

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences, Technologie et Santé n°258

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

N° XXXX

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux et Procédés

Présentée et soutenue publiquement par :

Elise NOGUÈS - DELBOS

Le 17 octobre 2007

Densification de dépôts de zircone yttrée projetés
par plasma d'arc Ar-H₂ et N₂-H₂ pour leur utilisation dans
l'industrie des semi-conducteurs

Thèse dirigée par : Pierre Fauchais, Michel Vardelle et Pascal Granger

Rapporteurs : Jacques AMOUROUX, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris

Hanlin LIAO, Professeur, LERMPS, Belfort

Examineurs : Pierre FAUCHAIS, Professeur, Université de Limoges, Limoges

Alain GLEIZES, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse

Pascal GRANGER, Directeur Délégué, Edwards, Paris

Michel VARDELLE, Professeur, Université de Limoges, Limoges

Invités : Olivier LAM, Ingénieur Procédés, Edwards, Paris

Cette thèse a pu avoir lieu grâce à la coopération entre :

- La société Edwards

224 boulevard John KENNEDY
91105 Corbeil – Essonnes Cedex

Siège social : Edwards SAS
125 avenue Louis ROCHE
92230 Gennevilliers

- Et le laboratoire SPCTS

Faculté des Sciences – Université de Limoges
123 avenue Albert THOMAS
87060 Limoges Cedex

Remerciements

Qu'est ce qu'une thèse ? C'est 3 ans de recherche où l'on côtoie de nombreuses personnes qui nous aident, nous conseillent et/ou nous soutiennent, afin de passer de l'état de « chercheur » à un état proche de celui de « trouveur ». Dans ces lignes, je tiens à remercier toutes ces personnes et je m'excuse par avance auprès celles que je n'aurais pas citées, de les avoir oubliées.

Je tiens tout d'abords à remercier Monsieur Pascal Granger de m'avoir accueillie au sein de Edwards et pour le temps qu'il m'a accordé tout au long de cette thèse. Je le remercie également pour m'avoir donné l'opportunité de visiter les installations de Katchina Phoenix aux Etats-Unis.

Que mes autres directeurs de thèses, Messieurs Pierre Fauchais et Michel Vardelle, reçoivent ici l'expression de toute ma gratitude pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire de recherche et m'avoir suivie tout au long de cette thèse. Je remercie Monsieur Fauchais pour le temps et les conseils qu'il m'a donnés, en particulier lors de l'exploitation des résultats et les rédactions de rapports divers et variés. Je remercie Monsieur Vardelle pour son dynamisme et sa présence régulière au cours de mes expérimentations : de leur définition à leur exploitation en passant par leur réalisation. On ne pouvait pas rêver d'avoir deux responsables autant complémentaires !

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour avoir accepter de juger mes travaux. Je remercie tout particulièrement Messieurs Jacques Amouroux et Hanlin Liao de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs et Monsieur Alain Gleizes pour avoir présidé mon jury de thèse.

Je souhaite remercier ici toute l'équipe de Edwards Katchina qui m'a accueillie durant ces 3 années. Merci tout d'abord à « l'équipe plasma » : Jérôme Orléac, Olivier Lam et Stéphane Roignan, pour leur présence régulière au cours de mes recherches. Merci aux autres membres des bureaux : Annabelle Mordacque, Isabelle Ponçot (en particulier pour les attaques chimiques), Leila Le Dévéhat, Laurence Bonzon, Damien Dejardins, Romain Venet, Frédéric Grandati (pour m'avoir accueilli au sein de Edwards Katchina),... Je tiens à remercier Nathalie Le Bervet et Delphine Talbot (chefs d'équipe) ainsi que l'ensemble des opérateurs

pour m'avoir expliqué et montré le fonctionnement des installations. Je remercie aussi Dave Laube, John Deem et Robert Coyne de Katchina Phoenix.

Je voudrais également remercier l'ensemble de l'équipe du laboratoire SPCTS : Alain Grimmaud, Alain Denoirjean, Bernard Pateyron, Daniel Tétard, Pierre Carles,... pour leur aide, leur disponibilité et leur gentillesse. Merci également aux techniciens de l'atelier de mécanique générale Gilles Rochette, Nicolas Lory et Jacques Charbonnel pour les nombreuses pièces qu'ils ont élaborées pour moi et sans lesquelles mes travaux n'auraient pu arriver à leur terme. Je tiens aussi à exprimer une pensée chaleureuse à Nadine Tchéfranoff, Hélène Mémy et Gaëlle Peyrat pour leur aide dans la gestion des méandres administratifs et pour leur gentillesse.

Je salue ici tous ceux de la fac avec qui j'ai passé d'agréables moments. Tout d'abord les anciens (tous docteurs maintenant) : Aurélien, Julie, François, Cyril, Gwen, Christophe, Sébastien B., Jérôme, Sébastien M., ... Ensuite, ceux qui ont passé leur thèse en même temps que moi : Béatrice, Ramuntxo, Sébastien, Fadel, Claire, ... Et enfin, les petits nouveaux : Cécile, Manu, Teddy, Simon (mon stagiaire DEA), Albert,... J'ai également une pensée toute particulière pour mon ami David qui nous a malheureusement quittés avant que j'inscrive un point final à ce travail de recherche.

Je souhaite également faire part de mon immense gratitude et de mon amour envers Cédric qui m'a aidée à tenir bon dans les moments difficiles. Que ses parents soient également remerciés pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté.

Enfin ces remerciements ne seraient pas complets si je ne remerciais, dans ces dernières lignes, mes parents, ma sœur, Anne-Marie, et Sébastien pour leurs conseils et leurs encouragements ainsi que pour leur soutien sans faille.

Résumé

Dans l'industrie des semi-conducteurs, les puces électroniques, au cours de leur processus de fabrication, peuvent être revêtues d'un dépôt CVD et/ou PVD, réalisé dans des enceintes en quartz (bell jar). Après utilisation, ces dernières, recouvertes d'un dépôt « polluant », sont nettoyées dans une solution acide. Dans le but d'augmenter la durée de vie de ces enceintes et d'espacer les nettoyages, la société Edwards les protège d'un dépôt rugueux de zircono yttrée réalisé par projection plasma. Cependant, la porosité du dépôt protecteur entraîne une infiltration de la solution chimique de nettoyage jusqu'au quartz. Non seulement, le dépôt « polluant » est décapé, mais aussi le dépôt protecteur en zircono yttrée. L'objectif de cette thèse est de densifier le dépôt de zircono yttrée afin de le rendre imperméable à la solution chimique, permettant sa réutilisation en ne décapant que le dépôt « polluant ». La rugosité du dépôt doit, toutefois, rester élevée. La densification des dépôts va se faire à partir d'une optimisation des paramètres de projection - débit massique, pourcentage d'hydrogène, distance de tir, ... - de la distribution granulométrique de la poudre, de la nature du gaz plasmagène (argon ou azote) et donc de la torche utilisée. Cette optimisation des conditions de tir est effectuée via l'étude des propriétés du plasma, telles que l'enthalpie et les fluctuations de tension aux bornes de la torche, et de leurs influences sur le traitement thermique des particules en vol, la formation des lamelles lors de leur écrasement et la construction des dépôts et leurs propriétés (en particulier leur porosité, rugosité et épaisseur).

Mots clés : projection plasma, zircono yttrée, quartz, densification, fluctuations de tension, fluctuations de température, argon, azote

Abstract

Densification of zirconia coatings made by Ar-H₂ and N₂-H₂ plasma sprays for their use in semiconductor industry

In semiconductor industry, the electronic chips, during their manufacturing process, can be covered with CVD/PVD coatings, carried out inside bell jars. After use, these quartz chambers, layered with a contaminated coating, are cleaned inside an acid solution. In order to increase their time of life and the time between two cleanings, Edwards society masks the chambers with a rough yttria partially stabilized zirconia coating made by plasma spraying process. However, the chemical cleaning solution reaches the quartz substrate through the coating porosity. So, the protected coating is etched at the same time than the contaminated coating. The aim of this research work is to increase the coating density to make it cleanable, in order to remove only the contaminated layer. Nevertheless, the coating roughness must remain high. The coating densification is obtained by optimising the plasma spray parameters (mass flow rate, hydrogen percentage, stand-off distance...), the powder size distribution, the plasma gas mixture composition (argon or nitrogen) and so the plasma torch design. This optimisation of spray conditions is determined by studying plasma properties, such as its enthalpy and its voltage fluctuations, and their influences on the in-flight particle thermal treatment, the corresponding splat formation and the coating growth and properties (especially their porosity, roughness and thickness).

Key words: plasma spray, zirconia, quartz, densification, arc voltage fluctuations, temperature fluctuations, argon, nitrogen

Table des matières

INTRODUCTION	27
I/ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	31
I-1/ Les matériaux	31
I-1.1 Le quartz	31
I-1.2 La zircone	33
I-1.2.1 Propriétés	33
I-1.2.2 Structure cristalline de ZrO_2	33
I-1.2.3 Le système ZrO_2 - Y_2O_3	36
I-1.2.4 Applications	38
I-1.2.5 Effet du mélange HF/ HNO_3 / H_2O sur ZrO_2 - Y_2O_3	39
I-2/ La projection plasma conventionnelle	40
I-2.1 Principe de fonctionnement	40
I-2.1.1 Génération du jet plasma	40
I-2.1.2 Les modes d'accrochage de l'arc	45
I-2.1.3 Entraînement de l'air	48
I-2.1.4 Grandeurs caractéristiques du fonctionnement de la torche	49
I-2.1.5 Influence des gaz plasmagènes	52
I-2.2 Injection de la poudre	54
I-2.3 Traitement des particules	57
I-2.3.1 Transfert cinétique	57
I-2.3.2 Transfert thermique	60
I-2.4 Construction du dépôt	63
I-2.4.1 Formation d'un splat	64
I-2.4.2 Formation d'un dépôt	70
I-2.5 Influence des fluctuations de tension	74
I-2.5.1 Sur la trajectoire des particules	74
I-2.5.2 Sur le traitement thermique des particules	75
I-2.5.3 Sur la construction des dépôts	77
I-3/ Techniques de densification de dépôts de zircone yttrée	79
I-3.1 Densification in-situ	79

I-3.1.1 Optimisation des paramètres de projection	80
I-3.1.2 Projection par injection de suspension	81
I-3.2 Traitements de post-densification.....	83
I-3.2.1 Spark plasma.....	83
I-3.2.2 Laser	85
I-3.2.3 CVD.....	86
I-3.2.4 Imprégnation.....	87
I-3.3 Choix de la technique de densification.....	88
II/ DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	89
II-1/ Choix des poudres employées.....	89
II-1.1 Composition chimique	89
II-1.2 Granulométrie des poudres.....	90
II-2/ Techniques d'optimisation de la granulométrie des poudres.....	91
II-2.1 Sédimentation.....	91
II-2.2 Tamisage	93
II-2.3 Cyclonage.....	94
II-3/ Substrats	95
II-3.1 Nature des substrats.....	95
II-3.2 Préparation des substrats	95
II-4/ Dispositif de projection plasma.....	96
II-4.1 Description de l'installation à Limoges	96
II-4.2 Description de l'installation à Edwards	97
II-5/ Dispositifs de contrôle en ligne des tirs plasma	98
II-5.1 Pyrométrie	98
II-5.2 SDC®	100
II-5.2.1 Principe de fonctionnement.....	100
II-5.3 SprayWatch®	101
II-6/ Mesures des fluctuations de tension.....	102
II-6.1 Acquisition des signaux de tension	102
II-6.2 Mesure de l'épaisseur de la couche limite froide.....	104
II-7/ Mesure des fluctuations de température.....	105
II-7.1 Dispositif expérimental	106

II-7.2 Description du programme d'acquisition et d'analyse.....	107
II-7.3 Etalonnage du dispositif.....	109
II-8/ Techniques d'analyse des poudres et des dépôts	110
II-8.1 Granulométrie.....	110
II-8.2 Rugosimétrie	110
II-8.3 Microscopie électronique à balayage	112
II-8.4 Microscope à force atomique	113
II-8.5 Diffraction des rayons X	114
III/ RESULTATS EXPERIMENTAUX	115
III-1/ Etat de l'art.....	115
III-1.1 Conditions initiales de réalisation des dépôts	115
III-1.2 Décapage chimique du dépôt.....	119
III-2/ Etude comparative des torches	119
III-2.1 Etude des torches en statique	122
III-2.2 Etude des fluctuations de la tension d'arc.....	125
III-2.2.1 Etude générale : évolution des fluctuations de tension en fonction de l'enthalpie.....	127
III-2.2.2 Influence de la nature de la torche fonctionnant à l'argon : comparaison entre C6.0ArV ₈ (PTF4) et C5.5ArV ₁ (3MB)	129
III-2.2.3 Influence du diamètre de la tuyère pour un fonctionnement à l'argon : comparaison entre C5.5ArV ₁ , C6.0ArV ₁ et C6.3ArV ₁ (3MB)	132
III-2.2.4 Influence de la forme de la tuyère pour un fonctionnement à l'argon : comparaison entre C5.5ArV ₁ et D6.3ArV ₁ (3MB)	133
III-2.2.5 Influence de la nature du gaz lourd : comparaison entre C5.5ArV ₁ et C5.5N ₂ S ₂ (3MB).....	134
III-2.2.6 Influence de l'injection du gaz plasmagène : comparaison D6.3ArV ₁ et D6.3ArS ₂ (3MB)	136
III-2.2.7 Comparaison de C6.0ArV ₈ (PTF4), C5.5ArV ₁ (3MB) et D6.3ArV ₁ (3MB) à paramètres de projection identiques	137
III-2.2.8 Bilan.....	139
III-3/ Etude des particules en vol	142
III-3.1 Optimisation du gaz porteur.....	143

III-3.2 Effet de l'enthalpie et des fluctuations de tension d'arc sur le traitement thermique des particules	145
III-3.2.1 Validation du système de mesures des températures des particules par pyrométrie rapide	148
III-3.2.2 Influence de l'enthalpie sur la vitesse et la température des particules	149
III-3.2.3 Evolution des fluctuations de la température et de la vitesse des particules en fonction des fluctuations de tension	153
III-3.2.4 Bilan	158
III-3.3 Collecte des particules en vol	159
III-3.4 Optimisation de la poudre	164
III-4/ Etude des dépôts	166
III-4.1 Influence du préchauffage sur la morphologie de surface	166
III-4.2 Collecte des splats	169
III-4.3 Influence des paramètres de projection sur la microstructure des dépôts	172
III-4.3.1 Effet du gaz porteur	172
III-4.3.2 Effet de la granulométrie de la poudre	173
III-4.3.3 Effet des paramètres de projection sur la microstructure des dépôts	176
III-4.4 Effet des fluctuations de tension sur les dépôts	180
III-4.4.1 Tir au point fixe	182
III-4.4.2 Dépôts en condition classique de projection	186
III-4.5 Etude du « skewness »	188
III-4.5.1 Influence des paramètres de sablage	189
III-4.5.2 Influence des paramètres de projection	190
III-4.5.3 Reproductibilité des mesures	192
III-4.5.4 Conclusion	193
III-4.6 Etude chimique	193
III-4.6.1 Procédure de décapage	194
III-4.6.2 Résistance des dépôts au mélange chimique	194
III-4.6.3 Effet sur la rugosité de surface	195
III-4.6.4 Effet sur la composition des dépôts	195
III-4.6.5 Conclusion	196
III-5/ Essai de qualification des dépôts	196
III-5.1 Validation Edwards	197

III-5.1.1 Analyse structurelle du dépôt.....	197
III-5.1.2 Nettoyage chimique	199
III-5.2 Validation client.....	200
CONCLUSION	201
BIBLIOGRAPHIE	207

Liste des figures

Figure I-1 : Les différents états de transformation de la silice anhydre [2] [3].....	32
Figure I-2 : Les changements de phases de la zirconne	33
Figure I-3 : Représentation structurale des phases de la zirconne [7] ○ : atome d'oxygène ● : atome de zirconne.....	34
Figure I-4 : Diagramme de phase ZrO_2 - Y_2O_3	35
Figure I-5 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc.....	40
Figure I-6 : Coupe d'une torche à plasma en fonctionnement	41
Figure I-7 : Conductivité électrique de différents gaz plasmagènes en fonction de leur température à 10^5 Pa [30]	43
Figure I-8 : Schéma de la formation du jet plasma	45
Figure I-9 : Représentation des différents modes de fluctuations de tension liées au mouvement du pied d'arc à l'anode. Le mode takeover est obtenu pour un plasma Ar-He et le mode restrike résulte d'un plasma Ar-H ₂ , avec le même courant d'arc [37].....	47
Figure I-10 : Représentation schématique de l'entraînement de l'air dans le plasma [31].....	49
Figure I-11 : Tension d'arc selon une ligne de courant (les abscisses z au voisinage de la cathode et de l'anode sont multipliées par un facteur 100).....	50
Figure I-12 : Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température pour différentes compositions de gaz plasmagène [30].....	53
Figure I-13 : Influence de l'ajout d'hydrogène sur l'enthalpie du plasma [30]	53
Figure I-14 : Evolution de la viscosité en fonction de la température pour différentes compositions de gaz plasmagènes [30]	53
Figure I-15 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température [30]	54
Figure I-16 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de l'enthalpie [30]	54
Figure I-17 : Influence du débit de gaz porteur sur la trajectoire moyenne des particules [43]	55
Figure I-18 : Schéma des particules en périphérie	59
Figure I-19 : Conductivité thermique moyenne intégrée de différents gaz et mélanges gazeux en fonction de la température [30]	61
Figure I-20 : Les différents modes d'impact.....	65
Figure I-21 : Mécanisme d'étalement des lamelles.....	66

Figure I-22 : Morphologie d'un splat de zircone yttrée (8% en masse) en fonction de la température du substrat [53].....	67
Figure I-23 : Effet de la nature du substrat sur la morphologie de splats en Al ₂ O ₃ [53]	68
Figure I-24 : Simulation de l'étalement et du refroidissement d'une goutte de nickel [50]	69
Figure I-25 : Schéma de la microstructure d'un dépôt réalisé par projection plasma [57]	71
Figure I-26 : Flux imposé au substrat en fonction de la distance de projection pour une torche PTF4 de diamètre interne de tuyère 7 mm et de puissance 27 kW, avec un mélange Ar-H ₂ (25% vol.) [59].....	73
Figure I-27 : Influence des bouffées plasma sur la trajectoire des particules (temps entre deux images 0,5 s).....	74
Figure I-28 : Trajectoires des particules de 25 µm de diamètre injectées à différents instants de la période de fluctuation de la tension d'arc [60]	75
Figure I-29 : Evolution de la tension d'arc en fonction du temps (a) et son spectre en fréquence (b) pour la torche PTF4 (Ar/H ₂ = 35/10 L/min et 550 A)	76
Figure I-30 : Fluctuations des températures (a) et des vitesses (b) des particules en fonction du délai imposé : la période est de 220 µs soit 4500 Hz	77
Figure I-31 : Fluctuations de la tension d'arc (a), de la température des particules (b) et de leur vitesse (c) pour les conditions de projection CI et CII.....	78
Figure I-32 : Micrographies MEB des dépôts en coupe réalisés dans les conditions de projection CI (a) et CII (b)	79
Figure I-33 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact en fonction du débit volumique, pour une composition du mélange plasmagène constant [64].....	80
Figure I-34 : Evolution de la vitesse d'impact des particules pour un mélange Ar-H ₂ -He en fonction du débit volumique du mélange [64]	80
Figure I-35 : Schéma d'une installation de projection plasma par injection de suspension [66]	82
Figure I-36 : Dépôt réalisé par injection de suspensions à 40 mm de sortie de tuyère dans les conditions optimales de projection et de poudre [66]	83
Figure I-37 : Schéma d'une installation spark plasma [68]	83
Figure I-38 : Comparaison entre un dépôt de zircone yttrée obtenu par projection plasma (a) et un dépôt traité ensuite par spark plasma (b) [67]	84
Figure I-39 : Evolution du diamètre des pores [67]	84
Figure I-40 : Dépôt plasma de zircone yttrée ayant subi un glaçage laser [69].....	85

Figure I-41 : (a) Schéma d'une installation de projection plasma assistée par laser ; surface (b) et tranche (c) d'un dépôt obtenu par cette technique [69].....	86
Figure I-42 : Dépôt obtenu suite à un revêtement CVD [73].....	87
Figure II-1 : Micrographies de la poudre Amdry® -110+10 µm (a)et de la poudre Medipure® -25+5 µm (b).....	90
Figure II-2 : Distributions granulométriques des poudres Amdry® et Médipure® en volume (a) et en nombre (b).....	91
Figure II-3 : Schéma des forces agissantes sur le système composé d'une particule sphérique plongée dans un liquide (V est le volume de la sphère).....	92
Figure II-4 : Schéma d'un système simple de dispersion de 40 particules avant et après sédimentation de 1 heure.....	93
Figure II-5 : Photo de la tamiseuse.....	94
Figure II-6 : Schéma de principe du cyclone	95
Figure II-7 : Vue de la torche F4-MB (à gauche) et de la tuyère utilisées (à droite) [66]	96
Figure II-8 : Vue du robot sur lequel est fixée la torche (bleue), avec en arrière plan, le distributeur de poudre 9MP-CL	96
Figure II-9 : Vue d'ensemble avec à droite l'armoire de contrôle des gaz et à gauche le pupitre de contrôle du Multicoat	96
Figure II-10 : Torche plasma de type 3MB.....	97
Figure II-11 : Cabine de projection d'Edwards.....	97
Figure II-12 : Distributeur de poudre	98
Figure II-13 : Pupitres de contrôle du procédé plasma et du robot 6 axes.....	98
Figure II-14 : Vue d'ensemble du système torche-SDC®	100
Figure II-15 : Profil type de répartition de la poudre dans un jet de plasma.....	100
Figure II-16 : Schéma du système torche-SDC® (a) et face-avant du programme LabVIEW SDC (b)	101
Figure II-17 : Fonctionnement du SprayWatch®.....	101
Figure II-18 : Schéma du dispositif expérimental de mesure des fluctuations de tension.....	102
Figure II-19 : Face avant du programme.....	103
Figure II-20 : Exemple de courbe de tension (a) et de FFT (b) obtenues pour une torche PTF4 travaillant avec un mélange plasmagène Ar-H ₂ (33-10 L/min) à 600 A.....	104
Figure II-21 : (a) Dispositif expérimental d'acquisition vidéo des fluctuations de l'arc ; (b) Mesure de l'épaisseur de la couche limite froide à partir d'une photo du jet plasma	105

Figure II-22 : Schéma du dispositif expérimental développé afin de mesurer les fluctuations de température des particules au sein du jet plasma.....	106
Figure II-23 : Organigramme du programme d'acquisition des températures des particules à partir des photomultiplicateurs.....	108
Figure II-24 : Face avant du programme d'acquisition des températures des particules mesurées à partir des photomultiplicateurs : a) signaux issus des deux PM, b) signal de température en fonction du temps, c) transformée de Fourier du signal de température et d) histogramme de température.....	108
Figure II-25 : Courbe d'étalonnage du système de mesure des températures des particules.	110
Figure II-26 : Schéma représentant l'écart moyen de rugosité Ra.....	111
Figure II-27 : Schéma représentant la hauteur individuelle de profil Rz_i	111
Figure II-28 : Différents cas de symétrie de surface pour un Ra identique	112
Figure II-29 : Schéma de principe d'un appareil à diffraction des rayons X (a) et diffractogramme résultant (b).....	114
Figure III-1 : Revêtement d'un dôme en quartz sur le site d'Edwards (a) ; représentation du mouvement de la torche (b).....	115
Figure III-2 : Réalisation des échantillons en quartz.....	116
Figure III-3 : Micrographies MEB d'un dépôt obtenu dans les conditions de référence : en surface (a) et en coupe (b).....	118
Figure III-4 : Géométrie standard des tuyères industrielles des torches PTF4 (a), 3MB-GP (b), 3MB-GE (c), 3MB-GH (d) et 3MB-G (e).....	121
Figure III-5 : Evolution de la tension en fonction du courant pour différentes configurations de torche.....	123
Figure III-6 : Evolution de l'enthalpie en fonction du courant pour différentes configurations de torche.....	123
Figure III-7 : Evolution de la tension en fonction du débit massique pour différentes configurations de torche et des courants de 500 ou 600 A.....	124
Figure III-8 : Evolution de l'enthalpie en fonction du débit massique pour différentes configurations de torche et des courants de 500 ou 600 A.....	124
Figure III-9 : Evolution de la tension en fonction du pourcentage d'hydrogène pour différentes configurations de torche.....	124
Figure III-10 : Evolution de l'enthalpie en fonction du pourcentage d'hydrogène pour différentes configurations de torche.....	124

Figure III-11 : Evolution des fluctuations de tension en fonction de l'enthalpie massique moyenne pour différentes configurations de torche.....	127
Figure III-12 : Evolution des fluctuations de tension en fonction de l'enthalpie et des paramètres de projection : (a) débit massique, (b) pourcentage d'hydrogène et (c) courant. Les flèches indiquent l'augmentation de ces valeurs.....	128
Figure III-13 : Courbes de tension (a) et de fréquence (b) pour les configurations C6.0ArV ₈ et C5.5ArV ₁ avec les paramètres de projection de référence.....	130
Figure III-14 : Courbes de tension (a) et de fréquence (b) pour les configurations C5.5ArV ₁ , C6.0ArV ₁ et C6.3ArV ₁ avec les mêmes paramètres de projection (Ar = 35 L/min, H ₂ = 4,5 L/min et I = 500 A).....	132
Figure III-15 : Courbes de tension (a) et de fréquence (b) pour les configurations C5.5ArV ₁ et D6.3ArV ₁ avec les mêmes paramètres de projection (Ar = 45 L/min, H ₂ = 4,5 L/min et I = 500 A).....	133
Figure III-16 : Courbes de tension (a) et de fréquence (b) pour les configurations C5.5ArV ₁ et C5.5N ₂ S ₂ avec les mêmes paramètres de projection (Ar = 35 L/min, H ₂ = 4,5 L/min et I = 500 A).....	135
Figure III-17 : Courbes de tension (a) et de fréquence (FFT) pour les configurations D6.3ArV ₁ et D6.3ArS ₂ avec les mêmes paramètres de projection (Ar = 33 L/min, H ₂ = 10 L/min et I = 600 A).....	136
Figure III-18 : Courbes de tension (a) et de fréquence (FFT) pour les configurations C6.0ArV ₈ , C5.5ArV ₁ et D6.3ArV ₁ avec des paramètres de projection similaires.....	138
Figure III-19 : Face avant du programme SDC optimisation du gaz porteur. Le graphique en bas à gauche représente l'évolution de I _{max} en fonction du gaz porteur.....	143
Figure III-20 : Evolution de l'intensité maximale des particules en fonction du débit de gaz porteur pour des poudres de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ de granulométrie -25+5 μm, -45+22 μm et -110+10 μm et une torche PTF4.....	145
Figure III-21 : Photos du montage utilisé pour mesurer les vitesses et températures des particules avec le SprayWatch® et les fluctuations de température avec la lunette optique et le monochromateur : (a) visualisation du montage avec la barrière d'air et (b) visualisation de la zone de mesure.....	147
Figure III-22 : Evolution des températures des particules en fonction de l'enthalpie massique du plasma.....	149

Figure III-23 : Evolution de la température des particules en fonction de l'enthalpie et du débit massique (a), du pourcentage d'hydrogène (b) ou du courant (c). Les flèches indiquent le sens de variation de ces paramètres.....	150
Figure III-24 : Evolution de la vitesse des particules en fonction de l'enthalpie massique du plasma.....	151
Figure III-25 : Evolution de la vitesse des particules en fonction de l'enthalpie et du débit massique (a), du pourcentage d'hydrogène (b) ou du courant (c). Les flèches indiquent le sens de variation de ces paramètres.....	152
Figure III-26 : Influence des fluctuations de tension sur les fluctuations de température des particules	153
Figure III-27 : Dispersion de la température des particules de zircone yttrée -25+5 μm à 110 mm en fonction de l'augmentation du débit massique (a), du pourcentage de H_2 (b) et du courant (c)	154
Figure III-28 : Influence des fluctuations de tension sur les fluctuations de vitesse des particules	155
Figure III-29 : Courbes FFT des fluctuations de température des particules pour les conditions de références de chaque torche.....	156
Figure III-30 : Collecte des particules après traitement thermique (a) : globale, au centre du jet plasma et en périphérie (b).....	159
Figure III-31 : Répartition granulométrie en volume des poudres collectées (collectes globale, centrale et en périphérie), pour la poudre -25+5 μm (a et b) et -110+10 μm (c et d) ...	161
Figure III-32 : Comparaison de la granulométrie de la poudre de zircone yttrée Médipure avant et après sédimentation : (a) en volume et (b) en nombre.....	165
Figure III-33 : Courbes granulométriques de la poudre -25+5 μm avant et après tamisage..	165
Figure III-34 : Schéma du montage en rotation (Limoges).....	168
Figure III-35 : Evolution de la température du substrat pour différentes distances de tir et différentes vitesses de déplacement de la torche.....	168
Figure III-36 : Images AFM sur du verre : sans préchauffage (a) et préchauffé à environ 250°C (distance = 90 mm et vitesse = 60 mm/s) (b) (échelle : la surface mesurée est un carré de 5 μm de côté).....	169
Figure III-37 : Evaluation de la répartition des splats en fonction du diamètre du jet : plus le numéro de la zone est important, plus le diamètre des splats doit être grand	170

Figure III-38 : Diagrammes représentant la distribution des splats en diamètre sur la plaque de verre en fonction de la torche et de la granulométrie de la poudre	170
Figure III-39 : Comparaison entre le diamètre des splats mesurés sur la plaquette en verre et la granulométrie de la poudre, pour les troches PTF4 et 3MB	171
Figure III-40 : Micrographies MEB des dépôts en coupe pour des débits de gaz porteur optimisés (a) et non optimisés (b) pour la poudre -25+5 μm	173
Figure III-41 : Micrographies MEB des dépôts de référence réalisés avec la poudre -110+10 μm (a) et la poudre -25+5 μm (b)	175
Figure III-42 : Mesure par porosimétrie au mercure : répartition de la porosité en fonction du diamètre des pores pour les dépôts de références	176
Figure III-43 : Evolution de la rugosité Ra et de la porosité en fonction de la distance de projection.....	178
Figure III-44 : Evolution de la rugosité Ra et de la porosité en fonction de la vitesse de déplacement de la torche	179
Figure III-45 : Evolution de la rugosité Ra et de la porosité en fonction du pourcentage d'hydrogène.....	180
Figure III-46 : Micrographies MEB des dépôts réalisés sans déplacement de la torche pour les différentes configurations de torche et pour les paramètres de référence	182
Figure III-47 : Evolution de l'écart-type de l'enthalpie en fonction de l'enthalpie moyenne	184
Figure III-48 : Evolution de la température moyenne des particules en fonction de l'enthalpie moyenne	184
Figure III-49 : Evolution de la vitesse moyenne des particules en fonction de l'enthalpie moyenne	184
Figure III-50 : Evolution de la porosité (a) et de l'épaisseur (b) des dépôts en fonction de l'enthalpie moyenne	185
Figure III-51 : Evolution de la porosité (a) et de l'épaisseur (b) des dépôts en fonction des fluctuations de tension.....	185
Figure III-52 : Micrographies MEB des dépôts réalisés sans déplacement de la torche pour les différentes configurations de torche et pour les paramètres de référence	187
Figure III-53 : Evolution de la valeur du skewness Rsk, avant et après dépôts, en fonction de la nature du sable (composition et taille des grains) et de la pression de sablage.....	190
Figure III-54 : Evolution de la valeur du skewness Rsk en fonction de la distance de tir (a), de la vitesse de déplacement de la torche (b) et du pourcentage d'hydrogène (c).....	191

Figure III-55 : Valeurs du skewness Rsk obtenues avant et après dépôt pour des paramètres de sablage et de dépôt identiques	192
Figure III-56 : Observations MEB des dépôts -25+5 μm non décapé (a), décapé pendant 15 min (b) et décapé pendant 1 heure (c).....	194
Figure III-57 : Evolution de l'épaisseur de dépôt attaqué en fonction de la durée du décapage (poudre -25+5 μm)	195
Figure III-58 : Evolution de la rugosité Ra (a) et du skewness Rsk (b) en fonction de la durée du décapage.....	195
Figure III-59 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) pour l'échantillon de référence et ceux immergés 5 et 10 min	196
Figure III-60 : Spectres de DRX pour l'échantillon de référence et l'échantillon immergé 60 min. Comparaison avec les fiches JCPDS (Joint Commitee on Powder Diffraction Standards).....	196
Figure III-61 : Micrographies MEB des surfaces du dépôt de référence (a) et du nouveau dépôt (b)	198
Figure III-62 : Micrographies MEB en coupe du dépôt de référence (a) et du nouveau dépôt (b).....	199

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés du quartz et du quartz amorphe [4]	32
Tableau I-2 : Principales propriétés de la zircone yttrée (13% massique).....	38
Tableau I-3 : Temps caractéristiques de la formation d'un dépôt par projection plasma [50]	64
Tableau I-4 : Paramètres de projection [61].....	76
Tableau I-5 : Paramètres de tir et résultats expérimentaux [62]	77
Tableau II-1 : Composition chimique des poudres (en % massique).....	90
Tableau II-2 : Caractéristiques géométriques des substrats	95
Tableau II-3 : Forme des tuyères disponibles pour la torche 3MB.....	97
Tableau III-1 : Dépôt de référence – principaux paramètres de tir	116
Tableau III-2 : Caractéristiques-clients des dépôts	117
Tableau III-3 : Caractéristiques du dépôt de référence	118
Tableau III-4 : Principales caractéristiques des torches et des tuyères employées	120
Tableau III-5 : Paramètres de projection pris comme références pour chaque configuration de torches	122
Tableau III-6 : Caractéristiques des jets plasma pour les configurations de référence	122
Tableau III-7 : Valeurs de la tension moyenne, des fluctuations de tension, de l'intensité et des fréquences obtenues pour les torches fonctionnant à l'argon et à l'azote	126
Tableau III-8 : Influence des paramètres de tir (débit massique, pourcentage d'hydrogène et courant) pour les configurations C6.0ArV ₈ et C5.5ArV ₁	131
Tableau III-9 : Influence du diamètre de l'anode : comparaison des configurations C5.5ArV ₁ , C6.0ArV ₁ et C6.3ArV ₁	132
Tableau III-10 : Influence des paramètres de tir (débit massique, pourcentage d'hydrogène et courant) pour les configurations C5.5ArV ₁ et D6.3ArV ₁	134
Tableau III-11 : Influence des paramètres de tir (débit massique, pourcentage d'hydrogène et courant) pour les configurations C5.5ArV ₁ et C5.5N ₂ S ₂	135
Tableau III-12 : comparaison D6.3ArV ₁ et D6.3ArS ₂ : résultats expérimentaux	137
Tableau III-13 : Comparaison des configurations C6.0ArV ₈ , C5.5ArV ₁ et D6.3ArV ₁ : paramètres de projection	137
Tableau III-14 : Comparaison des configurations C6.0ArV ₈ , C5.5ArV ₁ et D6.3ArV ₁ : propriétés du jet plasma et fluctuations de tension	138

Tableau III-15 : Evolution de l'intensité et de la fréquence du pic 1 des courbes FFT, de la tension moyenne, des fluctuations de tension et de l'épaisseur de la couche limite froide en fonction des paramètres de projection et de la nature des mélanges plasmagènes ...	139
Tableau III-16 : Evolution de l'épaisseur de la couche limite froide en fonction du débit d'hydrogène, à enthalpie quasi-constante	141
Tableau III-17 : Diamètre et position de l'injecteur dans le cas des torches PTF4 et 3MB ..	143
Tableau III-18 : Optimisation du gaz porteur : paramètres de tir.....	144
Tableau III-19 : Comparaison entre les températures de particules obtenues par pyrométrie rapide et celles données par le SprayWatch	148
Tableau III-20 : Comparaison des fréquences de fluctuations de tension et de température des particules	156
Tableau III-21 : Fréquence des fluctuations de tension d'arc et paramètre S en fonction des torches et des conditions de tir	157
Tableau III-22 : Collecte des particules après traitement thermique : paramètres de tir	160
Tableau III-23 : Tableau regroupant les micrographies MEB des poudres initiales et collectées	160
Tableau III-24 : Valeurs caractéristiques des courbes granulométriques : d10, d50 et d90, pour les poudres initiales et collectées	162
Tableau III-25 : Etude du préchauffage : paramètres de tir	167
Tableau III-26 : Optimisation du gaz porteur : paramètres de tir.....	173
Tableau III-27 : Paramètres de projection de référence pour les poudres de zircone yttrée de granulométrie comprise entre 10 et 110 μm et 5 et 25 μm	174
Tableau III-28 : Rugosité, épaisseur et porosité des dépôts de référence	174
Tableau III-29 : Influence de la distance de tir, de la vitesse de déplacement de la torche 3MB-G et du pourcentage d'hydrogène sur la rugosité et la densité des dépôts obtenus avec la poudre -25+5 μm : paramètres de tir et résultats expérimentaux.....	177
Tableau III-30 : Epaisseur et porosité des dépôts réalisés sans déplacement de torche.....	183
Tableau III-31 : Paramètres de projection et résultats expérimentaux.....	186
Tableau III-32 : Effet de la pression et de la nature du sable sur la valeur du skewness, avant et après dépôt : paramètres de tir et résultats expérimentaux.....	189
Tableau III-33 : Influence de la distance de tir, de la vitesse de déplacement de la torche et du pourcentage d'hydrogène sur la valeur du skewness	191

Tableau III-34 : Valeurs de skewness obtenues avant et après dépôt pour des paramètres de sablage et de tir identiques	192
Tableau III-35 : Etude du décapage : paramètres de tir	193
Tableau III-36 : Paramètres de projection de référence et optimaux	197
Tableau III-37 : Caractéristiques-clients des dépôts	197
Tableau III-38 : Valeurs moyennes des rugosités Ra, Rz et Rsk	198
Tableau III-39 : Epaisseur et porosité du dépôt de référence et du nouveau dépôt	199

Introduction

La fabrication des semi-conducteurs requiert de nombreuses étapes nécessitant l'emploi de techniques physiques ou chimiques en phase vapeur (PVD : Physical Vapour Deposition, CVD : Chemical Vapour Deposition). Ces techniques permettent de déposer sur des « wafers » ou tranches (substrats en silicium servant de matériaux de bases pour les semi-conducteurs) aussi bien des métaux (aluminium, cuivre, titane, tantale ou tungstène) que des diélectriques (SiO_2 , Si_3N_4 ...).

Ces dépôts CVD ou PVD sont réalisés dans des enceintes (ou dômes) en quartz, qui sont revêtues en même temps que les substrats. Une fois que cette couche « polluante » déposée sur les parois atteint une certaine épaisseur, elle se fissure. Des particules peuvent alors se décrocher, générant ainsi des défauts dans les wafers. Un temps moyen d'utilisation de l'enceinte a donc été défini : le MTBF (Mean Time Between Failure) [1].

Ce temps d'utilisation a été amélioré en augmentant la rugosité de la surface interne des enceintes, c'est à dire en augmentant le nombre de sites d'accrochage (ou de nucléation). Cette rugosité peut-être obtenue par des techniques mécaniques, comme le sablage, l'attaque chimique, la gravure à l'acide ou en utilisant des techniques de projection thermique.

La société Edwards a résolu ce problème au moyen de deux procédés de projection thermique suivant la nature des matériaux :

- pour les métaux, il s'agit de la projection arc-fils (TWAS : Twin Wire Arc Spray),
- pour les diélectriques, la projection par plasma d'arc est employée.

Il a été démontré que l'utilisation de zircone yttrée permet d'accroître le nombre de sites d'accrochage, augmentant ainsi le MTBF d'un facteur supérieur à 4.

Une fois les enceintes arrivées en fin de vie, la couche « polluante » CVD ou PVD déposée sur les parois est décapée chimiquement par une solution acide (mélange de HF, HNO_3 et H_2O en proportion 1/1/1). Toutefois, comme le dépôt de zircone yttrée contient plus

de 15% de porosité en volume, avec un pourcentage non négligeable de porosité ouverte, ainsi que des macro et microfissures, cette solution atteint le quartz par infiltration et le décape. Ainsi, lors du nettoyage des enceintes, il y a à la fois décapage du dépôt CVD, de la zircone et du quartz, limitant la durée de vie des dômes.

Le premier objectif de cette thèse est donc de densifier les dépôts de zircone yttrée réalisés par la société Edwards, dans le but de limiter l'infiltration par la solution de décapage et d'augmenter la durée de vie des enceintes en quartz. Le dépôt obtenu sera ainsi nettoyable, c'est-à-dire que seul le dépôt « polluant » sera décapé. Le dépôt protecteur en zircone sera ainsi conservé et réutilisable.

Cependant, la densification du dépôt protecteur doit se faire sans réduction de sa rugosité. Cette rugosité en surface est nécessaire, car elle conditionne le nombre de sites d'accrochage ou de nucléation. Il serait intéressant de pouvoir densifier le dépôt tout en augmentant ce nombre de sites, bien que ce soient là deux critères antagonistes. En effet, une densification s'accompagne généralement d'un lissage de la surface.

Par ailleurs, la société Edwards possède une installation de projection plasma fonctionnant essentiellement avec des mélanges gazeux à base d'azote. Or généralement, les dépôts de zircone yttrée sont projetés avec des mélanges plasmagènes à base d'argon. Le second objectif de cette thèse est de comparer ces deux mélanges plasmagènes argon et azote, via l'étude des propriétés du plasma, telles que son enthalpie et les fluctuations de tension aux bornes de la torche, et d'en déduire celui qui permet d'obtenir le dépôt le plus dense tout en conservant ou améliorant la rugosité de surface.

En effet, en projection plasma, l'arc électrique généré entre l'anode et la cathode, est, dans la zone d'accrochage à l'anode, soumis à deux forces opposées : celle de traînée et celles de Lorentz. Il se déplace donc continûment le long de la paroi anodique, générant des fluctuations de tension aux bornes de la torche, modifiant les propriétés thermiques du plasma (fluctuations de l'enthalpie du plasma et donc de sa température et de sa vitesse). Ces fluctuations de tension dépendent de facteurs géométriques, tels que le diamètre de l'anode et sa géométrie interne, de facteurs électriques, tel que le courant imposé, et de facteurs gazeux, nature et composition du mélange plasmagène.

En résumé, le premier objectif de cette thèse est de densifier des dépôts de zircone yttrée, déposé sur du quartz, pour les rendre imperméable à la solution de nettoyage, tout en conservant, voire en améliorant, sa rugosité de surface. Le second objectif est de comparer deux sortes de mélanges plasmagènes, l'un à base d'argon et l'autre à base d'azote, et de déterminer celui qui permettra d'obtenir une densification optimale.

Ces travaux de recherche se sont déroulés dans le cadre d'une coopération entre la société Edwards et le laboratoire SPCTS (Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface) de l'Université de Limoges.

La première partie de ce mémoire est consacrée au contexte général de cette étude. Après avoir présenté les matériaux employés ainsi que leurs propriétés, le principe de la projection plasma sera abordé. Nous nous intéresserons à son mode de fonctionnement et à l'influence de divers paramètres de projection. Le problème de l'injection de la poudre et du traitement des particules dans le jet plasma seront plus particulièrement décrits. Puis, après la formation des dépôts, l'influence des fluctuations de tension sur les propriétés thermiques du plasma seront traitées. Enfin, différentes méthodes de densification d'un dépôt de zircone yttrée seront présentées.

Les dispositifs expérimentaux et la méthodologie utilisés pour mener à bien cette étude, tant au niveau du procédé que des techniques des caractérisations des particules en vol et des dépôts font l'objet de la deuxième partie. Après la présentation des poudres projetées et de leurs propriétés, les installations de projection plasma, disponibles aussi bien au sein du laboratoire SPCTS que de la société Edwards, seront décrites. Puis, les systèmes de contrôle en ligne seront abordés : d'une part, les systèmes industriels tels que le SDC® et le SprayWatch® et d'autre part, les systèmes de mesures des fluctuations de tension et de température des particules développés au cours ce travail de recherche. Ce chapitre se terminera par la présentation des techniques d'analyse et de caractérisation des dépôts.

La troisième partie est dédiée aux résultats obtenus. Après une description du dépôt de zircone yttrée actuellement réalisé à Edwards, nous commencerons ce chapitre par l'étude comparative des torches via l'enthalpie du plasma et les fluctuations de tensions et leurs influences sur le traitement thermique des particules. Ensuite, l'analyse des dépôts sera plus particulièrement abordée : influence des paramètres de projection, de la granulométrie des

poudres, des fluctuations de tension,... sur la densification, la rugosité et la résistance à la solution chimique des dépôts. Enfin, la conclusion de cette partie se traduira par la sélection d'un dépôt « optimal » et sa validation aussi bien au sein de l'entreprise que par le client.

La dernière partie de ce mémoire permettra de faire un bilan de l'ensemble des résultats et de conclure sur le dépôt choisi. Nous aborderons également les perspectives s'offrant à la poursuite de ce travail.

I/ Etude Bibliographique

L'objectif de cette thèse est d'augmenter la densification d'un dépôt de zircone yttrée réalisé par projection plasma à l'intérieur de coupes en quartz. Ceci est fait afin d'améliorer leur résistance à une attaque chimique mélangeant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces coupes sont utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs, où elles servent d'enceintes CVD. Après utilisation, elles sont entièrement nettoyées avec le mélange acide HF-HNO₃-H₂O, puis elles sont à nouveau revêtues et réutilisées. La société Edwards souhaiterait pouvoir nettoyer ces coupes sans avoir besoin de refaire un dépôt ensuite.

Cette partie est consacrée, dans un premier temps, à la description des matériaux utilisés, c'est-à-dire le quartz et la zircone yttrée qui sont respectivement employés en tant que substrat et en tant que matériau projeté. Les propriétés des matériaux sont abordées ainsi que la résistance de la zircone yttrée au mélange acide.

Dans un second temps, la technique de projection plasma est présentée : principe de fonctionnement de la torche, injection de la poudre et traitement des particules, ainsi que différentes techniques de densification de dépôts de zircone yttrée actuellement employées en laboratoire de recherche et/ou en industrie.

I-1/ Les matériaux

I-1.1 Le quartz

La silice, SiO₂, est un des éléments les plus répandus dans la croûte terrestre. Elle se trouve dans la nature sous un très grand nombre de formes anhydres : généralement à l'état de quartz et, plus rarement, à l'état de tridymite, de cristobalite ou de silice vitreuse (forme non cristallisée) [2]. Chacune de ces espèces fondamentales comporte elle-même plusieurs variétés stables dans un domaine de température donné [3]. Les états de transformation de la silice anhydre et donc du quartz peuvent être représentés par le schéma suivant (Figure I-1) :

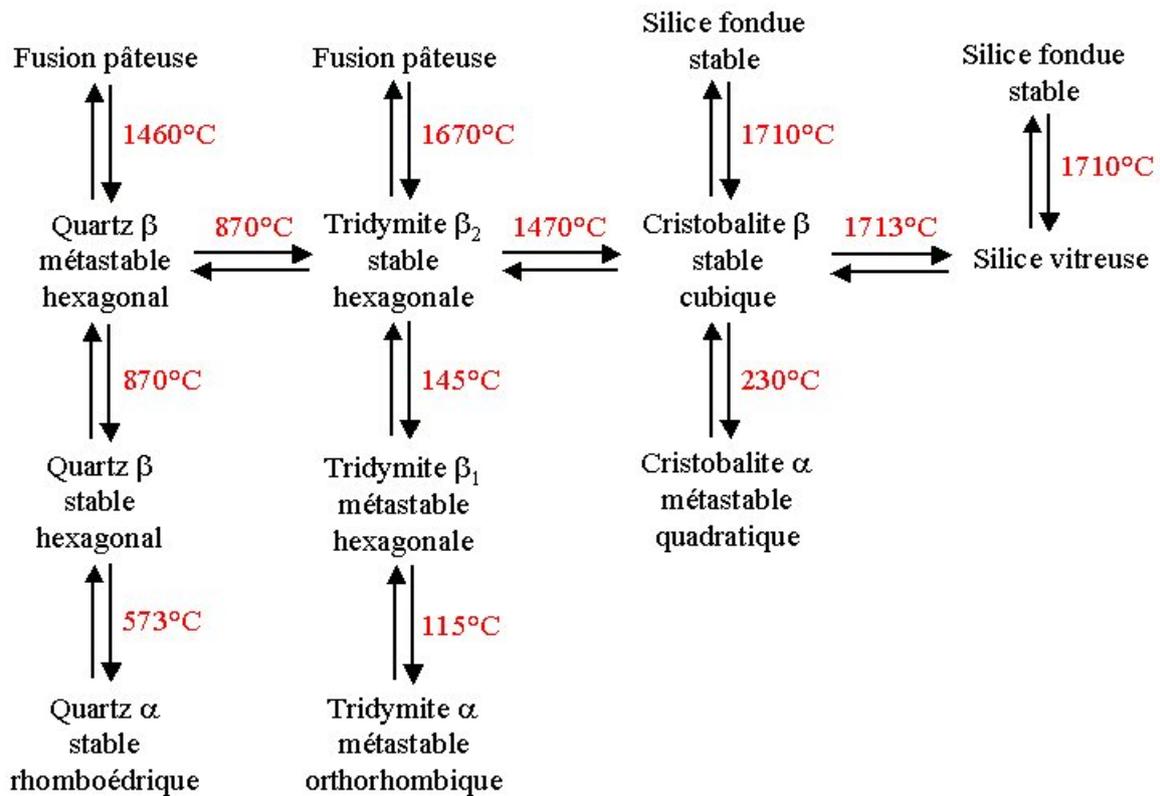


Figure I-1 : Les différents états de transformation de la silice anhydre [2] [3]

Le quartz se trouve dans les roches ignées (granites, granulites) et les roches sédimentaires (sable, grès, quartzite), d'où il peut être extrait à l'état pur (par exemple par lavage d'un sable quartzueux à l'acide).

Une fois le quartz fondu, le produit résultant est appelé « fused quartz » (quartz amorphe) ou « fused silica » si la silice utilisée est un dérivé synthétique. Le Tableau I-1 présente quelques propriétés du quartz cristallin et du quartz amorphe :

Tableau I-1 : Propriétés du quartz et du quartz amorphe [4]

	Quartz	Quartz amorphe
Masse volumique (kg.m ⁻³)	2650	2200
Point de fusion (°C)	entre 1650 et 1750	1745
Chaleur spécifique (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹) à 25°C	733	670-740
Conductivité thermique à 20°C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	9,5	1,46
Coefficient de dilatation thermique (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	7,64 à 20°C	0,54 de 20 à 1000°C
Dureté Vickers (GN.m ⁻²) (charge : 3N)	-	9.8

Le quartz est généralement employé en optique (lentilles, fenêtres, prismes, tubes optiques...), mais aussi comme isolant pour des applications électroniques ou comme creuset pour la fabrication de semi-conducteurs. Cette thèse porte sur le revêtement de la coupole pour des installations CVD, utilisées dans le domaine des semi-conducteurs, coupole réalisée en quartz.

I-1.2 La zirconne

I-1.2.1 Propriétés

La zirconne (ZrO_2), ou oxyde de zirconium, se trouve sous sa forme quasiment pure dans la baddeleyite et est combinée à la silice dans le zircon [5]. Outre les propriétés communes aux céramiques, telles que la dureté, la résistance à l'usure, un haut point de fusion ($2590^\circ C$), elle possède des caractéristiques qui la distinguent des autres céramiques. Sa conductivité thermique est très faible ($\sim 2 \text{ W/m.K}$) et varie peu avec la température et son coefficient de dilatation thermique est relativement élevé ($\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) pour une céramique [6].

Jusqu'à $1700-1800^\circ C$, la zirconne est peu sensible à l'action de la plupart des gaz et vapeurs. Son caractère amphotère lui permet de résister à de nombreux acides et à l'action de certains produits basiques (excepté H_2S chaud, HF ou la potasse fondue).

I-1.2.2 Structure cristalline de ZrO_2

a) Phases

La zirconne se caractérise par son polymorphisme : elle se présente sous 3 formes cristallographiques suivant le domaine de température (Figure I-2).



Figure I-2 : Les changements de phases de la zirconne

De la température ambiante à 1170°C, la zirconse se présente sous forme monoclinique, de 1170°C à 2370°C, sous forme tétragonale et de 2370°C à 2710°C, sous forme cubique (où elle est un bon conducteur ionique) [5].

Chaque forme correspond à une structure de type fluorine (cubique faces centrées), de plus en plus déformée lors du passage de la variété haute température à la variété basse température [7] (Figure I-3).

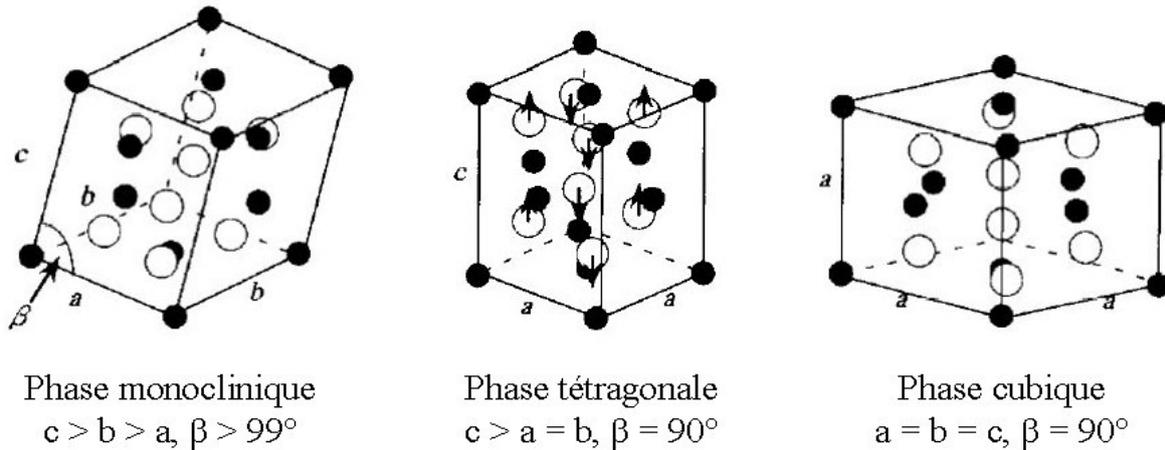


Figure I-3 : Représentation structurale des phases de la zirconse [7]
 ○ : atome d'oxygène ● : atome de zirconse

C'est sous sa forme cubique que la zirconse possède les meilleures propriétés : résistance mécanique, ténacité, conductivité ionique.

Cependant, comme le montre le diagramme de phase (Figure I-4), la phase cubique n'est stable qu'à haute température et, lors du refroidissement, le retour à la phase monoclinique, moins dense, s'effectue avec une augmentation de volume de 3 à 5% vers 800°C, ce qui produit des fissurations [8] [9]. Cette variation de volume rend impossible la fabrication de pièces mécaniques en zirconse pure. Il faut donc stabiliser les formes cubique ou tétragonale non transformable à la température ambiante.

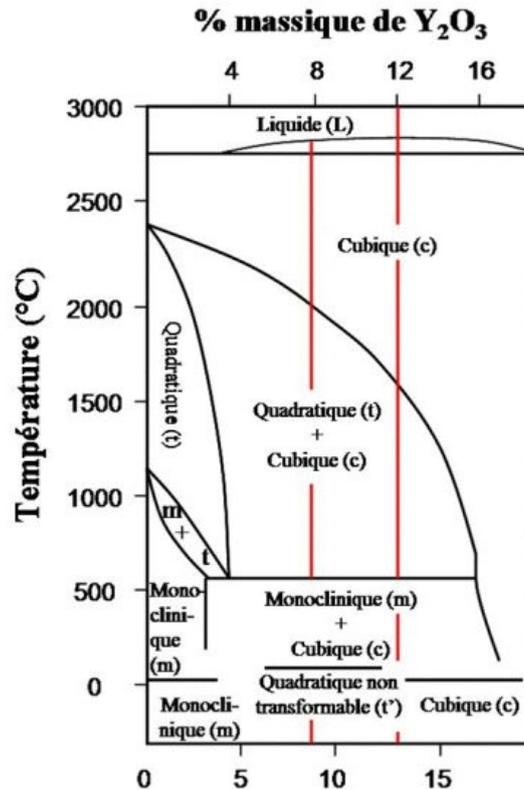


Figure I-4 : Diagramme de phase ZrO₂-Y₂O₃

b) Stabilisation de la zirconne

La stabilisation de la zirconne, en phase cubique, à température ambiante, peut être réalisée par création de solutions solides de substitution où l'ion Zr⁴⁺ est remplacé par des cations de valence inférieure (Ca²⁺, Mg²⁺, Y³⁺,...). En fonction du pourcentage de dopants, la zirconne obtenue est soit totalement stabilisée (phase cubique), soit partiellement stabilisée (phase tétragonale métastable).

Par exemple, avec un dopage à 13% en masse de Y₂O₃, la zirconne est complètement stabilisée sous forme cubique à température ambiante. Les ions Zr⁴⁺ forment la matrice cubique faces centrées et la plupart des sites tétraédriques sont occupés par des ions O²⁻. Des lacunes d'oxygènes sont créées durant la substitution de Zr⁴⁺ par Y³⁺, pour maintenir la neutralité de charge du système [10] [11]. A haute température, ces lacunes sont mobiles et donnent naissance à la conductivité ionique par l'intermédiaire d'un mécanisme lacunaire de diffusion. Une forte concentration en lacunes d'oxygène permet d'avoir une bonne mobilité des ions d'oxygène à travers la couche de zirconne partiellement ou totalement stabilisée. En effet, augmenter le nombre de lacunes d'oxygène permet de diminuer la teneur en défauts

ponctuels du sous-réseau cationique, la mobilité des cations est alors faible et une forte mobilité des ions d'oxygène est favorisée [12][13][14][15][16]. Notons que la zircone a naturellement 4,1 % de lacunes d'oxygène.

I-1.2.3 Le système ZrO_2 - Y_2O_3

Généralement, le dopage est réalisé avec de l'oxyde d'yttrium: $Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + V_0^{\circ\circ} + 3O_0^x$ avec la notation de Kroger Vink (où $V_0^{\circ\circ}$ est la concentration de lacunes anioniques). La poudre de zircone totalement stabilisée à l'oxyde d'yttrium (13% en masse de Y_2O_3) s'appelle alors Ytria Stabilized Zirconia (Y.S.Z.). La zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Partially Ytria Stabilised Zirconia : P.Y.S.Z.), quant à elle, se trouve sous forme tétragonale non transformable et possède entre 6 et 13% en masse de Y_2O_3 (Figure I-4) [7].

Le mécanisme de dopage [17], est l'association d'un cation 3+ (Y^{3+}) avec une seule lacune en oxygène (Eqn. I-1).

$$\{Y'_M V_0^{\circ\circ}\}^{\circ} = Y'_M + V_0^{\circ\circ} \quad \text{Eqn. I-1}$$

La conductivité ionique de la zircone stabilisée a un comportement de type Arrhénius avec la température et dépend aussi fortement de la microstructure, de la cohésion des grains, du taux d'impuretés (Eqn. I-2). Cette dépendance est surtout vraie pour des températures inférieures à 700°C ; au-delà elle devient négligeable [17] [18] [19].

$$\sigma_T = \left(\frac{A'}{W}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_A}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m + \Delta H_A}{kT}\right) \quad \text{Eqn. I-2}$$

Avec : σ_T la conductivité électrique totale de la zircone ($S.m^{-1}$),

W le nombre d'orientations des associés,

ΔS_A l'entropie d'association ($J.mol^{-1}.K^{-1}$),

ΔH_A l'enthalpie d'association ($J.mol^{-1}$),

ΔH_m l'enthalpie d'activation de diffusion ($J.mol^{-1}$),

et :

$$A' = \left(\frac{q^2}{kW}\right) a^2 v_0 N_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_A}{k}\right) \quad \text{Eqn. I-3}$$

Avec : q la charge (C),
 k la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$),
 T la température (K),
 a la distance de saut d'une lacune (m),
 ν_0 la fréquence appropriée de vibration de la maille (Hz),
 ΔS_m l'entropie d'activation de diffusion ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),
 N_0 le nombre de lacune.

L'énergie d'activation est donnée par l'équation suivante :

$$E_a = \Delta H_m + \Delta H_A \quad \text{Eqn. I-4}$$

Si on suppose que les lacunes d'oxygène sont complètement libres et que la conductivité augmente proportionnellement avec la concentration de dopant, la conductivité électrique totale de la zircone peut s'exprimer par (Eqn. I-5) :

$$\sigma_T = A' C_M \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad \text{Eqn. I-5}$$

Avec : C_M la concentration totale de dopant exprimée en fonction des sites de cations

La conductivité ionique de la zircone stabilisée dépendant de la concentration en masse de dopant utilisée, une conductivité maximale est atteinte lorsque la stabilisation est complète avec un minimum de dopant. Pour l'oxyde d'yttrium, le pourcentage en masse nécessaire à la stabilisation de la zircone dans sa phase cubique à température ambiante est de 13%, comme le montre la Figure I-4. Cette conductivité ionique est indépendante de la pression partielle d'oxygène sur une grande plage de températures.

Le tableau suivant (Tableau I-2) regroupe les principales caractéristiques de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (13% massique):

Tableau I-2 : Principales propriétés de la zircone yttrée (13% massique)

Masse volumique (kg.m^{-3})	5900
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	2590
Chaleur spécifique ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)	400-500
Conductivité thermique à 20°C ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) (mise en forme par frittage)	2,2-3,2
Coefficient de dilatation thermique de 20 à 1000°C ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	10-11
Résistivité électrique à 20°C (Ohm.m)	10^{11} - 10^{12}
Résistance diélectrique (kV.mm^{-1})	9
Dureté Vickers (GN.m^{-2}) (charge : 3N)	11,8
Résistance à la flexion (MPa)	800-1500

I-1.2.4 Applications

Les dépôts de zircone yttrée réalisés par projection plasma sont employés pour de nombreuses applications :

- Ils servent de protection thermique (T.B.C. : Thermal Barrier Coating), principalement dans les moteurs en aéronautique, mais aussi dans les turbines à gaz et dans les moteurs diesel (essentiellement pour améliorer la combustion et limiter le rejet de particules de carbone dans ce dernier cas). Il s'agit généralement d'une couche poreuse (10 à 15% en volume) et isolante qui, grâce à sa faible conductivité thermique (moins de $1,5 \text{ W/m.K}$), permet de faire chuter rapidement la température à travers le dépôt. En effet, la surface de contact entre les lamelles étant réduite (30 à 60%), la conductivité thermique est plus faible que celle d'un matériau fritté.
- La zircone yttrée est également employée pour la réalisation des électrolytes des piles à combustible à oxyde solide (S.O.F.C. : Solid Oxide Fuel Cell), mais cette fois-ci à l'état complètement dense.
- Grâce à sa dureté élevée (supérieure à 11 GN.m^{-2} – dureté Vickers, sous 3N), la zircone yttrée est également utilisée comme protection anti-usure.

- Dans le cadre de cette étude, les dépôts de zircone yttrée protègent des enceintes CVD en quartz lors de leur nettoyage par une solution chimique ou leur utilisation en atmosphère acide, augmentant ainsi la durée de vie de ces dernières.

I-1.2.5 Effet du mélange HF/HNO₃/H₂O sur ZrO₂-Y₂O₃

Actuellement, la société Edwards utilise une solution aqueuse d'acides fluorhydrique et nitrique, afin de nettoyer leurs coupes en quartz. Le dépôt étant relativement poreux, la solution chimique pénètre jusqu'à l'interface quart-zircone, favorisant ainsi une délamination du dépôt. Ceci permet de nettoyer les dômes, mais supprime entièrement le dépôt protecteur en zircone yttrée. Une augmentation de la densité du dépôt éviterait la délamination à l'interface. Le dépôt de zircone yttrée serait ainsi nettoyé de la pollution issue de son utilisation en CVD et réutilisable. Cependant, quelle est l'influence de la solution chimique sur la composition du dépôt ?

Des essais ont été menés sur des membranes poreuses en zircone yttrée (7% en masse de Y₂O₃), par F. Shojai et T. Mäntylä., pour différentes solutions acides, dont HF et HNO₃ [20]. Ces essais montrent que l'yttrium est fortement dissout par l'acide HNO₃ (pH = 2) et peu attaqué par HF (pH = 3). Il semble que dans une solution d'acide fluorhydrique, l'yttrium du dépôt se recombine avec 3 atomes de fluor pour former le composé YF₃. Cette fine couche protectrice en surface du dépôt est insoluble.

La zircone, quant à elle, n'est que faiblement attaquée par HF et HNO₃ [20] [21]. Cependant, des recherches montrent que l'utilisation d'acide fluorhydrique favorise une transformation de phase : la zircone passe d'une structure tétragonale ou métastable à une structure monoclinique [22] [23]. Ceci se traduit par une augmentation de volume du dépôt.

En ce qui concerne les dépôts polluants, tous les métaux sont attaqués par la solution chimique, de même que les diélectriques tels que SiO₂ [20].

En conclusion, le passage dans une solution chimique à base d'acides fluorhydrique et nitrique permet de nettoyer les dômes des dépôts polluants issus de leur utilisation en CVD. Par contre, il ne laisse pas indemne la couche de zircone yttrée, car il se produit des réactions chimiques en surface.

I-2/ La projection plasma conventionnelle

La projection par plasma, qui fait partie des techniques de projection thermique, est un procédé qui permet de projeter de fines particules (10 à 100 μm) métalliques ou non, dans un état fondu ou semi-fondu, sur des substrats préalablement préparés. Cette source de chaleur, de température supérieure à 8000 K à la pression atmosphérique, permet de fondre tout matériau dont les températures de fusion et de vaporisation ou décomposition ont au moins 300 K de différence [24].

I-2.1 Principe de fonctionnement

Ce procédé peut se décomposer en 4 domaines différents (figure 1) :

- 1- génération du jet plasma au sein de la torche ;
- 2- injection de la poudre, en aval du pied d'arc, à l'aide d'un gaz porteur, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur de la tuyère ;
- 3- traitement des particules dans l'écoulement plasma ;
- 4- construction du dépôt par impact de particules fondues qui s'écrasent sous forme de lamelles, se solidifient et s'empilent les unes sur les autres.

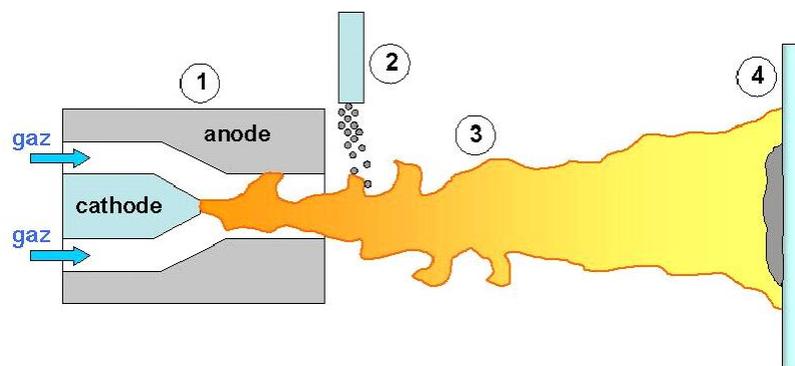


Figure I-5 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc

I-2.1.1 Génération du jet plasma

Le procédé par plasma d'arc en courant continu consiste à créer une décharge électrique, de haute tension (5-10 kV) et de haute fréquence (quelques MHz), entre l'anode et la cathode d'une torche plasma, afin d'initier un arc en courant continu. La cathode, en forme

de tige avec une extrémité conique, est en tungstène thorié (2% en masse de thorine), tandis que l'anode, concentrique de forme cylindrique, est en cuivre électrolytique de haute pureté (sans oxygène) soit nu, soit recouvert d'un manchon en tungstène. Un mélange gazeux (gaz plasmagène), soufflé à travers l'arc, est chauffé par effet Joule et est partiellement ionisé pour former le plasma. Celui-ci est éjecté de la tuyère à grande vitesse (500 à 2000 m/s), suivant ses dimensions et les paramètres de fonctionnement, et à hautes températures (comprises entre 8000 et 13 000 K environ) [25]. Pour éviter une détérioration rapide des tuyères, ces dernières sont refroidies par une circulation d'eau sous pression (0,15 à 0,2 MPa). Cette circulation d'eau permet d'évacuer la quantité de chaleur importante dissipée par l'arc (jusqu'à 50% de la puissance dissipée) à la surface des électrodes et plus particulièrement de l'anode (puisque 95% du refroidissement de la cathode est assuré par l'émission d'électrons).

