

# UNIVERSITE DE LIMOGES

## ECOLE DOCTORALE

SCIENCE ET INGENIERIE EN MATERIAUX, MECANIQUE, ÉNERGETIQUE ET AERONAUTIQUE

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (UMR CNRS – 6638)

N° 60-2010

## THESE

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par :

**ANTOINE BACCIOCHINI**

Le 24 novembre 2010

**QUANTIFICATION DE L'ARCHITECTURE POREUSE DE  
DEPOTS FINEMENT STRUCTURES (sub-micromètre -  
nanomètre) DE ZIRCON YTTRIEE REALISES PAR  
PROJECTION PLASMA DE SUSPENSION**

Thèse dirigée par Ghislain MONTAVON et Alain DENOIRJEAN

### JURY

<b>Président</b>	P. FAUCHAIS	Université de Limoges
<b>Rapporteurs</b>	P. ECHEGUT	Laboratoire CNRS-CEMHTI, Orléans
	M. JEANDIN	Ecole des Mines de Paris
<b>Examineurs</b>	L. BIANCHI	CEA Le Ripault, Monts
	A. DENOIRJEAN	Université de Limoges
	J. ILAVSKY	Argonne National Laboratory, USA
	L. LUSVARGHI	Università di Modena e Reggio, Italie
	G. MONTAVON	Université de Belfort Montbéliard
<b>Invités</b>	E. MEILLOT	CEA Le Ripault, Monts
	S. VALETTE	Université de Limoges



“Imagination is more important than knowledge”

*A. Einstein*





## REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier les membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse.*

*Merci à M. Pierre FAUCHAIS, Professeur émérite de l'Université de Limoges, d'avoir accepté de présider ma soutenance de thèse.*

*Je remercie M. Patrick ECHEGUT, directeur de recherche CNRS du CEMHTI d'Orléans et M. Michel JEANDIN, Professeur à l'Ecole des Mines de Paris, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Leurs remarques et suggestions lors de la lecture de mon rapport m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier.*

*J'exprime également ma reconnaissance : aux membres du CEA Le Ripault M. Luc BIANCHI et M. Erick MEILLOT, au Professeur assistant de l'Université de Modène (Italie) M. Luca LUSVARGHI, à M. Stéphane VALETTE Maître de Conférence à l'Université de Limoges, ainsi qu'à mes directeurs de thèse M. Ghislain MONTAVON, professeur de l'Université de Belfort-Montbéliard et M. Alain DENOIRJEAN, Chargé de Recherche HDR de l'Université de Limoges, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

*Finally, the last but not least, a special acknowledgment dedicated to M. Jan ILAVSKY, Ph. D. Scientist, Argonne Photon Source, Argonne National Laboratory (IL, USA). Thank you for your full involvement in my thesis and for your presence at my Ph. D. defense.*



# TABLE DES MATIÈRES

<b>Préambule</b> .....	<b>1</b>
<b>I. Etude Bibliographique</b> .....	<b>5</b>
I.1. Les plasmas d'arc soufflé .....	9
I.1.1. Principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé .....	9
I.1.2. Caractéristiques d'une torche à plasma .....	11
I.1.3. Les modes d'accrochage de l'arc .....	15
I.1.4. Entraînement de l'atmosphère environnante .....	16
I.2. Procédé de projection plasma de suspension (SPS) .....	18
I.2.1. Injection de particules .....	18
I.2.2. Injection d'un liquide .....	19
I.2.3. Transferts énergétiques .....	23
I.2.4. Traitement des particules .....	29
I.2.5. Formation des dépôts .....	30
I.3. Caractéristiques des suspensions .....	34
I.3.1. Généralités .....	34
I.3.2. Stabilisation .....	35
I.3.3. Phase liquide .....	36
I.4. Porosités des dépôts projetés .....	39
I.4.1. Etalement des particules .....	41
I.4.2. Porosité globulaire et défauts de contacts .....	45
I.4.3. Fissures .....	47
<b>II. Dispositifs Expérimentaux</b> .....	<b>51</b>
II.1. Les montages expérimentaux .....	55
II.1.1. Les dispositifs de projection .....	55
II.1.2. Les éléments de diagnostic .....	59
II.1.3. Elaboration de la suspension .....	61
II.1.4. Préparation des substrats .....	61
II.1.5. Paramètres de projection .....	63
II.2. Caractérisation des poudres et substrats .....	64
II.2.1. La granulométrie laser .....	64
II.2.2. La mesure de rugosité .....	64

II.3.	Caractérisation des dépôts .....	65
II.3.1.	La diffraction des rayons X.....	65
II.3.2.	L'analyse microstructurale.....	67
II.4.	Propriété thermique – La diffusivité.....	73
II.5.	La mesure de porosité.....	74
II.5.1.	Stéreoéologie.....	75
II.5.2.	Intrusion de liquide.....	76
II.5.3.	Méthodes physiques .....	79
<b>III.</b>	<b>Etude microstructurale.....</b>	<b>85</b>
III.1.	Observation de l'architecture des dépôts SPS .....	89
III.1.1.	Vues en coupe polies.....	89
III.1.2.	Observations à haute résolution .....	93
III.1.3.	Analyses par microscopie en transmission.....	98
III.2.	Etudes de la composition des dépôts.....	103
III.2.1.	Identification des phases cristallographiques.....	103
III.2.2.	Analyses par XPS.....	104
III.3.	Mesures de diffusivité thermique.....	108
III.3.1.	Comparaison APS - SPS .....	108
III.3.2.	Effet des paramètres de projection .....	111
III.4.	Conclusions.....	112
<b>IV.</b>	<b>Comparaison des techniques de caractérisation de la porosité.....</b>	<b>113</b>
IV.1.	L'analyse d'images (AI) .....	117
IV.1.1.	Modifications structurelles de l'échantillon.....	117
IV.2.	Mesure par poussée d'Archimède (AP).....	121
IV.2.1.	Résultats et incertitudes.....	121
IV.2.2.	Limites physiques du procédé .....	123
IV.3.	Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) .....	124
IV.3.1.	Limitations de la méthode .....	124
IV.3.2.	Endommagement structurel.....	124
IV.4.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	124
IV.4.1.	Etude de faisabilité .....	125
IV.4.2.	Stabilité de la mesure .....	125
IV.5.	Pycnométrie à Hélium (He-P).....	126
IV.5.1.	Estimation de l'incertitude .....	126
IV.5.2.	Les mesures de porosité fermée .....	127

IV.5.3.	Première approche d'une structure multi-échelle.....	129
IV.6.	Diffusion des rayons-X aux très petits angles (USAXS).....	131
IV.6.1.	Spectre de diffusion.....	131
IV.6.2.	Distribution de la porosité .....	132
IV.6.3.	Grandeurs caractéristiques .....	134
IV.6.4.	Classification des tailles des pores .....	137
IV.6.5.	Influence du modèle sphérique et incertitudes .....	140
IV.7.	Combinaison des techniques USAXS et He-P.....	142
IV.8.	Conclusions.....	144
<b>V.</b>	<b>Etude de l'évolution de la porosité avec la température.....</b>	<b>147</b>
V.1.	Analyses de la porosité après vieillissement thermique .....	151
V.1.1.	Cycles thermiques .....	151
V.1.2.	Analyse de la porosité .....	151
V.1.3.	Evolution de la porosité.....	154
V.1.4.	Critiques du procédé de vieillissement.....	158
V.2.	Analyses de la porosité in-situ en température .....	159
V.2.1.	Chauffage isotherme .....	159
V.2.2.	Chauffage anisotherme.....	162
V.2.3.	Conclusions .....	166
<b>VI.</b>	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>167</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	
	<b>Publications issues de la thèse</b>	



## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Vue en coupe d'une torche à plasma d'arc soufflé en fonctionnement [10].....	9
Figure I-2 : Evolution du potentiel de conduction en fonction de l'enthalpie massique pour différents mélanges de gaz plasmagène. ....	13
Figure I-3 : Evolution de A) l'enthalpie ; B) la conduction thermique ; C) la viscosité ; en fonction de la température pour différents mélanges gazeux [14]. ....	14
Figure I-4 : Simulation numérique sur les différents modes d'accrochage d'un arc électrique dans une torche à plasma ; A) mode oscillant, B) mode fluctuant [17]. ....	15
Figure I-5 : Différentes régions transitoires d'un jet de plasma [19]. ....	17
Figure I-6 : Profils radiaux des rapports des concentrations atomiques O/Ar et N/Ar en fonction du diamètre de tuyère, pour un plasma Ar-H <sub>2</sub> (45/15 Nl.m <sup>-1</sup> ), I=400A, à 20 mm de la sortie de tuyère [18]. ....	17
Figure I-7 : Détails du procédé de projection plasma de suspension. ....	18
Figure I-8 : Photographie de l'opération de projection avec le procédé SPS. ....	20
Figure I-9 : Différents régimes de fragmentation de goutte par un jet de gaz en fonction du nombre de Weber gazeux [38]. ....	23
Figure I-10 : Evolution du flux thermique imposé au substrat en fonction de la distance de projection et pour différent mélange plasmagène. ....	29
Figure I-11 : Représentation schématique des mécanismes de traitement des particules en fonction de leur mode de fabrication [32]. ....	30
Figure I-12 : Profil et microstructure des cordons déposés par SPS [37]. ....	32
Figure I-13 : Vue en coupe de dépôts SPS réalisés par différentes équipes ;A) Gross <i>et al.</i> [44], B) Kassner <i>et al.</i> [45], C) Rampon <i>et al.</i> [43], D) Tingaud <i>et al.</i> [46]. ....	33
Figure I-14 : Clichés MEB basse et haute résolution de dépôts SPS d'alumine ; a) dans le cas d'une suspension aqueuse ; b) dans le cas d'une suspension éthylique [59]. ....	38
Figure I-15 : Représentation schématique de l'architecture d'un dépôt micrométrique réalisé par projection thermique [27]. ....	40
Figure I-16 : Morphologie de particules d'alumine projetées par plasma en fonction de la vitesse et de la température avant impact [76]. ....	41
Figure I-17 : Observations de la solidification d'une particule micrométrique fondue sur des substrats de différentes morphologies (x correspond aux espaces entre les obstacles) ; A) surface avec plots ; B) surface avec trous [80]. ....	43
Figure I-18 : Représentation schématique de l'étalement d'une goutte en fonction de la température du substrat ; A) $T_{\text{sub}} < T_{\text{crit}}$ ; B) $T_{\text{sub}} > T_{\text{crit}}$ [84]. ....	44

Figure I-19 : Variation de l'étalement et de l'adhésion de la particule en fonction de la température du substrat [86].....	45
Figure I-20 : Représentations schématiques de mauvais étalements de lamelles qui génèrent des pores ; A) mauvais recouvrement ; B) fragmentation de la lamelle ; B) et D) mauvais remplissage des anfractuosités de la surface. ....	45
Figure I-21 : Représentation schématique de la formation de pores par effet d'ombrage [92]. .....	46
Figure I-22 : Evolution des contraintes de trempe, thermiques et résiduelles en cours de projection en fonction de la température du substrat (cas des céramiques sur métaux) [97]...	47
Figure I-23 : A) Représentation schématique vue du dessus (à gauche) et vu en coupe (à droite), de la structure d'une lamelle céramique d'un dépôt plasma [100] ; B) Coupe métallographique d'un dépôt plasma d'alumine imprégné de cuivre électrodéposé [102].....	48
Figure I-24 : Réseau de porosité d'un dépôt d'alumine réalisé par projection plasma conventionnelle ; A) micro-tomographie ;B) analyse quantitative [103].....	49
Figure II-1 : Déplacement du substrat par rapport à la torche.....	56
Figure II-2 : Positionnement de l'injecteur par rapport à l'axe de la torche .....	56
Figure II-3 : Détails de la vue en coupe d'un injecteur de seconde génération. ....	57
Figure II-4 : Images prises des caméras pour le contrôle de l'injection de suspension ; camera 1=horizontale ; caméra 2=verticale. ....	59
Figure II-5 : Représentation de la hauteur totale $R_z$ sur le profil d'une surface [7].....	65
Figure II-6: Représentation schématique de la loi de Bragg .....	66
Figure II-7 : Interaction électron-atome .....	67
Figure II-8 : Interaction électron-matière.....	68
Figure II-9 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la taille des pores [111].	73
Figure II-10 : Schéma du circuit équivalent à 2 constantes de temps pour l'EIS. ....	78
Figure II-11 : Description détaillée du « ring » d'Argonne Photon Source [122]. ....	81
Figure II-12 : Détails des éléments qui constituent le montage d'analyse USAXS (Bonse-Hart) [123].....	82
Figure II-13 : Détails du four Linkam ; A) vue intérieur, B) vue extérieure.....	82
Figure III-1 : Comparaison, de vues en coupe ; A) d'un dépôt d'Y-PSZ par APS (Ar-H <sub>2</sub> 22% vol.)-430A ; B) d'un dépôt épais d'Y-PSZ par SPS (Ar-H <sub>2</sub> 8% vol.), à des grossissements semblables. ....	89
Figure III-2 : Vue en coupe polie d'un dépôt SPS (Ar-He 33% vol.)-600A de faible épaisseur. .....	90
Figure III-3 : Observation en fracture d'un dépôt SPS d'Y-PSZ (Ar-H <sub>2</sub> 25% vol.)-600A .....	91



Figure III-4 : Dépôts SPS vues du dessous au niveau de l'interface dépôt-substrat : A) (Ar-He 33% vol.)-600A ; B) (Ar-H <sub>2</sub> 8% vol.)-600A.....	92
Figure III-5 : Cliché MEB-FEG en fracture d'un dépôt d'Y-PSZ (Ar-He 33% vol.), à l'interface substrat-dépôt.....	93
Figure III-6 : Détails de la croissance colonnaire à travers les particules empilées d'un dépôt SPS. (Ar-H <sub>2</sub> 8% vol.) .....	94
Figure III-7 : Fracture d'un dépôt d'Y-PSZ élaborée par SPS (Ar-He 33% vol.) - Observation dans l'épaisseur du dépôt. ....	95
Figure III-8 : Etalement des particules d'Y-PSZ projetées par un plasma ; A) (Ar-H <sub>2</sub> 8% vol.)-500A ; B) (Ar-He 33% vol.)-500A ; sur un substrat en zircone APS préchauffé à différentes températures. ....	97
Figure III-9 : Détails à fort grossissement des angles de contacts des particules de zircone écrasées sur un substrat Y-PSZ. ....	98
Figure III-10 : Observation MET (en vue plane) d'un dépôt SPS (Ar-He 33%vol.)-500 A... ..	99
Figure III-11 : A) Vue plane d'un dépôt SPS (Ar-He 33%vol.) – 500 A ; B) le cliché de diffraction des électrons selon l'axe de zone [100] de la phase cubique de ZrO <sub>2</sub> ; C) le spectre EDS associé.....	100
Figure III-12 : Observations MET en coupe d'un dépôt SPS (Ar-He 33%vol.) – 500 A ; A) la structure colonnaire ; B) cliché de diffraction des électrons correspondant. ....	102
Figure III-13 : Observation en coupe transverse d'un dépôt SPS (Ar-He 33%vol.) – 500 A.....	102
Figure III-14 : Comparaison entre les différents diagrammes de diffraction des rayons-X... ..	103
Figure III-15 : Spectre global d'un dépôt SPS d'Y-PSZ projeté par SPS (Ar-H <sub>2</sub> 8% vol.) 500A.....	105
Figure III-16 : Spectre haute résolution du pic C 1s. ....	105
Figure III-17 : Spectre haute résolution de la région énergétique Zr 3d. ....	106
Figure III-18 : Spectre global d'un substrat 304L préchauffé par plasma (Ar-He 30% vol.)-500A et injection d'éthanol.....	107
Figure III-19 : Mécanismes de décomposition de l'éthanol et du méthanol [133]. ....	107
Figure III-20 : Etat de l'art sur les mesures de diffusivité thermique. ....	109
Figure III-21 : Comparaison des mesures de diffusivité thermique entre des dépôts APS et SPS. ....	110
Figure III-22 : Détails des mesures de diffusivité thermique des dépôts SPS. ....	111
Figure IV-1 : Cliché MEB d'un dépôt décollé de son substrat par l'étape de découpage pré-enrobage. ....	118
Figure IV-2 : Décollement d'un dépôt SPS lors de sa préparation métallographique. ....	118

Figure IV-3 : Clichés MEB à $\times 16000$ d'un dépôt SPS d'Y-PSZ ; A) arrachements des particules du dépôt (SE) ; B) phénomène de beurrage entre les grains (BSE).....	120
Figure IV-4 : Vue en coupe d'un dépôt SPS d'Y-PSZ fissuré lors de l'étape de polissage. .	120
Figure IV-5 : Evaluation de la déviation standard en fonction de la masse de l'échantillon.	127
Figure IV-6 : Détail des porosités considérées ; A) dans le cas de la poussée hydrostatique (AP) ; B) dans le cas de la pycnométrie (He-P). En gris le matériau, en blanc la porosité fermée.....	129
Figure IV-7 : Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur $q$ .....	132
Figure IV-8 : Représentation de la distribution du volume poreux en fonction du diamètre des pores ; A) échelle logarithmique ; B) échelle linéaire.....	133
Figure IV-9 : Détails des distributions de taille de pores – Représentation des 3 premières populations de pores nanométriques pour différentes conditions d'élaboration.....	138
Figure IV-10 : Représentation des populations des pores les plus larges, pour différentes conditions d'élaboration.....	139
Figure IV-11 : Evolution de la taille des pores en fonction des populations et pour les différents paramètres opératoires. ....	139
Figure IV-12 : Représentation de la géométrie des pores en fonction du facteur de forme...	140
Figure IV-13 : Influence de la variation du ratio $l/L$ sur la distribution des tailles de pores.	141
Figure IV-14 : Comparaison des mesures de porosités réalisées par USAXS et He-P, en fonction des paramètres d'élaboration des dépôts SPS.....	143
Figure IV-15 : Comparaison des dimensions caractéristiques de la porosité et des particules utilisées dans les procédés APS et SPS.....	145
Figure V-1 : Détails des cycles thermiques de vieillissement en four à pression atmosphérique. ....	151
Figure V-2 : Observations de la structure des dépôts SPS après vieillissement sous air à pression atmosphérique.....	152
Figure V-3 : Détails des pores de taille nanométrique après vieillissement de 100 h à 1100°C. ....	152
Figure V-4 : Clichés MEB-FEG de l'interface substrat-dépôt après vieillissement de 100 heures ; A) à 800°C ; B) à 1100°C.....	153
Figure V-5 : Evolution de la distribution en volume de la porosité en fonction de la taille ; A) à 800°C ; B) à 1100°C.....	155
Figure V-6 : Evolution des taux de porosités en fonction des différents traitements thermiques.....	157
Figure V-7 : Cycle thermique du vieillissement à 1100°C. ....	159

Figure V-8 : Evolution des distributions en volume de la porosité en fonction du temps de vieillissement.....	160
Figure V-9 : Evolution de la surface spécifique en fonction du cycle thermique. ....	161
Figure V-10 : Evolutions parallèles du taux de porosité et de la surface spécifique avec le temps. ....	161
Figure V-11 : Cycle thermique de chauffage continu. ....	162
Figure V-12 : Evolution des distributions en volume de la porosité en fonction de la température de vieillissement.....	163
Figure V-13 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température. ....	165
Figure V-14 : Evolution de la porosité et de la surface spécifique en fonction de la température.....	165



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Propriétés physico-chimique de l'eau et de l'éthanol. [10] .....	37
Tableau II-1 : Conditions d'élaboration des substrats céramiques APS. ....	58
Tableau II-2 : Protocole de polissage des substrats céramiques APS.....	58
Tableau II-3 : Caractéristiques de mesure de l'Accuraspray g3 .....	60
Tableau II-4 : Composition de la suspension de zircone partiellement stabilisée.....	61
Tableau II-5 : Composition du substrat en acier 304L [104]. ....	62
Tableau II-6 : Protocole de polissage des substrats 304L utilisés pour la projection de suspension. ....	62
Tableau II-7 : Paramètres de préparation des substrats avant projection. ....	62
Tableau II-8 : Paramètres opératoires utilisés .....	63
Tableau II-9 : Fiches JCPDS-ICDD relatives à la zircone. ....	67
Tableau II-10 : Protocole de tronçonnage.....	70
Tableau II-11 : Protocole de polissage des échantillons enrobés.....	70
Tableau II-12 : Paramètres des populations diffusantes pour la macro « Modeling II ». ....	84
Tableau IV-1 : Résultats de porosité mesurés par AP sur des dépôts SPS élaborés avec la torche Sulzer-Metco F4MB.....	122
Tableau IV-2 : Résultats de porosité mesurés par AP sur des dépôts SPS élaborés avec la torche labo. type F4. ....	122
Tableau IV-3 : Résultats des mesures de porosité fermée par p He-P, des dépôts SPS élaborés avec la torche Sulzer-Metco F4MB.....	127
Tableau IV-4 : Résultats des mesures de porosité fermée par He-P, des dépôts SPS élaborés avec la torche labo type F4.....	128
Tableau IV-5 : Taux de porosité fermée représentatifs des pores inférieurs à 1 $\mu\text{m}$ , pour les dépôts élaborés avec la torche Sulzer-Metco F4MB.....	130
Tableau IV-6 : Résultats des mesures de porosité par USAXS pour les dépôts SPS élaborés avec la torche Sulzer-Metco F4MB.....	134
Tableau IV-7 : Résultats des mesures de porosité par USAXS pour les dépôts SPS élaborés avec la torche labo type F4.....	135



## NOMENCLATURE LATINE

DENOMINATION	SIGNIFICATION	UNITE
$C$	Concentration	mol.L <sup>-1</sup>
$c_p$	Chaleur spécifique massique	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$d_{hkl}$	Distance inter réticulaire	m
$d$	Diamètre	
$d_p$	Diamètre de particules	
$E$	Energie	eV
$e_{dc}$	Epaisseur de double couche	m
$f$	Fréquence	Hz
$\dot{h}$	Enthalpie massique	J.kg <sup>-1</sup>
$\bar{h}$	Enthalpie massique moyenne	
$h$	Coefficient de transfert thermique convectif	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
$I_a$	Intensité de courant d'arc	A
$L$	Longueur	m
$l$	Largeur	
$L_v$	Chaleur latente de vaporisation	J.kg <sup>-1</sup>
$m$	Masse	kg
$\dot{m}$	Débit massique	kg.s <sup>-1</sup>
$P$	Pression	Pa
$p_{th}$	Pertes thermiques	W
$q$	Vecteur de diffusion	Å <sup>-1</sup>
$Q_e$	Débit volumique	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
$r$	Rayon	m
$R_a$	Rugosité moyenne	
$R_t$	Hauteur totale du profil	

$r_p$	Résistance de polarisation	$\Omega$
$r_c$	Résistance électrique des câbles d'arrivée de courant	
$r_e$	Résistance de l'électrolyte	
$S$	Section – surface d'intégration	$m^2$
$T$	Température	K
$t$	Temps	s
$U_a$	Tension d'arc	V
$U_R$	Potentiel répulsif	
$v_g$	Vitesse du gaz / du plasma	$m.s^{-1}$
$v_p$	Vitesse de la particule	
$V_p$	Volume des pores	$m^3$
$W_u$	Puissance	W



# NOMENCLATURE GRECQUE

SYMBOLE	SIGNIFICATION	UNITE
$\varepsilon$	Taux de porosités	%
$\zeta$	Potentiel électrocinétique	V
$\eta_g$	Viscosité du gaz	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\theta$	Angle	deg
$\bar{\kappa}$	Conductivité thermique moyenne intégrée	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\kappa_p$	Conductivité thermique de la particule	
$\lambda$	Longueur d'onde	m
$\mu_{th}$	Rendement thermique	-
$\nu_g$	Libre parcours moyen des molécules de gaz	m
$\rho$	Masse volumique	$\text{kg.m}^{-3}$
$\rho_{theo}$	Masse volumique théorique	
$\xi$	Taux d'étalement	-
$\sigma_l$	Tension de surface du liquide	$\text{N.m}^{-1}$
$\nu$	Fréquence	Hz
$\nu_c$	Viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$\varphi$	Flux thermique	$\text{W.s}^{-1}$
$\omega$	Pulsation	$\text{rad.s}^{-1}$
$\Phi$	Diamètre	m
$\Delta P_{is}$	Surpression isentropique	Pa
$\Delta T$	Ecart de température	K

# NOMBRES ADIMENSIONNELS

DENOMINATION	SIGNIFICATION
$Bi$	Nombre de Biot
$C_D$	Coefficient de trainée
$(hkl)$	Indices de Miller
$K$	Paramètre de Sommerfeld
$Kn$	Nombre de Kundsén
$Nu$	Nombre de Nusselt
$Oh$	Nombre d'Ohnesorge
$Pr$	Nombre de Prandtl
$Re$	Nombre de Reynolds
$R_{sk}$	Facteur d'asymétrie
$R_{ku}$	Facteur d'aplatissement
$St$	Nombre de Stokes
$We$	Nombre de Weber
$Z$	Charge électronique

## ABREVIATIONS

ABREVIATION	SIGNIFICATION / TRADUCTION
IA	Image Analysis Analyse d'images
APS	Atmospheric Plasma Spraying Projection plasma conventionnelle
BSE	Back Scattered Electrons Mode de détection des électrons rétrodiffusés (MEB)
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
DRX	Diffraction des rayons X
FEG	Field Emission Gun Source à effet de champ
He-P	Helium Pycnometry Pycnométrie à hélium
MEB	Microscope(ie) électronique à balayage
MET	Microscope(ie) électronique à transmission
MIP	Mercury Intrusion Porosimetry Porosimétrie par intrusion de mercure
AP	Archimedean Porosimetry Poussée d'Archimède
SE	Secondary Electrons Mode de détection des électrons secondaire (MEB)
SAED	Selection Area Electron Diffraction Diffraction des électrons en sélection d'aire
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy Spectroscopie d'impédance électrochimique
SOFC	Solid Oxyde Fuel Cell Pile à combustible à électrolyte solide
SPS	Suspension Plasma Spraying Projection plasma de suspension

TBC	Thermal Barrier Coating Revêtement de barrière thermique
USAXS	Ultra-Small-Angles X-ray Scattering Diffusion des rayons X aux très petits angles
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy Spectroscopie de photons X
Y-PSZ	Ytria-Partially-Stabilized Zirconia Zircone partiellement stabilisé à l'yttrine





# Préambule

Les dépôts épais ( $> 50 \mu\text{m}$ ) de céramiques, d'alliages métalliques, ou de cermets, élaborés par projection plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique, sont très largement employés pour conférer à des pièces et composants de systèmes industriels, des propriétés de surface singulières. Cette technique habituellement désignée par son acronyme anglais APS (Atmospheric Plasma Spraying) permet d'élaborer des dépôts augmentant les performances et la durée de vie des dits systèmes. A titre d'exemples, on pourra citer (liste non-exhaustive) :

- les dépôts visant à réduire l'usure abrasive et le coefficient de frottement. Par exemple les dépôts thermiques biphasés  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  sont utilisés comme des barrières de protection à l'abrasion [1], les dépôts de carbure de tungstène de type WC-Co sont également très employés pour leur grande dureté et forte ténacité [2,3],
- les dépôts visant à limiter la corrosion soit sous forme d'une barrière de diffusion comme les dépôts de types  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-NiAl}$  ou encore  $\text{MgZrO}_3\text{-NiAl}$  [4], soit sous forme d'une couche sacrificielle de type Zn-Al qui offre une protection cathodique à la surface revêtue [5,6],
- les dépôts visant à isoler électriquement, tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  utilisés pour leurs propriétés diélectriques [7],
- les dépôts visant à isoler thermiquement, les revêtements à base de zircone stabilisée avec un oxyde de type yttrine ou magnésie ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ ) ont déjà fait leurs preuves comme utilisation en tant que barrière thermique [8,9].

Les propriétés fonctionnelles de ces dépôts, mais également les propriétés mécaniques dépendent de leur composition (composition chimique, impureté, homogénéité, etc...), de leur structure (taille, orientation, homogénéité, etc...) et des défauts/singularités qu'ils renferment. Au titre de ces singularités, l'architecture poreuse joue un rôle prédominant qui sera expliqué ultérieurement.

Afin d'augmenter les performances des dépôts, une voie possible est la diminution de l'échelle de la microstructure. Ainsi, aux dépôts micrométriques (dimension caractéristique des

précurseurs de l'ordre d'une trentaine de micromètres), se substituent progressivement des dépôts sub-micrométriques (0,3 à 1  $\mu\text{m}$ ) voire nanométriques (20 à 80 nm).

