C _{0,03}	TiO _{0,83} C _{0,05}	TiO _{0,12} C _{0,35}	TiO _{0,68} C _{0,03}	TiO ₂
TiC _{0,84}	TiC _{0,83}	TiO _{0,78} C _{0,06}	TiO _{0,88} C _{0,04}	TiO _{0,18} C _{0,51}	TiO _{0,18} C _{0,51}	TiO _{2,01}
TiC _{0,83}	TiC _{0,81}	TiO _{0,86} C _{0,06}	TiO _{0,83} C _{0,03}	TiO _{0,21} C _{0,27}	TiO _{0,68} C _{0,03}	TiO _{1,97}
TiC _{0,81}	TiC _{0,84}	TiO _{0,88} C _{0,05}	TiO _{0,83} C _{0,05}	TiO _{0,39} C _{0,25}	TiO _{0,62} C _{0,09}	TiO _{2,03}
TiC _{0,81}	TiC _{0,81}	TiO _{0,82} C _{0,05}	TiO _{0,78} C _{0,03}	TiO _{0,62} C _{0,09}	TiO _{0,62} C _{0,10}	TiO _{1,98}
TiC _{0,79}	TiC _{0,80}	TiO _{0,83} C _{0,05}	TiO _{0,83} C _{0,05}	TiO _{0,62} C _{0,10}	TiO _{0,25} C _{0,24}	TiO _{1,99}
TiC _{0,82}	TiC _{0,81}	TiO _{0,81} C _{0,06}	TiO _{0,80} C _{0,07}	TiO _{0,72} C _{0,04}	TiO _{0,62} C _{0,09}	TiO _{2,03}
TiC _{0,80}	TiC _{0,84}	TiO _{0,80} C _{0,07}	TiO _{0,81} C _{0,06}	TiO _{0,25} C _{0,24}	TiO _{0,42} C _{0,23}	TiO _{2,04}
TiC _{0,80}	TiC _{0,80}	TiO _{0,78} C _{0,03}	TiO _{0,78} C _{0,03}	TiO _{0,42} C _{0,23}	TiO _{0,65} C _{0,03}	TiO _{1,97}
TiC _{0,81}	TiC _{0,80}	TiO _{0,82} C _{0,04}	TiO _{0,81} C _{0,06}	TiO _{0,39} C _{0,21}	TiO _{0,39} C _{0,21}	TiO _{2,01}
TiC _{0,82}	TiC _{0,81}	TiO _{0,79} C _{0,04}	TiO _{0,78} C _{0,03}	TiO _{0,72} C _{0,03}	TiO _{0,62} C _{0,09}	TiO _{1,99}

Tableau 1 : résultats des analyses ponctuelles des quatre échantillons

Zones grises foncées

Ces zones, peu nombreuses se présentent sous forme d'inclusions au sein de l'échantillon obtenu avec une distance de tir de 200 mm. Leur composition mesurée est TiO_{2,00±0,05}.

Zones grises claires

Ces zones correspondent au carbure de titane : l'oxygène et l'azote ne sont pas détectés. La composition moyenne détectée, TiC_{0,82±0,03}, est celle pour laquelle la fusion du carbure de titane est congruente.

Zones jaunes (claires et foncées)

Ces zones présentent la même composition pour les deux distances de tir, à savoir TiO_{0,82±0,06}C_{0,05±0,02}. Cette phase est la même que celle qui se forme sur le support lors de la projection de granulés « coat mix » par oxydation du titane en présence d'un excès de carbone.

Zones les plus claires

Les analyses ponctuelles réalisées dans cette zone montrent qu'il s'agit d'oxycarbure de titane de composition très variable (tableau 1). Cette variation de composition peut expliquer la présence sur les diagrammes de diffraction des rayons X des massifs à côté des pics caractéristiques du carbure de titane.

Ces massifs seraient donc caractéristiques d'un composé défini de composition $TiO_{0,82\pm 0,06}C_{0,05\pm 0,02}$ et d'une phase de type oxycarbure de titane dont la composition est susceptible de varier dans un très large domaine.

5) Mécanisme de formation des phases

a) Le carbure de titane

Il a été montré que le carbure de titane se forme dans la flamme pendant le vol des granulés. La composition de ce carbure, qui est celle qui correspond à la fusion congruente, suggère que la température atteinte est supérieure à 1933 K. Ces constatations suggèrent l'intervention d'une réaction auto entretenue, fortement exothermique, entre le graphite et le titane dans les granulés cohésifs.

La modèle cinétique le plus utilisé pour décrire la formation d'une phase lors d'une synthèse SHS est le concept de « croissance contrôlée par la diffusion à l'état solide » [52, 53]: lorsqu'il existe un contact direct entre les réactifs, une couche de produit solide, transitoire ou définitive, peut se former entre les particules réactives. La vitesse de croissance du produit de la réaction est alors contrôlée par la diffusion à l'état solide à travers cette couche de produit. Dans la plupart des réactions auto entretenues (SHS), la propagation de la réaction fait suite à la fusion du réactif ayant le plus bas point de fusion [54, 55].

D'autres résultats expérimentaux [56, 57] ont conduit à proposer un mécanisme qui implique la dissolution du réactif le plus réfractaire dans un liquide constitué principalement du réactif à plus bas point de fusion. Selon cette hypothèse, le produit final cristallise à partir du liquide saturé sans conduire à la formation d'une couche de produit solide entre les réactifs. Dans ce mécanisme de « dissolution – précipitation », la dissolution constituerait l'étape limitante.

Deux situations distinctes sont donc envisageables :

- la réaction se fait à travers une couche de produit solide, on parle alors d'un mécanisme type « solide/solide/liquide » car la réaction peut intervenir soit à l'interface solide/solide soit à l'interface solide-liquide ;
- la réaction se fait par « dissolution-précipitation » en l'absence de produit solide entre les réactifs, on parle alors de mécanisme type « solide/liquide », car la cinétique est régie par la dissolution du solide dans le liquide.

Dans une étude récente, Khina [58] propose un mécanisme en deux étapes pour rendre compte de la formation du carbure de titane par un mécanisme de type « solide/solide/liquide » (formation contrôlée par la diffusion à l'état solide). Ce mécanisme est schématisé dans la figure 9.

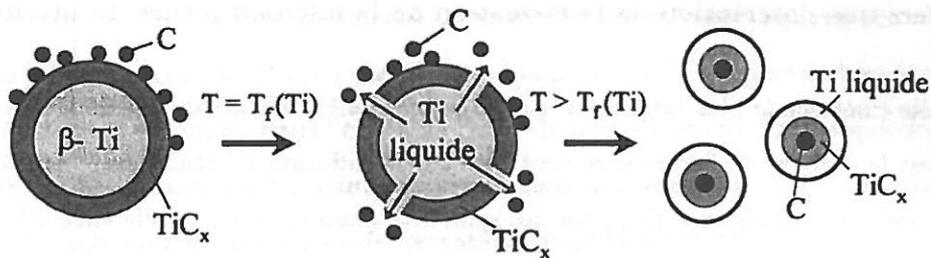


Figure 9 : schéma réactionnel de la synthèse par SHS de carbure de titane selon Khina [58]

Dans un premier temps, la particule solide de titane se retrouve isolée du carbone suite à la formation d'une couche de carbure à sa périphérie. Il s'agit alors de la réaction entre deux solides. La dilatation du titane qui intervient lors de sa fusion endommage la coque de carbure, conduisant à la seconde phase au cours de laquelle le titane liquide enrobe les particules de carbone et une couche de carbure se forme à leur périphérie.

La majorité des auteurs s'accordent aujourd'hui pour considérer que lorsque la réaction est initiée à haute température les mécanismes du type « solide-solide-liquide » ne permettent pas de rendre compte des phénomènes observés pendant la formation du carbure de titane par SHS.

Au vu de la géométrie de notre système et de l'initiation de la réaction dans le plasma (très haute température), c'est donc un mécanisme de type « solide/liquide » (dissolution-précipitation) qui doit être privilégiée.

Le fait que la composition du carbure de titane obtenu ($\text{TiC}_{0,82\pm 0,02}$) corresponde toujours assez bien avec celle de la fusion congruente permet même de supposer que le carbure se formerait principalement au cours du refroidissement (du liquide).

b) Le composé $\text{TiO}_{0,82}\text{C}_{0,05}$

Le composé $\text{TiO}_{0,82}\text{C}_{0,05}$, principal produit obtenu lors de la projection plasma de granulés « coat-mix » non cohésifs est encore largement présent dans les dépôts formés à partir des granulés cobroyés, notamment pour les distance de projection de 100 et 200 mm. Ce résultat suggère qu'une partie des mélanges réalisés par cobroyage en broyeur planétaire a le même comportement pendant la projection que les granulés non cohésifs préparés par la méthode « Coat-mix ».