Plusieurs zones au sein du jet plasma peuvent se distinguer au cours de son fonctionnement (Figure I-6).

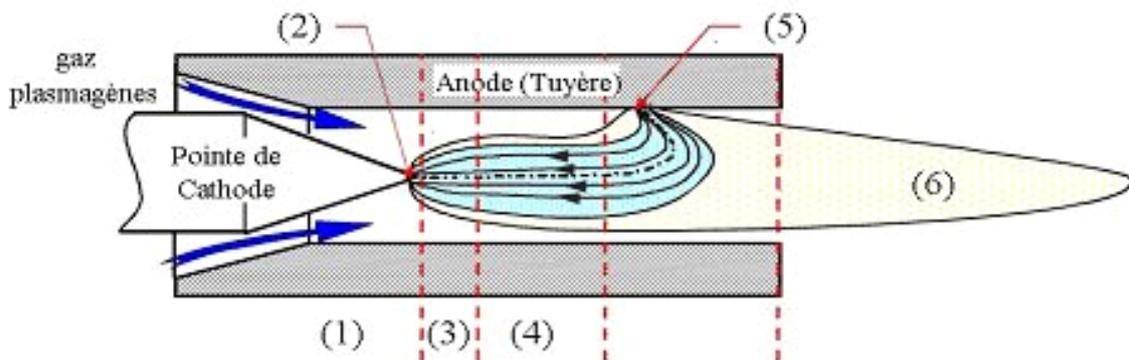


Figure I-6 : Coupe d'une torche à plasma en fonctionnement

- La **zone (1)** correspond à l'injection des gaz plasmagènes froids. Leur mode d'injection (semi-axial ou en vortex) conditionne l'écoulement au voisinage de la pointe de la cathode et influe fortement sur les propriétés et le comportement de l'arc [26].

Classiquement pour la projection de la zircone, le gaz plasmagène utilisé est un mélange Ar-H₂ (25% de H₂ en volume) qui correspond à un bon compromis entre les propriétés thermiques (conductivité), la viscosité et la quantité de mouvement du plasma pour l'entraînement des particules [27]. En effet, l'argon, qui est un gaz lourd, permet un bon transfert de quantité de mouvement plasma-particules et confère la vitesse au jet plasma.

L'hydrogène, quant à lui, permet d'améliorer le transfert de quantité de chaleur. L'utilisation d'hélium dans les plasmas ternaires (Ar-He-H₂), pour la projection de la zircone, est également courante. Elle permet d'obtenir des mélanges plus visqueux (entre 10 000 et 14 000 K) par rapport à des plasmas binaires (Ar-H₂), ce qui retarde le mélange du jet avec l'air ambiant [27]. L'azote peut également remplacer l'argon comme gaz lourd. Il confère au jet plasma un flux thermique plus élevé et un écoulement plus important, bien qu'il rende le jet moins stable.

- La tache cathodique, **zone (2)**, surface de quelques dixièmes de mm² située à la pointe de la cathode, est le lieu d'émission des électrons nécessaires au fonctionnement de l'arc électrique. La densité de courant peut être calculée, dans une première approximation, par la loi de Richardson-Dushman [28] [29] qui s'écrit :

$$j = AT^2 \cdot e^{-\frac{e \cdot \phi}{k \cdot T}} \quad \text{Eqn. I-6}$$

Avec : j la densité de courant (A.m⁻²),

A une constante dépendant du matériau utilisé (A.m⁻².K⁻²),

e la charge de l'électron : $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C,

ϕ le potentiel d'extraction du matériau (4,5 eV pour le tungstène pur et 2,5 eV pour du tungstène thorié avec 2% en masse de thorine),

T la température (K),

k la constante de Boltzmann : $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹

Afin de disposer d'une densité de courant élevée, la température T doit être importante (supérieure à 3500 K), ce qui implique d'utiliser des matériaux réfractaires comme le tungstène. La tache cathodique atteignant des températures dépassant les 3800 K, cette zone se trouve alors dans un état de fusion. C'est pour cela que la cathode est dopée avec de la thorine afin d'abaisser le potentiel d'extraction (ϕ). En effet, par rapport à du tungstène pur, le tungstène thorié permet de diminuer la température de quelques centaines de Kelvin (pour une même densité de courant), de limiter la taille de la zone de fusion et donc de réduire la vitesse d'érosion de la cathode. Ceci se fait jusqu'à ce que la thorine disparaisse d'abord par diffusion vers la tache cathodique et puis par évaporation sur celle-ci.

- La **zone (3)** est la zone de développement de la colonne d'arc, caractérisée par un écoulement laminaire. Celle-ci est délimitée par une enveloppe isotherme ($T > 7500-8000 \text{ K}$) à l'intérieur de laquelle la conductivité électrique des gaz est suffisamment élevée pour permettre le passage du courant (Figure I-7). La température minimum nécessaire pour que le courant circule dépend de la nature des gaz plasmagènes utilisés. L'expansion plus ou moins importante de la colonne d'arc est fonction du mode d'injection du gaz plasmagène (Figure I-6), de la géométrie de la cathode, du diamètre interne de la tuyère, de la nature et du débit masse des gaz plasmagènes. Comme l'indique la Figure I-7, la température doit être d'au moins $14\,000 \text{ K}$ pour que l'hélium pur soit conducteur, alors qu'avec l'argon ou l'hydrogène $7000-7500 \text{ K}$ suffisent. Nous pouvons également constater que l'argon et l'azote purs, ainsi que les mélanges Ar-H₂ et N₂-H₂ ont une conductivité électrique relativement proche. Il en va de même du mélange Ar-He, jusqu'à plus de 80% en volume d'hélium. Une partie relativement faible du gaz plasmagène introduit va être pompée par les forces magnétohydrodynamiques induites lors du développement de l'arc à partir de la pointe de la cathode et ionisée dans la colonne d'arc pour former le plasma. Le complément « froid » du gaz plasmagène qui s'écoule autour de celle-ci va participer à sa stabilisation.

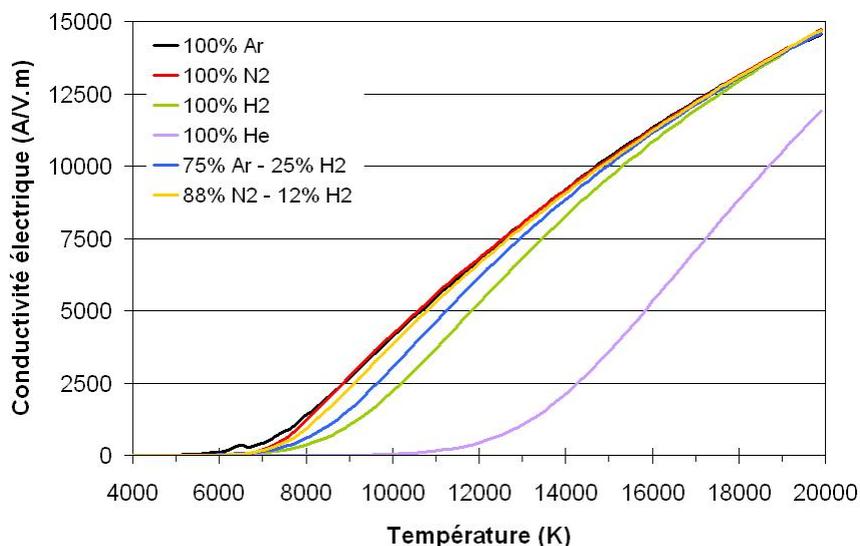


Figure I-7 : Conductivité électrique de différents gaz plasmagènes en fonction de leur température à 10^5 Pa [30]

- La **zone (4)** correspond à la colonne d'arc développée. Dans cette zone, des turbulences prennent progressivement naissance en périphérie de la colonne, ce qui favorise le mélange entre les gaz froids plasmagènes et celle-ci.

- La **zone (5)** est la zone d'accrochage anodique (ou pied d'arc) qui permet de boucler le circuit électrique. L'accrochage intervient lorsque la couche froide entourant la colonne d'arc s'est suffisamment réchauffée (ce qui induit le développement de turbulences participant au réchauffement de la couche froide). La traversée de l'écoulement de gaz plus froids en périphérie de la tuyère provoque une constriction de la colonne d'arc, dite de connexion, entre la colonne d'arc axiale et la paroi de la tuyère anodique. La surface de la tache anodique étant faible (quelques dixièmes de mm^2), il se produit un échauffement intense conduisant localement à la fusion, voire à l'évaporation du matériau constituant l'anode. Même un refroidissement d'eau sous pression ne peut évacuer les flux (pouvant largement dépasser 10^9 W.m^{-2}) imposés localement à l'anode. L'intégrité de la tuyère ne peut être conservée que si le point d'accrochage se déplace continuellement (ce qui se produit naturellement).

- La **zone (6)** est l'écoulement du plasma en extinction qui va former le jet en sortie de tuyère. Le plasma qui est à la fois un milieu possédant une densité faible (moins de 1/30 de celle du gaz froid), une température et une vitesse élevées (avec des températures sur l'axe, en sortie de tuyère, comprises entre 12 000 et 14 000 K et des vitesses entre 1000 et 2200 m.s^{-1}), pénètre dans un milieu plus dense (au moins 30 fois plus élevé), à température ambiante et sans vitesse. La rencontre entre deux flux de vitesses et masses volumiques très différentes entraîne, par un mécanisme d'instabilité de type Kelvin-Helmoltz, la formation de rouleaux de tourbillons. Ces derniers prennent naissance à la frontière du jet et coalescent, créant des tourbillons de grande amplitude (vortex) [31]. Des bulles d'air, entraînées par ce tourbillon, s'engouffrent alors dans le jet, ne se mélangeant au jet qu'une fois réchauffées par ce dernier (qui lui-même se refroidit).

Le jet plasma n'est donc pas un milieu homogène et constant. Il existe au sein du jet plasma d'une part des gradients de propriétés :

- en s'éloignant de la sortie de tuyère, les gaz ralentissent et se refroidissent progressivement ;
- de façon similaire, il existe une forte décroissance de la vitesse et de la température des gaz plasmagènes lorsque l'on passe du centre du jet vers sa périphérie.

Des gradients radiaux de propriétés très importants sont ainsi observés. Ils peuvent atteindre par millimètre 4000 K pour la température et 200 m/s pour la vitesse des gaz [32].

Par ailleurs, le jet plasma présente également des variations temporelles de propriétés, liées aux fluctuations naturelles du pied d'arc. Ce phénomène se traduit par un jet plasma dont

la longueur et la position oscillent continûment autour de sa valeur moyenne [33] et occasionne des variations non négligeables de la vitesse des gaz. Ce phénomène accroît également l'entraînement du gaz ambiant.

I-2.1.2 Les modes d'accrochage de l'arc

Si l'accrochage de l'arc à l'extrémité de la cathode est bien défini, ce n'est pas le cas à l'anode. La colonne plasma est reliée à l'anode par une colonne de connexion qui correspond à une zone où la conductivité électrique est suffisamment élevée pour permettre au courant de passer à travers (Figure I-8). Pour des mélanges plasma usuels, ceci correspond à une température autour de 7500-8000 K. La colonne de connexion s'amorce sur les parois anodiques là où la couche limite froide ou CBL (Cold Boundary Layer), entre la colonne d'arc et les parois de l'anode, a été suffisamment chauffée [34].

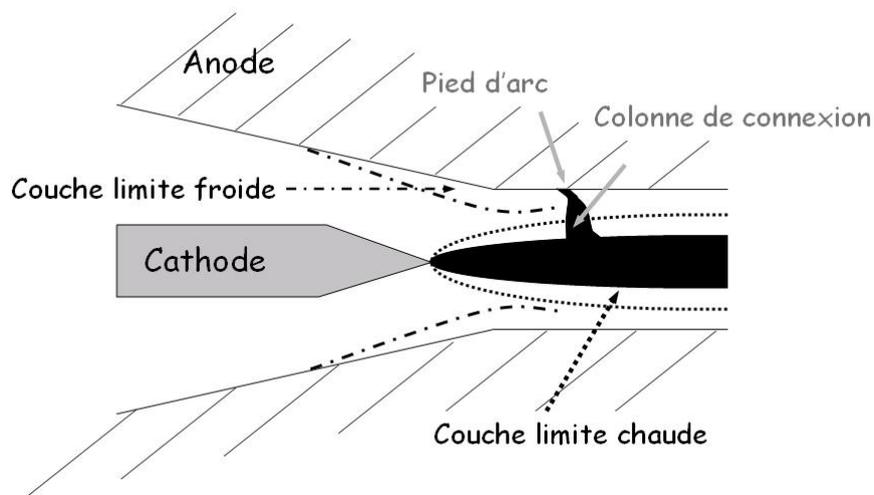


Figure I-8 : Schéma de la formation du jet plasma

La colonne d'arc de connexion est soumise d'une part à la force de traînée due à l'écoulement dans la couche limite froide entourant le plasma, et d'autre part à des forces de Lorentz en $\vec{j} \wedge \vec{B}$ (\vec{j} densité de courant, \vec{B} champ magnétique). Ces forces ont tendance à allonger la colonne de connexion de l'arc et ainsi à augmenter la tension d'arc, jusqu'à ce que la tension de claquage de la couche de gaz froid (2000-4000 K) soit atteinte. L'arc se réamorçait alors en un autre point de la tuyère, au bout de 120 à 180 μs . Ces déplacements permanents de la tache anodique permettent de préserver l'intégrité de la tuyère, qui ne pourrait pas supporter un accrochage fixe, mais ils induisent une variation périodique de la

tension d'arc. De telles variations ont comme conséquences les fluctuations de l'enthalpie des gaz, de la vitesse du plasma, de sa température (à un degré moindre), de sa longueur, de sa largeur et de son mélange avec l'air environnant en sortie de tuyère.

Trois différents modes de fluctuation de la tension du pied d'arc ont été définis [34] [35] [36] [37] :

- **le mode stable** (ou steady mode) qui correspond à une colonne d'arc stationnaire. La tache anodique est fixe et la tension constante avec le temps, mais ce mode est fatal en quelques minutes pour la tuyère.
- **le mode oscillant** (ou takeover mode) qui correspond à un accrochage où un pied d'arc naît pendant que l'autre s'éteint progressivement. Ceci se traduit par des oscillations presque sinusoïdales de la tension d'arc. Il est essentiellement observé avec des gaz plasmagènes monoatomiques tels que l'argon ou Ar-He.
- **le mode fluctuant** (ou restrike mode) qui est caractérisé par un mouvement du point d'attachement de l'arc sur l'anode dû à la différence d'amplitude entre la force de traînée provenant des gaz refroidis au contact de l'anode et les forces de Lorenz issues du champ magnétique induit. La longueur de l'arc augmente jusqu'à ce qu'un court-circuit apparaisse et l'arc se réamorçe alors en un autre point.

Des modes intermédiaires entre le « restrike » et le « takeover » ont été mis en évidence, notamment lors de l'utilisation de mélanges ternaires ou en faisant varier l'épaisseur de la couche limite froide entourant la colonne d'arc [37].

Comme cela peut être observé dans la Figure I-9, le réamorçage de l'arc se traduit par des variations importantes de la tension d'arc. La tension présente des variations en dents de scie. On peut également remarquer que les fluctuations de tension sont beaucoup plus fortes dans le cas du mode restrike.

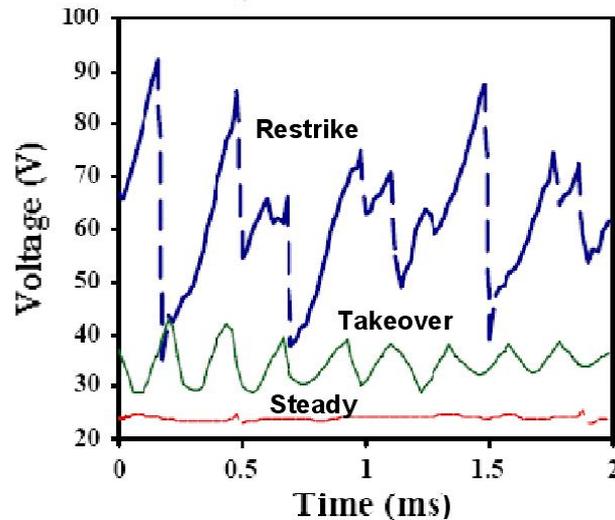


Figure I-9 : Représentation des différents modes de fluctuations de tension liées au mouvement du pied d'arc à l'anode. Le mode takeover est obtenu pour un plasma Ar-He et le mode restrike résulte d'un plasma Ar-H₂, avec le même courant d'arc [37]

Dans la plupart des cas de projection de poudre d'oxydes réfractaires telle que la zircone, l'hydrogène est utilisé dans le mélange plasmagène pour fondre ces particules. Il permet d'augmenter considérablement le transfert thermique ainsi que l'enthalpie du gaz, car la tension moyenne d'un mélange Ar-H₂ est plus que doublée dès que le mélange contient plus de 5% de H₂, en comparaison avec un mélange Ar-He [34].

Malheureusement, avec des mélanges plasma contenant de l'hydrogène, les fluctuations de tension caractérisées par le rapport $\Delta V / \bar{V}$, où ΔV est l'amplitude maximale de la variation de tension et \bar{V} est la tension moyenne, peuvent être supérieures à 0,8 pour une fréquence comprise entre 3000 et 8000 Hz. Cela signifie que la densité de quantité de mouvement du jet plasma (ρv^2), qui accélère les particules, fluctue continuellement (à la fréquence de formation du nouvel arc : 3000-8000 Hz).

De plus, la quantité de mouvement imposée par le gaz porteur aux particules est constante (au mieux elle peut être modifiée à une fréquence inférieure à 10 Hz). C'est pourquoi la trajectoire des particules, dépendant de la valeur relative entre la quantité de mouvement des particules injectées et celle qui leur est imposée par le plasma, fluctue en fonction de la fréquence d'accrochage de l'arc [38]. Pour une tension moyenne donnée, les vitesses et températures des particules fluctuent alors (cf. paragraphe I-2.5, p.74).

Le mode de fluctuation peut être calculé à partir des courbes de tension. A. Duan et J. Heberlein [35] ont défini un facteur de forme S (Eqn. I-7) et un facteur d'amplitude A (Eqn. I-8) calculés comme il suit :

$$S = \frac{t_{up}}{t_{down}} \quad \text{et} \quad A = \frac{\Delta V}{\bar{V}} \times 100 \quad \text{Eqn. I-7}$$

Eqn. I-8

Avec : S , le facteur de forme (sans unité)

t_{up} , le temps durant lequel la tension augmente (s)

t_{down} , le temps durant lequel la tension diminue (s)

A , le facteur d'amplitude (%)

ΔV , l'amplitude de la fluctuation de l'arc (V)

\bar{V} , la tension moyenne (V)

I-2.1.3 Entraînement de l'air

Dès que le jet de plasma sort de la tuyère, l'air extérieur environnant est entraîné en son cœur [40]. Ce phénomène est dû à la fois au processus d'engouffrement, lié à la différence de vitesse entre le jet de plasma et l'air extérieur, et aux fluctuations du pied d'arc (surtout en mode « restrike »), donnant au plasma un effet piston (allongement et raccourcissement du jet) [41].

Le processus d'engouffrement a pour origine le contact du jet de plasma avec l'air extérieur, engendrant à la frontière du jet des tourbillons de grandes amplitudes (vortex) [42] qui entraînent des bulles d'air au cœur du plasma (Figure I-10). Ces dernières, de fortes densités (30 à 40 fois plus importantes) par rapport à celle du jet de plasma, ne se mélangent avec celui-ci que plus en aval, lorsque leur chauffage a fortement réduit leurs densités et que le plasma s'est refroidi, augmentant la sienne. En effet, dans un premier temps, dès 3500 K, les molécules d'oxygène de l'air se dissocient en prenant beaucoup d'énergie au plasma qui se refroidit. Dans un second temps, l'air a besoin de plus d'énergie que l'argon pour atteindre une même température, car sa chaleur spécifique est plus importante. L'entraînement de l'air dans le plasma réduit donc rapidement la température de ce dernier [43].

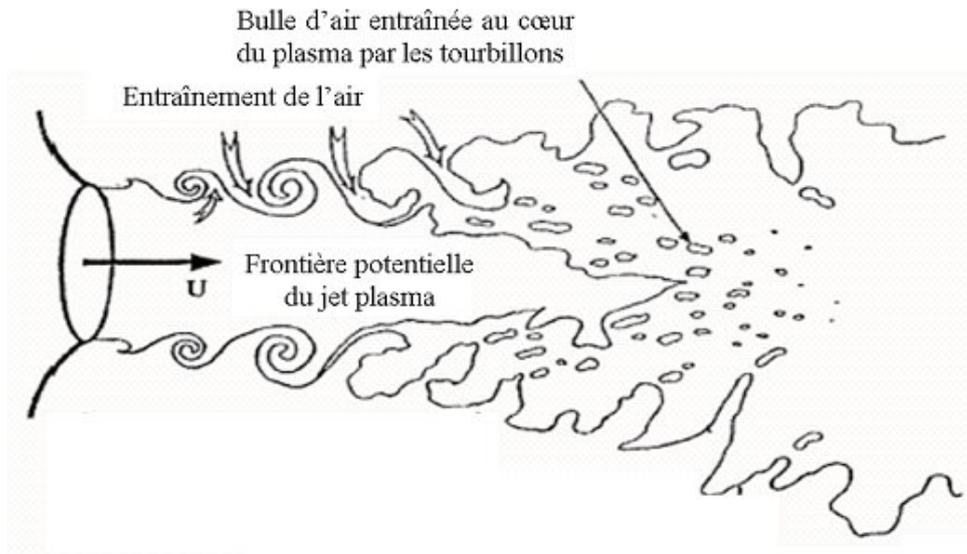


Figure I-10 : Représentation schématique de l'entraînement de l'air dans le plasma [31]

Les fluctuations du pied d'arc, quant à elles, engendrent une modification de la tension d'arc. Ceci, en plus du pompage de l'air environnant, entraîne également une fluctuation permanente de la température au sein du jet plasma, et surtout de sa vitesse d'écoulement [41].

L'entraînement de l'air peut-être retardé par l'utilisation de mélanges gazeux plus visqueux. Par exemple, l'ajout d'hélium augmentant la viscosité au-delà de 10 000 K dans un plasma Ar ou Ar-H₂, permet à l'écoulement plasma de rester chaud ($T > 8000$ K) sur une plus grande distance après la sortie de tuyère (jusqu'à une dizaine de millimètres peuvent être gagnés).

I-2.1.4 Grandeurs caractéristiques du fonctionnement de la torche

Le fonctionnement de la torche est régi par de nombreux paramètres expérimentaux dépendant de sa configuration globale, tels que le type d'injection des gaz plasmagènes, le positionnement relatif des électrodes et le mode de refroidissement. Tandis que la forme de la cathode détermine la limitation en courant et en puissance de la torche, ainsi que sa durée de vie, la forme de l'anode joue sur les performances en fonctionnement, c'est à dire sur le transfert de chaleur et de mouvement aux particules [36]. De plus, les caractéristiques liées à l'arc lui-même (tension moyennée sur le temps, intensité du courant d'arc, débit et élévation de la température du circuit d'eau de refroidissement) sont mesurées facilement et permettent

de déterminer les pertes thermiques aux électrodes (P_{th}), le rendement thermique de la torche (R_{th}) et l'enthalpie massique moyenne du jet plasma (\bar{h}).

a) La tension d'arc mesurée

La tension aux bornes d'un arc de longueur l est donnée par (Eqn. I-9) :

$$U = U_a + U_c + \int_0^l E(z).dz \quad \text{Eqn. I-9}$$

Avec : U_a et U_c la chute de potentiel respectivement à l'anode et à la cathode (V),
 $E(z)$ le champ électrique dans la colonne à la distance z de la cathode ($V.m^{-1}$).

L'évolution du potentiel électrique est représentée schématiquement sur la Figure I-11 en fonction d'une abscisse z prise sur une ligne de courant :

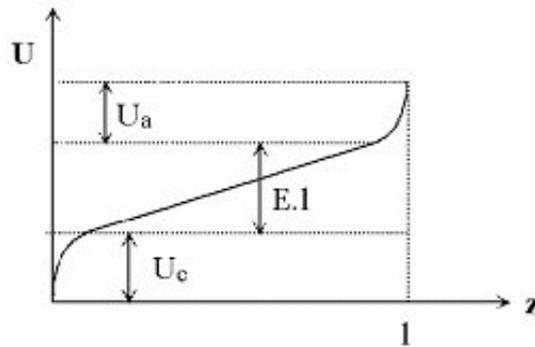


Figure I-11 : Tension d'arc selon une ligne de courant
 (les abscisses z au voisinage de la cathode et de l'anode sont multipliées par un facteur 100)

L'épaisseur des zones correspondant à U_a et U_c n'est que de quelques dixièmes de millimètre et pratiquement la colonne d'arc occupe tout l'espace entre la cathode et l'anode.

L'intégrale $\int_0^l E(z).dz$ est la tension « utile » reliée à l'énergie dissipée dans la colonne et convertie en enthalpie lors de sa redistribution sur les différents degrés de liberté du plasma. Cette tension « utile » sert donc, via le jet de plasma, à l'accélération et au chauffage des particules.

Les chutes de potentiel à la cathode et à l'anode sont en partie responsables des pertes thermiques aux électrodes ($U_a \cong 10$ V et $U_c \cong 5$ V).

Le champ électrique dans la colonne dépend notamment du diamètre de l'arc, lui-même résultant de la stabilisation thermique où entrent en jeu le diamètre de la tuyère et les caractéristiques thermophysiques des gaz plasmagènes.

b) Les pertes thermiques

Dans une torche à plasma, les pertes thermiques évacuées aux électrodes (P_{th}), peuvent être mesurées à partir d'un bilan sur l'eau de refroidissement pouvant se mettre sous la forme :

$$P_{th} = (U_a + U_c)I + P_{C/R} + P_a + P_c = \dot{m}_{eau} \cdot c_p \cdot \Delta T_{torche} \quad \text{Eqn. I-10}$$

Avec : P_{th} les pertes thermiques (J)

I l'intensité du courant d'arc (A),

U_a et U_c les chutes de potentiel à l'anode et à la cathode (V),

$P_{C/R}$ les pertes par conduction-convection et par rayonnement (W),

P_a et P_c les pertes thermiques à l'anode et à la cathode (W)

\dot{m}_{eau} le débit massique de l'eau ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$),

c_p la chaleur massique de l'eau ($c_p = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

ΔT_{torche} la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement due à l'arc électrique (K).

c) Le rendement thermique

Le rendement thermique peut ensuite être calculé à partir de la tension mesurée aux bornes de la torche, de l'intensité de l'arc électrique et des pertes thermiques :

$$R_{th} = 1 - \frac{P_{th}}{U \cdot I} \quad \text{Eqn. I-11}$$

Avec : R_{th} le rendement thermique (%),

P_{th} les pertes thermiques (J)

I l'intensité du courant d'arc (A),

U la tension aux bornes de la torche (V).

d) L'enthalpie

Le bilan énergétique de la torche permet de définir l'enthalpie massique moyenne (Eqn. I-12) \bar{h} , qui est une des grandeurs caractéristiques du fonctionnement de la torche.

$$\bar{h} = \frac{P - P_{th}}{\dot{m}_p} = \frac{R_{th} \cdot U \cdot I}{\dot{m}_p} \quad \text{Eqn. I-12}$$

Avec : \bar{h} l'enthalpie massique moyenne du jet de plasma (J.kg^{-1}),

P la puissance électrique dissipée (W),

P_{th} les pertes thermiques (J),

R_{th} le rendement thermique (%),

\dot{m}_p le débit massique de gaz plasmagène (kg.s^{-1}).

Le rendement thermique représente le pourcentage de la puissance électrique dissipée réellement utilisé pour chauffer les gaz plasmagènes.

Par ailleurs, en dépendant également de la température et de la composition chimique des gaz plasmagènes, l'enthalpie massique moyenne permet d'évaluer l'influence de la nature et du débit de ces derniers.

I-2.1.5 Influence des gaz plasmagènes

Etant à l'origine des jets de plasma, les gaz plasmagènes jouent un rôle important sur leurs propriétés. Comme expliqué précédemment, l'enthalpie massique du plasma, fonction de la composition des gaz plasmagènes, est une grandeur permettant d'évaluer l'influence de leur composition chimique. La Figure I-12 donne l'évolution de l'enthalpie massique de différents gaz, en fonction de la température, à la pression atmosphérique. Les variations de l'enthalpie sont essentiellement dues aux phénomènes de dissociations et d'ionisations, qui se situent, par exemple pour l'hydrogène, respectivement vers 3500 K et vers 14 500 K.

Il faut noter que la forte variation de l'enthalpie avec la température pour l'hydrogène est due à la masse de ce dernier. En effet, 1 kg de ce gaz correspond à 500 moles, alors que pour l'argon, il n'en faut que 25.

Pour une température supérieure à 8000 K, pour tous les plasmas, sauf l'hélium pur, une forte augmentation de l'enthalpie, nécessaire à l'ionisation du plasma, entraîne une élévation beaucoup plus modeste de la température (Figure I-12). Ceci signifie qu'une forte augmentation de la puissance dissipée dans le gaz à débit massique constant ne se traduira pas par une forte augmentation de température mais par un fort accroissement de la vitesse de l'écoulement.

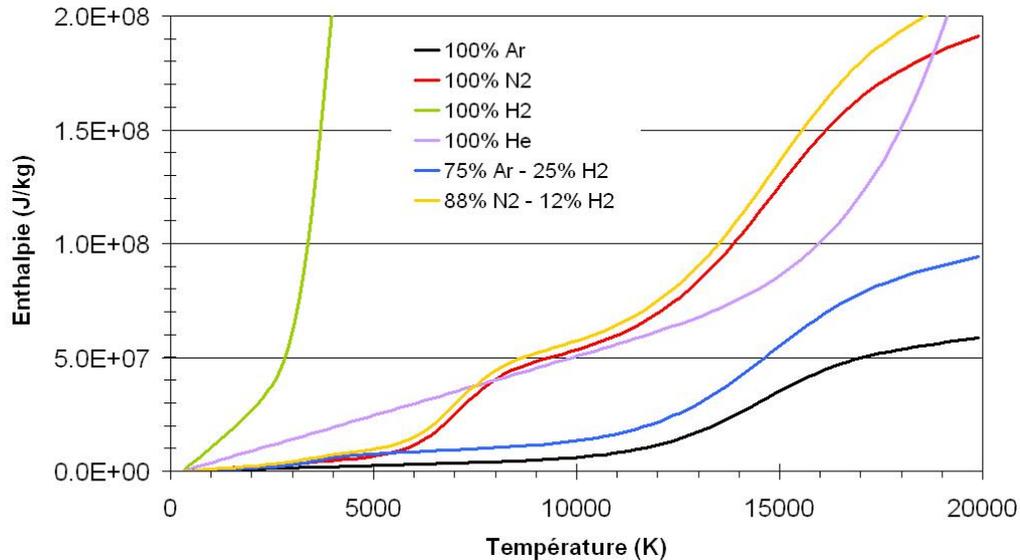


Figure I-12 : Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température pour différentes compositions de gaz plasmagène [30]

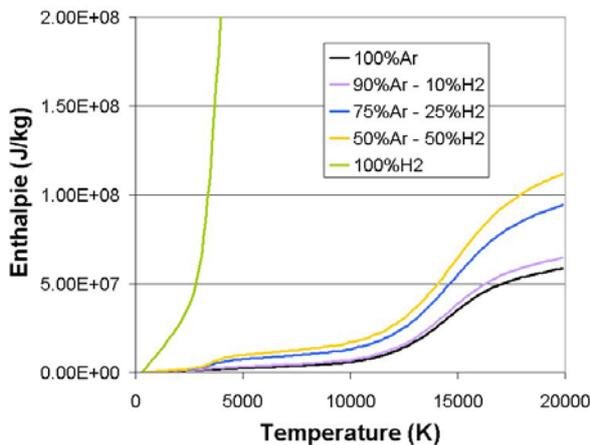


Figure I-13 : Influence de l'ajout d'hydrogène sur l'enthalpie du plasma [30]

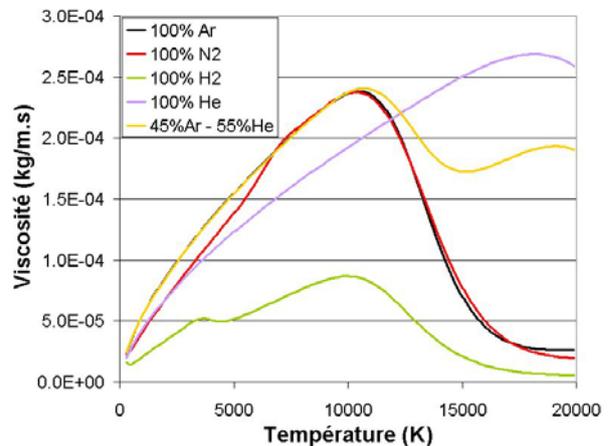


Figure I-14 : Evolution de la viscosité en fonction de la température pour différentes compositions de gaz plasmagènes [30]

De plus, l'ajout d'hydrogène ou d'hélium entraîne une amélioration des propriétés des plasmas Ar ou N₂ purs. De par sa conductivité thermique élevée, l'hydrogène favorise le

transfert de quantité de chaleur aux particules (Figure I-13). L'utilisation d'hélium dans les plasmas binaires (Ar-He) ou ternaire (Ar-H₂-He) permet d'obtenir des mélanges plus visqueux (au-delà de 10 000 K) en comparaison des plasmas Ar-H₂ ou Ar seul (Figure I-14).

Il faut également rajouter que la colonne d'arc n'existe que si sa conductivité électrique est suffisamment élevée. Pour les mélanges plasmagènes considérés, la colonne d'arc se forme seulement si la température est supérieure à 7000-8000 K (Figure I-15), et la température du plasma est liée à l'enthalpie dissipée.

La Figure I-16 montre que l'enthalpie minimale pour générer un arc électrique est très différente selon le mélange gazeux. Si pour l'argon, 5 MJ/kg suffisent à obtenir une conductivité électrique suffisante pour faire passer le courant, il faut au moins 20 MJ/kg avec l'azote.

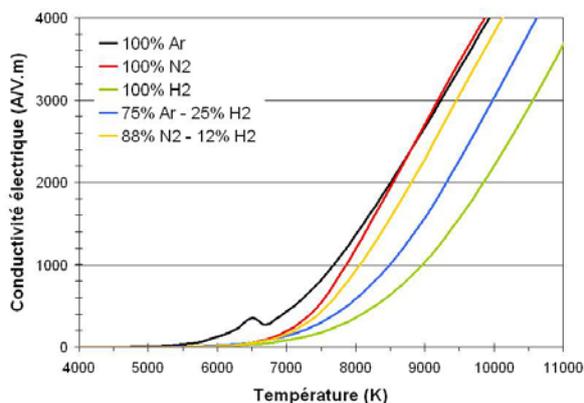


Figure I-15 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température [30]

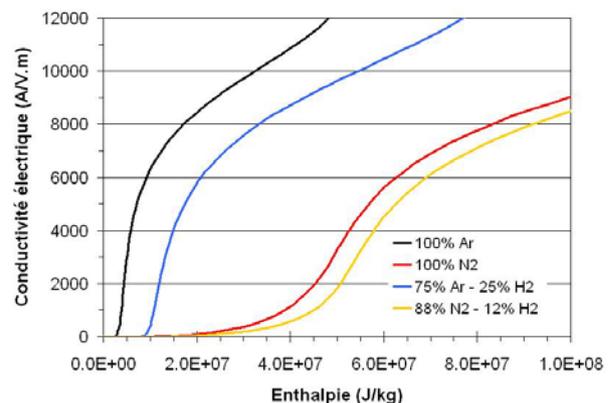


Figure I-16 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de l'enthalpie [30]

I-2.2 Injection de la poudre

Les matériaux utilisés pour la projection plasma d'arc soufflé se présentent généralement sous forme de fines particules (dont le diamètre peut varier de 5 à 110 μm environ) de granulométrie plus ou moins serrée. Pour cette étude, la poudre employée est une poudre de zircone partiellement stabilisée ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) de granulométrie 5-25 μm (cf. paragraphe I-1.2).

L'introduction de ces particules dans l'écoulement plasma se fait au niveau de la sortie de tuyère, au moyen d'un injecteur dans lequel circule un gaz porteur dense (généralement de l'argon, mais parfois de l'hélium compte tenue de ses propriétés). Pour limiter la dispersion

des particules dans le jet, l'injecteur possède un faible diamètre interne (de 1,2 à 2 mm). Les paramètres d'injection contrôlent : à la fois la trajectoire, l'accélération et le traitement thermique des particules au sein du jet plasma et le rendement du dépôt.

Le traitement thermique des particules au sein du jet plasma est effectué grâce aux transferts de chaleur et de quantité de mouvement entre le plasma et les particules solides [44]. Le transfert de quantité de mouvement fixe à la fois la vitesse et le temps de séjour des particules au cœur du plasma, tandis que l'échange de chaleur gouverne l'état final (fondu ou non) des particules avant l'impact. Ces mécanismes de transfert sont déterminés grâce à la fois aux propriétés thermo-physiques des gaz plasmagènes (viscosité, conductivités thermique et électrique, densité massique...) et à la fois à la température et à la vitesse du jet plasma. Néanmoins, ces propriétés sont sujettes aux fluctuations du pied d'arc.

Du fait des variations radiales et temporelles des propriétés qui caractérisent le jet plasma, les échanges plasma-particules sont optimaux au niveau de la zone centrale du jet qui est la plus chaude et la plus rapide [45]. La trajectoire moyenne des particules doit donc rester un maximum de temps dans cette zone, pour que les particules soient mieux traitées, avec comme résultat un meilleur rendement de dépôt.

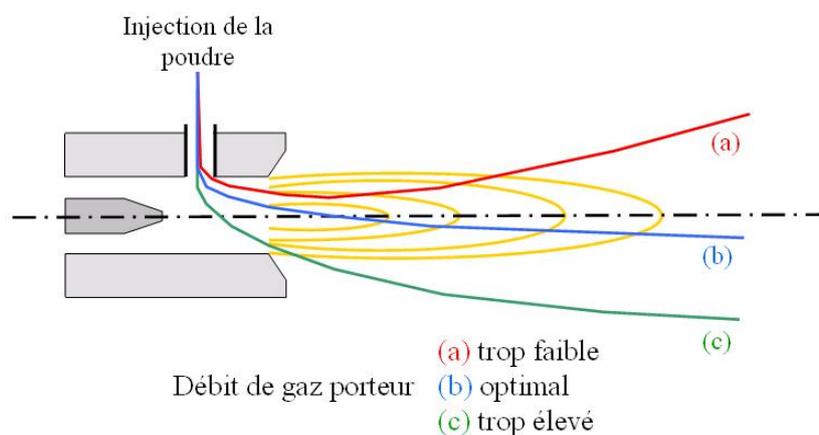


Figure I-17 : Influence du débit de gaz porteur sur la trajectoire moyenne des particules [43]

Toutefois, la trajectoire moyenne des particules dépend du débit de gaz porteur [43]. Comme le montre la Figure I-17, pour un plasma sans fluctuations, quand le débit est trop faible, les particules ne pénètrent pas dans le jet plasma et sont éjectées. Quand le débit est trop important, les particules traversent le jet plasma et ne sont pas traitées. La trajectoire

optimale des particules correspond à un angle de 3-4 degrés par rapport à l'axe de la torche (trajectoire b).

Le rôle du gaz porteur est donc de conférer aux particules une quantité de mouvement suffisante pour pénétrer dans le plasma. Ceci implique des vitesses d'écoulement importantes dans le tube d'injection qui, compte tenu de son diamètre interne faible (de 1,5 à 2 mm) correspond à des nombres de Reynolds de plus de 2000, c'est-à-dire à un écoulement turbulent. Les vitesses moyennes des particules sont donc quasi-indépendantes de leur taille en sortie d'injecteur mais, du fait des turbulences, les plus petites particules, en particulier celles dont la masse spécifique est faible (cas de l'alumine par exemple), entrent en collision avec les parois créant ainsi un jet d'autant plus divergent en sortie d'injecteur qu'elles ont des tailles inférieures à 20 μm . La dispersion des trajectoires en sortie d'injecteur augmente donc avec la diminution de la taille et de la masse spécifique des particules [24].

Par ailleurs, la vitesse d'injection des particules doit être ajustée en fonction de la quantité de mouvement qui leur est impartie par le plasma dans le but d'avoir le maximum de particules restant le plus longtemps possible au cœur du jet plasma [43]. En effet, le problème majeur pour injecter les poudres dans le jet est de vaincre l'opposition du plasma à leur pénétration qui est due à la quantité de mouvement imposée par plasma aux particules. Ces dernières doivent donc acquérir dans l'injecteur une quantité de mouvement suffisante et adaptée à leur granulométrie. Si cette quantité de mouvement est trop faible, les particules suivent les zones froides périphériques du plasma et ne sont que partiellement fondues à leur arrivée sur le substrat. De même, si cette quantité de mouvement est trop importante, les particules traversent le jet plasma et sont, là encore, mal chauffées. Les débits massiques des gaz plasmagènes et porteur, ainsi que la puissance dissipée, doivent donc être optimisés afin que les particules soient injectées au cœur du jet [24].

Compte tenu de la taille de l'injecteur et de l'écoulement fortement turbulent en son sein, la vitesse moyenne des particules à l'intérieur de celui-ci est quasiment indépendante de leur taille. Mais pour leur quantité de mouvement, le problème est que la poudre commerciale est normalement constituée de particules de différentes tailles. Le débit du gaz porteur et donc la vitesse moyenne des particules ne peuvent être ajustés que pour le diamètre moyen des particules. Donc la quantité de mouvement imposée aux plus petites particules de la distribution sera plus faible, alors que celle des particules les plus grosses sera plus grande. Or

la masse varie comme le cube du diamètre, ce qui signifie qu'une distribution dont le rapport des diamètres est de 5 (par exemple des particules de diamètres compris entre 5 et 25 μm) va correspondre à un rapport de masse de 125 ! Les trajectoires seront donc très dispersées avec un gaz porteur ajusté à une taille de poudre de 17 μm . Il sera donc crucial d'utiliser des poudres de granulométrie resserrée avec si possible un rapport de diamètres de l'ordre de 2 (ce qui est le mieux parmi les poudres disponibles sur le marché). La trajectoire moyenne correspondant au diamètre moyen des poudres devra donc être adaptée aux différents paramètres du plasma [24].

Finalement, l'accélération et le chauffage des particules dépendent :

- de leur nature, de leur taille granulométrique et de leur forme (qui devient très rapidement sphérique, du fait de leur fusion, au contact du plasma) ;
- de leur trajectoire :
 - type d'injection de poudre,
 - position de l'injecteur,
 - angle d'injection,
 - débit de gaz porteur ;
- de l'écoulement plasma :
 - géométrie des électrodes,
 - nature et débit des gaz plasmagènes,
 - puissance électrique.

I-2.3 Traitement des particules

Le plasma doit fournir aux particules les quantités de chaleur et de mouvement nécessaires à leur fusion et à leur accélération. L'état de fusion est fonction du temps de séjour des particules dans le jet plasma, de la température de ce dernier et de la nature des gaz plasmagènes.

I-2.3.1 Transfert cinétique

Pour assurer un bon transfert cinétique, le plasma doit être rapide ($v > 1000 \text{ m.s}^{-1}$), mais également posséder une densité massique suffisante. En projection plasma, l'accélération des particules est régie par différentes forces qui sont entre autres :

- la force de traînée,
- la force d'inertie,

- la force de gravité,
- la force due au gradient de pression, ...

La force principale est la force de traînée exercée par le plasma, qui est fonction de la taille des particules, de la viscosité du plasma et de la vitesse relative entre le plasma et le jet de particules [43]. La quantité de mouvement, pour une particule sphérique de masse m_p , est de la forme :

$$m_p \frac{du_p}{dt} = F_D \quad \text{Eqn. I-13}$$

Avec : u_p la vitesse de la particule (m.s^{-1}),
 F_D la force de traînée (N), défini par :

$$F_D = \frac{1}{2} C_D \rho_g A_p (U - u_p)^2 \quad \text{Eqn. I-14}$$

Avec : ρ_g la masse volumique du plasma (kg.m^{-3}),
 A_p l'aire de la particule perpendiculaire à l'écoulement (m^2),
 U la vitesse des gaz plasmagènes (m.s^{-1}),
 Et C_D le coefficient de traînée, défini, pour la formulation la plus simple, par :

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}} \quad \text{Eqn. I-15}$$

Où Re est le Nombre de Reynolds des particules donné par l'équation suivante :

$$\text{Re} = \frac{\rho_g d_p (U - u_p)}{\mu_g} \quad \text{Eqn. I-16}$$

Avec : d_p le diamètre de la particule (m),
 et μ_g la viscosité dynamique du plasma ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

L'accélération de la particule, le long de l'écoulement, est alors déterminée en substituant les Eqn. I-14, Eqn. I-15 et Eqn. I-16 dans l'Eqn. I-13 :

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{18\mu_g}{\rho_p d_p^2} (U - u_p) \quad \text{Eqn. I-17}$$

L'Eqn. I-17 montre que l'accélération d'une particule est inversement proportionnelle au carré de son diamètre et proportionnelle à sa vitesse relative par rapport au plasma [43]. En d'autres termes, les petites particules sont plus facilement accélérées et cette accélération est améliorée quand leur trajectoire est proche du cœur du jet plasma (zone où la vitesse du

plasma est très supérieure à celle des particules). Cependant, elles ralentissent plus fortement que les grosses avant impact.

De plus, à cause de la divergence de trajectoire en sortie d'injecteur, en particulier pour les particules de taille inférieure à 20 μm pour l'alumine et de 15 μm environ pour la zircone, quelques particules fines ne pénètrent pas dans le jet plasma [24], d'autant que la distance injecteur-plasma doit être supérieure à plusieurs mm pour éviter que son extrémité fonde. Elles restent donc en périphérie du jet (Figure I-18). De par leur faible vitesse, elles sont ensuite aspirées par le jet, créant des défauts dans le dépôt (insertion de particules non fondues). Une solution pour s'affranchir de ce problème serait de rapprocher l'injecteur du jet plasma, mais en dessous de 5 mm, l'injecteur, non refroidi, ne résiste pas à la température imposée par la proximité du jet plasma.

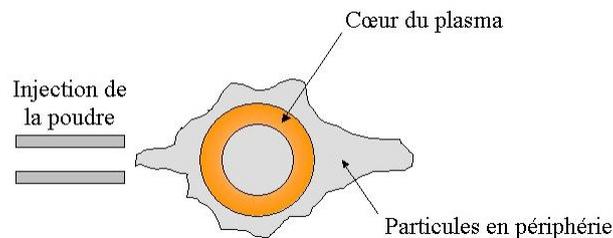


Figure I-18 : Schéma des particules en périphérie

Contrairement aux petites particules, les particules les plus massives sont plus difficiles à accélérer, mais conservent une vitesse quasi-constante plus durablement, c'est-à-dire jusqu'à 120 mm et au delà.

Par ailleurs, l'effet de non-continuité ou effet Knudsen réduit le transfert de quantité de mouvement vers les plus petites particules. Le nombre de Knudsen (Kn) dépend du libre parcours moyen (λ) et du diamètre, d_p , de la particule (en m) (Eqn. I-18). Il traduit la raréfaction du plasma par rapport à la taille des particules.

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad \text{Eqn. I-18}$$

Si Kn est inférieur à 0,01, le milieu est continu ; si Kn est compris entre 0,01 et 1, le milieu n'est plus considéré comme continu (régime transitoire) ; et si Kn est supérieur à 1, il y a alors raréfaction moléculaire.

Par exemple, dans un plasma Ar-H₂, le libre parcours moyen des particules est d'environ 3 μm à 10 000 K. Pour des particules de diamètre moyen 15 μm, le nombre de Knudsen est de 0,2. Le milieu ne peut donc plus être considéré comme continu. Il faut alors introduire un terme correctif au coefficient de traînée :

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}} \gamma^{-0,45} \quad \text{Eqn. I-19}$$

où en général, γ augmente de 1 à 4, quand Kn augmente de 0,01 à 1. Ce qui signifie que plus il y a raréfaction moléculaire, plus le coefficient de traînée et donc la force associée diminuent.

I-2.3.2 Transfert thermique

Dès son injection dans le jet plasma, le mécanisme prépondérant de chauffage d'une particule est celui de la conducto-convection dans la couche limite thermique [46] [47] [48]. Le transfert de quantité de chaleur à une particule est alors déterminé à partir du flux conducto-convectif reçu par la particule duquel on soustrait les pertes radiatives (Eqn. I-20). Pour des diamètres de particules inférieurs à 100 μm, le rayonnement est négligeable.

$$Q = h\pi d_p^2(T_g - T_p) - \varepsilon\sigma\pi d_p^2(T_p^4 - T_a^4) \quad \text{Eqn. I-20}$$

Où : T_g , T_p et T_a sont respectivement la température du gaz, celle de la surface de la particule et la température ambiante (K),

d_p est le diamètre de la particule (m),

ε , l'émissivité de la particule (0,8 pour la zircone),

σ , la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ J.K}^{-4} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

et h , le coefficient de transfert thermique ($\text{W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

Ce dernier dépend des propriétés du plasma et des conditions d'écoulement. Il est calculé à partir du nombre de Nusselt (équation de Ranz-Marshall) qui compare le transfert convectif au transfert conductif.

$$Nu = \frac{hd_p}{\kappa} \quad \text{Eqn. I-21}$$

Avec : κ la conductivité thermique du plasma ($\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Un bon transfert thermique est capital pour obtenir des dépôts offrant de bonnes qualités (densité, rigidité,...). En effet, les particules, pour s'écraser et accommoder toutes les irrégularités de la surface (en particulier pour réduire la porosité), doivent être fondues à l'impact avec des vitesses élevées (si possible > 300 m/s). C'est pourquoi, les plasmas contenant de l'hydrogène sont intéressants, car du fait de leur importante conductivité thermique dès 4000 K (Figure I-19), ils améliorent grandement le transfert thermique entre le plasma et les particules [49].

En raison des gradients thermiques au sein du jet plasma et de la non linéarité de la variation de la conductivité thermique avec la température, une conductivité thermique moyenne intégrée est généralement utilisée (Eqn. I-22) :

$$\bar{\kappa} = \frac{1}{T_p - T_i} \int_{T_i}^{T_p} \kappa(\theta) d\theta \quad \text{Eqn. I-22}$$

Avec : $\bar{\kappa}$ la conductivité thermique moyenne intégrée du plasma ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T_p et T_i la température du plasma et la température initiale (K)

κ la conductivité thermique du plasma ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

La Figure I-19 montre l'évolution de la conductivité thermique moyenne intégrée en fonction de la température à pression atmosphérique pour différents mélanges gazeux.

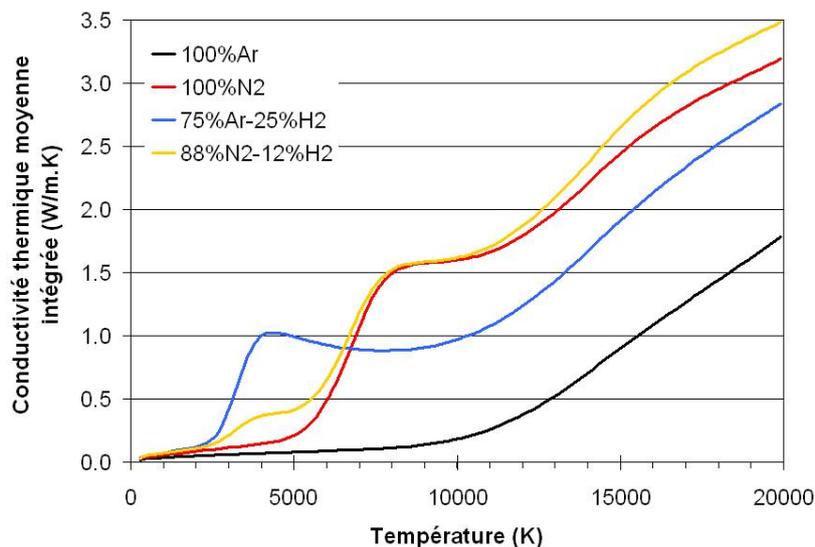


Figure I-19 : Conductivité thermique moyenne intégrée de différents gaz et mélanges gazeux en fonction de la température [30]

L'azote pur a une meilleure conductivité thermique que l'argon pur, dès que sa dissociation a débutée, c'est-à-dire vers 7000 K. Par ailleurs, contrairement à l'azote, l'argon a besoin d'un pourcentage volumique d'hydrogène plus important, afin d'obtenir une conductivité thermique suffisamment élevée pour chauffer les particules. Il faut également noter que du fait de la forte constriction de la colonne d'arc autour de la pointe cathodique et de l'accroche du pied d'arc à l'anode, les torches travaillant avec un mélange azote-hydrogène présentent une usure plus importante que celles travaillant à l'argon-hydrogène, pour un pourcentage volumique d'hydrogène supérieur à 6-10%.

Le nombre de Biot, Bi , est souvent utilisé afin d'estimer l'état de fusion et les gradients thermiques au sein d'une particule.

$$Bi = \frac{\kappa}{\kappa_p} = \frac{h \cdot e}{\kappa} \quad \text{Eqn. I-23}$$

Avec : κ et κ_p les conductivités thermiques du plasma et de la particule ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
 h le coefficient d'échange thermique à l'interface lamelle / substrat ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$),
 e l'épaisseur de la lamelle (m)

Si $Bi < 0,01$, la particule peut être considérée comme chauffée de façon homogène (cas des bons conducteurs thermiques et/ou des petites particules). En revanche, pour $Bi > 0,02$, les gradients internes doivent être pris en compte. C'est le cas lors de la projection de poudres céramiques oxydes, en particulier pour la zircone, dans des plasmas Ar-H₂ classiques.

Par ailleurs, l'engouffrement d'air dans le plasma, ainsi que la phase d'injection sont des mécanismes induisant une large dispersion des trajectoires des particules dans le jet et donc une importante disparité de leur traitement thermique. Dès leur injection, les particules les plus grosses traversent le jet plasma et se retrouvent rapidement sur le bord inférieur. Durant leur court temps de séjour à travers le cœur du plasma, elles sont au mieux juste fondues en surface et la plupart ne sont pas traitées. Ceci s'explique par le fait que plus une particule est grosse, plus sa capacité thermique est élevée et plus elle a besoin de temps pour être traitée [40]. Dans le cas des particules massives partiellement fondues en surface, elles se refroidissent et commencent à se solidifier rapidement après avoir quitté le cœur du plasma.

Les petites particules ont tendance à moins pénétrer dans le plasma, mais elles sont chauffées plus facilement et plus rapidement. Dès que leur température de surface approche de la température d'ébullition, elles commencent à s'évaporer très rapidement, surtout pour celles ayant une faible conductivité thermique, ce qui peut être le cas des particules de zirconium alors que leur centre est toujours froid. La fraction de matière vaporisée peut être supérieure à 20%, réduisant ainsi le diamètre de la particule. Les petites particules peuvent donc arriver sur le substrat soit partiellement soit totalement évaporées en fonction de leur taille et de leur trajectoire [40]. Dans le cas de particules métalliques, ces vapeurs peuvent se recondenser dans le dépôt sous forme d'oxydes.

En conclusion, les transferts de chaleur et de quantité de mouvement entre le plasma et la poudre déterminent les propriétés des particules (vitesse et température) au moment de l'impact. Or, du fait des larges granulométries de poudre utilisées, de l'optimisation plus ou moins réussie de l'injection et des instabilités du jet de plasma, le traitement thermique et cinétique de la poudre peut présenter, au cours d'une même projection, des disparités spatiales et temporelles importantes. Ceci explique en partie les comportements très différents des particules lors de la phase d'écrasement : les plus grosses n'arrivent pas complètement fondues sur le substrat, tandis que les plus fines peuvent être entièrement vaporisées, ce qui accroît ainsi la porosité.

I-2.4 Construction du dépôt

Un dépôt, en projection plasma, a une structure lamellaire caractéristique. Il est construit par impacts successifs de particules dans un état fondu ou semi-plastique formant des lamelles écrasées (ou splats) se chevauchant. La particule suivante se dépose généralement une fois que la particule précédente est déjà solidifiée. Par leur étalement après impact, les particules fondues remplissent, tout d'abord, les rugosités du substrat permettant une adhésion et une cohésion mécanique des dépôts. La solidification des lamelles entraîne un accrochage généralement mécanique.

Les propriétés thermo-mécaniques de ces dépôts dépendent à la fois des conditions de séjour des particules dans le plasma (température, vitesse et trajectoire), ainsi que de leur étalement, puis de la solidification et du refroidissement des lamelles écrasées.

Le processus de dépôt présente trois étapes caractéristiques, de durées différentes (Tableau I-3) [50] :

- 1) La première est la formation d'une lamelle écrasée.
- 2) La deuxième est la formation d'une couche (ou cordon) constituée par empilement de lamelles écrasées. L'épaisseur de cette couche dépend du débit de poudre, du rendement de dépôt et de la vitesse de déplacement relative torche-substrat.
- 3) La troisième est le surchappement des cordons (fonction des conditions cinématiques de projection, par exemple déplacement en x et y pour une surface plane) pour former une passe.
- 4) La dernière étape correspond au temps entre deux passages successifs de la torche au même endroit. La couche précédente, ou passe, a généralement le temps de se refroidir avant d'être reheuffée.

Tableau I-3 : Temps caractéristiques de la formation d'un dépôt par projection plasma [50]

Formation d'une lamelle (étalement et solidification)	$t_s < 10 \mu s$
Temps entre 2 impacts successifs au même endroit	$t_l \sim 10 \mu s \text{ à } 100 \mu s$
Temps entre 2 passages de torche au même endroit ou temps entre 2 passes successives pour de petites pièces	$t_p \sim 0,1 s \text{ à quelques } s$

I-2.4.1 Formation d'un splat

La formation d'un seul splat dépend de nombreux paramètres qui ne sont pas encore aujourd'hui entièrement compris, tels que les paramètres de la particule à l'impact : taille, température, état de fusion, état d'oxydation, vitesse, angle d'impact,... et la surface du substrat : contamination par des absorbats et des condensats, état d'oxydation (épaisseur et composition de la couche d'oxyde), rugosités micrométriques et nanométriques, température et propriétés thermiques. Le processus de formation des splats détermine à la fois les caractéristiques microstructurales (phases cristallines, taille des cristallites) et macroscopiques (porosité et adhésion) du dépôt [51]. Le contact avec les couches précédentes dépend, quant à lui, des contraintes de trempe et de leur relaxation, de l'adhésion/cohésion des dépôts et des propriétés thermo-mécaniques.

a) Comportement à l'impact

Dès que la goutte de matière arrive sur le substrat (dans les 100 premières ns), trois modes d'impact sont possibles : le rebond, le dépôt et le « splashing » d'impact (éjection gouttelettes de matière, de quelques centaines de nanomètres, qui sont en grande majorité entraînées par l'écoulement) comme l'illustre la Figure I-20.

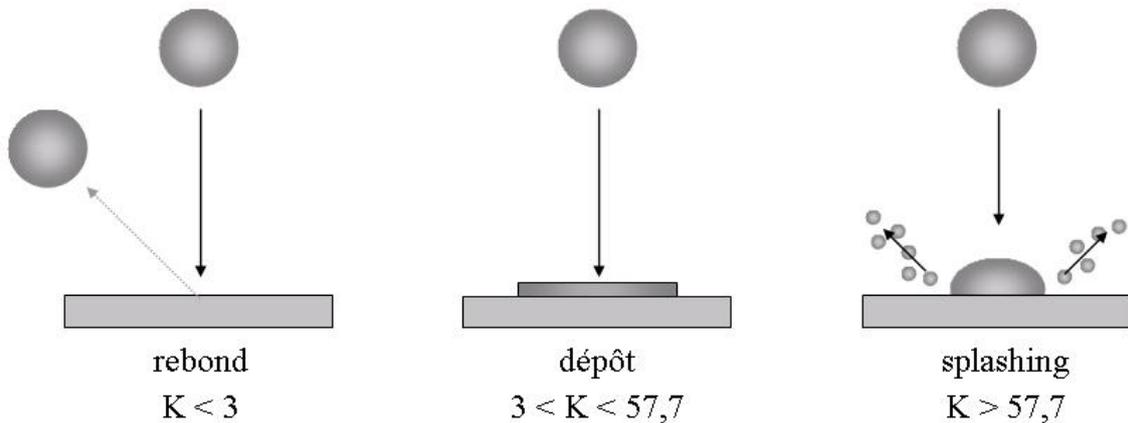


Figure I-20 : Les différents modes d'impact

Ces impacts sont caractérisés par le facteur de Sommerfeld, K , qui dépend des paramètres de la goutte à l'impact (Eqn. I-24) [52].

$$K = We^{0,5} * Re^{0,25} \quad \text{Eqn. I-24}$$

Avec : We le nombre de Weber (Eqn. I-25),
et Re le nombre de Reynolds (Eqn. I-26),

$$We = \frac{\rho \cdot d \cdot v^2}{\sigma} \quad \text{Eqn. I-25}$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu} \quad \text{Eqn. I-26}$$

Avec : ρ la masse volumique de la particule ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),
 v la vitesse de la particule ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),
 d le diamètre de la particule (m),
 σ la tension de surface liquide-vapeur de la particule ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$),
 μ la viscosité de la particule ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Les phénomènes d'impact ont été étudiés dans le cas de gouttes d'eau ou d'éthanol pour des substrats lisses [52]. Dans ce cas, le rebond correspond à $K < 3$, le dépôt à $3 < K < 57,7$ et le « splashing » à $K > 57,7$. G. Escure et al ont montré que dans le cas de la projection de l'alumine, le « splashing » intervient quand K est supérieur à 60, mais qu'il peut également avoir lieu quand K est compris entre 30 et 60. Comme en projection plasma le facteur de Sommerfeld est généralement compris entre 30 et 1800, le phénomène de « splashing » d'impact représente plus la règle que l'exception.

Les gouttelettes issues du splashing sont éjectées à quelques millimètres de la surface du dépôt. Réentraînées par le gaz, elles ne perturbent quasiment pas le dépôt.

b) Etalement de la particule

Une fois que la particule a percuté le substrat, elle continue à se déformer et à s'étaler. Sur un substrat lisse, cet étalement peut être décomposé en trois étapes (qui peuvent être dépendantes) : une phase très courte, de quelques nanosecondes, correspondant à l'impact initial avec le plus souvent le phénomène de splashing, une deuxième phase de l'ordre de la microseconde correspondant à l'étalement de la particule avec ou sans éclaboussures (flattening splashing) et une troisième de quelques microsecondes correspondant au refroidissement de la lamelle comme le montre la Figure I-21. La solidification de la lamelle commence généralement avant que son étalement soit complètement terminé.

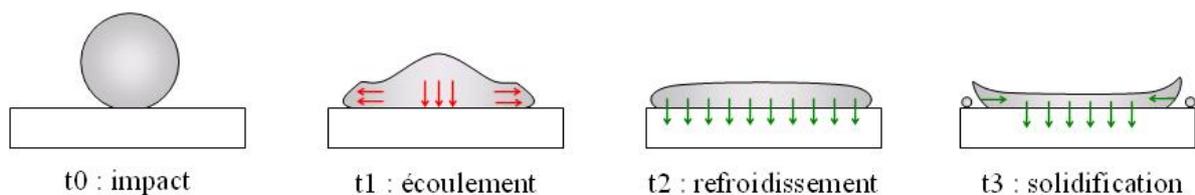
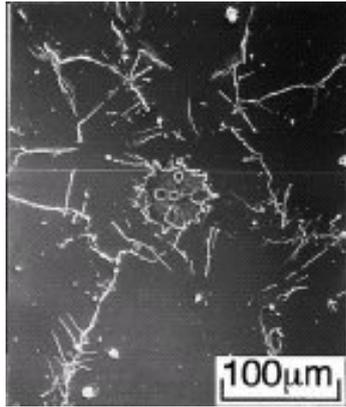
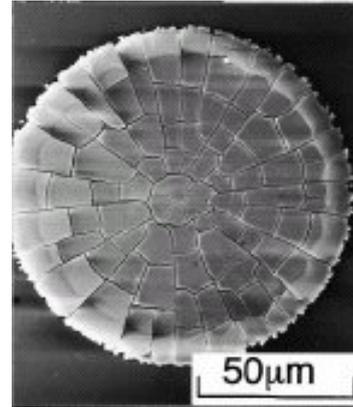


Figure I-21 : Mécanisme d'étalement des lamelles

L'étalement des particules dépend fortement de la température du substrat (T_s). Il a été montré que, pour une particule impactant perpendiculairement sur un substrat lisse, les splats obtenus ont une forme distordue si la température du substrat est inférieure à une température critique (T_t : température de transition), alors qu'ils ont une forme de disque parfaite si la température du substrat est supérieure à T_t (Figure I-22) [51] [52] [53] [54]. Pour la zircone ou l'alumine sur de l'acier, cette température est de l'ordre de 200 à 250 °C.



a) T_s = température ambiante



b) T_s = 673 K

Figure I-22 : Morphologie d'un splat de zircone yttrée (8% en masse) en fonction de la température du substrat [53]

Selon Y. Tanaka et M. Fukumoto [53], dans le cas où le substrat a une température inférieure à la température de transition, la partie centrale du splat se solidifie en premier et rapidement à cause de la grande différence de température entre le substrat et le splat. Puis, la partie entourant le centre ne se solidifie qu'après le phénomène de splashing. D'où la forme déchiquetée des splats.

De plus pour une température de substrat supérieure à la température de transition, l'adhésion / cohésion du dépôt est 2 à 3 fois supérieure à celle obtenue sur des substrats froids. Différentes explications ont été proposées sur l'origine de cette température de pré-chauffage. Les deux plus probables sont que T_t est la température pour laquelle les absorbats et les condensats à la surface du substrat sont éliminés [24] et/la mouillabilité de la goutte est modifiée par un changement nanométrique de l'état de surface (lorsque la valeur du skewness, Sk , devient positive ou négative) [54].

La nature du substrat joue également un rôle important. La Figure I-23 montre la différence entre la morphologie d'un splat sur un substrat en acier revêtu d'or et sur un substrat en acier. Il y a une grande différence de taille au niveau des zones centrales. Ceci indique que la zone initialement en contact ne se solidifie pas toujours et que la mouillabilité à l'interface splat-substrat est moins bonne pour le substrat revêtu d'or.

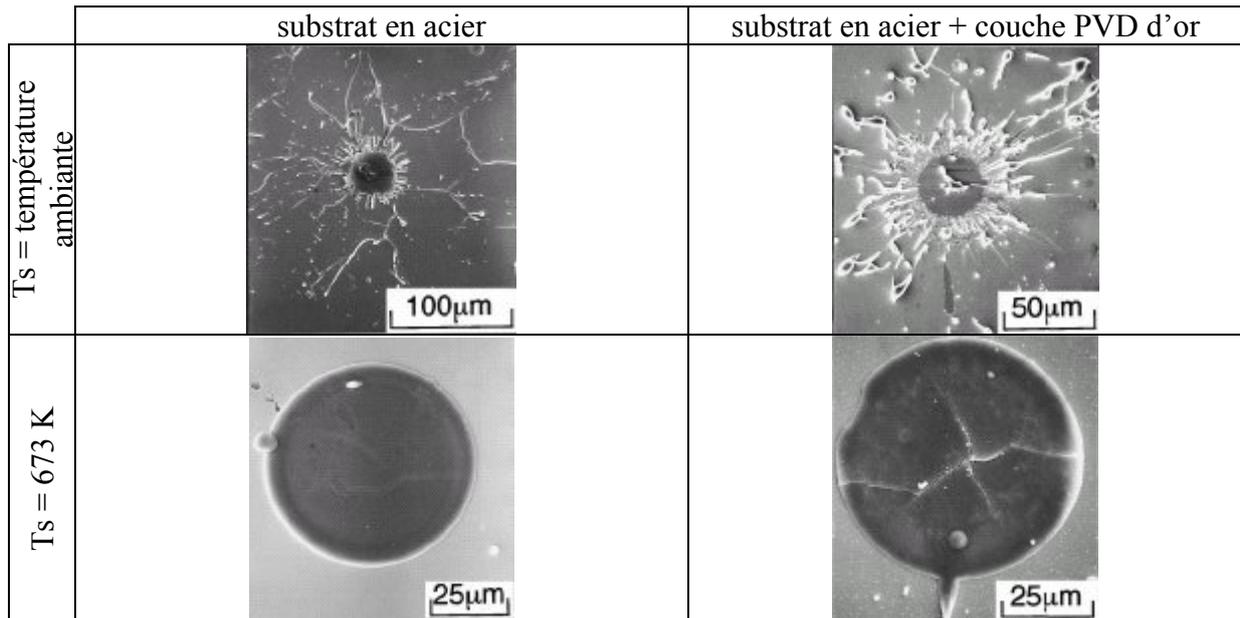


Figure I-23 : Effet de la nature du substrat sur la morphologie de splats en Al₂O₃ [53]

De même la rugosité des substrats, à l'échelle micrométrique, modifie l'étalement des particules : les splats ont une forme distordue même si la température du substrat est supérieure à la température de transition.