Elaborer par projection thermique des dépôts finement structurés requiert des évolutions majeures des procédés. Si le principe de base reste inchangé (des particules sont injectées dans un jet de plasma thermique en expansion pour y être simultanément accélérée et fondue en vue de s'écraser à la surface de la pièce à revêtir pour former des lamelles, de l'empilement desquelles résulte le dépôt), le mode d'injection des particules change radicalement : à une injection de précurseurs par un gaz porteur, se substitue une injection au moyen d'un liquide vecteur. C'est là un changement majeur et les phases de fragmentation du jet liquide en gouttes et la vaporisation de la phase liquide deviennent de nouvelles étapes dans le procédé qu'il convient de particulièrement maîtriser pour élaborer des dépôts. Les travaux de recherches visent toujours actuellement à atteindre une compréhension globale des mécanismes survenant durant ces étapes en vue de les contrôler. Concernant la structure des dépôts, sa diminution d'échelle a pour corollaire la diminution de celle des défauts ou singularités, au titre desquels l'architecture poreuse. Cela induit irrémédiablement des effets majeurs sur les caractéristiques et propriétés des dépôts. Comprendre ces effets requiert en premier lieu de pouvoir quantifier l'architecture poreuse. Comme il le sera explicité plus loin, les méthodes de quantification de la structure poreuse utilisées jusqu'à présent dans le cas de dépôts micrométriques trouvent leur limite dans le cas de dépôt sub-micrométrique, *a fortiori* dans le cas de dépôt nanométriques.

A ce jour, les travaux de la communauté internationale ont été principalement axés sur la compréhension des mécanismes survenant durant l'opération de projection, moins sur la compréhension des mécanismes de formation des dépôts et sur leur structure.

Ce travail se propose d'être une contribution à cette meilleure connaissance en étant axé plus spécifiquement sur l'analyse de l'architecture poreuse. Pour ce faire, des dépôts de même composition chimique (zircone yttrée), mais présentant des structures d'échelles différentes (c'est à dire une sub-micrométrique, l'autre nanométrique) ont été élaborés et étudiés. Après une phase d'étude préliminaire visant à identifier les méthodes appropriées de caractérisation de l'architecture poreuse, à l'issue de laquelle la diffusion de rayons X aux très faibles angles et la pycnométrie ont été identifiées, la phase principale a consisté à quantifier ces architectures poreuses de dépôts élaborés avec plusieurs jeux de paramètres opératoires. En parallèle, certains dépôts parmi les plus représentatifs ont été soumis à des vieillissements thermiques et l'évolution de leur architecture poreuse quantifiée.



Les principaux résultats sont les suivants:

- les pores au sein de dépôts sub-micrométriques ou nanométriques sont de même dimension caractéristique que la structure,
- le taux de porosité totale s'échelonne de 10 à 20 % en fonction des conditions opératoires d'élaboration,
- la distribution des tailles de pores se révèle être multimodale (5 à 7 modes à l'inverse de celle des dépôts conventionnels micrométrique qui est bimodale), s'échelonnant du nanomètre au micromètre,
- une architecture poreuse majoritairement connectée à la surface du dépôt,
- 80% des pores (en nombre) présentent des dimensions inférieures à 30 nm.

De ces caractéristiques découlent plusieurs spécificités :

- la non percolation de liquide comme l'eau au sein de l'architecture poreuse malgré son caractère ouvert, laissant envisager de tels dépôts comme barrière de diffusion vis à vis des liquides,
- des propriétés d'isolation thermique semble-t-il excellentes en raison très certainement d'un effet prononcé de raréfaction du régime d'écoulement gazeux au sein des pores, due à leur dimension nanométrique inférieure au libre parcours moyen moléculaire,
- une relativement faible sensibilité au frittage (dans les conditions retenues) dès lors que seuls les plus petits des pores sont affectés et qu'ils représentent un volume cumulé relativement faible (le volume de 80% des plus petits pores représente de l'ordre du dixième seulement de la porosité).

Ces deux dernières spécificités laissent envisager l'utilisation de tels dépôts comme barrières thermiques.

L'ensemble de ces éléments sont abordés dans ce manuscrit dont la structure se décompose de la manière suivante. Le premier chapitre est dédié aux détails de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé et à ces différentes caractéristiques. Le procédé de projection thermique de suspension SPS (Suspension Plasma Spraying) est décrit au travers des mécanismes d'injection, de fragmentation du liquide dans le plasma, mais également au travers des transferts de quantité de chaleur/mouvement aux particules jusqu'à la formation du dépôt.

Finalement, la description des différentes porosités présentes dans les dépôts de projection thermique et leurs caractéristiques clôture cette première partie.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés pour la caractérisation de la structure poreuse des dépôts élaborés par SPS. Cela passe par la description complète du montage expérimental de projection thermique, des outils de diagnostic et de la matière première (poudre, substrats, ect..). Puis, les différentes techniques de caractérisations de la matière première, des dépôts et de la porosité sont explicitées.

Le troisième chapitre s'attache à la présentation des premiers résultats sur la microstructure des dépôts SPS. Il s'agit d'une première description réalisée à l'aide d'observations au microscope électronique à balayage et en transmission, de l'étude des phases cristallines présentes dans les dépôts et de l'analyse de la diffusivité thermique.

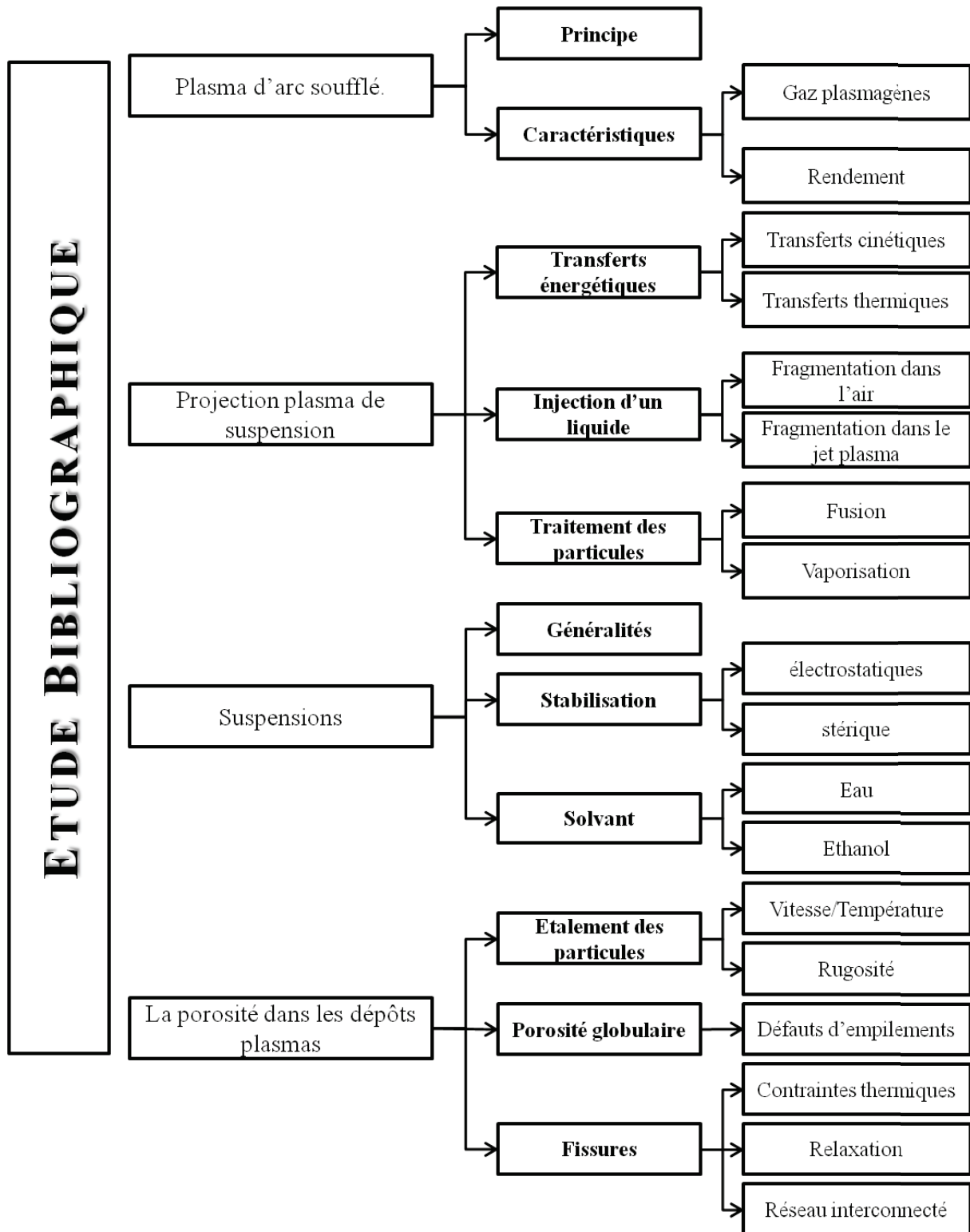
Le quatrième chapitre est dédié à la comparaison des techniques de caractérisation de la porosité. Les techniques d'analyses utilisées conventionnellement pour des dépôts micrométriques sont employées afin de quantifier la porosité présente dans les dépôts SPS. La pertinence des mesures ainsi que le caractère approprié des procédés de caractérisation amène ensuite à écarter certaines techniques. Finalement la porosité contenue dans les dépôts SPS est caractérisée grâce à la combinaison de la diffusion des rayons X aux très faibles angles et de la pycnométrie à hélium, pour une large gamme de paramètre d'élaboration.

Le cinquième chapitre présente l'étude de l'évolution de la porosité avec la température. Les caractéristiques de la porosité sont analysées ex-situ après vieillissement sous air dans un four en fonction de la température et de la durée des cycles thermiques. Cependant, certains inconvénients du procédé de vieillissement ont orientés l'étude vers des analyses in-situ de la porosité afin de décrire au mieux le comportement des dépôts en température, notamment en analysant l'évolution de la surface spécifique de la porosité.

Les conclusions de ces travaux ainsi que les perspectives qui en découlent sont finalement abordées dans la conclusion générale.

# **I. *ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

Plan du chapitre dédié à l'étude bibliographique.



## SOMMAIRE DU CHAPITRE I

I.1.	Les plasmas d'arc soufflé .....	9
I.1.1.	Principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé .....	9
I.1.2.	Caractéristiques d'une torche à plasma .....	11
I.1.3.	Les modes d'accrochage de l'arc .....	15
I.1.4.	Entrainement de l'atmosphère environnante .....	16
I.2.	Procédé de projection plasma de suspension (SPS) .....	18
I.2.1.	Injection de particules .....	18
I.2.2.	Injection d'un liquide .....	19
I.2.3.	Transferts énergétiques .....	23
I.2.4.	Traitement des particules .....	29
I.2.5.	Formation des dépôts .....	30
I.3.	Caractéristiques des suspensions .....	34
I.3.1.	Généralités .....	34
I.3.2.	Stabilisation .....	35
I.3.3.	Phase liquide .....	36
I.4.	Porosités des dépôts projetés .....	39
I.4.1.	Etallement des particules .....	41
I.4.2.	Porosité globulaire et défauts de contacts .....	45
I.4.3.	Fissures .....	47



## I.1. Les plasmas d'arc soufflé

### I.1.1. Principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé

Il convient dans un premier temps de rappeler le fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé qui sera l'outil retenu pour élaborer les couches de projection thermique considérées dans ce travail dès lors que plusieurs de ses spécificités, comme par exemple la stabilité temporelle de l'arc électrique entre les électrodes contrôlant l'enthalpie du jet, ont un effet direct sur l'objet d'étude retenu ici : l'architecture poreuse de dépôts céramiques élaborés par projection plasma. Une torche à plasma d'arc soufflé est constituée de deux électrodes : une anode en cuivre parfois chemisée de tungstène qui canalise les gaz plasmagènes vers la sortie de la tuyère et une cathode en tungstène dopée à la thorine (2% en masse de  $\text{ThO}_2$ ), entre lesquelles est généré un arc électrique. Les gaz injectés en amont de la torche sont chauffés par effet Joule et partiellement ionisés par les électrons de l'arc électrique, formant ainsi un plasma qui suit le sens de l'écoulement. En fonction des conditions expérimentales, le plasma généré peut atteindre en sortie de torche des températures supérieures à 10000 K. A une telle température, la densité du plasma formé est environ 30 fois moins importante que celle des gaz injectés. Il en résulte une accélération du jet gazeux, au niveau de l'arc électrique, avec des vitesses qui restent subsoniques mais qui peuvent dépasser les  $2000 \text{ m.s}^{-1}$  en sortie de tuyère. Le plasma est initié à l'aide d'une décharge électrique générée à haute tension et haute fréquence (5-10 kV et quelques MHz) qui claque entre la pointe de la cathode conique et la paroi cylindrique de l'anode. Une fois que l'arc électrique s'est développé, il est maintenu sous faible tension (quelques dizaine de volt) et forte intensité (plusieurs centaines d'ampère). La Figure I-1 représente une vue en coupe d'une torche à plasma en fonctionnement, où plusieurs zones peuvent être distinguées.

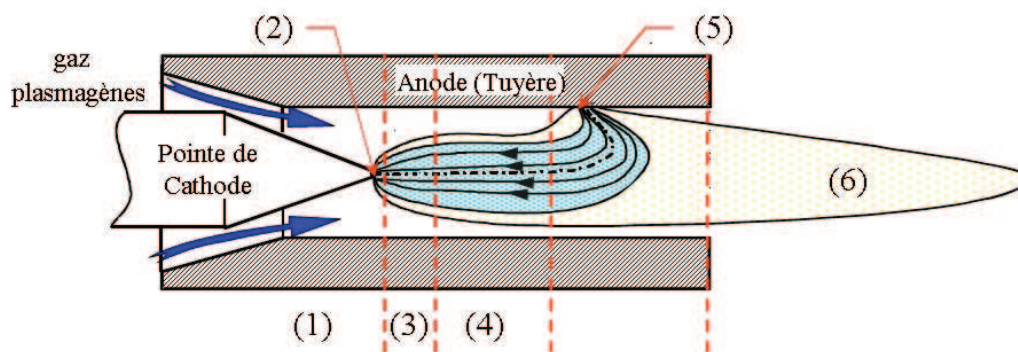


Figure I-1 : Vue en coupe d'une torche à plasma d'arc soufflé en fonctionnement [10].

- Zone (1) : Elle correspond à la zone d'injection des gaz plasmagènes froids. Leur mode d'injection (longitudinale, radiale, etc...) conditionnent l'écoulement au voisinage de la pointe de la cathode et influent fortement sur les propriétés et le comportement de l'arc électrique [11].
- Zone (2) : Il s'agit de la zone d'émission des électrons qui se trouve à la pointe de la cathode. Cette zone est appelée tâche cathodique et correspond habituellement à une surface de quelques dixièmes de  $\text{mm}^2$ .
- Zone (3) : Les électrons arrachés à la cathode forment une colonne d'arc caractérisée par un écoulement laminaire et une enveloppe isotherme à l'intérieur de laquelle la conductivité électrique des gaz est suffisamment élevée pour permettre le passage du courant. La température minimale nécessaire à la conduction électrique dépend du mode d'injection des gaz, de la géométrie de la cathode, mais surtout de la nature et du débit massique des gaz plasmagènes. Par exemple, pour l'hélium pur, une température de 14000 K est nécessaire pour qu'il soit conducteur tandis que 7000 K suffisent à l'hydrogène ou l'argon [10].
- Zone (4) : Elle correspond à la colonne d'arc développée. La taille de cette zone varie en fonction des mélanges de gaz plasmagène.
- Zone (5) : C'est la zone d'accrochage de l'arc électrique qui permet de boucler le circuit électrique. L'accrochage a lieu lorsque la couche de gaz « froid » entourant la colonne s'est suffisamment réchauffé. L'écoulement des gaz froids en périphérie de la tuyère provoque une constriction de la colonne d'arc. La surface de la tâche anodique étant faible (de l'ordre du millimètre carré), il se produit un échauffement intense, pouvant conduire à la fusion, voire l'évaporation du matériau d'anode. Même un refroidissement par eau sous pression ne permet pas d'évacuer le flux thermique imposé localement à l'anode dès lors qu'il peut dépasser les  $10^9 \text{ W.m}^{-2}$ . Il est donc nécessaire que le point d'accrochage se déplace continuellement pour garder l'intégrité de la tuyère. La colonne d'arc est soumise d'une part à une force de trainée provoquée par l'écoulement des gaz et d'autre part à des forces de Lorentz. Ces forces ont tendance à allonger la colonne d'arc et par conséquent à augmenter la tension



d'arc jusqu'à atteindre la tension de claquage. Alors l'arc électrique se réamorçait en un autre point de la tuyère, à une distance inférieure.

- Zone (6) : Elle correspond à 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, une température et une vitesse élevées, pénètre dans un milieu plus dense, à température ambiante et immobile. 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 [12]. L'atmosphère environnante, l'air dans la majorité des procédés, entraînée par ce tourbillon, s'engouffre alors dans le jet.

## **I.1.2. Caractéristiques d'une torche à plasma**

### **I.1.2.1. Rendement thermique et enthalpie**

Mis à part les paramètres intrinsèques de la torche utilisée (*i.e.*, la géométrie de la tuyère, l'injection des gaz, le rendement...), le fonctionnement est régi par des paramètres expérimentaux accessibles à l'opérateur tels que le diamètre de la tuyère, la nature et le débit des gaz plasmagènes, ou encore l'intensité d'arc. Ces paramètres sont qualifiés d'extrinsèques. D'autres paramètres peuvent être mesurés facilement comme la tension d'arc, le débit et les températures du circuit de refroidissement. Ces grandeurs permettent de déterminer les pertes thermiques aux électrodes ( $p_{th}$ ), le rendement de la torche ( $R_{th}$ ) ainsi que l'enthalpie massique du jet de plasma ( $h$ ).

Les pertes thermiques peuvent être définies par :

$$p_{th} = (Q_e \cdot c_p \cdot \Delta T) - (r_c \cdot I_a^2) \quad (\text{Eq. I.1})$$

Avec  $Q_e$  le flux d'eau de refroidissement,  $c_p$  la capacité calorifique de l'eau,  $\Delta T$  la différence de température entre l'entrée et la sortie d'eau de refroidissement,  $r_c$  la résistance électrique des câbles d'alimentation et  $I_a$  l'intensité du courant d'arc.

Le rendement thermique,  $\mu_{th}$  est alors défini comme suit :

$$\mu_{th} = 1 - \left( \frac{p_{th}}{U_a \cdot I_a} \right) \quad (\text{Eq. I.2})$$

L'enthalpie massique,  $\dot{h}$  (J.kg<sup>-1</sup>), disponible d'un plasma supposé en équilibre thermodynamique s'écrit sous la forme d'un rapport entre la puissance électrique utile,  $W_u$ , et le débit massique de gaz plasmagènes injectés dans la torche,  $\dot{m}$  :

$$\dot{h} = \frac{W_u}{\dot{m}} = \frac{\mu_{th} \cdot U_a \cdot I_a}{\dot{m}} \quad (\text{Eq. I.3})$$

Le modèle développé par V. Rat *et al.* [13] assimile l'écoulement plasma en sortie de tuyère à un écoulement produit de manière isentropique à partir du même flux d'enthalpie massique. Le coefficient isentropique,  $\gamma$ , est directement lié à l'enthalpie du plasma, il décrit l'effort hydrodynamique des gaz, et l'expression  $(\gamma-1)$  correspond à la part d'énergie interne, par unité de volume, qui sera convertie en énergie mécanique correspondante à une impulsion. Le ratio  $(\gamma-1)/\gamma$  décrit la conversion de l'énergie thermique en énergie cinétique. Dans le cadre de ce modèle, on définit la surpression isentropique,  $\Delta P_{is}$ , occasionnée par la production du plasma par :

$$\Delta P_{is} = \frac{\gamma-1}{2\gamma} \cdot \frac{\dot{m}^2 \cdot \bar{h}}{P_a \cdot S^2} \quad (\text{Eq. I.4})$$

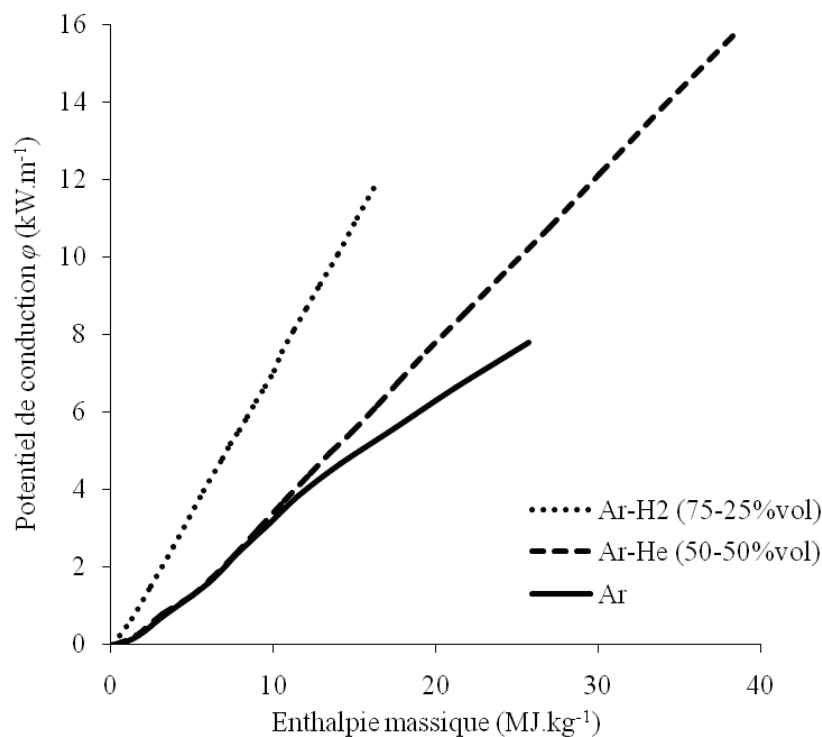
Avec  $P_a$  la pression atmosphérique et  $S$  la section du canal de la tuyère.

Il convient de noter que la variation de pression isentropique est inversement proportionnelle à  $d^4$  (avec  $d$  le diamètre interne de la tuyère). De ce fait lorsque le diamètre de la tuyère diminue, la pression augmente de manière significative, entraînant la variation des propriétés de l'écoulement et de la vitesse.

### **I.1.2.2. Influence des gaz plasmagènes**

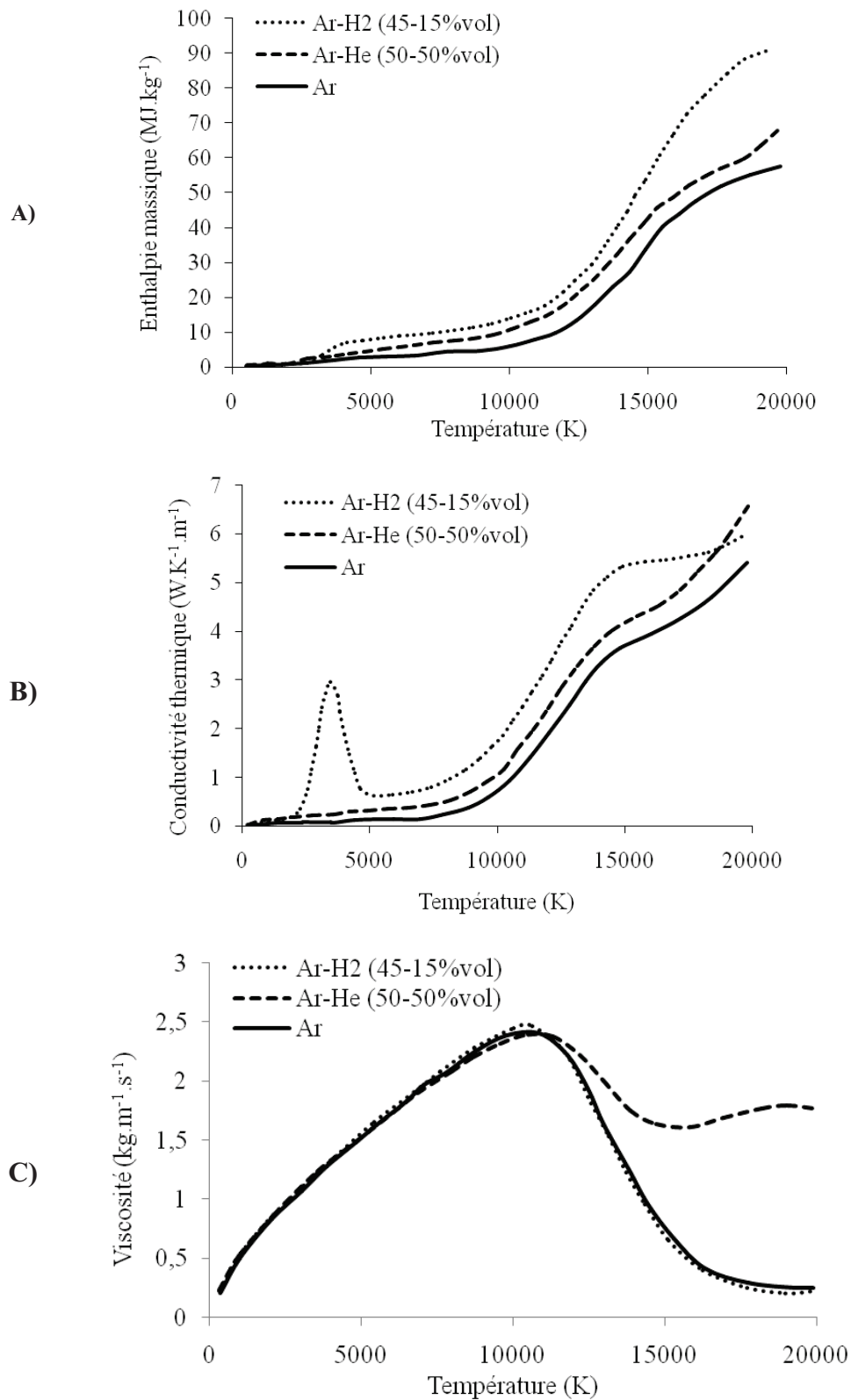
Le mélange de gaz plasmagène se compose le plus souvent de deux gaz, le premier est un gaz lourd qui contribue à transférer la quantité de mouvement du plasma aux particules injectées. Le choix est alors limité à l'argon (40 g/mole) ou à l'azote moléculaire (28 g/mole) tandis que les gaz secondaires sont soit de l'hélium, soit du dihydrogène. Seuls les mélanges Ar-He et Ar-H<sub>2</sub> seront détaillés puisque l'azote n'est pas utilisé au cours des travaux.

Le dihydrogène est employé pour son potentiel de conduction élevé (cf. Figure I-2) qui présente une double particularité. D'une part, l'ajout de dihydrogène provoque une constriction du pied d'arc, ce qui entraîne une augmentation de la tension et donc de l'enthalpie (cf. Figure I-3a). D'autre part, il permet d'augmenter le transfert thermique entre le plasma et les particules (cf. Figure I-3b), du fait de sa dissociation vers 3500 K et de la première ionisation de l'atome d'hydrogène vers 10000 K. De plus, il est important de noter que l'augmentation du potentiel de conduction par ajout de dihydrogène entraîne une élévation de la vitesse d'éjection des gaz par l'intermédiaire de l'enthalpie [13].



**Figure I-2 : Evolution du potentiel de conduction en fonction de l'enthalpie massique pour différents mélanges de gaz plasmagène.**

L'hélium quand à lui, entraîne une augmentation de la viscosité (cf. Figure I-3C). De plus, la température de première ionisation (environ 14000 K) est plus élevée que lors du mélange avec l'hydrogène, ce qui contribue à la stabilisation de l'arc. L'écoulement du plasma est alors plus laminaire et les phénomènes d'engouffrement d'atmosphère environnante en périphérie sont moins importants ce qui permet à l'écoulement de conserver ses propriétés et son homogénéité sur une plus grande distance.



**Figure I-3 : Evolution de A) l'enthalpie ; B) la conduction thermique ; C) la viscosité ; en fonction de la température pour différents mélanges gazeux [14].**

### I.1.3. Les modes d'accrochage de l'arc

L'observation de l'accrochage de l'arc est impossible avec la configuration cathode-anode des torches à plasma. Cependant des expériences réalisées sur des électrodes planes. Wutzke *et al.* ont notamment démontré qu'il existe plusieurs comportements de l'arc [15]. Ces modes de fonctionnement ont également fait l'objet d'étude par simulation numérique par Moreau *et al.* [16] ou encore Trelles *et al.* [17], ce qui permet une meilleure compréhension du phénomène (cf. Figure I-4).