Les expériences de broyage de titane métallique seul dans le dispositif de broyage utilisé pour préparer les agglomérats n'ont jamais permis de mettre en évidence de fragmentation des grains métalliques : une tendance à l'agglomération est même observée. Les granulés obtenus lors du cobroyage de titane et de graphite ont une taille très proche de celle des grains métalliques. Ces deux résultats conduisent à penser que le graphite est principalement concentré à la périphérie des granulés et que la quantité de carbone ainsi liée est très inférieure à celle du titane présente au cœur.

Le mélange projeté serait donc constitué de granulés de titane enrobées de carbone et de particules plus ou moins isolées de graphite (figure 10)

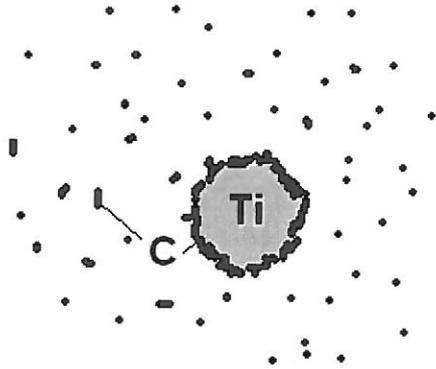


Figure 10 : représentation schématique en coupe d'un granulé obtenu par cobroyage planétaire et de son environnement

Pendant le vol, une réaction de type SHS s'initie et conduit à la formation de carbure de titane à partir d'un liquide excédentaire en Ti. Pendant la première étape du refroidissement des granulés, le carbure solide $TiC_{0,82\pm 0,02}$ serait donc en contact avec le liquide riche en Ti.

Sur le support, le système serait donc constitué de carbure de titane solide et d'un liquide riche en titane issu des granulés et de particules solides de carbone. La combustion dans l'air environnant de ces dernières imposerait alors les conditions thermodynamiques permettant l'oxydation du titane liquide en $TiO_{0,82}C_{0,05}$.

c) Les autres compositions d'oxycarbures de titane

L'analyse ponctuelle a mis en évidence la présence d'oxycarbures de titane plus riches en carbones et plus pauvre en oxygène que $TiO_{0,82}C_{0,05}$. Ces produits, de composition très variable, n'ont pas été observés dans les dépôts en l'absence de carbure de titane.

La figure 11 montre le diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt très poreux réalisé par projection plasma à 100 mm sous air de poudre de carbure de titane.

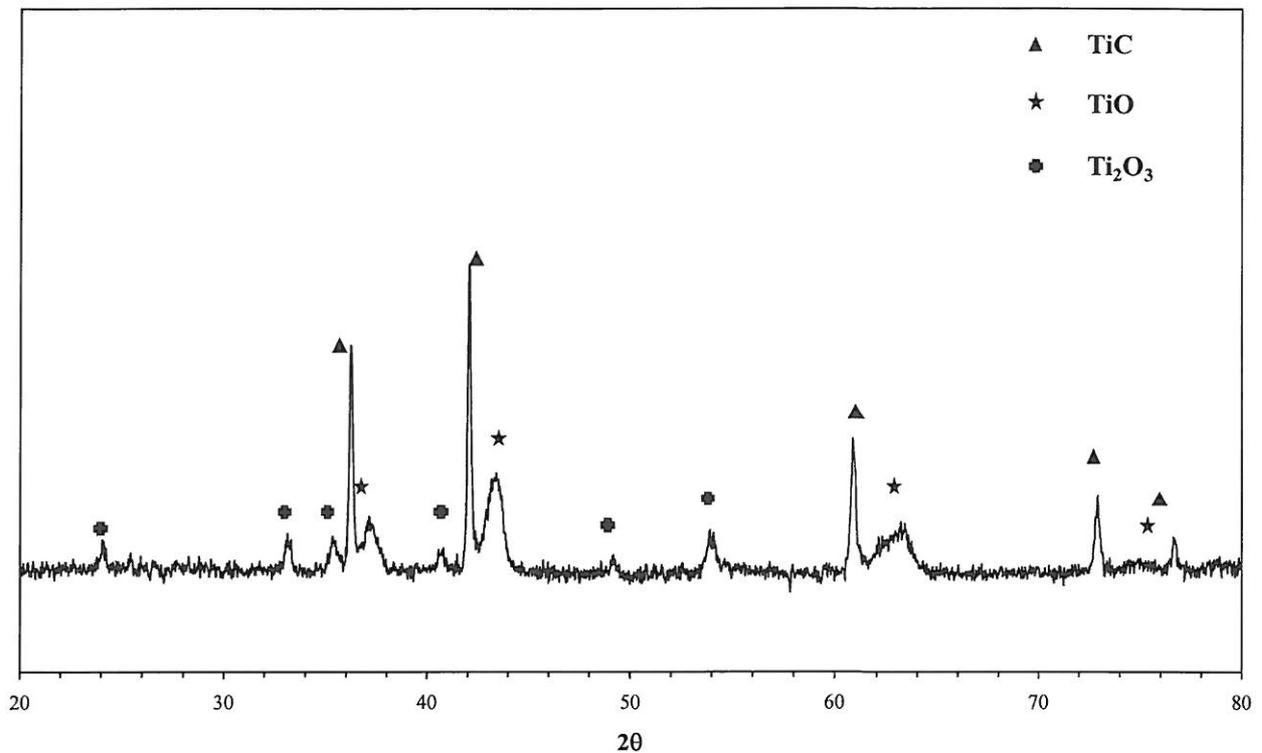


Figure 11 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt réalisé par projection plasma sous air de grains de carbure de titane (100 mm).

Le diagramme de la figure 11 contient des pics caractéristiques du carbure de titane et des deux TiO et Ti₂O₃. L'oxydation des grains de carbure de titane dans le plasma et/ou sur le support en présence d'air est très incomplète (absence de TiO₂).

La figure 12 montre les diagrammes de diffraction des rayons X d'un dépôt obtenu par projection plasma de carbure de titane (sous air, d = 100 mm) et du dépôt obtenu sous air, à 100 mm à partir des granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire.

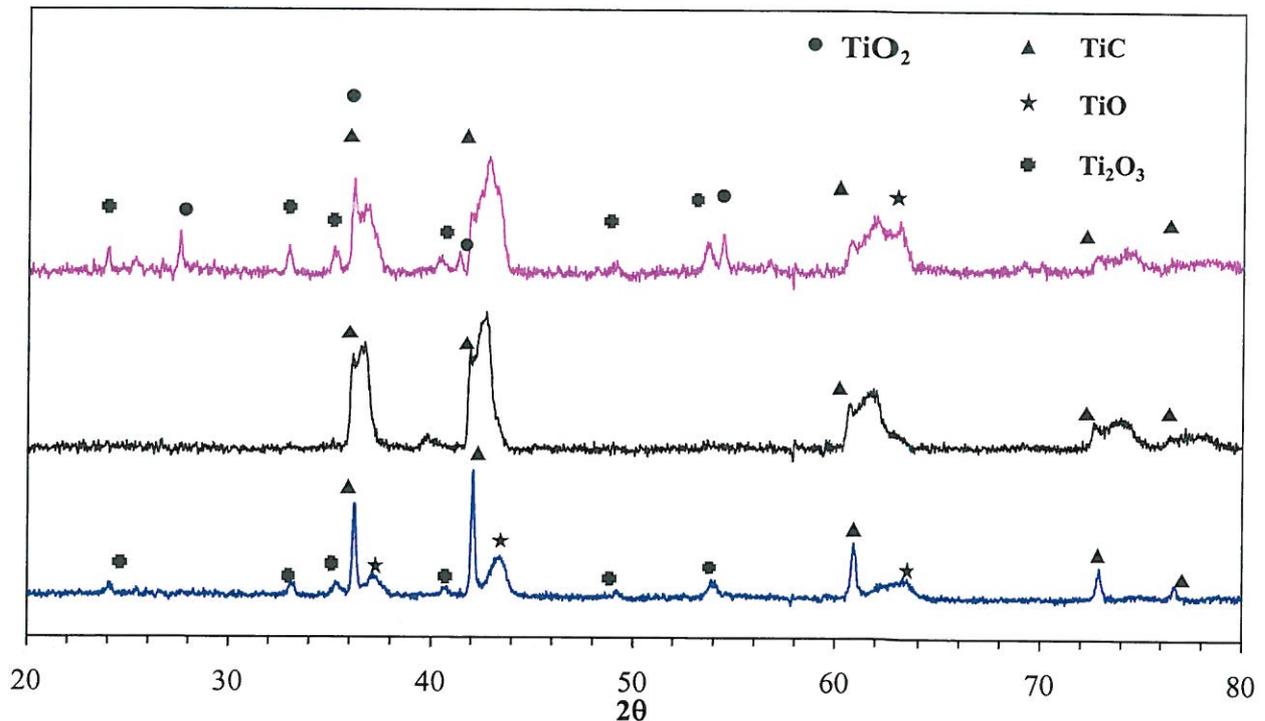


Figure 12 : diagrammes de diffraction des rayons X de dépôts réalisés sous air par projection d'une poudre de carbure de titane (100 mm) (a), de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire (100 mm (b) et 200 mm (c)

La comparaison de ces diagrammes montre que l'apparition des phases $\text{TiO}_{0,82\pm 0,06}\text{C}_{0,05\pm 0,02}$ oxycarbures présentes dans les dépôts obtenus par projection des granulés cobroyés ne peut être attribuée à la seule oxydation du carbure de titane par l'oxygène de l'air. D'autres phénomènes entrent manifestement en ligne de compte.