Il existe différents modèles théoriques décrivant l'étalement d'une particule. En projection plasma, un des modèles le plus couramment utilisé est le premier qui a été développé par Madejski qui relie le degré d'étalement de la particule à son nombre de Reynolds (pour une lamelle cylindrique) (Eqn. I-27) [24] [55] [56].

$$\xi = K \cdot Re^a \quad \text{Eqn. I-27}$$

Avec : ξ , le degré d'étalement (Eqn. I-28),

et Re , le nombre de Reynolds de la particule (Eqn. I-26),

et différentes valeurs de K (de 0,8 à 1,294) et de a (0,125 à 0,2),

Notons que si la température du substrat est supérieure à la température de transition, c'est dire pour une lamelle cylindrique, $K = 1,294$ et $a = 0,2$, ce qui est le cas de l'alumine et de la zircone

$$\xi = \frac{D}{d} \quad \text{Eqn. I-28}$$

Avec : D , le diamètre de la lamelle écrasée,

et d , le diamètre de la particule initiale.

Comme la masse volumique et la viscosité dépendent de la température de la particule, l'équation de Madejski indique l'importance du contrôle de la vitesse et de la température des particules pour l'étalement [55].

Dans le cas de l'élaboration de dépôts denses, il est préférable d'avoir des particules bien étalées pour obtenir un bon surchappement des lamelles et de ce fait peu de porosité. Il faut donc utiliser une température de substrat supérieure à la température de transition et contrôler la vitesse d'impact des particules qui gère l'étalement comme l'a montré Madejski.

c) Refroidissement et solidification des lamelles

Le refroidissement de la lamelle a lieu en plusieurs étapes (Figure I-24). Tout d'abord, il y a un refroidissement rapide de la particule (de l'ordre de la microseconde) où la température peut descendre sous la température de solidification à l'état liquide (phénomène de surfusion). Dans les zones les moins épaisses, mais où le contact lamelle-substrat est bon, la matière commence à se solidifier et libère de l'énergie (chaleur latente). Un réchauffement local du liquide s'opère alors qui amène à un phénomène de recalescence, la température chute ensuite de nouveau. La vitesse de solidification est contrôlée par l'extraction de chaleur, via le substrat ou les couches déjà déposées, et la cinétique de croissance du cristal.

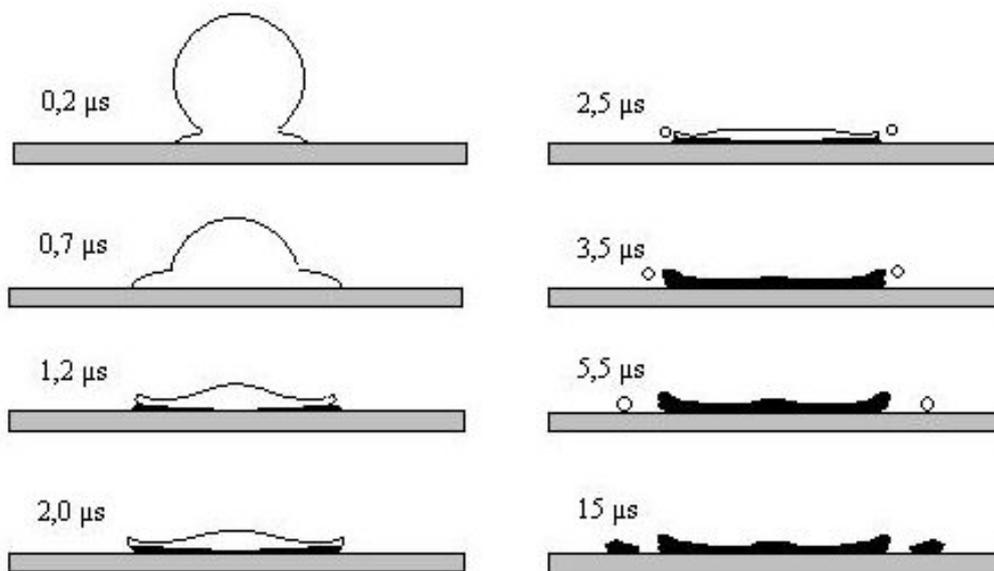


Figure I-24 : Simulation de l'étalement et du refroidissement d'une goutte de nickel [50]

Les grandeurs qui ont le plus d'influence sur la vitesse de refroidissement des lamelles, ainsi que sur leur solidification, sont leur épaisseur, le contact lamelle-substrat, ou

couches déjà déposées, caractérisé par la résistance thermique de contact (R_{th}) et la température du splat [56]. L'épaisseur de la lamelle est importante car les temps de refroidissement et de solidification augmentent avec celle-ci (comme le carré de l'épaisseur pour le premier). En ce qui concerne la résistance thermique de contact, quand R_{th} est faible (10^{-7} - 10^{-8} m².K/W), le refroidissement de la surface inférieure du splat est plus rapide que celui de la surface supérieure, tandis que le chauffage de la surface du substrat est important, augmentant sa température. Quand R_{th} est élevée ($\geq 10^{-6}$ m².K/W), le refroidissement du splat est lent. Les surfaces inférieure et supérieure du splat sont alors à peu près à la même température. La température de surface du substrat est également nettement plus faible [24].

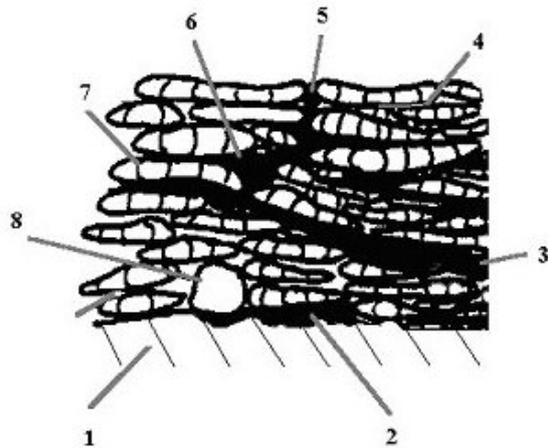
I-2.4.2 Formation d'un dépôt

a) Empilement des lamelles

La formation d'une couche dépend étroitement du temps entre deux impacts successifs. Après l'impact d'une goutte sur le substrat, la lamelle résultante subit un refroidissement très rapide (quelques microsecondes) à une température inférieure à sa température de fusion. Ce refroidissement est suivi d'un réchauffage périodique dû à l'arrivée des particules suivantes. Cette « chaleur d'impact » diminue rapidement quand la lamelle est recouverte par une autre, en particulier lorsque le matériau les constituant a une mauvaise conductivité thermique. Quand la couche est construite, sa température diminue rapidement si la couche est fine (quelques μm), tandis que si elle est épaisse (environ supérieure à 30 splats en fonction des propriétés thermiques), un gradient thermique important se développe, surtout pour les matériaux mauvais conducteurs thermique, comme la zircone, engendrant une variation dans la structure du dépôt en fonction de son épaisseur, ainsi que des contraintes résiduelles pouvant entraîner des fissurations en particulier dans le cas des céramiques [50].

b) Structure d'un dépôt

La réalisation d'un dépôt par projection plasma se caractérise par une structure lamellaire présentant de nombreux défauts (Figure I-25). Cette structure, composée de particules plus ou moins bien fondues, contient essentiellement des porosités, des fissurations interlamellaires (macrofissuration), des fissures intralamellaires (microfissuration), des aires de contact plus ou moins parfaites au niveau des liaisons lamelle-lamelle et lamelle-substrat.



1-substrat, 2-défaut d'adhérence à l'interface, 3-macrofissures parallèles à la surface dues aux contraintes thermiques, 4-microfissures interlamellaires, 5-macrofissures perpendiculaires à la surface, 6-porosité ouverte, 7-microfissures interlamellaires dues aux contraintes de trempe, 8-particule infondue.

Figure I-25 : Schéma de la microstructure d'un dépôt réalisé par projection plasma [57]

De par leur structure lamellaire, générant des pores et les micro et macrofissures, les dépôts sont poreux : 5 à 15% pour les dépôts de zircone. La porosité intrinsèque est pour la plupart du temps due à un mauvais contact des lamelles avec le substrat ou entre-elles, un mauvais chevauchement de celles-ci, une mauvaise fusion et un mauvais étalement des particules [58]. La présence de cette porosité, ainsi que des fissures, influe énormément sur les propriétés mécaniques et thermiques du dépôt. Elle peut être en partie réduite si les particules à l'impact accommodent mieux les creux de la surface sous jacente (c'est-à-dire des particules bien fondues et ayant une vitesse d'impact entre 200 et 350 m/s pour la zircone).

c) Contraintes au sein d'un dépôt

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, des micro et macrofissures se forment au cœur d'un dépôt réalisé par projection plasma. Ces dernières ont pour origine l'apparition successive de différentes contraintes au sein du dépôt et / ou du substrat. Le contrôle de ces contraintes est extrêmement important pour l'obtention de dépôts denses.

Les principales contraintes dans un dépôt sont [24] :

- Des contraintes mécaniques induites par le sablage des pièces avant projection afin de les rendre rugueuses. Le sablage engendre des contraintes en compression sous la surface du substrat (sur une épaisseur de quelques dixièmes de millimètres) qui augmentent avec la taille des particules de sablage, la pression, et la durée du sablage.

- Des contraintes de trempe lors du refroidissement rapide des splats. Elles dépendent des caractéristiques des particules qui s'écrasent sur le substrat et de la température de ce dernier. Elles sont toujours en tension et induites dans chaque lamelle individuellement. La formule suivante (Eqn. I-29) permet d'évaluer la contrainte de trempe :

$$\sigma_q = E_d \cdot \Delta T \cdot \alpha_d \quad \text{Eqn. I-29}$$

Avec : E_d le module de Young (GPa),
 α_d le coefficient de dilatation thermique du dépôt (K^{-1}),
 et ΔT la différence de température entre le substrat et la particule (K).

Pour des particules céramiques comme la zircone, ces contraintes sont supérieures à la résistance en tension du matériau. Elles sont donc relaxées par une microfissuration au sein de chaque lamelle, ce qui est nuisible à la réalisation d'un dépôt dense. L'empilement des lamelles augmente la contrainte globale de trempe qui peut devenir très élevée, par exemple avec les superalliages, mais qui reste inférieure à 20 MPa pour les dépôts de zircone.

- Des contraintes thermiques dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le dépôt (Eqn. I-30) :

$$\sigma_{th} = E_d \cdot \Delta T \cdot (\alpha_s - \alpha_d) \quad \text{Eqn. I-30}$$

Avec : E_d le module de Young (GPa),
 α_s et α_d les coefficients de dilatation thermique du substrat et du matériau projeté (K^{-1}),
 et ΔT la différence entre la température moyenne du dépôt et celle de l'air ambiant (K),

Si α_s est supérieur à α_d (cas des céramiques sur des substrats métalliques), la contrainte thermique au sein du dépôt est une contrainte de compression. Inversement si α_s est inférieur à α_d c'est une contrainte de tension.

En ce qui nous concerne, la zircone partiellement stabilisée à l'yttrium a un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ et celui du quartz est de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (contre $17 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour de l'acier inoxydable, par exemple). La contrainte thermique au sein de nos dépôts sera donc en tension et devra être limitée via la variation de température.

- Des contraintes structurelles engendrées par des changements de phase du matériau accompagnés par une variation du volume (comme par exemple le passage de la phase quadratique à la phase monoclinique de la zirconne). Elles ont généralement un effet catastrophique et doivent être évitées.
- Des contraintes dues au gradient de température au sein du dépôt, qui peut être très important avec la zirconne. Le seul moyen de les éviter est de projeter des passes de quelques micromètre d'épaisseur.

Au final, la contrainte résultante ou contrainte résiduelle correspond à la somme de toutes ces contraintes avec une contribution importante de la contrainte thermique. Dans le cas d'un dépôt par projection plasma de zirconne yttrée sur du quartz, la contrainte résiduelle devrait être en tension.

d) Flux thermique

Un dernier point important, lors de la projection des dépôts, est le flux thermique imposé par le plasma, flux thermique qui pour un plasma Ar-H₂ (25% vol) croît considérablement lorsque la distance de tir diminue, comme indiqué Figure I-26.

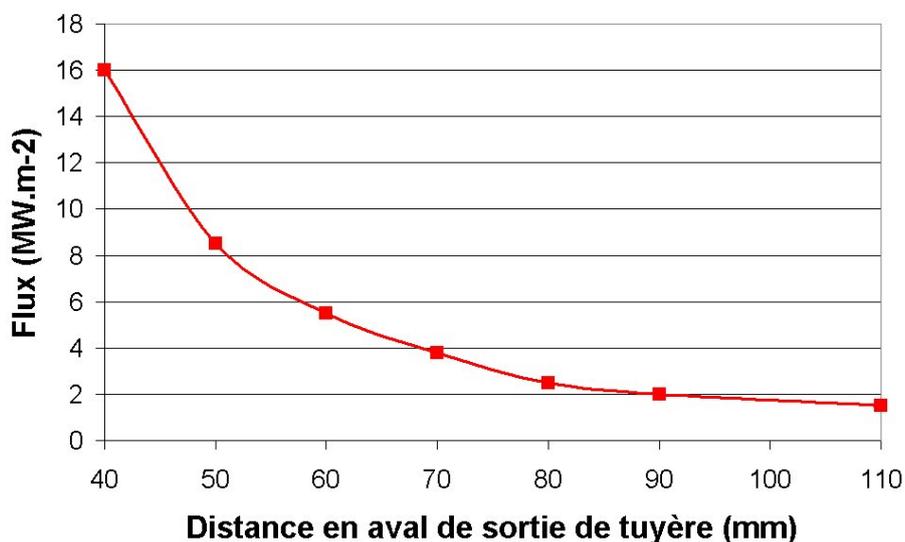


Figure I-26 : Flux imposé au substrat en fonction de la distance de projection pour une torche PTF4 de diamètre interne de tuyère 7 mm et de puissance 27 kW, avec un mélange Ar-H₂ (25% vol.) [59]

Notons qu'il est déjà de 2 MW/m² à une distance de tir conventionnelle de 100 mm. Il convient donc durant la réalisation du dépôt de contrôler soigneusement ces flux d'une part

par la vitesse de déplacement relative torche-substrat et d'autre part grâce aux systèmes de refroidissement, au moins pour éviter les gradients de température au sein du dépôt.

I-2.5 Influence des fluctuations de tension

Comme cela est expliqué dans le paragraphe I-2.1.2 (p.45), le pied d'arc oscille continûment le long de la paroi anodique, ce qui génère une fluctuation permanente de la tension aux bornes de la tuyère, ainsi que de la longueur du jet plasma. Quelle est l'influence de ces fluctuations sur le traitement thermique des particules et sur la construction du dépôt ? Peu d'études ont été menées sur ce sujet.

I-2.5.1 Sur la trajectoire des particules

Des études expérimentales et de modélisation montrent que les bouffées plasma, et donc les fluctuations de tension d'arc, ont une influence très forte sur l'injection des particules dans le jet plasma et sur leur trajectoire. Les photos, Figure I-27, montrent l'injection de particules d'alumine dans un plasma argon-hydrogène. Le temps entre deux photos est de 0,5 s. Les bouffées plasma modifient de façon importante la trajectoire des particules au sein du jet plasma, en particulier dans la zone chaude ($T > 8000$ K).

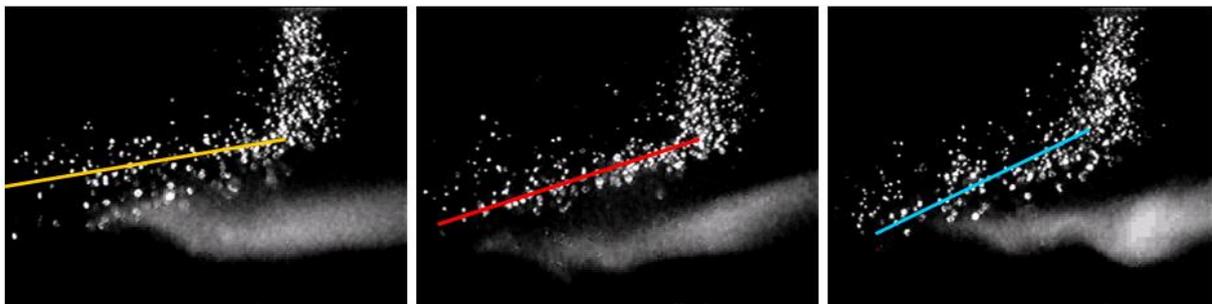


Figure I-27 : Influence des bouffées plasma sur la trajectoire des particules (temps entre deux images 0,5 s)

Le graphique, Figure I-28, représente les trajectoires de particules de $25 \mu\text{m}$ de diamètre, calculées à différents instants de la période de fluctuation de la tension d'arc. Les conditions de simulation sont les suivantes : le plasma est un mélange Ar- H_2 (35-10 L/min), le courant est de 550 A et la torche est une PTF4 avec un diamètre de tuyère de 7 mm. Cependant, les conditions d'injection des particules restent les mêmes : les particules sont localisées au centre de l'injecteur et possèdent une vitesse axiale de 20 m/s.

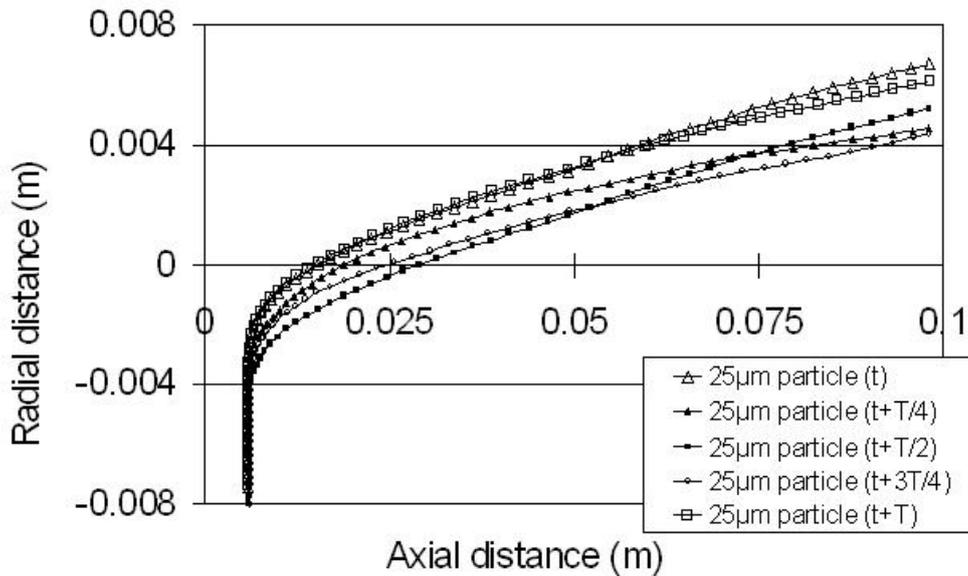


Figure I-28 : Trajectoires des particules de 25 μm de diamètre injectées à différents instants de la période de fluctuation de la tension d'arc [60]

La trajectoire des particules est affectée par les fluctuations de tension, qui imposent au jet plasma des fluctuations de quantité de mouvement. Si nous faisons l'hypothèse que toutes les particules sortent de l'injecteur avec la même quantité de mouvement, elles traversent un jet plasma dont la densité de quantité de mouvement (ρv^2) varie au cours du temps, ce qui entraîne des trajectoires différentes. Ceci se traduit, sur le substrat, situé à 100 mm, par une largeur du jet de particules d'environ 3,5 mm pour des particules 25 μm et de 6,6 mm pour des particules de 10 μm .

I-2.5.2 Sur le traitement thermique des particules

J.F. Bisson et C. Moreau ont étudié l'influence des fluctuations de tension sur la température et la vitesse de particules d'alumine de $30 \pm 5 \mu\text{m}$ de diamètre [61]. Pour cela, un appareil de mesure des températures et vitesses des particules (le DPV2000 de la société Tecnar) a été synchronisé avec les mesures de tension par le biais d'un circuit électronique qui génère un pulse dès que la tension atteint un niveau spécifique. Le décalage du pulse d'un délai, préalablement défini, est utilisé pour déclencher l'acquisition du signal pyrométrique. Les paramètres de projection sont résumés dans le Tableau I-4.

Tableau I-4 : Paramètres de projection [61]

Torche plasma	PTF4
Poudre	Al ₂ O ₃ 30 ± 5 μm
Diamètre interne de l'anode	7 mm
Courant	550 A
Puissance	37 kW
Ar	35 L/min
H ₂	10 L/min
Débit de gaz porteur	3 L/min
Débit de poudre	1,5 g/min
Distance de mesure	50 mm

Les résultats montrent que les températures et vitesses des particules fluctuent à une fréquence d'environ 4500 Hz, ce qui correspond à la fréquence des fluctuations de tension de la torche PTF4 (5000 Hz) (Figure I-29 et Figure I-30). La différence entre le minimum et le maximum de température est de 500°C, pour une température moyenne de 2600°C ($\frac{\Delta T}{T} = 20\%$), pour les vitesses, elle est de 200 m/s, pour une vitesse moyenne de 345 m/s ($\frac{\Delta v}{v} = 58\%$).

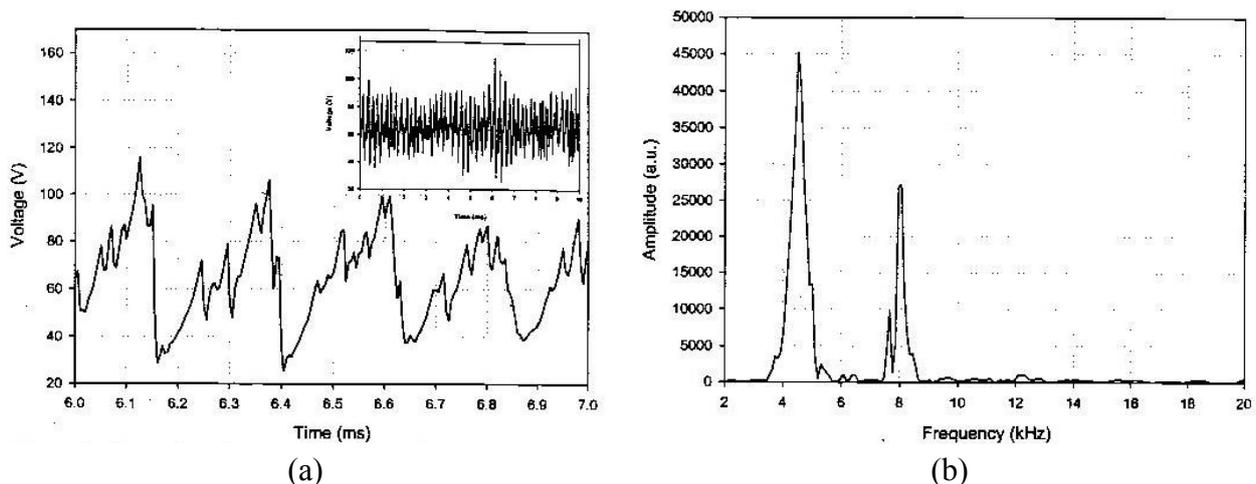


Figure I-29 : Evolution de la tension d'arc en fonction du temps (a) et son spectre en fréquence (b) pour la torche PTF4 (Ar/H₂ = 35/10 L/min et 550 A)

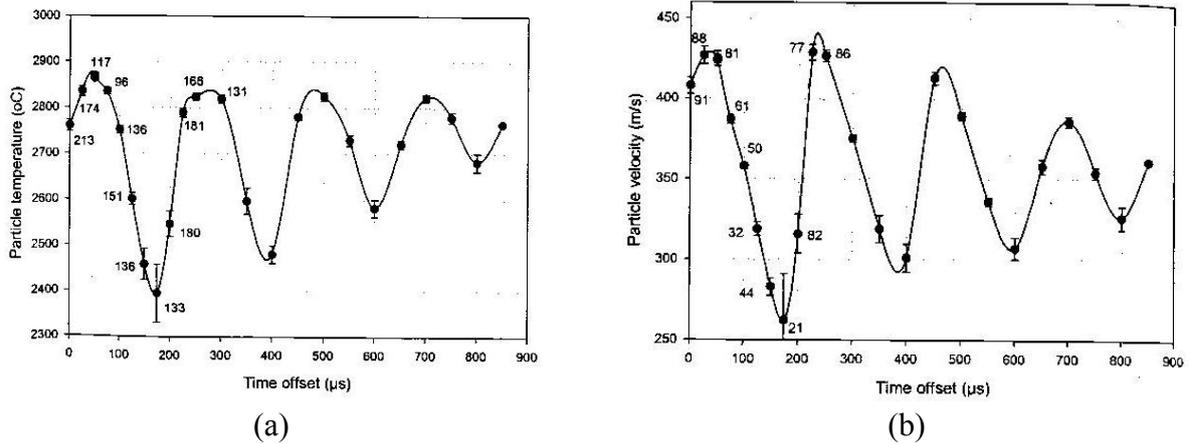


Figure I-30 : Fluctuations des températures (a) et des vitesses (b) des particules en fonction du délai imposé : la période est de 220 μs soit 4500 Hz

I-2.5.3 Sur la construction des dépôts

À la suite à leurs précédentes expériences, J.F. Bisson et C. Moreau ont voulu étudier l'effet des fluctuations de tension sur la construction des dépôts [62]. Pour cela, ils ont choisi deux conditions de tir différentes : CI et CII. CI a un courant plus faible et un débit de H_2 plus élevé et des fluctuations de tension plus élevées que CII. Pour ces deux conditions, la puissance nette de la torche est similaire, ainsi que la température des particules (environ 2850°C). Par contre, la vitesse des particules est légèrement plus faible pour CI (274 m/s contre 316 m/s pour CII). Le Tableau I-5 regroupe l'ensemble des paramètres de projection et les différents résultats obtenus.

Tableau I-5 : Paramètres de tir et résultats expérimentaux [62]

Torche plasma	PTF4	
Distance de tir	100 mm	
Poudre	Al_2O_3 - 35 + 15 μm	
Condition	CI	CII
Courant	300 A	700 A
Ar	35 L/min	35 L/min
H_2	10 L/min	3L/min
Tension moyenne	66,4 V	44 V
RMS de la tension	16,4 V	2,7 V
Puissance brute moyenne	20 kW	31 kW
Puissance nette moyenne	10 kW	11 kW
Rendement de dépôt	48%	73%
Porosité	7%	4,5%
Nombre de particules infondues par mm^2	450	85

Dans le cas des conditions CI, la vitesse et la température des particules fluctuent très fortement, alors que pour les conditions CII, ces valeurs sont plus constantes, comme le montrent les graphiques Figure I-31. Cela signifie que pour les conditions CI, les particules les plus chaudes sont injectées quand l'enthalpie du plasma est maximale, alors que les plus froides le sont quand l'enthalpie est minimale.

Ces graphiques montrent que les particules sont plus chaudes et plus rapides dans les conditions CII. En effet, les valeurs obtenues dans les conditions CI sont systématiquement inférieures à celles des conditions CII.

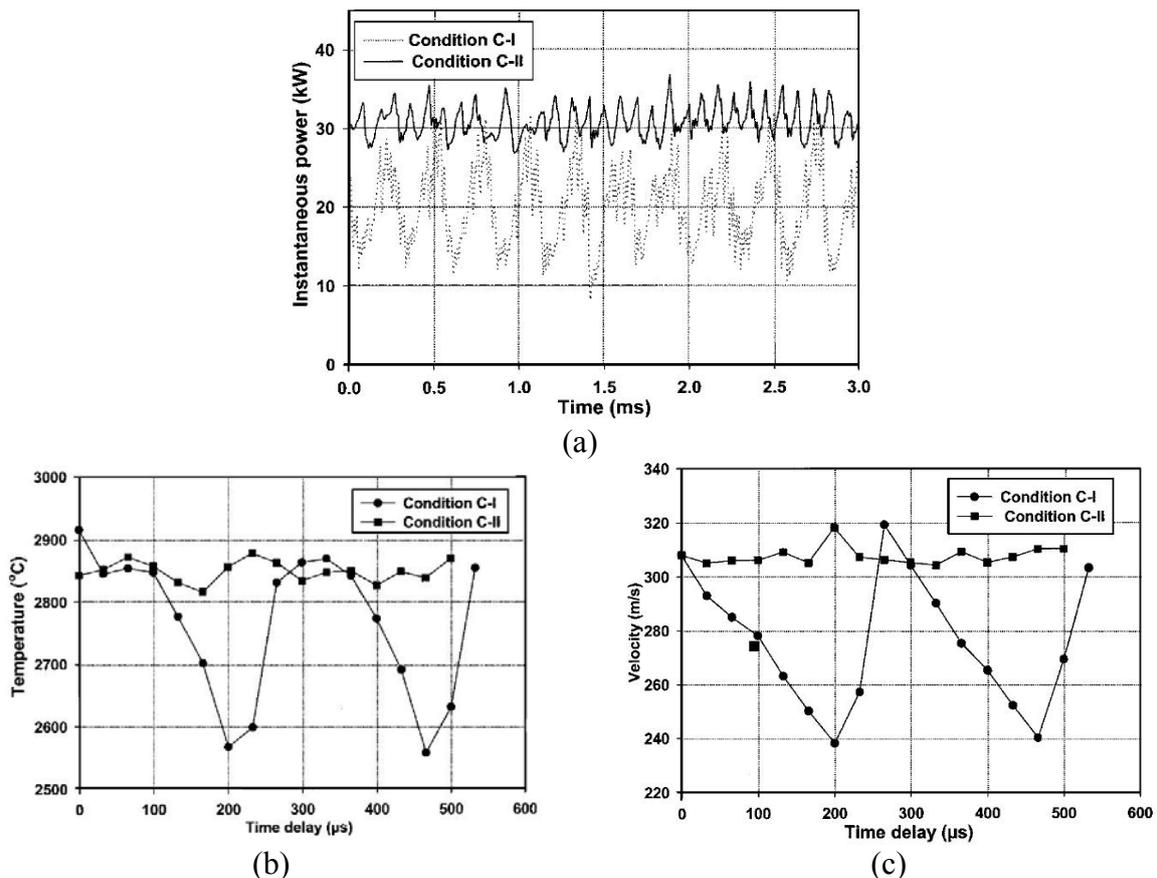


Figure I-31 : Fluctuations de la tension d'arc (a), de la température des particules (b) et de leur vitesse (c) pour les conditions de projection CI et CII

En ce qui concerne les dépôts, celui obtenu dans les conditions CII est plus dense et possède moins de particules infondues que dans les conditions CI (Figure I-32). Le rendement de dépôt est également plus important pour les conditions CII.

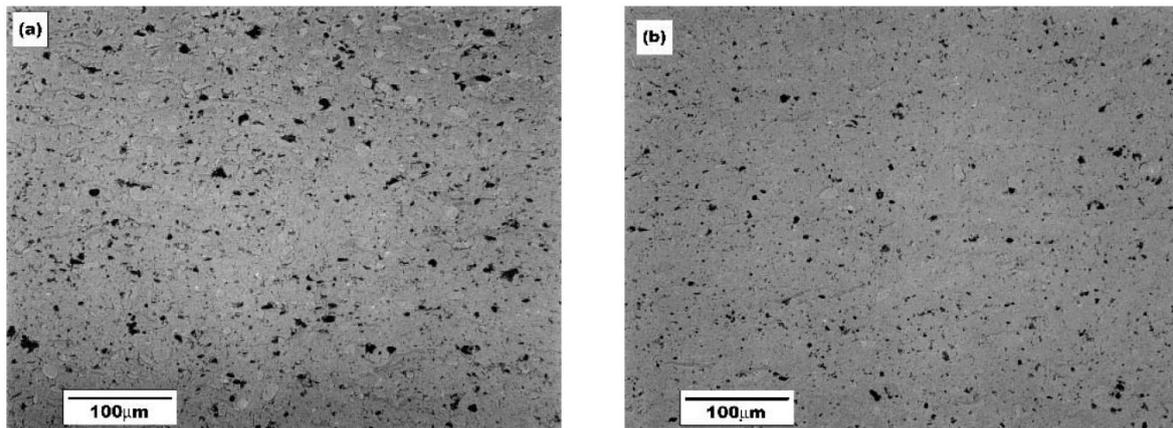


Figure I-32 : Micrographies MEB des dépôts en coupe réalisés dans les conditions de projection CI (a) et CII (b)

En conclusion, deux dépôts, réalisés avec des conditions de projection donnant quasiment la même puissance nette et des traitements thermiques moyens des particules similaires, possèdent des microstructures différentes, à cause des fluctuations de tension. J.F. Bisson et C. Moreau concluent leur étude par le fait qu'il n'est pas judicieux de mettre en place un système de contrôle basé uniquement sur la puissance nette, en particulier en jouant sur le pourcentage d'hydrogène, et les températures et vitesses des particules. Ceci ne permet pas de garantir la reproductibilité des dépôts.

I-3/ Techniques de densification de dépôts de zircone yttriée

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la construction d'un dépôt par projection plasma est complexe et régie par de nombreux paramètres (plus de 60). La densification d'un tel dépôt peut se faire soit en intervenant directement sur ses conditions de réalisation (densification in-situ), soit en utilisant un traitement de post-densification.

I-3.1 Densification in-situ

La réalisation de dépôts denses de zircone yttriée par projection plasma dépend essentiellement du mode d'écrasement des particules sur le substrat et du contact lamelles-substrat et lamelles-lamelles. Un bon contact entre les lamelles est donc primordial pour former des dépôts denses. Pour cela, il est nécessaire d'obtenir une vitesse d'impact des

particules la plus élevée possible et une température des particules supérieure à leur température de fusion, permettant ainsi leur bon étalement. Les paramètres les plus influents pour densifier des dépôts sont [63] :

- la torche et le diamètre interne de sa tuyère,
- la nature et le débit des gaz plasmagènes,
- l'intensité de courant et la puissance électrique,
- la distance de projection,
- le débit et le mode d'injection de la poudre et le débit de son gaz porteur,
- et la distribution granulométrique et la forme de la poudre.

I-3.1.1 Optimisation des paramètres de projection

Au cours de ses travaux sur les piles à combustibles [64], G. Renouard-Vallet a démontré que la vitesse des particules peut être augmentée par :

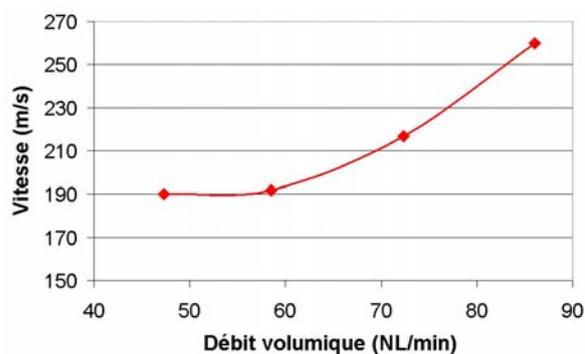


Figure I-33 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact en fonction du débit volumique, pour une composition du mélange plasmagène constant [64]

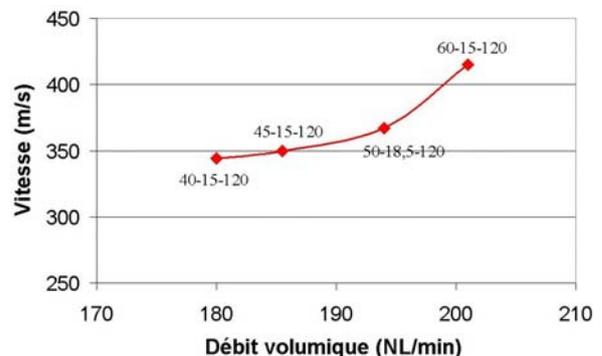


Figure I-34 : Evolution de la vitesse d'impact des particules pour un mélange Ar-H₂-He en fonction du débit volumique du mélange [64]

- Une augmentation du débit massique du gaz plasmagène, pour une composition constante (73% Ar - 27% H₂) (Figure I-33). Ceci est essentiellement dû au débit volumique de l'argon qui du fait de sa masse, est le principal agent de transfert de quantité de mouvement du jet plasma aux particules. De même, l'utilisation d'hélium permet d'améliorer légèrement cette vitesse d'impact (Figure I-34).

- La modification de l'injection des particules dans le jet plasma. En effet, une injection interne des particules améliore leur pénétration au cœur du jet favorisant leur vitesse et leur temps de séjour dans le jet. Cependant pour des particules de moins de 20 μm , le débit plus élevé de gaz porteur peut perturber fortement le plasma en injection interne. Une diminution du diamètre interne de l'injecteur accroît également la vitesse des particules injectées pour un même débit de gaz porteur.
- L'augmentation de l'intensité du courant d'arc, ainsi que par la géométrie de la torche.

En conclusion, pour des poudres de diamètres $-22+5 \mu\text{m}$, G. Renouard-Vallet a montré qu'une augmentation de 10% de la vitesse d'impact permettait d'améliorer de 15 % le degré d'étalement des particules pour une température de surface similaire, ce qui se traduit pour les dépôts élaborés par une diminution de 4% de la porosité totale (pour une température de dépôt pendant la projection comprise entre 150 et 200°C) et une augmentation des bons contacts interlamellaires.

En ce qui concerne le diamètre des particules, outre les problèmes de trajectoires dus à une trop large distribution granulométrique (cf. paragraphes I-2.2 et I-2.3), il peut y avoir d'autres avantages à utiliser des petites particules. Comme A. Scrivani et al l'ont montré [63], des poudres fines permettent d'obtenir une faible porosité, fermée, constituée de pores de petits diamètres. De plus, sous certaines conditions (débit de gaz plasmagène élevé, courant élevé, faible diamètre de tuyère et faible distance de projection), les dépôts obtenus sont faiblement poreux et de dureté élevée (les valeurs ne sont pas indiquées dans la publication). Ils ne présentent pas, non plus, de particules non fondues et sont peu ou pas microfissurés.

I-3.1.2 Projection par injection de suspension

Comme nous l'avons vu précédemment, la taille des particules joue un rôle important sur la densification d'un dépôt. L'utilisation de poudres nanométriques ($< 1 \mu\text{m}$) permet la réalisation de dépôts denses finement structurés [65]. La difficulté réside alors dans l'injection des particules submicroniques dans le plasma. En effet, le débit de gaz porteur nécessaire pour leur donner une quantité de mouvement suffisante à leur pénétration dans le jet plasma perturberait trop ce dernier [66]. Deux méthodes existent donc pour palier à ce problème. La première consiste à projeter des particules nanométriques agglomérées pour former des

particules « classiques » de projection de diamètre 20 à 60 μm . En adaptant les conditions de projection, seule la périphérie des particules est fondue et le dépôt obtenu après impact est constitué d'une nanostructure au sein d'un « ciment » fondu. Les propriétés thermophysiques présentent alors des distributions bimodales. Comme pour la projection conventionnelle, les épaisseurs obtenues sont de quelques centaines de microns, toutefois les fenêtres de tir sont très étroites. La seconde solution consiste à ne plus utiliser un gaz porteur, mais un liquide porteur.

Dans ses travaux, C. Delbos a utilisé la seconde solution pour réaliser des dépôts denses de zircone yttrée (la taille des pores est inférieure à 1 μm) [66]. Le procédé consiste à injecter de façon mécanique une suspension (particules solides maintenues dispersées dans un liquide à l'aide d'un dispersant) dans un plasma atmosphérique (Figure I-35). L'avantage de ce procédé est qu'il nécessite peu de modifications des installations industrielles existantes.

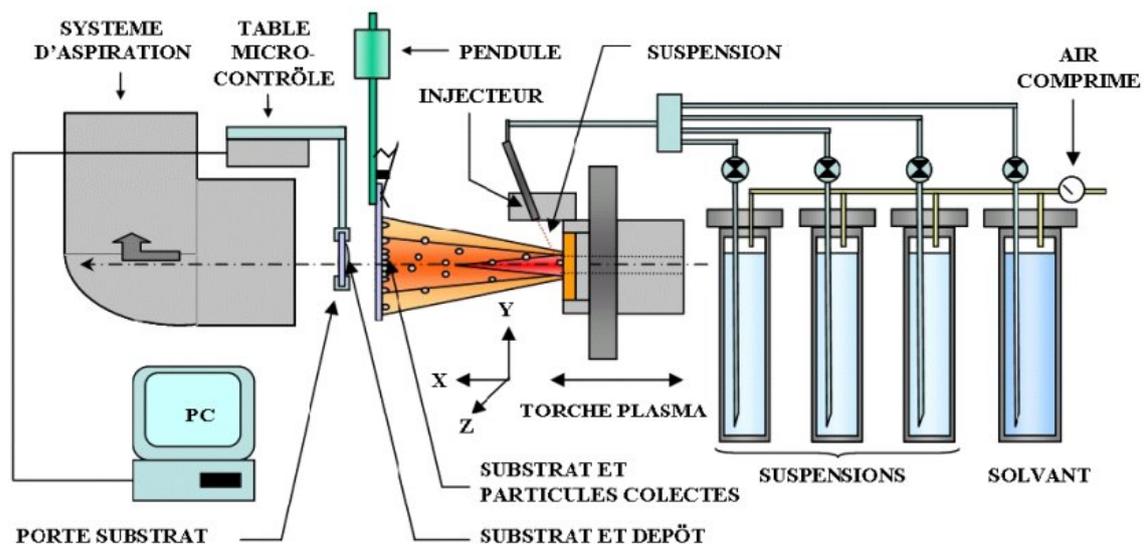


Figure I-35 : Schéma d'une installation de projection plasma par injection de suspension [66]

La difficulté de cette technique réside dans la distance optimale de projection (40 mm) qui impose des flux de chaleur important aux substrats. Ces flux peuvent atteindre plusieurs dizaines de MW.m^{-2} , soit plus de dix fois ceux imposés en projection conventionnelle. Le refroidissement des substrats est donc nécessaire et important. Cette technique est également inutilisable pour certaines conditions géométriques, comme c'est le cas au cours de cette thèse, pour revêtir des coupes CVD.

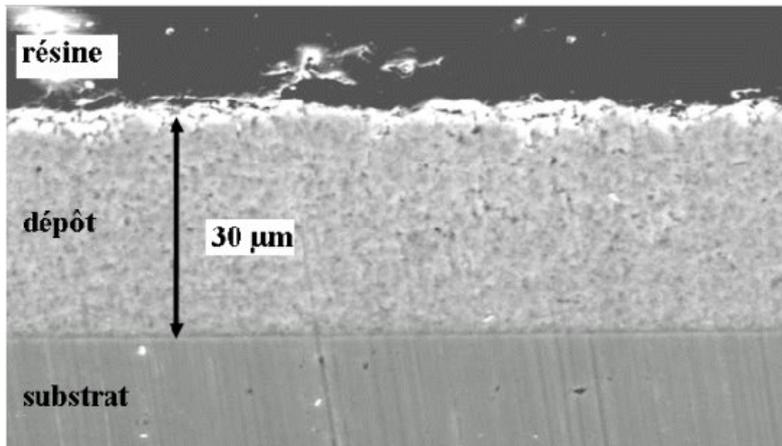


Figure I-36 : Dépôt réalisé par injection de suspensions à 40 mm de sortie de tuyère dans les conditions optimales de projection et de poudre [66]

I-3.2 Traitements de post-densification

I-3.2.1 Spark plasma

Le spark plasma (SPS : Spark Plasma Sintering) est un nouveau procédé de frittage, similaire au procédé de pression isostatique à chaud, qui permet de densifier les dépôts à plus basses températures que pour des frittages classiques [67]. Dans ce procédé, le dépôt est positionné entre deux poinçons surmontés par des électrodes en graphite (Figure I-37).

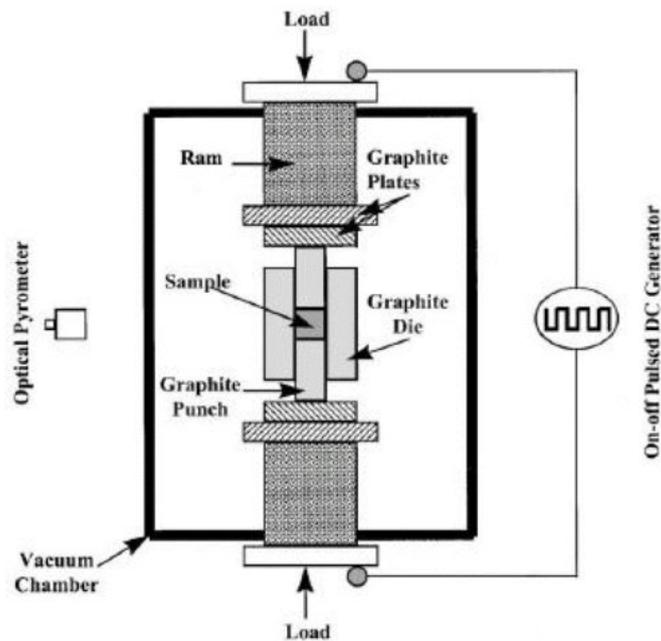


Figure I-37 : Schéma d'une installation spark plasma [68]

Au cours du frittage, l'ensemble du système est maintenu sous pression et un courant continu est appliqué entre les deux électrodes. La surface des particules est alors chauffée instantanément (phénomène d'auto-chauffage), ce qui permet un transfert de masse et de chaleur aux particules. Il n'est donc plus nécessaire d'utiliser une source de chauffage extérieure [68].

Pour leurs travaux sur les piles à combustibles, K.A. Khor et al ont utilisé ce procédé pour densifier leurs dépôts de zircone yttrée [67]. Il en résulte une augmentation de la densité des dépôts en fonction de la température de travail et également en fonction du nombre de cycles. Après un traitement à 1500°C pendant 3 min la microstructure lamellaire du dépôt plasma est transformée en une structure granulaire et il n'y a pas de changement de phase du dépôt (Figure I-38).

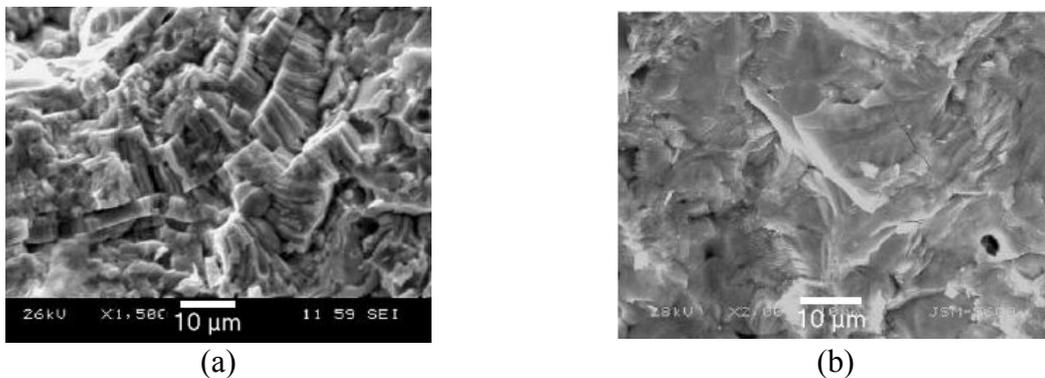


Figure I-38 : Comparaison entre un dépôt de zircone yttrée obtenu par projection plasma (a) et un dépôt traité ensuite par spark plasma (b) [67]

La taille des pores a également diminué

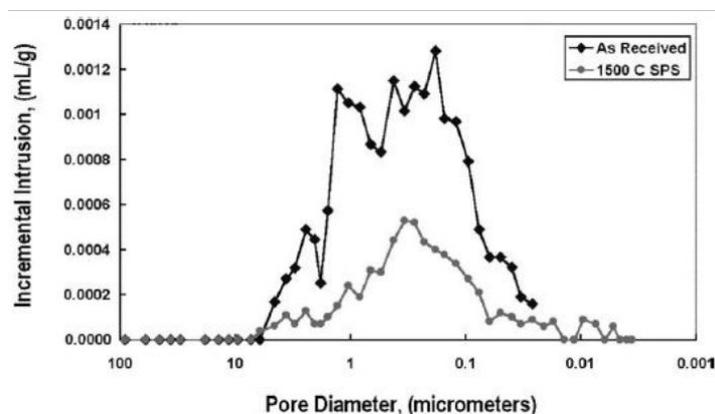


Figure I-39 : Evolution du diamètre des pores [67]

Les deux défauts de cette technique sont qu'elle nécessite l'utilisation d'échantillons de forme simple et le maintien de l'ensemble du système sous vide. Cette technique traite le dépôt de zirconium seul (base de la construction des piles à combustible à électrolyte solide par plasma conventionnel) et non le dépôt et son substrat.

I-3.2.2 Laser

Une autre technique pour densifier un dépôt réalisé par projection plasma est l'utilisation d'un laser. Cette technique, appelée également glaçage laser [69], permet de densifier en surface et sur une faible épaisseur le dépôt plasma, en le refondant (Figure I-40). Celui-ci combine donc à la fois un dépôt poreux et une couche dense et lisse en surface [70].

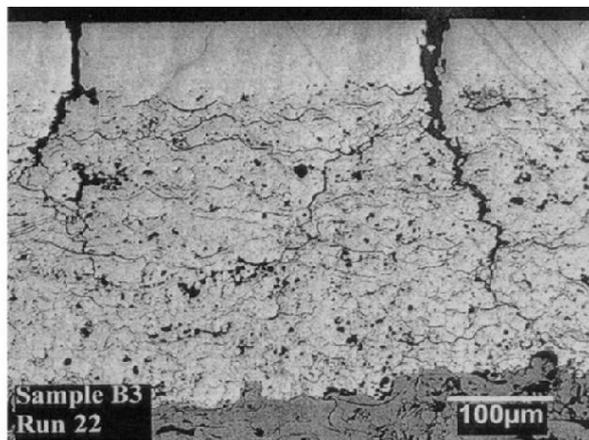


Figure I-40 : Dépôt plasma de zirconium yttrifié ayant subi un glaçage laser [69]

Ce traitement laser, créant une fusion superficielle, génère de fortes contraintes résiduelles au refroidissement. Ceci se traduit par la formation de fissures verticales qui se propagent dans la structure lamellaire sous-jacente, où elles créent également des fissures parallèles aux lamelles. Ce phénomène de fissuration diminue la résistance du dépôt à l'usure, et donc sa durée de vie, à cause d'une délamination.

Dans le but de surmonter ces difficultés et pour densifier l'ensemble du dépôt sans générer un niveau trop élevé de contraintes, l'utilisation d'un traitement laser en même temps que la formation du dépôt apparaît comme une alternative intéressante (densification laser in situ ou projection plasma assistée par laser) (Figure I-41 a) [69] [71] [72].

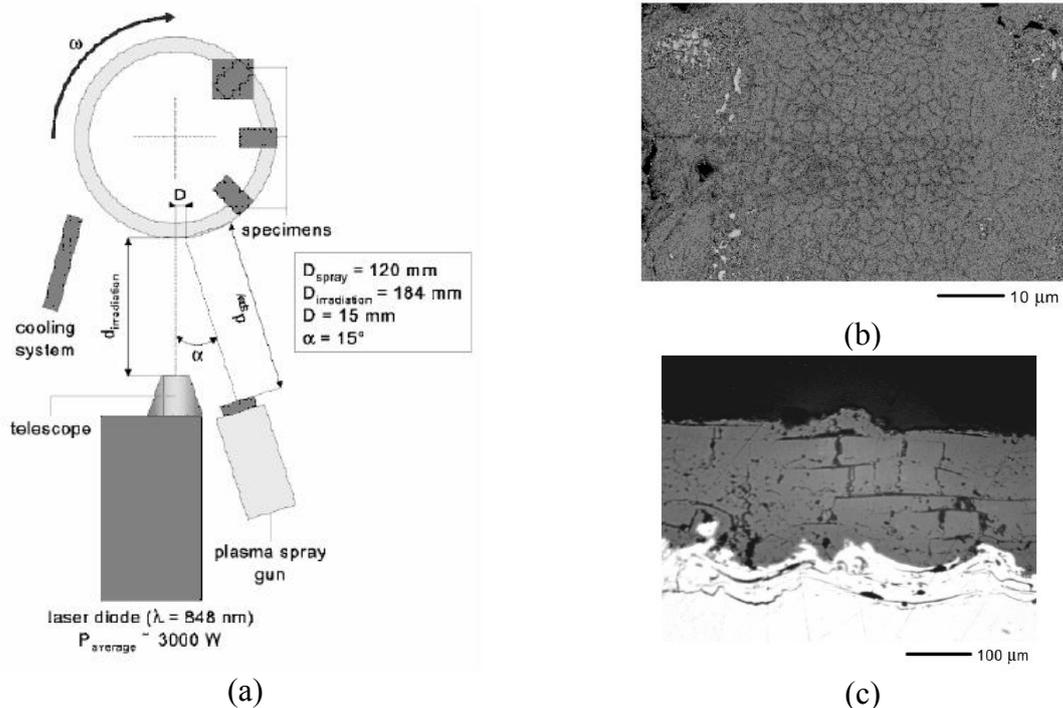


Figure I-41 : (a) Schéma d'une installation de projection plasma assistée par laser ; surface (b) et tranche (c) d'un dépôt obtenu par cette technique [69]

Les dépôts obtenus n'ont plus une structure lamellaire, mais une structure dendritique colonnaire (Figure I-41 b et c). Les fissures et la délamination sont moins présentes que dans les dépôts plasmas densifiés par laser. Ceci est dû à l'utilisation d'un laser moins puissant qui réduit les chocs thermiques. Cependant là encore, les délaminations peuvent créer des écailllements nocifs au dépôt. Des tests électrochimiques ont montré [69] que pour une certaine puissance du laser, il y a une forte diminution du nombre de pores interconnectés dans le cas du traitement laser in situ par rapport au traitement laser de post-densification.

La technique de densification laser in situ semble donner de bons résultats. Cependant, il faut bien maîtriser les flux thermiques reçus par le substrat pour éviter la fissuration du substrat.

I-3.2.3 CVD

La réalisation d'un revêtement CVD (Chemical Vapor Deposition), sur un dépôt de projection plasma, est une méthode de densification permettant d'éviter la microfissuration du dépôt. Cette méthode a été employée par R. Rajendran et al pour densifier un dépôt de zirconie yttrée utilisé dans les barrières thermiques [73]. Pour cela, ils ont travaillé sur une installation

CVD classique en prenant du tétrachlorure de zirconium anhydre comme source de zirconium et de l'eau transportée par de l'argon comme source d'oxygène. Le degré de densification des dépôts a été déterminé au moyen d'une méthode potentiométrique.



Figure I-42 : Dépôt obtenu suite à un revêtement CVD [73]

Par post-traitement CVD, R. Rajendran et al ont obtenu des dépôts à structure dense où la matière déposée par CVD remplit les porosités interconnectées et les microfissures, sans modifications importantes des dimensions (Figure I-42). En effet, un revêtement CVD de 10 µm permet de réduire significativement la porosité interconnectée au sein d'un dépôt de 200 µm.

I-3.2.4 Imprégnation

Au cours de leurs travaux sur les piles à combustibles, C.J. Li et al ont densifié leurs dépôts de zircone yttrée (8% massique de Y_2O_3) par imprégnation, au moyen de solutions de nitrate de zirconium et d'yttrium [74]. Le pourcentage de nitrate d'yttrium a été ajusté par rapport à la quantité de nitrate de zirconium dans le but d'obtenir une composition finale à 8% de massique de Y_2O_3 , après décomposition des nitrates. Après imprégnation du dépôt par la solution, l'échantillon est séché sous air à 500°C jusqu'à la décomposition complète des nitrates. Ce processus est répété plusieurs fois pour augmenter la densité des dépôts. Celle-ci est contrôlée en mesurant la perméabilité aux gaz : après densification la perméabilité a été réduite d'un facteur 10.

Cette technique paraît intéressante pour réduire la porosité interconnectée ainsi que les microfissures. Cependant, il faut que le substrat résiste aux températures de séchage.

I-3.3 Choix de la technique de densification

Il existe diverses techniques de densification d'un dépôt plasma qui font appel soit à la modification du procédé de projection, soit à l'utilisation d'une seconde technique. Au final, les dépôts obtenus, pour l'application recherchée, doivent être denses et rugueux, favorisant ainsi les sites de nucléation au cours de l'utilisation des enceintes CVD. Comme elles rendent les surfaces des dépôts lisses, les techniques de densification laser ou CVD ne peuvent donc pas être employées. De plus, en ce qui concerne l'utilisation du laser, les flux thermiques reçus par le substrat doivent être connus de façon à éviter une fissuration néfaste du quartz. La technique de post-densification spark plasma ne peut également pas être utilisée de par la forme et la nature des enceintes.

Trois solutions sont donc envisageables par Edwards pour densifier ses dépôts, sans supprimer leur rugosité. Tout d'abord, la densification peut se faire en optimisant les paramètres de tir et surtout la taille granulométrique des particules (le rapport de diamètre entre les particules les plus grosses et les plus petites ne devrait pas excéder 2). Les dépôts peuvent également être obtenus par injection de suspensions dans un plasma (dépôt dense), en réalisant une sous-couche de zircone yttrée par projection plasma conventionnelle (pour protéger le quartz du flux thermique). Ceci implique l'adaptation d'une installation classique de projection plasma, de façon à modifier le système d'injection. Enfin, la troisième solution est de réaliser un traitement de post-densification par imprégnation d'une solution de nitrate de zirconium. Toutefois, cette solution nécessite l'utilisation d'un four capable de contenir l'enceinte et des températures suffisamment faibles pour ne pas générer des contraintes issues de la différence de coefficient de dilatation entre le quartz et la zircone.

Comme Edwards possède déjà une installation de projection plasma, la densification des dépôts de zircone yttrée sera donc améliorée par l'optimisation des paramètres de tir et de la poudre projetée.

II/ Dispositifs Expérimentaux

Ce chapitre est consacré à l'ensemble des dispositifs expérimentaux employés au cours de ce travail de recherche. Une première partie concerne le choix des poudres de zircone yttrée, ainsi que quelques techniques d'optimisation de leur granulométrie (sélection par sédimentation, tamis et cyclone). Une deuxième partie traite des substrats utilisés, de leur nature et de leur préparation avant revêtement. Les installations de projection plasma du SPCTS et de Edwards, ainsi que les dispositifs de contrôle en ligne (Spray and Deposit Control system ou SDC®, SprayWatch® et mesure des fluctuations de tension et de température) sont ensuite décrits. Enfin, la dernière partie développe l'ensemble des techniques d'analyse utilisées pour caractériser les dépôts obtenus.

II-1/ Choix des poudres employées

Deux types de poudres sont essentiellement employés au cours de cette étude. La première, utilisée actuellement par Edwards, est la poudre Amdry® 204NS-1 de Sulzer Metco de granulométrie $-110+10 \mu\text{m}$ et la seconde est une poudre Medipure® de Médicoat de granulométrie $-25+5 \mu\text{m}$. Ce sont toutes deux des poudres de zircone partiellement stabilisées à l'yttrine à 8% en masse. Elles sont donc polyphasées à température ambiante et contiennent à la fois les phases tétragonale métastable (t') et cubique (c).

II-1.1 Composition chimique

La poudre Amdry® 204NS-1 a été élaborée par agglomération et fusion. Les particules obtenues sont donc sphériques, creuses et possèdent une très bonne coulabilité (Figure II-1 a). L'utilisation de poudres creuses permet un meilleur traitement thermique des particules puisqu'elles sont chauffées de manière plus homogène dans le plasma, en raison de la réduction du gradient thermique en leur sein (dans le cas de poudre massive, il arrive que le cœur de la particule soit encore solide lorsque la périphérie est fondue). Il en résulte un meilleur rendement de dépôt. Cependant, la projection de ces particules ne permettant

d'obtenir qu'une porosité importante, cette poudre est essentiellement utilisée pour la réalisation de dépôts poreux pour des barrières thermiques

La poudre Medipure® -25+5 µm, quant à elle, est une poudre fondue broyée, donnant des grains denses de forme angulaire (Figure II-1 b). Les inconvénients de cette méthode de fabrication sont la possibilité d'inhomogénéité dans la composition chimique et la mauvaise coulabilité de la poudre. Cependant, la méthode de fabrication par agglomération et fusion ne peut pas être utilisée pour la fabrication de particules de cette distribution de taille.

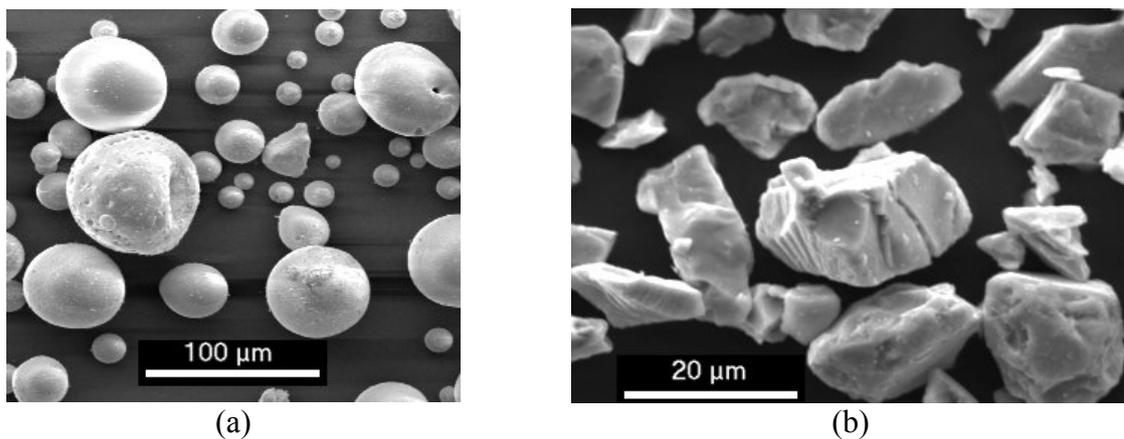


Figure II-1 : Micrographies de la poudre Amdry® -110+10 µm (a) et de la poudre Medipure® -25+5 µm (b)

Les compositions chimiques des poudres Amdry® 204NS-1 et Medipure® -25+5 µm, données par les fournisseurs, sont présentées dans le tableau suivant (Tableau II-1) :

Tableau II-1 : Composition chimique des poudres (en % massique)

Composition	Amdry® 204NS-1	Medipure®
ZrO ₂ (+ HfO ₂)	89,4	91,59%
Y ₂ O ₃	9,0%	8,05%
Al ₂ O ₃	0,2%	0,10%
SiO ₂	1,0%	0,10%
TiO ₂	0,2%	0,05%
Fe ₂ O ₃	0,2%	0,05%
CaO	-	0,03%
MgO	-	0,03%

II-1.2 Granulométrie des poudres

Les distributions granulométriques des poudres sont présentées sur la Figure II-2 (pour le principe des mesures granulométriques, cf. paragraphe II-8.1 p 110). Que ce soit pour la

poudre Amdry® ou pour la poudre Médipure®, nous pouvons constater qu'il existe une quantité importante de fines particules, inférieures à 1 µm, non visibles sur la courbe granulométrique en volume.

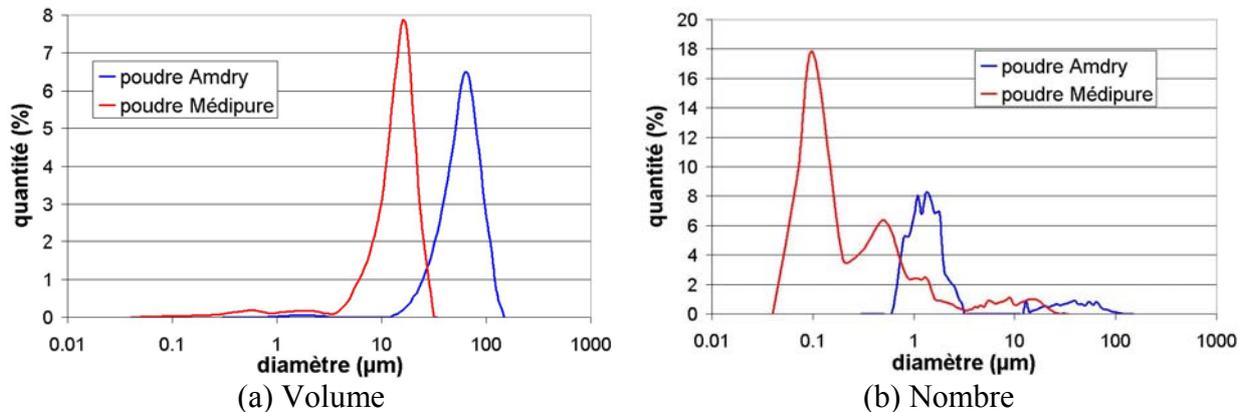


Figure II-2 : Distributions granulométriques des poudres Amdry® et Médipure® en volume (a) et en nombre (b)

II-2/ Techniques d'optimisation de la granulométrie des poudres

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique (paragraphe I-2.2), une poudre commerciale possède généralement une large gamme de tailles granulométriques. Toutes les particules ne subissent donc pas un traitement thermique identique lors de leur passage dans le plasma. Nous pouvons tenter de nous affranchir de ce problème en resserrant la granulométrie de la poudre par des techniques de tri, tels que la sédimentation, le tamisage ou le cyclonage.

II-2.1 Sédimentation

La sédimentation de particules dans un fluide est basée sur le principe suivant : lorsque qu'une poudre, mise en suspension, est abandonnée dans un fluide au repos, les différentes particules la constituant se déposent à des vitesses différentes selon leur taille [2] [75].

En effet, une particule sphérique plongée dans un liquide tombe sous l'effet de la gravité (F_g) et est freinée dans sa chute par la résistance visqueuse du liquide (F_v). Dans ces conditions, Stokes a estimé que la vitesse de sédimentation des particules est régie par l'équation suivante :

$$v = \frac{2r^2 \cdot (\rho_s - \rho_l) \cdot g}{9\eta} \quad \text{Eqn. II-1}$$

Avec : r , le rayon de la particule (m),

ρ_s et ρ_l , la masse volumique de la particule et celle du liquide (kg.m^{-3}),

g , l'accélération de pesanteur (m.s^{-2}),

et η , la viscosité dynamique du liquide ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

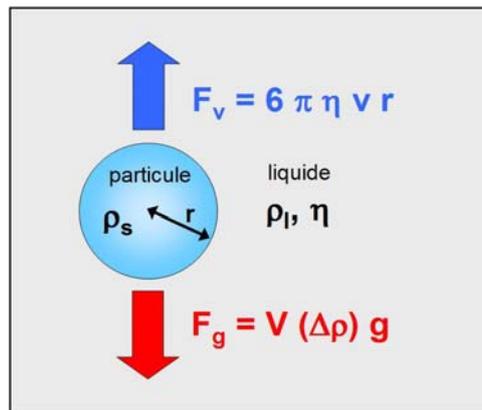


Figure II-3 : Schéma des forces agissant sur le système composé d'une particule sphérique plongée dans un liquide (V est le volume de la sphère)

Théoriquement, l'équation de Stokes n'est valide que pour des particules sphériques [75], or la plupart des poudres céramiques ne le sont pas et/ou sont agglomérées. Toutefois, ces dernières vont chuter avec une vitesse équivalente à celle d'une sphère de volume identique. La difficulté de ce problème réside donc dans l'obtention d'une dispersion homogène des particules.