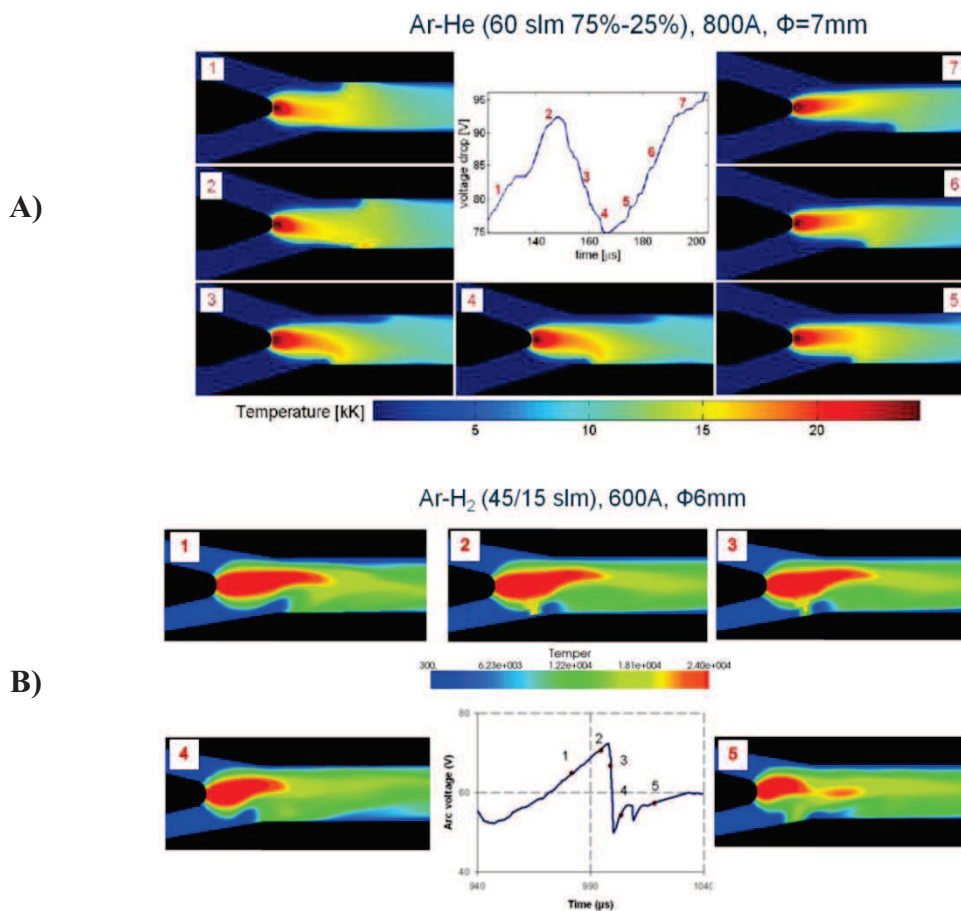


Figure I-4 : Simulation numérique sur les différents modes d'accrochage d'un arc électrique dans une torche à plasma ; A) mode oscillant, B) mode fluctuant [17].

- Mode stable – « Steady » : Il correspond à une colonne d'arc stationnaire. Ainsi, la tache anodique est fixe et la tension constante dans le temps. Ce mode de fonctionnement provoque la destruction rapide de l'anode.
- Mode oscillant – « Take over » : Ce mode d'accrochage correspond à un pied d'arc qui naît pendant que l'autre s'éteint progressivement. Cela se traduit par des

oscillations quasi-sinusoïdales de la tension d'arc ( $\Delta U_a/U_a \sim 0,1$ ). Il est essentiellement observé avec des gaz monoatomiques tels que l'argon ou l'hélium (cf. Figure I-4a).

- Mode fluctuant – « Restrike » : Le mode restrike (ou de réamorçage) est caractérisé par un mouvement du point d'attachement de l'arc sur anode. La longueur de l'arc augmente jusqu'à ce qu'un court-circuit apparaisse (cf. Figure I-4b). Les fluctuations de tension sont caractérisées par des dents de scie et peuvent atteindre 100% ( $\Delta U_a/U_a \sim 1$ ).

#### **I.1.4. *Entrainement de l'atmosphère environnante***

Dans le cas où la torche fonctionne à pression atmosphérique et à l'air libre, la grande différence de vitesse entre le jet de plasma et l'atmosphère crée un enroulement de la couche d'air en cisaillement à la sortie de la tuyère et amène à la formation de vortex en anneaux qui sont poussés en aval par l'écoulement plasma en entraînant de l'air ambiant au sein du jet plasma. Par ailleurs, des vortex plus larges naissent le long de l'axe, ils se déforment autour du jet de plasma et finissent par s'enchevêtrer. La distorsion des vortex engendre des turbulences et des instabilités dans le jet plasma (cf. Figure I-5).

Le diamètre de la tuyère utilisée joue également un rôle dans la quantité d'air entraînée. Les études de jets de plasma par l'intermédiaire de mesures par spectroscopie d'émission [18], ont démontré que l'utilisation d'une tuyère de 6 mm augmente le rapport des concentrations atomiques O/Ar et N/Ar au cœur même du jet de plasma par rapport à l'utilisation d'une tuyère de 10 mm comme le montre l'évolution des profils radiaux (cf. Figure I-6). Ces évolutions sont justifiées par les changements des profils de vitesse lors de la diminution du diamètre de tuyère. En effet, lorsque le diamètre passe de 6 à 10 mm, le profil radial de vitesse (assimilé à une fonction gaussienne) s'aplatit et s'élargit, ce qui se traduit par une diminution de vitesse. Ceci explique que le plasma soit moins turbulent lorsque la tuyère a un diamètre de 10 mm et donc entraîne moins d'air ambiant.

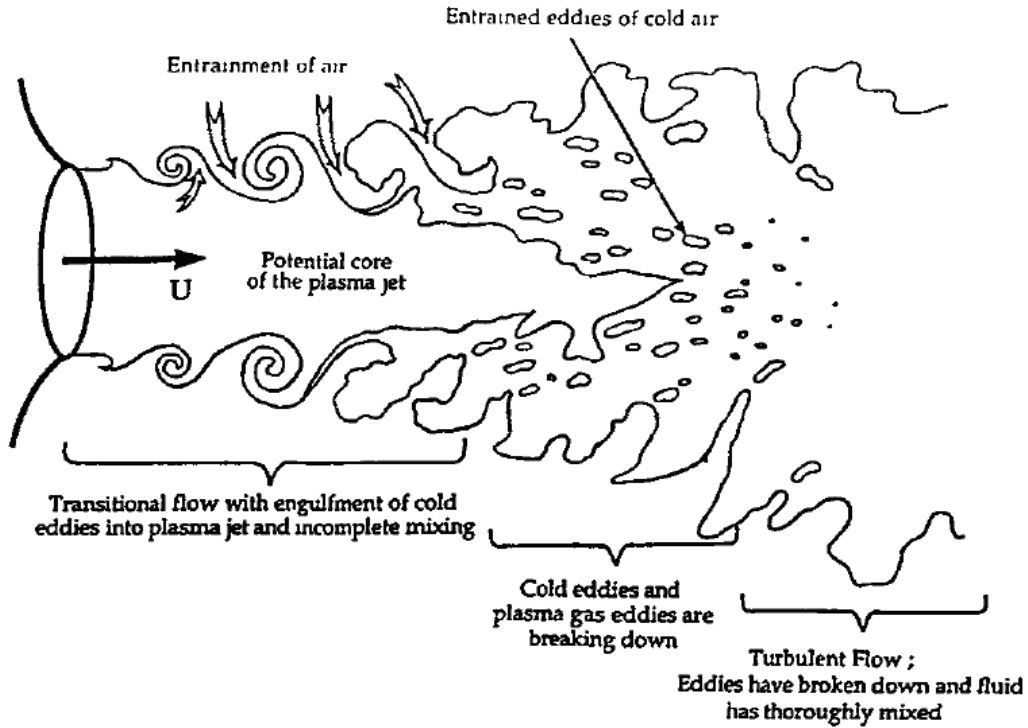


Figure I-5 : Différentes régions transitoires d'un jet de plasma [19].

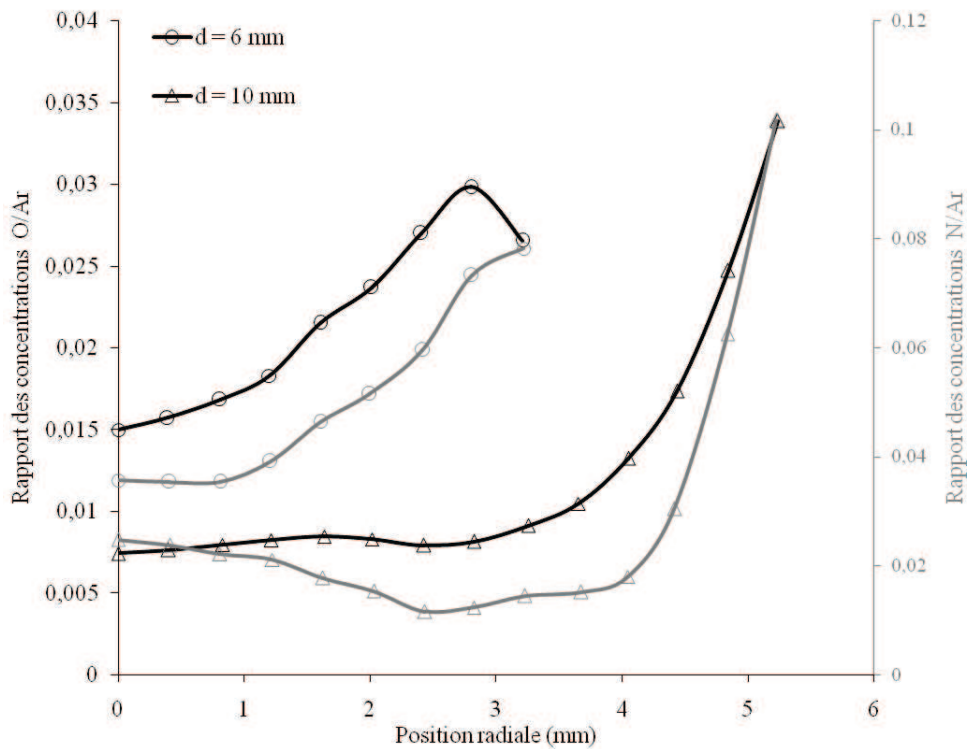


Figure I-6 : Profils radiaux des rapports des concentrations atomiques O/Ar et N/Ar en fonction du diamètre de tuyère, pour un plasma Ar-H<sub>2</sub> (45/15 Nl.m<sup>-1</sup>), I=400A, à 20 mm de la sortie de tuyère [18].

## I.2. Procédé de projection plasma de suspension (SPS)

### I.2.1. Injection de particules

Parmi tous les types de projection par plasma, le procédé de projection plasma de suspension est relativement récent et toujours en développement [10]. Cette technique permet de projeter des poudres de taille sub-micrométrique à nanométrique. Cette différence est déjà un atout majeur par rapport à la projection plasma conventionnel, ne pouvant traiter que des poudres de taille micrométrique.

En effet, dans les procédés classiques, la poudre est injectée dans le plasma à l'aide d'un gaz porteur : c'est lui qui donne la quantité de mouvement nécessaire aux particules pour leur bonne pénétration dans le jet de plasma, c'est-à-dire jusqu'à son cœur. La quantité de mouvement des particules  $m_p v_p$  ( $m_p$  la masse de la particule et  $v_p$  la vitesse moyenne de la particule) doit être du même ordre que la quantité de mouvement qu'impose la densité de mouvement du jet plasma,  $\rho v^2$  ( $\rho$  la masse volumique du plasma et  $v$  sa vitesse moyenne), qui varie tout au long de la trajectoire des particules.

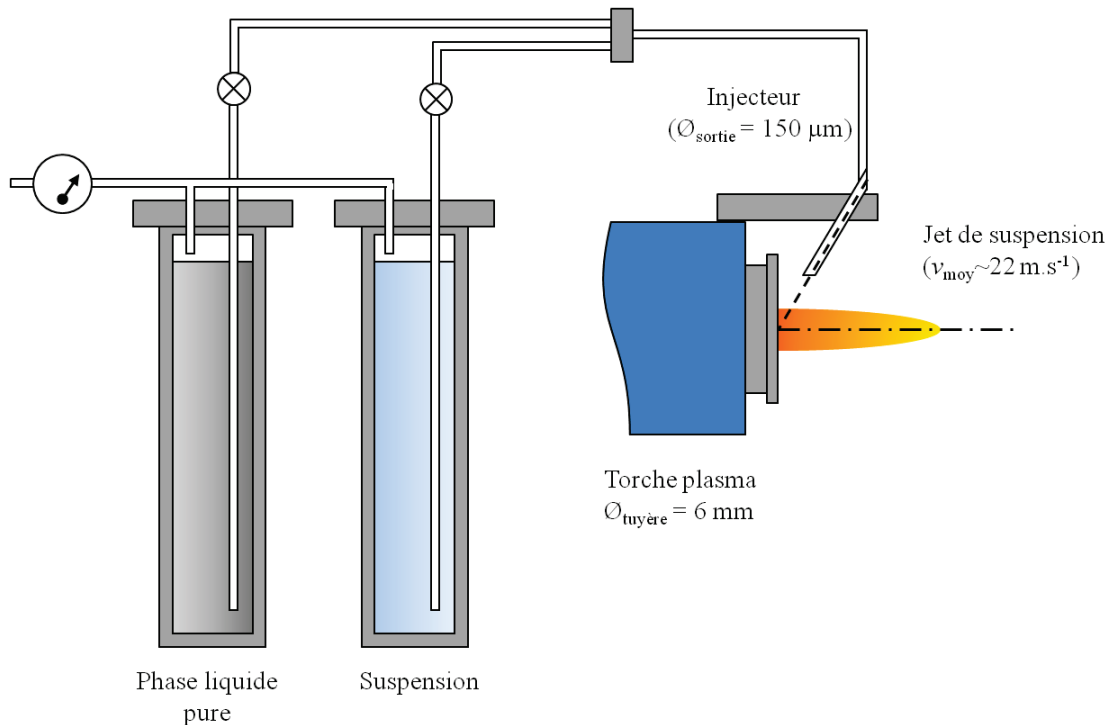


Figure I-7 : Détails du procédé de projection plasma de suspension.



Concernant la variation de la quantité de mouvement des particules, elle n'est que peu affectée par leur vitesse, qui elle-même est peu sensible aux variations de diamètres de celles-ci. Par contre, la masse variant dans des proportions cubiques par rapport au diamètre, la quantité de mouvement se voit donc réduite d'un facteur 1000 lorsque la masse diminue d'un facteur 10. Il est donc nécessaire d'augmenter la vitesse des particules via la vitesse du gaz porteur. Or, l'injection de particules inférieure à 10  $\mu\text{m}$  impose de travailler avec des débits de gaz porteur trop importants ( $>8 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ce qui provoque des perturbations du jet de plasma, voire sa disruption ne permettant plus un traitement efficient. L'injection d'une suspension permet de fournir la quantité de mouvement nécessaire au bon entrainement des particules sub-micrométriques/nanométrique dans le plasma en raison de la masse volumique plus élevée des liquides vecteurs par rapport aux gaz porteurs (facteur 1000 en première approximation). La Figure I-7 détail l'installation de ce procédé développé depuis quelques années au sein du laboratoire SPCTS.

Le SPCTS n'est pas le seul à développer ce procédé. Les pionniers dans ce domaine sont Bouyer et Gitzhofer [20], de l'université de Sherbrooke (Canada), qui en 1997 ont déposé un brevet sur l'injection de suspension dans un plasma RF. Au même moment, Berndt et Karthikeyan, de l'université de SUNY (New-York, USA) commencent à publier les premiers résultats de leurs recherches sur la synthèse de poudre nanométrique et la réalisation de dépôt par projection thermique de suspension [21,22].

### **I.2.2. Injection d'un liquide**

L'injection de liquide dans le jet plasma a été développée pour palier les problèmes d'injection et de traitement de particules sub-micrométriques. Le filet de liquide injecté est alors une suspension de particules nanométriques.

Différents systèmes d'injection ont été mis au point permettant la pénétration d'un liquide dans un jet de plasma. En fonction du système employé, l'injection peut se faire soit sous forme d'un train de gouttes ou d'un jet de liquide continu (cf. Figure I-8), dans le cas des injecteurs mécaniques, soit sous forme d'un nuage de gouttelettes pour les injecteurs pneumatiques. En raison de la large distribution en taille et en vitesse des gouttes et de la divergence du jet et malgré leur grande facilité de mise en œuvre, les nébuliseurs pneumatiques sont souvent écartés.

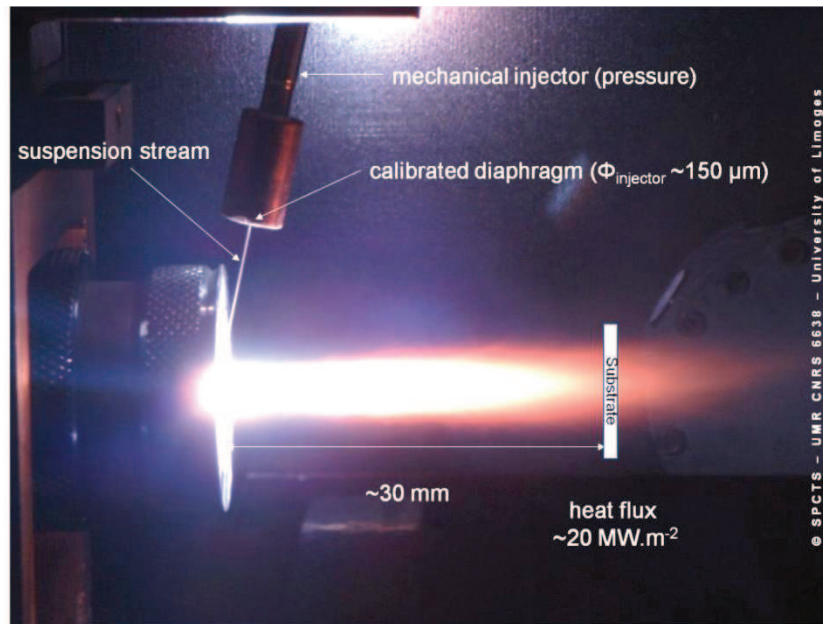


Figure I-8 : Photographie de l'opération de projection avec le procédé SPS.

### I.2.2.1. Fragmentation du liquide

Dans le cas des systèmes d'injection mécanique, le liquide est acheminé depuis un réservoir vers l'injecteur à l'aide d'un gaz sous pression. Si l'injecteur est placé à une distance suffisamment éloignée du plasma, le jet peut alors se rompre et former un jet rectiligne de gouttes, il s'agit en fait d'une fragmentation primaire liée à la formation d'ondes de surfaces dont la longueur d'onde est caractéristique du régime de fragmentation. Plusieurs régimes de fragmentation ont été identifiés par des critères visuels. La fragmentation primaire a été divisée en quatre régimes qui sont fonction de la vitesse d'injection du jet :

- le régime de Rayleigh : les forces de tension de surface sont seules mises en jeu. Les ondes de surface sont de grande longueur d'onde et s'amplifient le long du jet jusqu'à atteindre une valeur critique au-delà de laquelle le jet continu se transforme en gouttes, de tailles plus importantes que celle du jet.
- Régime de « first wind-induced breakup » : lorsque la vitesse du jet est suffisamment grande pour ne plus être négligée, les ondes de surface générées ont de grandes longueurs d'ondes mais inférieures à celles générées dans le régime de Rayleigh. La rupture du jet se fait loin de l'injecteur et le diamètre des gouttes est de l'ordre de celui du jet.

- Régime de « second wind-induced breakup » : L'effet d'inertie augmente et les instabilités ont donc des longueurs d'ondes plus petites. Les gouttes apparaissent peu après la sortie de l'injecteur et ont un diamètre inférieur à celui du jet.
- Régime d'atomisation : sous l'effet du cisaillement du jet liquide par le gaz avoisinant, les instabilités de surface ont de très petites longueurs d'ondes et de très petites gouttes se forment dès la sortie de l'injecteur.

Dans le cas des faibles vitesses, seules les forces de tensions de surfaces interviennent dans la rupture du jet et il s'agit du régime de Rayleigh [23]. Lorsque la vitesse augmente, l'apparition de la vitesse critique dépend du rapport entre les forces aérodynamiques et les forces de tension de surface. Ce rapport est décrit par le nombre adimensionnel de Weber gazeux ( $We$ ) :

$$We = \frac{\rho_g v_l^2 d_l}{\sigma_l} \quad (\text{Eq. I.14})$$

Avec,  $\rho_g$  la masse volumique du gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $v_l$  la vitesse uni-axiale du jet ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $d_l$  le diamètre de la goutte (m) et  $\sigma_l$  la tension de surface du liquide ( $\text{kg.s}^{-2}$ ).

La valeur de la vitesse critique est liée à une valeur particulière du nombre de Weber gazeux, lui même relié par le nombre d'Ohnesorge du jet ( $Oh$ ), qui définit le rapport des forces visqueuses à la tension superficielle et aux forces d'inertie, c'est-à-dire qui caractérise la dynamique des surfaces libres.

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l d_l \sigma_l}} \quad (\text{Eq. I.15})$$

Une augmentation du nombre adimensionnel d'Ohnesorge se traduit par l'augmentation du nombre de Weber et donc par un retard à la fragmentation.

Dans cette étude, la fragmentation du liquide lors de son injection se situe entre le régime de Rayleigh et celui du first wind-induced breakup. C'est-à-dire que le jet continu de liquide va se fragmenter en gouttes de plusieurs centaines de micromètres de diamètre, juste avant de pénétrer le jet de plasma.

### I.2.2.2. *Fragmentation dans le jet de plasma*

Une fois que les gouttes de liquide sont injectées dans le plasma, celles-ci subissent une seconde fragmentation ( $\sim \mu\text{s}$ ), ce qui a pour effet de créer des gouttelettes de taille inférieures. Cette seconde fragmentation peut avoir des origines mécaniques ou thermiques. La fragmentation mécanique résulte des instabilités existant à l'interface des deux fluides du fait de la différence de densité et de vitesses entre le liquide et le plasma. Les études sur la fragmentation de gouttes s'appuient sur le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte :

- la force de traînée (s'oppose au déplacement de la goutte),
- la force de Laplace (due à la différence de pression à l'interface entre les fluides),
- la force visqueuse (forces de frottement tangentielles).

De ces forces découlent trois contraintes qui s'exercent sur la surface de la goutte :

- une contrainte externe qui déforme la goutte,
- une contrainte due à la tension inter-faciale qui s'oppose à la déformation,
- une contrainte visqueuse liée à la viscosité du fluide à l'intérieur de la goutte.

Le nombre adimensionnel de Weber (Eq. I.14), correspond ainsi au rapport entre la force qui tend à déformer la goutte et celle qui tend à la stabiliser. De ce fait un Weber important indique que la goutte va se déformer rapidement et à l'inverse un Weber petit montre que la goutte tend à résister à la déformation.

L'observation de la fragmentation d'une goutte isolée exposée à un flux gazeux isotherme à basse température (température ambiante) et à grande vitesse, a permis de déterminer les modes de fragmentation des gouttes et de les relier au nombre de Weber gazeux (cf. Figure I-9)

- $We \leq 12$  « vibrational break-up » : la goutte entre en résonance avec l'écoulement et se brise. Le temps de fragmentation est long et le phénomène est non négligeable.
- $12 < We \leq 50$  « bag break-up » : la goutte s'aplatit et prend la forme d'un sac qui se perce en son centre.
- $50 < We \leq 100$  « bag and jet break up » : la goutte prend la forme d'un sac et un jet liquide apparaît au milieu.
- $100 < We \leq 350$  « sheet stripping » : la goutte s'aplatit et des filaments de liquide sont arrachés en périphérie.

- $350 < We$  « wave crest stripping » : la surface de la goutte est parcourue par des vagues. Lorsque l'amplitude de ces oscillations est suffisamment forte, la goutte se brise et il y a une fragmentation qualifiée de catastrophique.

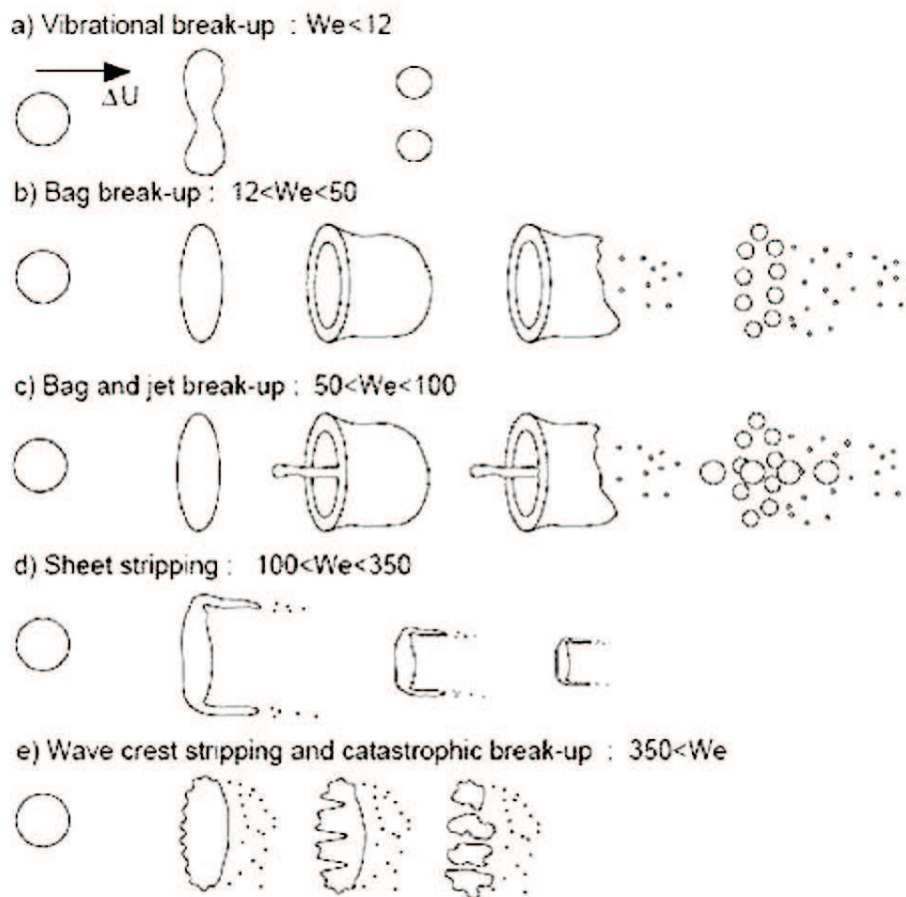


Figure I-9 : Différents régimes de fragmentation de goutte par un jet de gaz en fonction du nombre de Weber gazeux [24].

Même si ces différents régimes de fragmentation permettent d'appréhender le phénomène, il n'existe cependant aucune donnée dans la littérature concernant des jets chauds anisothermes comme les jets de plasma.

### I.2.3. Transferts énergétiques

#### I.2.3.1. Transfert de quantité de mouvement

Une fois les particules injectées dans le jet de plasma, celui-ci va transmettre une partie de son énergie cinétique et thermique aux particules. Les transferts entre plasma et particules sont difficiles à quantifier du fait: de la distribution en taille et en masse des particules; mais aussi

à cause des gradients longitudinaux et radiaux de vitesse et de température, au sein du jet de plasma fluctuant spatialement, qui induisent une dispersion des vitesses et des trajectoires [25] [26]. La vitesse des particules dépend de la vitesse et de la viscosité du plasma, différentes forces agissent sur les particules dans l'écoulement plasma et conditionnent leurs trajectoires :

- la force de trainée qu'exerce le fluide (plasma) sur les particules,
- la force de gravité des particules, considérée comme négligeable devant les autres forces,
- la force d'inertie des particules lors de leur pénétration dans le plasma, qui dépend de la vitesse d'injection et de la taille des particules,
- la force de thermophorèse due aux gradients de température, et donc de viscosité, dans la couche limite entourant la particule. Elle a pour effet de faire migrer les particules sub-micrométriques vers la périphérie du jet plasma.