Pendant le vol et à l'arrivée sur le dépôt, le système est constitué d'une part du carbure de titane et du titane fondu, et d'autre part de grains de graphite solides. La formation d'oxycarbure plus riche en carbone et plus pauvre en oxygène que $\text{TiO}_{0,81}\text{C}_{0,05}$ observée lorsque les granulés sont cohésifs peut s'expliquer en considérant un système où le potentiel chimique de l'oxygène serait fixé par la combustion des particules isolées de graphite (comme dans le cas des dépôts obtenus à partir de granulés non cohésifs) et où l'activité du titane réagissant serait inférieure à 1 (titane présent dans le carbure ou dans un liquide contenant du carbone, par exemple celui de composition Ti_xC_y).

Pour illustrer cette approche, considérons le cas simplifié d'une solution $\text{TiO}_x\text{C}_{(1-x)}$. Son diagramme enthalpie libre/composition à la température de fusion du titane peut être schématisé comme sur la figure 13.

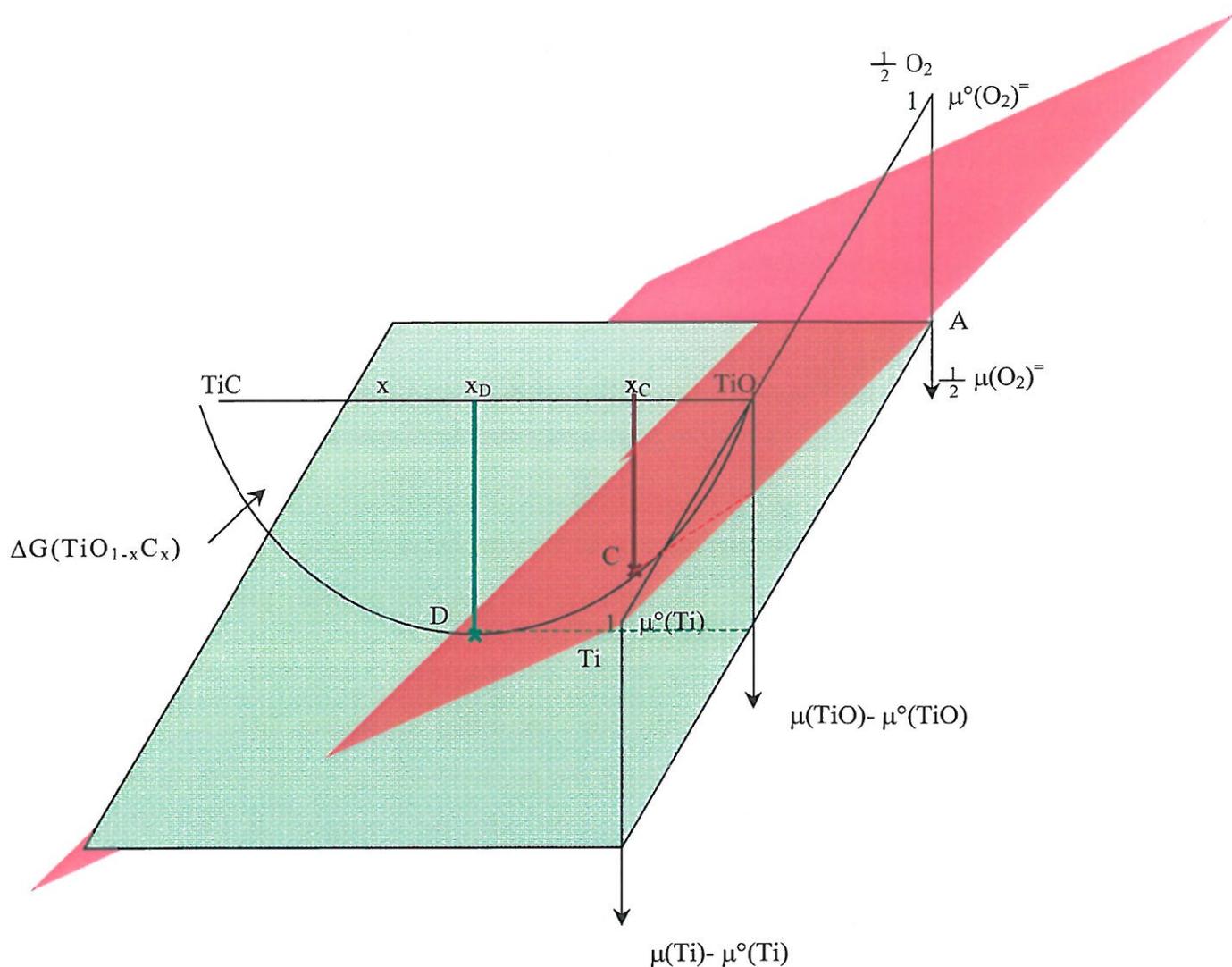


Figure 13 : représentation schématique du diagramme isotherme enthalpie libre/composition d'une solution solide $\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$. Influence de la diminution de $\mu(\text{Ti}) - \mu^\circ(\text{Ti})$ à $\mu(\text{O}_2)^\ominus$ constant sur la valeur de x .

Portons sur un axe perpendiculaire à l'axe des pôles TiC-TiO les pôles Ti et $\frac{1}{2} \text{O}_2$. La courbe $\Delta G(\text{TiO}_x\text{C}_{(1-x)})$ située dans un plan perpendiculaire au plan passant par les pôles $\text{TiC-TiO-Ti}-\frac{1}{2} \text{O}_2$ représente, à la température considérée, la variation d'enthalpie libre de la réaction



où (c) indique que les phases sont considérées comme condensées.

Dans cette représentation les axes perpendiculaires à Ti et $\frac{1}{2}$ O₂ au plan passant par les pôles TiC, TiO et $\frac{1}{2}$ O₂ permettent de reporter les potentiels chimiques du titane et de l'oxygène, respectivement. Soit A le potentiel chimique imposé par la combustion du graphite dans l'air. La composition de la solution solide en équilibre avec ce potentiel chimique est celle du point C de tangence à la courbe ΔG (TiO_xC_(1-x)) d'un plan passant par A et par le point représentant le potentiel chimique du titane.

x_c est cette composition quand le titane est pur ($\mu_{Ti} = \mu^\circ_{Ti}$), comme dans le cas des granulés non cohésifs. Toute diminution du potentiel chimique du titane déplacera le point de tangence (D) vers le pôle TiC et donc la composition vers une valeur plus faible de x .

Le système réel est plus complexe que la représentation adoptée ici puisque le rapport atomique Ti/ (C+O) peut être significativement différent de 1. Les variations ΔG (TiO_xC_(1-x)) ne correspondent donc pas à une courbe mais à une surface. Toutefois les conclusions déduites de la représentation simplifiée peuvent être étendues au système réel : quand le potentiel chimique de Ti diminue, la composition de l'oxycarbure de titane formé à température et à potentiel chimique de l'oxygène constantes doit s'enrichir en carbone et s'appauvrir en oxygène.

La formation des oxycarbures intermédiaires entre TiC_x et TiC_{0,81}O_{0,05} correspondrait à l'oxydation par l'oxyde de carbone (formé par la combustion du graphite) du titane dissous dans une phase solide (TiC_x) ou liquide. La variabilité des compositions observées pour cet oxycarbure pourrait traduire l'existence d'une forte hétérogénéité de composition de la phase incriminée (liquide ?). La formation d'oxycarbures de composition variable par oxydation du carbure de titane par le monoxyde de carbone a déjà été rapportée [62].

d) Les autres oxydes

Lorsque les expériences de projection se font à une distance de 200 mm, la présence d'autres oxydes est observée dans les dépôts : TiO, Ti₂O₃ et TiO₂.

A cette distance, on peut supposer qu'il n'y a plus de carbone libre. La pression partielle d'oxygène augmente donc, ce qui favorise l'oxydation des carbures et des oxycarbures en

TiO, puis en Ti_2O_3 puis en TiO_2 , comme ce qui est observé après projection d'une poudre de TiO (figure 14).