D'après l'équation de Stokes, la distance (l) qu'aura parcouru une particule de diamètre d , pendant un temps t , peut être calculée (Eqn. II-2) :

$$l = \frac{t \cdot d^2 \cdot C}{\eta} \quad \text{Eqn. II-2}$$

Avec : d , le diamètre de la particule (m),

t , le temps de sédimentation (s),

et C une constante fonction de la nature des particules et du liquide ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-2}$) :

$$C = \frac{(\rho_s - \rho_l) \cdot g}{18} \quad \text{Eqn. II-3}$$

Avec : ρ_s et ρ_l , la masse volumique de la particule et celle du liquide (kg.m^{-3}),
 g , l'accélération de pesanteur (m.s^{-2}).

Une hauteur de colonne (h) peut donc être déduite, permettant de scinder en deux groupes une poudre, en fonction d'un temps de sédimentation.

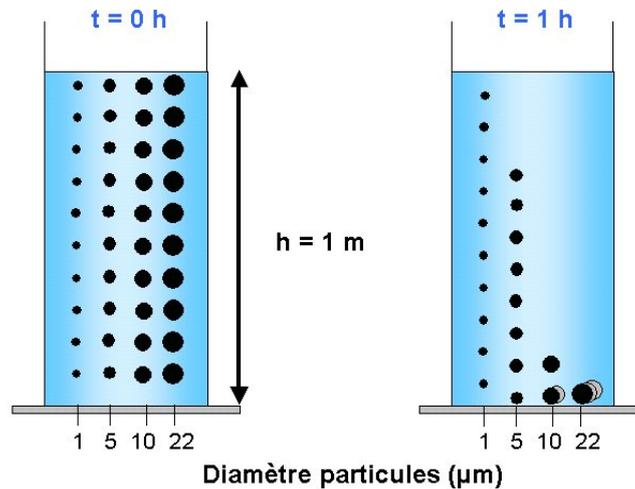


Figure II-4 : Schéma d'un système simple de dispersion de 40 particules avant et après sédimentation de 1 heure

La poudre de zircone yttrée utilisée possède une granulométrie comprise entre 5 et 22 μm que l'on souhaite diviser en deux lots : 5-10 μm et 10-22 μm . D'après l'équation, les particules de 10 μm chutent d'environ 1 m en 1 heure dans une colonne remplie d'eau. La sédimentation de la poudre commerciale pendant 1 heure dans une colonne de 1 m permet donc en principe cette séparation. Les particules supérieures à 10 μm , sédimentées, sont récoltées au fond de la colonne, tandis que les particules inférieures à 10 μm sont encore en suspension dans le liquide (Figure II-4).

L'opération peut être répétée autant de fois que désiré jusqu'à ce que la distribution granulométrique soit suffisamment resserrée. Cette technique simple donne de bons résultats, toutefois plus la taille des particules à trier est fine, plus les temps de sédimentation sont longs.

II-2.2 Tamisage

Dans cette technique, des tamis sont disposés du plus petit au plus grand sur une colonne vibrante (Figure II-5). La durée de tamisage dépend de la quantité de poudre déposée

ainsi que de la taille de la poudre. Cette technique donne de bons résultats surtout dans le cas de poudres sphériques, mais la taille des mailles du tamis est limitée : il est difficile de trouver des ouvertures de tamis inférieures à 20 μm et ces maillages sont très fragiles.



Figure II-5 : Photo de la tamiseuse

La tamiseuse utilisée est une tamiseuse MINOR de 20 cm de diamètre. La gamme des tamis utilisés pour la poudre 5-25 μm est la suivante : 40 μm , 32 μm , 25 μm et 20 μm . En effet, bien que la poudre ait, d'après le fabricant, une granulométrie comprise entre 5 et 25 μm , il existe toujours une quantité de particules de diamètre supérieur à 25 μm (cf. courbe granulométrique Figure II-2 p91). Ces particules sont peu nombreuses mais représentent un volume non négligeable.

II-2.3 Cyclonage

Le cyclone est un appareil industriel permettant la séparation et la sélection de particules. Les poudres sont entraînées au moyen d'un gaz porteur et injectées dans le cyclone par une entrée tangentielle (Figure II-6). Sous l'action de la force centrifuge, ces particules en suspension sont projetées sur les parois et retombent dans le cône inférieur où elles peuvent être récupérées. Le courant d'air entraînant les particules est tourbillonnaire et à débit variable permettant de sélectionner la taille des particules à collecter. Les plus grosses seront récupérées au fond du cyclone, tandis que les plus fines seront évacuées en même temps que l'air. Cependant cet appareil est peu efficace pour collecter des particules de diamètre inférieur à 10 μm .

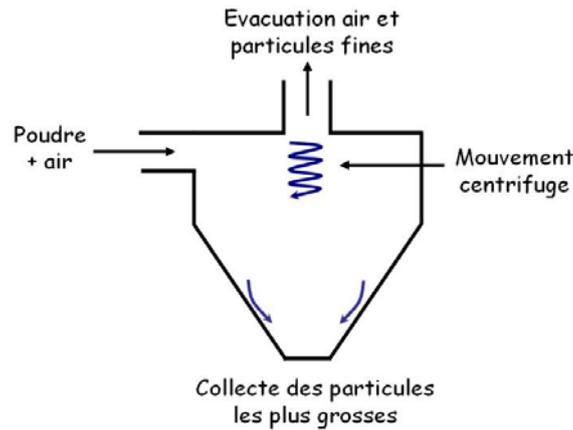


Figure II-6 : Schéma de principe du cyclone

II-3/ Substrats

II-3.1 Nature des substrats

Les dômes à revêtir étant en quartz, deux types de substrats ont été employés. Des échantillons en verre clair ont servi pour les études préliminaires sur la densification des dépôts, puis pour des études axées sur l'interface substrat - dépôt et tests chimiques, des pions en quartz ont été utilisés. Le Tableau II-2 regroupe les caractéristiques géométriques des échantillons.

Tableau II-2 : Caractéristiques géométriques des substrats

	Verre	Quartz
Forme	parallélépipède	pion
Dimensions (mm ²)	30*35	25,4*25,4
Epaisseur (mm)	5	6

II-3.2 Préparation des substrats

Avant de réaliser des dépôts, les substrats sont préalablement dégraissés et sablés. Les échantillons en verre sont sablés à Limoges (sableuse à suction) avec du sable SiO₂ de taille 400 µm à 2,5 bar (0,25 MPa), alors que les pions en quartz sont préparés chez Edwards (sableuse à suction) avec du sable Al₂O₃ de taille 500 µm (« grit 36 ») à 0,3 MPa (3 bar). La rugosité des échantillons, après sablage, doit se situer entre 5 et 16 µm (200 et 400 µinch).

II-4/ Dispositif de projection plasma

II-4.1 Description de l'installation à Limoges



Figure II-7 : Vue de la torche F4-MB (à gauche) et de la tuyère utilisées (à droite) [66]

La torche utilisée au SPCTS est une Sulzer Metco F4-MB, d'une puissance maximale de 55 kW (Figure II-7). Sa tuyère, chemisée en tungstène, possède un diamètre interne de 6 mm. Elle ne permet que l'utilisation de l'argon comme gaz primaire. L'injection de la poudre est assurée par un distributeur 9MP-CL régulant le débit de poudre au moyen d'un débitmètre massique, indépendamment du débit de gaz porteur.

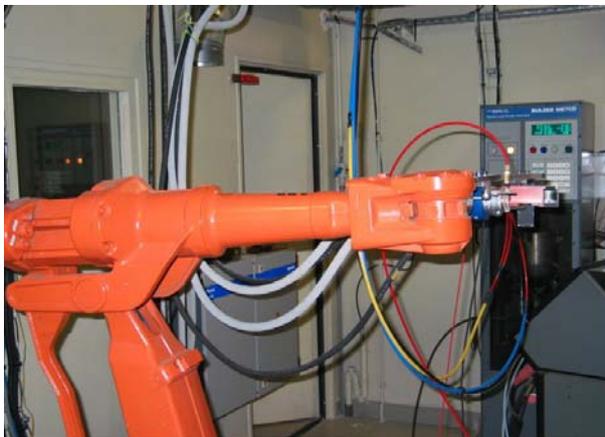


Figure II-8 : Vue du robot sur lequel est fixée la torche (bleue), avec en arrière plan, le distributeur de poudre 9MP-CL



Figure II-9 : Vue d'ensemble avec à droite l'armoire de contrôle des gaz et à gauche le pupitre de contrôle du Multicoat

La torche est fixée sur un robot 5 axes ABB IRB 2400 (Figure II-8), et l'ensemble est piloté par un Multicoat (Figure II-9) contrôlant les paramètres de tir, le refroidissement de la torche et l'alimentation électrique. Pendant les tirs, la cabine de projection est ventilée au moyen d'une aspiration de capacité 12 000 m³/h.

II-4.2 Description de l'installation à Edwards

L'installation plasma de la société Edwards est une installation GTV, utilisant une torche Sulzer Metco de type 3MB de puissance maximale 60 kW qui permet d'employer soit l'argon comme gaz primaire, soit l'azote (Figure II-10 et Figure II-11). Sa tuyère peut avoir des formes différentes en fonction de la nature du mélange plasmagène (Tableau II-3).



Figure II-10 : Torche plasma de type 3MB

Figure II-11 : Cabine de projection d'Edwards

Tableau II-3 : Forme des tuyères disponibles pour la torche 3MB

	G	GE	GH	GP
Forme	Conique	Cylindrique	Conique	Cylindrique
Diamètre du col (mm)	6.35	-	6.35	-
Diamètre interne ou maximal (mm)	7.87	5.54	7.87	5.54
Gaz primaire	N ₂	N ₂	Ar	Ar

L'injection de la poudre est assurée par un distributeur de type 1264, où le débit de poudre est régulé en fonction de la vitesse de rotation d'un disque métallique (Figure II-12). Ce distributeur gère également le débit de gaz porteur. La torche est fixée sur un robot 6 axes Fanuc et l'ensemble est piloté par un moniteur contrôlant les paramètres de tir, le refroidissement de la torche et l'alimentation électrique (Figure II-13). Les dépôts sont revêtus sur une table tournante de 1 m de diamètre, dont la rotation peut aller jusqu'à 300 tr/min. Pendant les tirs, la cabine de projection est ventilée au moyen d'une aspiration de capacité 10 000 m³/h.



Figure II-12 : Distributeur de poudre



Figure II-13 : Pupitres de contrôle du procédé plasma et du robot 6 axes

II-5/ Dispositifs de contrôle en ligne des tirs plasma

II-5.1 Pyrométrie

La mesure de température par pyrométrie repose sur l'émission du rayonnement par une surface chaude. L'intensité de cette radiation à la longueur d'onde λ est donnée par l'équation suivante [76] :

$$i_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \frac{2C_1}{\lambda^5 (\exp(\frac{C_2}{\lambda T}) - 1)} \quad \text{Eqn. II-4}$$

Avec : i_{λ} , l'intensité de la radiation à la longueur d'onde λ ($\text{W}/\text{m}^3 \cdot \text{str}$),

ε_{λ} , l'émissivité de la surface émettrice à la longueur d'onde λ ,

λ , la longueur d'onde (m),

et T , la température absolue de la surface émettrice (K).

C_1 et C_2 sont les constantes de Planck avec $C_1=1,909 \cdot 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ et

$C_2=1,4387 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{K}$.

La détermination de la température par cette méthode dépend fortement de l'émissivité du matériau. Cette émissivité est elle-même fonction de la température et de l'état de surface du matériau. Ainsi une surface oxydée, rugueuse ou polie ne présentera pas les mêmes caractéristiques, même si le matériau est identique. De plus, une erreur de 20 % sur

l'émissivité peut entraîner une erreur dans la valeur de température de l'ordre de 10 %, ce qui n'est pas négligeable.

Quand les intensités sont mesurées à deux longueurs d'onde différentes λ_1 et λ_2 (pyrométrie bicolore ou bichromatique), la température de la surface émettrice est déterminée à partir de la relation (Eqn. II-5) :

$$\frac{1}{T} = \frac{\ln\left(\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^5 \left(\frac{\varepsilon_{\lambda_2} i_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_1} i_{\lambda_2}}\right)\right)}{C_2\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)} \quad \text{Eqn. II-5}$$

Avec : i_{λ_i} , l'intensité de la radiation à la longueur d'onde λ_i ($\text{W/m}^3 \cdot \text{str}$),
 ε_{λ_i} , l'émissivité de la surface émettrice à la longueur d'onde λ_i ,
 λ_i , la longueur d'onde (m),
 et T , la température absolue de la surface émettrice (K).

On peut utiliser l'approximation que la surface se comporte comme un corps gris entre les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , c'est à dire que les émissivités à ces deux longueurs d'onde sont identiques. Il s'en suit la relation suivante (Eqn. II-6) :

$$T = \frac{C_2\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)}{\ln\left(\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^5 \left(\frac{i_{\lambda_1}}{i_{\lambda_2}}\right)\right)} \quad \text{Eqn. II-6}$$

La pyrométrie bicolore présente donc l'avantage de ne pas tenir compte de la valeur de l'émissivité du matériau, qui est généralement assez mal connue.

La pyrométrie monochromatique est utilisée avec le SDC® pour déterminer la température de surface du substrat. Le pyromètre employé travaille dans l'infrarouge (sa longueur d'onde est comprise entre 9 et 14 μm , afin d'avoir très peu d'émission du plasma et d'être en dehors des bandes d'absorption de l'eau et du CO_2). Le SprayWatch®, quant à lui, fonctionne avec un pyromètre bichromatique, travaillant respectivement entre 425-575 nm et entre 625 et 750 nm.

II-5.2 SDC®

II-5.2.1 Principe de fonctionnement

Le Spray and Deposit Control system ou SDC® permet de contrôler la qualité d'un dépôt. Ce système est fixé sur le même support que la torche et est positionné de façon à observer le dépôt en cours de réalisation (Figure II-14).

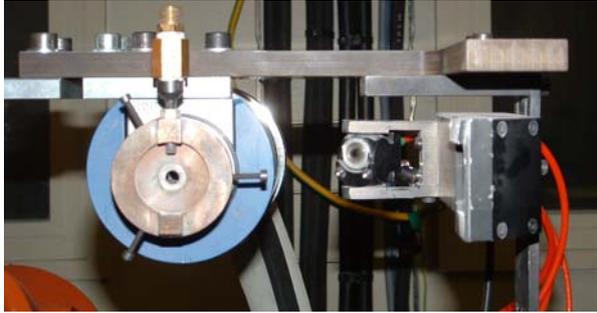


Figure II-14 : Vue d'ensemble du système torche-SDC®

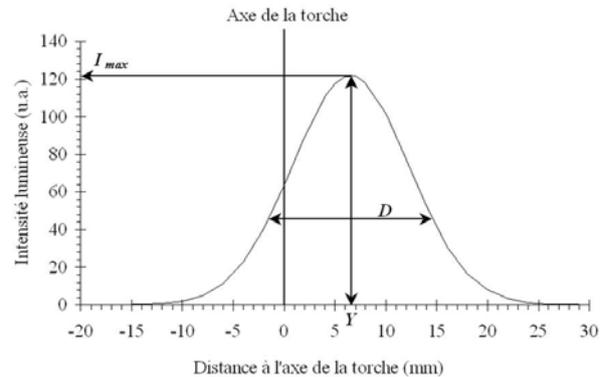


Figure II-15 : Profil type de répartition de la poudre dans un jet de plasma

Bien qu'il ne mesure pas directement les paramètres physiques des particules en vol (température, vitesse et taille), il analyse l'ensemble du jet de particules chaudes ($T > 1600\text{ °C}$), en mesurant la distribution spectrale du rayonnement des particules dans une section du jet [77]. Cette distribution du flux rayonné, ou profil, est caractérisée par un maximum (I_{max}), une position radiale de ce dernier (Y) par rapport à l'axe de la torche plasma et une divergence du jet de particules (D) (Figure II-15).

Ce système (Figure II-16), co-développé par le laboratoire SPCTS et SNECMA Services, met en œuvre une caméra CCD standard (8 bits, non refroidie) servant à mesurer la distribution spectrale du rayonnement des particules chaudes dans une section du jet et un pyromètre infrarouge (de longueur d'onde comprise entre 9 et 14 μm) donnant la température de surface de l'échantillon en cours de projection. Dans ce domaine de longueurs d'onde, le rayonnement du plasma et les espèces moléculaires OH, NO, etc. ne perturbent pas la réponse du détecteur.

Ce système permet donc de suivre en direct les évolutions des caractéristiques du jet de poudre I_{max} , Y et D , ainsi que la température moyenne de surface de la pièce (le temps de réponse du pyromètre est d'environ 0,1 s), paramètre essentiel pour le contrôle de

l'élaboration d'un dépôt. L'incertitude de mesure est de 5% pour Y, de 2% pour I_{max} et D, et de 15% pour la température.

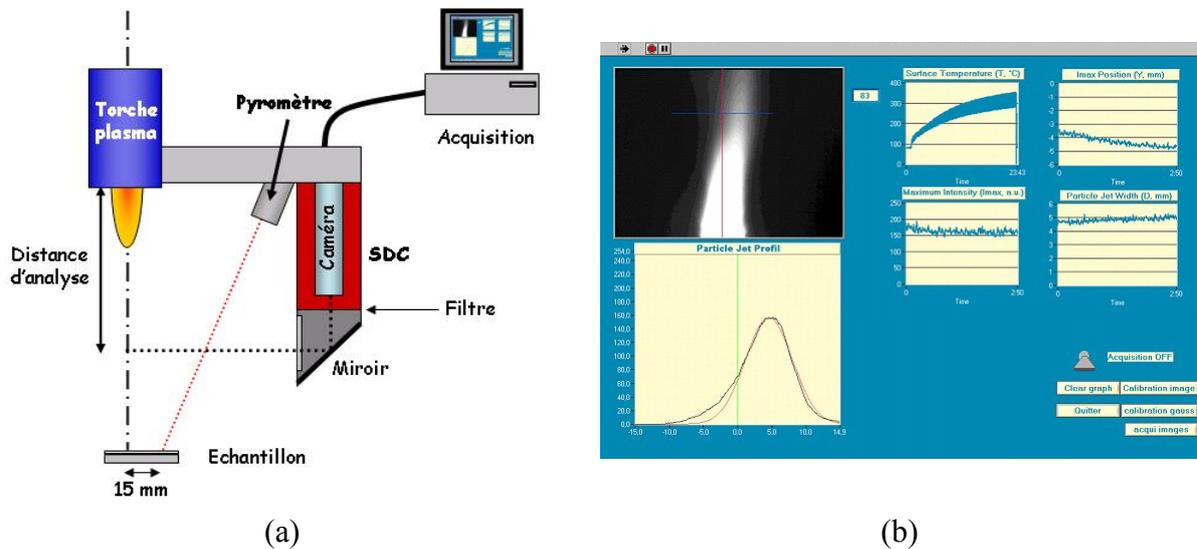


Figure II-16 : Schéma du système torche-SDC® (a) et face-avant du programme LabVIEW SDC (b)

II-5.3 SprayWatch®

Le SprayWatch®, de la société la société finlandaise Oseir, est utilisé pour mesurer les vitesses et températures des particules (Figure II-17).

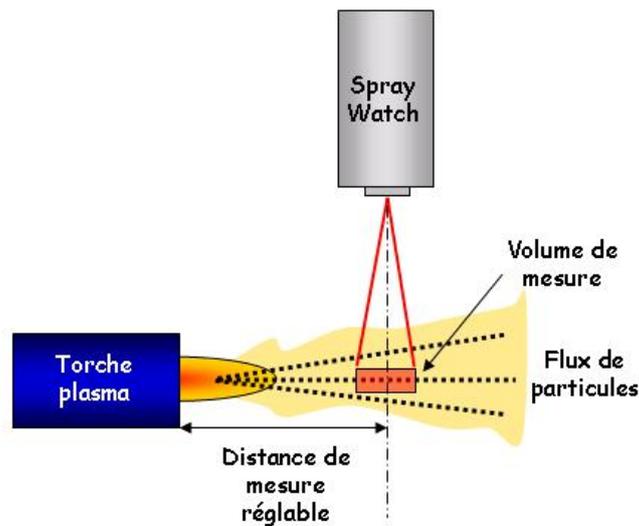


Figure II-17 : Fonctionnement du SprayWatch®

Contrairement au SDC®, il est employé avant et/ou après tir, dans les conditions de projection du dépôt, car il ne peut être embarqué avec la torche. La mesure de la vitesse d'une particule se fait selon la méthode des traces : la distance parcourue pendant le temps d'ouverture (25 μ s) de l'obturateur (shutter) de la caméra CCD 12 bits permet de remonter à la vitesse de la particule. La mesure de la température moyenne du jet de particules s'effectue par le biais de la pyrométrie bichromatique, l'objectif de la caméra étant équipé de deux filtres opérant à deux longueurs d'ondes (425-575 nm et 625-750 nm). La caméra permet d'acquérir au maximum deux images par seconde. L'incertitude de mesure est de 20% pour la température des particules et de 5% pour leur vitesse.

Le système peut également être utilisé avec un laser de type feuille, afin de déterminer aussi la vitesse des particules froides et ainsi de contrôler leur injection.

II-6/ Mesures des fluctuations de tension

II-6.1 Acquisition des signaux de tension

Le dispositif expérimental de mesure des fluctuations de tension aux bornes de la torche est décrit Figure II-18 :

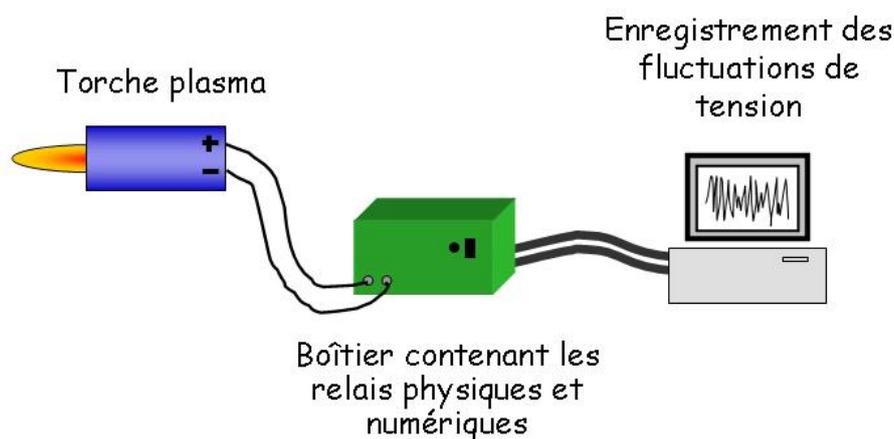


Figure II-18 : Schéma du dispositif expérimental de mesure des fluctuations de tension

Les mesures de tension sont effectuées entre l'anode et la cathode et enregistrées par une carte d'acquisition National Instrument (PCI-6251). Un programme LabVIEW a été spécialement développé pour cette application, il permet également la transformation de ce

signal en fréquence, par transformation de Fourier (FFT : Fast Fourier Transformation). Le spectre obtenu présente différents pics de fréquence, caractéristiques de chaque condition de projection.

Dans le but de protéger la carte d'acquisition contre la haute tension et la haute fréquence, utilisées pour démarrer la torche, des relais physique et numérique (carte National Instrument PCI-6515) ont été connectés entre la torche et la carte d'acquisition.

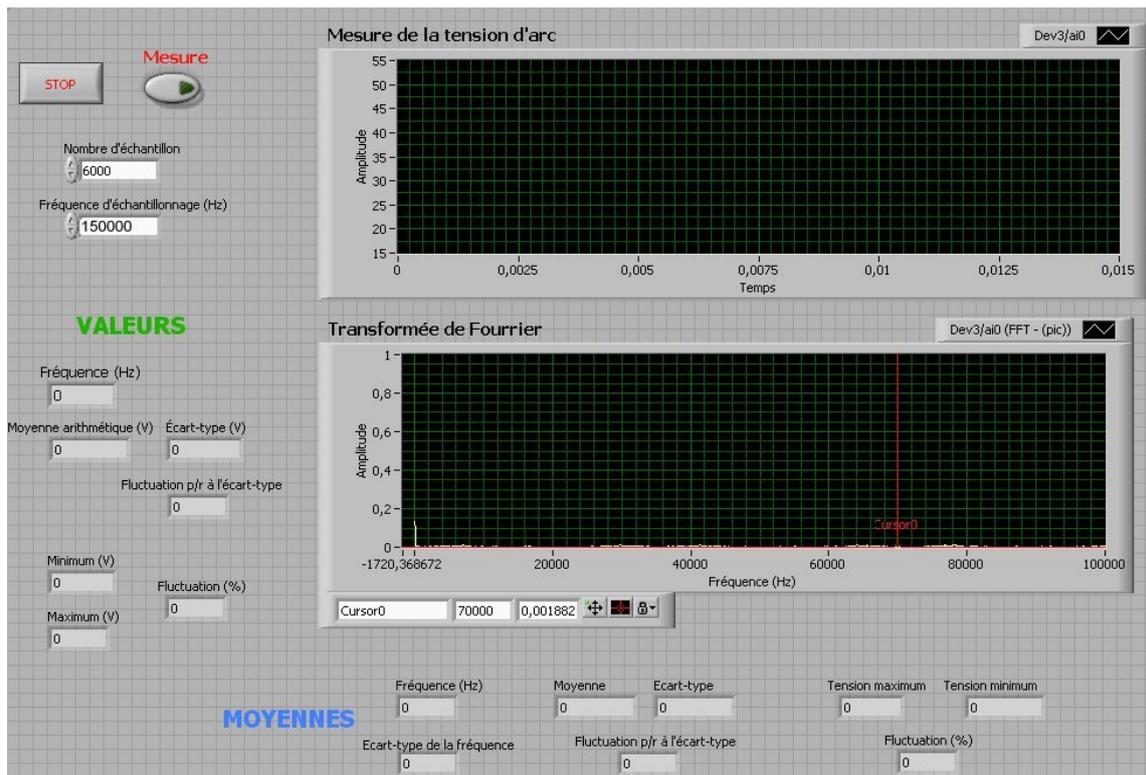


Figure II-19 : Face avant du programme

Ce programme enregistre 6000 échantillons à une fréquence de 150 kHz. Pour chaque mesure, il effectue 100 fois le cycle d'acquisition, calcule et affiche les valeurs moyennes de différents paramètres : la tension moyenne, la fréquence maximale, les tensions maximale et minimale, les fluctuations, ... Deux types de fluctuations ont été définis : la fluctuation issue de l'écart-type des valeurs de tension et celle issue de la différence entre la tension maximale et la tension minimale.

$$F_{ET} = \frac{Ecart - type}{\bar{V}} \times 100 \quad \text{et} \quad F_v = \frac{V_{max} - V_{min}}{\bar{V}} \times 100 \quad \text{Eqn. II-7}$$

$$\text{Eqn. II-8}$$

Avec : F_{ET} , le pourcentage de fluctuations issu de l'écart-type de la tension,

F_v , le pourcentage de fluctuations issu de la différence entre les tensions minimale et maximale,
 \bar{V} , la tension moyenne,
 V_{max} et V_{min} , les tensions maximale et minimale.

Des courbes caractéristiques de tension et de fréquence sont représentées Figure II-20. Comme cela peut être observé Figure II-20 a, il existe une grande différence entre la variation de tension moyenne (calculée à partir de l'écart-type), qui est de 26 V, et la variation réelle de 158 V (calculée à partir des tensions minimale et maximale).

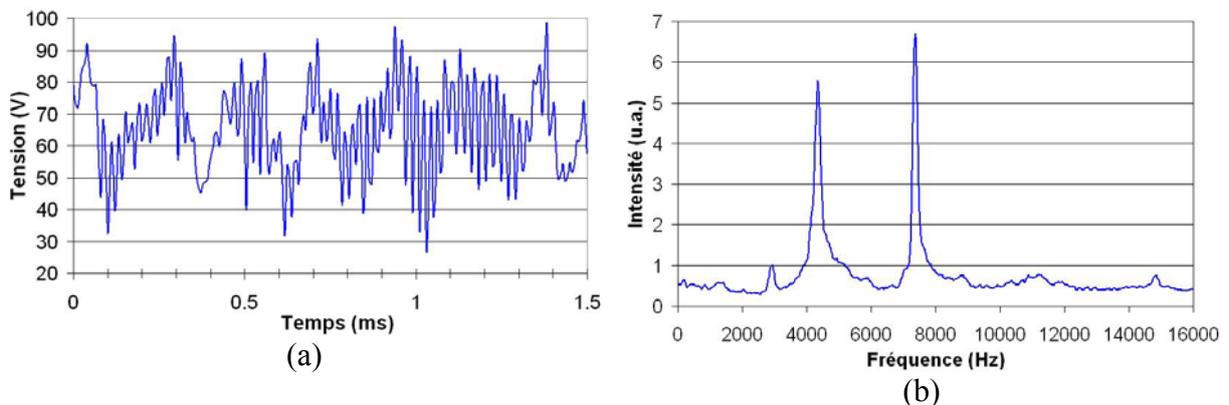


Figure II-20 : Exemple de courbe de tension (a) et de FFT (b) obtenues pour une torche PTF4 travaillant avec un mélange plasmagène Ar-H₂ (33-10 L/min) à 600 A

Seules la fréquence et l'intensité du pic 1, pic principal, seront prises en compte. Le pic 2 correspond à un pic de géométrie, comme nous le verrons par la suite il n'existe de façon permanente que pour la torche PTF4, et le pic 3 est un pic généré par des phénomènes acoustiques.

La fréquence du pic 1 correspond à la fréquence de décrochage du pied d'arc et l'intensité de ce pic est liée au mouvement du pied d'arc le long de la tuyère, ce qui correspond aux fluctuations de tension. Théoriquement, lors de la variation des paramètres de projection, les fluctuations de tension doivent varier comme l'intensité du pic 1.

II-6.2 Mesure de l'épaisseur de la couche limite froide

L'épaisseur de la couche limite froide est déterminée par imagerie : une caméra, associée à un miroir mobile, permet de filmer de face le jet plasma à l'intérieur de la tuyère (Figure II-21 a). Le filtre utilisé travaille pour une gamme de longueur d'onde comprise entre 104

0,4 et 0,8 μm , afin de ne pas saturer l'image. Il filtre toutes les émissions supérieures à $5.10^6 \text{ W/m}^3 \cdot \text{ster}$, c'est-à-dire des températures supérieures à 9000-10000 K. Le temps de réponse de la caméra est de 10^{-4} s , ce qui correspond à environ à une demi période de fluctuations de tension.

La Figure II-21 b montre comment à partir d'une image issue de la vidéo, l'épaisseur de la couche limite froide est mesurée : un profil d'intensité lumineuse du jet plasma est tracé le long d'une ligne passant au cœur du jet et la couche limite froide est localisée entre le point où l'intensité lumineuse est la moitié de l'intensité maximale et les bords de la tuyère. Les épaisseurs des couches limites froides sont déterminées en moyennant celles de 11 images, séparées d'un délai d'enregistrement de 40 ms. Ces valeurs sont ensuite ramenées au diamètre de la tuyère, afin de pouvoir les comparer entre-elles (pour les tuyères divergentes, c'est le diamètre interne de la tuyère qui est choisi).

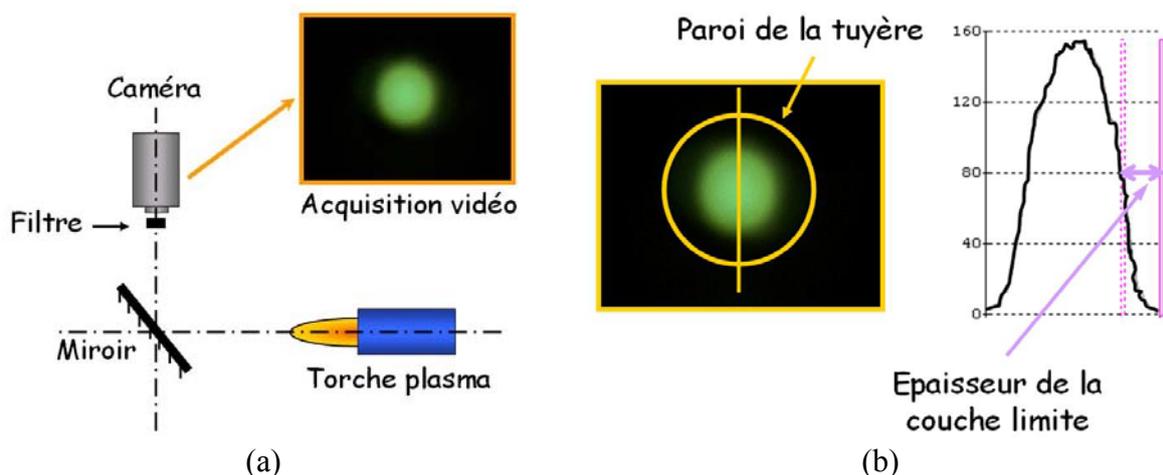


Figure II-21 : (a) Dispositif expérimental d'acquisition vidéo des fluctuations de l'arc ; (b) Mesure de l'épaisseur de la couche limite froide à partir d'une photo du jet plasma

L'image enregistrée a une dimension de $9 \times 9 \text{ m}^2$ et la résolution de la caméra est de 288×288 pixels. Ceci signifie que un pixel correspond à $31,2 \mu\text{m}$, cette valeur est la précision de mesure de l'épaisseur des couches limites froides.

II-7/ Mesure des fluctuations de température

Un des objectifs de ce travail de recherche est d'étudier l'influence des fluctuations de tension sur le traitement thermique des particules et donc sur le dépôt final. Dans le cadre du stage de Master 2 Recherche de Simon Goutier [78], un dispositif expérimental a été

développé afin de mesurer les fluctuations de rayonnement des particules au sein du jet plasma. L'acquisition se fait au moyen d'un monochromateur et de deux photomultiplicateurs (PM). Une carte d'acquisition et une interface LabVIEW sont utilisées pour l'enregistrement et le traitement des données. Un étalonnage du système permet d'estimer la température des particules dans le jet à partir du rayonnement capté.

Dans leurs travaux sur l'influence des fluctuations de tension sur la température des particules [61], J.F. Bisson et C. Moreau ont choisi de travailler à faible débit de poudre, car ils voulaient observer une seule particule à la fois et ils étaient limités par leur système d'acquisition industriel (ne pouvant traiter qu'une particule toutes les 10 ms). Contrairement à eux, nous avons choisi de travailler à débit de poudre élevé (25 g/min), afin que le détecteur puisse enregistrer une particule toutes les 10 μ s. Les fluctuations de tension ayant une période de 150 à 200 μ s, en moyenne une quinzaine de particules sont détectées au cours d'une période. De plus, nous pouvons directement relier l'effet des fluctuations de tension sur le traitement des particules aux dépôts, car ils sont obtenus avec le même débit de poudre.

II-7.1 Dispositif expérimental

La Figure II-22 représente schématiquement le dispositif expérimental mis en place pour mesurer le rayonnement des particules au sein du jet plasma, basé sur le principe de la pyrométrie.

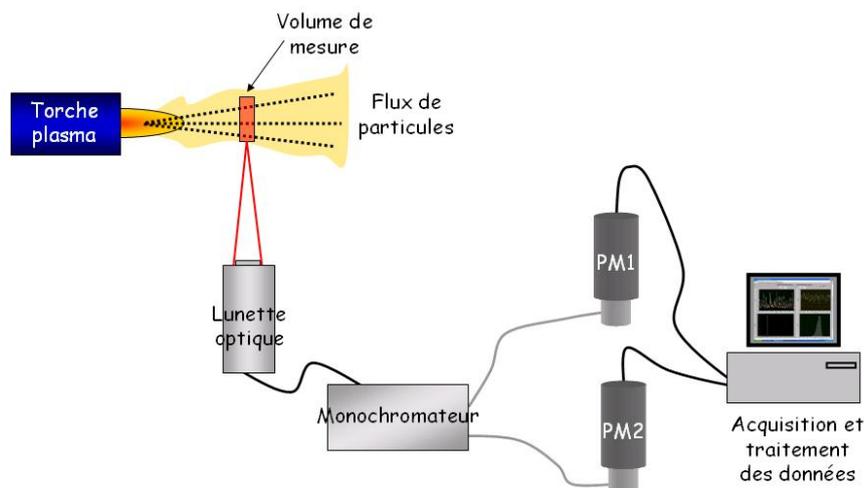


Figure II-22 : Schéma du dispositif expérimental développé afin de mesurer les fluctuations de température des particules au sein du jet plasma

Le rayonnement thermique émis par une particule est collecté par une lunette optique, puis transmis à un monochromateur par l'intermédiaire d'une fibre optique. Le volume de mesure, à l'intérieur du jet plasma est une corde de 2 mm de diamètre et de 30 mm de long. Au niveau du monochromateur, le signal est filtré à deux longueurs d'onde différentes : 528 ± 8 nm et 684 ± 8 nm, choisies dans des zones où les raies d'émission du plasma (argon azote et hydrogène) sont absentes. Deux fibres optiques permettent ensuite de relier le signal à deux photomultiplicateurs (PM), alimentés par deux sources différentes et dont les temps de réponses sont d'environ 1µm. La largeur des plages spectrales choisies est définie par le diamètre de ces fibres (1 mm) et la dispersion en longueur d'onde du monochromateur qui est de l'ordre de 16 nm/mm. L'écartement entre les deux fibres permet de régler l'écart entre chaque plage spectrale. Le rôle des PM est de transformer le signal optique en un signal électrique dirigé ensuite vers une carte d'acquisition (carte National Instrument PCI-6251).

Une interface, développée sous LabVIEW, permet l'acquisition et le traitement des données. L'acquisition se faisant au MHz, ce dispositif est donc un système de pyrométrie rapide.

Cependant, ce système ne permet pas de mesurer la distribution en vitesse des particules. Pour cela, le SprayWatch® a été employé. Pour chaque image enregistrée, le SprayWatch® calcule la vitesse d'environ 30 particules et donne accès aussi bien à leur vitesse moyenne qu'à sa dispersion. Cette dispersion, enregistrée sur $1/6^e$ à $1/8^e$ de la période des fluctuations de tension, est caractéristique de l'effet de la tension sur la vitesse des particules.

II-7.2 Description du programme d'acquisition et d'analyse

Ce programme acquiert et enregistre les signaux issus des deux PM : une courbe en fonction du temps est alors obtenue, où chaque pic correspond à une particule. Le traitement réalisé par le programme peut se résumer ainsi (Figure II-23 et Figure II-24) :

- 1) Acquisition du signal.
- 2) Détection des pics qui franchissent un seuil fixé à partir du bruit électronique et photonique du plasma.
- 3) Calcul du rapport des intensités des pics sur les deux longueurs d'onde.

4) Tracé de la répartition de la température des particules au cours du temps, de sa transformée de Fourier et de son histogramme.

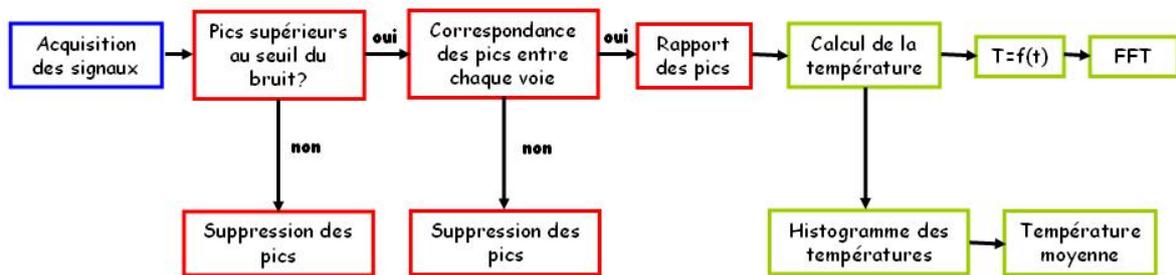


Figure II-23 : Organigramme du programme d'acquisition des températures des particules à partir des photomultiplicateurs

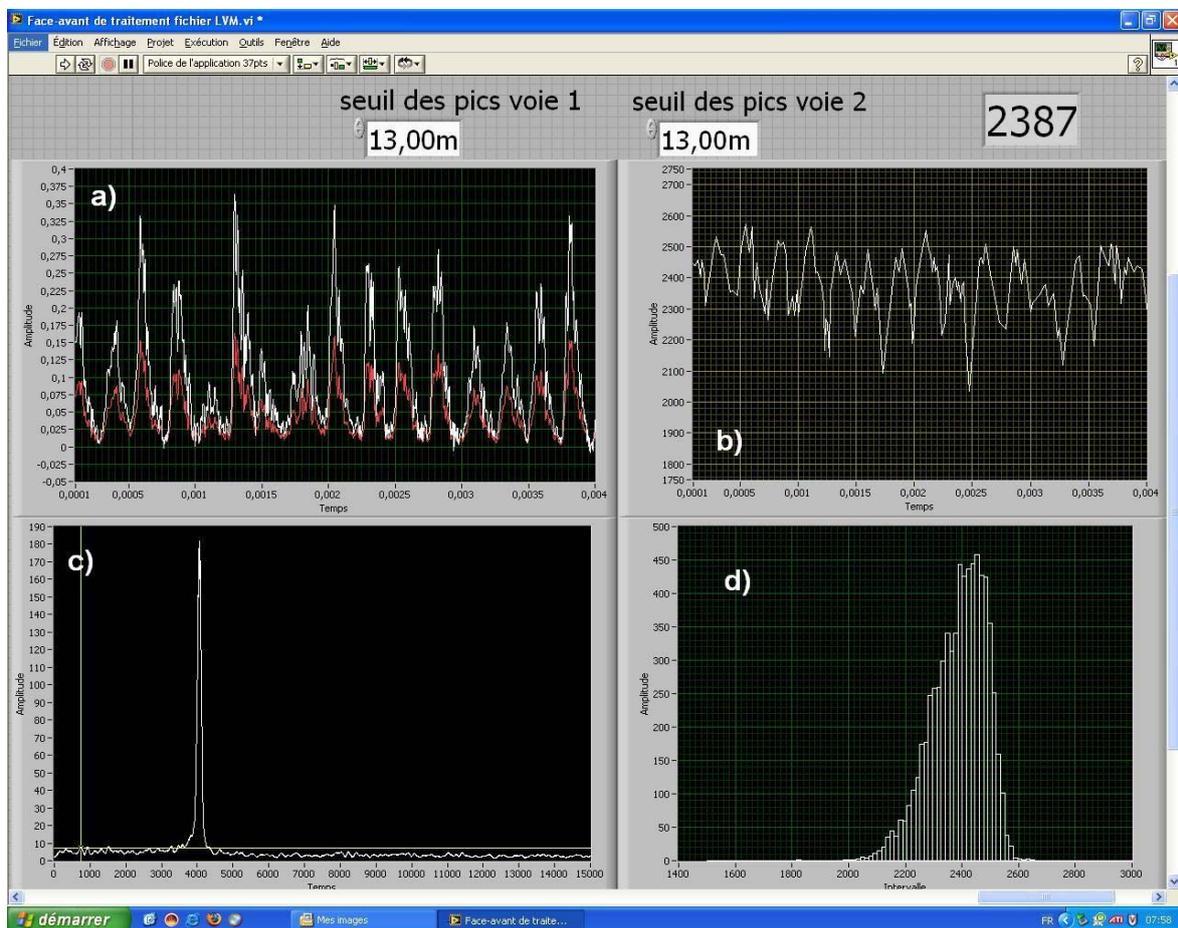


Figure II-24 : Face avant du programme d'acquisition des températures des particules mesurées à partir des photomultiplicateurs : a) signaux issus des deux PM, b) signal de température en fonction du temps, c) transformée de Fourier du signal de température et d) histogramme de température

II-7.3 Etalonnage du dispositif

L'étalonnage du système permet de relier le rayonnement issu des particules à une température, en employant un pyromètre bichromatique. Il est focalisé sur une lampe à tungstène à filament plat de puissance variable, dont la température est déterminée en fonction de la tension d'alimentation de lampe grâce à l'équation suivante (Eqn. I-9) :

$$T = 0,0002 * V^3 - 0,1373 * V^2 + 34,557 * V - 872,4 \quad \text{Eqn. II-9}$$

Avec : T , la température du filament (K)

V , la tension de la lampe (V)

Un cache en rotation est placé entre ces deux éléments. Une fente y a été percée afin de hacher le signal, simulant ainsi une particule en vol. Un programme permet de détecter la maximum de chaque pic sur chaque voie et calcul le rapport pic à pic.

Comme cela est expliqué dans le paragraphe II-5.1 (p.98), en pyrométrie bichromatique, la température de la particule peut s'exprimer de la façon suivante (Eqn. II-10) :

$$T = \frac{C_2 \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left(\frac{i_{\lambda_1}}{i_{\lambda_2}} \right) + 5 \ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)} = \frac{C}{\ln(R) + D} \quad \text{Eqn. II-10}$$

Avec : i_{λ_i} , l'intensité de la radiation à la longueur d'onde λ_i (W/m³.str),

ε_{λ_i} , l'émissivité de la surface émettrice à la longueur d'onde λ_i ,

λ_i , la longueur d'onde (m),

et T , la température absolue de la surface émettrice (K).

$$C_2 = 1,4387 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{m.K}$$

Nous pouvons tracer la droite d'étalonnage, issue de l'équation Eqn. II-11 et trouver les constantes d'étalonnage C et D

$$\frac{1}{T} = \frac{\ln R}{C} + \frac{D}{C} \quad \text{Eqn. II-11}$$

La Figure II-25, représentant la courbe d'étalonnage du système, permet de déterminer les valeurs de constante suivantes : $C = -5555$ et $D = -2,72$

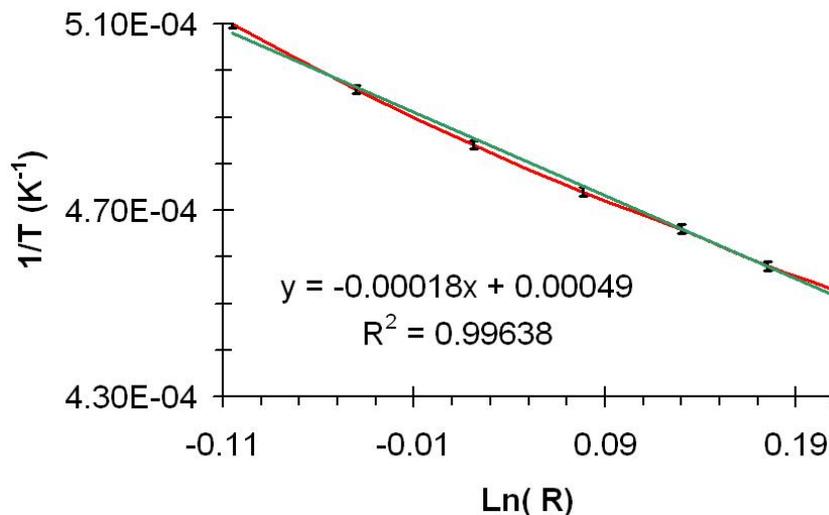


Figure II-25 : Courbe d'étalonnage du système de mesure des températures des particules

II-8/ Techniques d'analyse des poudres et des dépôts

II-8.1 Granulométrie

Les mesures des distributions granulométriques ont été réalisées avec un granulomètre laser CILAS 1064. Il permet de comptabiliser les particules dont le diamètre est compris entre 0,04 et 500 μm . Un laser hélium-néon émet un faisceau lumineux qui traverse l'échantillon du produit à analyser, en suspension dans un liquide. Le faisceau est diffracté à la traversée des particules et la répartition de l'énergie lumineuse dans la figure de diffraction dépend de la dimension des particules diffractantes, supposées sphériques.

II-8.2 Rugosimétrie

Le rugosimètre utilisé à Limoges est un rugosimètre Hommel, celui d'Edwards est un rugosimètre SURFCOM 130A de pointe 1 μm , la longueur d'évaluation est de 4 mm et la vitesse de mesure est de 0,61 mm/s. Trois paramètres caractérisant la rugosité de surface [79] sont utilisés au cours de cette étude : Ra, Rz et Rsk, définis ci-dessous.

- Ra ou écart moyen de rugosité est la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur d'une longueur de base (Eqn. II-12) (Figure II-26).

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad \text{Eqn. II-12}$$

- Avec : Ra , écart moyen de rugosité (μm),
 L , longueur de base de la mesure de rugosité (mm),
 $Z(x)$, ordonnée des profils de la rugosité (μm).

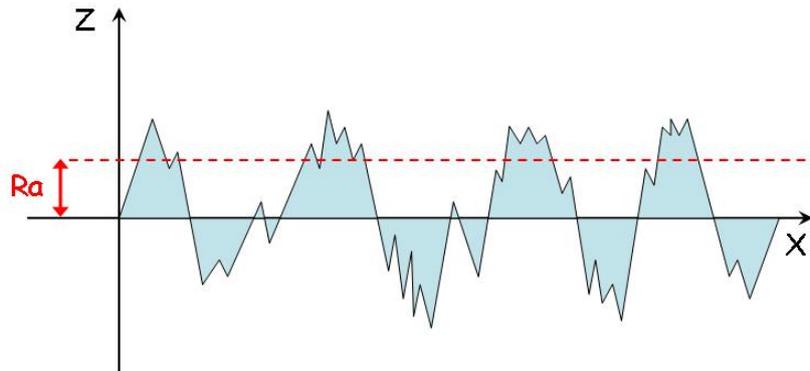


Figure II-26 : Schéma représentant l'écart moyen de rugosité Ra

- Rz_i ou hauteur individuelle de profil est la somme de la plus grande des hauteurs de saillies et de la plus grande des profondeurs de creux du profil à l'intérieur d'une longueur de base (Figure II-27).

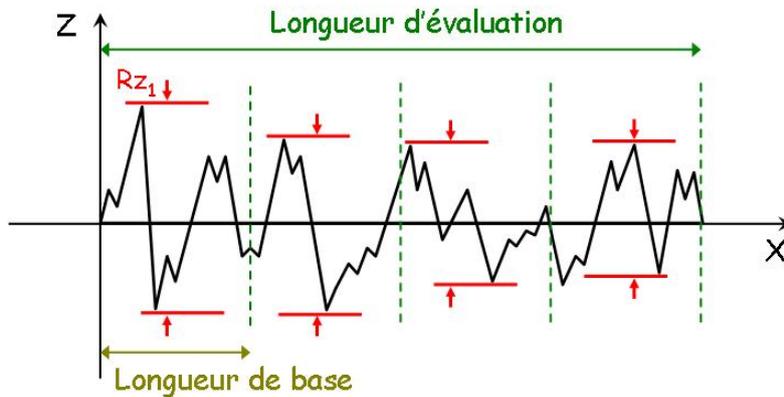


Figure II-27 : Schéma représentant la hauteur individuelle de profil Rz_i

- Rz ou hauteur moyenne de profil est la moyenne arithmétique des valeurs individuelles, Rz_i , sur l'ensemble des longueurs de base considérées (Eqn. II-13).

$$Rz = \frac{1}{n} (Rz_1 + Rz_2 + \dots + Rz_n) \quad \text{Eqn. II-13}$$

Avec : Rz , hauteur moyenne de profil (μm),
 Rz_i , hauteur individuelle de profil (μm),
 n , nombre de longueur de base au sein de la longueur d'évaluation.

- Rsk ou facteur d'asymétrie (ou skewness) est la somme de l'asymétrie de la courbe de distribution d'amplitude à l'intérieur d'une longueur de base (Eqn. II-14) (Figure II-28). La portance de la longueur mesurée est d'autant plus grande que sa valeur Rsk est négative. C'est une grandeur sans dimension.

$$Rsk = \frac{1}{\sigma^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (z - m)^3 \varphi(z) dz \quad \text{Eqn. II-14}$$

Avec : σ , le facteur RMS (Root Mean Square) qui représente l'écart-type des amplitudes en surface,
 $\varphi(z)$, la fonction de distribution d'amplitude de la rugosité sur la surface.

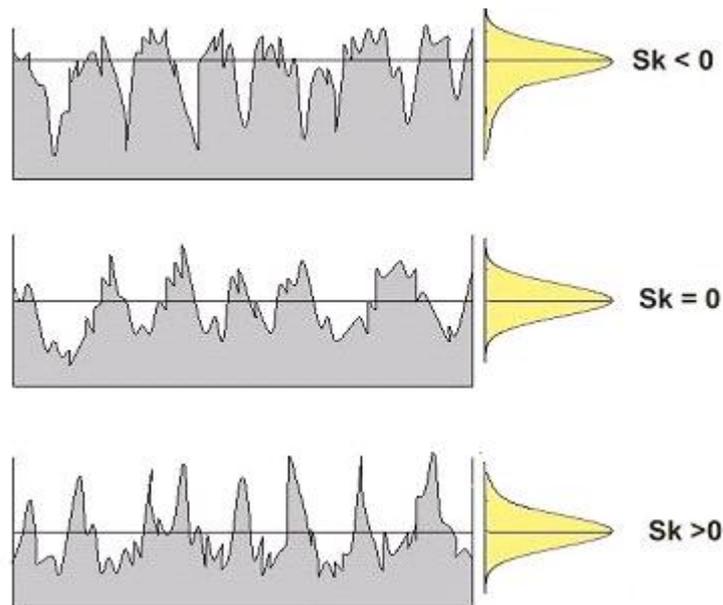


Figure II-28 : Différents cas de symétrie de surface pour un Ra identique

II-8.3 Microscopie électronique à balayage

Pour les observations de la microstructure ainsi que l'évaluation de la densité des dépôts, un microscope électronique à balayage, Philips XL30, a été employé. La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur la cible et à récupérer et lire les électrons renvoyés sur le détecteur. Dans le cas présent, les électrons

secondaires (Secondary Electron ou SE) ou rétrodiffusés (Back-Scattered Electron ou BSE) sont utilisés pour former l'image. La profondeur de champ et la résolution sont plus importantes qu'en microscopie optique : des détails de quelques dizaines de nanomètres peuvent ainsi être observés. Il n'est pas obligatoire d'avoir une surface plane pour l'observation (la morphologie de surface des échantillons peut donc être observée), et le plus petit détail visible est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Avant leur observation au MEB, les dépôts sont d'abord enrobés à froid, sous vide, au moyen d'une résine époxy d'imprégnation, ceci afin de préserver l'intégrité du dépôt lors du découpage et du polissage. Puis ils sont découpés au moyen d'une scie diamantée et la tranche est ensuite polie. Le polissage s'effectue d'abord sur des papiers abrasifs SiC (de grit 80 à grit 4000), puis un polissage de finition est réalisé sur un disque en feutre au moyen d'une solution diamantée de 1 μm .

Comme le quartz et la zircone sont des matériaux électriquement isolants, il faut donc procéder à une métallisation de la surface avant observation. Un mince film d'or est déposé sur l'échantillon, permettant un bon écoulement des charges et évitant ainsi une saturation de l'image. Le pourtour de l'échantillon est également revêtu d'un scotch aluminium, de manière à augmenter l'écoulement des charges.

Afin de pouvoir les comparer entre elles et d'évaluer le taux de porosité, toutes les images MEB ont été prises dans les mêmes conditions de tension (20 kV), de diamètre du spot d'électrons (spot 4), de contraste et de brillance. Ces deux derniers critères dépendent toutefois du mode d'analyse choisi : SE ou BSE. Les grossissements les plus couramment employés dans cette étude sont compris entre 500 et 8000 fois.

La porosité est ensuite évaluée par analyse d'images au moyen du logiciel Matrox Inspector.

II-8.4 Microscope à force atomique

La technique de microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM) donne accès à la topographie de la surface d'un échantillon. Le microscope est constitué d'une pointe, fixée sur un microlevier (cantilever), dont l'extrémité est composée de seulement quelques atomes. En cours de fonctionnement, le microlevier est fixe et l'échantillon, situé à

une distance très faible de la pointe (1nm), est déplacé sous celle-ci selon les trois axes, au moyen d'un ensemble de translateurs piézoélectriques. La déflexion d'un signal laser, focalisé sur la partie supérieure du microlevier, associé à un système électronique d'asservissement, permet de garder la distance entre la pointe et la surface constante, et de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. Le microscope utilisé pour faire des images AFM est le PicoScan de Molecular Imaging.

II-8.5 Diffraction des rayons X

La méthode consiste à bombarder un échantillon, solide ou pulvérulent, avec des rayons X et à regarder l'intensité des rayons X diffusés selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés peuvent interférer entre eux et l'intensité résultante présente donc des maxima dans certaines directions. Ce sont les phénomènes de diffraction. L'intensité détectée est enregistré en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau (Figure II-29).

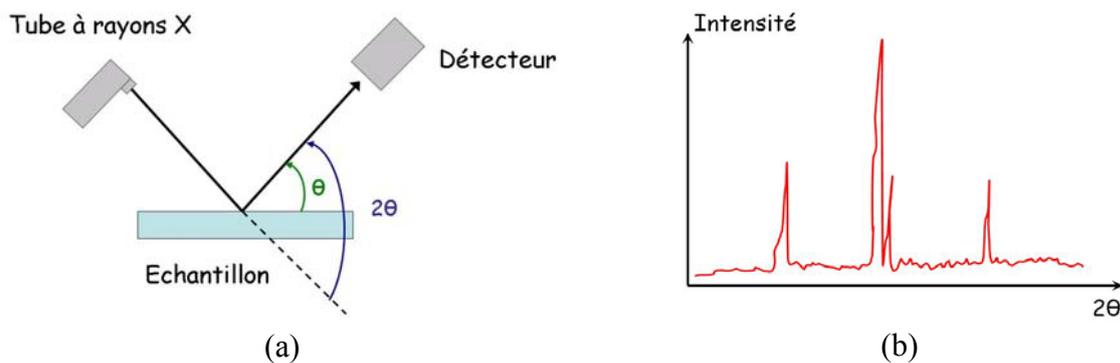


Figure II-29 : Schéma de principe d'un appareil à diffraction des rayons X (a) et diffractogramme résultant (b)

L'appareil utilisé est un Diffraktometer D5000 de Siemens, en configuration « θ - 2θ », c'est-à-dire que le tube à rayons X est fixe et que ce sont le détecteur et l'échantillon qui bougent.

III/ Résultats Expérimentaux

III-1/ Etat de l'art

L'objectif de cette partie est de rappeler les conditions actuelles de réalisation des dépôts de zircone yttrée sur l'installation d'Edwards. La microstructure des dépôts obtenus, leur état de surface et leur résistance aux agents chimiques seront présentés.

III-1.1 Conditions initiales de réalisation des dépôts

Les dépôts d'oxyde de zirconium sur les dômes en quartz, nommés par la suite dépôts de référence, sont actuellement réalisés au moyen d'une torche plasma 3MB munie d'une tuyère de type G (divergente) (Figure III-1a). Le Tableau III-1 résume les principaux paramètres de tir.

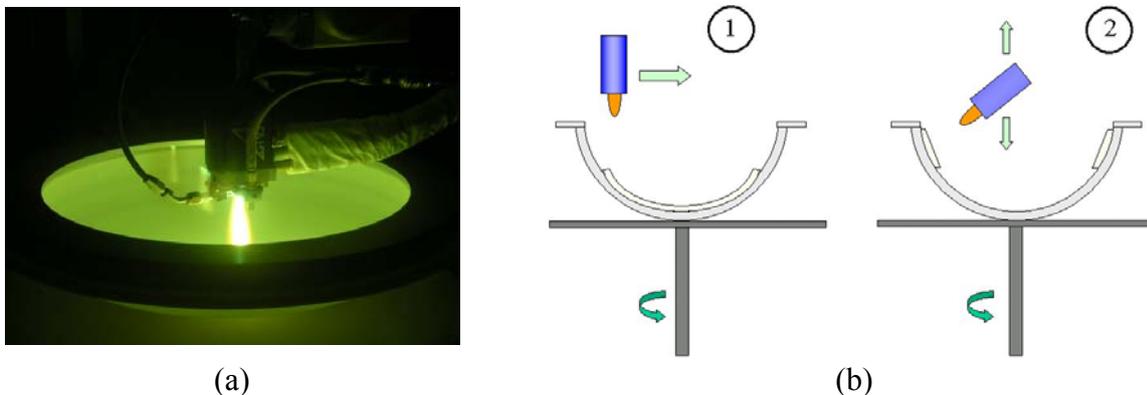


Figure III-1 : Revêtement d'un dôme en quartz sur le site d'Edwards (a) ; représentation du mouvement de la torche (b)

Du fait de la forme des dômes, la vitesse de déplacement de la torche est ajustée au fur et à mesure, afin d'avoir une épaisseur de dépôt la plus uniforme possible. La vitesse relative torche-substrat est d'environ 3,5 m/s en moyenne. Egalement à cause de la forme du dôme et des limites physiques du mouvement torche-robot, le dépôt doit se faire en deux temps : le premier est le revêtement du fond du dôme et le second celui des parois latérales (Figure III-1b). Ce cycle est répété autant de fois que nécessaire afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée.

Tableau III-1 : Dépôt de référence – principaux paramètres de tir

Torche	3MB
Tuyère Diamètre de la tuyère	G – divergente 6,3 mm en interne à 7,9 mm
Mélange gazeux Débit Courant Puissance	N ₂ -H ₂ 71 L/min – régulation puissance via H ₂ 500 A 38 kW
Injection Diamètre interne de l'injecteur Position :	Externe 1,8 mm 8,5 mm par rapport à l'axe de la tuyère 5 mm par rapport à la sortie de la tuyère
Distance de tir Vitesse de déplacement de la torche Vitesse de rotation	130 mm - 150 tr/min
Poudre Distribution granulométrique Nature du gaz porteur Débit de gaz porteur Débit de poudre	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Amdry® -110+10 µm N ₂ 4,5 L/min 41 g/min (rotation : 60%)
Préchauffage Dépôt	1 cycle à 150 mm 3 cycles

De plus, il faut noter que les dépôts sont réalisés avec une régulation des paramètres en puissance, c'est-à-dire que le débit d'hydrogène est constamment ajusté de manière à maintenir la puissance constante (38 kW) avec l'usure des électrodes. Le débit d'hydrogène peut donc varier de 1 à 7 L/min. Notons que ceci entraîne une variation drastique des propriétés, en particulier celles de transfert thermique plasma-particule.

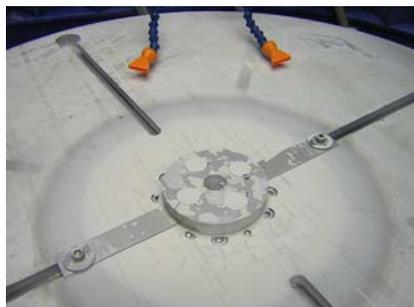


Figure III-2 : Réalisation des échantillons en quartz

Pour faciliter leur analyse, les dépôts sont réalisés sur des coupons en quartz. Le dispositif permet d'obtenir un dépôt identique à celui situé au centre du dôme (Figure III-2). Les échantillons de quartz sont sablés avec de l'alumine de taille 500 µm à une pression de

0,3 MPa, une sableuse à suction et une tuyère de diamètre interne 8 mm, ce qui induit des rugosités Ra et Rz d'environ 8 µm et 32 µm.

La valeur de la rugosité initiale est fixée à partir du degré d'étalement des particules sur un substrat lisse, via le diamètre du splat selon la relation suivante (Eqn. III-1) :

$$Rz_{th} \approx \frac{\text{diamètre splat}}{2} \quad \text{Eqn. III-1}$$

Avec : Rzth, la valeur théorique de Rz qui doit être obtenue, après sablage, pour un étalement et une adhésion optimale du splat.

Dans le paragraphe III-4.2 (p.169), nous verrons que le degré d'étalement est de 2, pour des particules projetées avec une torche 3MB. Pour une particule de 60 µm (taille moyenne des particules dans le cas de la poudre -110+10 µm), ceci implique un Rz théorique de 60 µm.

La valeur de Rz vaut environ 8 fois celle de Ra, pour les substrats métalliques, la rugosité initiale des substrats devrait donc être de 12 µm, pour avoir une adhésion maximale du dépôt sur le substrat. Or ce n'est pas le cas ici : Ra vaut 8 µm. Toutefois, nous pouvons également remarquer que la rugosité Rz après sablage n'est pas 8 fois supérieure à Ra. Si l'on compare le sablage de substrats métallique et en quartz, à Ra identique, le quartz a une surface plus cassée que sablée, induisant une diminution de la valeur de Rz, qui ne dépasse pas 5 fois celle du Ra.

Ayant une application industrielle, les dépôts doivent satisfaire à certains critères demandés par le client et résumés dans le tableau suivant (Tableau III-2).

Tableau III-2 : Caractéristiques-clients des dépôts

Epaisseur	75 à 180 µm	3 à 5 mils
Rugosité	7,5 à 12,5 µm	300 à 500 µinch
« Skewness »	> 0	

L'état de surface et la section d'un dépôt obtenu avec les paramètres de projection de référence sont présentés Figure III-3 a et b, ainsi que ses principales caractéristiques dans le Tableau III-3.

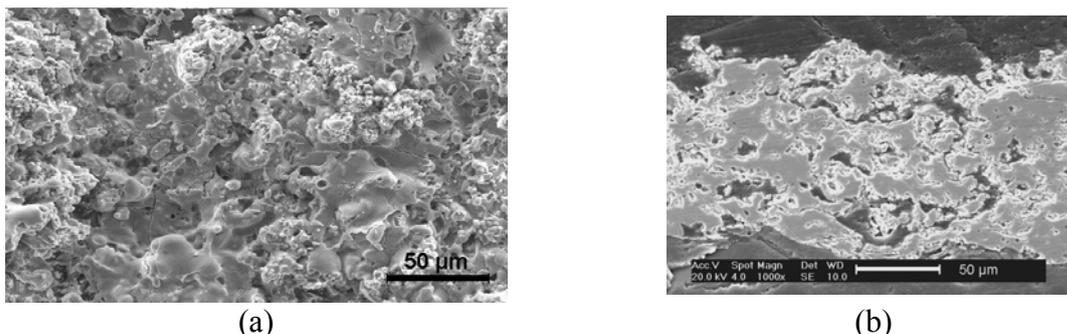


Figure III-3 : Micrographies MEB d'un dépôt obtenu dans les conditions de référence : en surface (a) et en coupe (b)

Tableau III-3 : Caractéristiques du dépôt de référence

Epaisseur	170 µm	6,7 mils
Rugosité Ra	10,2 ± 0,6 µm	402 ± 24 µinch
Rugosité Rz	37,6 ± 2,8 µm	1480 ± 111 µinch
Skewness	> 0 (0,061)	
Porosité	25 %	

Le dépôt obtenu possède une rugosité plus élevée que la rugosité initiale du substrat (le Ra est de 10,2 µm contre 8 µm initialement). Ceci traduit un mauvais étalement des splats et donc un mauvais traitement thermique des particules. En effet, la rugosité Ra d'un dépôt, obtenu avec des particules bien fondues, est en général légèrement plus faible que le Ra initial. Inversement, pour des particules peu ou non fondues, le dépôt résultant possède une rugosité Ra supérieure à celle d'origine.

Ce mauvais traitement thermique des particules est dû à la grande dispersion granulométrique de la poudre (-110+10 µm) : l'ensemble des particules n'est pas thermiquement traité de manière uniforme, comme nous le verrons par la suite. Les plus grosses particules sont à peine fondues, alors que les plus fines sont entièrement vaporisées. Le dépôt présente donc un étalement inhomogène de splats et des inclusions de particules infondues ou recondensées après vaporisation. Tous ces défauts génèrent une forte rugosité en surface, mais également une porosité élevée au cœur du dépôt (de l'ordre de 25%), pouvant entraîner un écaillage de ce dernier, en particulier lors du nettoyage avec la solution acide. Cependant, cette forte rugosité est nécessaire, pour l'utilisation des dômes dans les installations PVD, car elle génère un nombre de sites de nucléation important. Ceci permet de piéger un grand nombre d'impuretés et allonge la durée d'utilisation des dômes.

Malheureusement, en contre-partie, la forte porosité est à l'origine de la délamination du dépôt lors du nettoyage des pièces en solution acide (HF/HNO₃/H₂O).

III-1.2 Décapage chimique du dépôt

Les dômes en quartz sont habituellement décapés dans une solution chimique, mélange aqueux d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Ils sont immergés entre 5 et 10 min (maximum), puis rincés à l'eau légèrement chauffée et nettoyés au moyen d'un jet d'eau à forte pression (12,5 MPa), de manière à enlever entièrement le dépôt. L'un des objectifs de cette thèse est de pouvoir nettoyer le dépôt sans le décapier entièrement à chaque fois.