A grande vitesse, la force de trainée est prépondérante lorsque la particule pénètre dans le plasma et elle est proportionnelle à l'énergie du fluide en mouvement et à un facteur qui dépend de la forme et de l'orientation de la particule par rapport à la direction de la vitesse. De ce coefficient de trainée,  $C_D$ , va dépendre la trajectoire des particules. L'expression du coefficient de trainée dépend des caractéristiques de l'écoulement exprimé au travers du nombre adimensionnel de Reynolds qui décrit le rapport des forces d'inertie aux forces visqueuses. Dans le cas de particules, ou de gouttes immergées dans un jet de plasma, l'expression du coefficient de trainée suivante est fréquemment considérée [27-28]

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{6}{1+\sqrt{Re}} + 0,4 \quad (\text{Eq. I.5})$$

On rappelle que le nombre adimensionnel de Reynolds s'exprime suivant :

$$Re = \frac{\rho_g d_p (v_g - v_p)}{\mu_g} \quad (\text{Eq. I.6})$$

Avec  $\rho_g$  la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $\mu_g$  la viscosité dynamique ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),  $d_p$  le diamètre (m),  $v_g$  et  $v_p$  les vitesses respectives de la phase gazeuse et de la particule ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

Cependant, ce coefficient ne tient pas compte des gradients de température dans la couche limite. Il est également nécessaire de prendre en compte l'effet de raréfaction pour des particules inférieures à la dizaine de micromètres. Le coefficient de trainée doit donc être pondéré par deux facteurs [29]. En effet, lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz  $v_g$ , devient grand par rapport au diamètre des particules  $d_p$ , le nombre adimensionnel de Kundsén  $Kn$ , augmente sensiblement. Ce nombre, caractérisant le régime d'un écoulement (continu ou raréfié), s'exprime suivant :

$$Kn = \frac{v_g}{d_p} \quad (\text{Eq. I.7})$$

Pour des valeurs de  $Kn$  supérieures à  $10^{-2}$ , le milieu n'est plus considéré comme continu et le coefficient de trainée  $C_D$ , diminue alors significativement et les transferts plasma-particules sont moins efficaces [30].

Hong-Bing Xiong *et al.* [31] ont travaillé récemment sur la modélisation de l'injection de suspension de nanoparticules dans un jet de plasma. Il en ressort que les particules de taille nanométrique injectées dans le plasma sont très rapidement accélérées jusqu'à une vitesse proche de celle du plasma. En comparaison avec des particules micrométriques, les temps d'accélération sont de deux ordres de grandeurs plus faibles (de l'ordre de quelques microsecondes pour les particules d'une centaine de nanomètre, contre plusieurs centaines de microsecondes pour des particules de quelques micromètres) [32].

Dans le cas des particules de taille nanométrique, leur comportement lorsqu'elles sont injectées dans un jet de plasma thermique peut être radicalement différent d'une configuration plus conventionnelle considérant des particules micrométriques. D'un point de vue physique, l'ampleur de la dispersion des particules dans les couches de cisaillement du jet de plasma au voisinage de la surface du substrat peut être décrite par le nombre adimensionnel de Stokes [33], qui décrit le rapport entre l'énergie d'une particule et l'énergie dissipée par frottement avec le fluide et qui est défini comme suit :

$$St = \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot v_p}{18 \cdot e_{dc} \cdot \mu} \quad (\text{Eq. I.8})$$



Avec  $\rho_p$  la masse volumique de la particule ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $d_p$  le diamètre des particules (m),  $v_p$  la vitesse des particules ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $e_{dc}$  l'épaisseur de la couche limite à la surface du substrat (m) et  $\mu$  la viscosité dynamique du plasma ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Pour des nombres de Stokes élevés ( $St \gg 1$ ), les particules ne sont pas soumises aux mouvements des vortex du plasma et elles suivront donc une trajectoire rectiligne au sein du plasma. Dans le cas où la dispersion entre particule et fluide est inférieure à l'unité ( $St \ll 1$ ), les particules vont être soumises à l'influence des changements de vitesses au sein du plasma et leur trajectoire sera fonction du déplacement du fluide. Par exemple, au voisinage du substrat, les particules seront déviées parallèlement à la surface car elles n'auront plus assez d'énergie cinétique pour traverser la couche limite à la surface du substrat [34].

Pour des nombres de Stokes intermédiaire ( $St \approx 1$ ), les particules auront une trajectoire quasi-rectiligne. Cependant, il est important de garder à l'esprit que le nombre de Stokes ne peut pas être un indicateur valide lorsque le nombre de Reynolds de la particule est très supérieur à l'unité, car une partie du nombre de Stokes est dérivée en supposant que seule la force de traînée agit sur la particule [35]. Dans le cas d'une particule nanométrique ( $v_p \sim 300 \text{ m.s}^{-1}$ ), le nombre adimensionnel de Reynolds est d'approximativement 3000, tandis que pour une particule micrométrique ( $v_p \sim 500$  à  $600 \text{ m.s}^{-1}$ )  $Re > 2.10^6$ .

En considérant une épaisseur de double couche d'un dixième de millimètre ( $10^{-4}$  m), une vitesse de particule d'environ  $300 \text{ m.s}^{-1}$  pour une distance de projection de 40 à 50 mm et une viscosité dynamique comprise entre 10 et  $12.10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [14], le nombre adimensionnel de Stokes, pour une particule de 100 nm, est de l'ordre de 0,1, c'est à dire que leur trajectoire sera déviée au voisinage du substrat.

### **I.2.3.2. Transferts thermiques**

La qualité des revêtements obtenus par projection plasma dépend de la vitesse mais aussi de l'état de fusion de la particule à l'impact. Les transferts thermiques sont donc à prendre en compte dans le traitement des particules. Il existe plusieurs mécanismes de transfert thermiques :

- les transferts par conduction/convection dans la couche limite autour de la particule,
- le transfert par rayonnement,
- les transferts qui ont lieu lors de réactions chimiques ou physiques éventuelles (oxydation ou recombinaison des particules chargées).



Le phénomène de conduction/convection est toutefois généralement considéré comme prépondérant [36]. Le coefficient de transfert thermique est calculé à partir des nombres adimensionnels de Nusselt,  $Nu$ , de Reynolds,  $Re$ , et de Prandtl,  $Pr$ . Il est rappelé que le nombre de Nusselt exprime le rapport entre le transfert thermique total et le transfert thermique conductif et que le nombre de Prandtl celui entre la diffusivité de quantité de mouvement et la diffusivité thermique.

$$Nu = \frac{d_p h}{\bar{\kappa}} \quad (\text{Eq. I.9})$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\bar{\kappa}} \quad (\text{Eq. I.10})$$

Avec,  $h$ , le coefficient de transfert thermique ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ),  $\bar{\kappa}$ , la conductivité thermique moyenne intégrée du plasma ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $c_p$ , la capacité calorifique du plasma ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Afin d'estimer le transfert thermique il faut aussi prendre en compte le rapport entre les conductivités thermiques du plasma,  $\bar{\kappa}$ , et de la particule  $\kappa_p$ , exprimées par le nombre adimensionnel de Biot,  $Bi$ .

$$Bi = \frac{\bar{\kappa}}{\kappa_p} \quad (\text{Eq. I.11})$$

Si  $Bi > 0,01$  le phénomène de conduction interne a lieu et le chauffage de la particule n'est plus uniforme. Il se développe alors au sein de la particule un fort gradient thermique qui peut amener dans certains cas extrêmes de matériaux présentant de faibles conductivités thermiques, comme la zircone par exemple ( $\kappa_p \sim 3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), à obtenir des particules où le noyau est encore solide tandis qu'en surface une couche vaporisée apparaît.

Les estimations sur les temps et distances nécessaires aux particules pour atteindre la fusion montrent que les particules nanométriques atteignent la température de fusion en quelques microsecondes après l'évaporation de la phase liquide. Cependant leurs taille implique également une faible inertie thermique ce qui amène à un temps de solidification plus court que des particules micrométriques [31].

### I.2.3.3. Flux transféré au substrat

Dans les conditions où s'opère la projection thermique par voie liquide (SPS), le substrat se trouve entre 30 et 60 mm de la sortie de tuyère. Pour ces faibles distances de projection, le plasma est encore en phase de recombinaison et le dard du jet de plasma peut se trouver dans des conditions limites en contact direct avec le substrat et/ou le dépôt en construction. Contrairement à la projection conventionnelle où les distances de tirs sont beaucoup plus grandes (~100 à 150 mm), les flux thermiques mesurés en statique dans le cas de la projection SPS sont supérieurs d'un ordre de grandeur : typiquement 20 à 30 MW.m<sup>-2</sup> contre 2 à 3 MW.m<sup>-2</sup> pour le procédé APS [37].

Etchart-Salas *et al.* ont donné une expression analytique approchée du flux thermique imposé au substrat dans le cas d'une plaque en mouvement devant le plasma (*i.e.* en dynamique), regroupant l'influence des différents paramètres de projection [38] :

$$\varphi_s = \left( a_\varphi \sqrt{\frac{Pr}{\nu_c}} \right) \cdot \bar{h}^{2/3} \cdot f(L) \quad (\text{Eq. I.12})$$

Avec  $a_\varphi$  un coefficient approché numériquement,  $Pr$ , le nombre de Prandtl (décrit ci-avant),  $\nu_c$ , la viscosité cinématique du jet de plasma (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),  $\bar{h}$ , l'enthalpie moyenne à la sortie de la torche et  $f(L)$ , une fonction dépendant de la distance de projection.

Cette relation, même si elle reste une approximation, a le mérite de souligner l'importance de l'enthalpie massique et des propriétés des gaz plasmagènes sur le transfert thermique. Expérimentalement le flux mesuré,  $\varphi_m$ , correspond à la mesure de l'élévation de température du substrat provoquée par le balayage du jet de plasma :

$$\varphi_m = \frac{m \cdot c_p \cdot \Delta T}{\Delta t \cdot S} \quad (\text{Eq. I.13})$$

Avec  $m$  et  $c_p$  la masse et la chaleur spécifique du substrat (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) respectivement,  $\Delta T$  l'élévation de température du substrat,  $\Delta t$  le temps d'interception et  $S$  la surface balayée.

La Figure I-10 fait état de l'évolution du flux thermique mesuré en fonction de la distance de projection pour différents mélanges de gaz plasmagènes. La décroissance du flux observée témoigne des pertes par rayonnement ( $\sim d_{\text{plasma}}^2$ ) et convection ( $\sim \nu_{\text{plasma}}$ ) ce qui entraîne une

baisse de l'efficacité du transfert. De plus, l'influence de la nature des gaz employés intervient également au niveau du transfert thermique comme le montre l'évolution du potentiel de conduction des gaz en fonction de l'enthalpie (cf. Figure I-2 ci-avant).

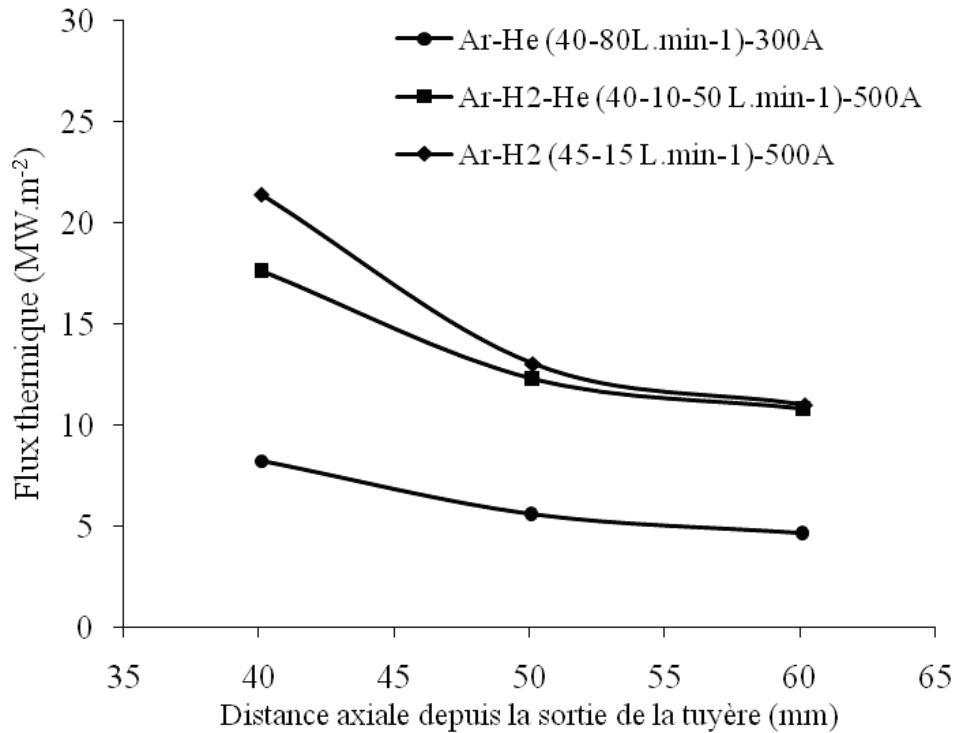


Figure I-10 : Evolution du flux thermique imposé au substrat en fonction de la distance de projection et pour différents mélanges plasmagène.

En plus, de cette contribution moyenne qui s'établit lors de la phase de préchauffage et tout au long de la construction du dépôt, s'ajoute une contribution instantanée lors de l'impact plasma/échantillon et lors de l'impact des particules, ce qui entraîne de forts transitoires de températures en surface.

## I.2.4. *Traitement des particules*

### I.2.4.1. *Fusion-vaporisation*

Les travaux de J. Fazilleau [29] ont prouvé que les gouttes qui pénètrent le plasma sont dans un premier temps fragmentées, puis dans un second temps vaporisées. Les calculs ont montré qu'une goutte de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre se fragmente en 0,3  $\mu\text{s}$  tandis que le temps de vaporisation de la phase liquide est de l'ordre de 500  $\mu\text{s}$ . Il y a donc trois ordres de grandeurs de différence entre ces deux phénomènes.

Lors de la fragmentation d'une goutte de quelques centaines de micromètre en gouttelettes de quelques micromètres, plusieurs mécanismes peuvent intervenir au niveau du traitement des particules pendant leur séjour dans le jet de plasma (cf. Figure I-11) [10]. Ces mécanismes vont en partie dépendre de la poudre de départ utilisée pour réaliser la suspension. En effet dans le cas d'une poudre fabriquée par voie chimique, celles-ci aura tendance à former des agrégats qui vont ensuite "exploser" lors de l'évaporation brutale de la phase liquide. Ces morceaux d'agrégats vont ensuite fondre et former des particules sphériques liquide d'un diamètre compris entre 0,2 et 1  $\mu\text{m}$ , tandis que les particules isolées, éjectées lors de l'explosion, vont se vaporiser et pourraient venir se condenser sur le substrat [32].

Dans le cas des poudres produites par fusion puis attrition, leur comportement est relativement différent puisqu'elles ne forment pas d'agrégats, il y a uniquement vaporisation de la phase liquide puis fusion des particules diluées dans le jet de plasma.

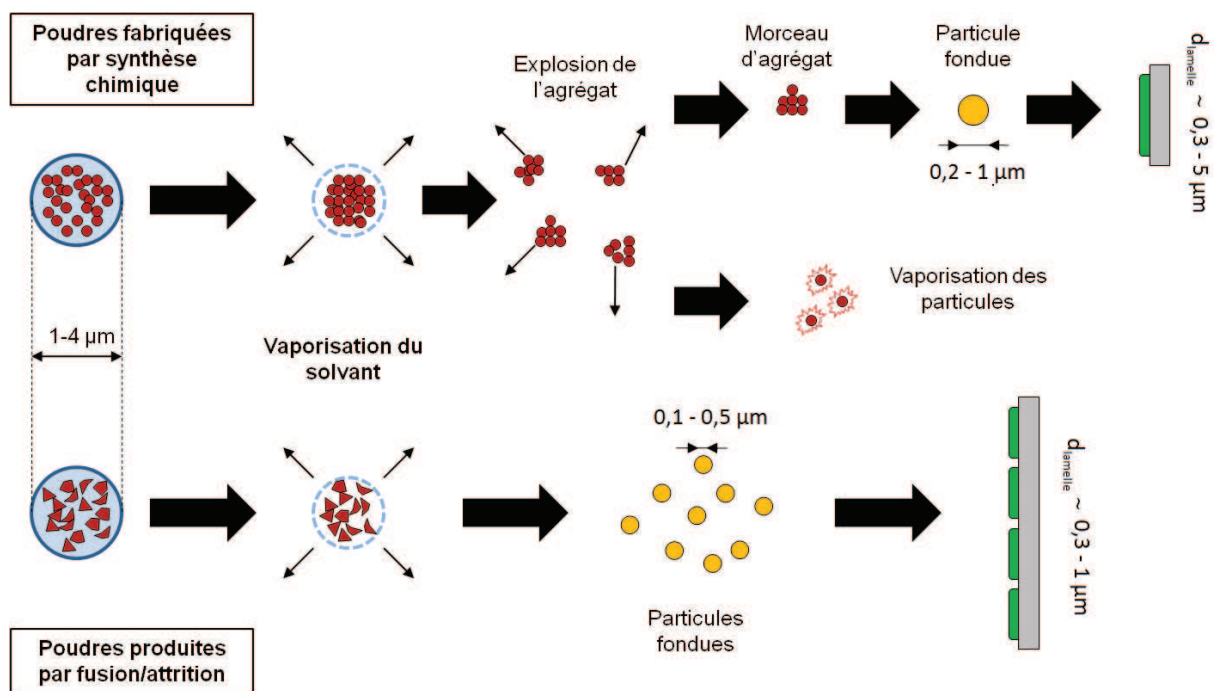


Figure I-11 : Représentation schématique des mécanismes de traitement des particules en fonction de leur mode de fabrication [32].

### I.2.5. Formation des dépôts

Lorsque les particules fondues arrivent sur le substrat, celles-ci s'étalent pour former une lamelle, c'est ensuite la superposition de ces lamelles qui forme le dépôt. Cette géométrie lamellaire résulte du transfert de l'énergie cinétique de la goutte en énergie d'écoulement

visqueux et en énergie de surface. L'étalement des particules est caractérisé par le rapport du diamètre de la lamelle solidifiée et celui de la particule avant impact. La taille des particules joue un rôle sur le taux d'étalement ( $\xi$ ) des lamelles. Plusieurs modèles ont été développés [39,40,41] et s'appuient sur la dissipation de l'énergie cinétique en énergie visqueuse et en tension de surface, ce qui revient à exprimer le degré d'étalement en fonction des nombres adimensionnel de Reynolds et Weber. Cependant dans le cas de l'alumine ou de la zircone, les nombres de Weber sont extrêmement élevés ( $10^2 - 2.10^4$ ), ce qui a pour effet de réduire l'expression du coefficient d'étalement à l'équation I-18 [39]. Cependant cette expression ne tient pas compte de la mouillabilité de la goutte sur le substrat. Un modèle plus sophistiquée proposée par Watanabe *et al.* [40] négligeant la tension de surface permet d'arriver à l'expression de l'équation I-19 :

$$\xi = 1,2941 \times \text{Re}^{0,2} \quad (\text{Eq. I-18})$$

$$\xi = 0,82 \times \text{Re}^{0,2} \quad (\text{Eq. I-19})$$

Les travaux réalisés sur l'étalement de particules micrométriques [42], ont montré que le degré d'étalement est fonction entre autre de la vitesse de la particule et de la température du substrat. Ce qui situe les valeurs du taux d'étalement entre 3 et 7 pour une poudre de granulométrie comprise entre 22 et 45  $\mu\text{m}$ . Cependant dans le cas de particules de taille inférieur au micromètre, l'étalement des particules s'avère différent. En effet, Fazilleau *et al.* [32] ont montré que les particules de taille sub-micrométrique ont des coefficients d'étalement plus faibles, compris entre 1,3 et 2,8.

La superposition successive des lamelles lors du passage du substrat devant la torche forme un cordon. O. Tingaud [37] a étudié la morphologie de cordons déposés par projection de suspension et comptant un grand nombre de passes (cf. Figure I-12). Le profil du cordon est représenté par une distribution gaussienne dont le centre comporte des particules bien étalées qui forment un dépôt dense, homogène et cohésif. En revanche, la microstructure évolue vers une architecture de plus en plus poreuse et une topologie de surface du dépôt plus irrégulière en périphérie du profil, jusqu'à n'être plus que des particules non-traitées et/ou resolidifiées formant un couche poudreuse et peu cohésive.

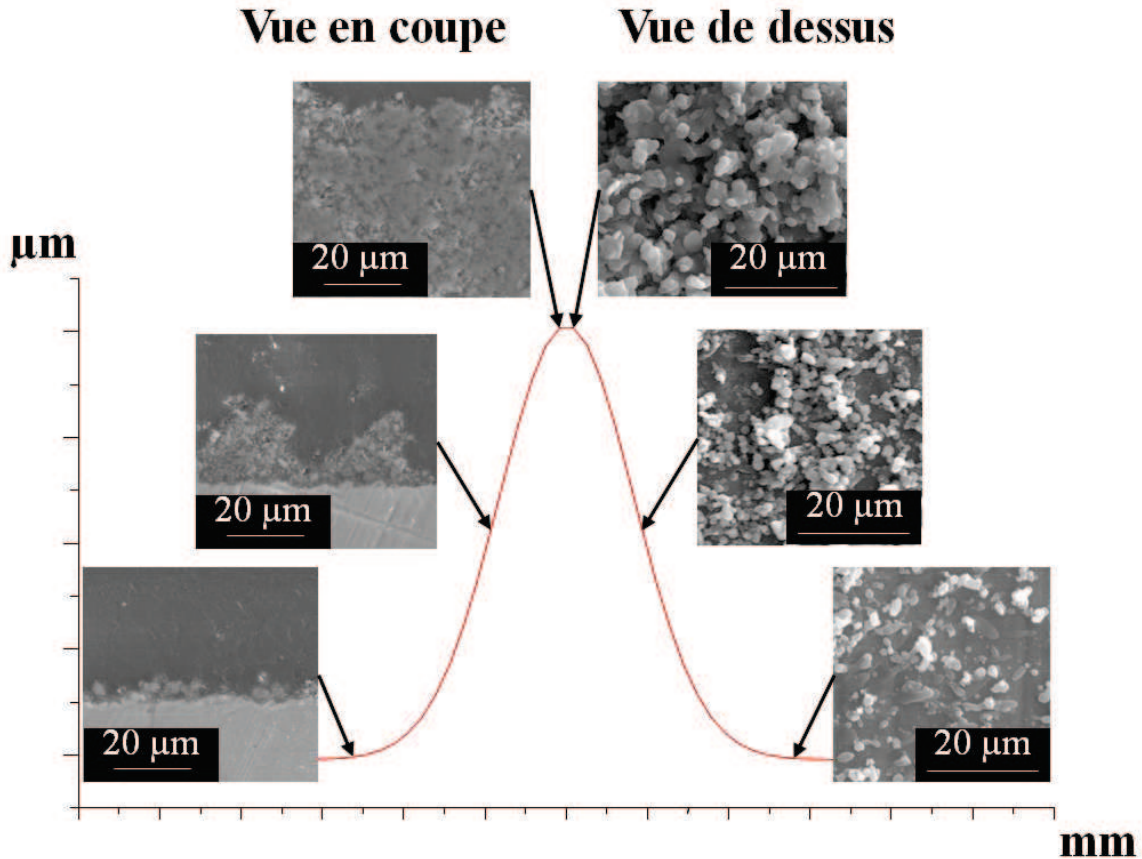


Figure I-12 : Profil et microstructure des cordons déposés par SPS [37].

La superposition des cordons conjuguée à la cinématique de projection (déplacement du porte substrat ou de la torche) conduit à la formation d'un dépôt.

La littérature offre de nombreux exemples de structures de dépôt élaboré par projection thermique (cf. Figure I-13), comme par exemple des dépôts de zircone stabilisée à l'yttrine réalisés par Rampon *et al.* [43], ou encore des dépôts poreux en hydroxyapatite élaborés par Gross *et al.* [44]. Il est également possible de réaliser des dépôts de densité supérieure, Kassner *et al.* [45] projettent des suspensions de  $\text{TiO}_2$ , de la même manière Tingaud *et al.* [46] injectent des suspensions d'alumine-zircone pour former des dépôts biphasés. Comme le montre les différents clichés en coupe transverse ci-dessous, les microstructures des dépôts SPS peuvent varier en fonction des matériaux utilisés, mais également des paramètres opératoires de projection. Même si il ne s'agit là que d'une liste non-exhaustive de travaux sur le procédé SPS, cela permet d'apprécier différentes architectures de couche. Le dépôt d'hydroxyapatite (cf. Figure I-13 A) contient des porosités de taille micrométrique, formant un réseau de pores largement connectés à la surface du dépôt, alors que le dépôt de  $\text{ZrO}_2$ -



$Y_2O_3$  (cf. Figure I-13 C) possède une densité semblable, mais comporte des porosités beaucoup plus fines de taille sub-micrométrique. Le dépôt dense de  $TiO_2$  (cf. Figure I-13 B) ne montre que quelques pores globulaire non-connectés, alors que le dépôt biphasé d' $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  laisse apparaître une faible porosité, essentiellement présente aux interfaces entre les lamelles.

Cette comparaison de microstructures permet également de souligner un aspect essentiel de la projection thermique : une porosité omniprésente. En effet, la taille, la forme et le volume peuvent varier, mais la porosité est une caractéristique intrinsèque de ces procédés, notamment lors de la projection plasma (cf. I.4).

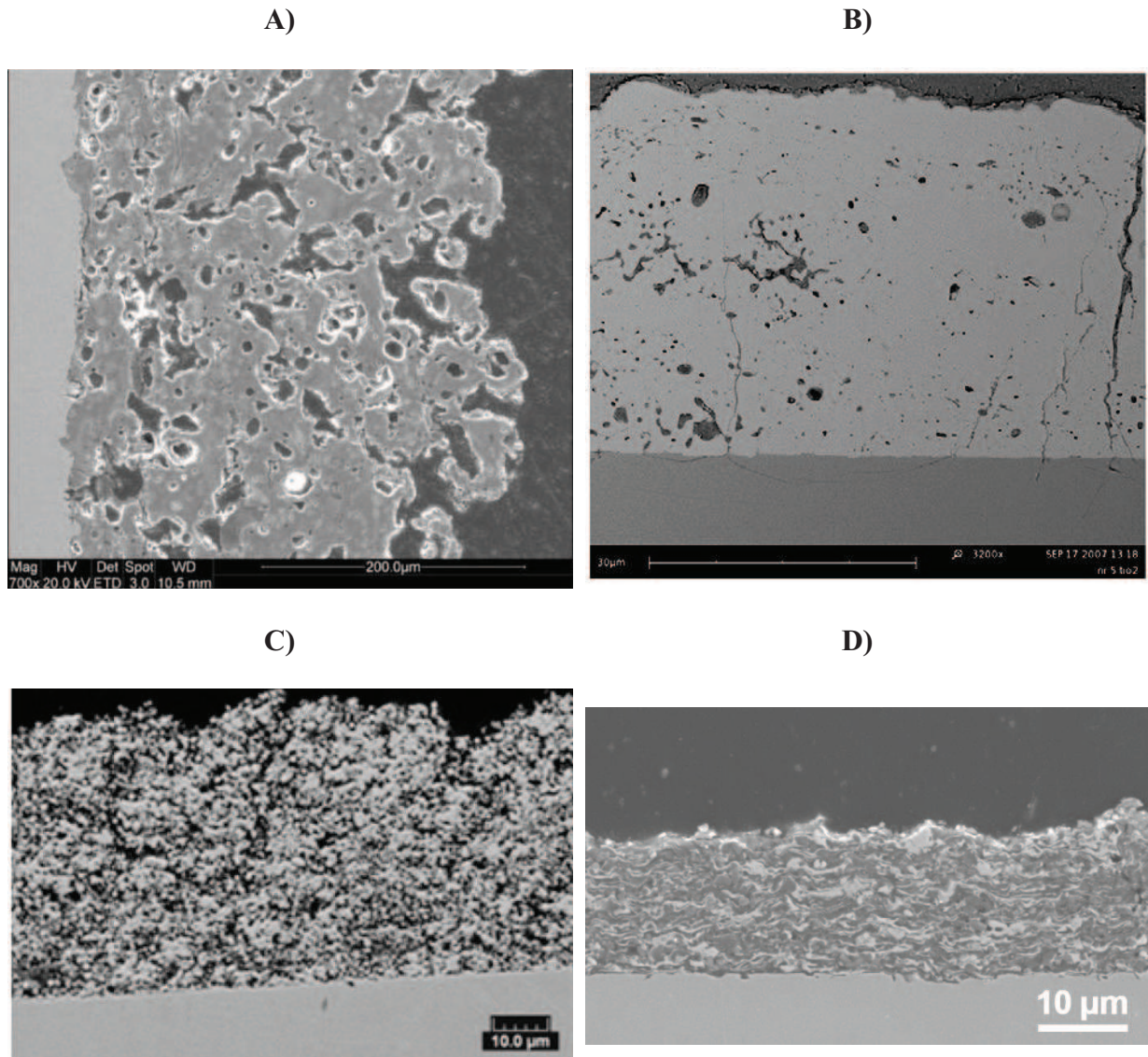


Figure I-13 : Vue en coupe de dépôts SPS réalisés par différentes équipes ;A) Gross *et al.*[44], B) Kassner *et al.*[45], C) Rampon *et al.*[43], D) Tingaud *et al.*[46].