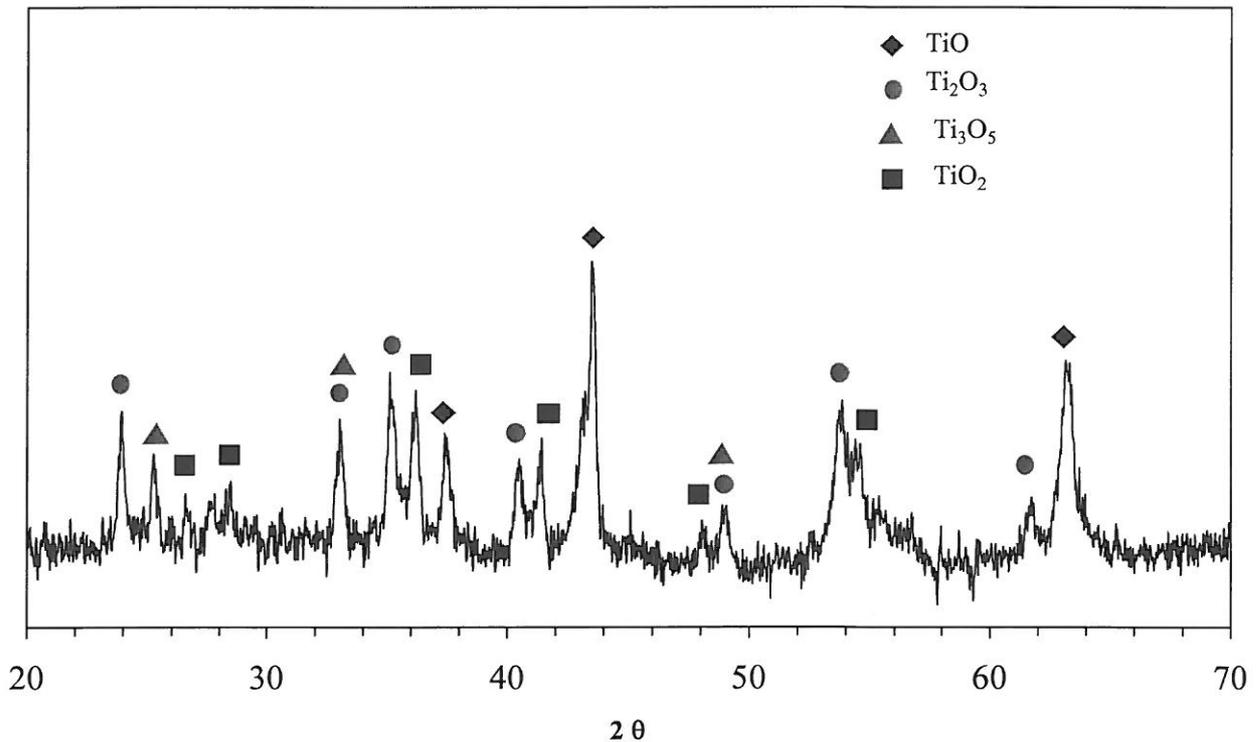


Figure 14 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt obtenu par projection plasma d'une poudre commerciale de TiO (sous air à 100 mm)

II Cas des granulés obtenus par consolidation thermique

Les granulés consolidés thermiquement sont des granulés stoechiométriques qui contiennent du titane métallique, du graphite, et un peu de carbure de titane (probablement localisé entre les grains réactifs).

1) Nature des dépôts obtenus

La projection sous air, à différentes distances de tir, de ces granulés conduit à des dépôts dont les diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés sur la figure 15.

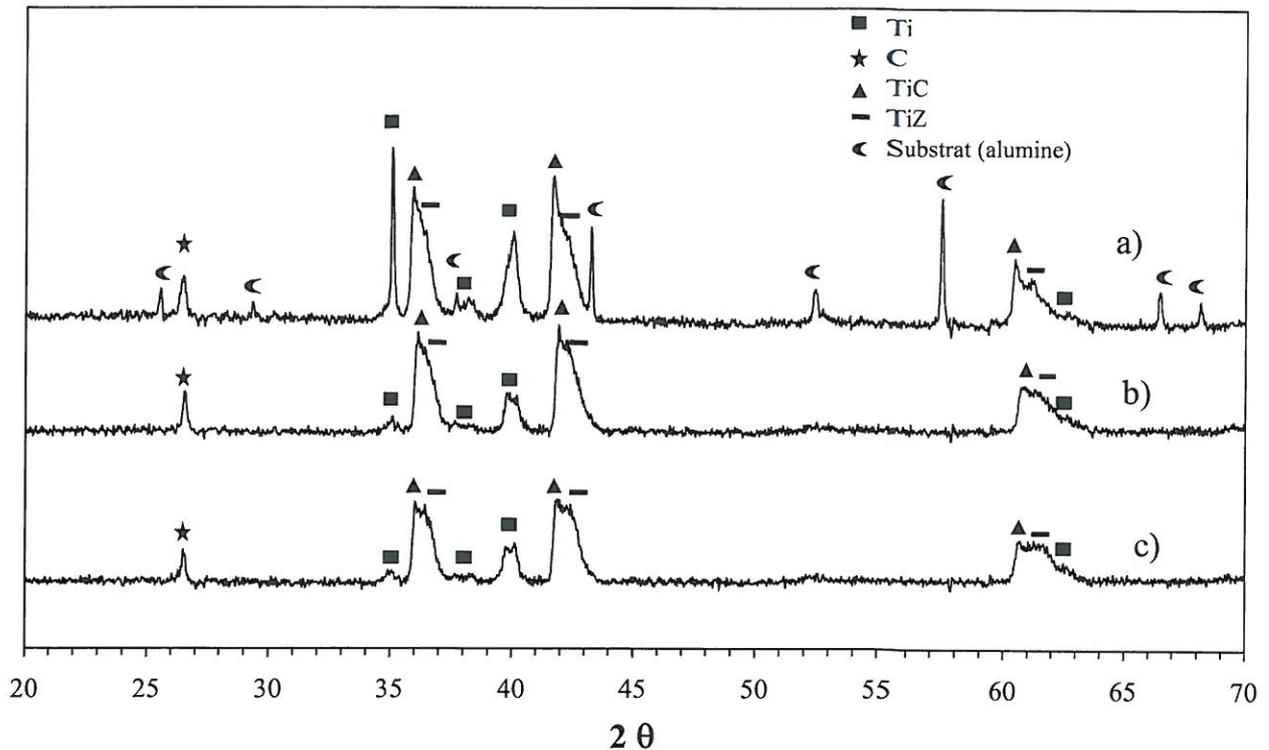


Figure 15 : diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés par projection plasma dans l'air de granulés préparés par consolidation thermique à une distance de tir de 45 mm(a), 100 mm (b) et 200 mm (c).

Ces dépôts contiennent du titane, du carbure de titane, du graphite et des oxycarbures de titane.

Il est à noter que les dépôts obtenus avec ce type de granulés sont très peu épais, probablement du fait de leur fusion très incomplète qui ne leur permet pas d'adhérer sur le substrat. C'est tout particulièrement le cas pour les dépôts obtenus pour des faibles distances (présence sur le diagramme de diffraction des rayons X d'une série de pics intenses caractéristique du substrat en alumine).

2) Comparaison avec les dépôts obtenus à partir de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire

Les granulés cobroyés en broyeur planétaire et ceux consolidés thermiquement diffèrent par leur taille, leur morphologie et leur stœchiométrie.

Sur les figures 16 et 17 sont présentés les diagrammes de diffraction des rayons X de dépôts réalisés par projection plasma, respectivement à 100 et 200 mm de granulés préparés par cobroyage planétaire et par consolidation thermique