Des essais de décapages ont été effectués sur des pions en quartz revêtus avec le dépôt de référence. Avant décapage, les bords des échantillons sont préalablement protégés par un film de masquage en vinyle, résistant aux produits chimiques. Les dépôts sont ensuite plongés dans le mélange HF/HNO₃/H₂O en proportion 1/1/1, habituellement utilisé pour nettoyer les dômes en quartz, les durées de décapage variant de 5 minutes à 1 heure. Les dépôts sont ensuite rincés et séchés.

Du fait de leur forte porosité, les dépôts de référence, réalisés sur les pions en quartz, ne tiennent pas 5 min dans la solution acide.

III-2/ Etude comparative des torches

La société Edwards employant une torche Sulzer-Metco 3MB-G avec un mélange azote-hydrogène, nous avons voulu déterminer quelles sont les différences avec une torche PTF4 (mélange argon-hydrogène), plus couramment employée dans l'industrie française. Le but de cette partie est donc d'étudier l'influence de différents paramètres sur les propriétés du jet plasma, telles que son enthalpie, sa vitesse et sa température, ainsi que les fluctuations de tension aux bornes de l'arc. Les différents paramètres sont, entre-autres, des paramètres de forme (nature de la torche, géométrie et diamètre de la tuyère, type d'injection du gaz et nombre de trous d'alimentation de ce dernier), des paramètres de projection (débit massique, pourcentage d'hydrogène, courant électrique) ou des paramètres liés au mélange plasmagène (nature du gaz lourd et type de distribution du gaz).

Les principales caractéristiques des torches et tuyères employées au cours de cette étude sont présentées dans le Tableau III-4. Les formes et dimensions des tuyères sont représentées Figure III-4.

Tableau III-4 : Principales caractéristiques des torches et des tuyères employées

Type de torche	Géométrie de la tuyère	Diamètre interne	Injection du gaz	Nature du gaz lourd	Désignation
PTF4	Cylindrique	6 mm	Vortex (8 trous)	Argon	C6.0ArV ₈
3MB-GE	Cylindrique	5,5 mm	Radiale (2 trous)	Azote	C5.5N ₂ S ₂
*3MB-GE	Cylindrique	6,0 mm	Radiale (2 trous)	Azote	C6.0N ₂ S ₂
3MB-G	Divergente	6,3 mm	Radiale (2 trous)	Azote	D6.3N ₂ S ₂
3MB-GH	Divergente	6,3 mm	Vortex (1 trou)	Argon	D6.3ArV ₁
3MB-GP	Cylindrique	5,5 mm	Vortex (1 trou)	Argon	C5.5ArV ₁
*3MB-GP	Cylindrique	6,0 mm	Vortex (1 trou)	Argon	C6.0ArV ₁
*3MB-GP	Cylindrique	6,3 mm	Vortex (1 trou)	Argon	C6.5ArV ₁

* = tuyère reperçée

Désignation :

- La première lettre correspond à la géométrie de la tuyère : C pour cylindrique et D pour divergente.
- Ensuite, le nombre est le diamètre interne de la tuyère en mm (ou le diamètre le plus faible pour une tuyère divergente).
- Puis, la nature du gaz lourd est indiquée.
- Enfin, la dernière lettre correspond à l'injection du gaz plasmagène : V pour une injection en vortex et S pour une injection radiale (straight), suivie du nombre de trous.

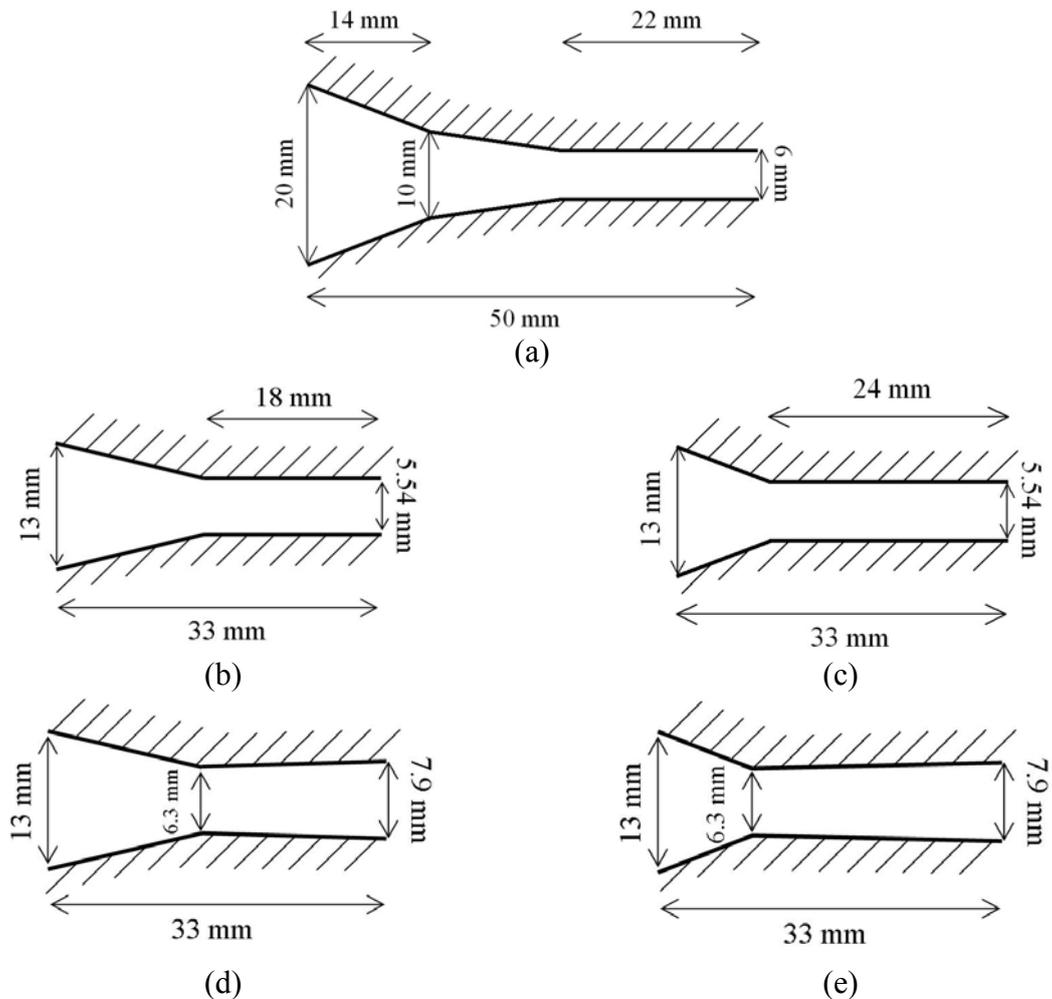


Figure III-4 : Géométrie standard des tuyères industrielles des torches PTF4 (a), 3MB-GP (b), 3MB-GE (c), 3MB-GH (d) et 3MB-G (e)

Remarque 1 : Pour la torche PTF4, seul l'argon peut être employé, alors que dans le cas de la torche 3MB, il suffit de modifier la tuyère et l'anneau de distribution en fonction de la nature du gaz lourd utilisé.

Remarque 2 : Pour les configurations signalées par « * », les tuyères industrielles ont été reperçées afin d'observer l'influence du diamètre, et de pouvoir comparer tuyères cylindrique et divergente sans influence de ce dernier. Dans les autres cas, les tuyères sont industrielles. Ce reperçage n'est pas possible pour la torche PTF4, dont l'anode est chemisée tungstène, ce qui n'est pas le cas des anodes de la torche 3MB.

Le Tableau III-5 résume les paramètres pris comme références pour chaque configuration. Pour tous, ce sont les paramètres indiqués par le constructeur, excepté pour la configuration D6.3N₂S₂, où ce sont les paramètres de projection employés par Edwards.

Tableau III-5 : Paramètres de projection pris comme références pour chaque configuration de torches

	Débit de gaz lourds	Débit d'hydrogène	Courant
	(L/min)	(L/min)	(A)
C6.0ArV ₈	33	10	600
C5.5N ₂ S ₂	35	4,5	500
D6.3N ₂ S ₂	71	4,5	500
D6.3ArV ₁	45	4,5	600
C5.5ArV ₁	35	4,5	500

III-2.1 Etude des torches en statique

Comparons tout d'abord ces torches en statique, c'est en dire en étudiant seulement les propriétés thermiques (puissance calculée à partir de la tension moyenne, rendement thermique et enthalpie massique) de chaque torche. Le Tableau III-6 regroupe quelques propriétés des torches pour leur configuration de référence.

Tableau III-6 : Caractéristiques des jets plasma pour les configurations de référence

	Débit de gaz lourds	Débit de H ₂	Débit masse	Courant	Puissance	Rendement	Enthalpie massique
	(L/min)	(L/min)	(kg/h)	(A)	(kW)	(%)	x10 ⁺⁷ (J/kg.s)
C6.0ArV ₈	33	10	3,6	600	40	57	2,26
C5.5N ₂ S ₂	35	4,5	2,6	500	38	63	3,20
D6.3N ₂ S ₂	71	4,5	5,3	500	38	67	1,74
D6.3ArV ₁	45	4,5	4,9	600	33	58	1,41
C5.5ArV ₁	35	4,5	3,8	500	30	56	1,57

Ces valeurs montrent que les torches qui ont le plus de puissance et/ou le meilleur rendement thermique, dans les conditions de référence, sont la torche PTF4 et la torche 3MB dans sa configuration « azote – tuyère divergente » (D6.3N₂S₂). Il faut cependant noter que ce ne sont pas les torches qui donnent l'enthalpie la plus élevée, qui est obtenue avec la torche azote à anode cylindrique avec le débit massique de gaz le plus faible (C5.5N₂S₂).

Le graphique, Figure III-5, représente l'évolution de la tension en fonction du courant, pour des débits massiques constants, correspondant à ceux de référence. La tension moyenne

diminue en fonction du courant, mais elle est plus importante pour les torches fonctionnant avec de l'azote, du fait de l'excellente constriction de l'arc imposée par la dissociation de l'azote à 7500 K. Bien que la tension diminue avec le courant, l'augmentation de ce dernier compense largement cette chute. C'est pourquoi, l'enthalpie, pour un débit massique donné, croît avec le courant (même si le rendement thermique diminue légèrement) (Figure III-6). Toutefois, l'enthalpie reste la plus élevée pour la torche fonctionnant à l'azote avec le débit massique le plus faible.

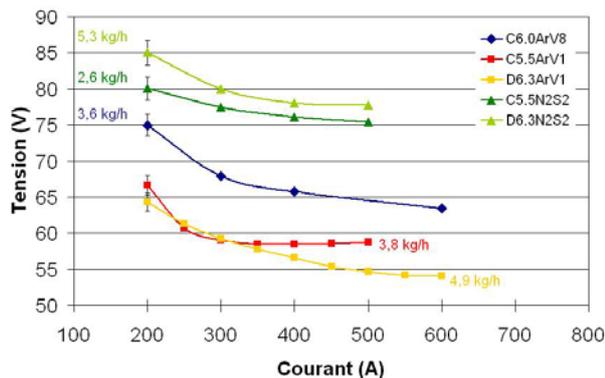


Figure III-5 : Evolution de la tension en fonction du courant pour différentes configurations de torche

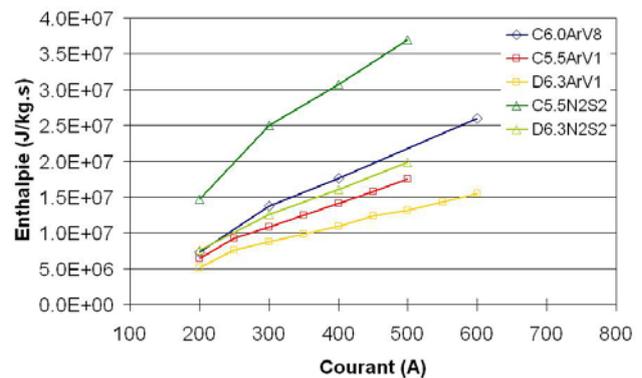


Figure III-6 : Evolution de l'enthalpie en fonction du courant pour différentes configurations de torche

Il est intéressant de noter que les torches à tuyère divergente se comportent pour la caractéristique tension-courant (à débit constant) comme les torches à tuyère cylindrique. Le raccourcissement de l'arc avec l'augmentation du courant l'emporte sur l'augmentation du champ électrique.

Les torches 3MB avec l'argon ont des tensions plus faibles que la PTF4 et il en va de même des enthalpies.

Les graphiques, Figure III-7 et Figure III-8, quant à eux, montrent l'évolution de la tension et de l'enthalpie en fonction du débit massique. La tension moyenne augmente avec le débit massique alors que, comme on pouvait s'y attendre, l'enthalpie diminue. Toutefois, là encore, la torche 3MB (C5.5N₂S₂ et D6.3N₂S₂) fonctionnant à l'azote confère de meilleures propriétés au jet plasma.

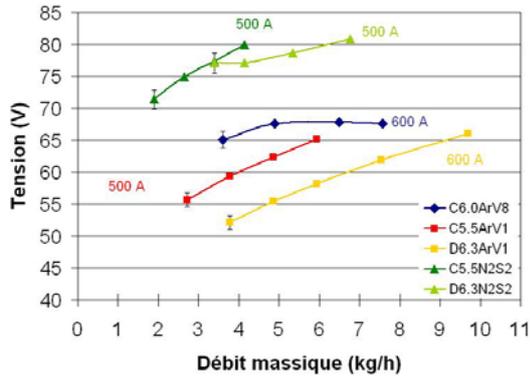


Figure III-7 : Evolution de la tension en fonction du débit massique pour différentes configurations de torche et des courants de 500 ou 600 A

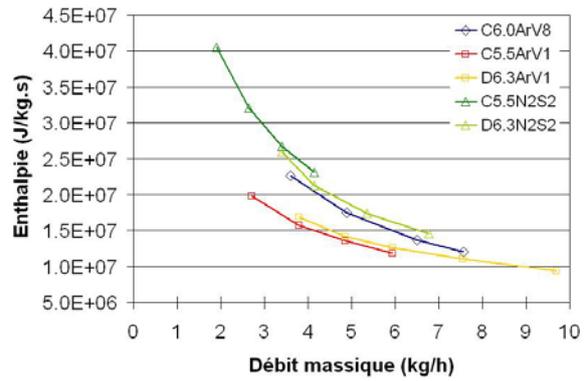


Figure III-8 : Evolution de l'enthalpie en fonction du débit massique pour différentes configurations de torche et des courants de 500 ou 600 A

D'une manière générale la tension augmente peu lorsque le débit massique croît (une dizaine de pourcent au maximum, lorsque le débit massique est doublé). Ceci explique la forte chute de l'enthalpie qui varie quasiment à l'inverse du débit massique. De plus, les torches à injection vortex ou radiale avec une tuyère cylindrique ont une tension plus élevée que les mêmes avec une tuyère divergente.

Les Figure III-9 et Figure III-10 montrent l'évolution de la tension et de l'enthalpie en fonction du pourcentage d'hydrogène, pour les différentes configurations de torche.

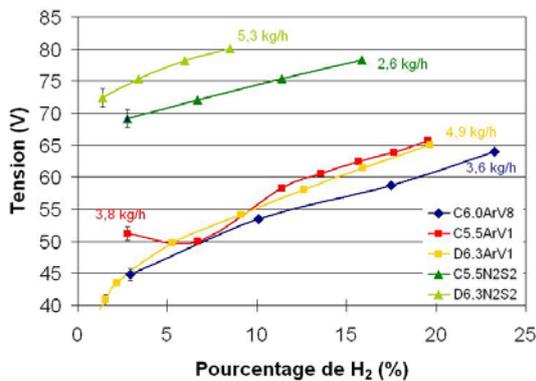


Figure III-9 : Evolution de la tension en fonction du pourcentage d'hydrogène pour différentes configurations de torche

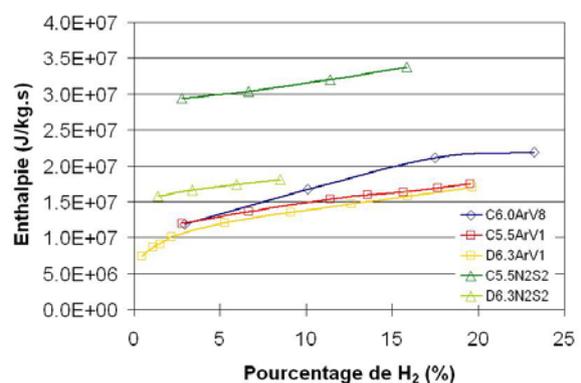


Figure III-10 : Evolution de l'enthalpie en fonction du pourcentage d'hydrogène pour différentes configurations de torche

Comme on pouvait s'y attendre, le pourcentage d'hydrogène a beaucoup plus d'influence sur la tension avec l'argon comme gaz lourd (augmentation de plus de 40 % de la tension la plus basse) qu'avec l'azote qui constrict déjà beaucoup l'arc sans hydrogène. Le débit d'hydrogène n'intervenant que très faiblement dans le débit massique pour le calcul de

l'enthalpie, son augmentation, qui induit une faible variation de tension, n'a que peu d'effet sur l'évolution de l'enthalpie.

En conclusion, les torches 3MB fonctionnant à l'azote (C5.5N₂S₂ et D6.3N₂S₂) possèdent le plasma le plus énergétique suivi de la torche PTF4 (C6.0ArV₈). La torche 3MB dans sa configuration argon (C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁) est celle qui donne les jets plasma les moins énergétiques, mais cependant avec des enthalpies proches de celles de la PTF4.

III-2.2 Etude des fluctuations de la tension d'arc

L'enthalpie du plasma joue un rôle clé dans le traitement thermique et dynamique des particules. Fixant la température et la vitesse du jet plasma, elle a une influence importante sur la température des particules et surtout sur leur vitesse. De plus, l'enthalpie dépend de la tension aux bornes de la torche. Les fluctuations de tensions vont donc avoir un effet important sur la valeur instantanée de l'enthalpie qui va, elle aussi, fluctuer. Nous avons vu également, au cours de l'étude en statique, que les torches fonctionnant à l'azote (C5.5N₂S₂ et D6.3N₂S₂) possèdent le plasma le plus énergétique, puis vient la torche PTF4 utilisant de l'argon (C6.0ArV₈). Le meilleur traitement thermique des particules est théoriquement obtenu pour un plasma ayant une enthalpie élevée et des fluctuations d'enthalpie et donc de tension faibles.

L'objectif de cette partie est de déterminer l'influence de divers paramètres sur les fluctuations de tension d'arc : nature de la torche, forme de la tuyère, nature du gaz lourd, type d'injection du gaz plasmagène (vortex ou radiale),... Les effets sont observés sur l'intensité et la fréquence du pic principal (pic 1) des courbes FFT, sur la tension moyenne et les fluctuations de tension (uniquement celles liées à l'écart-type) et sur l'épaisseur de la couche limite froide (ou CBL). Afin de pouvoir les comparer entre-elles, les épaisseurs de couche limite sont ramenées au diamètre de la tuyère (c'est-à-dire que c'est un pourcentage du diamètre de la tuyère). L'incertitude de mesure est de 5% sur l'intensité et la fréquence des pics FFT et de 2% sur la tension moyenne et les fluctuations de tension.

Le Tableau III-7 présente l'ensemble des valeurs obtenues au cours de cette étude : tension moyenne, fluctuations de tension, intensité et fréquence du pic FFT principal,...

Tableau III-7 : Valeurs de la tension moyenne, des fluctuations de tension, de l'intensité et des fréquences obtenues pour les torches fonctionnant à l'argon et à l'azote

	Ar/N ₂	H ₂	Courant	Débit masse	%H ₂	Tension moy.	Ect-type tension	Fluct. de tension	Intensité	Fréquence
	(L/min)	(L/min)	(A)	(kg/h)	(%)	(V)	(V)	(%)	(u.a.)	(Hz)
C6.0ArV ₈ (PTF4)	33	10	600	3,6	26,3	65,1	12,1	18,6	5,6	4336
	45			4,9	18,2	67,6	14,0	22,2	9,5	4386
	60			5,5	14,3	67,8	20,6	30,4	16,2	4261
	70			7,6	12,5	67,6	23,7	35,1	20,8	4236
	33	1	600	3,6	3,0	44,8	0,9	1,9	1,0	3709
		3,7			10,1	53,5	3,5	6,5	3,9	3985
		7			17,5	58,7	9,7	16,6	5,5	4211
		10			23,3	64,0	12,3	19,2	5,6	4311
	33	10	200	3,6	26,3	75,0	19,5	26,1	16,7	3083
			300			67,9	20,1	29,6	17,4	3534
			400			65,8	17,4	26,5	10,5	3785
			600			63,4	12,2	19,2	4,7	4311
C5.5ArV ₁ (3MB)	25	4,5	500	2,7	15,2	55,6	5,0	9,0	4,3	5589
	35			3,8	11,4	59,4	6,1	10,2	4,9	5464
	45			4,9	9,1	62,4	7,5	12,0	5,4	5113
	55			5,9	7,6	65,2	9,2	14,1	6,4	5088
	35	1	500	3,8	2,8	51,2	3,7	7,1	3,1	5664
		2,5			6,7	50,0	3,4	6,8	2,8	5815
		6,5			15,7	62,5	9,1	14,6	5,1	5865
		8,5			19,5	65,8	11,3	17,2	6,4	5890
	35	4,5	200	3,8	11,4	66,6	9,3	13,9	3,5	4486
			300			59,1	7,8	13,3	6,0	4637
			400			58,5	6,5	11,1	4,8	4812
			500			58,8	5,3	9,1	4,3	5364
D6.3ArV ₁ (3MB)	35	4,5	500	3,8	11,4	52,1	3,3	6,4	0,6	6266
	45			4,9	9,1	55,4	4,7	8,5	1,4	5890
	55			5,9	7,6	58,2	6,8	11,6	3,7	5915
	70			7,5	6,0	61,9	9,4	15,2	6,8	5840
	45	1	500	4,9	2,2	43,5	2,9	6,6	0,9	7118
		2,5			5,3	49,7	2,9	5,9	0,5	6015
		6,5			12,6	58,0	6,2	10,8	2,7	5940
		8,5			15,9	61,5	9,1	18,0	5,2	5940
	45	4,5	200	4,9	9,1	64,3	4,8	7,4	1,4	4687
			300			59,2	8,6	15,1	6,7	5263
			400			56,7	7,7	13,6	4,8	5514
			600			54,1	4,3	8,0	1,1	5965
C5.5N ₂ S ₂ (3MB)	25	4,5	500	1,9	15,2	71,4	27,8	39,0	4,5	6216
	35			2,7	11,4	74,9	30,4	40,6	8,6	6291
	45			3,4	9,1	77,3	31,6	40,9	10,9	6341
	55			4,1	7,6	80,0	32,4	40,5	12,1	6416
	35	1	500	2,7	2,8	69,2	22,0	31,9	6,0	6090
		2,5			6,7	72,1	26,3	36,4	6,6	6115
		4,5			11,4	75,4	30,7	40,8	7,6	6341
		6,5			15,9	78,3	33,1	42,3	7,5	6491
	35	4,5	200	2,7	11,4	80,0	29,2	36,5	4,2	5038
			300			77,5	28,5	36,7	4,8	5088
			400			76,1	29,0	38,1	5,3	5689
			500			75,4	30,8	40,8	6,7	6316
D6.3N ₂ S ₂ (3MB)	45	4,5	500	3,4	9,1	77,1	26,6	34,5	8,0	6141
	55			4,1	7,6	77,1	26,9	34,9	7,7	6441
	71			5,3	6,0	78,6	28,3	36,0	7,8	6767
	90			6,8	8,5	80,8	29,6	36,6	6,8	7268
	71	1	500	5,3	1,4	72,4	22,1	30,5	5,2	6717
		2,5			3,4	75,3	25,6	34,0	6,5	6817
		4,5			6,0	78,2	28,5	36,5	7,0	6867
		6,6			8,5	80,0	30,9	38,6	7,4	6943
	71	4,5	200	5,3	6,0	72,4	29,1	34,2	3,5	6040
			300			75,3	27,0	33,8	4,0	6341
			400			78,2	26,6	34,1	4,8	6617
			500			80,0	28,4	36,5	6,7	6842

III-2.2.1 Etude générale : évolution des fluctuations de tension en fonction de l'enthalpie

Une enthalpie élevée et des fluctuations de tension faibles favorisent un traitement thermique des particules homogène. Il est donc nécessaire de déterminer l'évolution des fluctuations de tension en fonction de l'enthalpie pour chacune des configurations de torche utilisées.

Il faut toutefois noter que les fluctuations de tension étudiées sont moyennées, car elles sont calculées à partir de l'écart-type de la tension moyenne. En ce qui concerne les particules, elles subissent réellement des fluctuations de tension qui sont environ 7 fois plus importantes que celles de l'écart-type. Ce qui accentue fortement les phénomènes observés sur l'évolution des vitesse et température des particules en vol.

La Figure III-11 montre l'évolution des fluctuations moyennes de tension en fonction de l'enthalpie, tout paramètre de projection confondu (c'est-à-dire que la variation de l'enthalpie est due à la fois à l'augmentation du débit massique, du pourcentage d'hydrogène ou du courant).

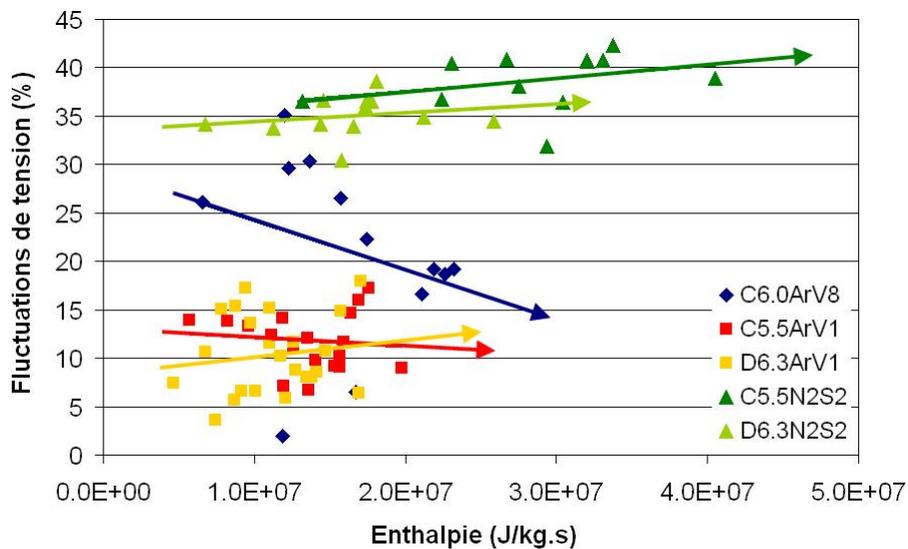


Figure III-11 : Evolution des fluctuations de tension en fonction de l'enthalpie massique moyenne pour différentes configurations de torche.

Les courbes indiquent que, dans le cas de l'azote ($C5.5N_2S_2$ et $D6.3N_2S_2$), une augmentation de l'enthalpie génère un accroissement des fluctuations de tension. Dans le cas de l'argon, l'effet est beaucoup moins marqué : pour la torche PTF4 ($C6.0ArV_8$), les

fluctuations de tension diminuent avec l'augmentation de l'enthalpie et pour la torche 3MB (C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁) elles semblent rester constantes.

De plus, la Figure III-11 montre que les torches fonctionnant à l'azote ont des fluctuations moyennes de tension plus élevées que celles utilisant de l'argon (en moyenne 35 à 40% pour l'azote contre 10 à 20% pour l'argon). Cependant, la dispersion de ces fluctuations en fonction de l'enthalpie est plus faible dans le cas de l'azote, en particulier pour la configuration D6.3N₂S₂, où elle est de l'ordre de 2%.

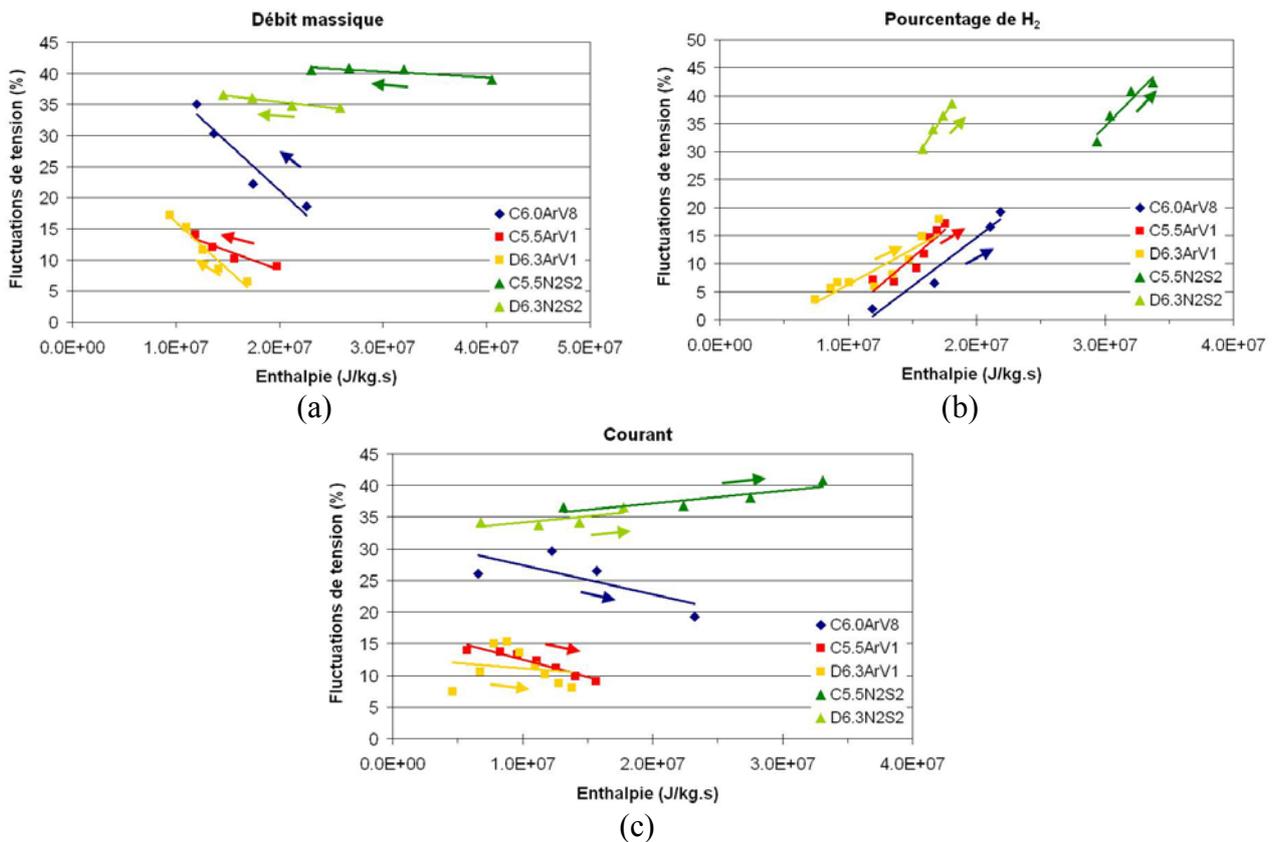


Figure III-12 : Evolution des fluctuations de tension en fonction de l'enthalpie et des paramètres de projection : (a) débit massique, (b) pourcentage d'hydrogène et (c) courant.

Les flèches indiquent l'augmentation de ces valeurs

En regardant plus en détail les résultats obtenus, en traçant l'évolution des fluctuations en fonction de l'enthalpie où deux des variables (débit massique, pourcentage de H₂ et courant) sont maintenues constantes conformément aux paramètres de référence (cf. Figure III-12), nous pouvons constater que :

- Une augmentation du débit massique entraîne une diminution de l'enthalpie (cf. les flèches sur la Figure III-12 a) et une augmentation des fluctuations moyennes de

tension, qui est très importante dans le cas des torches fonctionnant à l'argon (+ 10-15 % dans le cas de l'argon contre moins de 5% dans le cas de l'azote).

- Une augmentation du pourcentage d'hydrogène génère un accroissement de l'enthalpie (cf. les flèches sur la Figure III-12 b), qui est plus léger dans le cas de l'azote et une forte augmentation des fluctuations moyennes de tension (+ 10%).
- Une augmentation du courant entraîne une augmentation de l'enthalpie (cf. les flèches sur la Figure III-12 c), très importante dans le cas de l'azote et une réduction des fluctuations de tension (de 5 à 10%) dans le cas des torches fonctionnant à l'argon, alors qu'elles augmentent dans le cas de l'azote (+ 5%).

En conclusion, les torches 3MB fonctionnant à l'azote (C5.5N₂S₂ et D6.3N₂S₂) possèdent le plasma le plus énergétique, mais également celui dont les propriétés fluctuent le plus. Ceci signifie qu'à enthalpie élevée, il est probable que les particules, traversant un plasma fluctuant, ne subissent pas un traitement thermique homogène : certaines vont être entièrement fondues, alors que d'autres seront à peine chauffées, et ce même si la distribution granulométrique de la poudre est très resserrée. Cependant, la dispersion des fluctuations moyennes en fonction de l'enthalpie est très faible (de l'ordre de 2% pour la configuration D6.3N₂S₂).

La torche PTF4 (C6.0ArV₈) est celle qui favorise une faible fluctuation moyenne de tension à enthalpie élevée. Les configurations C5.5ArV₁ et D6.3 ArV₁, quant à elles, fluctuent de manière relativement dispersée, quelle que soit la valeur de l'enthalpie.

A la suite à cette étude, la torche, qui donnera le meilleur traitement thermique des particules, est à priori la PTF4. Voyons maintenant en détail, l'influence des paramètres de projection, de la géométrie de la tuyère et de la nature du gaz lourd sur les fluctuations de tension.

III-2.2.2 Influence de la nature de la torche fonctionnant à l'argon : comparaison entre C6.0ArV₈ (PTF4) et C5.5ArV₁ (3MB)

Ces deux configurations de torche diffèrent par : la nature de la torche (PTF4 et 3MB), le diamètre interne de la tuyère et le nombre de trous de l'anneau de distribution du gaz.

La grande différence entre une torche PTF4 (C6.0ArV₈) et une 3MB fonctionnant à l'argon (C5.5ArV₁) est l'existence de deux pics de fréquence d'amplitude similaire à environ 4000 Hz et 7000 Hz pour la torche PTF4, alors que pour la torche 3MB, il n'existe qu'un seul pic à environ 6000 Hz, quels que soient les paramètres de projection et le type de tuyère (Figure III-13 b). Nous pouvons donc supposer que ce second pic est dû à la géométrie de la tuyère PTF4. Par la suite, seuls les premiers pics (à 4000 Hz et à 6000 Hz) seront comparés entre eux.

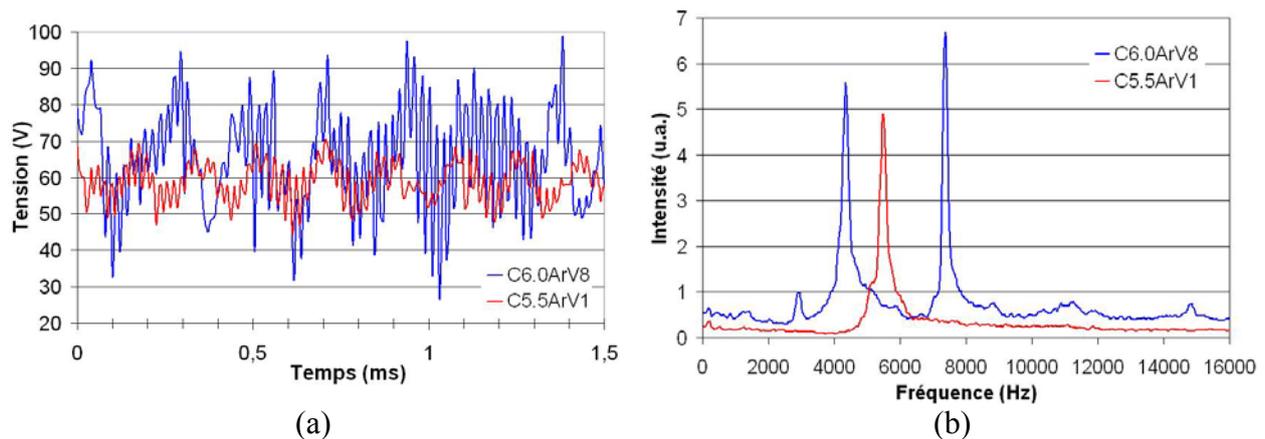


Figure III-13 : Courbes de tension (a) et de fréquence (b) pour les configurations C6.0ArV₈ et C5.5ArV₁ avec les paramètres de projection de référence

Les courbes de tensions montrent que l'utilisation d'une torche 3MB permet d'obtenir des fluctuations d'amplitude plus faibles (Figure III-13 a). Il convient de noter qu'avec la torche PTF4 (C6.0ArV₈), la variation de tension, ΔV , vaut environ 90 V pour une tension moyenne, \bar{V} , de 65 V, soit une fluctuation, $\Delta V/\bar{V}$, de 140%, alors que pour la 3MB cylindrique (C5.5ArV₁), ΔV vaut environ 40 V pour un \bar{V} de 59 V, soit une fluctuation de 68%. Nous pouvons rappeler que les valeurs moyennes des fluctuations, telles qu'elles figurent sur la Figure III-11, sont, pour les mêmes paramètres, respectivement de 19% pour la torche PTF4 et de 9% pour la 3MB cylindrique.

Par contre, le temps entre deux accrochages du pied d'arc est plus court dans le cas de la torche 3MB (fréquence d'accrochage plus élevée).

Le Tableau III-8 résume l'évolution des paramètres étudiés (intensité et fréquence du pic 1, tension moyenne, fluctuation de tension et épaisseur de la couche limite) en fonction de trois paramètres de projection : le débit massique, le pourcentage d'hydrogène (à débit

massique constant) et le courant. Ces évolutions sont linéaires et les valeurs figurant dans le tableau correspondent au coefficient directeur de ces droites, excepté pour la couche limite où sont indiquées les valeurs extrêmes.

Tableau III-8 : Influence des paramètres de tir (débit massique, pourcentage d'hydrogène et courant) pour les configurations C6.0ArV₈ et C5.5ArV₁

	Intensité du pic 1	Fréquence du pic 1	Tension moyenne	Fluctuations de tension	Epaisseur de la CBL
↗ du débit massique	+4,3 ↗ +0,7 ↗	-36 ↘ -193 ↘	+0,6 ↗ +3,3 ↗	+4,7 ↗ +1,8 ↗	23,6% ↗ ^{25,2%} 25,3% ↗ ^{26,2%}
↗ du pourcentage d'hydrogène	+0,2 ↗ +0,2 ↗	+30 ↗ +11 ↗	+0,9 ↗ +1,0 ↗	+0,9 ↗ +0,7 ↗	23,8% ↘ ^{23,4%} 25,4% ↗ ^{26,3%}
↗ du courant	-0,04 ↘ -0,007 ↘	+3 ↗ +2,5 ↗	-0,03 ↘ -0,02 ↘	-0,03 ↘ -0,02 ↘	32,3% ↘ ^{23,5%} 32,8% ↘ ^{25,9%}

→ C6.0ArV₈ → C5.5ArV₁

L'évolution des paramètres étudiés en fonction du débit massique, du pourcentage d'hydrogène et du courant est similaire pour les deux sortes de torches avec le même gaz primaire (argon), excepté pour l'évolution de l'épaisseur de la couche limite froide en fonction du pourcentage d'hydrogène. Il faut cependant noter que la variation observée avec ce pourcentage d'hydrogène est très faible et qu'il est difficile d'en tirer une conclusion compte tenue de la précision de mesure.

Lors de l'augmentation du débit massique, l'épaisseur de la CBL augmente de 7% pour la configuration C6.0ArV₈ et de 4% pour C5.5ArV₁. Une augmentation du pourcentage de H₂ diminue l'épaisseur de 2% pour C6.0ArV₈ et l'augmente de 4% pour C5.5ArV₁. Le courant, quant à lui, réduit l'épaisseur de 20-25%.

Cependant, l'évolution de la fréquence du pic 1 en fonction du pourcentage d'hydrogène est difficile à évaluer. Bien qu'elle augmente dans les deux cas présentés dans le Tableau III-8, elle peut également diminuer, comme par exemple dans les configurations C6.0ArV₁, C6.3ArV₁ ou D6.3ArV₁.

Une autre remarque est que les évolutions de l'intensité du pic 1 et des fluctuations en fonction du courant peuvent présenter une cassure vers 300-350 A. C'est-à-dire que les évolutions augmentent légèrement jusqu'à 300-350 A, puis diminuent plus fortement.

III-2.2.3 Influence du diamètre de la tuyère pour un fonctionnement à l'argon : comparaison entre C5.5ArV₁, C6.0ArV₁ et C6.3ArV₁ (3MB)

L'étude de ces trois configurations, C5.5ArV₁, C6.0ArV₁ et C6.3ArV₁, va permettre de montrer l'influence du diamètre de l'anode sur les fluctuations de tension.

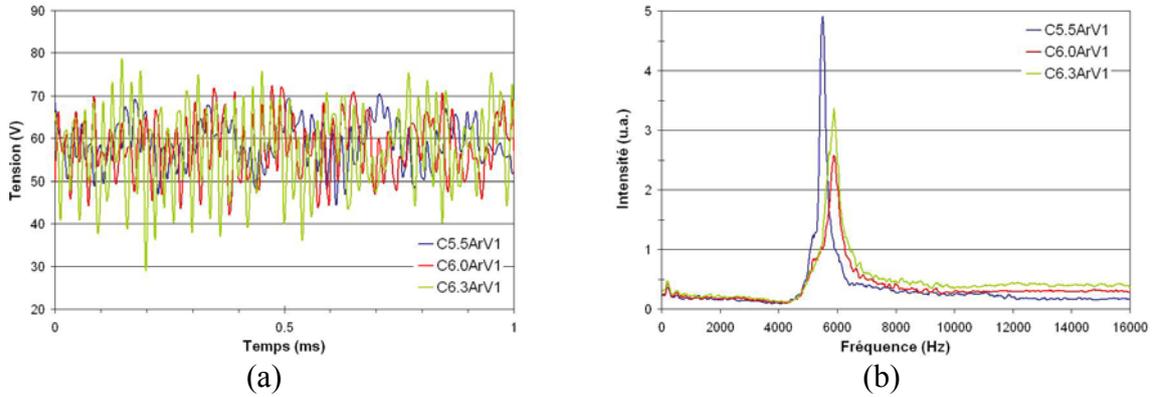


Figure III-14 : Courbes de tension (a) et de fréquence (b) pour les configurations C5.5ArV₁, C6.0ArV₁ et C6.3ArV₁ avec les mêmes paramètres de projection (Ar = 35 L/min, H₂ = 4,5 L/min et I = 500 A)

La Figure III-14 (a) montre que l'accroissement du diamètre de la tuyère joue un rôle clé sur l'augmentation des fluctuations de tension : la variation de tension ΔV vaut environ 45 V pour une tuyère de 5,5 mm de diamètre et 65 V pour une tuyère de 6,3 mm. De même, logiquement, la fréquence des fluctuations augmente légèrement, les autres conditions étant identiques par ailleurs (Figure III-14 b).

Tableau III-9 : Influence du diamètre de l'anode : comparaison des configurations C5.5ArV₁, C6.0ArV₁ et C6.3ArV₁

	Intensité du pic 1	Fréquence du pic 1	Tension moyenne	Fluctuations de tension
↗ du débit massique	+0,7 ↗	-193 ↘	+3,3 ↗	+1,8 ↗
	+2,2 ↗	-219 ↘	+3,1 ↗	+3,5 ↗
	+2,6 ↗	-222 ↘	+3,1 ↗	+3,1 ↗
↗ du pourcentage d'hydrogène	+0,2 ↗	+11 ↗	+1,0 ↗	+0,7 ↗
	+0,4 ↗	-19 ↘	+1,6 ↗	+1,1 ↗
	+0,4 ↗	-14 ↘	+1,6 ↗	+1,1 ↗
↗ du courant	-0,007 ↘	+2,5 ↗	-0,02 ↘	-0,02 ↘
	-0,01 ↘	+5,5 ↗	-0,03 ↘	-0,02 ↘
	-0,01 ↘	+5,4 ↗	-0,04 ↘	-0,01 ↘

→ C5.5ArV₁ → C6.0ArV₁ → C6.3ArV₁

Le Tableau III-9 présente les résultats obtenus dans le cas des ces trois configurations de tuyère. Nous pouvons constater que l'évolution des paramètres – intensité et fréquence du pic 1, tension moyenne et fluctuations de tension – reste similaire malgré l'augmentation du diamètre des tuyères. La même remarque peut être faite pour les configurations C5.5N₂S₂ et C6.0N₂S₂.

En conclusion, le diamètre de l'anode influe sur les fluctuations de tension : celles-ci augmentent avec le diamètre de la tuyère dans le cas d'un mélange argon-hydrogène. L'évolution de la tension moyenne reste identique quel que soit le paramètre qui varie.

III-2.2.4 Influence de la forme de la tuyère pour un fonctionnement à l'argon : comparaison entre C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁ (3MB)

Ces deux configurations diffèrent par : la forme de la tuyère anodique (cylindrique ou divergente) et leur diamètre interne. Toutefois, le paragraphe précédent a permis de montrer que le diamètre de la tuyère n'a que peu d'influence sur l'évolution des paramètres observés.

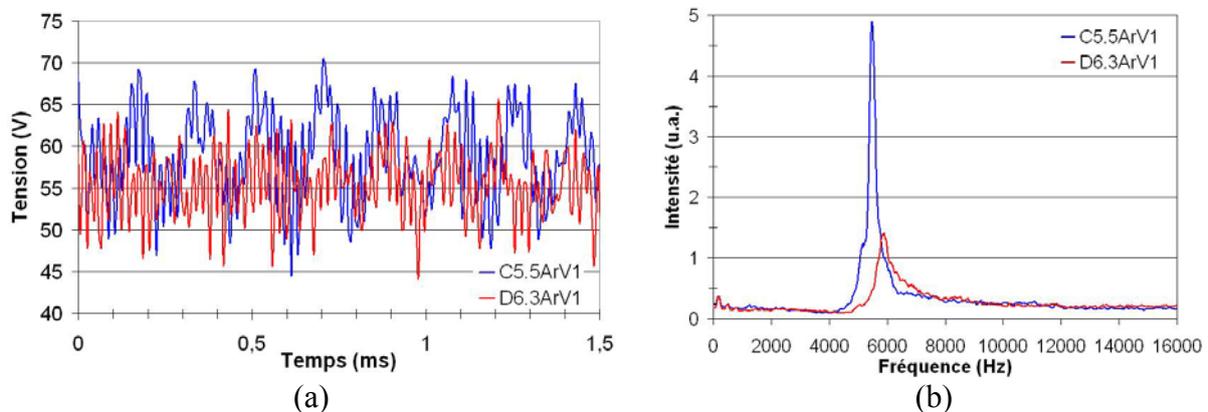


Figure III-15 : Courbes de tension (a) et de fréquence (b) pour les configurations C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁ avec les mêmes paramètres de projection (Ar = 45 L/min, H₂ = 4,5 L/min et I = 500 A)

A paramètres de projection identiques, la tension moyenne est plus faible dans le cas de la tuyère divergente (D6.3ArV₁) (55 V contre 62 V pour C5.5ArV₁) : l'arc est moins constricté et la force de traînée plus faible, induisant un accrochage plus en amont. Toutefois, les fluctuations de tension sont similaires ($\Delta V = 40-50$ V et $\Delta V/\bar{V} = 70-80\%$) (Figure III-15a). En ce qui concerne les courbes de fréquences, la fréquence du pic 1 est légèrement plus élevée dans le cas de la tuyère divergente : 6000 Hz contre 5000 Hz pour la tuyère

cylindrique. Cette durée de vie du pied d'arc plus courte est peut-être liée à une diminution de la vitesse du gaz dans la couche limite et à un accrochage de l'arc plus en amont.

Le Tableau III-10 présente les résultats obtenus dans le cas des configurations C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁. La seule différence observable entre les configurations C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁ se situe au niveau de l'évolution de la fréquence du pic 1 en fonction du pourcentage d'hydrogène. Elle diminue dans les cas de la tuyère divergente. Toutefois, nous avons expliqué précédemment qu'elle était difficile à évaluer.

Tableau III-10 : Influence des paramètres de tir (débit massique, pourcentage d'hydrogène et courant) pour les configurations C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁

	Intensité du pic 1	Fréquence du pic 1	Tension moyenne	Fluctuations de tension	Epaisseur de la CBL
↗ du débit massique	+0,7 ↗ +1,6 ↗	-193 ↘ -71 ↘	+3,3 ↗ +2,6 ↗	+1,8 ↗ +2,1 ↗	25,3% ↗ ^{26,2%} 24,3% ↗ ^{25,3%}
↗ du pourcentage d'hydrogène	+0,2 ↗ +0,2 ↗	+11 ↗ -7,8 ↘	+1,0 ↗ +1,2 ↗	+0,7 ↗ +0,6 ↗	25,4% ↗ ^{26,3%} 25,5% ↗ ^{25,5%}
↗ du courant	-0,007 ↘ -0,02 ↘	+2,5 ↗ +2,9 ↗	-0,02 ↘ -0,02 ↘	-0,02 ↘ -0,03 ↘	32,8% ↘ ^{25,9%} 34,0% ↘ ^{25,4%}

→ C5.5ArV₁ → D6.3ArV₁

Là encore, le courant d'arc a le plus d'influence sur l'épaisseur de la couche limite froide, celle du débit massique est faible et celle du pourcentage d'hydrogène à la limite de la précision des mesures.

III-2.2.5 Influence de la nature du gaz lourd : comparaison entre C5.5ArV₁ et C5.5N₂S₂ (3MB)

Ces deux configurations diffèrent par : la nature du gaz primaire (argon ou hydrogène) et l'injection du gaz (vortex 1 trou ou radiale 2 trous).

Les courbes de tension montrent que, pour des paramètres de tir identiques, la tension moyenne et les fluctuations de tension sont plus importantes dans le cas de l'utilisation de l'azote (Figure III-16) : la variation entre les tensions minimum et maximum est d'environ 170 V avec l'azote contre 40 V avec l'argon.

le pic principal a une amplitude de 5 et une fréquence de 5500 Hz, alors pour l'azote, son amplitude est de 8,5 et sa fréquence de 6300 Hz.

Nous pouvons également constater que l'épaisseur de la couche limite froide est plus importante dans le cas de l'azote ($C5.5N_2S_2$), dû à une auto-constriction importante du jet plasma, par la dissociation de l'azote à 7500 K.

III-2.2.6 Influence de l'injection du gaz plasmagène : comparaison D6.3ArV₁ et D6.3ArS₂ (3MB)

L'effet de l'injection des gaz, vortex ou radiale, a été étudié dans le cas d'un mélange argon-hydrogène, pour des paramètres de projection identiques : Ar = 33 L/min, H₂ = 10 L/min et I = 600 A.

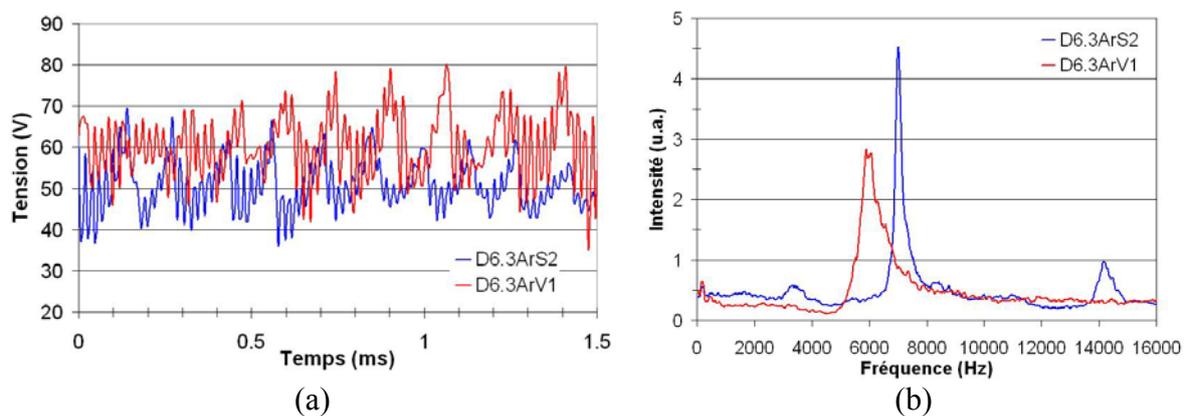


Figure III-17 : Courbes de tension (a) et de fréquence (FFT) pour les configurations D6.3ArV₁ et D6.3ArS₂ avec les mêmes paramètres de projection (Ar = 33 L/min, H₂ = 10 L/min et I = 600 A)

Les courbes de tension montrent que la tension moyenne est plus faible dans le cas d'une injection radiale, mais les fluctuations de tension sont similaires (Figure III-17a) : ΔV vaut environ 50 V. Pour les courbes de fréquences, l'intensité et la fréquence du pic 1 est plus importante dans le cas d'une injection radiale (Figure III-17b) : pour cette dernière, le pic principal à une intensité de 4,5 et une fréquence de 7000 Hz, alors que pour l'injection en vortex, son intensité est de 3 et sa fréquence de 6000 Hz. Cette différence est certainement due au fait que les turbulences sont plus importantes dans le cas d'une injection radiale.

Tableau III-12 : comparaison D6.3ArV₁ et D6.3ArS₂ : résultats expérimentaux

	Rendement de la torche	Enthalpie	Intensité du pic 1	Fréquence du pic 1	Tension moyenne	Fluctuations de tension	Épaisseur CBL
	(%)	$\times 10^7$ (J/kg.s)	(u.a.)	(Hz)	(V)	(%)	(%)
D6.3ArV ₁	58%	2,32	2,8	5915	59,8	12,4	24,8
D6.3ArS ₂	52%	1,78	4,5	6993	51,0	12,6	26,4

Avec une distribution du gaz radiale, la tension, le rendement de la torche et donc l'enthalpie massique diminuent, les fluctuations de tension sont similaires et l'épaisseur de la couche limite augmente un peu (Tableau III-12). Il y a donc une légère constriction du jet plasma, mais l'arc est plus court (accroissement des turbulences au voisinage de la cathode), ce qui entraîne une tension moyenne plus faible et un rendement thermique en diminution.

III-2.2.7 Comparaison de C6.0ArV₈ (PTF4), C5.5ArV₁ (3MB) et D6.3ArV₁ (3MB) à paramètres de projection identiques

Les différences entre ces trois configurations de torche, C6.0ArV₈, C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁, sont principalement liées à la géométrie de leur tuyère (diamètre et forme), ainsi qu'à celle des chambres d'arc. Nous avons donc voulu connaître l'influence de ces différences sur les fluctuations de tension, ainsi que les propriétés du jet plasma, pour des paramètres de tir identiques ou presque (tout en respectant les limites de fonctionnement fixées par le constructeur). Les principaux paramètres de projection sont résumés dans le Tableau III-13.

Tableau III-13 : Comparaison des configurations C6.0ArV₈, C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁ : paramètres de projection

	Argon (L/min)	Hydrogène (L/min)	Courant (A)
C6.0ArV ₈	33	10	600
C5.5ArV ₁	33	8,5	500
D6.3ArV ₁	33	10	600

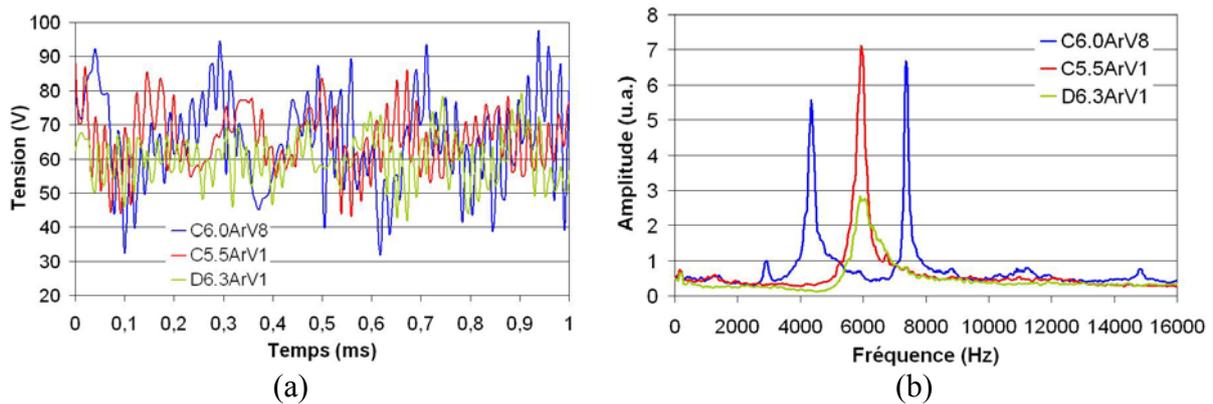


Figure III-18 : Courbes de tension (a) et de fréquence (FFT) pour les configurations C6.0ArV₈, C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁ avec des paramètres de projection similaires

Les courbes de fluctuations de tension sont représentées Figure III-18 (a). L'utilisation d'une tuyère divergente semble favoriser la stabilité de la torche : la variation de tension ΔV vaut 53 V dans la configuration D6.3ArV₁, alors qu'elle est de l'ordre de 85 V dans les autres configurations.

En ce qui concerne les courbes de fréquence (Figure III-18 b), la courbe de la torche PTF4 présente ses deux pics caractéristiques à 4000 Hz et 7500 Hz, et celles des torches 3MB un pic vers 6000 Hz. Ceci souligne l'importance de la géométrie de la chambre d'arc sur cette fréquence, géométrie très différente entre les torches PTF4 et 3MB.

Le Tableau III-14 résume les résultats obtenus en ce qui concerne les propriétés des jets plasma et les fluctuations de tension. Les trois configurations de torche ont des rendements et des enthalpies proches. Par contre, l'utilisation d'une tuyère divergente réduit effectivement les fluctuations de tension. De plus, l'épaisseur de la couche limite est plus faible dans le cas d'une torche PTF4 que dans celui d'une 3MB.

Tableau III-14 : Comparaison des configurations C6.0ArV₈, C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁ : propriétés du jet plasma et fluctuations de tension

	Rendement de la torche	Enthalpie	Intensité du pic 1	Fréquence du pic 1	Tension moyenne	ΔV	Fluctuations de tension	Épaisseur CBL
	(%)	$\times 10^7$ (J/kg.s)	(u.a.)	(Hz)	(V)	(V)	(%)	(%)
C6.0ArV ₈	57%	2,26	33,3	4136	65,1	85	18,7	23,6
C5.5ArV ₁	58%	1,87	7	5940	65,2	86	18,4	25,9
D6.3ArV ₁	58%	2,07	2,8	5915	59,9	53	12,4	24,8

III-2.2.8 Bilan

Les résultats obtenus au cours de la comparaison entre les jets plasmagènes formés à partir d'argon et d'azote sont résumés Tableau III-15. Les flèches en rouge soulignent les principales différences d'évolution entre l'argon et l'azote. L'évolution des paramètres étudiés en fonction du débit massique, du pourcentage d'hydrogène et du courant d'arc est similaire à l'argon et à l'azote, excepté pour l'évolution de la fréquence du pic principal (ou pic 1) en fonction du débit massique et de celles de l'intensité du pic principal et donc des fluctuations de tension en fonction du courant.

Tableau III-15 : Evolution de l'intensité et de la fréquence du pic 1 des courbes FFT, de la tension moyenne, des fluctuations de tension et de l'épaisseur de la couche limite froide en fonction des paramètres de projection et de la nature des mélanges plasmagènes

		Intensité du pic 1	Fréquence du pic 1	Tension moyenne	Fluctuations de tension	Epaisseur de la CBL
Mélange Ar-H ₂	↗ du débit massique	↗	↘	↗	↗	↗ +4%
	↗ pourcentage de H ₂	↗	?	↗	↗	↗ +3%
	↗ du courant	↘	↗	↘	↘	↘ -20%
Mélange N ₂ -H ₂	↗ du débit massique	↗	↗	↗	↗	↗ +2%
	↗ pourcentage de H ₂	↗	↗	↗	↗	↘ -5%
	↗ du courant	↗	↗	↘	↗	↘ -13%

Plusieurs remarques générales peuvent être faites :

- Les fluctuations de tension sont plus importantes dans le cas d'un mélange azote-hydrogène qu'avec un mélange argon-hydrogène.
- Les fluctuations de tension varient avec les paramètres de projection de façon plus importante avec une torche PTF4 qu'avec une torche 3MB.
- Il n'y a que peu de différences entre l'utilisation d'une tuyère droite et d'une tuyère divergente.

- L'épaisseur de la couche limite est plus importante dans le cas d'un mélange plasmagène azote-hydrogène.

Pour un jet plasma argon :

- L'augmentation du débit massique (\dot{m}_g) tend à constricter légèrement la colonne d'arc ($r_e \propto \dot{m}_g^{-0,2}$, où r_e est le rayon de la colonne d'arc, pour des plasmas Ar-H₂ ou N₂ pur [80]), ce qui augmente l'épaisseur de la couche limite. La couche limite froide étant moins chauffée, le temps entre deux décrochages du pied d'arc augmente ; la fréquence du pic 1 diminue donc. Par ailleurs, l'augmentation du débit massique pousse le pied d'arc en aval de la tuyère, augmentant l'intensité du pic 1 de fréquence et la tension moyenne.
- L'augmentation du pourcentage volumique d'hydrogène a le même effet que celle du débit massique, excepté pour la fréquence du pic 1. En effet, il constrict légèrement la colonne d'arc et permet un meilleur chauffage de la couche limite froide. Ceci diminue le temps entre deux décrochages du pied d'arc, ce qui augmente la fréquence.
- L'augmentation du courant (I) permet un grossissement de la colonne d'arc ($r_e \propto \sqrt{I}$) [80], réduisant l'épaisseur de la couche limite froide. L'arc s'accroche alors plus en amont de la tuyère, diminuant la tension moyenne et les fluctuations de tension. L'arc a également un mouvement le long de la paroi anodique plus court, ce qui réduit l'intensité du pic de la courbe FFT et qui augmente sa fréquence (le temps entre deux décrochages du pied d'arc diminue).

La différence entre l'argon et l'azote est essentiellement due à la dissociation de l'azote vers 7000-8000 K. En effet pour l'azote, cette gamme de température correspond à la fois à la température pour laquelle sa conductivité thermique augmente de façon très importante (à cause de la dissociation N₂ en 2N) et à la température où sa conductivité électrique est suffisante pour générer un arc électrique et donc une colonne d'arc. De plus, l'épaisseur de la couche limite est plus importante dans le cas de l'azote et ses variations avec les paramètres de projection sont globalement plus faibles : à paramètres de projection identiques, l'épaisseur est de 1,76 mm pour C5.5N₂S₂ contre 1,42 mm pour C5.5ArV₁. C'est

pourquoi, nous pouvons estimer que la colonne d'arc est quasiment « auto-constrictée » et que son diamètre dépend peu du pourcentage d'hydrogène. L'épaisseur de la couche limite quasiment indépendante du débit d'azote et l'élévation de la fréquence du pic 1 en fonction du débit massique est probablement due à l'accroissement des turbulences. Dans le cas de l'argon, la constriction est due à la fois au débit massique et au pourcentage d'hydrogène.

Avec un mélange plasmagène azoté, l'auto-constriction du jet dû à l'azote et le grossissement de son diamètre avec l'augmentation du courant (+13%) semblent favoriser une augmentation des fluctuations de tension.

Lors de l'étude en fonction du pourcentage d'hydrogène, la détermination de l'épaisseur de la couche limite froide n'est pas évidente, en particulier dans le cas d'un plasma azote où le pourcentage d'hydrogène n'a que peu d'effet sur la constriction. Les mesures faites à enthalpie quasi-constante le montrent (Tableau III-16).

Tableau III-16 : Evolution de l'épaisseur de la couche limite froide en fonction du débit d'hydrogène, à enthalpie quasi-constante

	Gaz primaire (L/min)	Hydrogène (L/min)	Courant (A)	Enthalpie (J/kg.s)	Epaisseur CBL (%)
C5.5N ₂ S ₂	35	2,5	500	3,09	31,1
	35	6,5	475	3,12	30,5
D6.3N ₂ S ₂	71	2,5	500	1,73	34,2
	71	6,5	477	1,71	34,7
C5.5ArV ₁	33	4,2	500	1,79	26,0
	33	8,5	417	1,77	27,5
D6.3ArV ₁	33	5	600	1,88	25,3
	33	10	460	1,84	26,6

En conclusion, le plasma fluctue peu :

- A faible débit massique : les fluctuations de tension sont de 10 à 20 % pour l'argon et 35 à 40 % pour l'azote, pour des débits de l'ordre de 3 kg/h pour les torches C6.0ArV₈, C5.5ArV₁, D6.3ArV₁ et D6.3N₂S₂ et de 2 kg/h pour C5.5N₂S₂.
- A faible pourcentage d'hydrogène : de l'ordre de 25-30% pour l'argon et de 3-7% pour l'azote, dans le cadre de cette étude.

- A fort courant dans le cas d'un plasma à base d'argon (500-600 A) et à faible courant dans le cas de l'azote (200 A).

Toutefois, il ne faut pas oublier que les fluctuations données dans cette partie sont moyennées, car calculées à partir de l'écart-type de la valeur instantanée de la tension. En réalité, les fluctuations, calculées à partir des tensions minimum et maximum, sont de l'ordre de :

- 100% pour l'argon et 200% pour l'azote à faible débit massique,
- 50% pour l'argon et 175% pour l'azote à faible pourcentage d'hydrogène,
- 150-200% pour le courant.

Rappelons également que :

- La torche 3MB fonctionnant à l'azote (C5.5N₂S₂ et D6.3N₂S₂) possède le plasma le plus énergétique, mais également celui dont les propriétés fluctuent le plus en moyenne (35 à 40%). Toutefois leur évolution en fonction de l'enthalpie est très faible, en particulier pour D6.3N₂S₂ où elle est de l'ordre de 2%.
- La torche PTF4 (C6.0ArV₈) est celle qui favorise une faible fluctuation de tension à enthalpie élevée (20% de fluctuations moyennes pour une enthalpie de $2,6 \cdot 10^7$ J/kg.s) et donc confère théoriquement le traitement thermique le plus homogène des particules.
- Les configurations C5.5ArV₁ et D6.3 ArV₁, quant à elles, fluctuent de manière relativement dispersée, quelle que soit la valeur de l'enthalpie.

III-3/ Etude des particules en vol

Dans la partie précédente, les propriétés du plasma issu des différentes configurations de torche ont été étudiées, en particulier l'enthalpie, ainsi que les fluctuations du pied d'arc. Maintenant, analysons leurs effets sur les particules en vol : effets de l'enthalpie et des fluctuations de tension sur la température et la vitesse des particules. Une collecte de particules permettra également d'analyser le traitement des particules.

III-3.1 Optimisation du gaz porteur

Avant toute étude concernant les particules et leur traitement dans le jet plasma, il faut optimiser le débit de gaz porteur en fonction des propriétés du plasma, de la taille des particules et de la configuration de la torche.

Le Tableau III-17 montre les différences existantes entre l'injecteur de poudre utilisé pour la torche PTF4 et celui de la 3MB. L'injection des particules est quasiment identique dans les deux cas.

Tableau III-17 : Diamètre et position de l'injecteur dans le cas des torches PTF4 et 3MB

	PTF4	3MB
Type d'injection	Externe	Externe
Diamètre de l'injecteur	1,8 mm	1,8 mm
Position :		
- par rapport à l'axe de la tuyère	9 mm	8,5 mm
- par rapport à la sortie de la tuyère	6 mm	5 mm

Les travaux d'optimisation du gaz porteur ont été effectués au SPCTS. Le SDC permet de mesurer l'intensité maximale des particules pour des paramètres donnés (Figure III-19).