### I.3. *Caractéristiques des suspensions*

#### I.3.1. *Généralités*

Les suspensions sont constituées de particules solides qui sont maintenues dispersées dans une phase liquide à l'aide de dispersant. Les suspensions doivent être homogènes, bien dispersées et avoir une bonne stabilité dans le temps pour être mise en œuvre par projection. Ces trois critères influencent directement la microstructure du dépôt, comme la porosité, l'épaisseur, ou encore les propriétés mécaniques des dépôts. Une suspension instable entraîne en effet la formation d'agglomérats de particule qui rendent l'injection difficile voire impossible. Une suspension est dite colloïdale lorsque les particules en suspension ont une taille comprise entre 10 et 1000 nm. Pour assurer une injection reproductible, sans colmatage de l'injecteur et permettant un bon rendement de dépôt, il est nécessaire que la suspension comporte une teneur en poudre importante (~entre 10 et 20% en masse) pour permettre une vitesse de dépôt élevée, mais aussi une faible viscosité ( $< 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour avoir un débit élevé et enfin une bonne homogénéité et stabilité dans le temps pour assurer une parfaite reproductibilité des expériences.

Les propriétés chimiques et physiques de surface des particules contrôlent les mécanismes d'adsorption d'espèces et les mécanismes de dissolution. C'est elles qui vont gouverner les propriétés de dispersion, d'homogénéité et le comportement rhéologique des suspensions. Les caractéristiques physiques d'une poudre sont : son état d'agglomération, sa forme et sa distribution granulométrique des particules, sa masse volumique et sa surface spécifique. Les propriétés chimiques dépendent de la nature chimique de sa surface et les impuretés [47].

Suivant la taille, la nature de la surface et l'environnement, les particules peuvent rester individualisées, former des groupes faiblement liés (des agglomérats) ou fortement liés (des agrégats). Les particules céramiques, dont la surface est généralement hydratée, ont une tendance à l'agglomération sous l'influence des forces de Van der Waals. L'élimination des agglomérats et des agrégats nécessite une étape préliminaire de désagglomération et de dispersion. Celle-ci est généralement effectuée par étuvage (pour éliminer l'eau en surface des particules), par broyage (pour casser mécaniquement les groupes de particules), et/ou onde de choc (ultra-son par exemple) [48].

Typiquement, les poudres utilisées pour la projection plasma de suspensions ont un diamètre inférieur à  $5 \mu\text{m}$ . La surface spécifique peut alors varier de  $10^{-4}$  à plusieurs centaines de  $\text{m}^2/\text{g}$ , puisqu'elle dépend de la taille et de la densité de la poudre. La surface spécifique prend en



compte la forme, la rugosité de surface et l'éventuelle porosité des particules. Plus celle-ci est élevée, plus la poudre aura tendance à avoir une forte agglomération. La distribution granulométrique et la forme des particules joueront un rôle prépondérant sur la rhéologie de la suspension [29] [49].

### **I.3.2. Stabilisation**

#### **I.3.2.1. Théorie des forces électrostatiques**

Les forces électrostatiques entre particules résultent de l'interaction des double-couches électriques (couche de Stern et couche diffuse). Pour des particules identiques, elles sont répulsives. Quand deux particules s'approchent l'une de l'autre, les parties diffuses des double-couches vont se repousser, si elles sont trop comprimées, les couches de Stern vont également interagir [50].

L'énergie potentielle totale  $V_T$  correspond à la somme des potentiels attractifs et répulsifs. Elle présente en général un maximum et deux minima. Si le maximum est assez élevé ( $> 10kT$ ) les collisions ne peuvent pas fournir une énergie suffisante pour vaincre cette barrière de potentiel et la suspension est stable. Ainsi l'expression du potentiel répulsif donné par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) [51] indique, en l'absence d'agitation mécanique et à température constante, que la stabilisation électrostatique dépend principalement des facteurs suivants [52] :

- la concentration en électrolyte et sa charge. Si la concentration  $C$  ou la charge  $Z$  augmente, la longueur de Debye (libre parcours moyen entre molécule)  $\kappa^{-1}$  va diminuer et ainsi provoquer une diminution du potentiel répulsif  $V_R$ .
- la constante diélectrique du milieu. Plus celle-ci est élevée plus le potentiel répulsif sera élevé.
- la valeur du potentiel électrique sur le plan externe de Helmholtz, correspondant à l'interface entre la couche de Stern et la couche diffuse. Une valeur élevée va permettre un fort potentiel répulsif. Celui-ci dépend du pH du milieu, de la concentration et de la charge des ions adsorbés en surface. Ce potentiel est assimilé au potentiel électrocinétique  $\zeta$ , qui peut être mesuré par des techniques d'électrophorèse. Une valeur absolue de  $\zeta$  élevée ( $> 30$  mV) est un gage de l'efficacité de la stabilisation électrostatique d'une suspension [53].

### **I.3.2.2.    *Encombrement spatial***

La stabilisation stérique est due à l'adsorption à la surface de la particule de longues chaînes de polymères non ioniques qui s'étendent dans la phase liquide. Les chaînes de polymères se déploient dans le solvant et la particule s'entoure d'un réseau de macromolécules qui servent d'écran. La stabilisation d'une suspension dépend de l'épaisseur de la couche adsorbée. Les longues chaînes de polymères doivent empêcher le rapprochement des particules à moins de 10 à 20 nm les unes des autres, dans la zone d'action des forces de Van der Waals. Dans ce cas, un polymère non ionique vient s'adsorber à la surface des particules [54].

Une stabilisation stérique présente deux principaux avantages par rapport à la stabilisation électrostatique. Tout d'abord, le mécanisme stérique est aussi efficace dans les milieux organiques que dans les milieux aqueux. De plus, les suspensions stabilisées stériquement sont thermodynamiquement stables [55].

Si on considère un dispersant à longue chaîne moléculaire dans une phase liquide de polarité intermédiaire, le mécanisme de dispersion peut être mixte : électrostatique et stérique, on parlera alors d'un mécanisme électrostérique.

### **I.3.3.    *Phase liquide***

La phase liquide assure la mise en suspension de la poudre céramique ou métallique et la dissolution du dispersant. Les interactions entre la phase liquide et la surface des particules jouent un rôle important sur l'adsorption du dispersant et donc, sur la stabilité et le comportement rhéologique de la suspension.

Plusieurs phases liquides ont déjà été utilisées pour la réalisation des suspensions employées en projection plasma d'arc soufflé, telles que l'eau et l'éthanol [49] [29]. En effet, la chaleur latente de vaporisation, la viscosité, la tension superficielle de l'éthanol sont beaucoup plus faibles que celles de l'eau (cf. Tableau I-1).

On comprend alors que la fragmentation du jet de suspension, les transferts thermiques et la cinétique de vaporisation soient beaucoup plus efficaces avec cette phase liquide. Ceci peut influencer de manière drastique la formation du dépôt [49] [29]. Cependant, les phases liquides organiques possèdent l'inconvénient de contenir du carbone qui peut potentiellement polluer le dépôt, ce qui n'est pas le cas avec l'eau.

**Tableau I-1 : Propriétés physico-chimique de l'eau et de l'éthanol. [10]**

Phase liquide	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Masse molaire $M$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	18.10 <sup>-3</sup>	46.10 <sup>-3</sup>
Masse volumique $\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	998	787
Température d'évaporation $T_e$ (K)	373	351
Tension de surface $\sigma$ à 293 K (J.m <sup>-2</sup> )	72,7.10 <sup>-3</sup>	21,9.10 <sup>-3</sup>
Viscosité $\eta$ à 293 K (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,0.10 <sup>-3</sup>	1,1.10 <sup>-3</sup>
Enthalpie de vaporisation à $T_e$ (J.kg <sup>-1</sup> )	2,26.10 <sup>6</sup>	0,84.10 <sup>6</sup>
Chaleur spécifique $c_p$ à 293 K (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	4,18.10 <sup>3</sup>	2,44.10 <sup>3</sup>
Chaleur latente de vaporisation $L_v$ (J.kg <sup>-1</sup> )	2,30.10 <sup>6</sup>	0,87.10 <sup>6</sup>

La stabilité d'une suspension dépend de la constante diélectrique de la phase liquide. Cette dernière détermine l'épaisseur de la double couche et du potentiel zêta [56] [57]. De plus, les phases liquides à basse constante diélectrique conduisent à une faible dissociation des espèces ionisables. La tension de surface entre la phase liquide et la poudre permet de définir la mouillabilité du système. La tension de surface des phases liquides organiques est généralement plus faible que celle de l'eau, conduisant ainsi à un meilleur mouillage des particules. Ce dernier est un paramètre important, car la phase liquide joue le rôle de vecteur. Des études ultérieures, sur l'importance du choix de la phase liquide pour la réalisation des suspensions, ont indiqué que l'éthanol était l'un des meilleurs candidats. En effet, K. Wittmann-Ténéze [49] a montré, avec une suspension d'alumine, que cette phase liquide est plus facile à vaporiser que l'eau (Tableau I-1). Dans des conditions identiques, il permet d'obtenir essentiellement des particules fondues, alors que dans le cas de l'eau on observe de nombreux infondus. Le but étant de réaliser à terme des dépôts denses, il faut donc limiter la présence de particules infondues qui sont à l'origine des porosités.

Voici l'expression approchée de l'énergie nécessaire pour évaporer la phase liquide, dans le cas de l'eau (Eq. I.16) et de l'éthanol (Eq. I.17) :

$$L_V + c_p \cdot (T_e - T_g) = 2,63 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1} \quad (\text{Eq. I.16})$$

$$L_V + c_p \cdot (T_e - T_g) = 1,01 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1} \quad (\text{Eq. I.17})$$

Il faut donc plus du double d'énergie pour évaporer l'eau que l'éthanol. De plus, l'enthalpie de combustion de l'éthanol pur apporterait une quantité supplémentaire de chaleur au système si elle peut intervenir. Döring *et al.* [58] ont observé, à 80 mm de la sortie de tuyère, une augmentation de température et de vitesse lors de l'injection d'éthanol dans un jet de plasma Ar-H<sub>2</sub> s'écoulant dans l'air. Ceci a été expliqué par l'énergie introduite par la combustion. Celle-ci est de  $29,8.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  pour l'éthanol tandis que son enthalpie de vaporisation est de  $0,84.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ . Cependant, dans les conditions expérimentales considérées dans le cadre de ce travail, avec des distances de tir de l'ordre de 40 mm, très peu d'oxygène de l'air a encore pénétré dans le jet (cf. Figure I-6) et on ne peut donc pas s'attendre à une combustion significative de l'éthanol [19].

De plus, Qiu *et al.* [59] ont observé des particules projetées par SPS en comparant les deux phases liquides. La Figure I-14 présente les dépôts réalisés avec des suspensions à base d'éthanol et d'eau.

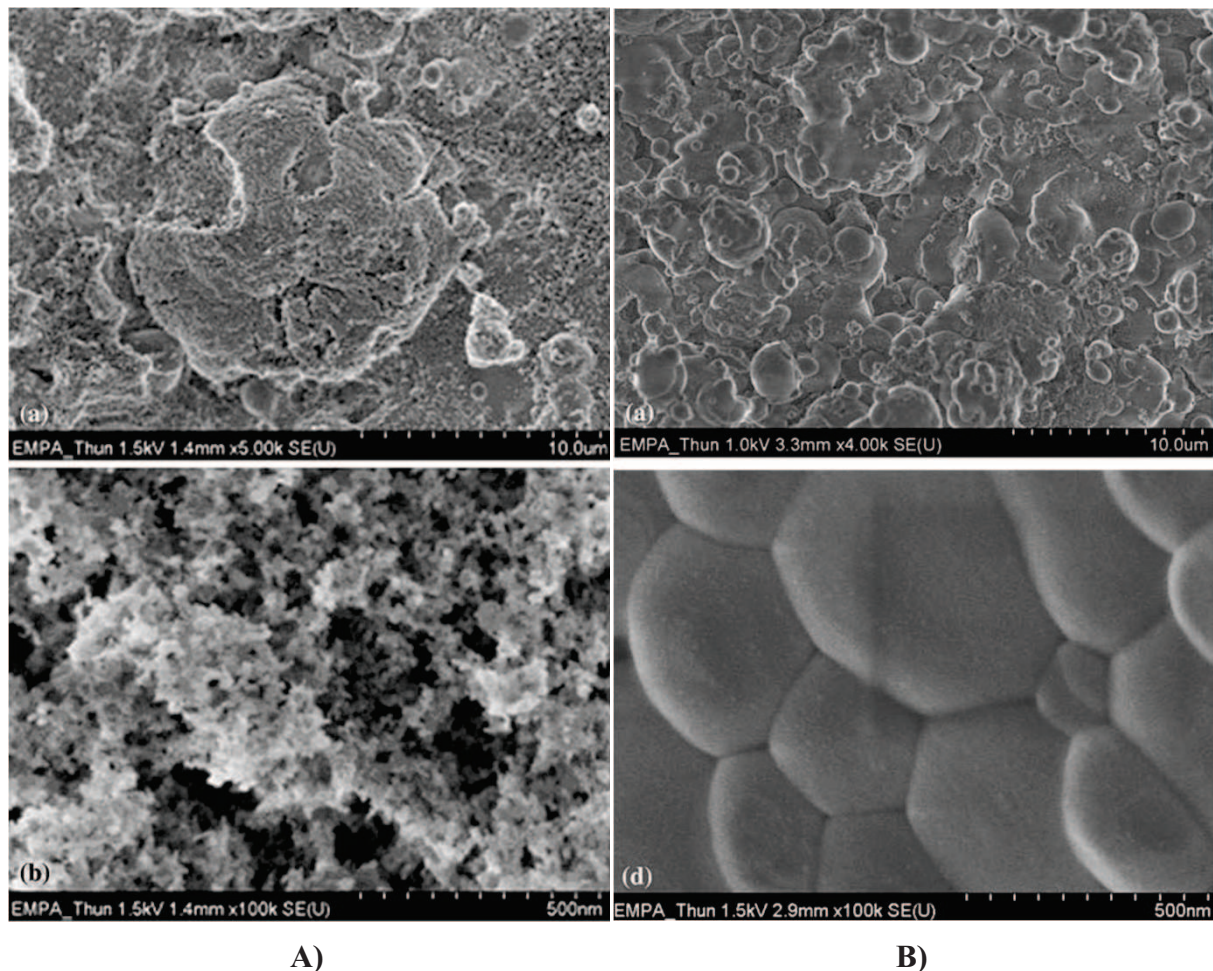


Figure I-14 : Clichés MEB basse et haute résolution de dépôts SPS d'alumine ; A) dans le cas d'une suspension aqueuse ; B) dans le cas d'une suspension éthylique [59].

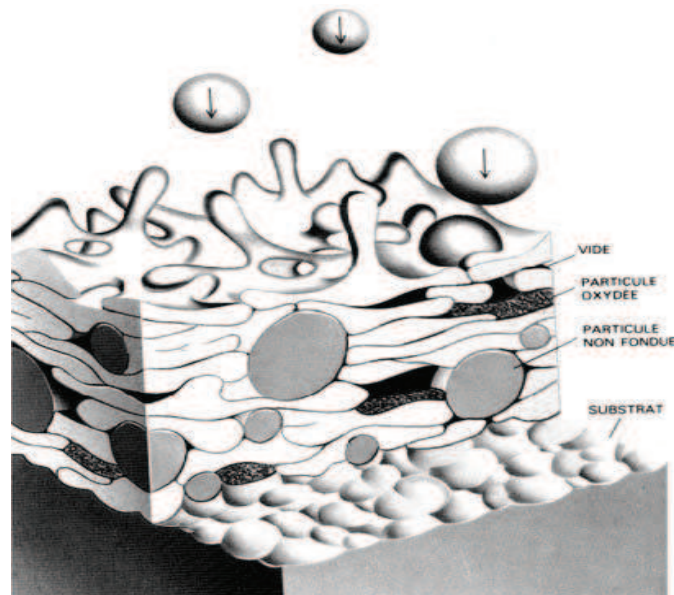
Avec les conditions expérimentales choisies par les auteurs, il est clairement visible que les particules en suspension dans l'eau sont mal traitées thermiquement au cours de la projection ce qui conduit à des particules non-fondues et agglomérées qui ne s'étalent pas sur le substrat (cf. Figure I-14a). Tandis que dans le cas de l'éthanol, les particules sont correctement fondues (cf. Figure I-14b).

#### **I.4. Porosités des dépôts projetés**

La porosité est intrinsèque aux dépôts élaborés par projection thermique et bien connue dans le cas des dépôts de type  $ZrO_2$ . C'est un paramètre clé car elle influence la résistance aux chocs thermiques, l'isolation thermique ainsi que les propriétés de résistance à la corrosion [60,61]. Le réseau de porosité peut dans certains cas limiter les performances des revêtements en utilisation, car le substrat peut réagir avec le milieu environnant et conduire à la délamination du dépôt [62,63]. Dans d'autres cas, la porosité peut améliorer les performances en service car elle offre de la complaisance aux contraintes, ainsi qu'une conductivité thermique plus faible en créant des résistances thermiques à l'intérieur de la structure [64,65]. Dans le cas des dépôts pour barrière thermique (TBC), la morphologie des dépôts influe de manière importante leur durée de vie. La porosité, pores et réseaux de fissures, jouent le rôle de barrière face à la chaleur mais elle fournit également un certain degré d'accommodation aux dépôts exposés à de fortes charges thermomécaniques. Ainsi Kulkarni *et. al.* [66] ont montré que l'efficacité de la porosité comme barrière thermique dépend principalement des pores, de l'orientation des fissures, du ratio pore/fissure et de la distribution de la porosité aussi bien que de la densité du dépôt. De plus, les pores remplis avec du gaz offrent une conductivité inférieure à celle d'une phase solide, ce qui aide à bloquer le flux de chaleur [67,68].

Un dépôt réalisé par projection thermique est constitué d'un empilement de particules étalées et solidifiées appelées lamelles. Le matériau ainsi obtenu est de structure lamellaire. Dans le cas de particules de dimensions micrométriques, les lamelles résultantes présentent des diamètres 3 à 4 fois supérieurs à ceux des particules leur donnant naissance et des épaisseurs de l'ordre du dixième.





**Figure I-15 : Représentation schématique de l'architecture d'un dépôt micrométrique réalisé par projection thermique [69].**

Ni le traitement de l'ensemble des particules, ni l'empilement des lamelles n'étant parfaits, sa microstructure comprend également de nombreux défauts (Figure I-15) :

- des particules pas ou mal fondues, appelées infondues,
- des pores,
- des fissures qui peuvent être de taille micrométrique (inter et intra-lamellaires) ou s'étendre à travers l'épaisseur du dépôt (macrofissures),
- des particules qui ont réagi avec l'atmosphère lorsque cela est possible (particules oxydées dans le cas des métaux).

Historiquement, MacPherson [70,71] est le premier à s'être intéressé à la porosité des couches de projection thermique et a avoir démontré le lien étroit qu'il y a entre microstructure et paramètres opératoires. De nombreux auteurs proposent une classification qualitative de ces défauts suivant le phénomène qui en est l'origine. L Pawlowski *et al.* [72] ont ainsi par exemple identifié 8 classes de défauts. Dans le cas des céramiques, qui sont principalement des oxydes, les défauts sont des particules infondues et la porosité est constituée des pores et des fissures. Les macrofissures sont rares car leur présence est révélatrice d'un mauvais choix de paramètres de projection et elles peuvent généralement être évitées.

### I.4.1. *Étalement des particules*

Les particules sont fondues et accélérées simultanément par le plasma. Lorsqu'elles impactent le substrat, elles s'étalent et prennent la forme d'une lamelle souvent circulaire. La durée caractéristique d'étalement d'une particule micrométrique est de l'ordre de la microseconde. Ces lamelles subissent alors une trempe par refroidissement conductif avec des cinétiques de l'ordre de  $10^6 \text{ K.s}^{-1}$ . Suivant la qualité du contact substrat/lamelle, les transferts thermiques de la lamelle vers le substrat peuvent varier. Toutefois, on peut estimer la durée caractéristique de la solidification autour de quelques microsecondes.

Beaucoup d'études [73,74,75,93] traitent de l'évolution de la morphologie des lamelles en fonction des paramètres de projection, les vitesses et températures des particules au moment de l'impact, la nature et la température du substrat. Kudinov *et al.* [76] ont présenté un classement qualitatif de 30 morphologies différentes de particules d'alumine étalée en fonction de leur vitesse et température au moment de l'impact (Figure I-16).

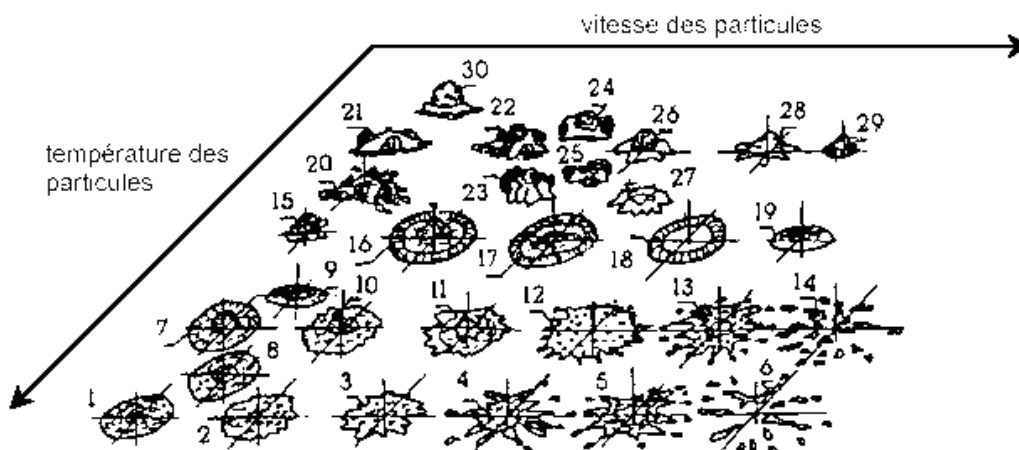


Figure I-16 : Morphologie de particules d'alumine projetées par plasma en fonction de la vitesse et de la température avant impact [76].

Une gouttelette correctement fondue s'étale donc correctement avec une vitesse faible (*i.e.*, cas 1) mais avec une vitesse plus élevée, elle éclate au moment de l'impact sous l'action des forces de surface (*i.e.*, cas 6). Une particule avec une température faible n'est fondue que partiellement (*i.e.*, cas 30). Le noyau solide reste piégé au centre de la lamelle ou est éjecté conduisant à une lamelle de forme annulaire (*i.e.*, cas 17).

Cependant, Kudinov *et al.* [76] n'ont pas pris en compte les effets de la nature du substrat et de l'interface dans ces mécanismes. MacPherson [70,71] explique cet éclatement, appelé aussi « splashing », en faisant l'hypothèse que le film de liquide d'une goutte s'écrasant à grande vitesse devient vite instable et se désintègre en fine gouttelettes sous l'action des tensions de surface. Un bon mouillage du substrat par le liquide ou une viscosité élevée du liquide diminue ce phénomène d'éclatement [77]. Ce phénomène de « splashing » lors de l'impact de la particule sur le substrat peut être décrit par le paramètre de Sommerfeld,  $K$ , qui fait appel aux nombres adimensionnels de Reynolds et de Weber :

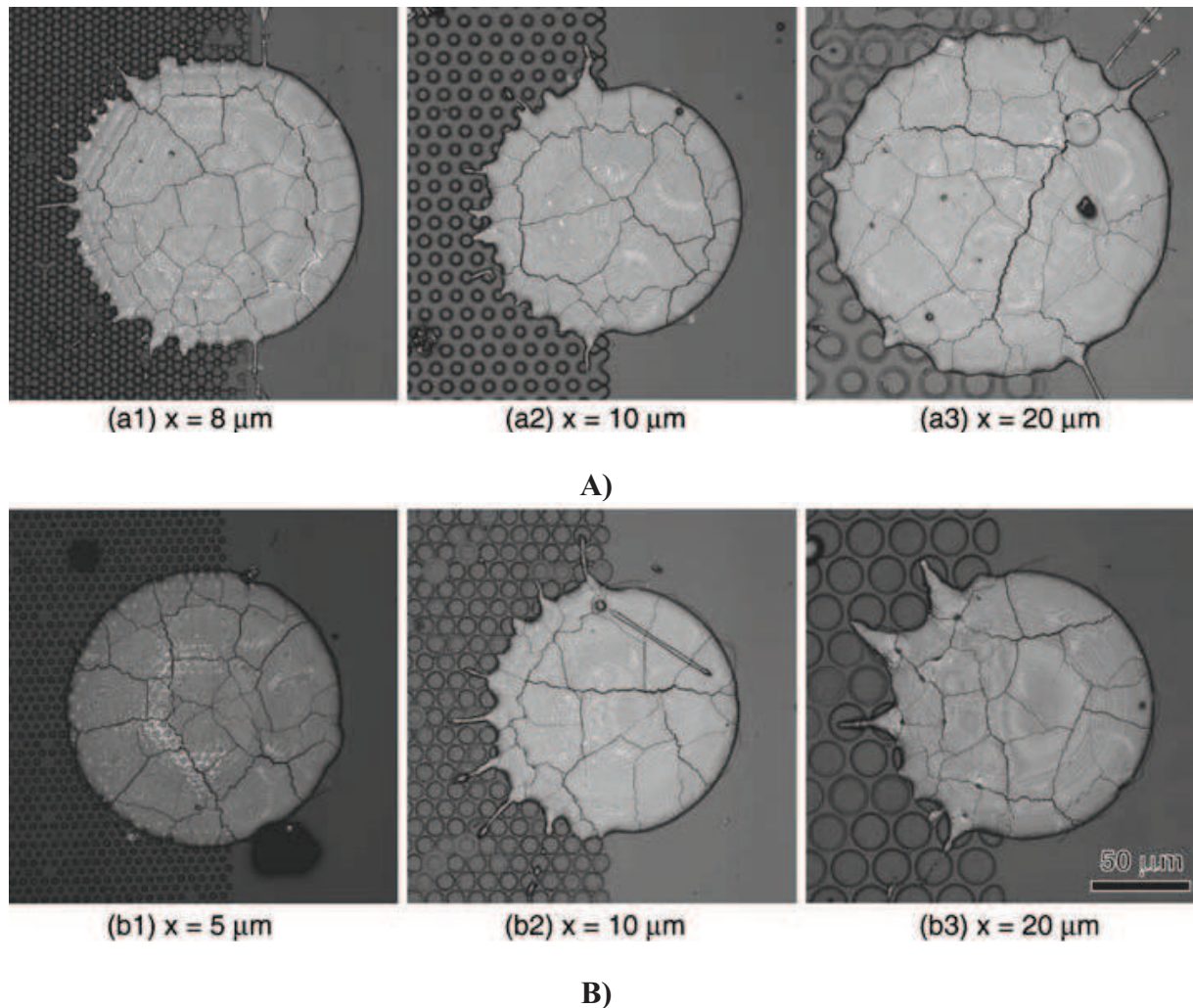
$$K = We^{1/2} \cdot Re^{1/4} \quad (\text{Eq. I.18})$$

Pour des valeurs de  $K > 70$ , le phénomène d'éclatement se produit et la quantité de lamelles éclatées augmente avec la valeur du paramètre  $K$  (jusqu'à 1800 pour des particules d'alumine projetées par plasma), toutefois il est également possible d'avoir des phénomènes d'éclatement avec des valeurs de  $K$  comprises entre 10 et 70 [78].

Cependant, il est important de noter que ce coefficient de Sommerfeld découle d'un modèle analytique qui traite l'étalement et la solidification comme deux processus distincts qui surviennent l'un après l'autre. Or, la plupart du temps la solidification commence alors que l'étalement n'est pas encore terminé. Un second « splashing » dit d'étalement peut également avoir lieu à la suite de l'éclatement à l'impact, ce comportement est également décrit par un nombre de Sommerfeld modifié ( $K_f$ ) qui est défini identiquement à l'équation (Eq. I-18), mais avec les nombres de Reynolds et de Weber, non plus de la particule incidente, mais du jet de matière issu de l'impact [79].

De plus, l'étalement et la solidification dépendent fortement de la qualité de l'interface substrat/dépôt, de la rugosité, de l'état d'oxydation superficielle du substrat ou d'occlusions gazeuses, qui peuvent réduire la surface de contact lamelle/substrat et donc augmenter le temps de refroidissement, ce qui favorise l'éclatement. Shinoda *et al.* [80] ont illustré ce phénomène par l'observations de lamelles réalisés à la fois sur un substrat poli et sur substrat comportant des morphologies singulières (cf. Figure I-17).