■

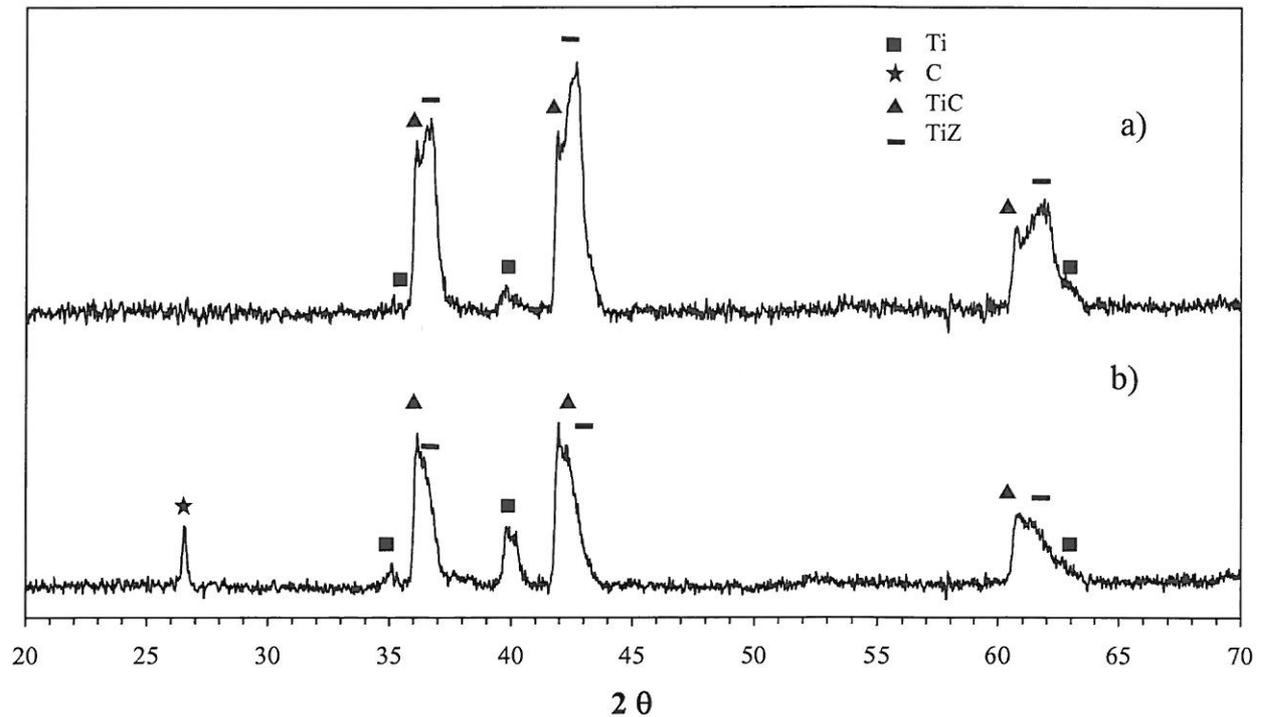


Figure 16 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt réalisé par projection plasma à 100 mm de granulés préparés par cobroyage planétaire (a) et par consolidation thermique (b) (sous air)

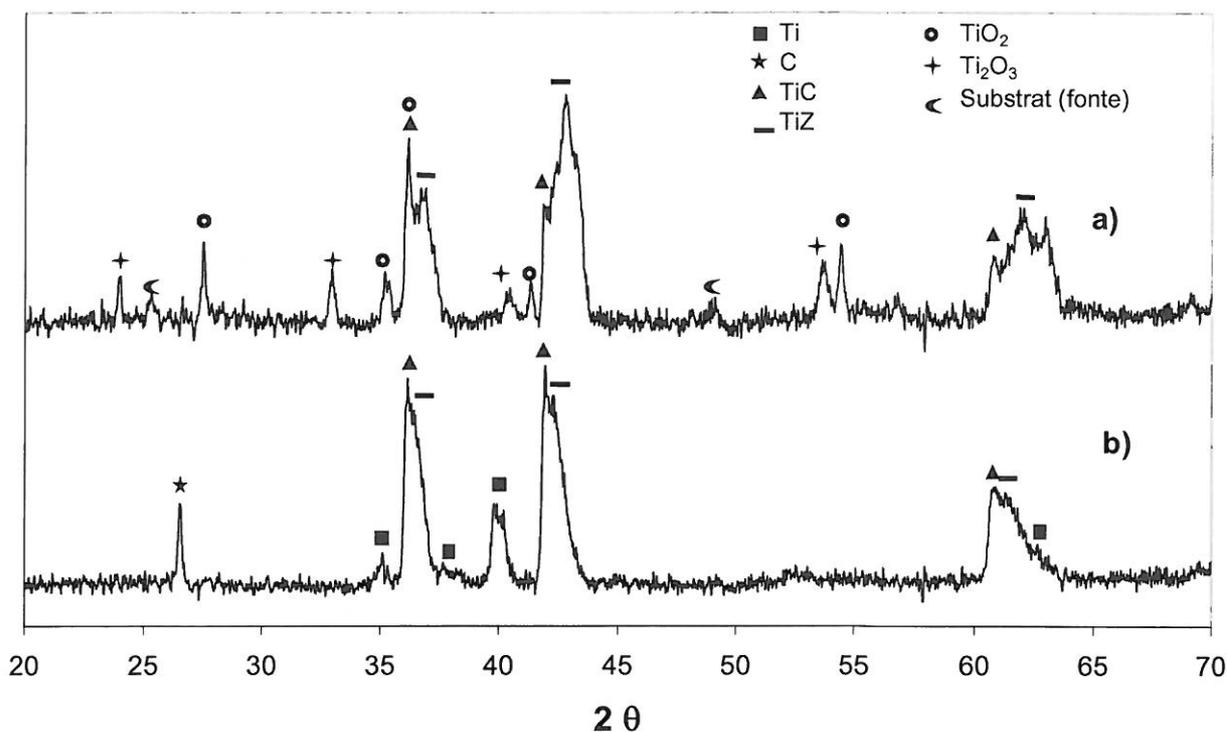


Figure 17 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt réalisé par projection plasma à 200 mm de granulés préparés par cobroyage planétaire (a) et par consolidation thermique (b) (sous air)

Les deux diagrammes de la figure 16 diffèrent par la présence du pic le plus intense du graphite et d'une quantité importante de titane résiduel dans le diagramme du dépôt réalisé à partir de granulés préparés par consolidation thermique. De plus la série de pics caractéristique du composé $TiO_{0,82}C_{0,05}$ formé par oxydation du titane liquide par l'oxyde de carbone produit par la combustion des particules de graphite, est à peine détectable sur le diagramme de diffraction des rayons X du dépôt réalisé à partir de granulés consolidés thermiquement. Les mêmes différences sont observées dans le cas des diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés à une distance de tir de 200 mm (figure 17). A cette distance de tir, une différence supplémentaire apparaît : les oxydes TiO , Ti_2O_3 et TiO_2 -rutile présents dans les dépôts obtenus à partir des granulés cobroyés au broyeur planétaire ne sont plus présents lorsque les granulés utilisés ont été obtenus par consolidation thermique.

3) Interprétation des résultats

Les granulés obtenus par consolidation thermique présentent des morphologie et distribution en carbone très différentes de ceux obtenus par cobroyage en broyeur planétaire qui doivent affecter à la fois leurs comportements dans le plasma d'une part et d'autre part sur le support. En particulier, le transfert de chaleur du plasma vers les granulés conduit à une température maximale au cœur des granulés plus faible, due à la taille des particules plus élevée.

La réaction auto entretenue entre les grains de titane et de carbone est de plus ralentie au départ par la présence d'une couche solide de carbure. Ce ralentissement limite le dégagement de chaleur (lié à la réaction) au voisinage des contacts Ti/TiC/C et donc la température maximale atteinte. La présence simultanée de TiC et de C dans le granulé est possible dès lors que la température ne dépasse pas en tout point celle de la fusion congruente du carbure. Selon cette hypothèse, en arrivant sur le support le granulé serait constitué de titane liquide plus ou moins riche en carbone, de carbure de titane et de graphite solide, ce qui expliquerait la faible adhérence sur le support.

Quant à l'oxydation sur le support du titane plus ou moins riche en carbone, elle ferait appel au même mécanisme que dans le cas des granulés obtenus par cobroyage en broyeur planétaire, c'est à dire essentiellement à l'oxydation de la phase condensée (principalement liquide) par un gaz (CO). L'ampleur de cette oxydation dépend entre autres des capacités d'échange entre les phases, c'est à dire du rapport entre l'aire de contact liquide/gaz et le volume de la phase riche en titane. Dans le cas des granulés obtenus par consolidation thermique, l'oxydation serait donc simplement limitée par le fait que la masse de phase condensée apportée par chaque granulé est plus importante et par leur plus faible aptitude à s'étaler au moment du contact sur le support de fonte.

III Cas des granulés obtenus par cobroyage en broyeur vibratoire

Le cobroyage en broyeur vibratoire permet d'obtenir des mélanges intimes de particules de carbone et de titane du fait d'une forte fragmentation des deux phases.

1) Nature des dépôts obtenus

La projection sous air à différentes distances de tir de granulés préparés par cobroyage en broyeur vibratoire conduit à des dépôts dont les diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés sur la figure 18.