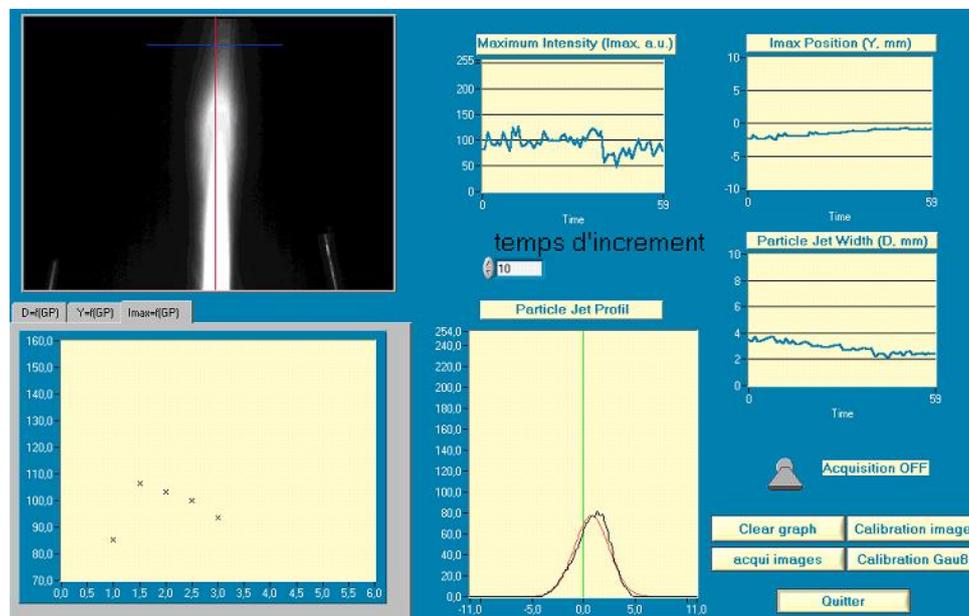


Figure III-19 : Face avant du programme SDC optimisation du gaz porteur. Le graphique en bas à gauche représente l'évolution de I_{\max} en fonction du gaz porteur.

En faisant varier le débit de gaz porteur, les valeurs de I_{\max} évoluent : plus la trajectoire des particules est optimale, plus l'intensité lumineuse des particules est importante. Si la valeur de I_{\max} en fonction du débit de gaz porteur est tracée, la courbe obtenue passe par un maximum, correspondant au débit optimal de gaz porteur.

Bien que seuls les résultats obtenus avec la torche PTF4 soient présentés, ces mesures ont également été réalisées pour la torche 3MB. Le Tableau III-18 regroupe l'ensemble des paramètres de tir utilisés pour la torche PTF4.

Tableau III-18 : Optimisation du gaz porteur : paramètres de tir

Torche plasma	PTF4
Nature du mélange gazeux	Ar – H ₂
Débit	33 L/min – 10 L/min
Courant	600 A
Injection	Externe
Débit de poudre	25 g/min
Poudre : -25+5 μm -45+22 μm -110+10 μm	Débit de gaz porteur : de 3 à 4,5 L/min de 2,5 à 3,5 L/min de 1 à 3 L/min

Les essais ont été effectués non seulement avec les poudres de zircone yttrée de granulométrie -110+10 μm et -25+5 μm , mais également avec une poudre de granulométrie -45+22 μm (ZrO₂-Y₂O₃ 7% en volume). Rappelons que les rapports, R_m , des masses maximale et minimale varient comme les cubes du rapport des diamètres de la plus grosse et de la plus petite particule, c'est-à-dire que, pour la poudre -110+10 μm , $R_m = 1331$, pour la -45+22 μm , $R_m = 9$ et enfin pour la -25+5 μm , $R_m = 125$. La dispersion des particules dans le jet plasma est d'autant plus importante que le rapport R_m est grand. Les débits de gaz porteurs ont été réglés de 1 à 4,5 L/min en fonction des poudres employées.

L'évolution de l'intensité lumineuse maximale des particules en fonction du débit de gaz porteur est représentée sur le graphique Figure III-20.

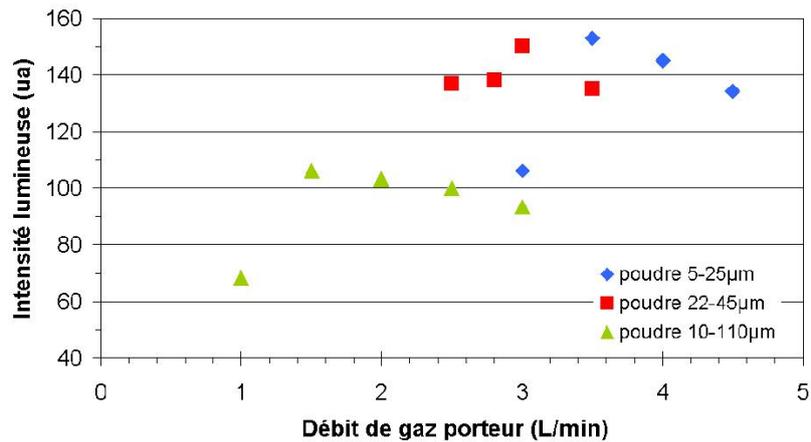


Figure III-20 : Evolution de l'intensité maximale des particules en fonction du débit de gaz porteur pour des poudres de $ZrO_2-Y_2O_3$ de granulométrie $-25+5 \mu m$, $-45+22 \mu m$ et $-110+10 \mu m$ et une torche PTF4

Les courbes obtenues passent effectivement par un maximum. Les valeurs optimales du débit de gaz porteur pour les poudres $-25+5 \mu m$, $-45+22 \mu m$ et $-110+10 \mu m$ sont respectivement 3,5 L/min, 3 L/min et 1,5 L/min, pour la torche PTF4.

Ces valeurs de débit de gaz porteur ne sont valables que pour des paramètres de tir donnés (Tableau III-18) et à chaque modification de paramètres, le gaz porteur doit être à nouveau optimisé.

III-3.2 Effet de l'enthalpie et des fluctuations de tension d'arc sur le traitement thermique des particules

Pour cette étude, toutes les mesures ont été effectuées avec la poudre de zircone yttrée de granulométrie comprise entre 5 et 25 μm .

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les fluctuations de tension peuvent être importantes en fonction des torches et de leurs conditions de fonctionnement. Elles induisent des variations aussi importantes de l'enthalpie instantanée, qui est pratiquement liée linéairement aux fluctuations de tension. Quelles vont donc être les conséquences de ces fluctuations sur les températures et vitesses des particules ? C'est l'objet de ce paragraphe.

Cependant, les fluctuations des températures et vitesses des particules en vol ne sont pas les seules conséquences. En effet, comme l'a montré la littérature (paragraphe I-2.5.1, p. 74), la quantité de mouvement moyenne des particules, lors de leur injection, reste

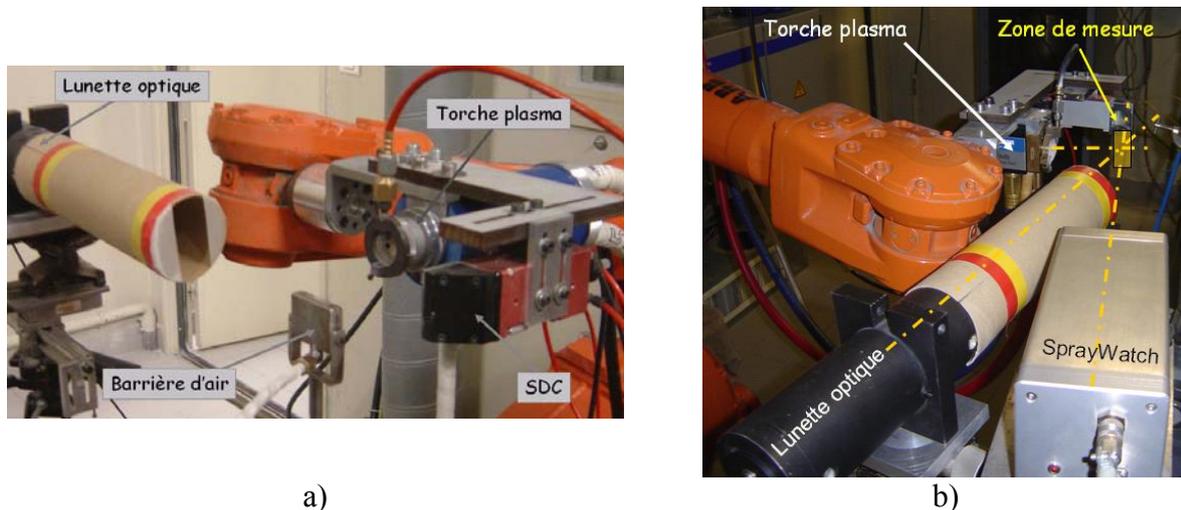
constante, alors que la densité de quantité de mouvement du plasma suit les fluctuations de la tension. Il s'en suit, en particulier pour les minima de tension, que beaucoup de particules ne pénètrent pas dans le jet. Ces dernières sont donc peu traitées thermiquement et risquent, lors de la réalisation du dépôt, de créer des défauts en général et de la porosité en particulier. Dans le paragraphe suivant, consacré aux dépôts, nous examinerons ce phénomène.

Pour l'étude de l'effet de l'enthalpie moyenne et des fluctuations de tension sur la température et la vitesse des particules, nous avons utilisé deux types de mesure : des mesures moyennées, liées à l'enthalpie moyenne du jet, et des mesures instantanées, liées aux fluctuations de tension.

- La température et la vitesse moyenne des particules : le SprayWatch®, avec une mesure effectuée à la distance de tir (110 mm), ne donne qu'une valeur d'ensemble sur quelques centaines de particules par seconde (détection d'une particule toutes les 10 ms environ). Cette valeur moyenne peut-être liée aux conditions de fonctionnement de la torche : enthalpie, pourcentage d'hydrogène, ... Cependant, le SprayWatch® ne donne pas accès aux variations de température.
- Les fluctuations de température : elles ont été suivies grâce au système de photomultiplicateurs qui donnent des mesures instantanées (le temps de réponse est de l'ordre de 10 μ s). Cependant, les mesures n'ont pas été corrélées aux signaux de tension, comme l'ont fait par exemple Moreau et al. [61] [62] et elles ne donnent que la dispersion des températures mesurées, dispersion qui dépend principalement des fluctuations de tension. Etant donnés les temps d'enregistrement des deux photomultiplicateurs, qui correspondent environ au $1/60^e$ ou au $1/80^e$ de la période des fluctuations de tension, il est possible de rechercher si les signaux enregistrés présentent une fréquence caractéristique et si celle-ci est liée aux fluctuations de tension.
- Les fluctuations de vitesse : pour cela, nous avons utilisé le SprayWatch®, qui permet de mesurer la vitesse de chaque particule. L'amplitude des variations de vitesse des particules, due majoritairement aux fluctuations de tension, peut être ainsi déterminée. Cependant, il n'est pas possible, compte tenu du temps

d'enregistrement (de l'ordre de 30 μ s), de définir une fréquence de fluctuation de vitesse.

Les photos, Figure III-21, montrent le dispositif expérimental. Le SprayWatch® et la lunette optique reliée au monochromateur visent le même point, situé à 110 mm de la tuyère et à 6,7 mm en dessous de l'axe de la torche (pour tenir compte de la déviation du jet de poudre dans le plasma). Une barrière d'air a été mise en place, entre la torche et le point de mesure, afin d'éliminer les particules ayant des vitesses relativement faibles et les peu fondues, c'est-à-dire en particulier celles passant en périphérie du jet, ainsi que les particules les plus fines qui génèrent de la vapeur pouvant masquer le signal. La lunette optique a été protégée par un prolongateur en carton afin de limiter le rayonnement parasite et l'inclusion de vapeur à la surface de la lunette.



a) b)
Figure III-21 : Photos du montage utilisé pour mesurer les vitesses et températures des particules avec le SprayWatch® et les fluctuations de température avec la lunette optique et le monochromateur : (a) visualisation du montage avec la barrière d'air et (b) visualisation de la zone de mesure

Des mesures ont été réalisées pour chaque configuration de torche industrielle. Comme pour l'étude des fluctuations de tension, les influences du débit massique, du pourcentage d'hydrogène et du courant ont été mesurées et analysées indépendamment.

Toutefois, avant toute mesure, il a fallu valider le système de mesure des températures des particules par pyrométrie rapide. Seuls les résultats des tuyères cylindriques – C6.0ArV₈, C5.5ArV₁ et C5.5N₂S₂ – seront présentés pour cette validation.

III-3.2.1 Validation du système de mesures des températures des particules par pyrométrie rapide

Le système de mesure par pyrométrie rapide permet de faire l'acquisition de la température des particules dans un volume de 2 mm de diamètre sur 30 mm de long. Il sert à déterminer la température des particules à l'intérieur du jet plasma dans ce volume de mesure, de mettre en évidence leur dispersion en température et la fréquence de fluctuation des températures. Ceci va permettre de vérifier la dépendance ou non de la température des particules aux fluctuations de tension. Les mesures ont été effectuées à 110 mm de la sortie de tuyère, ce qui correspond à la distance de projection des dépôts. La poudre employée est la zircone yttrée de granulométrie comprise entre 5 et 25 μm .

Afin de valider le système de mesure par pyrométrie rapide, les valeurs obtenues ont été comparées avec celles données par le SprayWatch. L'incertitude de mesure pour la pyrométrie rapide et le SprayWatch® est de 20%. Le Tableau III-19 résume les résultats obtenus avec les deux techniques.

Tableau III-19 : Comparaison entre les températures de particules obtenues par pyrométrie rapide et celles données par le SprayWatch

		Ar/N ₂ (L/min)	H ₂ (L/min)	Courant (A)	Température moyenne (°C)	
					SprayWatch	Pyrométrie rapide
C6.0ArV ₈	1	33	10	600	2460	2460
	2	70	10	600	2440	2400
	3	33	1	600	2310	2320
	4	33	10	200	2040	2230
C5.5ArV ₁	5	25	4,5	500	2250	2420
	6	55	4,5	500	2300	2320
	7	35	1	500	2150	2190
	8	35	8,5	500	-	2420
	9	35	4,5	200	1930	2010
	10	35	4,5	500	2280	2330
C5.5N ₂ S ₂	11	25	4,5	500	2370	2300
	12	55	4,5	500	2360	2240
	13	35	1	500	2310	2300
	14	35	6,6	500	2390	2320
	15	35	4,5	200	2030	2020
	16	35	4,5	500	2340	2310

Les températures moyennes des particules sont assez proches dans les deux cas, cependant ces valeurs sont en majorité un peu trop faibles. En effet, comme nous le verrons

dans le paragraphe III-3.3 (p.159), les particules se trouvent dans un état fondu ou semi-fondu, c'est-à-dire que leur température doit dépasser 2500-2600°C. Ce décalage, entre les mesures et la collecte des particules, est probablement dû au fait que l'émissivité de la zircone n'a pas été prise en compte (quel que soit le système de mesure), ce qui entraîne une sous-estimation de la température de plus de 200-300°C.

III-3.2.2 Influence de l'enthalpie sur la vitesse et la température des particules

Dans cette partie, seules les valeurs moyennes de température (mesurées par pyrométrie rapide) et de vitesse (SprayWatch®) sont prises en compte. Les paramètres de projection sont identiques à ceux utilisés lors de l'étude des fluctuations de tension. Les valeurs de température sont entachées d'une incertitude de mesure de 20% et celle des vitesses est de 5%. Toutes mesures présentées sont relatives aux particules -25+5 µm.

La Figure III-22 présente l'évolution de la température des particules en fonction de l'enthalpie massique du plasma.

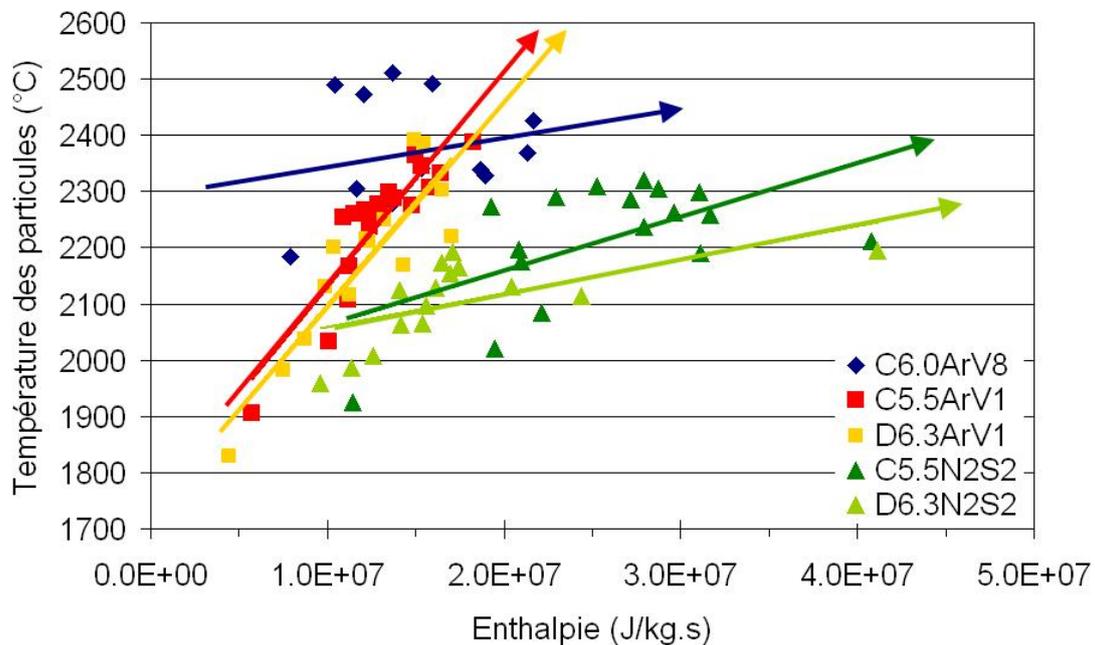


Figure III-22 : Evolution des températures des particules en fonction de l'enthalpie massique du plasma

Ces deux grandeurs évoluent dans le même sens : pour toutes les torches, fonctionnant à l'argon ou à l'azote, la température des particules augmente avec l'enthalpie massique

moyenne du plasma. Par ailleurs, la configuration C6.0ArV₈ est celle qui procure la plus grande température aux particules et la D6.3N₂S₂ la plus faible (à enthalpie élevée).

Si l'on regarde les résultats plus en détail (Figure III-23 a), nous pouvons constater que, contrairement à ce que l'on pourrait penser, une augmentation du débit massique, générant une diminution de l'enthalpie, favorise une augmentation de la température des particules, pour les configurations C5.5N₂S₂ et C6.0ArV₈.

Inversement, dans le cas des configurations C5.5ArV₁, D6.3ArV₁ et D6.3N₂S₂, la température des particules augmente quand l'enthalpie augmente et donc le débit massique diminue. Cette évolution est plus conforme à la théorie, en effet le débit massique joue sur la vitesse des particules. En étant plus faible, il permet aux particules de rester plus longtemps dans le jet et donc d'être plus chauffées.

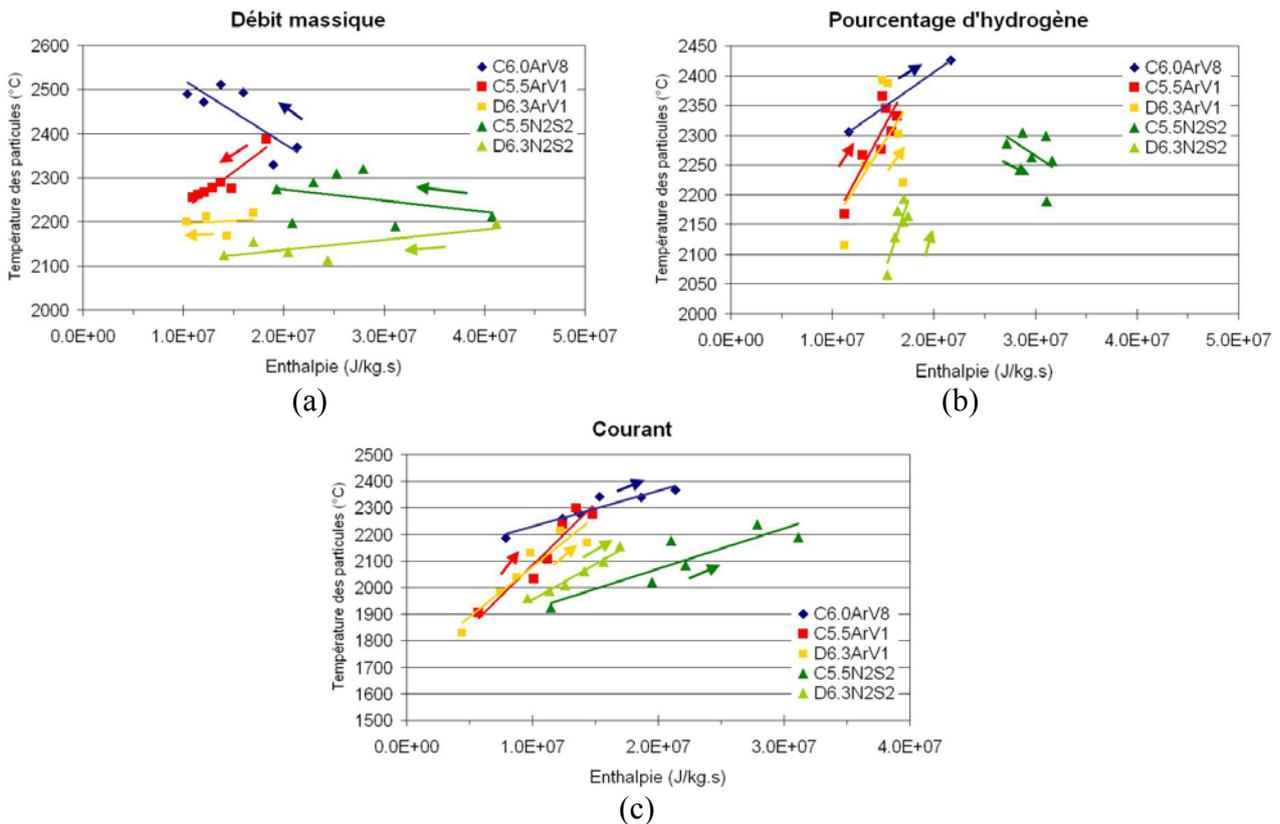


Figure III-23 : Evolution de la température des particules en fonction de l'enthalpie et du débit massique (a), du pourcentage d'hydrogène (b) ou du courant (c).

Les flèches indiquent le sens de variation de ces paramètres

Le pourcentage d'hydrogène entraîne un accroissement de l'enthalpie et de la température des particules, excepté dans le cas de la configuration C5.5N₂S₂. Sauf dans ce

dernier cas, le pourcentage d'hydrogène améliore le transfert de chaleur plasma-particules et par ailleurs, du fait de l'augmentation de la tension (Figure III-10), l'enthalpie est accrue. Cependant, nous n'avons pas trouvé d'explication au comportement observé avec la C5.5N2S2, pour laquelle la température diminue avec le pourcentage d'hydrogène croissant.

En ce qui concerne le courant (Figure III-23 c), son augmentation favorise fortement celle de l'enthalpie et donc de la température des particules, quelle que soit la configuration de la torche. Cependant, l'influence de l'accroissement du courant sur la trajectoire des particules est moins marquée que celle du pourcentage d'hydrogène.

La vitesse des particules, quant à elle, augmente avec l'enthalpie quelles que soient la torche et la nature du gaz plasmagène (Figure III-24). Cependant, ces vitesses semblent plus faibles et augmenter plus légèrement pour un mélange plasmagène à base d'azote, ce qui va augmenter le temps de séjour des particules dans le jet plasma. Par ailleurs, comme pour la température, la configuration C6.0ArV8 est celle qui procure la plus grande vitesse aux particules, et la D6.3N2S2 la plus faible.

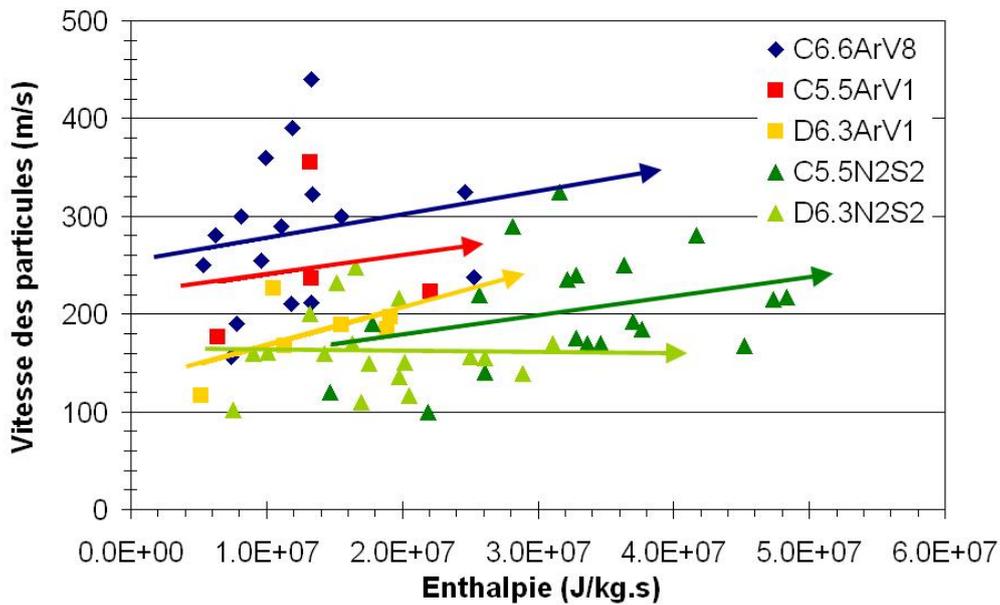


Figure III-24 : Evolution de la vitesse des particules en fonction de l'enthalpie massique du plasma

En regardant les résultats plus en détail (Figure III-25 a), nous pouvons constater qu'une augmentation du débit massique, diminuant l'enthalpie, fait augmenter la vitesse des particules. En effet, c'est essentiellement le débit massique qui influe sur la vitesse du jet plasma et donc des particules. Ce phénomène est très important dans le cas des torches

fonctionnant à l'argon, C6.0ArV₈ et C5.5ArV₁, où la vitesse des particules augmente de plus de 100 m/s (contre 50 m/s dans les autres configurations).

L'effet du pourcentage d'hydrogène sur les vitesses des particules est difficile à évaluer (Figure III-25 b), il semble augmenter la vitesse des particules. Il faudrait faire des mesures complémentaires. Théoriquement, une augmentation du pourcentage d'hydrogène accroît l'enthalpie assez faiblement (Figure III-10), et semble avoir peu d'effets sur la vitesse des particules.

En ce qui concerne le courant (Figure III-25 c), son augmentation entraîne celles de l'enthalpie et de la vitesse des particules. Ces résultats sont valables quelle que soit la configuration des torches.

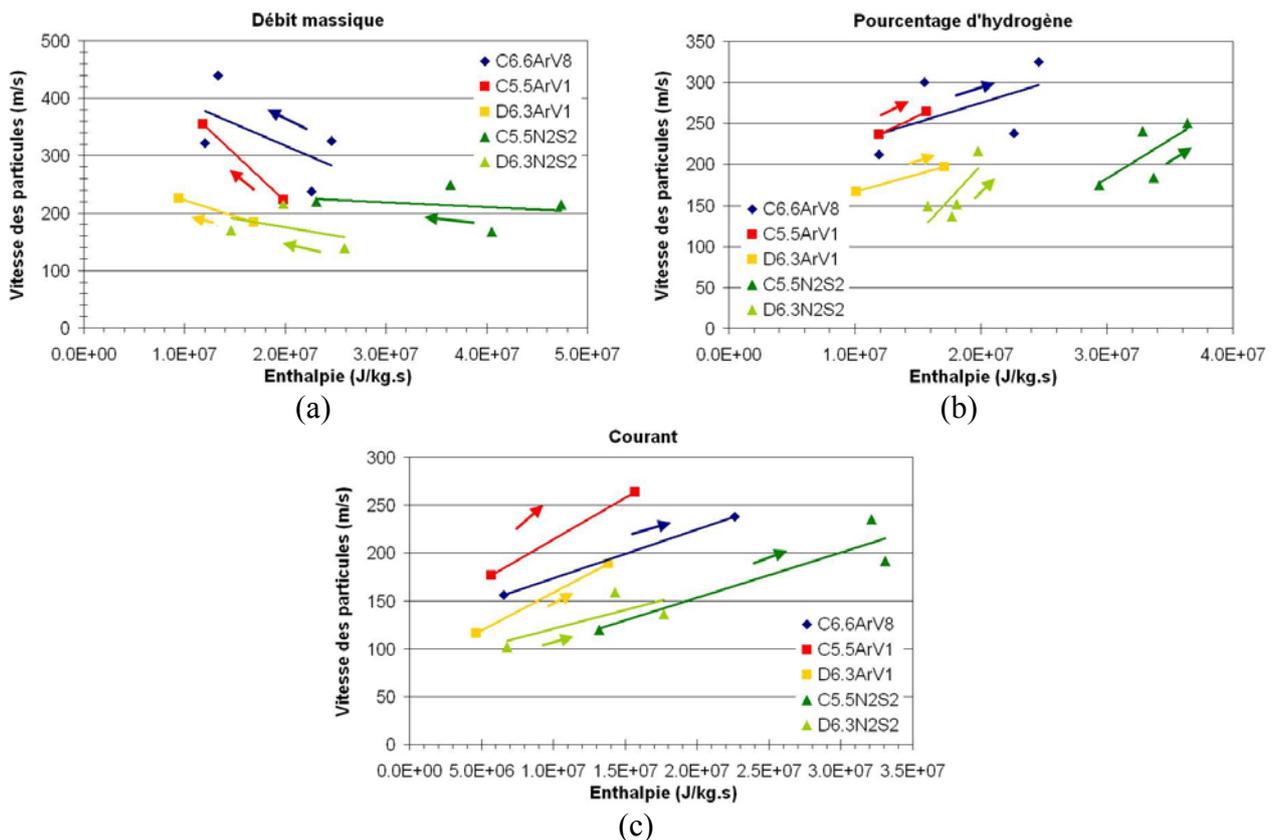


Figure III-25 : Evolution de la vitesse des particules en fonction de l'enthalpie et du débit massique (a), du pourcentage d'hydrogène (b) ou du courant (c).

Les flèches indiquent le sens de variation de ces paramètres

Globalement, une augmentation d'enthalpie favorise une augmentation de la température moyenne des particules et de leur vitesse moyenne. En doublant l'enthalpie massique du plasma, la température des particules gagne environ 100°C dans le cas des

152

configurations C6.0ArV₈, C5.5N₂S₂ et D6.3N₂S₂, et environ 250°C pour les configurations C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁. La vitesse des particules, quant à elle, augmente d'environ 20-30 m/s, dans toutes les configurations de torche étudiées.

III-3.2.3 Evolution des fluctuations de la température et de la vitesse des particules en fonction des fluctuations de tension

a) Etude globale

La Figure III-26 présente l'évolution des fluctuations de température des particules en fonction des fluctuations de tension.

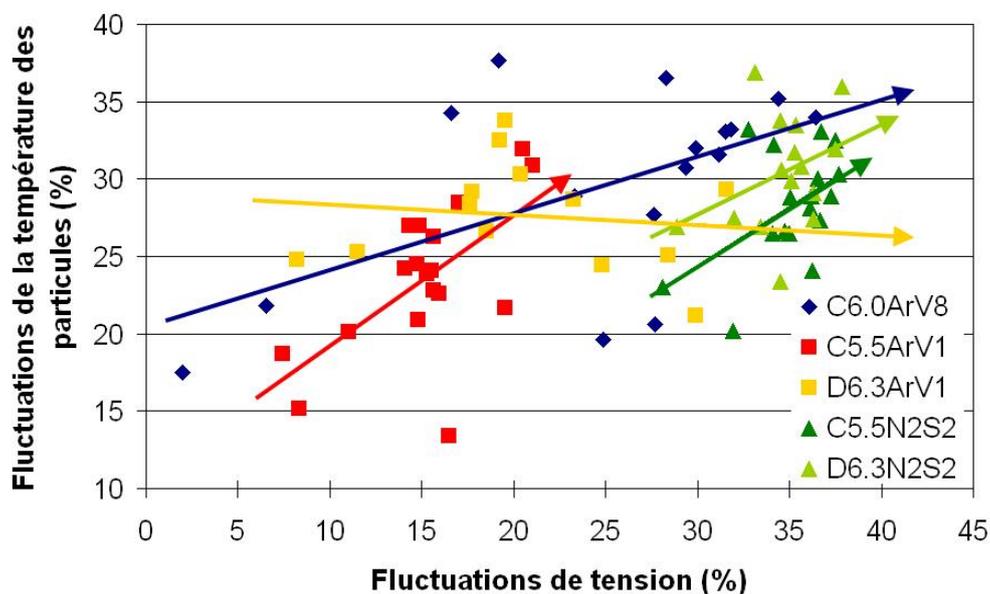


Figure III-26 : Influence des fluctuations de tension sur les fluctuations de température des particules

Les fluctuations de température restent dans une gamme de 15-35% et sont relativement dispersées en fonction des fluctuations de tension, mais elles ont tendance à augmenter avec ces dernières pour toutes les configurations de torche, excepté pour la D6.3ArV₁, où elles diminuent légèrement. Les fluctuations de température des particules semblent donc suivre celles de tension.

Nous les avons représentées différemment sur la Figure III-27, montrant la dispersion des particules en température au sein du jet, en fonction du débit massique (a), du pourcentage d'hydrogène (b) et du courant (c). Les courbes en trait plein sont à faible débit massique ou

pourcentage d'hydrogène ou courant (respectivement cas 1, 5, 11 ; 3, 7, 13 ; 4, 9, 15 du Tableau III-19) et les courbes en pointillés sont à fort débit massique ou pourcentage d'hydrogène ou courant (respectivement cas 2, 6, 12 ; 1, 8, 14 ; 1, 10, 16 du Tableau III-19).

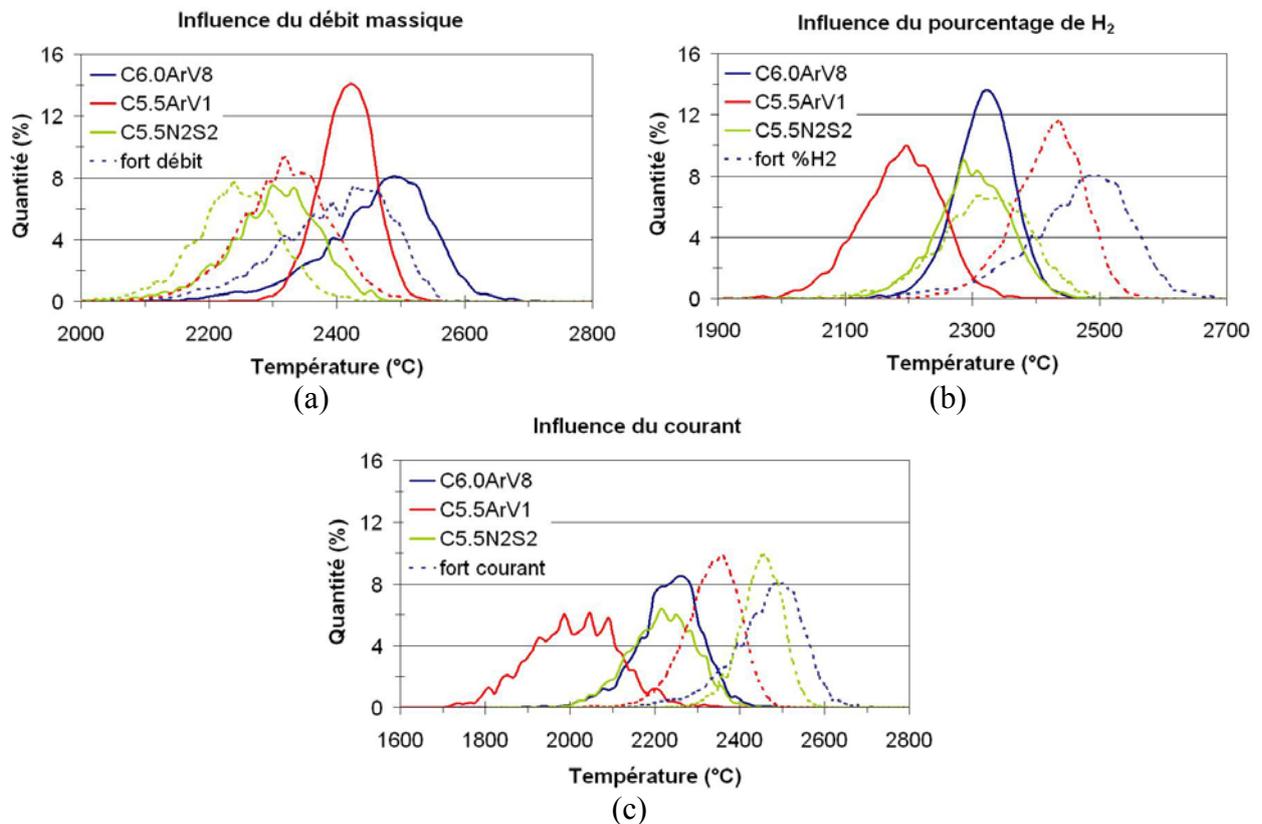


Figure III-27 : Dispersion de la température des particules de zircone yttrée -25+5 µm à 110 mm en fonction de l'augmentation du débit massique (a), du pourcentage de H₂ (b) et du courant (c)

De manière générale, l'augmentation du débit massique fait diminuer la température des particules et celles du pourcentage d'hydrogène et du courant font augmenter leur température. Ces constatations sont conformes à la théorie. L'augmentation du débit massique accroît la vitesse des particules, qui passent moins de temps dans le plasma et donc sont moins chaudes. L'augmentation du pourcentage de H₂ accroît le transfert thermique aux particules. Il en est de même pour celle du courant, mais la dispersion en température des particules est plus large.

En ce qui concerne les fluctuations de vitesse, elles sont très importantes (entre 80 et 180%) et augmentent, d'une part, légèrement avec les fluctuations de tension dans le cas des torches C6.0ArV₈ et D6.3ArV₁, fonctionnant à l'argon. D'autre part, elles diminuent très faiblement pour la configuration C5.5ArV₁ et fortement pour les torches fonctionnant à

l'azote (chute de 30-40% quand les fluctuations de tension augmentent de 10 %). Dans le cas de l'azote, l'augmentation des fluctuations de tension, beaucoup plus importante dans l'ensemble qu'avec l'argon, tendent à homogénéiser la vitesse des particules en réduisant leur dispersion, ce qui n'est pas le cas de l'argon.

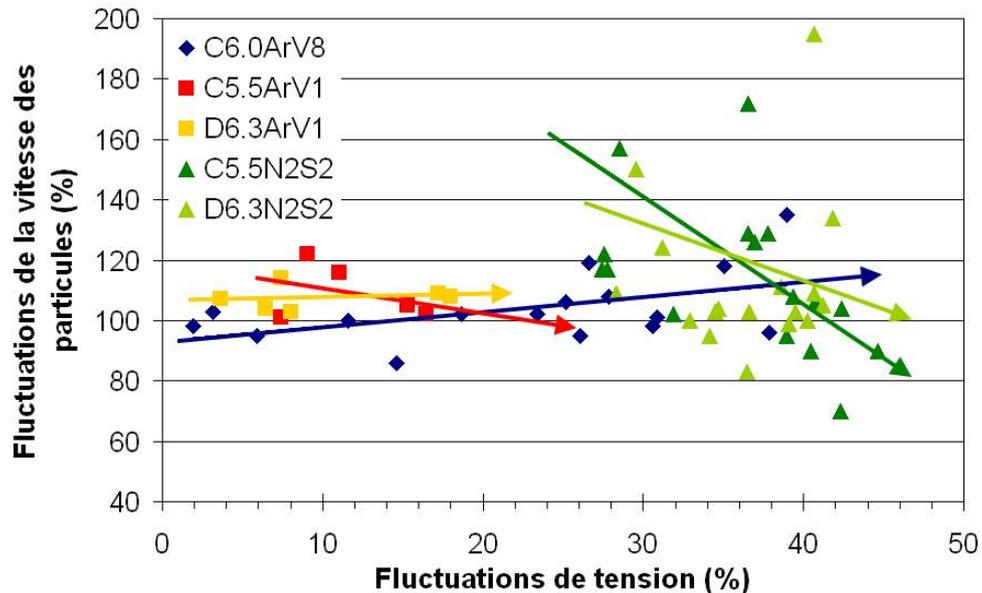


Figure III-28 : Influence des fluctuations de tension sur les fluctuations de vitesse des particules

Comparons maintenant ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude des fluctuations de tension en fonction de l'enthalpie (Figure III-12). Dans le cas de l'azote, une augmentation d'enthalpie, augmentant les fluctuations de tension, favorise les fluctuations de température des particules, et réduit celles de leur vitesse. Pour l'argon, une enthalpie élevée fait diminuer les fluctuations de tension, par contre, les fluctuations de température augmentent comme dans le cas de l'azote. Il en est de même pour les fluctuations de vitesse.

b) Détermination des fréquences de fluctuation des températures des particules

Passons maintenant à l'étude en fréquences des fluctuations des températures. Le graphique, Figure III-29, montre les courbes FFT de la température des particules, pour les conditions de référence de chacune des torches : C6.0ArV₈ (Ar = 33 L/min, H₂ = 10 L/min et Crt = 600 A), C5.5ArV₁ (Ar = 35 L/min, H₂ = 4,5 L/min et Crt = 500 A) et C5.5N₂S₂ (N₂ = 35 L/min, H₂ = 4,5 L/min et Crt = 500 A).

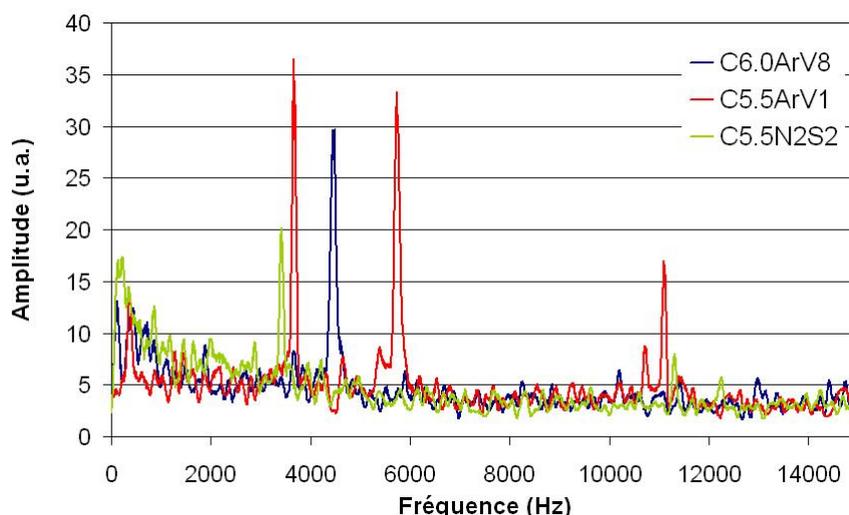


Figure III-29 : Courbes FFT des fluctuations de température des particules pour les conditions de références de chaque torche

Le Tableau III-20 permet de comparer les fréquences caractéristiques des courbes FFT de la tension d'arc et de la température des particules pour chaque torche. Seuls les résultats obtenus avec les tuyères cylindriques sont présentés, mais les résultats sont similaires avec les tuyères divergentes. L'incertitude sur les valeurs de fréquence est de 5%.

Tableau III-20 : Comparaison des fréquences de fluctuations de tension et de température des particules

	Ar/N ₂ (L/min)	H ₂ (L/min)	Courant (A)	Fréquence (Hz)	
				FFT tension (pic1)	FFT température
C6.0ArV ₈	33	10	600	4336	4452
	70	10	600	4236	4069
	33	1	600	3709	3541
	33	10	200	3083	3624
C5.5ArV ₁	25	4,5	500	5739	-
	55	4,5	500	5138	5197
	35	1	500	5814	-
	35	8,5	500	6165	6104
	35	4,5	200	4536	-
	35	4,5	500	5890	5659
C5.5N ₂ S ₂	25	4,5	500	6817	-
	55	4,5	500	6416	-
	35	1	500	7193	-
	35	6,6	500	7193	-
	35	4,5	200	5939	-
	35	4,5	500	7068	-

La fréquence de fluctuation de la température des particules correspond à celle des fluctuations de tension uniquement pour la torche PTF4 (C6.0ArV₈). Pour la configuration C5.5ArV₁, la fréquence de la température est similaire à celle de la tension pour trois conditions seulement (fort débit massique, fort pourcentage d'hydrogène et fort courant). Pour C5.5N₂S₂, aucun pic n'est présent vers 6000 Hz, quelles que soient les conditions de projection.

La présence ou non de pics vers les fréquences correspondantes à celle des fluctuations de tension peut s'expliquer par la présence fortement marquée ou non de la fréquence de la tension d'arc. En effet, si la fréquence est très peu marquée dans le signal de tension, il est possible qu'elle s'atténue en sortie de tuyère. Il faut donc pouvoir estimer la probabilité de présence de cette fréquence et pour cela, un facteur, S, a été défini (Eqn. III-2). Une valeur élevée du paramètre S indique que la fréquence trouvée est plus marquée que dans le cas d'une valeur faible.

$$S = \frac{\text{Intensité du pic FFT de tension}}{\text{Largeur du pic à mi-hauteur}} \quad \text{Eqn. III-2}$$

Tableau III-21 : Fréquence des fluctuations de tension d'arc et paramètre S en fonction des torches et des conditions de tir

		Ar/N ₂ (L/min)	H ₂ (L/min)	Courant (A)	Fréquence (Hz)		Intensité FFT température	S
					FFT tension (pic1)	FFT température		
C6.0ArV ₈	1	33	10	600	4336	4452	30	3,7
	2	70	10	600	4236	4069	190	6,1
	3	33	1	600	3709	3541	16	1,6
	4	33	10	200	3083	3624	14	4,2
C5.5ArV ₁	1	25	4,5	500	5739	-	-	0,5
	2	55	4,5	500	5138	5197	110	4
	3	35	1	500	5814	-	-	0,7
	4	35	8,5	500	6165	6104	11	1,9
	5	35	4,5	200	4536	-	-	0,7
	6	35	4,5	500	5890	5659	10	6
C5.5N ₂ S ₂	1	25	4,5	500	6817	-	-	0,3
	2	55	4,5	500	6416	-	-	0,6
	3	35	1	500	7193	-	-	0,1
	4	35	6,6	500	7193	-	-	0,1
	5	35	4,5	200	5939	-	-	0,1
	6	35	4,5	500	7068	-	-	0,1

Le calcul de S (Tableau III-21) montre que lorsqu'il est suffisamment élevé (supérieur à 1), les fluctuations de température suivent les fluctuations de tension d'arc. Notons cependant que la torche C6.0ArV₈ présente, pour le cas à faible courant, un facteur S plus important qu'à fort courant, mais une intensité du pic de fréquence pour les températures des particules plus faible. Cela peut être dû au fait qu'à faible courant, les amplitudes des signaux pyrométriques sont faibles et les particules chaudes sont moins nombreuses. Les pulsations de température sont alors plus difficiles à analyser et le paramètre S diminue.

III-3.2.4 Bilan

En conclusion, la pyrométrie rapide permet de déterminer la température moyenne des particules dans le jet plasma ainsi que leur dispersion en température. En ce qui concerne les fluctuations de température, elles suivent parfaitement celles de la tension d'arc uniquement pour la torche PTF4 (C6.0ArV₈). Dans le cas de la torche 3MB, quelle que soit la nature du gaz lourd, il n'y a pas ou peu de pics de fréquence vers 6000 Hz, ce qui peut être dû au fait que leur signal de tension a une fréquence faiblement marquée.

Nous avons vu que la configuration C6.0ArV₈ donne la plus grande vitesse et la température la plus élevée aux particules, contrairement à D6.3N₂S₂ (qui est la configuration utilisée par Edwards) qui procure les vitesses et températures les plus faibles.

Cependant dans la configuration D6.3N₂S₂, les particules ont des fluctuations de température plus faibles que dans le cas de la C6.0ArV₈ et ses fluctuations de vitesse diminuent à forte enthalpie, contrairement à la C6.0ArV₈.

Quelle influence ces remarques ont-elles sur le traitement thermique des particules et son homogénéisation ? Faut-il favoriser des températures et vitesses de particules élevées, malgré leurs fluctuations au cours du temps ou des températures et vitesses de particules plus faibles, mais plus stables au cours du temps, favorisant un traitement homogène ? La partie suivante va servir à répondre à ces questions en étudiant le traitement thermique des particules projetées dans ces deux configurations : C6.0ArV₈ et D6.3N₂S₂.

III-3.3 Collecte des particules en vol

Au cœur du jet plasma, les particules subissent un effet de ségrégation dû à leur disparité en taille et donc en poids. Pour une injection de poudre verticale et une torche horizontale, les particules les plus fines restent dans la partie supérieure du jet, les moyennes sont sur leur trajectoire optimale dans le jet et les plus grosses se localisent dans la partie inférieure du jet, rappelons que les parties inférieure et supérieure sont les zones les moins chaudes du jet. Plus la poudre initiale aura une grande dispersion granulométrique, plus cet effet de ségrégation sera important : les particules les plus fines peuvent être entièrement vaporisées, alors que les plus grosses ne seront pas traitées.

Afin d'étudier leur traitement thermique, les poudres ont été collectées après leur séjour dans le jet plasma. Pour cela, la torche, orientée verticalement, a été positionnée en face d'un collecteur, dont la partie supérieure, en cuivre, est refroidie par circulation d'eau (Figure III-30 a). Pour mieux observer la position des particules au sein du jet plasma, la collecte s'est effectuée dans différentes zones du jet de poudre.

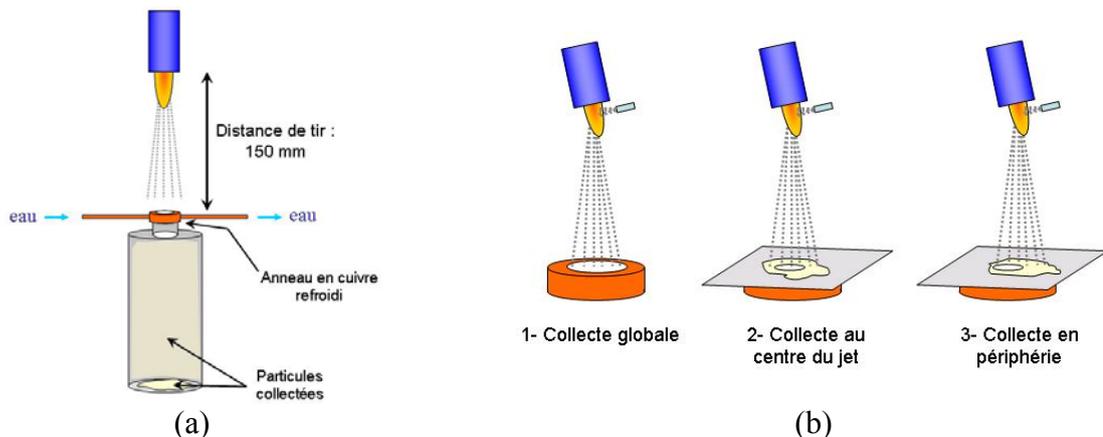


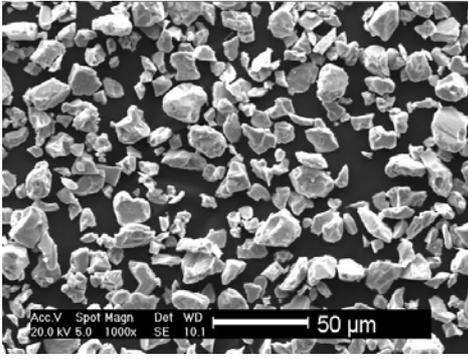
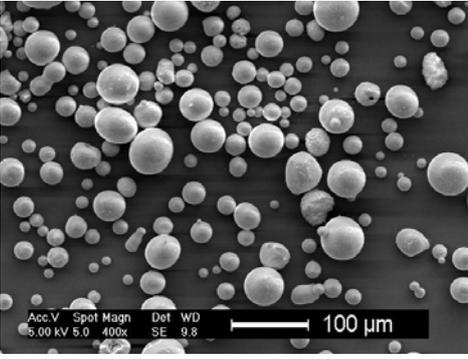
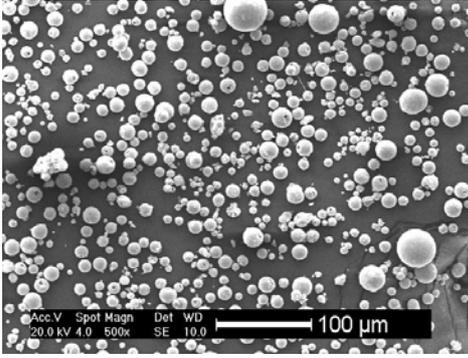
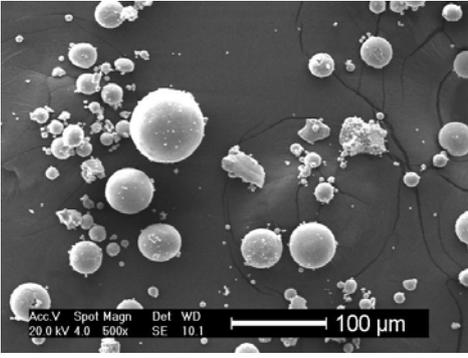
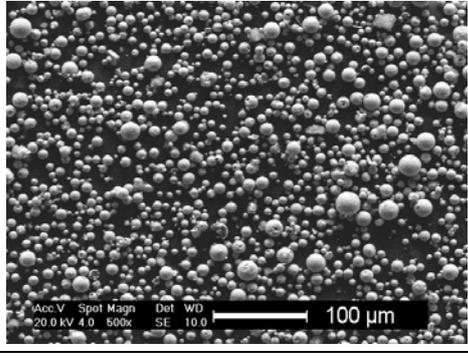
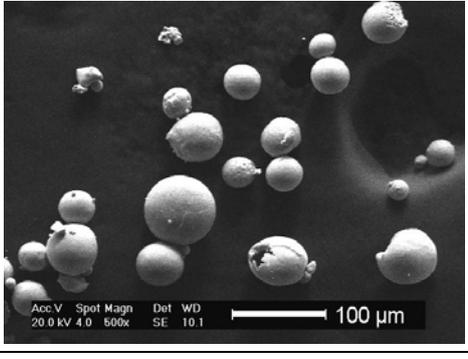
Figure III-30 : Collecte des particules après traitement thermique (a) : globale, au centre du jet plasma et en périphérie (b)

Tout d'abord, une collecte globale a été réalisée au moyen d'un sélecteur de 22 mm de diamètre, puis un masque de 10 mm de diamètre a été employé pour collecter les particules au cœur du jet de poudre et en périphérie dans la zone basse du jet (zone la moins chaude) (Figure III-30 b). Les particules sont refroidies à l'air et récoltées sur les parois et au fond du collecteur. Cette étude a été faite pour les configurations C6.0ArV₈ et D6.3N₂S₂ et les deux types de poudre -25+5 μm et -110+10 μm . Les paramètres de tir sont présentés dans le Tableau III-22. La collecte a été effectuée à une distance de tir de 110 mm.

Tableau III-22 : Collecte des particules après traitement thermique : paramètres de tir

Torche plasma	C6.0ArV ₈ (PTF4)		D6.3N ₂ S ₂ (3MB-G)	
Forme de la tuyère	cylindrique		conique	
Diamètre de la tuyère	6 mm		6,3 (interne) – 7,9 mm (externe)	
Gaz plasmagène	Ar/H ₂ – 33/10 L/min		N ₂ /H ₂ – 71/4,5 L/min	
Intensité de courant	600 A		500 A	
Puissance	38 kW		38 kW	
Poudre	5-25 µm	10-110 µm	5-25 µm	10-110 µm
Débit de poudre	25 g/min	25 g/min	25 g/min	25 /min
Débit de gaz porteur	3,5 L/min	1,5 L/min	5 L/min	3 L/min

Tableau III-23 : Tableau regroupant les micrographies MEB des poudres initiales et collectées

	-25+5 µm	-110+10 µm
Poudre initiale		
C6.0ArV ₈ (PTF4) Collecte globale		
D6.3N ₂ S ₂ (3MBG) Collecte globale		

Comme cela peut être observé sur les micrographies MEB (Tableau III-23), les poudres recueillies ont été en grande partie sphéroïdisées par leur passage dans le jet plasma, surtout dans le cas de la $-25+5 \mu\text{m}$, c'est-à-dire qu'elles ont au moins atteint leur température de fusion.

A la suite de leur collecte, la répartition granulométrique des poudres a été mesurée. La Figure III-31 présente les courbes de distribution granulométriques en volume obtenues après les collectes globales, centrales et périphériques pour chaque torche et poudre. A titre de comparaison, les courbes granulométriques initiales des poudres ont été tracées sur cette figure. Le Tableau III-24 résume l'ensemble des valeurs caractéristiques : le d_{10} , le d_{50} , et le d_{90} , c'est-à-dire que respectivement 10 %, 50 % et 90% des particules ont un diamètre inférieur à ces valeurs.

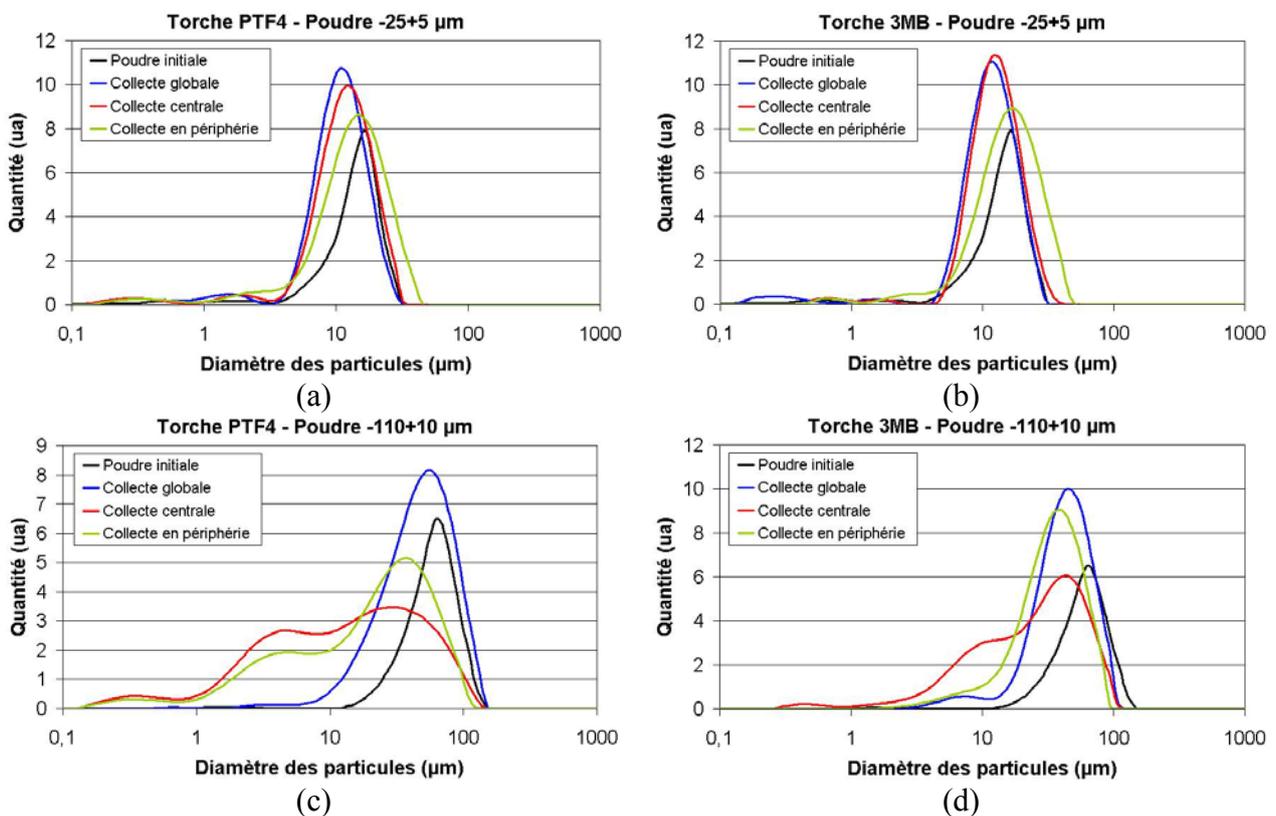


Figure III-31 : Répartition granulométrique en volume des poudres collectées (collectes globale, centrale et en périphérie), pour la poudre $-25+5 \mu\text{m}$ (a et b) et $-110+10 \mu\text{m}$ (c et d)

Tableau III-24 : Valeurs caractéristiques des courbes granulométriques : d10, d50 et d90, pour les poudres initiales et collectées

	Collecte	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
5-25 µm	Poudre initiale	6.0	13.6	20.8
10-110 µm	Poudre initiale	30.1	57.5	90.5
C6.0ArV ₈ (PTF4) 5-25 µm	Globale	5.8	11.3	19.3
	Centrale	6.0	12.4	21.9
	Périphérie	5.4	14.5	27.7
C6.0ArV ₈ (PTF4) 10-110 µm	Globale	20.2	50.6	97.6
	Centrale	2.0	14.7	63.9
	Périphérie	2.6	23.6	65.7
D6.3N ₂ S ₂ (3MB G) 5-25 µm	Globale	6.8	12.2	20.7
	Centrale	7.8	13.3	22.5
	Périphérie	7.5	16.9	31.6
D6.3N ₂ S ₂ (3MB G) 10-110 µm	Globale	28.2	55.5	93.2
	Centrale	8.4	36.3	82.5
	Périphérie	19.3	45.6	80.0

Dans le cas de la poudre -110+10 µm, si l'on compare les d50 avant et après traitement thermique, pour une collecte globale, il n'y a que peu d'évolution : le d50 est initialement à 57,5 µm, contre 50,6 µm pour la torche PTF4 (C6.0ArV₈) et 55,5µm pour la 3MB (D6.3N₂S₂).

Au cœur du jet de particules, nous pouvons observer une différence de traitement thermique entre les deux torches. Dans le cas de la torche PTF4 (C6.0ArV₈), le d50 est à 14,7 µm et la distribution de la poudre varie entre 2 et 64 µm, contre 10-110 µm à l'origine, alors que pour la 3MB (D6.3N₂S₂), le d50 est à 36,3 µm et la distribution se répartie entre 8 et 83 µm. Après traitement thermique, les particules, collectées au cœur du jet de poudre, sont plus fines, en particulier pour la torche PTF4, où le d10 est de 2 µm (contre 8 µm pour la torche 3MB), certainement du fait de la vaporisation des particules les plus petites. Si l'on étudie les poudres collectées en périphérie du jet, les mêmes remarques peuvent être faites. Les très grosses particules ont également disparu du jet : le d90 est initialement de 90,5 µm contre 65,7 µm pour la torche PTF4 (C6.0ArV₈) et 80,0 µm pour la 3MB (D6.3N₂S₂).

Dans le cas de la poudre -110+10 µm, il y a une élimination des extrémités de la courbe de distribution en taille des particules : les plus grosses traversent le jet plasma, alors que les plus fines n'y pénètrent pas (cas de la torche 3MB) et/ou sont vaporisées (cas de la

torche PTF4). Ces constatations sont plus marquées dans le cas de la torche PTF4 (C6.0ArV₈).

Dans le cas de la poudre -25+5 μm , en ce qui concerne la collecte globale des particules, nous pouvons constater que les d50 diminuent légèrement après traitement thermique : le d50 est initialement de 13,6 μm contre 11,3 μm pour la torche PTF4 (C6.0ArV₈) et 12,2 μm pour la 3MB (D6.3N₂S₂). En périphérie du jet de poudre, les particules collectées sont légèrement plus grosses que celles au centre du jet, mais leurs répartitions en taille restent similaire entre-elles et à celle de la poudre initiale.

Nous pouvons donc supposer que quasiment la totalité de la poudre -25+5 μm a été traitée, contrairement à la poudre -110+10 μm qui subit une forte sélection. Là encore, les diamètres finaux sont plus fins dans le cas de la torche PTF4 (C6.0ArV₈), que dans celui de la 3MB (D6.3N₂S₂).

En conclusion, d'une manière générale, les mesures granulométriques indiquent que, une fois traitées par le plasma, les particules ont un diamètre légèrement plus petit avec la torche PTF4 (C6.0ArV₈) qu'avec la torche 3MB (D6.3N₂S₂). Pour la poudre -110+10 μm , le d50 est de 50,6 μm pour la torche PTF4 et de 55,5 μm pour la 3MB. Pour la poudre -25+5 μm , le d50 est de 12,4 μm pour la torche PTF4 et de 13,3 μm pour la 3MB. Ceci signifie qu'il y a, dans le cas de la torche PTF4, soit un meilleur chauffage des particules (sphéroïdisation totale des particules), soit une perte des plus grosses particules (qui traversent le plasma et donc ne sont pas projetées) ou encore que la torche 3MB permet d'avoir un plasma plus chaud, vaporisant ainsi les plus fines particules.

Cependant, les micrographies MEB montrent des traces de vapeur uniquement dans le cas de l'utilisation de la torche PTF4 (C6.0ArV₈), ce qui signifie que les particules traversent un plasma plus chaud dans le cas de la torche PTF4 que dans le cas de la torche 3MB (D6.3N₂S₂). Il y a donc certainement un traitement thermique plus important dans le cas de la PTF4.

Les mesures des valeurs caractéristiques, d10, d50 et d90, confirment ces constatations. En effet, d'après les résultats obtenus dans le cas d'une collecte globale, les courbes granulométriques des particules projetées avec la torche 3MB (D6.3N₂S₂) suivent la

courbe des poudres initiales, alors qu'avec la torche PTF4 (C6.0ArV₈), ces courbes sont plus resserrées et leur maximum se déplace vers les faibles diamètres.

Une autre remarque concerne la répartition granulométrique des poudres collectées au centre et en périphérie du jet, dans la zone la plus froide du jet. Ces mesures confirment la ségrégation des particules à l'intérieur du jet plasma : au centre du jet le diamètre des particules est plus petit qu'en périphérie.

III-3.4 Optimisation de la poudre

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que plus la granulométrie de la poudre était resserrée, plus le traitement thermique des particules était homogène et donc meilleure était la densification du dépôt. Nous avons donc voulu resserrer la distribution granulométrique de la poudre de zircone yttrée -25+5 μm (Médipure). Pour cela, nous avons différentes techniques à notre disposition au laboratoire SPCTS : la sédimentation, le tamisage et le cyclonage.

a) Sédimentation

Nous souhaitons séparer la poudre de zircone en deux lots de granulométrie comprise entre 5 et 10 μm pour l'un et 10 et 25 μm pour l'autre. En accord avec la théorie (paragraphe II-2.1 p.91), les particules de 10 μm , plongées dans l'eau, tombent au fond de la colonne de 1 mètre au bout de 1 heure. Donc, théoriquement, au bout de 1 heure, les particules au fond de la colonne ont un diamètre supérieur ou égal à 10 μm et celles restées en suspension ont un diamètre inférieur à 10 μm . Les poudres sont alors collectées et séchées. Les particules en suspension n'étant pas présentes en quantité suffisante, seules celles déposées au fond de la colonne ont été étudiées. Une seconde sédimentation a alors été réalisée, dans les mêmes conditions, afin d'affiner les résultats.

Après séchage, le diamètre des poudres a été mesuré par granulométrie laser. La Figure III-32 représente la dispersion en taille de la poudre avant et après sédimentation. La courbe en volume (Figure III-32 a) montre qu'il n'y a que peu de différences entre la poudre d'origine et celle sédimentée. La courbe en nombre (Figure III-32 b) montre que le nombre de particules de diamètre inférieur au micron a légèrement diminué.