**Figure I-17 : Observations de la solidification d'une particule micrométrique fondue sur des substrats de différentes morphologies ( $x$  correspond aux espaces entre les obstacles) ; A) surface avec plots ; B) surface avec trous [80].**

La température du substrat au moment de l'impact joue également un rôle majeur. En effet, un grand nombre d'études [81,82,83] ont démontré qu'il existe une température critique du substrat, au-delà de laquelle les particules qui impactent n'éclatent pas et s'étalent de manière homogène. Fukumoto *et al.* [84] expliquent l'éclatement des lamelles (« splashing ») par la solidification prématurée du liquide au contact du substrat trop froid ( $T_{\text{sub}} < T_{\text{crit}}$ ) qui entraîne un mauvais mouillage et la formation de pores à l'interface (cf. Figure I-18).

De plus, ce phénomène affecte également les vitesses de refroidissement, qui sont fonction de la résistance thermique de contact entre la particule écrasée et le substrat. Dans le cas d'une température de substrat inférieure à  $T_{\text{crit}}$ , les taux de refroidissements des particules fondues sont de l'ordre de  $100 \text{ K} \cdot \mu\text{s}^{-1}$  avec une résistance thermique de contact comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6} \text{ K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  tandis que pour une température de substrat supérieure à  $T_{\text{crit}}$ , les taux de

refroidissement atteignent les  $600 \text{ K} \cdot \mu\text{s}^{-1}$  avec des résistances thermiques de contact inférieures de 2 à 3 ordre de grandeurs [85].

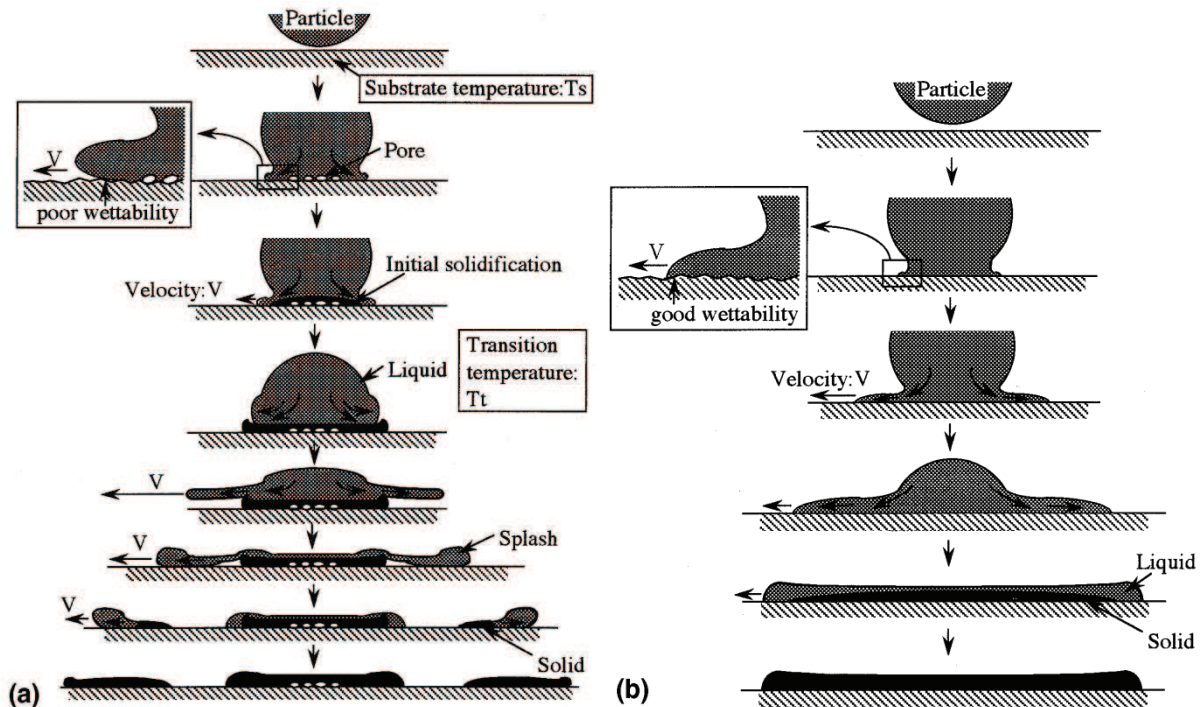


Figure I-18 : Représentation schématique de l'étalement d'une goutte en fonction de la température du substrat ; a)  $T_{sub} < T_{crit}$  ; b)  $T_{sub} > T_{crit}$  [84].

Fukumoto *et al.* [86] ont également montré que l'adhésion des dépôts augmente de manière drastique, lorsque le substrat est préchauffé au dessus de la température critique (cf. Figure I-19). Ce comportement est directement relié à l'étalement des particules, une faible surface de contact conduira irrémédiablement à une faible adhésion.

D'autre part, Valette *et al.* [87] ont également démontré l'excellente adhérence de dépôts d'alumine par projection plasma APS, sur une sous couche d'oxyde dont la croissance a été contrôlée. Dans ce cas, une continuité cristallographique apparait depuis le substrat en acier jusqu'au sommet du dépôt, avec une relation d'épitaxie entre le substrat métallique et la sous couche d'oxyde, puis une croissance hétéro-épitaxiée des cristaux d'alumine sur les cristaux d'oxydes [88].

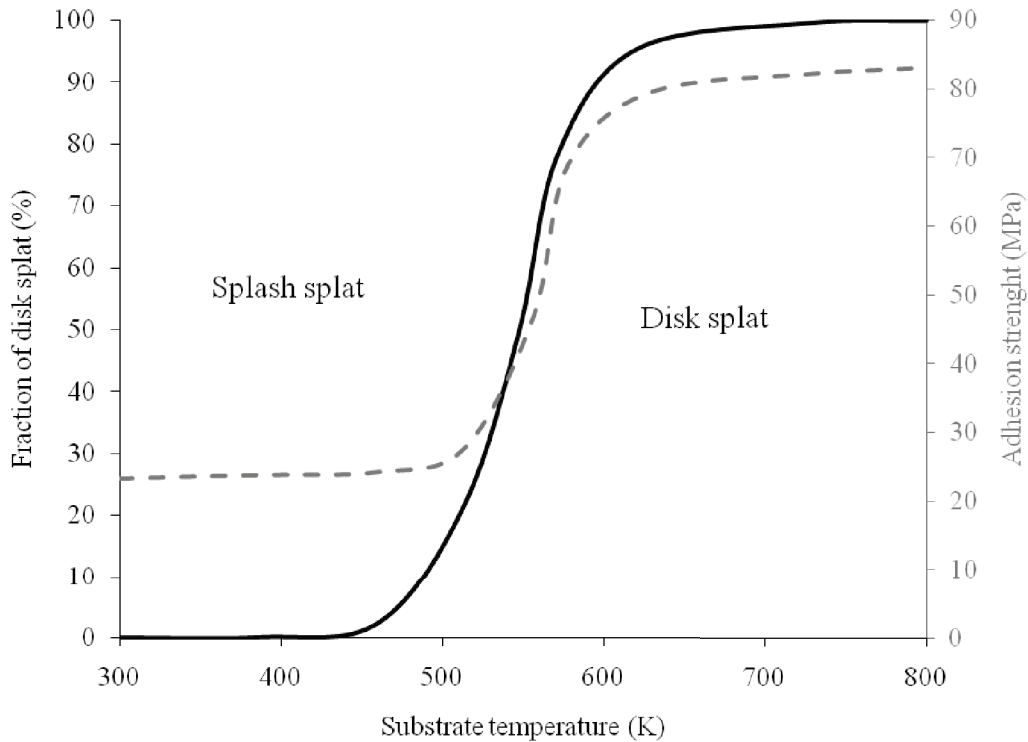


Figure I-19 : Variation de l'étalement et de l'adhésion de la particule en fonction de la température du substrat [86].

#### I.4.2. Porosité globulaire et défauts de contacts

Le taux de porosité est souvent mesuré par les auteurs car il permet d'évaluer la qualité du chauffage des particules par le plasma. En effet, il vient d'être vu que lorsque la température d'une particule au moment de l'impact est trop faible, celle-ci s'étale mal. Un empilement de telles particules génère un dépôt à forte rugosité. Ces particules trop visqueuses ne peuvent remplir toutes les anfractuosités de la surface (Figure I-20). Il se produit alors des défauts d'empilement : les pores globulaires.

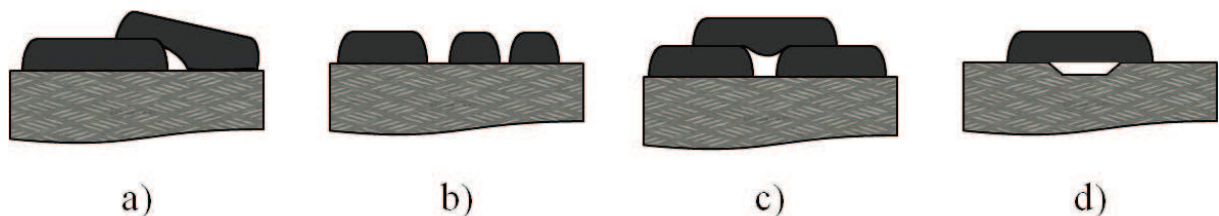


Figure I-20 : Représentations schématiques de mauvais étalements de lamelles qui génèrent des pores ; a) mauvais recouvrement ; b) fragmentation de la lamelle ; c) et d) mauvais remplissage des anfractuosités de la surface.

Gouldstone *et al.* [89,90] ont observé la présence de porosités de taille sub-micrométrique au sein même des lamelles solidifiées. Ce type de porosité intra-lamellaire peut être causé par des bulles de gaz dissous dans la céramique liquide, provenant du piégeage de vapeur lorsque la poudre a été trop chauffée. D'autres types de faciès peuvent également survenir dans le cas de la projection thermique, tels que les cavités formées autour des particules sphériques (infondues ou resolidifiées) ou encore à la périphérie des lamelles écrasées ce qui conduit à la formation de porosités de géométrie toroïdale [91].

Ces défauts d'empilement peuvent prendre une forme globulaire ou surfacique lorsqu'il s'agit des contacts imparfaits entre les lamelles [91]. Des accidents de surface (*e.g.* une grosse particule infondue, une particule de tungstène,...) ou des inclinaisons du substrat (formant un angle inférieur à  $60^\circ$  avec le jet de matière) peuvent créer des effets de « masquage » où des lamelles s'étalant sur l'accident, empêchant les suivantes d'atteindre le substrat : il se forme alors un pore à l'endroit de l'accident (

Figure I-21).

De plus, Montavon *et al.* [92] ont montré que la porosité est également fonction de l'angle de projection, tandis que Sobolev *et al* [93] ont mis en évidence des variations relatives du taux de porosité pouvant atteindre 60% lorsque le substrat et la direction de projection forment un angle entre  $30^\circ$  et  $90^\circ$ .

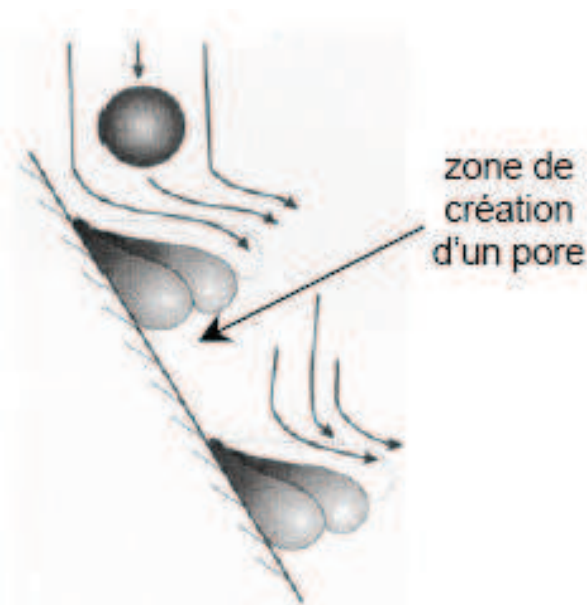


Figure I-21 : Représentation schématique de la formation de pores par effet d'ombrage [94].

### I.4.3. Fissures

Le dépôt est constitué d'un empilement de lamelles écrasées. Celles-ci transmettent une partie majeure (90%) de leur chaleur au substrat lors de leur solidification et de leur refroidissement. Un tel mécanisme de refroidissement génère des contraintes résiduelles dans le dépôt après son élaboration. Les contraintes résiduelles ont pour principale origine [95,96,97] :

- la solidification rapide des particules étalées, on parle alors de contrainte de trempe, toujours de tension [39],
- la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et le dépôt qui génère des contraintes, dites contraintes thermiques, lors du refroidissement [98].

Les gradients thermiques qui peuvent apparaître dans le dépôt lors de la projection et les changements de phase susceptibles de se produire lors du refroidissement des particules peuvent également générer des contraintes.

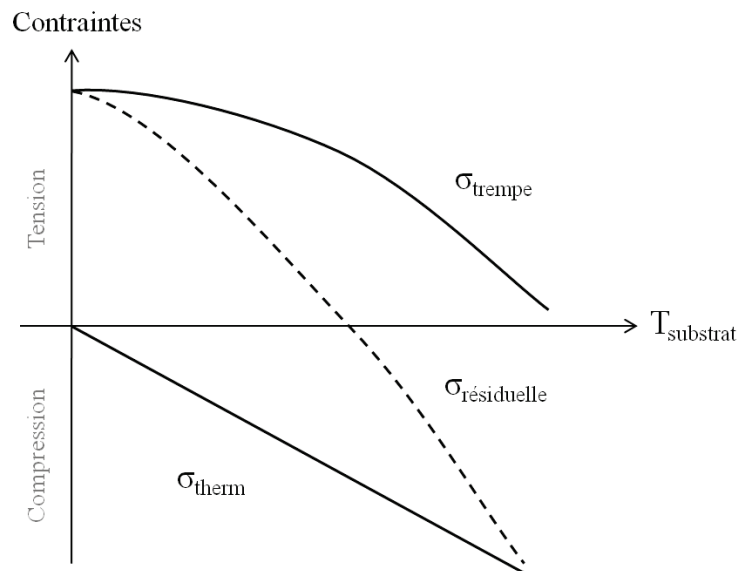


Figure I-22 : Evolution des contraintes de trempe, thermiques et résiduelles en cours de projection en fonction de la température du substrat (cas des céramiques sur métaux) [97].

Les contraintes de trempe générées à la solidification des lamelles sont relaxées sous forme de fissures intra-lamellaires qui se propagent dans le sens de l'épaisseur de la lamelle [97]. Les contraintes thermiques de refroidissement dépendent de la différence entre les coefficients de dilatation linéaire de la céramique et du substrat. Celle-ci a un coefficient plus faible que celui du substrat (habituellement métallique) : les contraintes thermiques sont donc généralement des contraintes de compression, elles s'opposent aux contraintes de trempe. Suivant la



température du substrat, les contraintes résiduelles (somme des contraintes de trempe et thermiques) peuvent donc être soit de tension soit de compression. Il existe une température où les contraintes s'annulent (Figure I-22).

De plus, la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et du matériau à projeter peut être cruciale pour le signe des contraintes résiduelles (tension ou compression). Dans le cas d'une large différence des coefficients de dilatation thermique, les contraintes thermiques sont très importantes et les contraintes de trempe seront alors négligeables [99].

Lorsque le contact entre les lamelles est de bonne qualité, ces contraintes sont relaxées par fissuration perpendiculairement au sens des lamelles. En revanche, lorsque ces contacts sont moins bons, des glissements inter faciaux peuvent se produire. Ohmori *et al.* [100] ont estimé à la suite d'observations au MEB de coupes de dépôts imprégnés par du cuivre électro-déposé que les zones de contact réelles entre les lamelles ne représentaient que 25 à 30 % de la surface totale, dans le cas de dépôts d'alumine. La Figure I-23 illustre les deux types de fissures, intra-lamellaires et inter-lamellaires.

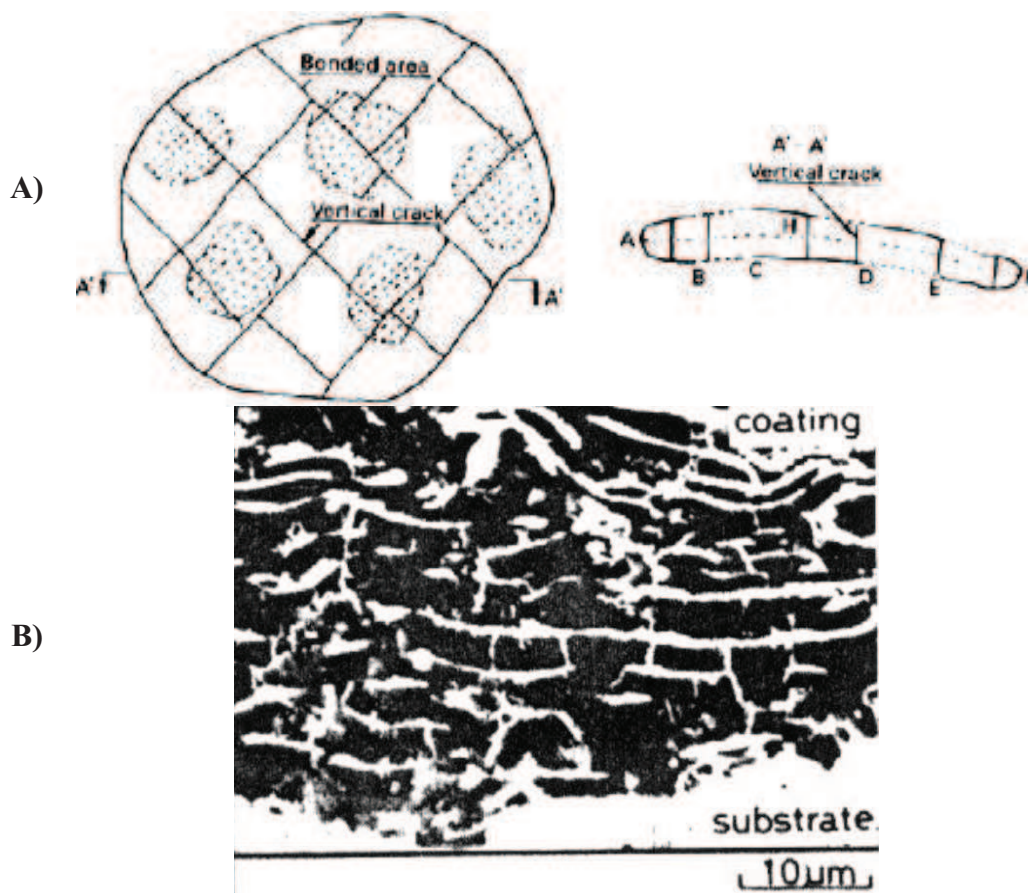
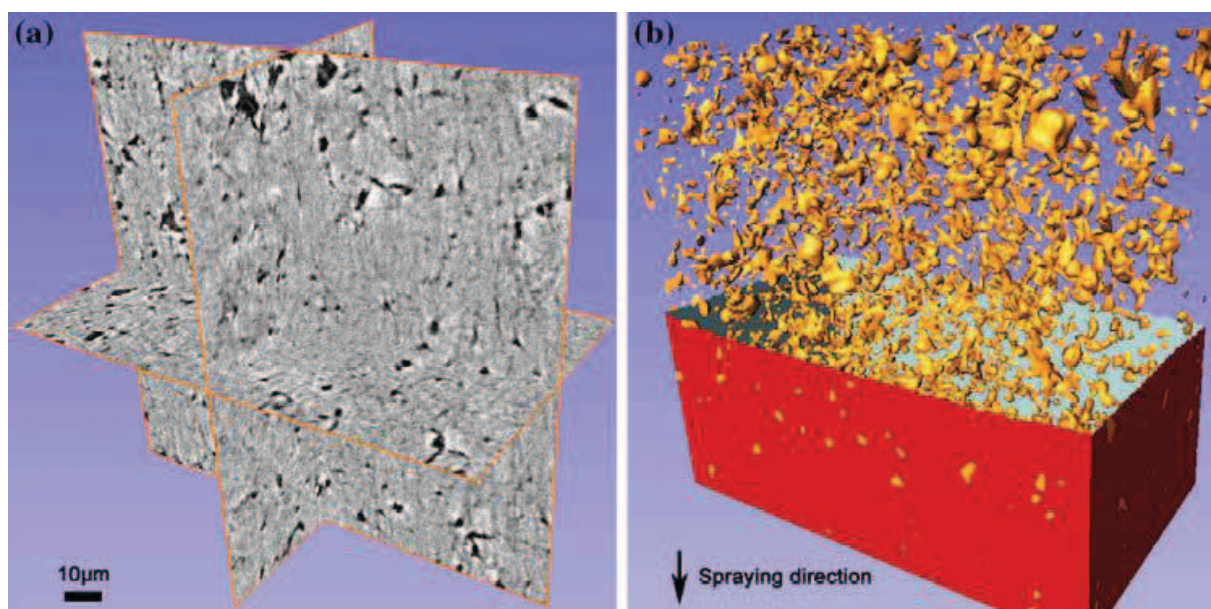


Figure I-23 : A) Représentation schématique vue du dessus (à gauche) et vu en coupe (à droite), de la structure d'une lamelle céramique d'un dépôt plasma [100] ; B) Coupe métallographique d'un dépôt plasma d'alumine imprégné de cuivre électrodéposé [101]

Les fissures intra-lamellaires peuvent également avoir pour origine des hétérogénéités à la surface ou à l'intérieur des lamelles, telles que des bulles ou des porosités qui peuvent provenir de la désorption d'adsorbats et de condensats [102], ou encore la stagnation de vapeur dans le cas de projection de matériaux à forte pression de vapeur.

Les fissures peuvent également déboucher à la surface du dépôt, elles seront alors qualifiées de porosité ouverte. Il est évident, avec le très grand nombre de lamelles superposées, que les différents types de porosité se trouvent en contact les uns entre les autres et forment un réseau de porosité interconnectée, parfois du substrat jusqu'à la surface du dépôt comme le montre la Figure I-24.



**Figure I-24 : Réseau de porosité d'un dépôt d'alumine réalisé par projection plasma conventionnelle ; a) micro-tomographie ; b) analyse quantitative [103].**

Cette étude bibliographique a porté sur les principaux paramètres et mécanismes contrôlant la projection plasma. Tout d'abord par la description du fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé, ainsi que ses caractéristiques du point de vue rendement thermique et de l'enthalpie générée par le plasma. Il a été expliqué l'influence des gaz plasmagènes sur les caractéristiques du plasma ainsi que sur les fluctuations de l'arc électrique entraînant des modes de fonctionnement différents.

Par la suite, une attention plus particulière a été apportée sur le procédé de projection plasma de suspension (SPS), avec le détail des différents transferts énergétiques comme la quantité de

mouvement, quantité de chaleur et le flux transmis au substrat. L'injection des particules à l'aide d'un liquide vecteur est également décrite, ainsi que les différentes étapes de fragmentation (du jet de liquide et des gouttes). Ensuite, la description du traitement thermique des particules dans le jet de plasma en expansion amène inévitablement à la formation du dépôt, avec l'étalement des particules sur le substrat, la morphologie des cordons déposés et quelques structures de dépôts SPS vues dans la littérature.

Dans la troisième partie de cette étude bibliographique, la caractérisation des suspensions est décrite à travers les mécanismes de stabilisation et les propriétés de la phase liquide.

Pour finir, la dernière partie de cette étude bibliographique aborde les différents faciès de la porosité contenue dans les dépôts de projection thermique. Tout d'abord, au travers de l'étalement des particules et du phénomène de splashing, puis par le détail des défauts de contact comme les porosités globulaires et la fissuration.

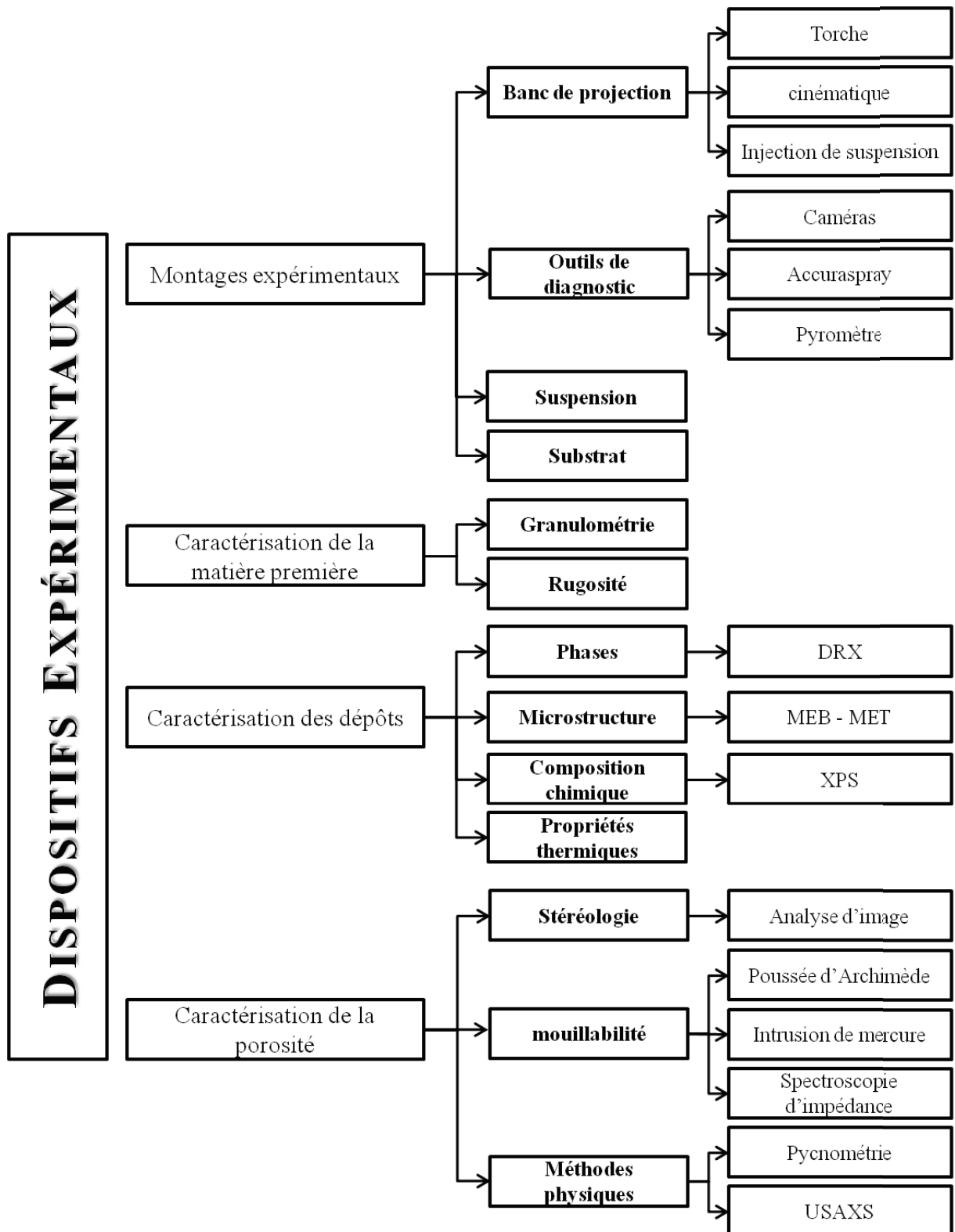
Les techniques de caractérisation de la porosité ne sont pas présentées dans ce chapitre, mais leur principe et leur mode d'application sont détaillés dans la partie dédiée aux dispositifs expérimentaux ci-après.

Ce travail se propose d'être une contribution à la meilleure connaissance du procédé de projection plasma de suspension, en étant axé plus spécifiquement sur l'analyse de l'architecture poreuse. L'étape préliminaire étant tout d'abord une caractérisation des dépôts d'un point de vue microstructural, elle vise ensuite à identifier les méthodes appropriées de caractérisation de l'architecture poreuse.



## **II. *DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX***

Plan du chapitre dédié aux dispositifs expérimentaux.



## SOMMAIRE DU CHAPITRE II

II.1. Les montages expérimentaux .....	55
II.1.1. Les dispositifs de projection.....	55
II.1.2. Les éléments de diagnostic.....	59
II.1.3. Elaboration de la suspension .....	61
II.1.4. Préparation des substrats .....	61
II.1.5. Paramètres de projection .....	63
II.2. Caractérisation des poudres et substrats .....	64
II.2.1. La granulométrie laser.....	64
II.2.2. La mesure de rugosité .....	64
II.3. Caractérisation des dépôts .....	65
II.3.1. La diffraction des rayons X.....	65
II.3.2. L'analyse microstructurale .....	67
II.4. Propriété thermique – La diffusivité.....	73
II.5. La mesure de porosité.....	74
II.5.1. Stéréologie.....	75
II.5.2. Intrusion de liquide.....	76
II.5.3. Méthodes physiques .....	79



## **II.1. Les montages expérimentaux**

### **II.1.1. Les dispositifs de projection**

Dans ce travail plusieurs torches de projection ont été utilisées : les premiers travaux ont été réalisés avec une torche conçue au laboratoire, les suivants avec une torche industrielle de type PTF4, de la société Sulzer Metco (Wohlen, Suisse).