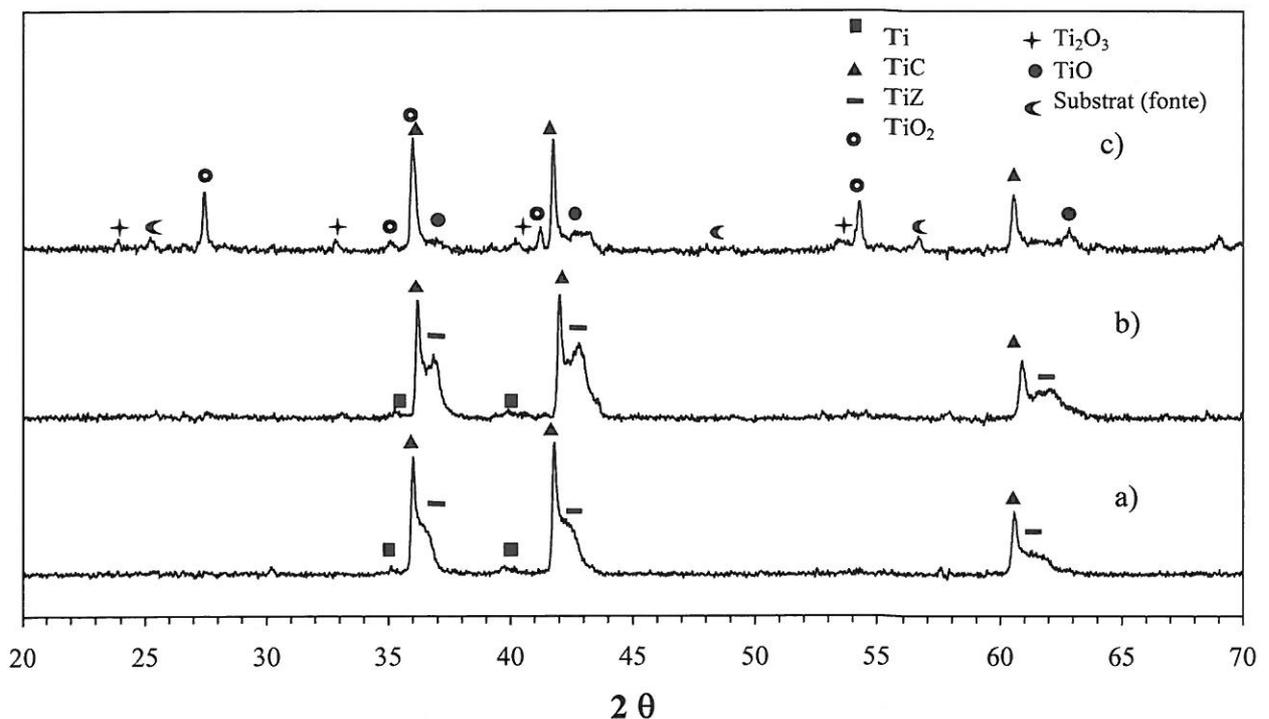


Figure 18 : diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés par projection plasma dans l'air de granulés préparés par cobroyage en broyeur vibratoire à une distance de tir de 45 mm(a), 100 mm (b) et 200 mm (c).

La présence le carbure de titane et d'une petite quantité de titane est observée sur les trois diagrammes. En revanche, les pics caractéristiques des autres phases en présence varient en fonction de la distance de tir. L'absence de graphite ne signifie pas qu'il n'y ait pas de carbone résiduel. Cette technique de préparation des granulés favorise l'amorphisation du graphite [56].

Distance de tir de 45 mm

En plus de la série de pics caractéristique du carbure de titane, une autre série de pic apparaît sur le diagramme de diffraction des rayons X. Ces pics sont similaires à ceux observés précédemment pour les oxycarbures de composition variable.

Distance de 100 mm

Ce diagramme diffère du précédent par l'apparition d'un pic au sein de la série caractéristique des oxycarbures de titane. Sa position coïncide à chaque fois avec celle des raies caractéristiques du composé $\text{TiO}_{0,81}\text{C}_{0,04}$.

Distance de 200 mm

Ce diagramme se distingue du précédent principalement par la présence des oxydes TiO , Ti_2O_3 et TiO_2 . On peut cependant noter que l'intensité de la série de pics caractéristiques de la ou des phases de structure cubique à faces centrées a fortement diminué, probablement au profit des différents oxydes.

2) Comparaison avec les dépôts obtenus à partir de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire

Sur les figures 19 et 20 sont présentés les diagrammes de diffraction des rayons X de dépôts réalisés par projection plasma de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire et cobroyage en broyeur vibratoire respectivement à 100 et 200 mm.

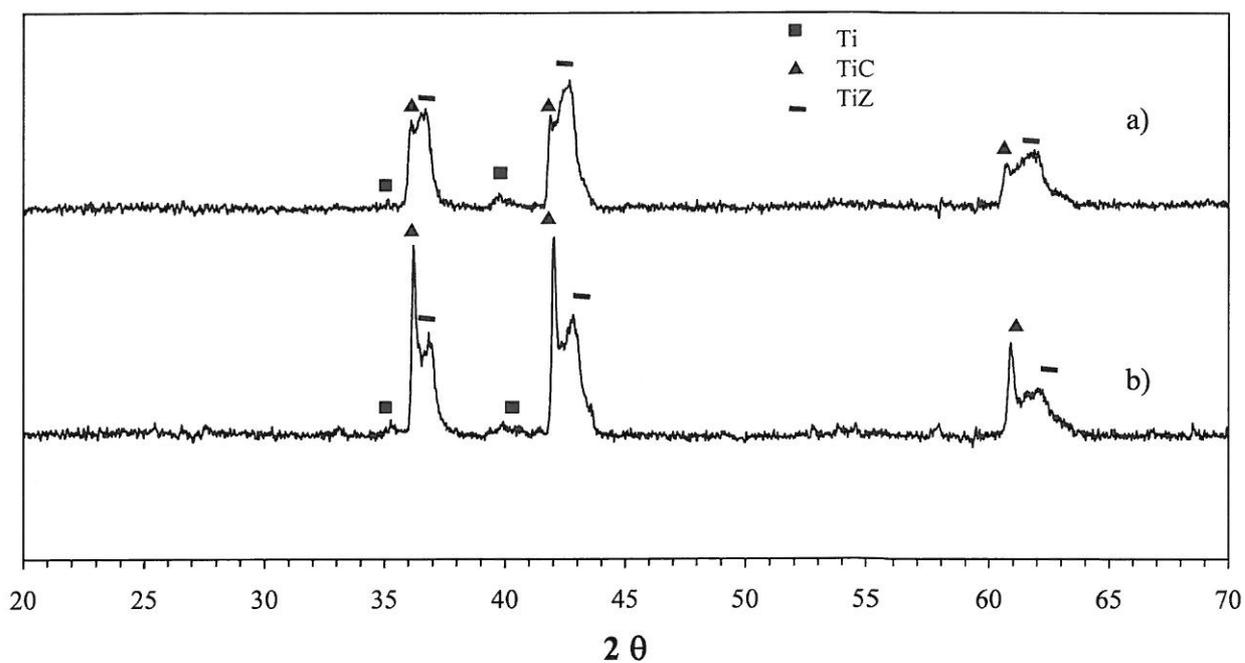


Figure 19 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt réalisé par projection plasma de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire (a) et par cobroyage en broyeur vibratoire (b) (sous air à une distance de 100 mm)

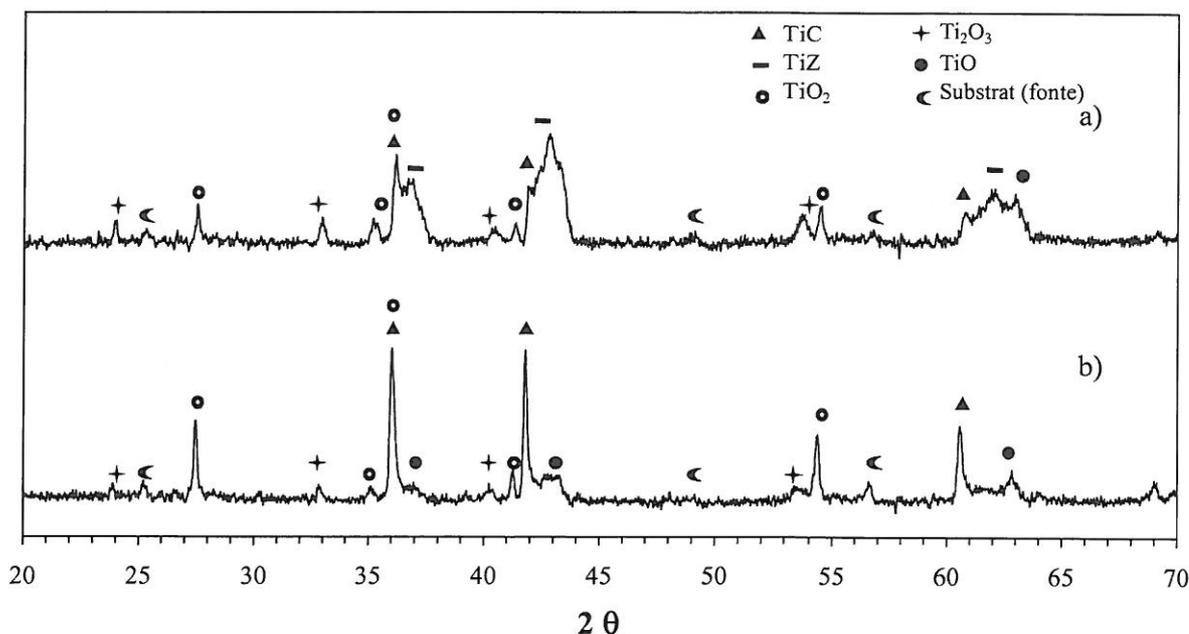


Figure 20 : diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt réalisé par projection plasma de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire (a) et par cobroyage en broyeur vibratoire (b) (sous air à une distance de 200 mm)

Les deux diagrammes des dépôts réalisés à une distance de 100 mm sont assez similaires. Ils diffèrent cependant par le rapport entre les intensités des pics relatifs au carbure et aux oxycarbures de titane. Il est beaucoup plus élevé dans le cas où les granulés ont été obtenus par cobroyage en broyage vibratoire.