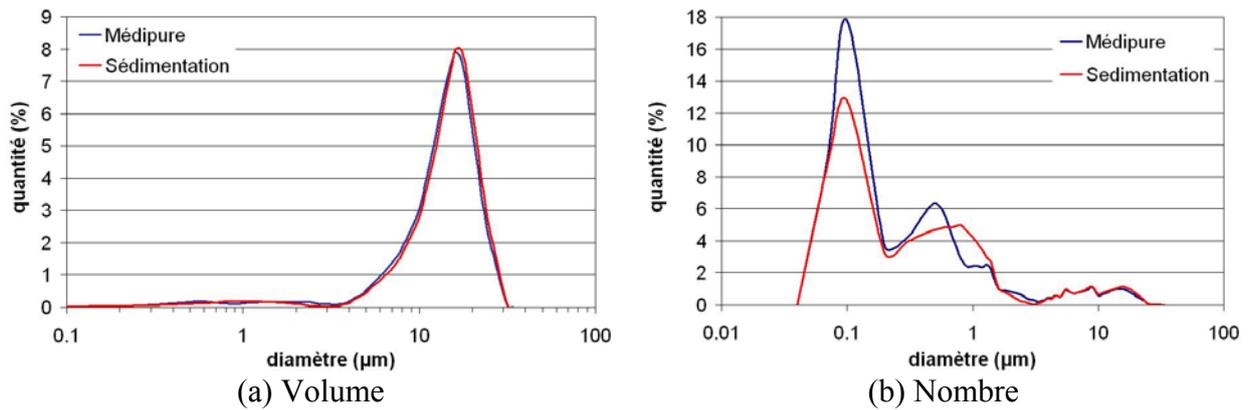


Figure III-32 : Comparaison de la granulométrie de la poudre de zirconium yttrium Médipure avant et après sédimentation : (a) en volume et (b) en nombre

Ces résultats révèlent que la sédimentation, technique fastidieuse à mettre en œuvre, ne donne pas de résultats concluants avec la poudre -25+5 μm . Dans cette poudre, le nombre de particules de diamètre inférieur à 1 micron est important. Ces fines particules ont tendance à se coller sur des particules de diamètres plus importants. Ceci fait qu'il est difficile de séparer cette poudre par sédimentation.

b) Tamisage

Une autre technique de sélection de la poudre est le tamisage. Pour la poudre -25+5 μm , des tamis de 40 μm , 32 μm , 25 μm et 22 μm ont été employés. Environ 200 g de poudre ont été tamisé par heure, puis une mesure granulométrique des poudres collectées dans chaque tamis a été réalisée. La Figure III-33 montre la dispersion en taille de la poudre initiale (Médipure) et de celles collectées.

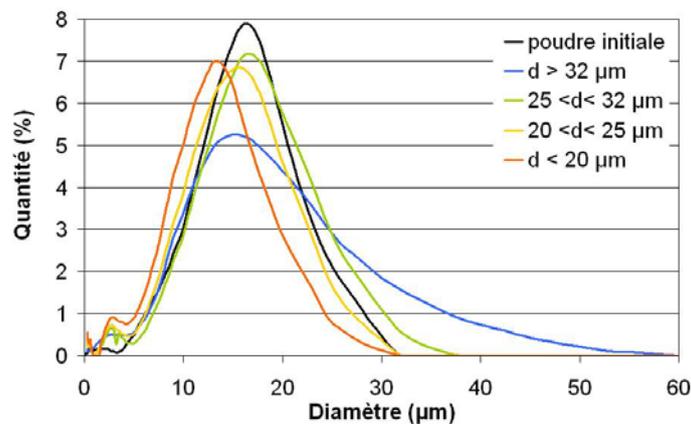


Figure III-33 : Courbes granulométriques de la poudre -25+5 μm avant et après tamisage

Là encore, du fait de la présence de fines particules, le tamisage s'avère difficile. En effet, ces particules se collent sur les plus grosses et peuvent également colmater les mailles des tamis.

c) Cyclonage

La dernière technique employée pour sélectionner la taille de la poudre $-25+5 \mu\text{m}$ est l'utilisation d'un cyclone. La finesse de la poudre ainsi que sa forme anguleuse ont rendu l'utilisation de cette technique difficile voire impossible. En effet, le réglage de l'appareil s'est révélé laborieux, bien que la poudre ait été préalablement étuvée : soit toutes les particules étaient sélectionnées, soit aucune.

En conclusion, il n'est pas évident de trier une poudre dont la taille des particules est petite et la dispersion resserrée, malgré la présence de divers outils de sélection au sein du laboratoire. L'optimisation de la dispersion d'une poudre telle que la $-25+5\mu\text{m}$ ne peut se faire que directement lors de sa fabrication.

III-4/ Etude des dépôts

La structure d'un dépôt dépend de nombreux paramètres, tels que le couple formé par le substrat et la poudre employée, l'existence ou non d'un préchauffage, la distribution en taille des particules et leurs traitements thermique et dynamique (température, vitesse, répartition dans le jet,...). L'objectif de cette partie est de montrer l'influence de ces paramètres et en quoi ils peuvent favoriser ou non la densification du dépôt.

Cette étude a été réalisée pour la configuration C6.0ArV₈ (PTF4) et/ou D6.3N₂S₂.

III-4.1 Influence du préchauffage sur la morphologie de surface

Comme expliqué dans le paragraphe I-2.4.1 (p.64), l'étalement d'un splat dépend étroitement de la nature du substrat, de son état de surface et de sa température. Pour avoir un bon étalement (splat en forme de disque, sur un substrat lisse), le substrat doit, entre autres, avoir une température T_s , obtenue grâce à un préchauffage, supérieure à la température de

transition T_t . Des essais ont donc été réalisés afin de déterminer l'influence de ce préchauffage sur la morphologie de surface des échantillons et sur l'étalement des particules.

La majorité des dépôts de zircone yttrée sont projetés sur des substrats en superalliage pour l'application la plus répandue, celle des barrières thermiques. Le préchauffage de ces substrats modifie leur composition de surface, générant la formation d'oxydes. Cette couche d'oxyde, à l'échelle nanométrique, change le comportement des particules au moment de leur étalement, comme l'a montré J. Cedelle lors de l'impact de particules de zircone sur des substrats d'acier inoxydable de type 316L [54]. Dans le cadre de cette étude, les substrats employés sont en quartz et donc inertes à l'oxydation. Le préchauffage ne va pas modifier leur composition de surface, mais seulement éliminer les adsorbats et condensats à leur surface. Par contre, ils sont plus fragiles et le choc thermique induit peut générer des micro-fissures, au voisinage de sa surface, et ainsi modifier l'adhérence des splats.

C'est pourquoi, des mesures AFM ont été effectuées pour différentes températures de préchauffage. L'étude a été réalisée, au SPCTS, pour un plasma argon-hydrogène sur des échantillons en verre puis en quartz pour le cas le plus critique. Les paramètres de tir sont résumés dans le Tableau III-25.

Tableau III-25 : Etude du préchauffage : paramètres de tir

Torche	C6.0ArV ₈ (PTF4)
Mélange gazeux	Ar-H ₂
Débit	33 L/min – 10 L/min
Courant	600 A
Puissance	40 kW
Rendement thermique	57%
Rotation du substrat	140 tr/min
Nombre de passes	50
Distance de tir	90 / 100 / 110 / 130 mm
Vitesse de déplacement de la torche	60 / 120 / 400 mm/s

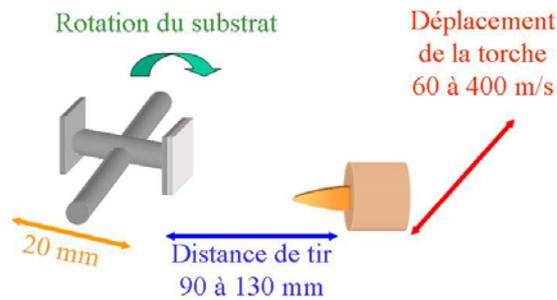


Figure III-34 : Schéma du montage en rotation (Limoges)

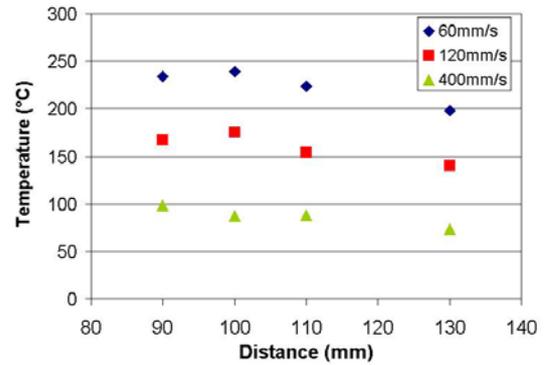


Figure III-35 : Evolution de la température du substrat pour différentes distances de tir et différentes vitesses de déplacement de la torche

Pour se rapprocher des conditions de dépôt au sein du dôme en quartz, les échantillons ont été mis en rotation (Figure III-34). L'évolution de la température de préchauffage a été observée pour différentes vitesses de déplacement de la torche et différentes distances de tir. Le choix s'est porté sur 50 passes, qui correspondent au nombre minimum de passes pour obtenir un dépôt d'au moins 75 μm d'épaisseur avec le montage utilisé (épaisseur client minimale).

La température de surface a été mesurée par pyrométrie infra-rouge, de longueur d'onde comprise entre 9 et 14 μm . La Figure III-35 résume les résultats obtenus : bien évidemment, plus la distance torche-substrat est courte et plus la vitesse de déplacement de la torche est lente, plus la température du substrat est élevée. Toutefois, nous pouvons constater que cette dernière ne dépasse pas 250°C.

Les mesures AFM montrent que, quels que soient les paramètres de projection, aucun échantillon n'est fissuré (Figure III-36).

En ce qui concerne le quartz, la mesure AFM n'a été réalisée que pour une vitesse de 60 mm/s et une distance de 90 mm. Les constatations sont les mêmes que pour le verre.

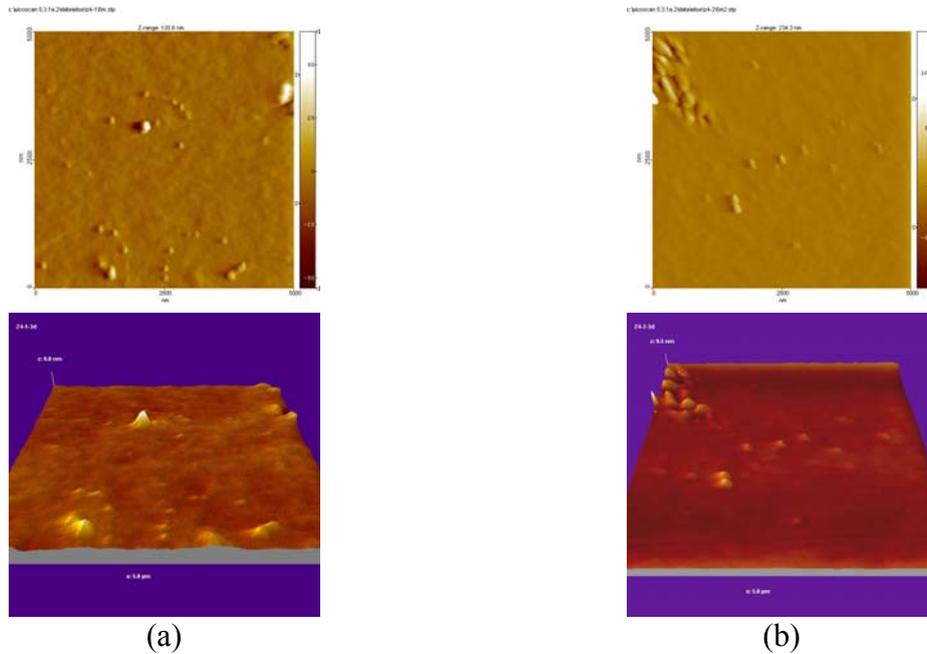


Figure III-36 : Images AFM sur du verre : sans préchauffage (a) et préchauffé à environ 250°C (distance = 90 mm et vitesse = 60 mm/s) (b) (échelle : la surface mesurée est un carré de 5 μm de côté)

III-4.2 Collecte des splats

Dans le but de déterminer le traitement thermique des particules, une collecte des splats a été effectuée sur des plaquettes en verre dans les mêmes conditions de projection que pour la collecte des poudres (paragraphe III-3.3, p. 159). Les configurations de torche utilisées sont là aussi C6.0ArV₈ (PTF4) et D6.3N₂S₂ (3MB, tuyère G), toujours dans le but de savoir s'il est préférable d'avoir des température et vitesse élevées de particules avec de fortes fluctuations ou des température et vitesse plus faibles avec de faibles fluctuations. La collecte de particules nous a montré que le traitement thermique semble meilleur dans la configuration C6.0ArV₈ (PTF4).

La torche ne passe qu'une seule fois devant le substrat à distance de 110 mm, pour une vitesse de 800 mm/s et un faible débit de poudre (entre 1 et 5 g/min). Le substrat a été préalablement chauffé, par plusieurs balayages de torche, à une température supérieure à 150°C. En dessous, de cette température, la particule s'étale difficilement et le splat obtenu est à une forme déchiquetée.

La ségrégation des particules au sein du jet plasma pourra également être ainsi confirmée. En effet, étant donné que la torche ne passe qu'une seule fois devant la plaque en

verre, la répartition des splats en fonction du diamètre du jet peut être observée (Figure III-37).

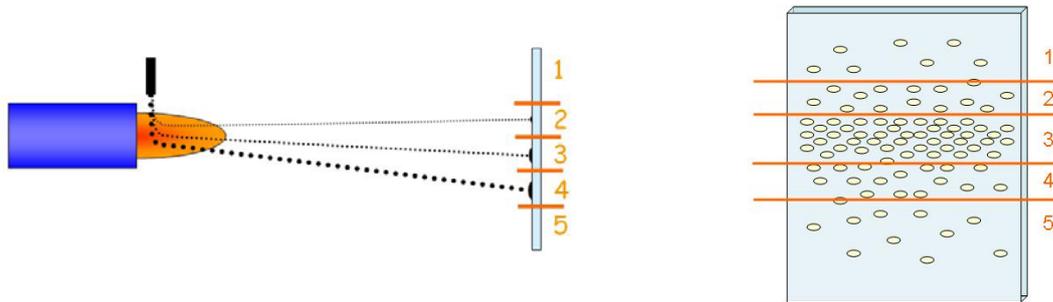


Figure III-37 : Evaluation de la répartition des splats en fonction du diamètre du jet : plus le numéro de la zone est important, plus le diamètre des splats doit être grand

Les graphiques de la Figure III-38 montrent que pour la torche PTF4 (C6.0ArV₈) quelle que soit la poudre, plus les splats se situent dans la zone basse de la plaquette en verre (qui correspond à une zone basse du jet plasma), plus la taille des splats est importante. Ceci confirme donc la ségrégation des particules à l'intérieur du jet plasma.

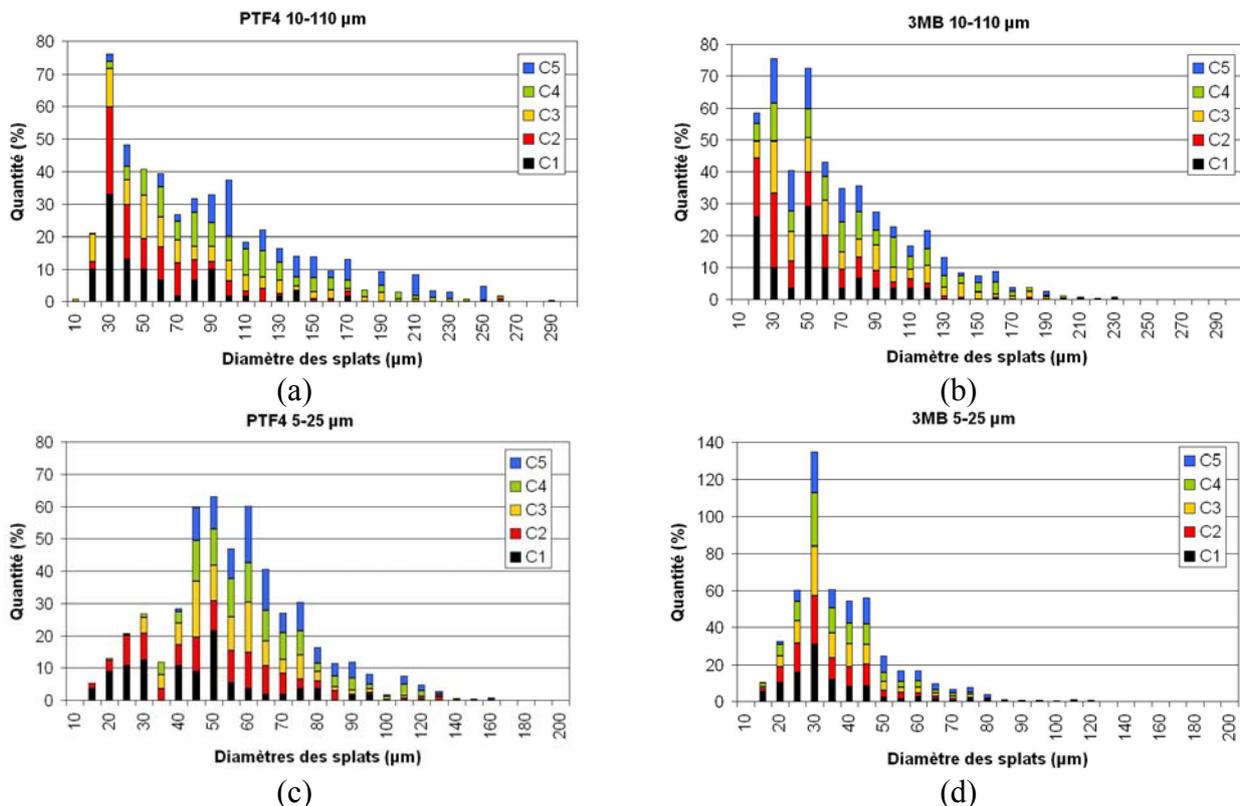


Figure III-38 : Diagrammes représentant la distribution des splats en diamètre sur la plaque de verre en fonction de la torche et de la granulométrie de la poudre

Dans le cas de la torche 3MB (D6.3N₂S₂), ce phénomène est légèrement moins important : soit les plus grosses particules sont moins chauffées et donc rebondissent au contact du substrat, soit elles traversent complètement le jet et ne sont donc pas traitées.

Si l'on compare le diamètre des splats et des poudres collectées après traitement thermique (paragraphe III-3.3, p.159) (Figure III-39), nous pouvons constater que, pour la poudre -110+10 µm, le diamètre des splats est majoritairement plus faible que celui des particules initiales ou traitées thermiquement, et ce quelle que soit la torche employée. La collecte des particules effectuée au cœur du jet de poudre donne un d₅₀ de 14,7 µm pour la torche PTF4 (C6.0ArV₈) et de 36,3 µm pour la 3MB (D6.3N₂S₂). La taille des splats est en majorité de 30 µm, quelle que soit la torche employée. Les splats obtenus résultent donc essentiellement des particules de taille inférieure à 30-40 µm.

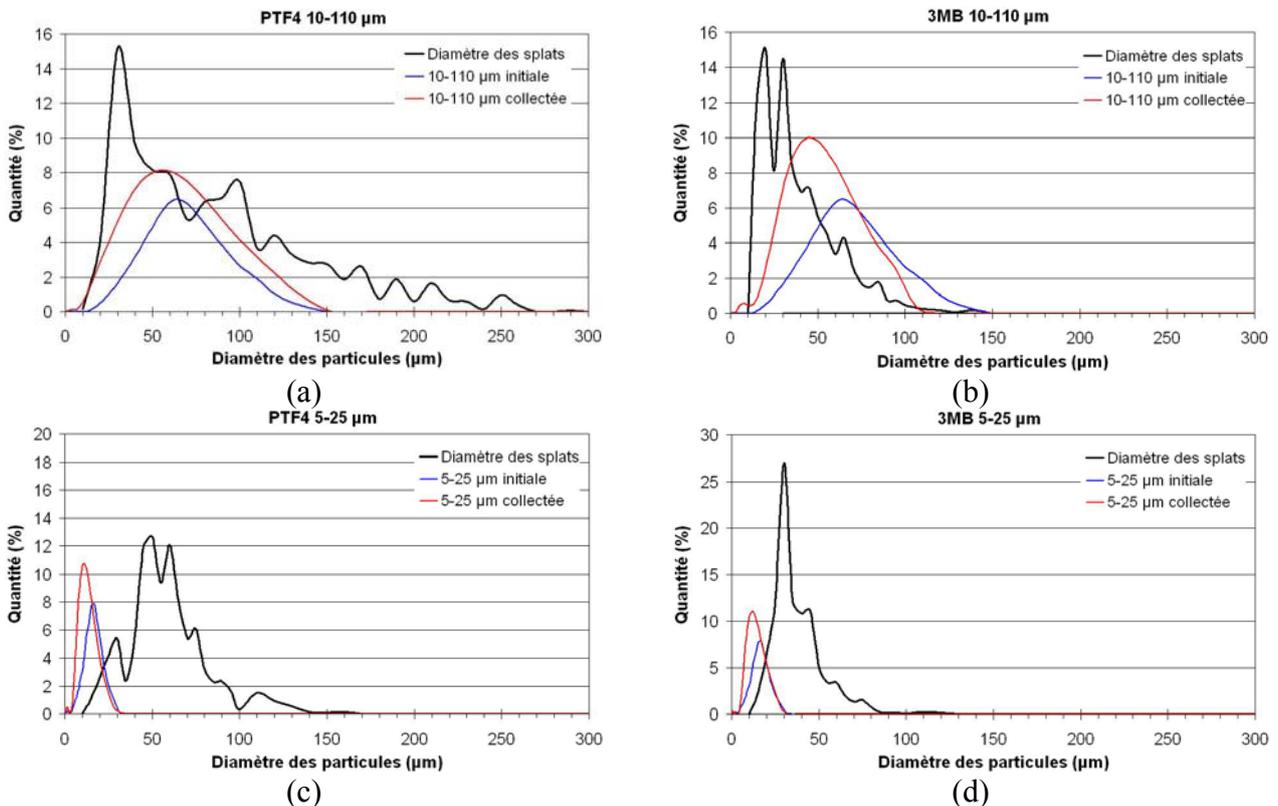


Figure III-39 : Comparaison entre le diamètre des splats mesurés sur la plaquette en verre et la granulométrie de la poudre, pour les torches PTF4 et 3MB

Par contre, dans le cas de la poudre -25+5 µm, le diamètre des splats est supérieur à celui des particules. La collecte des particules effectuée au cœur du jet de poudre donne un d₅₀ de 12,3 µm pour la torche PTF4 (C6.0ArV₈) et de 13,4 µm pour la 3MB (D6.3N₂S₂). La taille des splats est en majorité de 50 µm pour la torche PTF4 et de 30 µm pour la 3MB.

Nous pouvons donc en déduire que dans le cas de la poudre -110+10 μm , une majorité de grosses particules traverse le jet plasma de part en part et ne sont pas incluses dans le dépôt. La poudre -25+5 μm ayant une granulométrie plus resserrée, elle bénéficie d'un meilleur traitement thermique (peu de particules traversent le jet). Ceci confirme les résultats de la collecte des particules en vol (paragraphe III-3.3, p.159).

Supposons que, pour la poudre -25+5 μm , le diamètre de particules le plus présent dans le jet corresponde au diamètre des splats les plus présents sur la plaquette en verre. Le degré d'étalement est d'environ 3 pour la torche PTF4 (C6.0ArV₈) et 2 pour la torche 3MB (D6.3N₂S₂). Par comparaison avec la torche 3MB, la PTF4 permet un meilleur traitement des particules en augmentant leur degré d'étalement.

Si le degré d'étalement est conservé, quelle que soit la granulométrie initiale de la poudre, alors le diamètre moyen des particules traitées est d'environ 10 μm pour la poudre 10-110 μm , quelle que soit la torche utilisée. Ceci correspond au diamètre minimum des particules, celles qui sont le plus facilement chauffées et donc les plus lumineuses.

III-4.3 Influence des paramètres de projection sur la microstructure des dépôts

Dans cette partie, nous allons voir l'effet de divers paramètres de projection, tels que le gaz porteur, la distance de projection, le pourcentage d'hydrogène et la vitesse de déplacement de la torche sur la rugosité, la densité et l'épaisseur des dépôts.

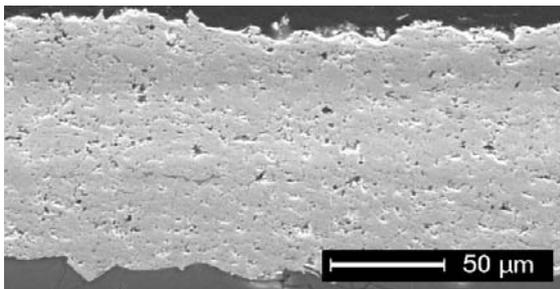
III-4.3.1 Effet du gaz porteur

Dans le paragraphe III-3.1 (p.143), nous avons optimisé le débit de gaz porteur, afin d'obtenir un traitement thermique optimal des particules. Afin de montrer l'effet du gaz porteur sur sa microstructure, un dépôt a été réalisé en conditions optimales et avec un débit de gaz porteur non ajusté, pour la poudre -25+5 μm avec la torche PTF4. Les pions en quartz ont une rugosité initiale Ra d'environ 8 μm . Les paramètres de tir sont résumés dans Tableau III-26. Les dépôts ont été réalisés en rotation (150 tr/min), avec une vitesse de déplacement de la torche de 120 mm/s.

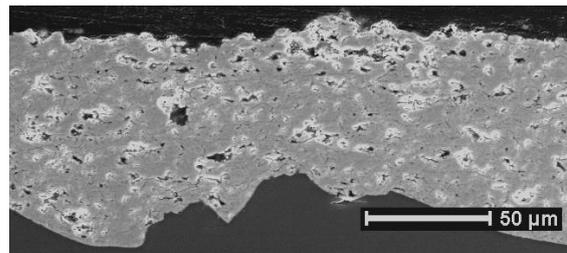
Tableau III-26 : Optimisation du gaz porteur : paramètres de tir

Torche plasma	PTF4
Nature du mélange gazeux	Ar – H ₂
Débit	33 L/min – 10 L/min
Courant	600 A
Injection	Externe
Débit de poudre	25 g/min
Poudre	-25+5 µm
Débit de gaz porteur optimisé	3,5 L/min
non optimisé	5 L/min

La Figure III-40 montre des micrographies MEB des dépôts ainsi obtenus avec leur pourcentage de porosité. Nous ne pouvons que constater que le débit de gaz porteur joue un rôle important dans la formation du dépôt, sur son épaisseur et son pourcentage de porosité.



Dépôt (a)
Épaisseur = 120 µm
Porosité = 9,2%



Dépôt (b)
Épaisseur = 70 µm
Porosité = 12,3%

Figure III-40 : Micrographies MEB des dépôts en coupe pour des débits de gaz porteur optimisés (a) et non optimisés (b) pour la poudre -25+5 µm

III-4.3.2 Effet de la granulométrie de la poudre

L'objectif de cette partie est de montrer l'influence de la dispersion en taille de la poudre sur la densité des dépôts. Pour cela, les paramètres choisis sont ceux de référence de la société Edwards, employés aussi bien pour la poudre de zircone yttrée de granulométrie -110+10 µm, mais aussi pour la poudre -5+25 µm.

Afin de comparer les dépôts obtenus avec la poudre -110+10 µm et la poudre plus fine (-5+25 µm), des pions en quartz ont été revêtus suivant les paramètres de projection donnés dans le Tableau III-27. Les dépôts ont été réalisés au moyen de l'installation Edwards et les

paramètres de tir employés sont considérés comme référence. Pour comparer aux conditions de référence, le débit de gaz porteur n'a été optimisé que dans le cas de la poudre -25+5 μm . La rugosité Ra initiale des pions est d'environ 8 μm .

Etant donné que les mesures, avec la configuration D6.3ArV₁, comme les calculs, avec la C6.0ArV₈, ont montré que la poudre -25+5 μm perdait près de 150°C entre 110 et 130 mm de distance, nous avons choisi une distance de 110 mm pour cette poudre, distance minimale pour pouvoir revêtir les dômes.

Tableau III-27 : Paramètres de projection de référence pour les poudres de zircone yttrée de granulométrie comprise entre 10 et 110 μm et 5 et 25 μm

	-110+10 μm	-25+5 μm
Torche plasma	D6.3ArV ₁ (3MB-G)	D6.3ArV ₁ (3MB-G)
Mélange plasmagène	N ₂ /H ₂	N ₂ /H ₂
Débit	71L/min - régulation puissance via H ₂	71/4,5 L/min
Intensité de courant	500 A	500 A
Puissance	38 kW	39 kW
Vitesse de déplacement	25 mm/s	25 mm/s
Vitesse de rotation	150 t/min	150 t/min
Nature de la poudre	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ 10-110 μm	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ 5-25 μm
Débit de poudre	41 g/min (60%*)	25 g/min (80%*)
Débit de gaz porteur	4,5 L/min	4 L/min
Distance de tir	130 mm	110 mm
Préchauffage	1 cycle	2 cycles
Dépôt	4 cycles	5 cycles

* Ce pourcentage correspond à la vitesse de rotation du distributeur de poudre, fixant le débit de poudre

La rugosité de surface des dépôts a été mesurée, puis ils ont été enrobés, découpés et polis avant observation au MEB. Des micrographies MEB des dépôts sont présentées Figure III-41 et le Tableau III-28 résume les caractéristiques des dépôts.

Tableau III-28 : Rugosité, épaisseur et porosité des dépôts de référence

	Rugosité	Epaisseur	Porosité
10-110 μm	11,7 μm	130 μm	25 %
5-25 μm	5,30 μm	55 μm	8,9 %

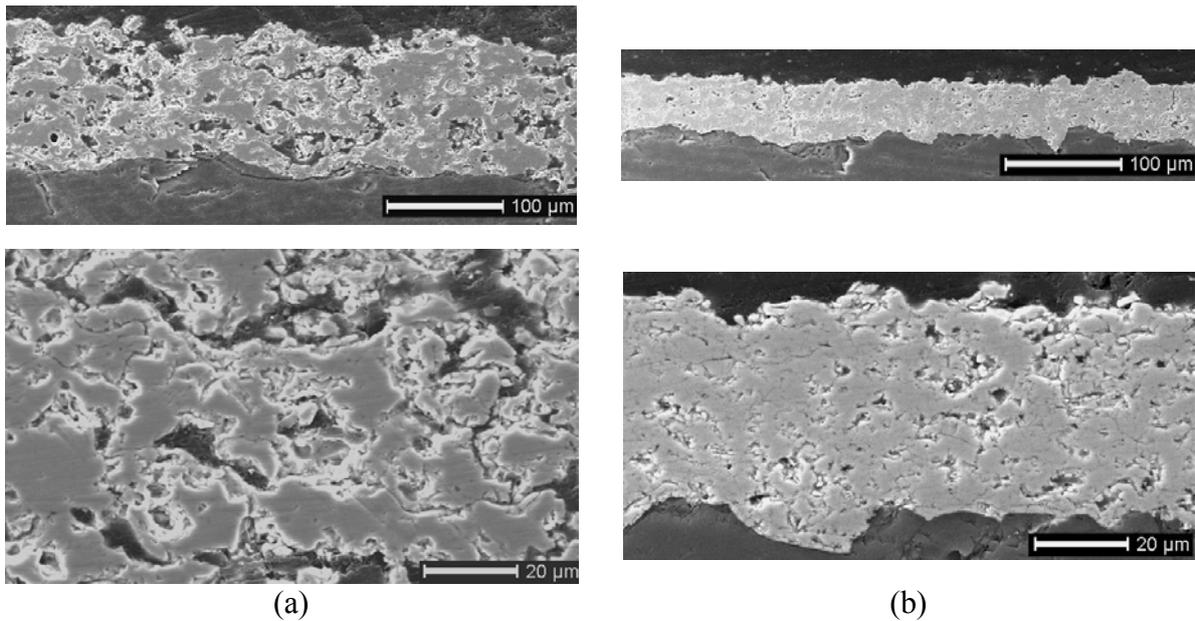


Figure III-41 : Micrographies MEB des dépôts de référence réalisés avec la poudre -110+10 µm (a) et la poudre -25+5 µm (b)

Les dépôts réalisés avec la poudre -25+5 µm ont une rugosité (5,30 µm) et une épaisseur (55 µm) plus faibles que ceux obtenus avec de la poudre -110+10 µm (respectivement 11,7 µm et 130 µm), mais leur densité est nettement plus importante.

Cette différence est due à un traitement thermique inhomogène des particules et ainsi à leur mauvaise fusion dans le cas de la poudre -110+10 µm. Lors de la collecte des particules et des splats (p.169), nous avons vu que dans le cas de la poudre -110+10 µm, les particules parfaitement fondues sont en majorité celles de diamètre inférieur à 30 µm. Beaucoup de particules arrivent ainsi sur le substrat peu ou pas fondues, générant la porosité et les défaut à l'intérieur du dépôt, ainsi que la forte rugosité en surface.

Dans le cas de la poudre -110+10 µm, le débit de poudre est également plus élevé, ce qui favorise les collisions de particules à l'intérieur de l'injecteur, amplifiant l'inhomogénéité du traitement thermique des particules.

Afin de valider les valeurs de porosité obtenues par analyse d'images, des mesures ont été effectuées par porosimétrie au mercure. Pour cela, il a fallu réaliser des dépôts très épais (1 à 2 mm d'épaisseur pour un poids total d'au minimum 5 g) sur des plaquettes d'aluminium et décoller les substrats. La Figure III-42 représente les courbes de répartition de la porosité en fonction du diamètre des pores.

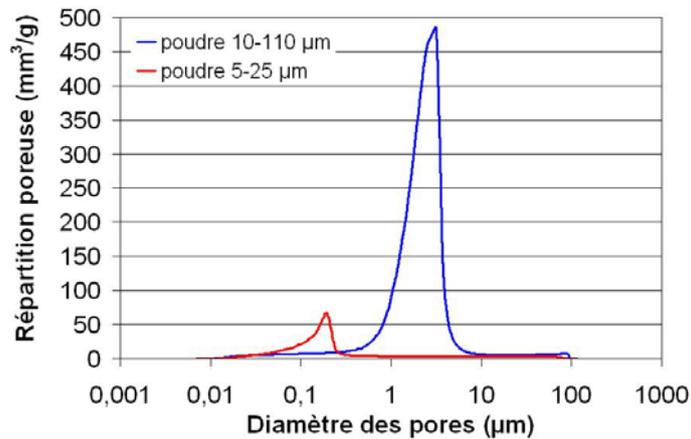


Figure III-42 : Mesure par porosimétrie au mercure : répartition de la porosité en fonction du diamètre des pores pour les dépôts de références

Le taux de porosité est de 33,4% dans le cas du dépôt « -110+10 μm » et de 9,6% pour le dépôt « -25+5 μm », avec, pour ce dernier, une répartition poreuse plus faible et des diamètres de pores plus petits. Il y a donc une différence d'environ 30% entre les valeurs de porosité obtenues par observation optique et porosimétrie au mercure. Toutefois pour que cette dernière soit précise, il faut que les échantillons soient monoblocs. Or étant donné la nature du dépôt (céramique) et son mode de fabrication (projection plasma), il a fallu, pour obtenir la quantité de matière nécessaire, utiliser plusieurs « morceaux » de dépôt. Ceci génère une porosité légèrement plus importante.

Nous pouvons donc comparer, entre-elles, les valeurs de porosité obtenues par analyse d'images, en se rappelant qu'il y a une différence d'environ 30% avec les résultats que l'on pourrait obtenir par porosimétrie au mercure (ce ne sont pas les deux mêmes méthodes d'analyse).

III-4.3.3 Effet des paramètres de projection sur la microstructure des dépôts

Un des objectifs de cette thèse est d'obtenir des dépôts de zircone yttrée à la fois denses et rugueux, afin qu'ils soient imperméables à la solution de nettoyage et qu'ils aient le plus de sites de nucléation possibles (pour augmenter la durée d'utilisation des dômes en quartz dans les installations CVD). La partie précédente a montré que l'utilisation d'une poudre plus fine permet de densifier un dépôt réalisé par projection plasma. Par contre, la

densification peut-elle être encore améliorée en optimisant les paramètres de projection ?
 Quel est l'effet sur la rugosité de surface ?

Cette partie est donc consacrée à l'influence de divers paramètres, tels que la distance de tir, la vitesse de déplacement de la torche et le débit d'hydrogène, sur la densité et l'épaisseur des dépôts, ainsi que sur leur rugosité de surface, en particulier sur les valeurs de Ra et Rz.

Tableau III-29 : Influence de la distance de tir, de la vitesse de déplacement de la torche 3MB-G et du pourcentage d'hydrogène sur la rugosité et la densité des dépôts obtenus avec la poudre -25+5 μm : paramètres de tir et résultats expérimentaux

N ₂	H ₂	H ₂	Courant	Distance de tir	Vitesse de déplacement	Rugosité		Porosité	Epaisseur
						Ra	Rz		
(L/min)	(L/min)	(%)	(A)	(mm)	(mm/s)	(μm)	(μm)	(%)	(μm)
Dépôt de référence (poudre -110+10 μm)						10,2	37,6	25	150
71	4,5	6	500	110	25	4,70	18,06	7,3	100
				130		6,36	23,71	13,2	25
				160		6,50	24,29	17,6	10
				200		7,02	26,56	-*	-*
71	4,5	6	500	110	25	4,70	18,06	7,3	100
					50	5,21	19,95	6,9	50
					75	5,25	21,25	7,9	24
					150	5,80	22,72	15,2	13
71	1	1,4	500	110	25	4,81	20,48	8,9	55
	2,2	3				4,52	17,51	8,3	77
	4,5	6				4,70	18,06	7,3	100
	6,5	8,4				5,53	20,65	8,35	50

* dépôt trop mince pour pouvoir faire les mesures

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats en quartz, en rotation (150 tr/min), au moyen de la torche 3MB-G (D6.3N₂S₂), sur l'installation Edwards. La poudre utilisée est la poudre de zircon ytriée de granulométrie -25+5 μm . Le Tableau III-29 résume les paramètres de tir et les résultats obtenus.

Les mesures de rugosité ont été effectuées avec le rugosimètre SURFCOM 130A. Comme les valeurs de Ra et Rz évoluent de façon similaire, seules les courbes de Ra seront présentées.

a) Distance de projection

Les résultats, Tableau III-29, montrent que plus la distance de projection est importante, plus la porosité des dépôts augmente et plus leur épaisseur diminue. En effet, une distance torche-substrat élevée favorise le refroidissement des particules : des calculs, réalisés avec le programme Jets&Poudres [81], montrent que, pour nos conditions, la température des particules chute d'environ 250°C lorsque la distance de projection passe de 110 mm à 160 mm. Ce phénomène est d'autant plus important que la taille des particules est petite, réduisant leur capacité à s'étaler.

En ce qui concerne la rugosité des dépôts, pour une distance de projection de 110 mm, elle est de 4,7 μm , alors qu'initialement elle était de 10,2 μm . Bien que les dépôts obtenus par projection plasma aient une surface rugueuse, il y a donc un lissage de cette surface, essentiellement dû à la taille plus fine des particules, qui permet un bon étalement de celles-ci.

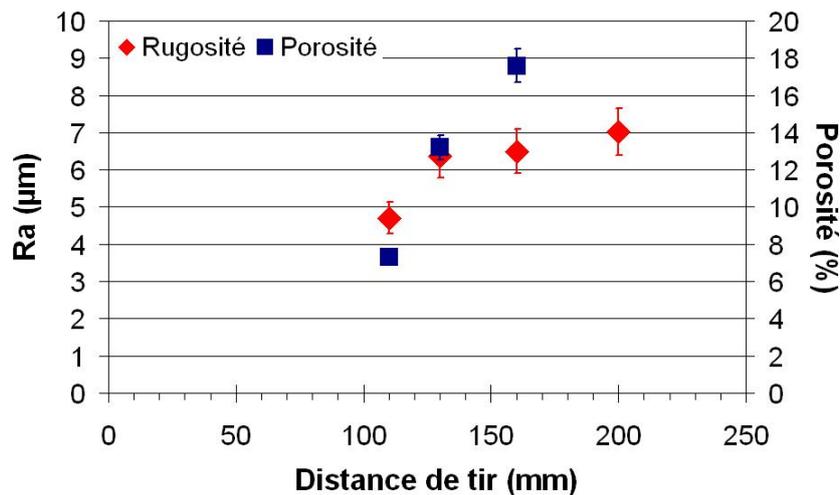


Figure III-43 : Evolution de la rugosité Ra et de la porosité en fonction de la distance de projection

La Figure III-43 montre que la rugosité Ra, et donc Rz, augmente avec la distance de tir, tout comme la porosité. En effet, plus la distance torche-substrat est importante, plus le jet de particules, et donc les splats, sont dispersés. De plus, le refroidissement des particules en vol augmente avec la distance de projection, diminuant leur capacité à s'étaler à l'impact.

b) Influence de la vitesse de déplacement de la torche

Les résultats, Tableau III-29, ont été obtenus en faisant varier la vitesse de déplacement de 25 à 150 mm/s. Ils montrent que la vitesse relative torche-substrat a peu

d'influence sur la densité aux faibles vitesses de déplacement, mais la porosité augmente fortement au-delà d'un certain seuil de vitesse (150 mm/s).

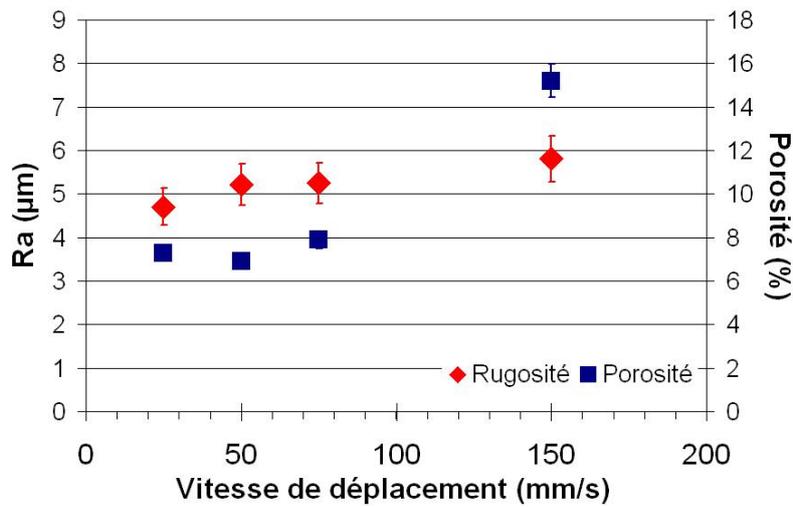


Figure III-44 : Evolution de la rugosité Ra et de la porosité en fonction de la vitesse de déplacement de la torche

Tout comme dans le cas de la distance de projection, l'épaisseur des dépôts diminue fortement aux grandes vitesses de projection. En ce qui concerne la rugosité, elle augmente avec la vitesse de déplacement (Figure III-44).

En résumé, la porosité et la rugosité diminuent lorsque la vitesse de déplacement décroît, tandis que l'épaisseur augmente. Ceci est dû au fait que quand la torche passe lentement devant le substrat, il y a un phénomène de préchauffage de la couche avant dépôt et de frittage des splats déjà étalés, ce qui densifie le dépôt, tout en lissant sa surface.

c) Influence du pourcentage d'hydrogène

Comme indiqué dans le Tableau III-29, l'augmentation du pourcentage d'hydrogène, favorise la densification des dépôts, car il augmente le transfert plasma-particule au sein du jet. Cependant au-delà de 8,4% en volume, la porosité augmente à nouveau, du fait de contraintes thermiques plus importantes favorisant la génération de fissures verticales.

La Figure III-45 montre que la rugosité Ra semble augmenter avec le pourcentage d'hydrogène, cependant ces valeurs restent situées dans la zone d'incertitude de mesure ($\pm 10\%$).

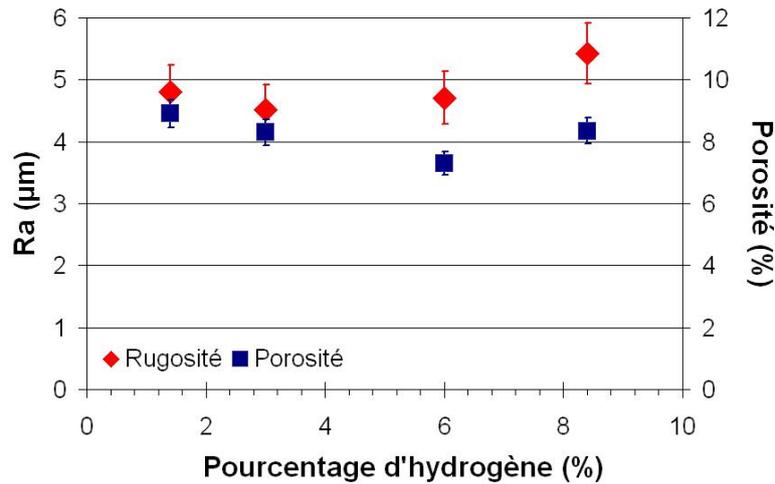


Figure III-45 : Evolution de la rugosité Ra et de la porosité en fonction du pourcentage d'hydrogène

En conclusion, une augmentation de la distance de tir et de la vitesse de déplacement de la torche entraîne une augmentation de la rugosité du dépôt et de sa porosité. Le pourcentage d'hydrogène n'a que peu d'effet sur la rugosité et la porosité du dépôt.

Le dépôt le plus dense est obtenu pour la distance de tir la plus courte (110 mm), une faible vitesse de déplacement (entre 25 et 50 mm/s) et un pourcentage d'hydrogène de 6%.

III-4.4 Effet des fluctuations de tension sur les dépôts

Tout au long de cette étude, nous avons cherché à comparer les propriétés de plasmas à base d'argon ou d'azote, via l'enthalpie, les fluctuations de tension,... Nous avons vu que leurs propriétés sont relativement différentes :

- Un plasma à base d'azote est plus énergétique et possède une enthalpie plus élevée que celui à base d'argon, mais ses fluctuations de tension sont beaucoup plus élevées. Cependant, à l'argon, les fluctuations de tension sont plus sensibles aux variations des paramètres de projection.
- Pour l'azote, une forte enthalpie augmente les fluctuations de tension, tandis que pour l'argon ces fluctuations diminuent, en particulier pour la configuration C6.0ArV₈ (torche PTF4).

- Les faibles fluctuations de tension sont obtenues pour des faibles débits massiques et des pourcentages d'hydrogène peu élevés et un fort courant pour l'argon, alors qu'il doit être faible pour l'azote.

Nous avons également montré que les fluctuations de tensions ont une influence sur les particules, au niveau de leur injection et de leur traitement thermique :

- La configuration C6.0ArV₈ (torche PTF4) confère la plus grande vitesse et la température la plus élevée aux particules, contrairement à D6.3N₂S₂ (torche 3MB) (configuration utilisée à Edwards) qui leur procure les vitesses et températures les plus faibles.
- Dans le cas de la configuration D6.3N₂S₂, les particules ont des fluctuations de température plus faibles que pour la configuration C6.0ArV₈ et les fluctuations de vitesse diminuent à forte enthalpie, contrairement à la C6.0ArV₈.

Théoriquement, pour avoir un traitement thermique optimal des particules et donc un dépôt le plus dense possible, il faut une enthalpie élevée et des fluctuations de tensions, de température des particules et de leur vitesse les plus faibles possible. Or, nous n'avons pas cette configuration. Faut-il favoriser des températures et vitesses de particules élevées, malgré leurs fluctuations au cours du temps (cas de la configuration C6.0ArV₈) ou une enthalpie plus élevée et des températures et vitesses de particules plus faibles, mais plus stables au cours du temps, favorisant un traitement homogène (cas de la configuration D6.3N₂S₂) ?

Pour tenter de trouver une réponse à ces questions, nous avons analysé l'influence de l'enthalpie et des fluctuations de tension sur la microstructure des dépôts. Pour cela, deux types de tir ont été effectués : au point fixe, c'est-à-dire que la torche reste devant le substrat pendant quelques secondes et en condition normale de projection.

- Au point fixe : dans ce cas en quelques secondes, un cône de dépôt se forme, qui correspond aux particules ayant été traitées dans la zone centrale du jet. La microstructure de ce cône caractérisera donc le dépôt obtenu avec les particules les mieux chauffées. Toutefois, il conviendra de prendre garde à l'effet de frittage possible, étant donnée la température moyenne de plus de 1000-1200°C atteinte en

quelques secondes par ce cône de zircone. Ces températures élevées facilitent également l'incorporation de particules dans un état plastique.

- En condition « classique » de projection des dépôts : dans ce cas, les particules périphériques sont plus facilement interceptées par le substrat ou les couches déjà déposées. La température de surface entre chaque passe étant nettement plus réduite qu'en tir fixe, l'accrochage des particules mal fondues est plus limité.

III-4.4.1 Tir au point fixe

Pour les dépôts au point fixe, la torche, en fonctionnement, est amenée devant le substrat où elle reste pendant 3 secondes. La poudre utilisée est de la zircone yttrée de granulométrie comprise entre 5 et 25 μm . Le débit de poudre est de 25 g/min.

Les observations MEB montrent que les dépôts présentent une structure plus frittée que lamellaire (Figure III-46), dû au fait que la torche est fixe.

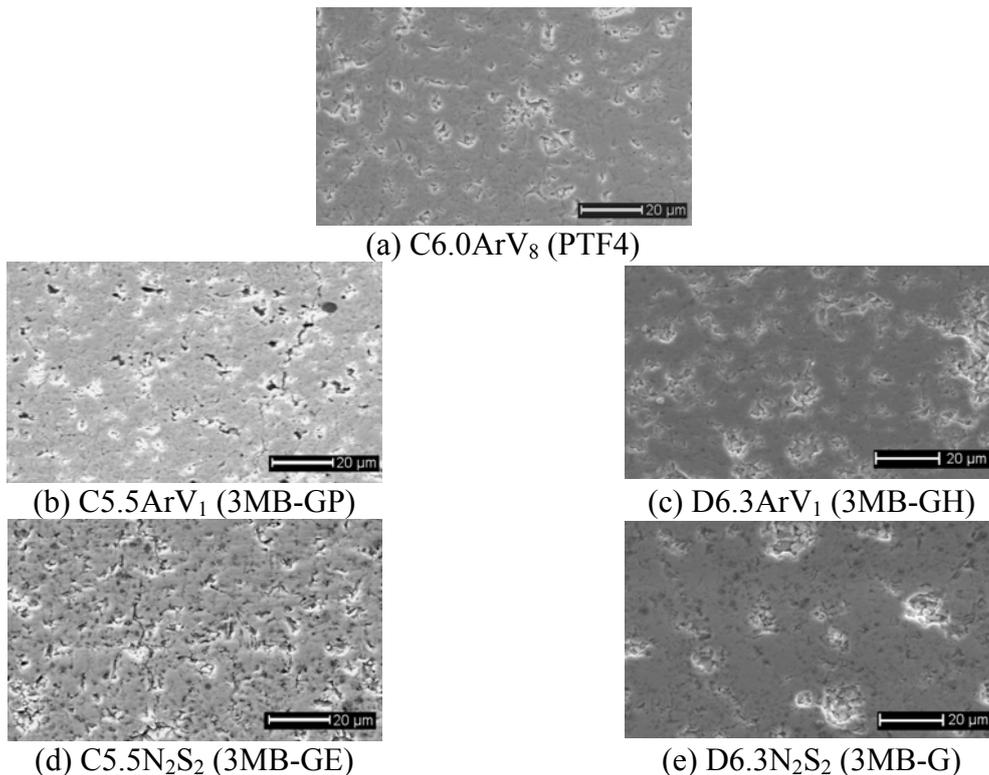


Figure III-46 : Micrographies MEB des dépôts réalisés sans déplacement de la torche pour les différentes configurations de torche et pour les paramètres de référence

Le Tableau III-30 regroupe l'ensemble des paramètres de tir et des résultats obtenus (porosité et épaisseur des dépôts).

Tableau III-30 : Epaisseur et porosité des dépôts réalisés sans déplacement de torche

	Ar/N ₂ (L/min)	H ₂ (L/min)	Courant (A)	H ₂ (%)	Fluctuations de tension (%)	Enthalpie (J/kg.s) x10 ⁺⁷	Torche fixe		SprayWatch	
							Epaisseur (μm)	Porosité (%)	Température (°C)	Vitesse (m/s)
C6.0ArV ₈	33	10	600	23,3	18,6	2,26	340	11,3	2430	240
	70	10	600	12,5	35,1	1,20	330	10,5	2440	320
	33	1	600	2,9	1,9	1,19	430	13,8	2300	210
	33	10	200	23,3	26,1	0,66	70	14,6	2030	160
C5.5ArV ₁	25	4,5	500	15,2	9,0	1,98	210	10,0	2250	220
	55	4,5	500	7,6	14,1	1,18	310	8,2	2300	350
	35	1	500	2,8	7,1	1,19	120	12,2	2170	240
	35	8,5	500	19,5	17,2	1,76	300	9,1	-	-
	35	4,5	200	11,4	13,9	0,51	25	-	1940	180
	35	4,5	500	11,4	9,1	1,57	310	11,4	2280	260
D6.3ArV ₁	35	4,5	600	11,4	6,4	1,69	290	9,3	2340	180
	70	4,5	600	6,0	17,2	0,94	340	11,0	2260	220
	45	1	600	2,2	6,6	1,01	70	12,5	2130	170
	45	11	600	19,6	18,0	1,71	360	8,6	2340	200
	45	4,5	200	9,1	7,4	0,46	50	12,6	1980	120
	45	4,5	600	9,1	8,0	1,38	310	10,4	2280	190
C5.5N ₂ S ₂	25	4,5	500	15,2	39,0	4,05	230	8,5	2360	170
	55	4,5	500	7,6	40,5	2,31	320	6,7	2360	220
	35	1	500	2,8	31,9	2,94	240	9,8	2320	170
	35	6,6	500	15,9	42,3	3,37	300	6,9	2400	180
	35	4,5	200	11,4	36,5	1,32	90	15,7	2050	120
	35	4,5	500	11,4	40,8	3,31	320	10,0	2340	190
D6.3N ₂ S ₂	45	4,5	500	9,1	34,5	2,59	250	11,5	2340	140
	90	4,5	500	4,8	36,6	1,46	340	11,2	2320	170
	71	1	500	1,4	30,5	1,58	210	13,9	2200	150
	71	6,6	500	8,5	38,6	1,81	280	11,4	2310	150
	71	4,5	200	6,0	34,2	0,69	25	-	1930	100
	71	4,5	500	6,0	36,5	1,77	340	10,4	2290	140

La Figure III-47 montre l'évolution de la variation d'enthalpie, c'est-à-dire son écart-type calculé à partir de celui de la tension moyenne. Nous pouvons constater qu'elle augmente en fonction de l'enthalpie moyenne. Cette augmentation est plus importante dans le cas des torches fonctionnant à l'azote. Dans le cas de l'azote, plus l'enthalpie moyenne sera élevée, plus les fluctuations de tension et donc d'enthalpie seront importantes.

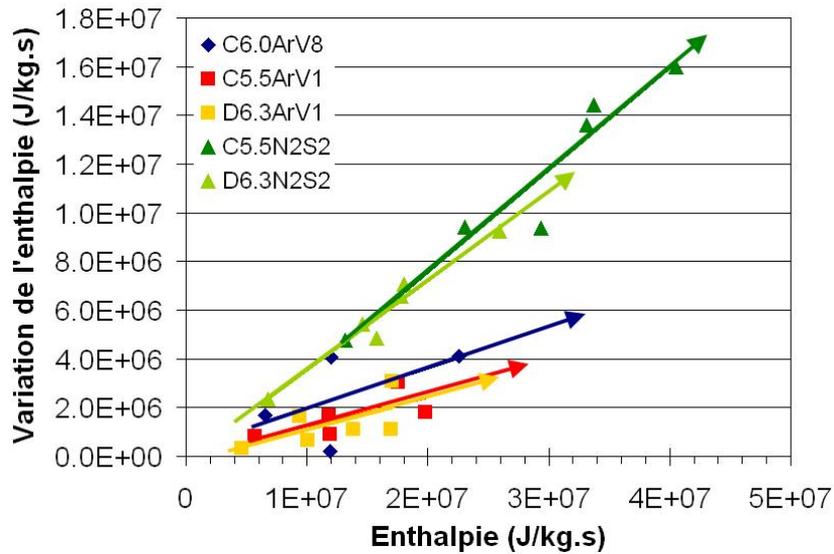


Figure III-47 : Evolution de l'écart-type de l'enthalpie en fonction de l'enthalpie moyenne

Les graphiques, Figure III-48 et Figure III-49, représentent, en fonction de l'enthalpie, l'évolution de la température moyenne et de la vitesse moyenne des particules. Ces dernières augmentent avec l'enthalpie, quelle que soit la configuration de la torche. Ceci est conforme à la théorie, car l'enthalpie joue sur la température et surtout la vitesse du plasma et donc sur celles des particules.

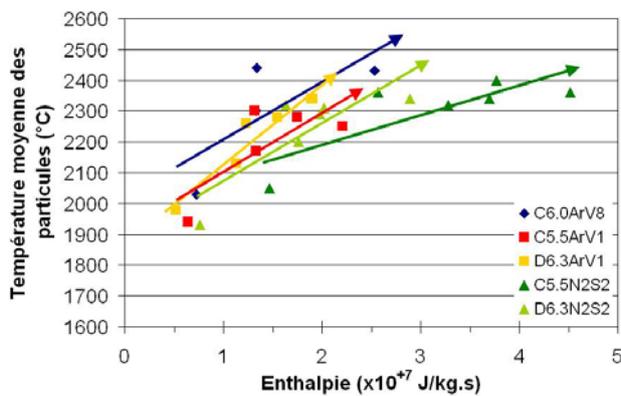


Figure III-48 : Evolution de la température moyenne des particules en fonction de l'enthalpie moyenne

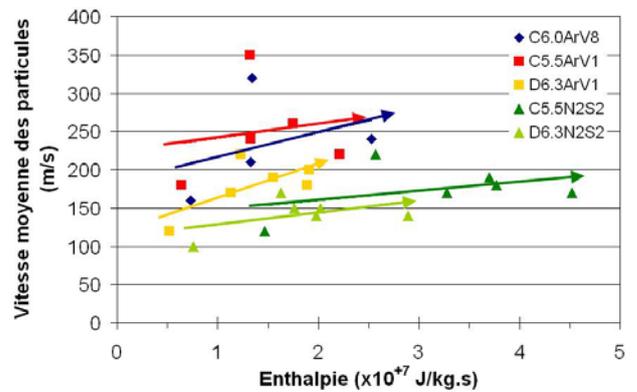


Figure III-49 : Evolution de la vitesse moyenne des particules en fonction de l'enthalpie moyenne

Normalement, pour avoir un bon étalement, une particule doit avoir un couple température-vitesse élevé, c'est-à-dire a priori une enthalpie élevée. Etudions maintenant l'évolution de la porosité et de l'épaisseur des dépôts en fonction de l'enthalpie moyenne du plasma (Figure III-50).

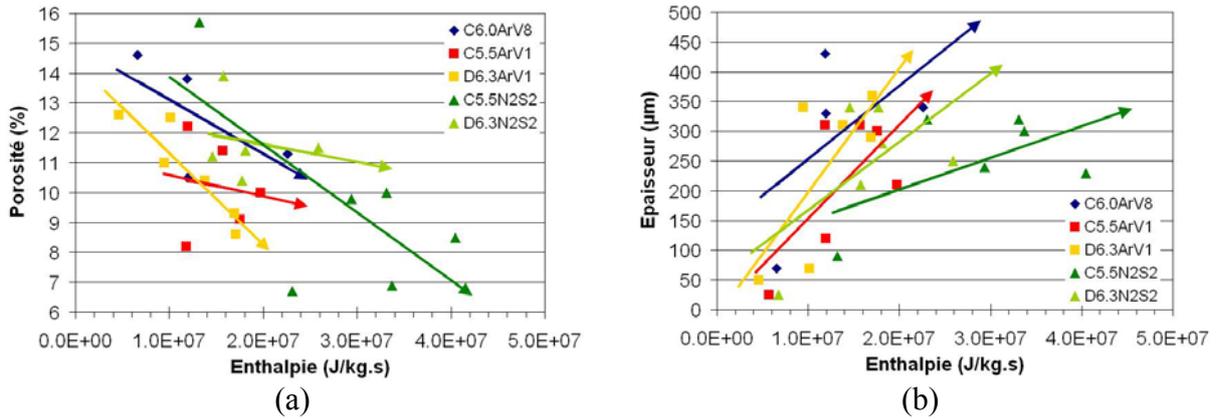


Figure III-50 : Evolution de la porosité (a) et de l'épaisseur (b) des dépôts en fonction de l'enthalpie moyenne

La porosité des dépôts diminue lorsque l'enthalpie moyenne du plasma augmente, c'est-à-dire quand sa température et sa vitesse augmente. Corrélativement, l'épaisseur déposée pour un même débit de poudre, croît avec l'enthalpie moyenne. Plus l'enthalpie d'un plasma sera élevée, plus le dépôt obtenu sera dense et épais. Ce phénomène est très important dans le cas des configurations C5.5N₂S₂ (3MB-GE) et C6.0ArV₈ (PTF4).

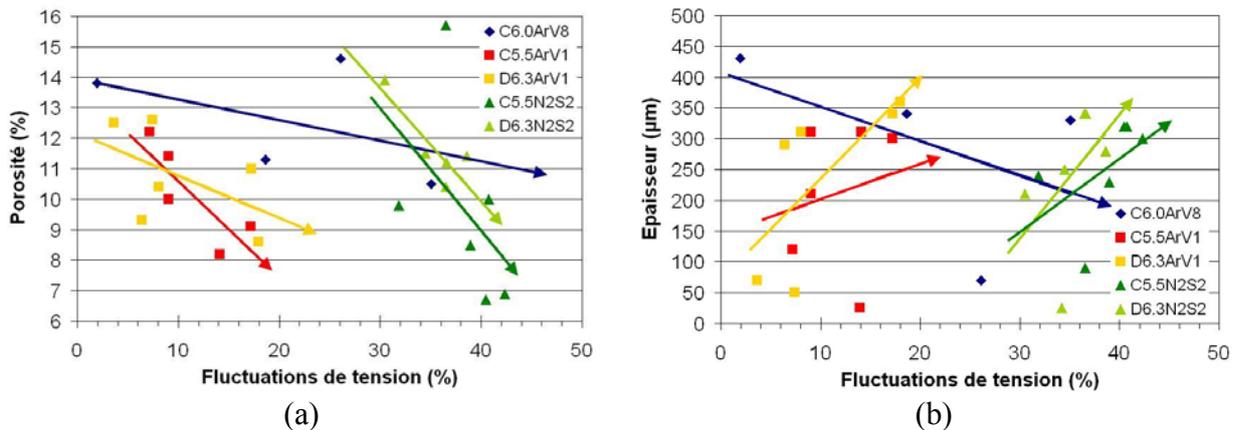


Figure III-51 : Evolution de la porosité (a) et de l'épaisseur (b) des dépôts en fonction des fluctuations de tension

De plus, si l'on observe l'évolution de la porosité et de l'épaisseur des dépôts en fonction des fluctuations moyennes de tensions (et/ou d'enthalpie, car ces fluctuations sont liées) (Figure III-51), une augmentation des fluctuations moyennes entraîne une diminution de la porosité et une augmentation de l'épaisseur du dépôt pour la torche 3MB (C5.5N₂S₂, D6.3N₂S₂, C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁). Dans le cas de la torche PTF4 (C6.0ArV₈), la diminution de la porosité est moins marquée et l'épaisseur diminue avec les fluctuations de tension.

Cependant, il convient de rappeler que les fluctuations de tensions augmentent avec l'enthalpie, sauf pour la configuration C6.0ArV₈ (PTF4).

En conclusion, pour avoir un dépôt dense, il faut une enthalpie élevée même si elle correspond à des fluctuations de tension, et donc d'enthalpie, élevées. Ceci entraîne un dépôt épais dans le cas de la torche 3MB, alors qu'il sera plus fin avec la PTF4. Il convient de souligner que le dépôt le plus dense est obtenu avec la configuration C5.5N₂S₂, c'est dire avec l'utilisation d'une torche 3MB, d'une tuyère cylindrique et d'un mélange plasmagène azote-hydrogène.

III-4.4.2 Dépôts en condition classique de projection

Des dépôts ont également été réalisés dans des conditions classiques de projection, c'est-à-dire par un balayage substrat par la torche. Pour cela, pour chaque configuration de torche, les conditions donnant la température la plus élevée, puis la vitesse la plus grande (si la même température moyenne des particules était obtenue pour plusieurs conditions) ont été choisies. Le Tableau III-31 résume les paramètres de projection. La distance de tir est de 110 mm, la vitesse de rotation de la table tournante est de 150 tr/min la vitesse de déplacement de la torche est de 120 mm/s et 100 passes sont effectuées. La poudre employée est celle de granulométrie comprise entre 5 et 25 µm.

Tableau III-31 : Paramètres de projection et résultats expérimentaux

		Ar/N ₂	H ₂	Courant	Température particules	Vitesse particules	Porosité	Epaisseur
		(L/min)	(L/min)	(A)	(°C)	(m/s)	(%)	(µm)
C6.0ArV ₈	(a)	70	10	600	2440	320	8,7	50
C6.0ArV ₈	(b)	33	10	600	2430	240	9,2	120
C5.5ArV ₁	(c)	55	4,5	500	2300	350	10,7	25
D6.3ArV ₁	(d)	35	4,5	600	2340	180	12,0	83
C5.5N ₂ S ₂	(e)	55	4,5	500	2360	220	11,3	82
D6.3N ₂ S ₂	(f)	45	4,5	500	2340	140	12,6	100
D6.3N ₂ S ₂	(g)	71	4,5	500	2290	140	8,9	55
Paramètres de référence								

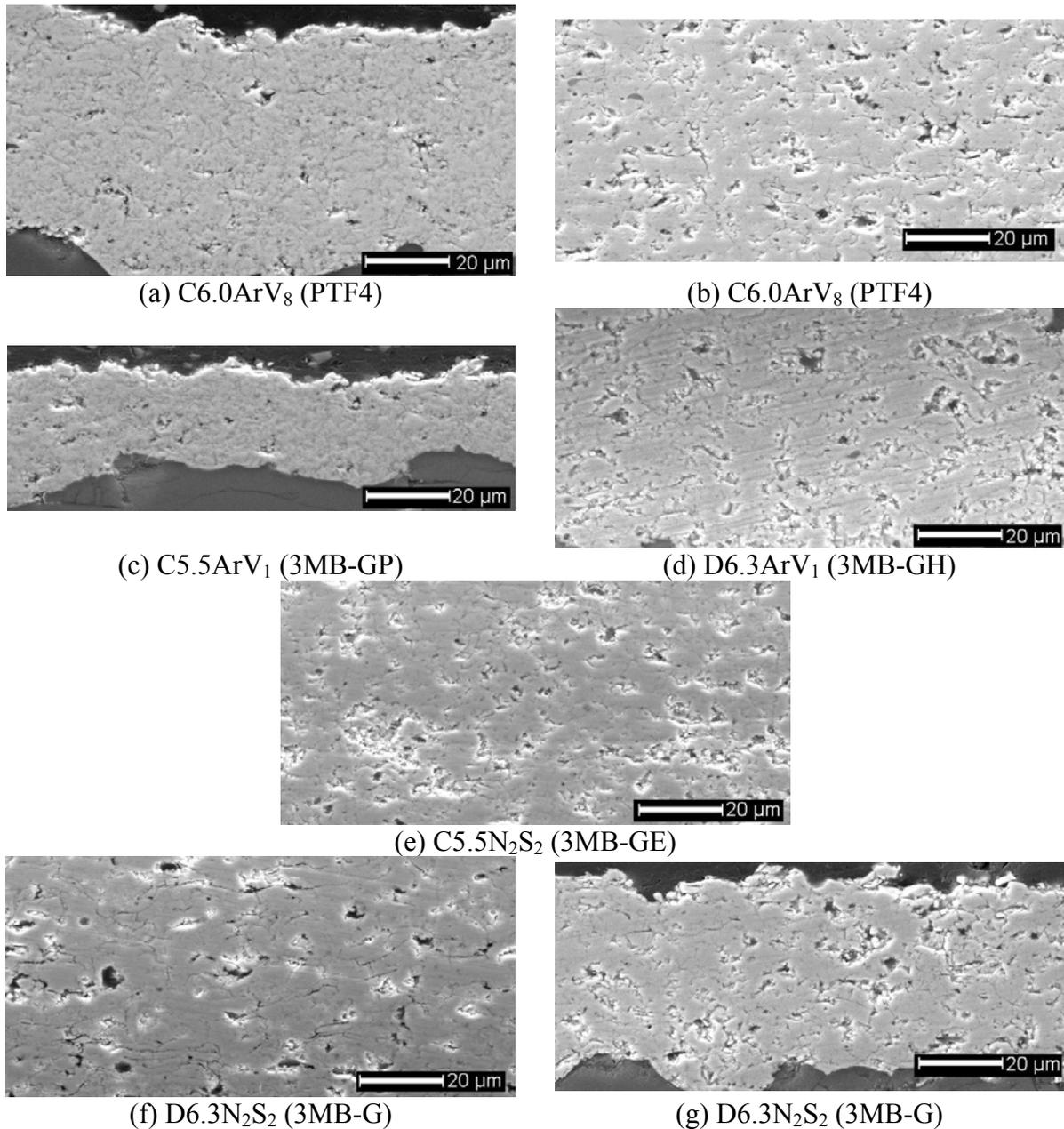


Figure III-52 : Micrographies MEB des dépôts réalisés sans déplacement de la torche pour les différentes configurations de torche et pour les paramètres de référence

Les observations MEB et leur analyse montrent que malgré des paramètres de projection supposés optimum (température des particules maximale puis vitesse maximale), la densification des dépôts n'est pas forcément optimale. C'est le cas de la configuration D6.3N₂S₂, où le dépôt est plus dense à fort débit, comme dans le cas de la C6.0ArV₈. Ce qui confirme les résultats de porosité obtenu en tir fixe. Les dépôts les plus denses ne sont pas obligatoirement obtenus pour les températures les plus élevées puis les vitesses les plus rapides. Il faut un compromis entre les deux.