#### **II.1.1.1. Les torches de projection plasma**

La première torche, conçue au laboratoire SPCTS, se compose d'une cathode de géométrie conique de demi-angle au sommet de  $20^\circ$  et d'une anode de géométrie cylindrique en cuivre, précédée d'une partie conique. Le diamètre de sortie de l'anode utilisée dans cette étude est de 6 mm. Le refroidissement de la torche est assuré par une circulation d'eau sous pression (2 MPa). L'injection des gaz dans la tuyère se fait en vortex au moyen d'une bague percée de 12 trous ayant un angle de  $45^\circ$  permettant une injection tournante et une bonne répartition des gaz dans la chambre.

La deuxième est une torche F4MB commercialisée par la société Sulzer Metco (Wohlen, Suisse). Comme dans la précédente, la cathode est de géométrie conique avec une extrémité en tungstène thorié (2% en masse) et l'anode est de forme cylindrique en cuivre chemisé de tungstène. Les gaz sont introduits par une bague percée de 16 trous inclinés à  $45^\circ$  pour une injection en vortex. Le refroidissement est assuré pour une circulation d'eau sous une pression de 1,6 MPa.

#### **II.1.1.2. La cinématique**

Le déplacement du substrat par rapport à la torche est assuré par deux moteurs qui permettent les déplacements en  $x$  et en  $y$ , et un axe de rotation horizontal. L'axe de déplacement vertical permet de mettre l'axe de la torche centré sur l'axe du porte substrat, de manière à ce que la surface de l'échantillon à revêtir soit perpendiculaire à la direction de projection. L'axe de déplacement horizontal permet la translation du porte-substrats devant l'axe de la torche. Lors de la projection, la torche reste fixe tandis que le porte-échantillon est animé d'un mouvement de translation et de rotation (autour du même axe), ce qui résulte en un mouvement hélicoïdal des substrats par rapport à la torche, comme le montre le schéma en Figure II-1.

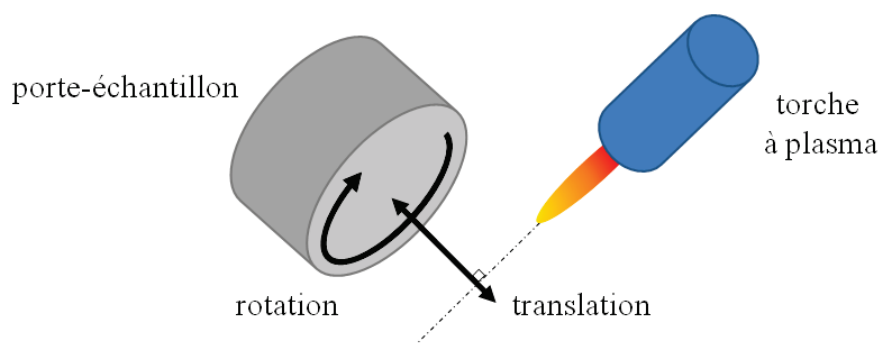


Figure II-1 : Déplacement du substrat par rapport à la torche

### II.1.1.3. L'injection de suspension

Le système d'injection conçu au laboratoire SPCTS est constitué de réservoirs pressurisés dans lesquels sont stockés la suspension de zircone et la phase liquide pur (cf. Figure I-7, p. 18). La distance entre la sortie de l'injecteur et l'axe de la torche peut être ajustée entre 20 et 60 mm. La suspension est injectée à contre-courant avec un angle de  $20^\circ$  entre le jet de liquide et la verticale, Figure II-2. L'injecteur est positionné de telle sorte que le jet de suspension, sans plasma impacte le bas de la sortie de tuyère.

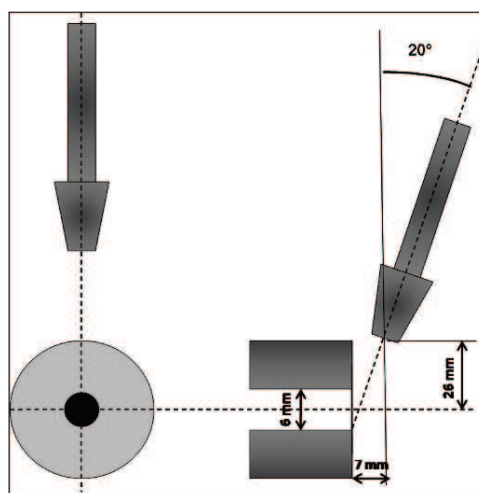


Figure II-2 : Positionnement de l'injecteur par rapport à l'axe de la torche

Dans le procédé SPS, l'injection de la suspension a toujours été un challenge. En effet nombreux sont les bouchages au niveau du saphir percé ( $d = 150 \mu\text{m}$ ), dus aux agrégats et agglomérats qui peuvent être présents dans le réservoir. Pour cela un injecteur "seconde

génération" a été fabriqué au laboratoire (cf. Figure II-3), ce système comprend un corps principal comportant un filtre en verre fritté qui empêche les particules de diamètre supérieur à 100  $\mu\text{m}$  de passer, la tête de l'injecteur qui contient une bague en saphir et un tube qui fait la liaison entre les deux parties principales. Les différentes pièces se connectent par emmanchement, l'étanchéité est assurée par des joints toriques et le maintien mécanique par des vis pointeaux.

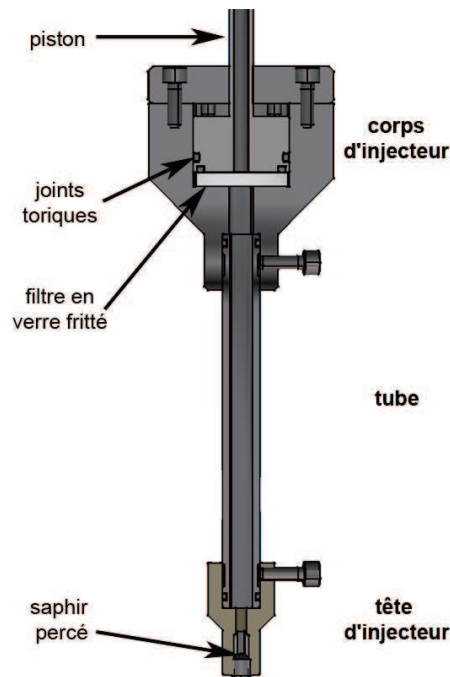


Figure II-3 : Détails de la vue en coupe d'un injecteur de seconde génération.

#### II.1.1.4. *La collecte de particules sur substrat céramique*

Afin de comprendre la construction des couches de projection thermiques, un montage de collecte de particule sur substrat céramique est mis en place. En comparaison avec la collecte de particule sur substrat métallique, le substrat céramique ( $\text{ZrO}_2$  dans notre cas) permet de simuler un dépôt en cours de projection et ainsi d'observer les phénomènes qui ont lieu pendant la construction du dépôt et non pas dans les premiers instants.

Les substrats céramiques sont des dépôts APS de zircone stabilisée à l'yttrine élaborés avec les paramètres du Tableau II-1. Puis les dépôts APS sont polis à l'aide de papier abrasif SiC selon le mode opératoire du Tableau II-2, ce qui permet d'obtenir un substrat avec une rugosité moyenne  $Ra \sim 0,2 \mu\text{m}$ .

Tableau II-1 : Conditions d'élaboration des substrats céramiques APS.

<b>Poudre</b>	Amdry 6643 45-11 $\mu\text{m}$
<b>Torche – diamètre de tuyère</b>	Labo type F4 – 6mm
<b>Intensité [A]</b>	630
<b>Mélange gaz [<math>\text{l}\cdot\text{min}^{-1}</math>]</b>	Ar-H <sub>2</sub> (44-13)
<b>Distance projection [mm]</b>	120
<b>Angle de projection [°]</b>	90
<b>Débit de poudre [<math>\text{g}\cdot\text{min}^{-1}</math>]</b>	30
<b>Débit de gaz porteur [<math>\text{l}\cdot\text{min}^{-1}</math>]</b>	3,5
<b>Vitesse projection [<math>\text{m}\cdot\text{s}^{-1}</math>]</b>	1
<b>Vitesse de balayage [<math>\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}</math>]</b>	24

Tableau II-2 : Protocol de polissage des substrats céramiques APS.

<b>Abrasif</b>	Buehler MET II *		MICROCUT *	
	SiC Grinding paper $\Phi = 305 \text{ mm}$		SiC Grinding paper $\Phi = 305 \text{ mm}$	
Lubrifiant : eau vitesse de rotation du plateau : $300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ vitesse de rotation de la tête : $60 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ; sens : compensé				
<b>Grade</b>	P600	P1000	P2500	P4000
<b>Durée de polissage [s]</b>	90	90	90	180
<b>Pression [N]</b>	20	20	15	15

\* (BUEHLER GmbH, Düsseldorf, Allemagne).

Les substrats sont préchauffés à différentes températures : 400, 600 et 800°C à l'aide d'une torche flamme oxyacétylénique positionnée entre 20 et 10 cm de la surface du substrat, ce qui permet d'atteindre les températures souhaitées en quelques minutes. Pendant ce temps l'allumage de la torche et l'injection de la suspension dans le plasma sont opérés afin d'avoir un plasma et un débit de suspension stable avant la collecte.



La température de surface du substrat n'est pas directement accessible et difficilement mesurable avec certitude. C'est pourquoi, la température de préchauffage du substrat céramique est approchée grâce à un thermocouple situé juste sous le dépôt APS, ce qui permet de faire une étude comparative des conditions opératoires. Ensuite on utilise un balancier classique pour faire un passage unique de l'échantillon devant le jet de plasma. Pour ne pas avoir à changer le taux de charge de la suspension, nous avons fait le choix de faire passer le pendule à une vitesse d'environ  $2 \text{ m.s}^{-1}$  devant la torche afin de ne pas collecter trop de particules en un seul passage.

### II.1.2. Les éléments de diagnostic

Il est important d'avoir des moyens de contrôle de l'injection de suspension dans le jet de plasma et des caractéristiques des particules en vol lors de la projection. En effet l'injection de la suspension va piloter la morphologie des dépôts et les températures et vitesses des particules vont donner des indications sur le mécanisme de formation des dépôts.

#### II.1.2.1. Les caméras

Le système de contrôle de l'injection de suspension dans le jet de plasma est composé de deux caméras rapides XCD-X710CR (Sony, Tokyo, Japon), illustrées en Figure II-4.

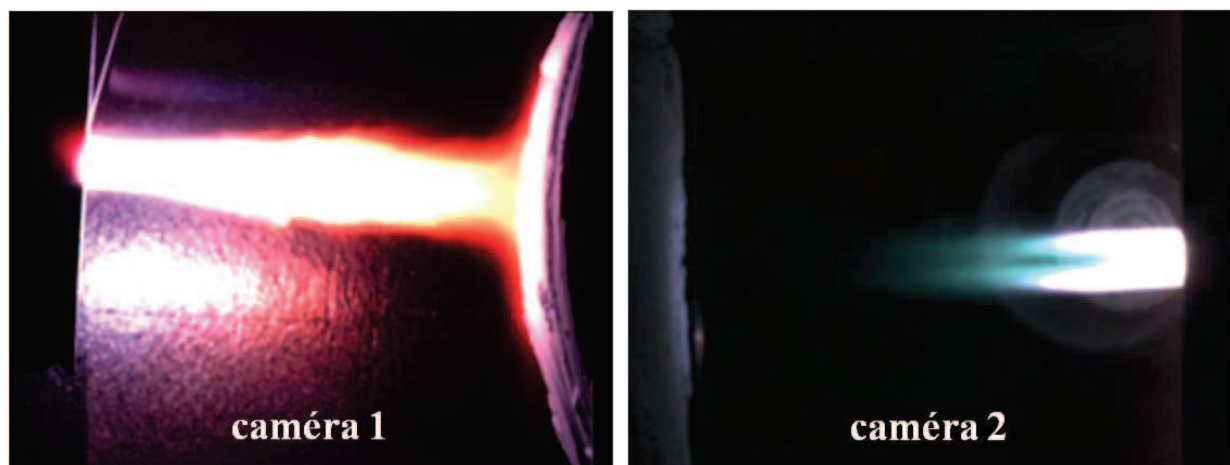


Figure II-4 : Images prises des caméras pour le contrôle de l'injection de suspension ; camera 1=horizontale ; caméra 2=verticale.

- La première caméra permet d'avoir un aperçu horizontal de l'injection de suspension, elle permet de voir la bonne pénétration du jet de suspension au sein du jet de plasma.
- La seconde caméra permet, au moyen d'un miroir, d'avoir une vue de dessous du jet de plasma. L'injection est considérée comme optimale lorsque le jet de plasma est divisé en deux parties égales.

*Remarque :* La prise de vue de la caméra 2 sur la Figure II-4 montre une injection correctement centrée de la suspension dans le jet de plasma.

### II.1.2.2. L'Accuraspray-g3

Le système de diagnostic Accuraspray-g3 (Tecnar, St Bruno, Canada) mesure l'ensemble des caractéristiques moyennes des particules. La vitesse d'ensemble est obtenue à partir des corrélations croisées des signaux enregistrés à deux positions proches. La température de surface est acquise par un pyromètre à deux couleurs, par le calcul du rapport de l'énergie rayonnée à deux différentes longueurs d'onde, en considérant les particules comme des corps gris et des émissivités identiques aux deux longueurs d'onde. Le grand volume de mesure (176,7 mm<sup>3</sup>) ne permet pas d'avoir une étude statistique des particules, mais il permet de faire une moyenne des températures et vitesses sur un grand nombre de particules. Une caméra CCD est associée au dispositif, elle est placée perpendiculairement à l'axe de la torche et au jet de particules. Elle permet de contrôler l'allure du panache (position, largeur, distribution, intensité lumineuse). Les caractéristiques de mesures de l'Accuraspray g3 sont présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Caractéristiques de mesure de l'Accuraspray g3

<b>Volume de mesure [mm<sup>3</sup>]</b>	176,7
<b>Gamme de vitesse d'ensemble [m.s<sup>-1</sup>]</b>	5 – 1200 (± 10%)
<b>Gamme de température de surface des particules [°C]</b>	900 – 4000 (± 15%)

Afin de minimiser les erreurs sur les mesures, la tête de lecture doit être placée à 200 mm du panache plasma, dans l'axe de la torche, et l'injection doit être perpendiculaire à l'axe de la tête de lecture.

### II.1.3. *Elaboration de la suspension*

Une suspension est constituée de particules solides dispersées de façon stable au sein d'un liquide grâce à un dispersant (Beycostat C 213). La réalisation de la suspension nécessite plusieurs étapes. La suspension de zircone utilisée dans cette étude a été optimisée par Etchart-Salas [38], (cf. Tableau II-4). Dans un premier temps la masse de dispersant nécessaire est introduite dans un bécher, elle est ensuite diluée dans la phase liquide sous agitation magnétique et sonification de forte puissance (~350 W par pulse de 5 s toutes les 3 s) à l'aide d'une sonde ultra-sonore Vibra cell 75115 (Fisher Scientific). Puis la poudre de zircone est ensuite ajoutée au fur et à mesure à la spatule. Enfin la suspension est désagglomérée au maximum, sous ultra-sons, pendant une vingtaine minutes. La suspension ainsi réalisée peut être conservée 24 heures sous agitation.

**Tableau II-4 : Composition de la suspension de zircone partiellement stabilisée**

	Nature						Taux de charge
<b>Particules solides</b>  [nm]	Y-PSZ 001H (Unitec Ceramics, UK)			Y-PSZ 002H (Unitec Ceramics, UK)			20% en masse
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	
	30	50	290	259	390	695	
<b>Phase liquide</b>	Ethanol dénaturé 95% vol.						
<b>Dispersant</b>	Beycostat C213 (CECA, Paris France)						2,1% en masse de poudre

### II.1.4. *Préparation des substrats*

Tous les substrats ont été préparés avant projection afin de nettoyer leur surface de façon à améliorer l'adhérence du dépôt [72]. Le polissage a pour but de nettoyer la surface et la rendre plane. Le sablage, qui consiste à accélérer les particules d'un matériau dur dans un jet d'air comprimé, permet d'améliorer l'adhérence des dépôts par ancrage mécanique. Les substrats utilisés sont en acier inoxydable (304L) dont la composition est indiquée dans le Tableau II-5. Les substrats ont une forme cylindrique avec 25 mm de diamètre et de 20 mm de hauteur, le tir s'effectuant sur une surface plane. Les substrats utilisés lors de la projection de suspension ont été préparés suivant le protocole décrit dans le Tableau II-6 et présentent une rugosité moyenne d'environ  $Ra \sim 0,05 \mu\text{m}$ .

Tableau II-5 : Composition du substrat en acier 304L [104].

<b>% massique</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>
<b>Acier</b>					
<b>Inoxydable 304L</b>	0,03	18	10	2	1

Tableau II-6 : Protocole de polissage des substrats 304L utilisés pour la projection de suspension.

<b>Abrasif</b>	<b>Buehler MET II *</b> SiC Grinding paper $\Phi = 305$ mm				<b>MICROCUT *</b> SiC Grinding paper $\Phi = 305$ mm
<b>Grade</b>	P320	P600	P1000	P2500	P4000
<b>Durée de polissage [s]</b>	60	60	60	90	180
<b>Lubrifiant : eau</b> <b>vitesse de rotation du plateau : 300 tr.min<sup>-1</sup></b> <b>pression par échantillon : 20 N</b> <b>vitesse de rotation de la tête : 60 tr.min<sup>-1</sup> ; sens : compensé</b>					

Le protocole de préparation des substrats utilisés pour la projection APS de poudre micrométrique est décrit dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Paramètres de préparation des substrats avant projection.

<b>Sablage au corindon</b>	<b>Granulométrie</b>	<b>Pression</b>	<b>Angle</b>	<b>Distance</b>	<b>Durée</b>	<b>Rugosité moyenne</b>
	180/425 $\mu\text{m}$	0,2 Pa	90°	200 mm	5 min	4,5 $\mu\text{m}$

La préparation des échantillons se fait quelques instants avant la projection thermique afin d'éviter le développement d'oxydes à la surface. Les substrats sont préchauffés avec le jet de plasma avant la projection, la température de préchauffage est contrôlée par un pyromètre à deux couleurs et elle est optimisée afin d'obtenir la couche d'oxyde permettant une bonne adhésion du dépôt sur la surface.

### II.1.5. Paramètres de projection

Comme il a été dit dans le premier chapitre, les paramètres opératoires ont une influence sur le mode de fonctionnement de la torche, sur le traitement des particules, leur vitesse, leur trajectoire, etc... Ces paramètres vont avoir une influence sur l'architecture des dépôts projetés et traditionnellement un plan d'expérience permettrait de connaître les effets des différents paramètres. Cependant les plans d'expérience ne peuvent être mis en œuvre que lorsque les paramètres étudiés sont indépendants les uns des autres et qu'ils n'interagissent pas entre eux. Malheureusement dans le cas de la projection thermique, les paramètres opératoires sont interdépendants et la variation de l'un d'entre eux entraîne inévitablement un changement chez les autres. Cette interdépendance des paramètres opératoires de projection a déjà fait l'objet de nombreuses études, démontrant la nature complexe qu'il existe entre ces paramètres [105, 106,107].

C'est pourquoi nous avons décidé arbitrairement d'étudier l'influence de la distance de projection, qui va jouer sur la quantité de chaleur transmise au substrat, ainsi que sur le traitement des particules. En parallèle, l'influence des mélanges de gaz plasmagènes sur la porosité est également soumise à l'étude puisque les gaz utilisés contrôlent directement le mode de fonctionnement de la torche et donc la construction du dépôt. Les différents paramètres de projection utilisés sont indexés dans Tableau II-8.

Tableau II-8 : Paramètres opératoires utilisés

Distance de projection [mm]	Mélange de gaz		Intensité d'arc [A]	Modèle de torche
	[l.min <sup>-1</sup> ]	[% vol.]		
30 et 50	Ar-He (30-30)	Ar-He 50%	600	Labo type F4
	Ar-H <sub>2</sub> (45-15)	Ar-H <sub>2</sub> 25%		
	Ar-He (40-20)	Ar-He 33%	500	Sulzer Metco F4MB
	Ar-H <sub>2</sub> (55-5)	Ar-H <sub>2</sub> 8%		

*Remarque :* Les débits de gaz plasmagènes varient selon la torche de projection utilisée. En effet le choix a été fait de travailler à enthalpie constante, pour cela il est nécessaire d'accommoder les débits et les intensités d'arc.

## II.2. *Caractérisation des poudres et substrats*

### II.2.1. *La granulométrie laser*

La granulométrie permet de mesurer la répartition statistique des tailles de grain d'un échantillon d'une poudre. La granulométrie laser est basée sur l'analyse de la tâche de diffraction d'un faisceau laser passant au travers d'une poudre mise en suspension. Cette mesure est très rapide, fiable et automatisée ce qui représente des avantages indéniables en comparaison avec le tamisage ou la sédimentation [108].

Cette mesure est basée sur la diffraction de la lumière et sur la théorie de Fraunhofer : lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule on peut observer des franges de diffraction à l'infini, l'intensité et l'angle de diffraction sont alors fonction de la taille des particules. Lorsque les particules sont disposées de façon aléatoire et bien dispersées, la figure de diffraction obtenue est formée par la somme des figures de diffraction de chaque particule.

La théorie de Fraunhofer suppose que la lumière soit totalement occultée par la particule, or lorsque la taille de la particule est de l'ordre de la longueur d'onde, l'onde lumineuse traverse la particule. Elle subit alors : l'effet des variations des indices de réfraction entre le fluide porteur et la particule, et l'effet d'absorption dans le milieu de la particule. La théorie de Mie prend en compte tous les phénomènes optiques de diffusion, absorption, réfraction et transmission. Cette théorie doit obligatoirement être prise en compte pour des particules inférieures au micromètre [109].

Le granulomètre utilisé est le Mastersizer 2000 (MALVERN Instruments, Orsay, France) qui permet de mesurer la répartition de particules de tailles comprises entre 0,02 et 2000  $\mu\text{m}$  et qui utilise deux sources de lumière : une lumière bleue générée par une diode pour la diffusion aux grands angles et une lumière rouge générée par un laser He-Ne.

### II.2.2. *La mesure de rugosité*

La caractérisation de l'état de surface des substrats est réalisée par des mesures de rugosité moyenne  $Ra$ , de hauteur totale du profil  $Rt$ , de facteur d'asymétrie  $Rsk$  et de facteur d'aplatissement  $Rku$  du profil évalués à l'intérieur d'une longueur de base (cf. Figure II-5). Le  $Ra$  est l'écart moyen arithmétique du profil évalué,  $Rt$  correspond à la somme de la plus grande des hauteurs de saillie du profil et de la plus grande des profondeurs de creux,  $Rsk$  représente une mesure de l'asymétrie de la courbe de distribution d'amplitude (plus de pics que de creux :  $Rsk > 0$  et dans le cas contraire,  $Rsk < 0$ ) et  $Rku$  une mesure de l'aplatissement

de la courbe de distribution d'amplitude. Ces derniers paramètres sont largement influencés par des saillies et creux isolés. Les techniques de mesures de ces paramètres sont données dans la norme NF EN ISO 4287 : 1998 – 12 [110].

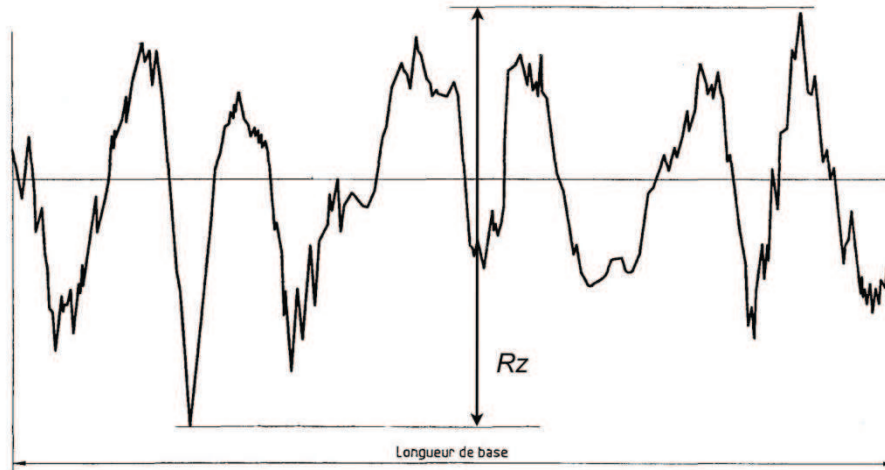


Figure II-5 : Représentation de la hauteur totale  $Rz$  sur le profil d'une surface [7].

L'appareil utilisé pour réaliser ces mesures est un stylet Surtronic 25 (Taylor Hudson, Leicester, Royaume-Uni). Les paramètres ont été calculés sur une longueur de 8 mm, avec une valeur mesurable maximale de 100  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont été effectuées de façon aléatoire sur les échantillons, et 10 mesures ont été réalisées par échantillon.

## II.3. Caractérisation des dépôts

### II.3.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la méthode couramment utilisée pour analyser les phases présentes au sein des dépôts. Cette technique peut être utilisée sur des poudres, des matériaux massifs et des films minces.

Un cristal est composé d'un empilement tri-périodique de mailles cristallines et la répétition de ces mailles forme le réseau cristallin. Le solide ainsi décrit comporte des plans réticulaires notés selon les indices de Miller (hkl).

Un matériau polycristallin comporte des particules diffractantes orientées de façon aléatoire. Ainsi pour chaque orientation du porte-objet, une réflexion répondant à la loi de Bragg sera observée pour chaque famille de plans (hkl) [111].

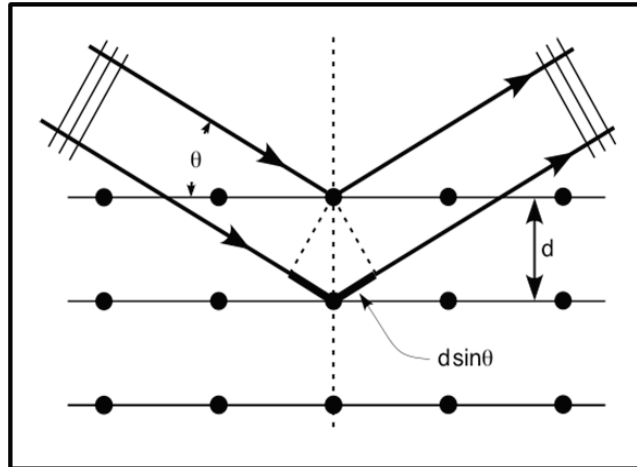


Figure II-6: Représentation schématique de la loi de Bragg

Soit une famille de plans (hkl) irradiée par un faisceau de rayons X sous un angle incident  $\theta$ , la réflexion va changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions  $\theta$  suivant la loi de Bragg (cf. Figure II-6) :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eqn. II-4})$$

avec  $d_{hkl}$  distance inter-réticulaire et  $\lambda$  longueur d'onde du rayonnement X.

Le diffractomètre utilisé est un D5000 (Siemens Bruker, Karlsruhe, Allemagne) en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta, 2\theta$ ), quand l'échantillon fait un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans (hkl) est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg.

Pour certains matériaux (Fe, Co, Mn) l'interaction avec un faisceau de rayons X provoque l'émission de rayons X secondaires (la fluorescence), cette émission vient alors s'ajouter au bruit de fond et compliquer les spectres. Pour éliminer cette fluorescence le diffractomètre est équipé d'un détecteur Sol-X (Bruker AXS, Karlsruhe, Allemagne) constitué d'un élément Si(Li) refroidi à  $-90^\circ\text{C}$ . Par rapport à un détecteur classique à scintillation, ce détecteur permet de réduire le bruit de fond et d'avoir une bonne précision angulaire. Il est donc recommandé



pour notre étude où les substrats sont des aciers et les dépôts peu épais dans le cas de la projection de suspension (quelques dizaines de micromètres) alors que la pénétration des rayons X est de l'ordre de quelques micromètres.

Les diagrammes de diffraction sont ensuite indexés à l'aide du logiciel DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA (Bruker AXS, Karlsruhe, Allemagne) et des fiches JCPDS relatives à la zircone partiellement yttrée (cf. Tableau II-9)

Tableau II-9 : Fiches JCPDS-ICDD relatives à la zircone.