Si on compare les diagrammes de la figure 20, les différentes phases sont les mêmes dans les deux dépôts réalisés à une distance de tir de 200 mm. Toutefois les pics relatifs aux oxycarbures sont de très faible intensité pour le dépôt issu de granulés préparés en broyeur vibratoire et ceux relatifs à TiO_2 semblent exaltés.

3) Interprétation des résultats

La transformation du titane en carbure est plus importante dans ces granulés très cohésifs où les grains réactifs sont plus fragmentés : la multiplication des interfaces Ti/C favoriserait la réaction d'auto combustion.

Les oxycarbures se forment selon un processus à priori semblable à celui décrit dans le cas de la projection des granulés cobroyés en broyeur planétaire. Toutefois leur quantité est moindre du fait de la meilleure conversion de Ti en carbure de titane.

IV Caractéristiques des dépôt

Les dépôts obtenus à partir de granulés cohésifs présentent une adhésion plus ou moins bonne sur le substrat (pastille de fonte sablée ou une plaquette d'alumine) selon le mode de préparation des granulés. Elle n'est pas significativement dépendante de la nature du substrat. Les granulés préparés par consolidation thermique, dont la fusion semble partielle, rebondissent sur le substrat. Les expériences menées avec des granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire ont conduit à des dépôts épais. Une micrographie d'un tel dépôt obtenu sous air à une distance de 200 mm est donnée en figure 21.

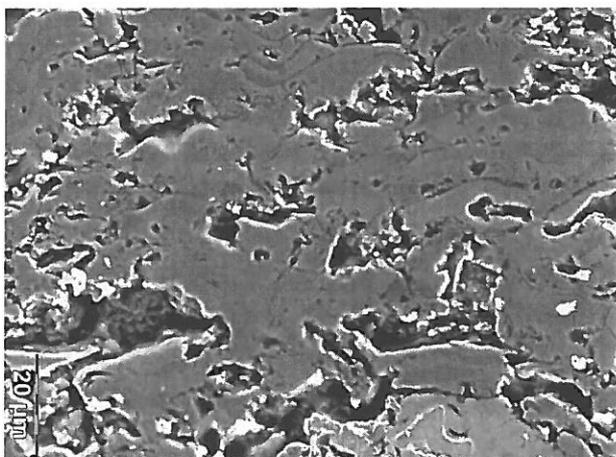


Figure 21 : micrographie en coupe d'un dépôt obtenu par projection plasma de granulés préparés par cobroyage en broyeur planétaire. (sous air à une distance de 200 mm)

Bien que l'adhérence des granulés fondus obtenus par broyage vibratoire soit bonne, la très faible quantités disponible n'a pas permis d'obtenir des dépôts épais.

Ces dépôts sont moins denses que ceux obtenus à partir de granulés « coat mix ». La microdureté Vickers n'a pas pu être mesurée, la présence de pores de taille trop importante ne permettant pas de réaliser des mesures reproductibles.

V Conclusion

Tous les dépôts obtenus avec les granulés cohésifs contiennent une quantité importante de carbure de titane dont la composition $TiC_{0.82}$, correspond, aux imprécisions près, à celle indiquée dans le diagramme de phases Ti-C pour la fusion congruente de la solution solide TiC_x . Dans tous les cas la conversion du titane en carbure est peu dépendante de la distance de tir. Elle se produirait pendant le vol (réaction SHS) et serait principalement contrôlée par la distribution des grains réactifs au sein des granulés. En plus du carbure et éventuellement de graphite et de reliquat de titane, les dépôts contiennent des produits oxygénés de type oxycarbures ou oxydes. Il s'agit d'oxycarbures de titane de structure cubique à faces centrées et de divers oxydes de titane formés sur le support du fait de la présence d'oxygène dans l'atmosphère environnante. La quantité de ces phases est d'autant plus faible que la quantité de carbure formée est grande et que la distance de tir est courte (accessibilité plus difficile pour l'air du fait de la flamme du plasma).

En fonction de ces paramètres, on observe trois situations distinctes.

Pour des très courtes distances de tir, l'oxygène de l'air, en réagissant avec les grains de carbone isolés, forme de l'oxyde de carbone qui oxyde à son tour le liquide TiC_x , constitué d'un mélange de carbone et de titane, en formant des oxycarbures relativement riches en carbone et de composition très fluctuante.

Pour des distances de tir plus importantes une phase de composition particulière $TiO_{0.82}C_{0.04}$ se forme en quantité importante. Il s'agit de la composition obtenue pour les granulés « coat-mix ». La formation de $TiO_{0.82}C_{0.04}$ n'intervient pas pour les distances les plus courtes ou la quantité d'oxygène disponible est moindre.

Pour les plus grandes distances de tir, c'est l'oxydation directe par l'air qui serait à l'origine de la formation progressive de TiO , Ti_2O_3 et TiO_2 .

Conclusion générale

Lors de cette étude nous avons cherché à développer un nouveau procédé d'obtention de dépôts combinant projection plasma et réaction auto-entretenu.

Contrairement aux procédés de projection plasma traditionnels où la (ou les) phase(s) constituant le revêtement est injectée directement dans le plasma, notre procédé vise à synthétiser le matériau dans la flamme ou sur le substrat à partir de granulés réactifs, tirant ainsi profit de la chaleur dégagée par la réaction chimique pour arriver à une fusion totale du produit final. Le choix du matériau s'est porté sur le carbure de titane, que nous avons essayé de synthétiser à partir d'un mélange de titane métallique et de graphite.

Les études préliminaires ont mis en évidence la grande importance du contact entre le titane et le graphite lors du processus de projection. Nous avons donc principalement travaillé sur l'influence de ce contact sur la composition des dépôts à travers la préparation de granulés plus ou moins cohésifs.

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- Les granulés ayant une faible cohésion conduisent à la formation d'une phase unique de composition $\text{TiO}_{0.81}\text{C}_{0.04}$. L'apparition de cette phase nécessite la présence simultanée de carbone et d'oxygène.
- Les granulés ayant une bonne cohésion conduisent à l'obtention de dépôts constitués de carbure de titane, de l'oxycarbure $\text{TiO}_{0.81}\text{C}_{0.04}$, d'oxycarbures de compositions très variables et d'oxydes de titane (Ti_2O_3 , TiO_2 , TiO).

L'ensemble des résultats permet de donner un schéma du comportement des mélanges Ti+C :

- dans le cas où la cohésion est médiocre, l'analyse des résultats est relativement simple. Les particules de graphite et de titane ne restent pas en contact dans le jet de plasma, aucune réaction ne peut avoir lieu directement entre les deux réactifs pendant le vol.

Elle a lieu sur le support là où l'atmosphère environnante peut aussi intervenir. Les calculs thermodynamiques effectués à partir des données relatives aux composés binaires ont montré que dans les conditions de température (fusion du titane) et de pression partielle d'oxygène (imposée par la combustion du carbone), la phase stable est le monoxyde de titane.

- Le cas des granulés ayant une bonne cohésion est plus complexe. Les expériences ont révélé un procédé en plusieurs étapes. La première étape consiste en la formation de carbure de titane et se produit pendant le vol. Les contacts entre les grains de titane et de graphite sont suffisamment cohésifs pour permettre le déclenchement d'une réaction auto entretenue conduisant à la formation de carbure. La seconde étape, qui consiste en la formation d'oxydes et d'oxycarbures de titane, a lieu sur le substrat. La formation de ces phases est due soit à l'oxydation du titane par le monoxyde de carbone avec le même mécanisme que dans le cas des granulés peu cohésifs, soit à l'oxydation directe par l'air des produits du dépôt. La maîtrise de la première étape est déterminante quant à la conversion du titane en carbure. Les meilleurs résultats ont en effet été observés pour les granulés présentant une bonne cohésion, une stoechiométrie contrôlée et un nombre d'interfaces important.

Afin de valider ce procédé il reste entre autre :

- à modéliser les échanges de chaleur entre grains d'une part et entre le plasma et les granulés d'autre part afin d'obtenir des dépôts denses constitués uniquement de carbure ;
- à étudier plus en détail les propriétés mécaniques et tribologiques des dépôts.