Le dépôt le plus dense est obtenu avec la torche PTF4 (C6.0ArV₈ (a)), puis vient celui réalisé avec la torche 3MB et une tuyère divergente (D6.3N₂S₂ (g)), avec dans les deux cas un débit massique très important, c'est-à-dire des fluctuations de tension élevées.

Les résultats pour les dépôts en projection classique sont toutefois légèrement différents de ceux obtenus en torche fixe. En torche fixe, les dépôts les plus denses sont obtenus avec les configurations C5.5ArV₁ et C5.5N₂S₂. Ces différences sont certainement dues au fait que, dans le cas des dépôts réalisés avec un balayage de la torche, les particules en périphérie – les moins bien traitées thermiquement – sont incorporées dans le dépôt en construction créant ainsi des défauts.

En conclusion, la différence entre les dépôts réalisés avec les configurations C6.0ArV₈ (a) (torche PTF4, argon, fort débit massique) et D6.3N₂S₂ (g) (torche 3MB, tuyère divergente, azote, fort débit massique) étant très faible et la société Edwards ne souhaitant pas changer de torche pour le moment, pour la suite des essais, nous avons conservé la configuration de torche D6.3N₂S₂. Il faut également remarquer que le coût de l'azote est moins élevé que celui de l'argon, ce qui réduit légèrement le coût de fabrication des dépôts.

De plus, par rapport aux remarques faite en début de cette partie (p.180), il est peut-être préférable de choisir des paramètres procurant une enthalpie élevée et des températures et vitesses de particules plus faibles, mais plus stables au cours du temps (cas de la configuration D6.3N₂S₂ avec les paramètres de référence), que de favoriser des températures et vitesses de particules élevées qui fluctuent plus au cours du temps (cas de la configuration C6.0ArV₈ avec les paramètres de référence).

III-4.5 Etude du « skewness »

Comme cela est expliqué dans la partie bibliographique (cf. paragraphe II-8.2 p110), le skewness représente la somme de l'asymétrie de la courbe de distribution d'amplitude, c'est-à-dire la « forme » de l'état de surface (prédominance de pics et/ou de vallées). Ce facteur est peu employé et dépend de la nature du substrat. Cependant, c'est un critère retenu par le client afin de valider le dépôt. La valeur du skewness doit être positive.

Le but de cette partie est de déterminer l'effet de différents paramètres, tels que les paramètres de sablage, la distance de projection, la vitesse de déplacement de la torche et le

pourcentage d'hydrogène, sur les valeurs de skewness, pour des substrats en quartz. La fiabilité de ces valeurs sera également contrôlée.

Les dépôts sont réalisés sur des substrats en rotation (150 tr/min), avec la torche 3MB-G (D6.3N₂S₂) et la poudre de zircone yttrée de granulométrie -25+5 µm.

III-4.5.1 Influence des paramètres de sablage

Pour ces essais, les substrats en quartz ont été sablé avec deux sortes de matériaux de sablage : Al₂O₃ (sableuse à suction) et SiC (sableuse à pression). Dans le cas de l'Al₂O₃, deux granulométries ont été étudiées : 710 µm (24 mesh) et 500 µm (36 mesh). L'effet de la pression de sablage a également été observé. Les mesures de « skewness », Rsk, ont été réalisées après sablage et après dépôt (Tableau III-32).

Tableau III-32 : Effet de la pression et de la nature du sable sur la valeur du skewness, avant et après dépôt : paramètres de tir et résultats expérimentaux

Paramètres de sablage			Après sablage		Après dépôt		
Nature du sable	Taille des grains		Rsk	Incertitude de mesure	Rsk	Incertitude de mesure	
	(mesh)	(µm)					Pression (x 10 ⁵ Pa)
Al ₂ O ₃	24	710	2,5	-0.10	± 0.18	-0.11	± 0.27
			3,5	-0.12	± 0.25	-0.08	± 0.25
			5	-0.21	± 0.15	0.10	± 0.25
Al ₂ O ₃	36	500	2,75	-0.30	± 0.27	-0.02	± 0.23
			3,5	-0.35	± 0.45	0.23	± 0.20
			5	-0.20	± 0.23	0.06	± 0.17
			6	-0.15	± 0.25	0.04	± 0.17
SiC	24	710	3	-0.06	± 0.10	-0.15	± 0.17
			4	-0.19	± 0.15	0.06	± 0.16
			5	-0.14	± 0.19	-0.04	± 0.21
			6	-0.16	± 0.23	-0.05	± 0.42

La Figure III-53, représentant l'évolution de la valeur de Rsk en fonction de la nature du sable et de la pression de sablage, avant et après dépôt, montre que :

- Quelles que soient la nature et la taille de l'abrasif et quelle que soit la pression de sablage, la valeur du skewness est systématiquement négative après sablage et elle augmente après dépôt.

- Il n'y a pas de relation logique entre les valeurs de skewness et les pressions de sablage, que ce soit après ou avant dépôt.
- L'incertitude de mesure sur les valeurs de skewness est si importante ($\pm 300\%$) que nous ne pouvons pas être certains de son signe (positif ou négatif), c'est-à-dire que nous ne pouvons pas conclure quant à la prédominance de pics ou de vallées.

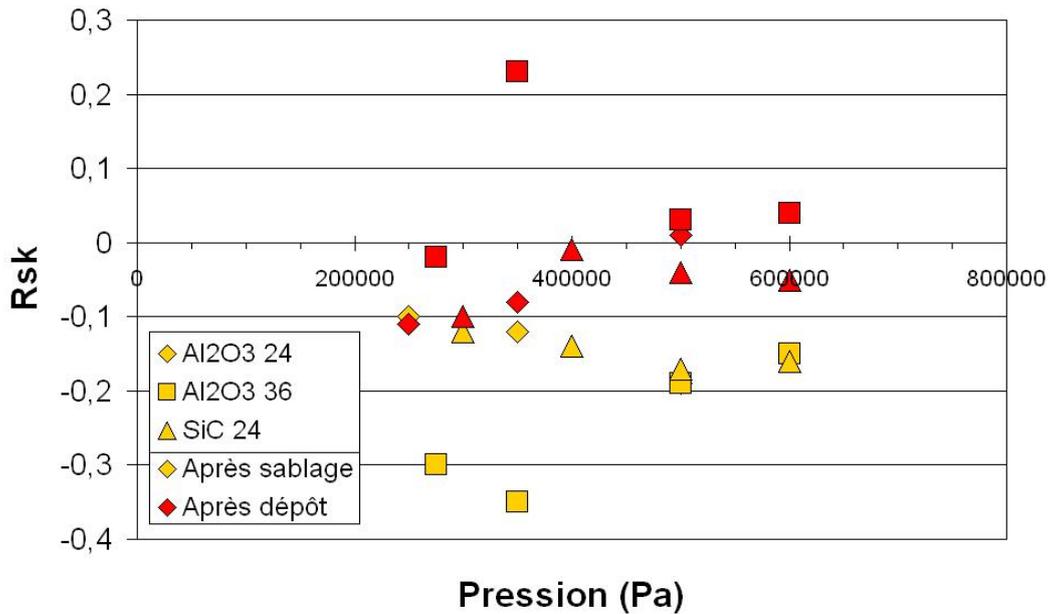


Figure III-53 : Evolution de la valeur du skewness Rsk, avant et après dépôts, en fonction de la nature du sable (composition et taille des grains) et de la pression de sablage

En conclusion il n'y a pas ou peu d'effets des conditions de sablage sur la valeur du skewness du dépôt.

III-4.5.2 Influence des paramètres de projection

Comme pour les rugosités Ra et Rz, différents paramètres de projection (la distance de tir, la vitesse de déplacement de la torche et le pourcentage d'hydrogène) ont été étudiés afin d'observer leur influence sur la valeur du skewness. Le Tableau III-33 résume l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau III-33 : Influence de la distance de tir, de la vitesse de déplacement de la torche et du pourcentage d'hydrogène sur la valeur du skewness

N ₂	H ₂	H ₂	Courant	Distance de tir	Vitesse de déplacement	Rsk	Incertitude de mesure	Porosité
(L/min)	(L/min)	(%)	(A)	(mm)	(mm/s)			(%)
71	4,5	6	500	110	25	0,074	± 0,166	7,3
				130		-0,121	± 0,188	13,2
				160		-0,039	± 0,184	17,6
				200		-0,280	± 0,110	-
71	4,5	6	500	110	25	0,074	± 0,166	7,3
				50	-0,113	± 0,246	6,9	
				75	-0,025	± 0,455	7,4	
				150	-0,069	± 0,154	15,2	
71	1	1,4	500	110	25	0,211	± 0,165	8,9
	2,2	3				0,097	± 0,216	8,3
	4,5	6				0,074	± 0,166	7,3
	6,5	8,4				0,029	± 0,231	8,4

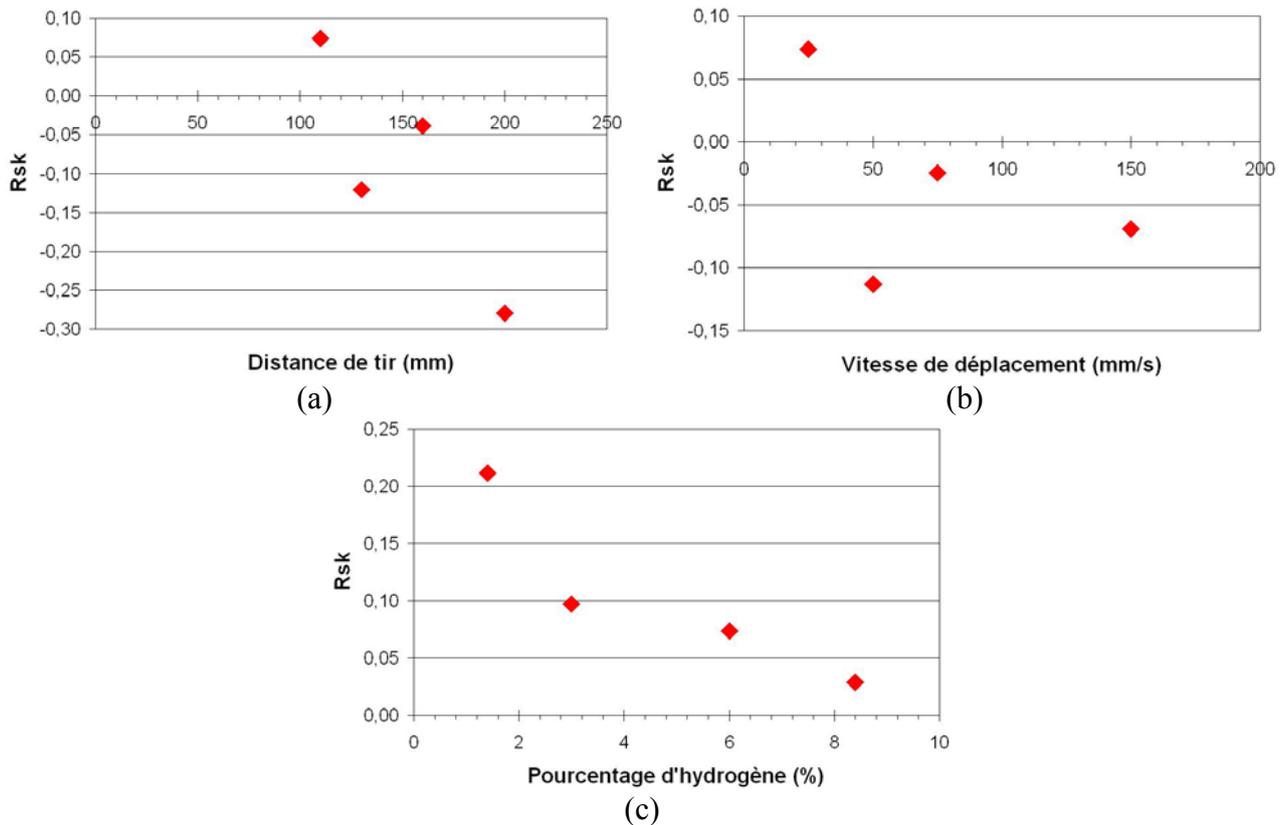


Figure III-54 : Evolution de la valeur du skewness Rsk en fonction de la distance de tir (a), de la vitesse de déplacement de la torche (b) et du pourcentage d'hydrogène (c)

Les courbes, présentées en Figure III-54, montrent que la valeur du skewness semble diminuer quand la distance de tir, la vitesse de déplacement et le pourcentage d'hydrogène augmentent. Cela signifie que la morphologie de surface tend vers une prédominance de vallées plutôt que de pics.

Toutefois, ces constatations sont à modérer, car là encore, l'incertitude de mesure est très importante. Nous ne pouvons donc pas réellement conclure quant à l'effet de la distance de projection, la vitesse de déplacement de la torche et le pourcentage d'hydrogène sur la valeur du skewness.

III-4.5.3 Reproductibilité des mesures

Afin de tester la reproductibilité des mesures de skewness, quatre échantillons en quartz ont été sablés dans les mêmes conditions (abrasif Al_2O_3 , $500 \mu\text{m}$ à $5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) et revêtus en même temps. La Figure III-55 et le Tableau III-34 résument les résultats obtenus. Là encore, bien que les substrats aient été préparés et revêtus de la même manière, l'incertitude de mesure est très importante et nous ne pouvons pas conclure sur le signe du skewness.

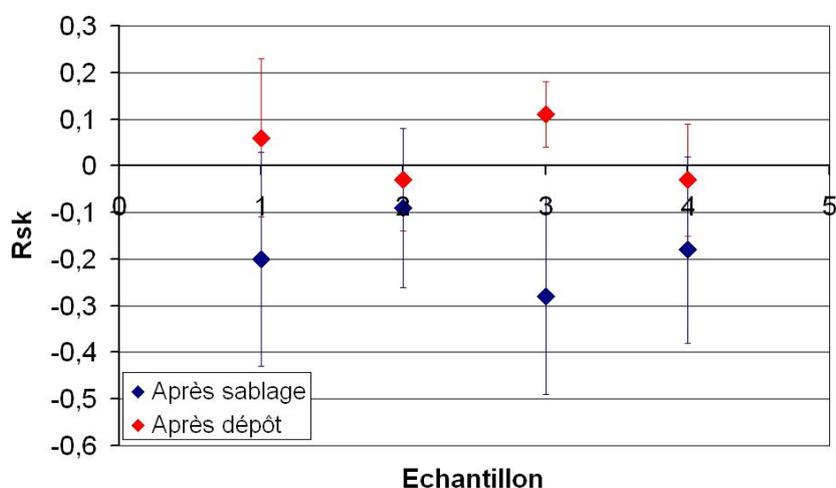


Figure III-55 : Valeurs du skewness Rsk obtenues avant et après dépôt pour des paramètres de sablage et de dépôt identiques

Tableau III-34 : Valeurs de skewness obtenues avant et après dépôt pour des paramètres de sablage et de tir identiques

	1	2	3	4
Après sablage	-0,20 ± 0,23	-0,09 ± 0,17	-0,28 ± 0,21	-0,18 ± 0,20
Après dépôt	0,06 ± 0,17	-0,03 ± 0,11	0,11 ± 0,07	-0,03 ± 0,12

III-4.5.4 Conclusion

Le skewness est systématiquement négatif après sablage et augmente après dépôt. Il semble diminuer quand la distance de tir, la vitesse de déplacement de la torche et le pourcentage d'hydrogène augmentent. Cependant l'incertitude de mesure sur ces valeurs est très élevée. Ce paramètre n'est donc pas approprié pour caractériser l'état de surface des dépôts et la quantité de sites de nucléation possibles.

III-4.6 Etude chimique

Les essais de décapage ont été réalisés sur des échantillons en quartz, revêtus au moyen de la torche 3MB-G, installation Edwards. L'étude a été effectuée pour des dépôts projetés avec la poudre -25+5 μm dans les conditions optimales et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour les dépôts de référence (poudre -110+10 μm). Le Tableau III-35 résume les paramètres de projection.

Tableau III-35 : Etude du décapage : paramètres de tir

	10-110 μm Référence	5-25 μm
Torche plasma	3MB – G nozzle	3MB – G nozzle
Mélange plasmagène	N ₂ /H ₂ 71/- L/min	N ₂ /H ₂ 71/4,5 L/min
Courant	500 A	500 A
Puissance	38 kW	39 kW
	Régulation puissance	
Vitesse de la torche	25 mm/s	25 mm/s
Vitesse de rotation	150 tr/min	150 tr/min
Nature de la poudre	Amdry 10-110 μm	Médipure 5-25 μm
Rotation du distributeur	60%	80%
Débit de gaz porteur	4,5 L/min	4 L/min
Nombre de cycle de préchauffage	1	2
Nombre de cycles	4	5
Distance de tir	130 mm	110 mm

III-4.6.1 Procédure de décapage

La procédure de décapage est identique à celle présentée dans l'état de l'art (paragraphe III-1.2, p. 119). Avant décapage, les bords des échantillons sont préalablement protégés par un film de masquage en vinyle, résistant aux produits chimiques. Les dépôts sont plongés dans le mélange HF/HNO₃/H₂O en proportion 1/1/1, les durées de décapage variant de 5 minutes à 1 heure. Les échantillons sont ensuite rincés, puis séchés.

III-4.6.2 Résistance des dépôts au mélange chimique

Les dépôts projetés dans les conditions de référence ne tiennent pas 5 min dans le mélange acide, alors que ceux réalisés avec la poudre -25+5 µm résistent jusqu'à une heure. Ces dépôts ont alors été découpés, afin d'observer le front de décapage au MEB.

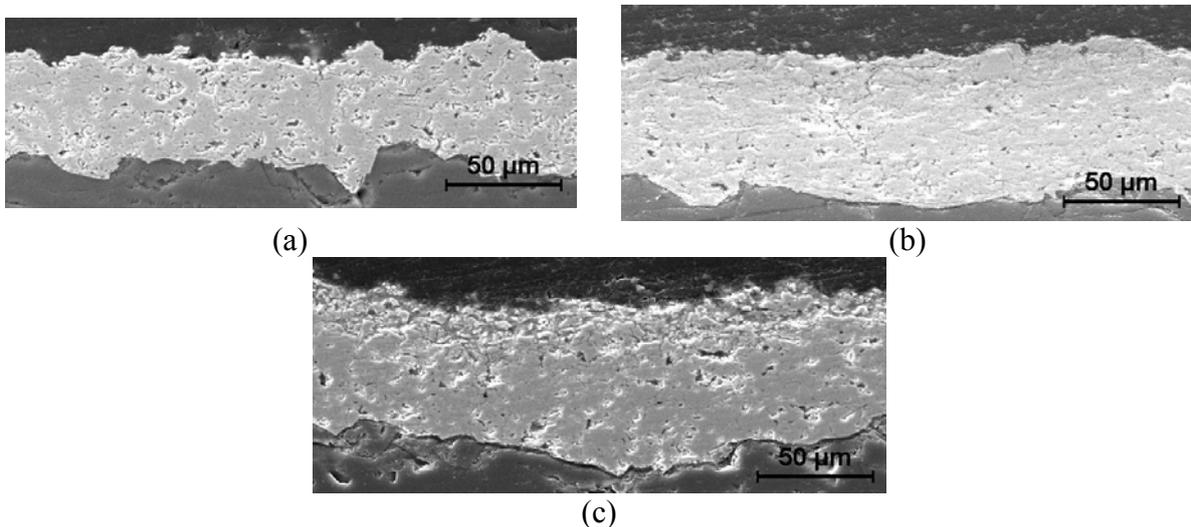


Figure III-56 : Observations MEB des dépôts -25+5 µm non décapé (a), décapé pendant 15 min (b) et décapé pendant 1 heure (c)

Les observations MEB montrent que l'attaque d'un dépôt ne commence à être visible qu'à partir de 15 min de décapage (Figure III-56). La surface du dépôt est légèrement érodée et un début de délamination substrat-dépôt est perceptible. Cette délamination est due à une infiltration de la solution chimique à travers les défauts du dépôt (micro-fissures et pores) jusqu'à l'interface substrat-dépôt.

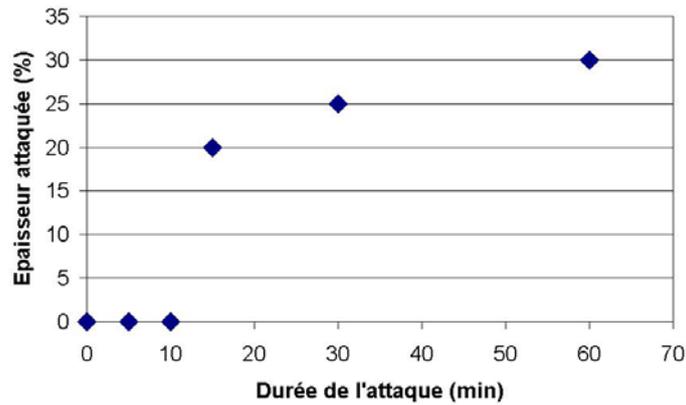


Figure III-57 : Evolution de l'épaisseur de dépôt attaqué en fonction de la durée du décapage (poudre -25+5 μm)

La Figure III-57 représente l'évolution de l'épaisseur de dépôt attaquée en fonction de la durée du décapage, pour les dépôts réalisés avec la poudre -25+5 μm .

III-4.6.3 Effet sur la rugosité de surface

Quelle que soit la durée de décapage, elle n'a pas d'effets caractéristiques sur la rugosité, Ra et Rsk, du dépôt, pour les dépôts réalisés avec la poudre -25+5 μm . Dans le cas de ceux obtenus avec la poudre -110+10 μm , ces mesures n'ont pas pu être effectuées à cause de la délamination des dépôts.

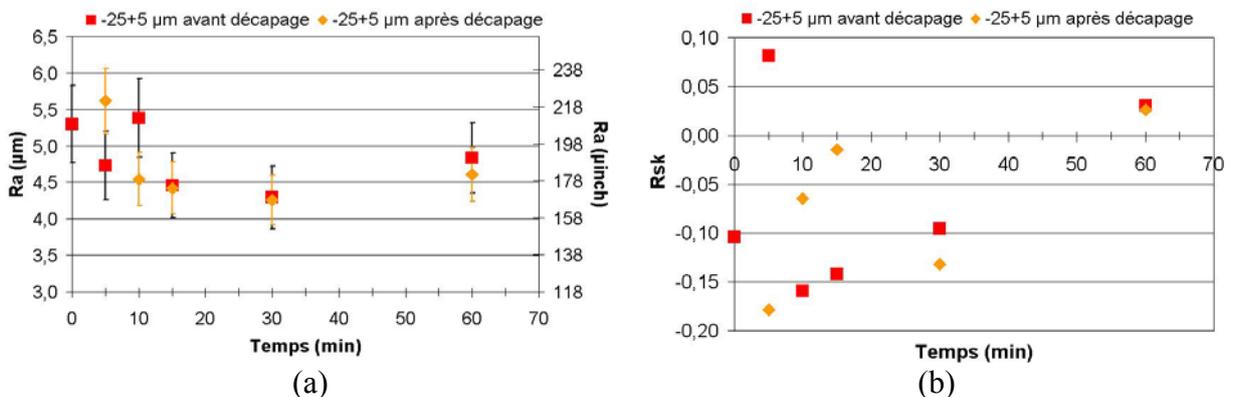


Figure III-58 : Evolution de la rugosité Ra (a) et du skewness Rsk (b) en fonction de la durée du décapage

III-4.6.4 Effet sur la composition des dépôts

Pour vérifier l'effet du décapage, sur la composition du dépôt, des mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées pour les échantillons obtenus avec la poudre -25+5 μm , sur l'échantillon de référence et ceux décapés 5 min, 10min et 60 min. Jusqu'à

10 min de décapage, la surface du dépôt ne subit pas de modification de composition (Figure III-59). Au-delà de 60 min dans la solution chimique, des complexes F-N-Zr-Y se forment à la surface du dépôt (Figure III-60).

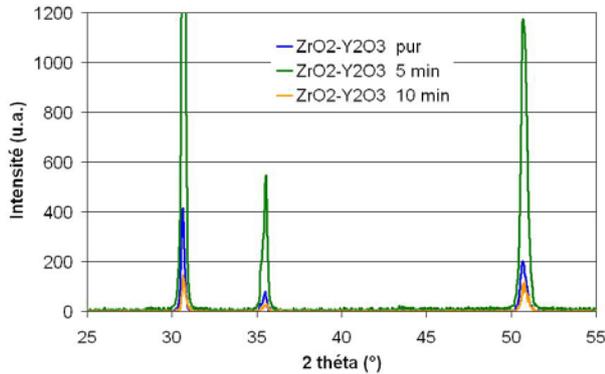


Figure III-59 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) pour l'échantillon de référence et ceux immergés 5 et 10 min

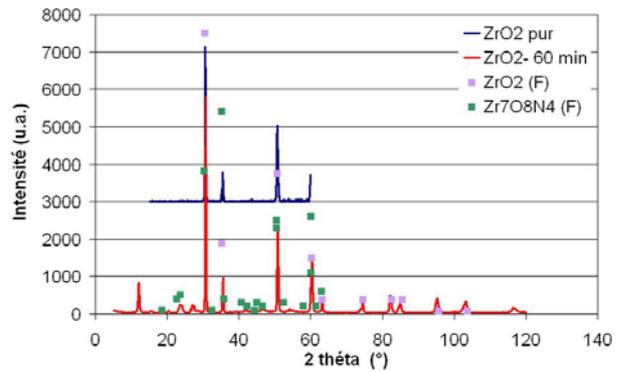


Figure III-60 : Spectres de DRX pour l'échantillon de référence et l'échantillon immergé 60 min. Comparaison avec les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

III-4.6.5 Conclusion

Les dépôts réalisés avec la poudre $-25+5 \mu\text{m}$ résistent mieux au nettoyage chimique que ceux obtenus avec la poudre $-110+10 \mu\text{m}$. Toutefois, le nettoyage ne doit pas dépasser 10 min, car au-delà une délamination entre le dépôt et le substrat est perceptible, ainsi qu'une modification de la composition du dépôt en surface.

III-5/ Essai de qualification des dépôts

Au cours de ces travaux de recherche, des paramètres optimaux de projection et de poudre ont été déterminés. Le Tableau III-36 regroupe l'ensemble de ces paramètres et les compare à ceux de référence.

Afin de qualifier ces paramètres, les dépôts doivent subir deux validations : une au sein de l'entreprise et l'autre chez le client.

Tableau III-36 : Paramètres de projection de référence et optimaux

	10-110 μm Référence	5-25 μm
Torche plasma	3MB – G nozzle	3MB – G nozzle
Mélange plasmagène Courant Puissance	N ₂ /H ₂ 71/- L/min 500 A 38 kW Régulation puissance	N ₂ /H ₂ 71/4,5 L/min 500 A 39 kW
Vitesse de la torche Vitesse de rotation	25 mm/s 150 tr/min	25 mm/s 150 tr/min
Nature de la poudre Rotation du distributeur Débit de gaz porteur	Amdry 10-110 μm 60% 4,5 L/min	Médipure 5-25 μm 80% 4 L/min
Nombre de cycle de préchauffage	1	2
Nombre de cycles	4	5
Distance de tir	130 mm	110 mm

III-5.1 Validation Edwards

Afin d'être validé, le dépôt doit respecter certains critères définis par le client et résumés Figure III-53.

Tableau III-37 : Caractéristiques-clients des dépôts

Epaisseur	75 à 180 μm	3 à 5 mils
Rugosité	7,5 à 12,5 μm	300 à 500 μinch
« Skewness »	> 0	

III-5.1.1 Analyse structurelle du dépôt

Pour chaque échantillon, 10 mesures de rugosité, Ra, Rz et Rsk, ont été réalisées et le Tableau III-38 résume les valeurs moyennes. Le dépôt obtenu avec la poudre -25+5 μm a une rugosité plus fine (< 7,5 μm) que celle du dépôt de référence et inférieure aux spécifications du client. Ceci est dû au diamètre plus petit des particules et à sa plus fine dispersion en taille, qui améliorent le traitement thermique des particules en le rendant plus homogène.

Tableau III-38 : Valeurs moyennes des rugosités Ra, Rz et Rsk

	10-110 μm Echantillon de référence	5-25 μm Nouveau dépôt
Ra	$10,2 \pm 1 \mu\text{m}$ ($402 \pm 24 \mu\text{inch}$)	$7,0 \pm 1 \mu\text{m}$ ($277 \pm 36 \mu\text{inch}$)
Rz	$37,6 \pm 3 \mu\text{m}$ ($1480 \pm 111 \mu\text{inch}$)	$25,9 \pm 4 \mu\text{m}$ ($1021 \pm 156 \mu\text{inch}$)
Rsk	$0,061 \pm 0,24$	$-0,296 \pm 0,52$

La valeur du skewness est négative, mais nous avons vu (paragraphe 0, p180) que ce critère n'est pas significatif.

Les observations MEB (Figure III-61) de la surface du dépôt montrent qu'avec le poudre -25+5 μm , la surface est plus fine, mais le nombre de sites de nucléation (ou d'accrochage du dépôt polluant) semble supérieur à celui de la poudre -110+10 μm .

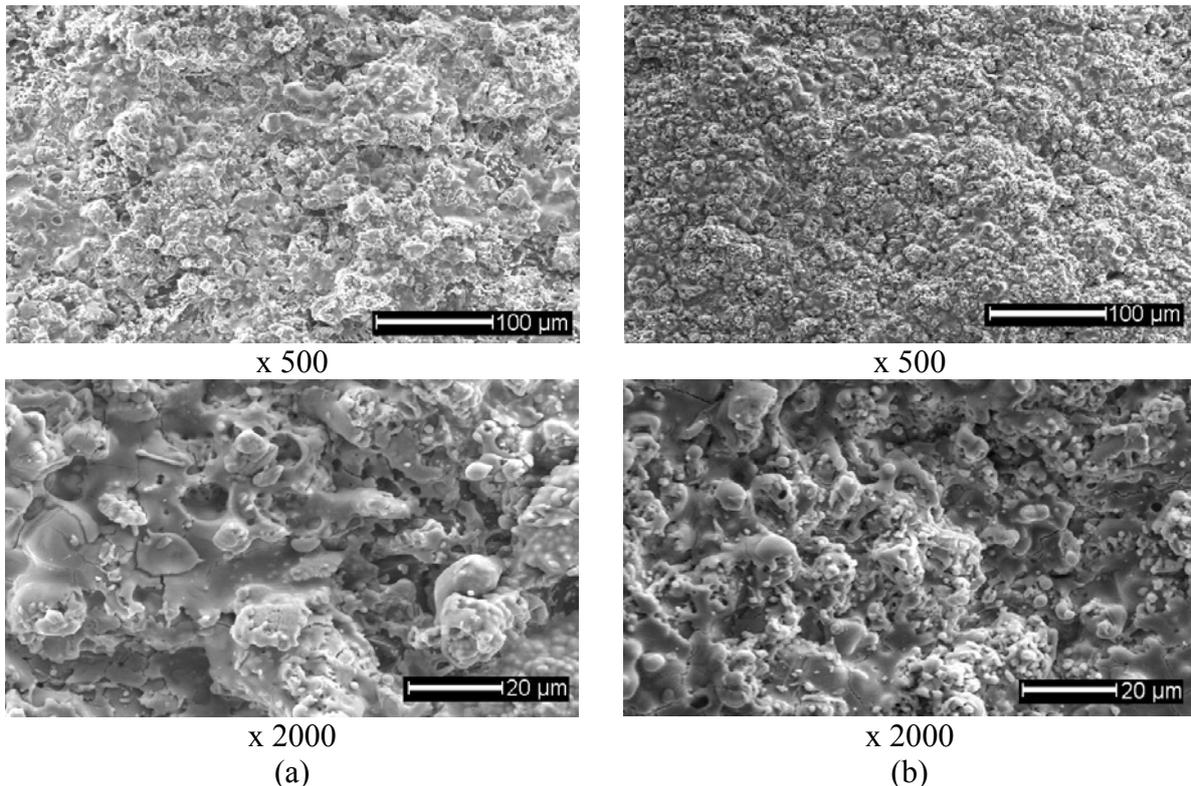


Figure III-61 : Micrographies MEB des surfaces du dépôt de référence (a) et du nouveau dépôt (b)

La Figure III-62 montre les micrographies MEB des dépôts en coupe. Le dépôt réalisé avec la poudre -25+5 μm est nettement plus dense que celui obtenu avec la poudre -110+10 μm . Ceci est confirmé par les mesures de porosité par analyse d'images (Tableau III-39).

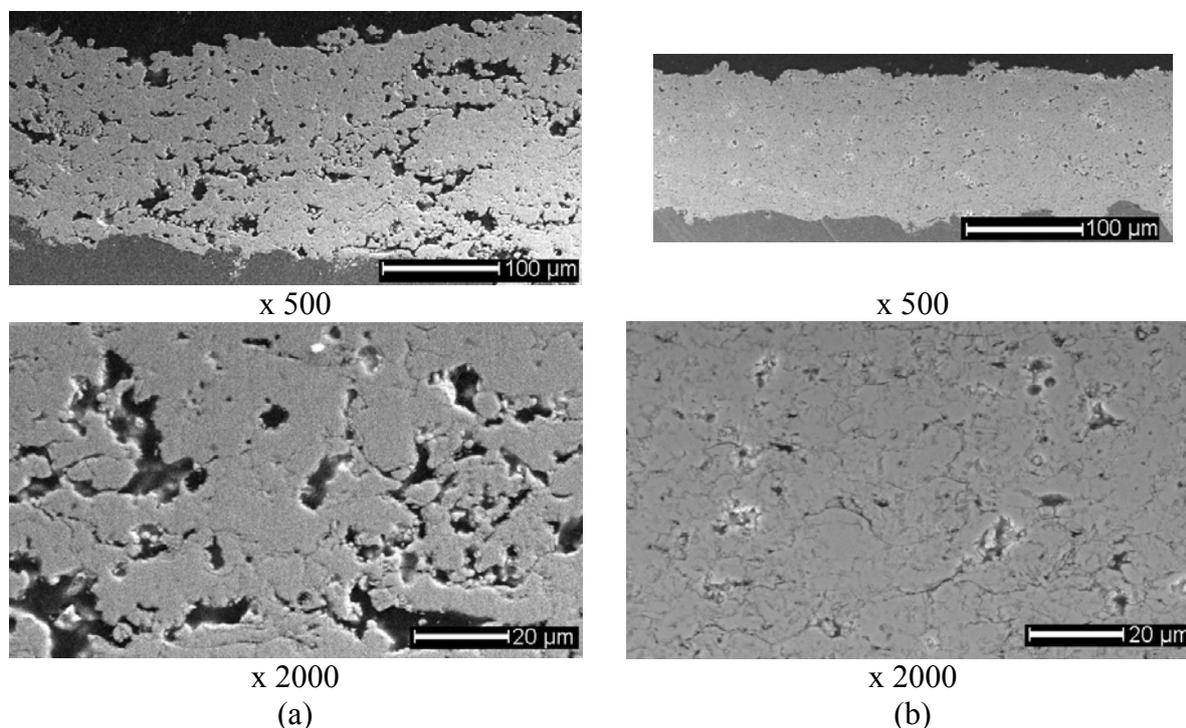


Figure III-62 : Micrographies MEB en coupe du dépôt de référence (a) et du nouveau dépôt (b)

Tableau III-39 : Epaisseur et porosité du dépôt de référence et du nouveau dépôt

	10-110 μm Echantillon de référence	5-25 μm Nouveau dépôt
Epaisseur	170 μm (6,7 mils)	130 μm (5 mils)
Porosité	19,7%	8,7%

III-5.1.2 Nettoyage chimique

Les essais de décapage chimique, effectués sur des pions en quartz (paragraphe III-4.6, p193), montrent que le dépôt réalisé avec la poudre -25+5 μm résiste mieux à la solution chimique que le dépôt de référence.

Des essais ont été réalisés sur des coupoles en quartz, revêtues du nouveau dépôt. Ces coupoles sont immergées pendant 5 min dans la solution chimique HF/HNO₃/H₂O et rincées une heure à l'eau chaude. Ensuite, les coupoles sont décapées avec un jet d'eau à haute pression. La pression nécessaire pour décaper complètement le dépôt (15 MPa) est supérieure à celle utilisée pour le dépôt de référence (12,5 MPa), et quelques « points » de dépôts persistent.

En conclusion, le nouveau dépôt, répondant aux principales attentes du client, a été qualifié par Edwards.

III-5.2 Validation client

Maintenant que le dépôt a été validé par Edwards, des négociations sont en cours afin de le tester chez le client. Seul cet essai client permettra de déterminer si le temps moyen d'utilisation du dépôt (Mean Time Between Failure) a été amélioré et si ce dépôt est nettoyable (retrait de la couche polluante sans décapier entièrement le dépôt de zircone protecteur).

Ce dépôt est donc en cours de validation client.

Conclusion

Dans l'industrie des semi-conducteurs, les puces électroniques, au cours de leur processus de fabrication, peuvent être revêtues d'un dépôt CVD et/ou PVD en quartz, réalisé dans des enceintes en quartz (bell jar). Ces dernières sont alors recouvertes en même temps par un dépôt polluant. Afin d'augmenter leur durée d'utilisation, les enceintes sont protégées par un dépôt plasma en zircone yttrée. Ce dépôt, très rugueux, augmente la surface spécifique des enceintes et donc le nombre de sites d'accrochage pour le dépôt polluant. Après utilisation, les enceintes sont nettoyées dans une solution chimique, qui, en raison de la porosité importante des dépôts protecteurs, décape à la fois les couches polluante et protectrice ainsi que le quartz.

La société Edwards souhaite pouvoir retirer uniquement le dépôt polluant et conserver la couche protectrice afin de la réutiliser. Pour rendre cette dernière étanche, il faut la densifier, tout en conservant une surface suffisamment rugueuse, afin de ne pas réduire le temps d'utilisation. Une faible porosité et une forte rugosité sont deux critères antagonistes, car un dépôt dense possède une surface plus lisse qu'un dépôt poreux.

Le but de ces travaux de recherche fut donc de densifier le dépôt de zircone yttrée sans réduire la rugosité ou le nombre de sites d'accrochage. Pour cela, nous avons décidé d'optimiser certains paramètres de projection tels que :

- La nature du gaz primaire, argon ou azote, et de la torche utilisée, PTF4 ou 3MB (avec différentes tuyères). En effet, pour projeter ses dépôts, la société Edwards utilise une torche 3MB avec un mélange plasma azote-hydrogène, alors que traditionnellement dans l'industrie française, ils sont réalisés avec une torche PTF4 et un mélange argon-hydrogène.
- Le débit massique, le pourcentage d'hydrogène et le courant.
- La distance de projection et la vitesse de déplacement de la torche.

- La taille et la distribution granulométrique de la poudre de zircone yttrée.

Afin de faire une sélection entre les torches PTF4 et 3MB et entre l'argon et l'azote, nous avons cherché à comparer les propriétés des plasmas obtenus dans différentes configurations. Nous avons en particulier étudié l'évolution de la tension aux bornes de la torche et donc l'enthalpie du plasma en fonction des paramètres de projection (débit massique, pourcentage d'hydrogène et courant), ainsi que leurs fluctuations respectives. Puis, nous avons observé leurs effets sur le traitement thermique des particules et sur la construction des dépôts.

Les études en statique, c'est-à-dire sans tenir compte des fluctuations, et en dynamique ont montré que :

- Un plasma à base d'azote possède une tension et une enthalpie plus élevées qu'avec de l'argon. Cependant, le plasma issu d'une torche PTF4 (C6.0ArV₈) a des propriétés très proches de celles d'une 3MB à l'azote (en particulier de D6.3N₂S₂). La torche 3MB (C5.5ArV₁ et D6.3ArV₁), utilisant de l'argon, est celle dont les plasmas ont la plus faible enthalpie.
- Les fluctuations de tension sont plus importantes dans le cas de l'azote (200% en moyenne) que dans le cas de l'argon (140% en moyenne). Toutefois, elles sont beaucoup moins sensibles aux variations de paramètres dans le cas de l'azote que pour l'argon (de 190% à 210% contre 40% à 240% pour la configuration C6.0ArV₈ (PTF4)).
- Dans le cas de l'azote, une forte enthalpie augmente légèrement les fluctuations de tension, tandis que pour l'argon, ces fluctuations diminuent en particulier pour la configuration C6.0ArV₈.
- Pour avoir de faibles fluctuations de tension, il faut un faible débit massique et un faible pourcentage d'hydrogène et un fort courant pour l'argon, alors qu'il doit être faible dans le cas de l'azote.
- L'épaisseur de la couche limite est plus importante dans le cas d'un plasma azote-hydrogène (32% du diamètre de la tuyère contre 26% dans le cas de l'argon). Cette

épaisseur diminue fortement avec le courant (-13% à -20% du diamètre de la tuyère), mais est peu sensible aux variations du débit massique et du pourcentage d'hydrogène.

Afin de déterminer quelles configurations confèrent un traitement thermique optimal des particules, l'effet de l'enthalpie et des fluctuations de tension sur leur température et leur vitesse a ensuite été étudié. Pour cela, deux systèmes de mesure ont été employés : le SprayWatch® (pour les température et vitesse moyennes et les fluctuations de vitesse) et un système de pyrométrie rapide, développé spécialement pour cette étude (pour les mesures instantanées de température). Contrairement au SprayWatch®, la pyrométrie rapide donne accès aux fluctuations de température permettant de calculer une fréquence. Cette étude a permis de montrer que :

- Globalement, l'enthalpie favorise une augmentation de la température et de la vitesse moyennes des particules. Les températures et vitesses sont plus élevées dans le cas de l'argon (en particulier pour la configuration C6.0ArV₈) que pour l'azote (où la configuration D6.3N₂S₂ donne les températures et vitesses les plus faibles).
- Les fluctuations de température augmentent avec les fluctuations de tension et leurs fréquences sont similaires, en particulier pour la configuration C6.0ArV₈ (torche PTF4).
- Les fluctuations de vitesse diminuent avec les fluctuations de tension, sauf dans le cas de la configuration C6.0ArV₈ où elles augmentent. Pour l'azote, l'augmentation des fluctuations de tension, beaucoup plus importante dans l'ensemble qu'avec l'argon, tendent à homogénéiser la vitesse des particules en réduisant leur dispersion, ce qui n'est pas le cas de l'argon.

Cette étude a permis de conclure que la configuration C6.0ArV₈ confère la plus grande vitesse et la température la plus élevée aux particules, contrairement à D6.3N₂S₂ (qui est la configuration utilisée par Edwards) qui procure les vitesses et températures les plus faibles. Cependant dans la configuration D6.3N₂S₂, les particules ont des fluctuations de température plus faibles que dans le cas de la C6.0ArV₈ et leurs fluctuations de vitesse diminuent à forte enthalpie, contrairement à la C6.0ArV₈.

Théoriquement, le traitement des particules sera optimal à enthalpie élevée et faibles fluctuations de tension. Aucune des configurations de torche étudiées ne donne cette combinaison de propriétés. Pour déterminer quelle configuration permet d'avoir une microstructure la plus dense possible, des dépôts ont été réalisés avec la poudre de zirconium yttrifié de granulométrie $-25+5 \mu\text{m}$. Nous avons cherché à savoir s'il est préférable d'avoir des températures et vitesses moyennes de particules élevées, mais avec des fluctuations importantes ou bien des températures et vitesses moyennes de particules plus faibles avec de faibles dispersions, mais des fluctuations de tension élevées.

La poudre de granulométrie $-25+5 \mu\text{m}$ a été sélectionnée au détriment de la poudre $-110+10 \mu\text{m}$. En effet, la collecte de poudre a montré que les particules subissent une sélection en taille au sein du jet plasma. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas de la $-110+10 \mu\text{m}$, où après une collecte effectuée au centre du jet poudre, le diamètre moyen des particules diminue de 37% (D6.3N₂S₂) à 74% (C6.0ArV₈), par rapport au diamètre initial. Une poudre fine et de dispersion granulométrique relativement resserrée permet donc un traitement thermique plus homogène des particules. Toutefois, la taille de la poudre ne doit pas être inférieure à $5 \mu\text{m}$, car les distributeurs classiques ont des difficultés à l'injecter (colmatage de l'injecteur).

Les dépôts les plus denses sont obtenus avec la torche PTF4 (C6.0ArV₈) et la torche 3MB et une tuyère divergente (D6.3N₂S₂). Dans les deux cas, le débit massique utilisé est très important et donc les fluctuations de tension sont élevées. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'avoir des température et vitesse de particules très élevées, si leur dispersion est faible (les particules doivent quand même être dans un état fondu ou partiellement fondu). La différence de porosité entre ces deux dépôts étant minime, la société Edwards a tout intérêt à continuer d'utiliser sa configuration de torche : D6.3N₂S₂ (torche 3MB, tuyère divergente et mélange plasmagène azote-hydrogène), mais avec une poudre $-25+5 \mu\text{m}$.

L'étude des paramètres de projection a également montré que la densification du dépôt est favorisée à faible distance de tir (110 mm pour les particules $-25+5 \mu\text{m}$) et faible vitesse de déplacement (25 mm/s) de la torche. Par contre, ceci entraîne également une réduction de la rugosité du dépôt. A faibles distance de tir et vitesse de déplacement, il y a un phénomène de préchauffage de la couche avant dépôt et de frittage des splats déjà étalés, ce qui densifie le dépôt, tout en lissant sa surface.

Toutes ces raisons nous ont amenés à faire qualifier un dépôt réalisé avec la poudre de zircone $-25+5\mu\text{m}$, dans la configuration D6.3N₂S₂ (torche 3MB et tuyère divergente), avec un mélange azote-hydrogène et une distance de tir de 110 mm. Ce dépôt possède une porosité d'environ 8,7% et une rugosité $7\ \mu\text{m}$. Bien que la rugosité est légèrement inférieure à celle demandée par le client, les observations optiques de surface montrent que le nombre de sites d'accrochage semble supérieur à celui de la poudre $-110+10\ \mu\text{m}$. Ce nouveau dépôt résiste également plus longtemps à la solution chimique : jusqu'à 60 min, alors qu'un dépôt réalisé avec la poudre $-110+10\ \mu\text{m}$ ne résiste pas plus de 5 min. Par contre, il ne faut pas le laisser plus de 10 min dans cette solution, car au-delà une délamination entre le quartz et le dépôt commence à apparaître. De même, il faut absolument rincer correctement le dépôt, en utilisant plusieurs bains de rinçage, car l'attaque chimique peut se poursuivre au cours du temps, même après séchage du dôme, et entraîner une délamination du dépôt protecteur. En ce qui concerne la valeur du skewness, nous avons montré qu'elle n'est pas adaptée pour caractériser l'état de surface des dépôts et que son incertitude de mesure est très élevée.

Seule la validation client, qui est en cours, pourra indiquer si le dépôt a été amélioré (en particulier au niveau de son temps moyen d'utilisation) et s'il est réellement nettoyable et réutilisable.

A la suite de ces travaux de recherche, il serait intéressant de poursuivre l'étude des fluctuations de tension pour des mélanges monoatomiques (Ar-He) et ternaires (Ar-H₂-He) et d'en étudier l'effet sur la densité des dépôts. Une modélisation des fluctuations de tension servirait également à mieux appréhender les phénomènes qui se produisent à l'intérieur de la tuyère, en particulier au niveau de l'injection des gaz (vortex, radiale ou même axiale) et de l'épaisseur de la couche limite.

De plus, synchroniser les mesures de températures et de vitesses des particules avec les fluctuations de tension permettrait de faire des mesures, non plus globales, mais à tension fixe, donnant accès à l'effet de la rampe de tension sur ces dernières.

Par ailleurs, il est probable que des poudres de distribution granulométrique plus resserrée, comme $-20+10\ \mu\text{m}$, donnent de meilleurs résultats en ce qui concerne la densification des dépôts. Il serait intéressant de travailler avec un fabricant de poudre, afin d'obtenir cette distribution et de pouvoir la tester.

Bibliographie

- [1] J.W. Epton, « Advanced coating technologies improve process chamber performance », Semiconductor Fabtech, 24th Edition.
- [2] C.A. Jouenne, « Traité de céramiques et matériaux minéraux », (Ed.) Septima, 1990
- [3] P. Champion, L. Guillet, P. Poupeau, « Diagrammes de phases des matériaux cristallins », (Ed.) Masson (2^{ème} édition), 1981
- [4] http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/quartz.htm
- [5] D. Lombard, « Dépôts plasma de zircon et d'alliages métalliques utilisés dans les barrières thermiques. Corrélations : paramètres de projection - microstructure / structure - propriétés thermophysiques », Thèse de l'Université de Limoges, n° d'ordre : 85-03, 1985
- [6] R. Stevens, « Zirconia and zirconia ceramics », (Pub.) Magnesium Elektron Ltd, 2nd edition, n° 113, July, 1986
- [7] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, « Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application », Solid State Ionics, vol 86-88, pp 1131-1149, 1996
- [8] A.C. Léger, « Contribution à l'étude expérimentale de la formation des lamelles de zircon, de leur empilement et des contraintes résiduelles de dépôts projetés par plasma », Thèse de l'Université de Limoges, 1997
- [9] A.C. Léger, A. Grimaud, P. Fauchais, C. Catteau, « New set up to measure residual stress during plasma sprayed coating formation and cooling », in Thermal Spray: A United Forum for Scientist and Technological Advances, (Ed.) C.C. Berndt, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, pp 891-896, 1997

- [10] T. Pramananda Perumal, V. Sridhar, K.P.N. Murthy, K.S. Easwarakumar, S. Ramasamy, « Molecular dynamics simulations of oxygen ion diffusion in yttria-stabilized zirconia », *Physica A*, vol 309, pp 35-34, 2002
- [11] M. Weller, B. Damson, A. Lakki, « Mechanical loss of cubic zirconia », *Journal of alloys and compounds*, vol 310, pp 47-53, 2000
- [12] Kittel, « Physique de l'Etat Solide », (Ed.) Dunod Université (5^{ème} édition), Paris, France, 1993
- [13] Y.Quéré, « Physique des matériaux », (Ed.) Ellipses, Paris, France, 1988
- [14] P.S. Manning, J.D. Sirman, R.A de Souza, J.A. Kilner, « The kinetics of oxygen transport in 9,5mol% single crystal yttria stabilised zirconia », *Solid State Ionic*, vol 100, pp 1-10, 1997
- [15] N.M.Sammes, Zhihong Cai, « Ionic conductivity of Ceria/Yttria stabilized zirconia electrolyte materials », *Solid State Ionic*, vol 100, pp 39-40, 1997
- [16] J.Philibert, « Diffusion et transport de matière dans les solides », Monographie de physique, Les Editions de physique, Paris, France, 1985
- [17] C.Desportes, M.Duclot, P.Fabry, J.Fouletier, A.Hammou, M.Kleitz, E.Siebert, J.L Souquet, « Electrochimie des solides », Presses Universitaires de Grenoble, 1994
- [18] P.Stevens, F.Novel-Cattin,, A.Hammou, C.Lamy, M.Cassir, « Piles à combustibles », *Techniques de l'Ingénieur*, 1995
- [19] R.S.Gordon, « Ion conducting ceramic electrolytes: a century of progress », *Electrochemical Society Proceedings*, vol 07, pp 141-152, 2003
- [20] F.Shojai, T.A.Mäntylä, « Chemical stability of yttria doped zirconia membranes in acid and basic aqueous solutions: chemical properties, effect of annealing and ageing time », *Ceramics International*, vol 27, pp 299-307, 2001

- [21] V.Lowalekar, S.Raghavan, « Etching of zirconium oxide, hafnium oxide, and hafnium silicates in dilute hydrofluoric acid solutions », *Journal of Materials Research*, vol 19 (4), pp 1149-1156, 2004
- [22] N.Mitra, K.Vijayan, B.N.Pramila Bai, S.K.Biswas, « Phase transformation introduced by mechanical and chemical surface preparations of tetragonal zirconia polycrystals », *Journal of American Ceramic Society*, vol 76 (2), pp 533-535, 1993
- [23] V.E.Annamalai, C.V.Gokularathnam, R.Krishnamurthy, « Etching behaviour and associated transformation of stabilized zirconia », *Journal of Materials Science Letters*, vol 11, pp 824-827, 1992
- [24] P. Fauchais, A ; Vardelle and B. Dussoubs, « Quo Vadis Thermal Spraying ? », *Journal of Thermal Spray Technology*, vol 10, pp 44-66, 2001
- [25] P. Fauchais, J.F. Coudert, M. Vardelle, A. Vardelle, A. Denoirjean, « Diagnostics of thermal spraying plasma jets », *Journal of Thermal Spray Technology*, vol 1, pp 117-128, 1992
- [26] J.F Coudert, C. Delalondre, P. Roumilhac, O. Simonin, P. Fauchais, « Modeling and experimental study of a transferred arc stabilized with argon and flowing in a controlled atmosphere chamber filled with argon at atmospheric pressure », *Plasma Chem. Plasma Proc.*, vol. 13, p399, 1993
- [27] B. Pateyron, M.F. Elchinger, G. Delluc, P. Fauchais, « Thermodynamic and transport properties of Ar-H₂ and Ar-He plasma gases used for spraying at atmospheric pressure. I: Properties of the mixtures », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol 12, pp 421-448, 1992
- [28] E. Pfender, « Electric arcs and arc gas heaters », In *Gaseous electronics*, (Ed.) M.N. Hirsch, H.J. Oskam, Academic New York, vol.1, p 291, 1978
- [29] E. Pfender, « Generation and properties of non equilibrium plasmas », *International Summer School on Plasma Chemistry*, (Ed.) E. Pfender, Japan, chap. 2, p 65, 1987

- [30] Calculs issus du logiciel T&TWinner disponible sur le site Internet <http://www.unilim.fr/spcts>
- [31] E. Pfender, J. Fincke, R. Spores, « Entrainment of cold gas into thermal plasma jets », *Plasma Chem. Plasma Proc.*, vol. 11, 4, pp 529-543, 1991
- [32] P. Fauchais, A. Grimaud, A. Vardelle et M. Vardelle, « La projection thermique : une revue », *Annales Physique Fr*, vol 14, pp 261-310, 1989
- [33] J-F. Coudert, M.P. Planche, P. Fauchais, « Velocity measurement of DC plasma jets based on arc root fluctuations », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol 15, pp 47-70, 1993
- [34] P. Fauchais, « Understanding plasma spraying », *J. Phys. D : Appl Phys*, vol 37, pp 1-23, 2004
- [35] Z. Duan, J Heberlein, « Anode boundary layer effects in plasma spray torches », *Proceeding of the 1st International Thermal Spray Conference*, Montreal, Quebec, Canada, (Ed.) C.C. Brendt, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000
- [36] J. Heberlein, « Electrode phenomena in plasma torches », in *Heat and Mass Transfert under Plasma Conditions*, (Ed.) P. Fauchais, J. Van der Mullen, J. Heberlein, *Annal of the New York Academy of Sciences*, vol 891, pp 14-27, 1999
- [37] Z. Duan, J Heberlein, S. Janisson, K. Wittman, J.F. Coudert, P. Fauchais, « Effects of nozzle fluid dynamics on the dynamic characteristics of plasma spray torch », in *Tagungsband Conference Proceeding*, (Ed.) E.F. Lugscheider, P.A. Kammer, (Pub) DVS, Germany, pp 247-252, 1999
- [38] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K.I. Li, B. Dussoubs, N.J. Themelis, « Controlling particle injection in plasma spraying », *Journal of Thermal Spray Technology*, vol 10, pp267-284, 2001
- [39] S. Janisson, A. Vardelle, J.F. Coudert, P. Fauchais, E. Meillot, « Analysis of the stability of DC plasma gun operating with Ar-He-H₂ gas mixtures », In *Heat and Mass*

Transfer under Plasma Conditions, (Ed) P. Fauchais, J. Van der Muller, J. Heberlein, Annals of the New York Academy of Sciences, New York, vol 891, 1999

[40] P. Roumilhac, J.F. Coudert, P. Fauchais, « Influence of the arc chamber design and of the surrounding atmosphere on the characteristics and temperature distributions of Ar-H₂ and Ar-He spraying plasma jets », Mat. Res. Soc. Symp. Proc., (Pub.) Materials Research Society, vol 190, pp 227-237, 1991

[41] O. Lagnoux, J.F. Coudert, K. Wittmann, P. Fauchais, « Study of the air entrainment within D.C. plasma jets », Proceeding of 1st International Thermal Spray Conference, Montreal, pp 71-77, 2001

[42] P.C. Huang, J.V. Heberlein, E. Pfender, In Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol 15, pp 25-46, 1995

[43] P. Wang, S.C.M. Yu, H.W. Ng, « Particle velocities, sizes and flux distribution in plasma spray with two injection ports », Materials Science and Engineering A, vol 383, pp 122-136, 2004

[44] J.F. Coudert, P. Fauchais, « Transient phenomena in d.c. plasma-spray torches », In Heat and Mass Transfer under Plasma Conditions, (Ed) P. Fauchais, J. Van der Muller, J. Heberlein, Annals of the New York Academy of Sciences, vol 891, New York, 1999

[45] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais « Spray parameters and particle behavior relationships during plasma spraying », Journal of Thermal Spray Technology, vol 2, pp 79-91, 1993

[46] N.J. Themelis, « Transport and chemical rate phenomena », Gordon and Breach Publishers, 1995

[47] Y.P.Wan et al, « Modeling and experimental observation of evaporation from oxidizing molybdenum particles entrained in a thermal plasma jet », International Journal of Heat and Mass Transfert, vol 45, pp 1007-1015, 2002

[48] X. Chen, « Particle heating in a thermal plasma », Pure and Applied Chemistry, vol 60, pp 651-662, 1988

- [49] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, P. Proulx, M.I. Boulos, « Loading effect by oxide powders in DC plasma jets », in *Thermal Spray International : Advances in Coating Technology*, (ed) C.C. Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, Oh., USA, pp 546-547, 1992
- [50] P. Fauchais, A. Vardelle, M. Vardelle, A. Denoirjean, B. Pateyron et M. El Ganaoui, « Formation and layering of alumina splats: thermal history of coating formation, resulting residual stresses and coating microstructure », *Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium*, (Ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor, and E.F. Lugscheider, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2001
- [51] P. Fauchais, A. Vardelle, « Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying », *International Journal of Thermal Science*, vol 39, pp 852-870, 2000
- [52] C. Escure, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, « Visualization of the impact of drops on substrate in plasma spraying : deposition and splashing modes », *Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium*, (Ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor, and E.F. Lugscheider, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2001
- [53] Y. Tanaka, M. Fukumoto, « Investigation of dominating factors on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles », *Surface and Coatings Technology*, vol 120-121, pp 124-130, 1999
- [54] J. Cedelle, « Etude de la formation de lamelles résultant de l'impact de gouttes millimétriques et micrométriques : Application à la réalisation d'un dépôt par projection plasma », Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges, n°?-2005, 2005
- [55] M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Nishiyama, « New criterion for splashing in flattening of thermal sprayed particles onto flat substrate surface », *Surface and Coatings Technology*, vol 161, pp 103-110, 2002
- [56] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle et L. Bianchi, « Plasma spray: study of the coating generation », *Ceramics International*, vol 22, pp 295-303, 1996

- [57] S. Kuroda, « Properties and characterization of thermal sprayed coating – A review of recent research progress », in Thermal Spray: meeting the challenge of the 21st century, (Ed.) C. Coddet, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp 539-550, 1998
- [58] L. Pawlowski, P. Fauchais, « Thermal transport properties of thermally sprayed coatings », International Materials Reviews, vol 37, pp 271-289, 1992
- [59] F. Monerie-Moulins, « Contribution to the study of heat fluxes imposed by plasma spraying on substrates and coating », Thèse de l'Université de Limoges, 1993
- [60] E. Legros, G. Mariaux, A. Vardelle, C. Moreau, « 3-D time-dependent modelling of the plasma spray process: particle behaviour in plasma jet », Proceeding of the 4th International Conference on Computational Heat and Mass Transfert, Paris-Cachan, France, 2005
- [61] J.F. Bisson, B. Gauthier, C. Moreau, « Effect of plasma fluctuations on in-flight particle parameters », Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, (Ed) C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider (Pub) ASM International Material Park, Oh., USA, p 715-721, 2001
- [62] J.F. Bisson, C. Moreau, « Effect of direct-current plasma fluctuations on in-flight particle parameters: part II », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 12 (2), p 258-264, 2003
- [63] A. Scrivani, U. Bardi, N. Antolotti, S. Bertini, R. Groppetti, « On the experimental correlation between plasma spray process conditions and yttria partially stabilized zirconia coatings properties », Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, (Ed) C.C. Berndt, (Pub) ASM International Material Park, Oh., USA, p 1207-1210, 2000
- [64] G. Renouard-Vallet, « Elaboration par projection plasma d'électrolytes de zircone yttrée denses et de faible épaisseur pour SOFC », Thèse de l'Université de Limoges, n° d'ordre 2-2004, 2004
- [65] C. Delbos, V. Rat, C. Bonhome, J. Fazilleau, J.F. Coudert, P. Fauchais, « Influence of powder size distributions on microstructural features of finely structured plasma sprayed coatings », Journal of High Temperature Material Processes, vol 8, p 397-406, 2004

- [66] C. Delbos, « Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (YSZ, Pérovskite,...) ou métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs. », Thèse de l'Université de Limoges, n°48-2004, 2004
- [67] K.A. Khor, L.G. Yu, S.H. Chan, X.J. Chen, « Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS) », Journal of the European Ceramic Society, vol 23, p 1855-1863, 2003
- [68] L. Gao, J.S. Hong, H. Miyamoto, S.D.D.L. Torre, « Bending strength and microstructure of Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering », Journal of the European Ceramic Society, vol 20, p 2149-2152, 2000
- [69] G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, C. Coddet, F. Machi, « Modification of ceramic thermal spray deposit microstructures implementing in situ laser remelting », Surface and Coating Technology, vol 172, p 279-290, 2003
- [70] A. Pokhmurska, R. Ciach, « Microstructure and properties of laser treated arc sprayed and plasma sprayed coatings », Surface and Coating Technology, vol 125, p 415-418, 2000
- [71] G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, C. Coddet, F. Machi, « Evaluation of modifications induced on pore network and structure of partially stabilized zirconia manufactured by hybrid plasma spray process », Surface and Coating Technology, vol 180-181, p 627-632, 2004
- [72] J.H. Ouyang, S. Sasaki, « Microstructure and tribological characteristics of ZrO₂-Y₂O₃ ceramic coatings deposited by laser-assisted plasma hybrid spraying », Tribology International, vol 35, p 255-264, 2002
- [73] R. Rajendran, V.S. Raja, R. Sivakumar, R.S. Srinivasa, « Reduction of interconnected porosity in zirconia-based thermal barrier coating », Short communication, Surface and Coating Technology, vol 73, p 198-200, 1995
- [74] C.J. Li, X.J. Ning, C.X. Li, « Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells », Surface and Coating Technology, vol 190, p 60-64, 2005

- [75] M. Parish, H.K. Bowen, « Narrow size distribution powders from commercial ceramic powders », Ceramic International, vol 10, n°2, 1984
- [76] M. Planck, « The theory of heat radiation », Dover, 1959
- [77] A. Tricoire, « Barrières thermiques fissurées verticalement par projection plasma pour applications aéronautiques : compréhension des phénomènes, réalisation et caractérisation des dépôts », Thèse de l'Université de Limoges, n°52-2005, 2005
- [78] S. Goutier, « Etude de l'influence des instabilités d'une torche à plasma thermique sur la porosité des dépôts projetés », Rapport de stage de Master de Recherche, Université de Limoges, 2007
- [79] M.L. Zani, « Mesure mécanique – La mesure de rugosité ? Quelques normes et plusieurs dizaines de paramètres », Mesures, n°748, p 59-63, octobre 2003
- [80] M.P. Planche, « Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement », Thèse de l'Université de Limoges, n°37-1995, 1995
- [81] Le logiciel Jets&Poudres est disponible sur le site Internet <http://www.unilim.fr/spcts>

Résumé

Dans l'industrie des semi-conducteurs, les puces électroniques, au cours de leur processus de fabrication, peuvent être revêtues d'un dépôt CVD et/ou PVD, réalisé dans des enceintes en quartz (bell jar). Après utilisation, ces dernières, recouvertes d'un dépôt « polluant », sont nettoyées dans une solution acide. Dans le but d'augmenter la durée de vie de ces enceintes et d'espacer les nettoyages, la société Edwards les protège d'un dépôt rugueux de zircone yttrée réalisé par projection plasma. Cependant, la porosité du dépôt protecteur entraîne une infiltration de la solution chimique de nettoyage jusqu'au quartz. Non seulement, le dépôt « polluant » est décapé, mais aussi le dépôt protecteur en zircone yttrée. L'objectif de cette thèse est de densifier le dépôt de zircone yttrée afin de le rendre imperméable à la solution chimique, permettant sa réutilisation en ne décapant que le dépôt « polluant ». La rugosité du dépôt doit, toutefois, rester élevée. La densification des dépôts va se faire à partir d'une optimisation des paramètres de projection - débit massique, pourcentage d'hydrogène, distance de tir, ... - de la distribution granulométrique de la poudre, de la nature du gaz plasmagène (argon ou azote) et donc de la torche utilisée. Cette optimisation des conditions de tir est effectuée via l'étude des propriétés du plasma, telles que l'enthalpie et les fluctuations de tension aux bornes de la torche, et de leurs influences sur le traitement thermique des particules en vol, la formation des lamelles lors de leur écrasement et la construction des dépôts et leurs propriétés (en particulier leur porosité, rugosité et épaisseur).

Mots clés : projection plasma, zircone yttrée, quartz, densification, fluctuations de tension, fluctuations de température, argon, azote

Abstract

In semiconductor industry, the electronic chips, during their manufacturing process, can be covered with CVD/PVD coatings, carried out inside bell jars. After use, these quartz chambers, layered with a contaminated coating, are cleaned inside an acid solution. In order to increase their time of life and the time between two cleanings, Edwards society masks the chambers with a rough yttria partially stabilized zirconia coating made by plasma spraying process. However, the chemical cleaning solution reaches the quartz substrate through the coating porosity. So, the protected coating is etched at the same time than the contaminated coating. The aim of this research work is to increase the coating density to make it cleanable, in order to remove only the contaminated layer. Nevertheless, the coating roughness must remain high. The coating densification is obtained by optimising the plasma spray parameters (mass flow rate, hydrogen percentage, stand-off distance...), the powder size distribution, the plasma gas mixture composition (argon or nitrogen) and so the plasma torch design. This optimisation of spray conditions is determined by studying plasma properties, such as its enthalpy and its voltage fluctuations, and their influences on the in-flight particle thermal treatment, the corresponding splat formation and the coating growth and properties (especially their porosity, roughness and thickness).

Key words: plasma spray, zirconia, quartz, densification, arc voltage fluctuations, temperature fluctuations, argon, nitrogen