Bibliographie

- [1] H.U. Eckert, The induction arc : A State of the Art Review, High Temp., 6, 99-134 (1974)
- [2] S.C. Carniglia, G.L.Barna, Handbook of industrial refractories technology : principles, Types, properties and applications, reprint edition, Noyes publications, new york (1992)
- [3] Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition, CRC press, Inc, Boca Raton, USA (1985)
- [4] D. Vrel : synthèse de matériaux céramiques par combustion auto-entretenu de poudres (procédé SHS), modélisation et application au carbure de titane, Thèse de l'Université de Paris XIII (1995)
- [5] D. J. Varacalle, Jr. , L. B. Lundberg, H. Herman and G. Bancke Titanium carbide coatings fabricated by the vacuum plasma spraying process Surface and Coatings Technology, 86-87 [1], 70-74.
- [6] Phase diagrams for ceramists, 5, Am. Ceram. Soc, Columbus, USA (1983)
- [7] EK. Storms, The refractory carbides. In Academic Press, London, UK (1967)
- [8] H.O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, characteristics, processing and applications, Noyes publications, New Jersey, USA, (1996)
- [9] L.E. Toth, Transition metals carbides and nitrides, Ed. Academic press, New-York et Londres (1971)
- [10] C.C. Jiang, T. Goto, T. Hirai, Preparation of titanium carbide plates by chemical vapour deposition, J.Mater. Sci, 25, 1086 (1990)
- [11] H.Pastor, les carbures réfractaires, 1^{ère} partie, L'industrie Céramique, 709, 573 (1977)
- [12] A.G. Merzhanov, History and recent développements in SHS, Ceram. Inter., 21, 371-379 (1995)
- [13] J.F. Crider : Self propagating high temperature synthesis, a soviet method for producing ceramic materials, Ceram. Eng. Sci. Proc., 249, 511-525 (1982)
- [14] O.Yamada, Y. Miyamoto, M.Koizumi : High temperature self combustion sintering of titanium carbide, J. Am. Ceram. Soc., 70[9], C206-C208 (1987)
- [15] J.W. Mc Cauley, An historical and technical perspective on SHS, Ceram, Eng, Sci, Proc., 11 [9-11], 1137-1181 (1990)

- [16] J.B. Holt : self propagating high temperature synthesis, Engineered materials Handbook, volume 4, Ceramic and glasses, ASM international California, 227-231 (1991)
- [17] JJ. Moore, HJ. Feng, Combustion synthesis of advanced materials : part I, reaction parameters. Progress in material science 39, 243-273 (1995)
- [18] S.D. Dunmead, J.B. Holt, Z.A. Munir : Simultaneous Combustion and densification at AlN, Am Ceram. Soc. Bull., 67 [9], 1506 (1988)
- [19] M.Koizumi, Y.Miyamoto : recent progress in combustion synthesis of high temperature materials in Japan, Am. Ceram. Soc. Bull., 67 [9], 1505-1515 (1988)
- [20] J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar, Review self propagating high temperature synthesis, J. Mater. Sci., 27, 6249-6273 (1992)
- [21] J.B. Holt, The use of exothermic reactions in the synthesis and densification of ceramic materials, MRS bull., 60-64 (1987)
- [22] J.C. LaSalvia, L.W. Meyer, M.A. Meyers, Densification of reaction synthesized titanium carbide by high velocity forging, J. Am. Ceram. Soc., 75 [3], p 592-602 (1992)
- [23] J. Subrahmanyam, R. Mohan Rao, S.Subba Rao, K. Somarju, Simultaneous combustion synthesis and consolidation of Intermetallics MoSi₂, J. Mater. Res., 11 [8], 1859-1862 (1996)
- [24] S.Adachi, T. Wada, T. Mihara : high Pressure self combustion sintering of alumine-titanium carbide ceramic composite, J. Am. Ceram.Soc., 73[5], 1451-1452 (1990)
- [25] Y. Miyamoto, M.Koizumi, O. Yamada, high pressure self combustion synthesis for ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 67[11], C 224-225 (1984),
- [26] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Self propagating exothermic reactions : the synthesis of high temperature materials by combustion, Mater.Sci.Rep., 3 [7-8], 277-365 (1989)
- [27] A. Feng and Z.A. Munir : the effect of an electric field on self-sustaining combustion synthesis, Part I : modelling studies, Metallurgical Transactions, 26B, 581-586 (1995).
- [28] A. Feng and Z.A. Munir : the effect of an electric field on self-sustaining combustion synthesis, part II : field-assisted Synthesis of β -SiC, Metallurgical Transactions, 26B, 587-593 (1995).
- [29] Z.A. Munir, Electrically stimulated SHS, Intern. J. of SHS, 6 [2], 165-185 (1997)
- [30] J. Subrahmanyam, R. Mohan Rao, S. Subba Rao and K.Somarju, simultaneous combustion synthesis and consolidation of intermetallics MoSi₂, J. Mater. Res., 11[8], 1859-1862 (1996)

- [31] Z.A. Munir, synthesis of high temperature materials by Self propagating combustion methods, Am. Ceram. Soc. Bull., 67, 342-349 (1988)
- [32] Oxydation de particules de fer dans un plasma d'arc Ar-H₂ s'écoulant dans l'air. Influence sur les propriétés du dépôt. Thèse de l'Université de Limoges (2000)
- [33] P. Fauchais, M. Vardelle, Plasma Spraying, Present and Future, Pure and Applied Chemistry, vol. 66(6), 1247-1258 (1994).
- [34] M. Vardelle, A. Vardelle, A. Denoirjean, Thermal Plasma-Particle Interactions : Diagnostic Techniques, J. of High Temp. Chem. Proc., Vol. 1(4), 445-468, (1992)
- [35] O.Masson, Peakoc, Profile fitting computer program, SPCTS, Limoges, France (1998)
- [36] R.Guinebretière, Diffraction des Rayons X sur Echantillons Polycristallins, Hermes Science Publication, Paris (2002)
- [37] L.Sorbier, Apport de la simulation dans l'optimisation de l'analyse quantitative par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes. Thèse de l'Université de Montpellier (2001)
- [38] H. Luhlrich, J. Dias, H. Nickel: The coat-mix procedure using carbon fillers, Carbon, 35, Issue 1, 95-102 (1997)
- [39] A. Morançais, Céramiques poreuses de SiC obtenues par réaction entre le Silicium et le Graphite : influence des réactions auto-entretenues sur la porosité, Thèse de l'Université de Limoges (2002)
- [40] B. Cochevin, Synthèse de Carbure de Titane par Combustion Auto-Propagée : Germination, Croissance et Stabilisation de Nanostructures, Thèse de l'Université de Poitiers (2005)
- [41] O. Pascal: Nouveau traite de chimie minérale Tome IX (Titane, zirconium, Hafnium, Thorium), Masson et Cie, Paris (1963).
- [42] JCPDS: 32-1383
- [43] JCPDS: 38-1420
- [44] JCPDS : 44-0951

- [45] JCPDS : 42-1489
- [46] JCPDS : 44-0951
- [47] A.Afir, M.Achour, A.Pialoux, Etude de la réduction carbothermique du dioxyde de titane par diffraction X à haute température sous pression contrôlée, *Journal of Alloys and Compounds*, 210, 201-208 (1994)
- [48] Thermodynamic study of the Ti-C-O system in the temperature range 1400-1600 K
A.Ouensenga *Journal of Less-Common metals*, 63, 225-235 (1979)
- [49] J.P. Bonnet : Pression partielle d'oxygène et synthèse minérale, Thèse 3^{ème} cycle de l'Université de Bordeaux 1, (1974)
- [50] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: Thermo-chemical properties of inorganic substances, volume I, second edition, Springer-Stahleisen (1991).
- [51] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: Thermo-chemical properties of inorganic substances, volume II, second edition, Springer-Stahleisen, (1991).
- [52] A.P. Aldushin, B.I. Khaikin, Stability of mixtures forming condensed reaction products, *Combustion, Explosion and Shock Waves* 10, 273-280 (1974).
- [53] A.P. Aldushin, S.G. Kasparyan, Stability of stationary filtration combustion waves, *Combustion, Explosion and Shock Waves* 17, 615-625 (1981).
- [54] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Self-propagation exothermic reactions : the synthesis of high temperature materials by combustion, *Materials Science Report* 3, 277-365 (1989)
- [55] A.G. Merzhanov, Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion, Park Ridge, Noyes publications (1985)
- [56] A.S. Rogachev, A.S. Mukas'yan, A.G. Merzhanov, Structural transformations in the gasless combustion of titanium-carbon and titanium-boron systems. *Dokl. Nauk. SSSR* 297 (traduit en anglais), 1425-1428 (1987)

- [57] b.Cochepin, E.M.Heian, D.Vrel, S.Dubois, Microstructural study of TiC formed during initial stages of combustion synthesis, *International Journal of SHS* 13, 31-40 (2004)
- [58] B.B. Khina, B.Formanek, I. Solpan, Limits of applicability of the “diffusion-controlled product growth” kinetix approach to modelling SHS, *Physica B* 355, 14-31 (2005)