N° JCPDS	Phase cristallographique
00-049-1642	cubique
00-042-1164	tétraogonale
00-037-1484	monoclinique

### II.3.2. L'analyse microstructurale

La microscopie électronique fait intervenir un faisceau d'électron qui vient interagir avec la matière de l'échantillon. Plusieurs phénomènes d'interaction électron-matière sont possibles : les électrons peuvent interagir inélastiquement avec la matière sans grande perte d'énergie mais leur direction s'en trouvera déviée. Ils peuvent aussi interagir de façon inélastique avec les électrons des atomes, ils perdent alors une partie de leur énergie et émettent un rayonnement X. Ces différents phénomènes sont représentés sur la Figure II-7.

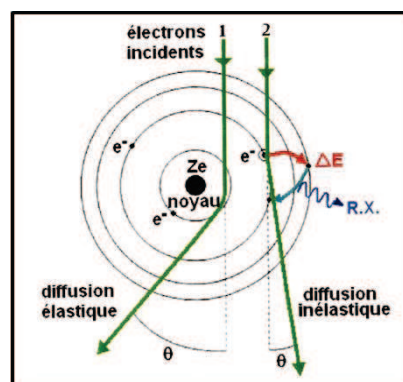


Figure II-7 : Interaction électron-atome

### II.3.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau fin d'électrons qui vient balayer la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet d'obtenir une image.

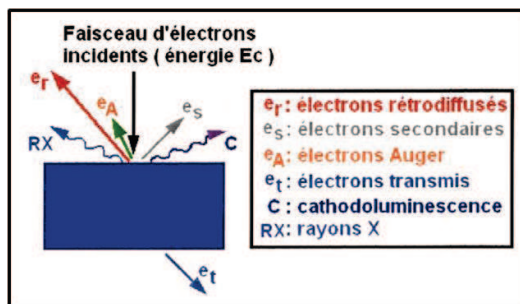


Figure II-8 : Interaction électron-matière

Les électrons secondaires proviennent du choc entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon. Ces électrons proviennent de la surface et sont donc sensibles aux variations de cette surface, ils donnent une information sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés proviennent de l'interaction quasi élastique du faisceau d'électrons avec le noyau des atomes. Ces électrons sont sensibles à la masse atomique des éléments présents dans l'échantillon et permettent d'effectuer une cartographie chimique de l'échantillon.

Enfin les rayons X émis par un choc inélastique permettent de réaliser l'analyse de la composition de l'échantillon.

Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface polie de l'échantillon est conductrice, dans le cas d'un isolant il faut métalliser la surface à l'aide d'une cible d'Au/Pd. La métallisation permet d'éviter les effets de charges à la surface de l'échantillon.

Dans un MEB classique la source d'électrons primaires est soit un filament de tungstène soit une pointe de  $LaB_6$  tous deux thermo-émissifs. Ces cathodes de brillance modeste permettent une résolution de quelques centaines de nanomètres.

Dans un MEB à canon à émission de champ (MEB-FEG) la cathode métallique est en forme de pointe très fine à laquelle est appliquée une forte tension (plusieurs kV), les électrons sont

alors extraits de la cathode par effet tunnel. Cette cathode permet d'obtenir des brillances importantes et des résolutions de l'ordre de quelques nanomètres.

Les observations de ces travaux ont été réalisées par un MEB PHILIPS XL30 (Koninklijke Philips Electronics N.V., Pays Bas) et par un MEB-FEG Jeol 7600 F (Jeol, Tokyo, Japon).

L'observation microscopique nécessite une préparation minutieuse des surfaces des échantillons. L'objectif de la préparation métallographique des échantillons est d'obtenir un échantillon représentatif sans rayures ni artefacts de polissage et un échantillon plan pour une représentation à fort grandissement sans affaissement des bords.

Plusieurs étapes sont nécessaires à cette préparation : le tronçonnage, l'enrobage, le pré-polissage et enfin le polissage.

- Le tronçonnage a pour but d'obtenir un échantillon représentatif plan et de limiter les déformations. Plusieurs meules sont disponibles pour un tronçonnage abrasif sous eau, des meules résinoïdes pour des aciers bas carbonés ou des meules diamantées pour des matériaux de dureté plus élevée. Il est recommandé d'utiliser une vitesse de coupe lente. La tronçonneuse utilisée est la tronçonneuse IsoMET 4000 (BUEHLER GmbH, Düsseldorf, Allemagne).
- L'enrobage permet de manipuler facilement l'échantillon et d'obtenir des bords nets. L'enrobage de nos échantillons se fait par imprégnation avec une résine époxy thermodurcissable (Epoxy Thin et Epoxy Hardener, BUEHLER). L'imprégnation permet de renforcer le matériau par un remplissage des pores, elle a aussi l'avantage de limiter les artefacts de préparation.
- Le pré-polissage a pour but de faire disparaître les dommages et les déformations de la surface et d'obtenir une surface plane. Le pré-polissage est réalisé à l'aide de papiers SiC (BUEHLER).
- Enfin le polissage permet de faire disparaître les dommages et les déformations de la surface mais il permet aussi d'obtenir un échantillon plan avec un poli spéculaire (miroir). Le polissage est réalisé avec la polisseuse semi-automatique PowerPro 4000 et des tapis diamantés (BUEHLER).

Les échantillons sont préparés selon les paramètres indexés dans les Tableau II-10 et II-11. Les conditions de polissages transcrites ci-dessous correspondent à un cycle et plusieurs cycles peuvent être nécessaires afin d'obtenir le résultat souhaité.

Tableau II-10 : Protocol de tronçonnage		Vitesses	
Matériaux	Meule	rotation (tr.min <sup>-1</sup> )	avance (mm.min <sup>-1</sup> )
Substrats métalliques	Abrasive cut-off wheels * (Résine + particule de SiC)	4000	2,5
Couches de projection thermique + résine époxy	Diamond wafering blade Series 15LC diamond *	2500	2,5

Tableau II-11 : Protocole de polissage des échantillons enrobés

Etapas	Planéité					Polissage	
	Buehler MET II *	Buehler MET II *	Buehler MET II *	Buehler MET II *	MICRO CUT *	Support Texmet 1500 *	Support Trident * (Tissage synthétique, dureté moyenne)
Disque	SiC Grinding paper	SiC Grinding paper	SiC Grinding paper	SiC Grinding paper	SiC Grinding paper	(Non tissé, dureté moyenne)	
Abrasif	Φ = 305 mm Grit P320	Φ = 305 mm Grit P600	Φ = 305 mm Grit P1000	Φ = 305 mm Grit P2500	Φ = 305 mm Grit P4000	Metadi Suprême * (d <sub>moy</sub> = 3 μm)	Metadi Suprême * (d <sub>moy</sub> = 1 μm)
Lubrifiant	eau					suspension aqueuse	
Durée de polissage [min]	1					3~5	
Pression par échantillon [N]	20					10	

\* : Produits de la marque Buehler (BUEHLER GmbH, Düsseldorf, Allemagne).

### II.3.2.2. *La microscopie électronique en transmission (TEM)*

La microscopie électronique en transmission implique de travailler avec des échantillons suffisamment fins pour permettre la transmission des électrons au travers de ceux-ci. Cette méthode permet d'obtenir des informations structurales et chimiques pertinentes à l'échelle nanométrique sur le matériau observé. Le microscope utilisé pour ces travaux est de type JEOL 2010 (Jeol, Tokyo, Japon) qui peut travailler avec une tension d'accélération de 200 keV.

Les électrons produits par la source sont accélérés par une différence de potentiel puis focalisés sur l'échantillon par une série de lentilles condensatrices. Le faisceau produit est alors quasi-parallèle et monocinétique lorsqu'il arrive sur l'échantillon. Après interaction entre le faisceau et le matériau, il apparaît un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'ensemble de ces faisceaux converge vers le plan focal image de la lentille objectif. La trace des points dans le plan focal de ces faisceaux donne alors le diagramme de diffraction de l'échantillon. Un système de lentilles permet ensuite de visualiser soit l'image de la première image soit l'image du plan focal image (c'est le diagramme de diffraction).

Il est possible d'observer des contrastes avec ce type d'appareil. Les contrastes sont de différentes natures :

- Le contraste d'absorption : le rayonnement est absorbé de façon sélective par les différentes phases composant le matériau étudié. Les atomes les plus lourds (Z important) vont absorber de façon plus large que les atomes légers (Z faible).
- Le contraste de diffraction : un diaphragme est introduit dans le plan focal image de la lentille objectif qui permet de sélectionner les rayons qui composent l'image. Cette sélection permet le contraste, la sélection du faisceau transmis (image en champ clair), de faire apparaître en champ clair les phases qui ne diffractent pas, alors que la sélection d'un faisceau diffracté (image en champ sombre) permet de mettre en évidence les zones diffractantes.

### II.3.2.3. *Spectroscopie de photon X (XPS)*

Le principe à la base de la spectroscopie de photon X est l'effet photo-électrique qui est un des processus de l'interaction entre photon et électron atomiques. Dans le domaine d'énergie considéré en XPS qui est de l'ordre du keV, les photons interagissent essentiellement avec les électrons du cortège électronique des atomes en subissant :

- une diffusion inélastique avec les électrons de valence (diffusion Compton) ;
- une absorption par effet photoélectrique au cours de laquelle le photon interagit avec un électro atomique et disparaît en cédant la totalité de son énergie à l'électron qui est éjecté de son orbitale.

L'effet photoélectrique ne se produit que lorsque l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique. L'énergie de relaxation, mesurée par le détecteur, suite à l'ionisation des couches atomiques internes se décompose en un terme intra-atomique (due aux orbitales de cœur) et un terme extra-atomique due aux électrons du solide, c'est-à-dire fonction de la configuration électronique de l'atome dans le solide [112].

Il est important de rappeler que l'effet photoélectrique est à l'origine de nombreuses et puissantes méthodes de caractérisation des matériaux par absorption et fluorescence X. Dans le cas de l'XPS les photons incidents sont issus d'une source de rayons X et n'interagissent qu'avec les niveaux de cœur des atomes. Cette méthode d'analyse chimique de surface est une méthode directe qui permet de détecter tous les éléments dont le numéro atomique est supérieur à  $Z = 3$  sur une épaisseur comprise entre 0,3 et 3 nm et dont la limite de détection massique est de 1%.

Un spectre XPS représente donc l'intensité des raies (nombre de coups) en fonction de l'énergie de liaison (eV). Les énergies de liaisons des électrons dans les différentes couches atomiques sont bien connues et permettent ainsi d'indexer le spectre et de déterminer les éléments présents dans l'échantillon ainsi que le type de liaisons dans lesquelles ils sont engagés. La caractérisation précise des éléments et de leur environnement se fait à partir des spectres haute-résolution.

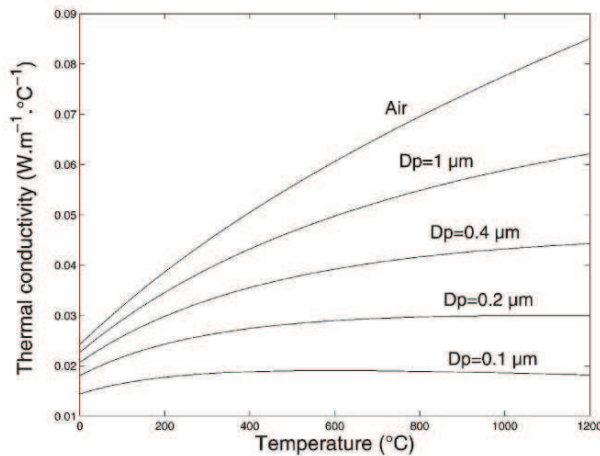
On peut ainsi avoir accès à l'énergie de liaison des électrons. Les photoélectrons sont décrits en utilisant les nombres quantiques  $n$  (nombre quantique principal désignant la couche électronique ou niveau d'énergie),  $l$  (nombre quantique entier compris entre 0 et  $n-1$  décrivant le moment angulaire orbital de l'électron, c'est-à-dire la sous couche électronique) et  $j$ , le moment angulaire total (valeur absolue de la somme de  $l$  et du spin  $s$ , avec  $s = \pm 1/2$ ). Lorsque  $n = 2$ ,  $l = 1$  et  $j = 3/2$ , par exemple, la notation utilisée en XPS pour décrire cet état spectroscopique est  $2p_{3/2}$ .

Le spectroscope utilisé pour les caractérisations est un Axis Ultra (KRATOS, Manchester, UK). Le spectromètre utilise la raie  $Al K_{\alpha 1}$  ( $E = 1486.6$  eV), l'énergie de passage de

l'analyseur hémisphérique est fixée à une valeur constante (20 eV pour un spectre haute résolution et 160 eV pour un spectre global). Les énergies de liaisons sont étalonnées en utilisant la position des pics Au 4f<sub>7/2</sub> et Cu 2p<sub>3/2</sub> à respectivement 84,0 et 932,7 eV. Puis la correction du décalage en énergie, due aux effets de charge, est réalisée en fixant le pic C 1s à une énergie de 284,6 eV. L'analyse porte sur une surface de 300×700 μm<sup>2</sup> et une profondeur de quelques nanomètres.

#### II.4. Propriété thermique – La diffusivité

La diffusivité thermique est directement reliée au taux de porosité, à la taille des pores ainsi qu'à leurs formes. Hasselman fût le premier à démontrer que la conductivité apparente varie en fonction de la porosité [113]. La taille de la porosité joue également un rôle important dans l'isolation thermique, en effet pour une température donnée, la diminution de la taille caractéristique entraînant un changement de régime continu à un régime raréfié, résulte en une augmentation de la résistance thermique des pores. La Figure II-9 montre un exemple d'évolution basé sur un modèle analytique développé par Golosnoy *et. al.* (Eq. II.1), cette évolution est décrite par l'équation Eq. II.2 :



$$\kappa_{\text{pore}} = \frac{\kappa_{\text{gaz}}}{1 + \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{d_{\text{pore}} \times P}} \quad (\text{Eq. II.2})$$

Figure II-9 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la taille des pores [114].

Avec  $\kappa_{\text{pore}}$  et  $\kappa_{\text{gaz}}$ , les conductivités thermiques respectives du pore et du gaz contenu dans le pore ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $d_{\text{pore}}$  le diamètre du pore (m) et  $P$  la pression du gaz dans le pore (Pa).

Les mesures de diffusivité thermique ont été réalisées avec l'appareil LFA-447 nano-Flash (NETZSCH, Selb, Germany) qui utilise une lampe au xénon émettant des impulsions de 10 J pendant 18 ms, dans un domaine de longueur d'onde allant de 25 à 2000 nm. Le détecteur IR (Indium-Antimoine, InSb) capte le flux transmis à travers l'échantillon en fonction de la température de l'échantillon, mesurée par un thermocouple de type K.

Pour contrecarrer la transparence du dépôt d'Y-PSZ au rayonnement infrarouge, les échantillons sont recouverts d'une couche de carbone pour rendre le dépôt SPS opaque à la radiation laser et également pour améliorer l'émissivité de la face à analyser dans la plage de sensibilité du détecteur (3-5  $\mu\text{m}$ ). Les valeurs de diffusivités sont moyennées à partir d'une série de 15 mesures pour chaque température sur la gamme 50 à 250°C.

## **II.5.    *La mesure de porosité***

Comme il a été dit précédemment (cf. §I.4), afin de caractériser au mieux la porosité dans les dépôts SPS, il est important de discriminer les pores globulaires fermés et la porosité ouverte interconnectée. Pour cela il est souvent nécessaire de coupler plusieurs techniques qui s'adressent chacune à un type de porosité spécifique.

Dans le cas des dépôts plasma conventionnels (APS) de nombreuses méthodes ont déjà démontré leur pertinence et leur fiabilité dans le domaine de l'estimation de la porosité. Il y a deux approches parallèles pour caractériser la porosité, soit en considérant la connectivité des pores (porosité fermée, ouverte, interconnectée), soit en s'appuyant sur la géométrie des pores (pores globulaire, fissures, délaminations). Les méthodes utilisées traditionnellement dans le cas de l'APS :

- analyse d'image MEB (IA);
- poussé d'Archimède (AP);
- intrusion de mercure (MIP);
- spectroscopie d'impédance (EIS).

Ces techniques peuvent être regroupées en deux types : intrusion de liquide, impliquant des phénomènes de mouillabilité, et stéréologique qui se définit comme l'étude spatiale de sections planes. Comme nous le verrons par la suite, ces techniques dites « conventionnelles »



ont certaines limitations sur l'échelle de la porosité qu'elles caractérisent. Pour cela d'autres méthodes de caractérisation ont été employées, dites « méthodes physiques » : l'adsorption gazeuse (pycnométrie à hélium) et la diffusion des rayons-X aux très petits angles (USAXS).

Il est également important de préciser qu'il s'agit d'une liste non-exhaustive de technique de porosimétrie. Il existe également de nombreuses méthodes d'imagerie de haute résolution, telles que

## II.5.1. *Stéréologie*

### II.5.1.1. *L'analyse d'images (IA)*

Cette technique permet la caractérisation de tous les pores connectés ou non et donne accès à leur forme, la distribution en taille, l'orientation et la distribution spatiale.

L'analyse d'images est réalisée à partir de clichés MEB. La détection des électrons secondaires (SE) autorise généralement d'excellentes résolutions (jusqu'à quelques nm). Mais il est constaté que les images obtenues sur des surfaces sans relief offrent un faible contraste ; les deux phases (matrice céramique et pores) ne se différencient pas nettement et la segmentation de ce type d'image (opération première conditionnant la fiabilité des mesures réalisées par la suite) s'avère donc difficile à effectuer de manière reproductible. La détection des électrons rétrodiffusés (BSE), sensible au numéro atomique moyen de la cible, procure un très fort contraste entre les deux phases ce qui facilite l'étape de segmentation ultérieure des images. Malheureusement, la résolution optimale est nettement moins bonne que dans le cas des électrons secondaires il s'agit donc d'un compromis entre contraste et résolution.

Le grandissement résulte également d'un compromis entre une représentation fidèle de la morphologie du matériau et encore une fois de la résolution de l'image. Pour cela, le grandissement doit être adapté à la taille des objets qui doivent être caractérisés, ce qui correspond au final à une surface d'environ  $600 \mu\text{m}^2$ .

Les étapes qui suivent correspondent à un traitement numérique dans le but de normaliser les clichés. Tout d'abord le seuillage permet d'extraire les informations pertinentes des images MEB, puis les images traitées sont ensuite analysées à l'aide du programme *Scion Image* (Scion corporation, Maryland, USA) et d'un logiciel du domaine public développé au Département de la Santé américain : *NIH Image 1.62* (NIHM, Maryland, USA). La procédure de traitement d'image est ensuite automatique, elle comporte l'application de filtres (érosion, dilatation) qui permettent de lisser les contours des objets et d'éliminer les pixels isolés. Pour

finir les porosités présentent dans le dépôt sont différenciées et classées selon leur morphologie (pores globulaires, fissures ou délaminations) [115]. Les taux de porosité sont ensuite obtenus directement par rapport entre la surface des pores et la surface analysée, (protocole de Delesse), les fissures (verticales) sont différenciées des délaminations (horizontales) par leur orientation.

Cependant il s'agit d'un traitement statistique de la porosité, donc pour que la variabilité soit la plus faible possible il est nécessaire d'avoir au moins une quinzaine d'images représentatives du dépôt considéré [116].

## II.5.2. Intrusion de liquide

### II.5.2.1. La poussée d'Archimède (AP)

Le principe d'Archimède est décrit comme suit : “*Un corps immergé dans un liquide en équilibre subit une poussée hydrostatique, de même direction mais de sens opposé à la force de pesanteur et d'intensité égale au poids du volume de liquide qu'il déplace*”.

Cette méthode permet de caractériser à la fois la masse volumique solide apparente,  $\rho$ , ainsi que le taux de porosité fermée,  $\varepsilon_f$ , par simple déduction de la masse volumique propre de la phase solide,  $\rho_{theo}$  (calculable à l'aide des phases cristallographiques).

Soit  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau à la température de mesure,  $m$  la masse du corps sec avant son immersion et  $m'$  la masse du corps humide en immersion, alors il est possible de calculer la masse volumique solide apparente du corps immergé ( $\rho$ ).

$$\rho = \left( \frac{m}{m-m'} \right) \rho_{eau} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Le taux de porosité fermé,  $\varepsilon_f$ , peut être calculé par simple différence entre  $\rho$  et  $\rho_{theo}$  :

$$\varepsilon_f = \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_{theo}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. II.4})$$

Le protocole de mesure commence par une pesée à sec de l'échantillon ( $m$ ). Puis dans un second temps l'échantillon est immergé dans le liquide. On mesure alors la masse  $m'$  du corps

humide en immersion [117]. Les valeurs de porosités et de masses volumiques sont calculées d'après une dizaine de mesures.

Il est également possible d'accéder aux taux de porosité ouverte par cette méthode, il s'agit alors de mesurer la masse de l'échantillon, une fois que les pores ouverts sont imbibés de liquide. Cependant cette dernière mesure pose de gros problèmes de reproductibilité

### II.5.2.2. *L'intrusion de mercure (MIP)*

Le principe de la mesure de la porosité par intrusion de mercure consiste à forcer la pénétration du mercure dans les pores ouverts de l'échantillon. Le mercure ayant un comportement non-mouillant il est nécessaire d'appliquer une pression afin de permettre la pénétration du métal dans les pores. La taille des pores concernés est alors fonction de la pression appliquée d'après l'équation de Washburn [118] :

$$P = \frac{-2\sigma_l \cos \theta}{r} \quad (\text{Eq. II.5})$$

Avec  $P$  la pression appliquée (pouvant aller jusqu'à 100 MPa),  $\sigma_l$  la tension de surface du mercure ( $0,485 \text{ N.m}^{-1}$ ),  $\theta$  l'angle de contact Hg/ZrO<sub>2</sub> ( $\sim 130^\circ$ ) et  $r$  le rayon du capillaire (m) [119]. Cette méthode permet donc d'obtenir la distribution en taille et en volume des pores mais aussi leur géométrie et le volume total de pores connectés ou ouverts à la surface de l'échantillon.

### II.5.2.3. *La spectroscopie d'impédance (EIS)*

La spectroscopie d'impédance électrochimique a pour but de caractériser la connectivité des pores d'une manière quantitative. La technique consiste à imprégner l'échantillon avec un électrolyte judicieusement choisi afin d'engager une réaction d'oxydoréduction avec le substrat. L'interface entre l'électrolyte et le dépôt se comporte alors comme une pile électrique et de cette constatation découle un ensemble de méthode d'analyses électriques. Les différentes interfaces entre l'électrolyte et le dépôt (électrolyte/dépôt, électrolyte/substrat) présentent une certaine résistance au passage du courant et les réactions superficielles conduisent à la formation de capacitances (phénomène de double couche). Finalement ce système semble se « réduire » à un circuit électrique. La détermination de l'impédance électrochimique s'effectue en appliquant au système une contrainte ( $E_0, I_0$ ) sous la forme d'une variation sinusoïdale de faible amplitude et de pulsation  $\omega = 2\pi f$ . La réponse du

système sera une variation sinusoïdale de même fréquence mais avec un déphasage. L'analyse de la réponse en courant, en amplitude et en phase, permet de déterminer l'impédance complexe du système ( $Z$ ).

L'impédance peut être représentée sous la forme d'un diagramme de Nyquist, qui fait intervenir la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle. Les phénomènes physiques sont alors expliqués par un circuit équivalent qui tient compte de la résistance de l'électrolyte, des résistances des pores et du dépôt, de la résistance et capacitance de la double couche ainsi que des phénomènes de diffusion, Figure II-10.

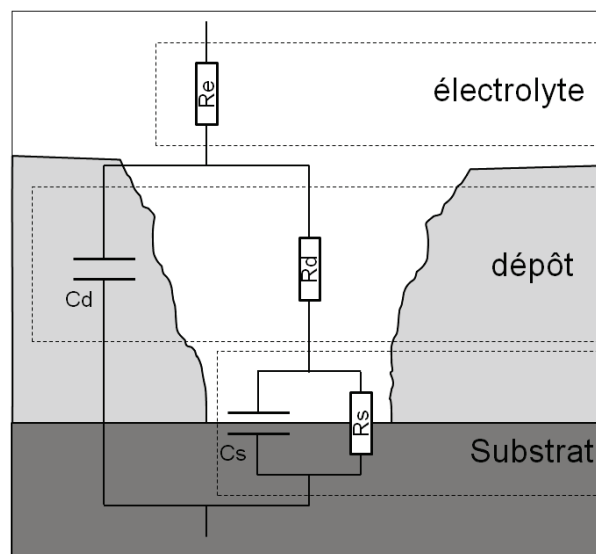


Figure II-10 : Schéma du circuit équivalent à 2 constantes de temps pour l'EIS.

Un moyen de déterminer le taux de porosité ouverte dans un dépôt est donc de calculer le rapport des résistances de polarisation du substrat nu et du substrat revêtu [120].

$$\frac{r_p^{non-rev}}{r_p^{rev}} = \frac{\frac{r_e \times e_{dc}}{S_{tot}}}{\frac{r_e \times e_{dc}}{S_{dep}}} = \frac{S_{dep}}{S_{tot}} = \frac{V_p}{V_{tot}} \quad (\text{Eq. II.6})$$

Avec  $r_e$  la résistance de l'électrolyte ( $\Omega$ ),  $e_{dc}$  l'épaisseur de la double couche à l'interface électrolyte / substrat (m),  $S_{tot}$  la surface du substrat nu ( $m^2$ ) et  $S_{dep}$  la surface du substrat en contact avec l'électrolyte lorsque le substrat est revêtu ( $m^2$ ). Cette mesure repose sur

l'imprégnation d'un liquide dans un capillaire à pression atmosphérique et permet d'obtenir le volume de porosité interconnecté ( $V_p$ ), du substrat jusqu'à la surface du dépôt.

### II.5.3. Méthodes physiques

#### II.5.3.1. La pycnométrie à Hélium (He-P)

Le principe de la mesure de pycnométrie à Hélium consiste à adsorber les molécules de gaz à la surface de l'échantillon. Les atomes de gaz forment alors une monocouche et pénètrent dans les pores ouverts et connectés à la surface de l'échantillon. Cette mesure permet d'accéder au volume "réel" de l'échantillon et ainsi à sa densité. Par comparaison avec la densité théorique il est donc possible de remonter au taux de porosité fermée du dépôt. Cette méthode présente l'avantage d'être non-destructrice et d'avoir une haute résolution, de l'ordre de la taille des atomes d'hélium (quelques Angströms). Cette technique est largement répandue et a déjà fait ses preuves pour caractériser la porosité de dépôts projetés par APS [121,122]. L'appareil utilisé dans cette étude pour ces mesures est de type AccuPyc 1330 (Micromeritics, Norcross, GA, USA).

#### II.5.3.2. La diffusion des rayons-X aux très faibles angles (USAXS)

En raison de sa très haute résolution, la diffusion des rayons-X aux très faibles angles a été utilisée pour quantifier la porosité des dépôts réalisés par projection thermique de suspensions. Le principe de la mesure et la préparation des échantillons sont décrits dans ce paragraphe.

##### a. Principe de la mesure

La diffusion aux très faibles angles (USAXS) est une méthode d'analyse non-destructive dans laquelle la diffusion élastique des radiations est enregistrée aux très faibles angles. La diffusion aux petits angles a pour origine les contrastes chimiques dans le matériau, dans le cas de la porosité il s'agit du contraste entre la phase solide et le gaz contenu dans les pores. Le contraste des rayons-X est proportionnel à la densité d'électrons dans le matériau, lequel est directement relié à la densité du matériau [123].

L'intensité des rayons X diffractés est calculée en fonction du vecteur de diffusion  $q$ , relié à l'angle de diffraction  $2\theta$  et à la longueur d'onde de la radiation incidente,  $\lambda$  (m).

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (\text{Eq. II-7})$$

Cette méthode permet d'obtenir des informations sur la taille, la forme, le volume et la surface totale des éléments diffusant ainsi que leur distribution spatiale. Cette technique d'analyse permet donc d'analyser la porosité de dépôts [124]. La diffusion des rayons X n'intervient exclusivement qu'à l'interface entre la matrice solide et le pore contenant du gaz. La courbe de l'intensité diffusée,  $I(q)$ , en fonction de l'angle de diffusion,  $q$ , est ensuite déterminée par la géométrie de l'interface pore/matrice et l'intensité diffusée est en relation avec la distribution en taille des particules diffusantes. Pour un système biphasé, on peut exprimer l'intensité de la diffusion par :

$$I(q) = |\Delta\rho^2| \int_0^\infty |F(q,r)|^2 V^2(r) NP(r) dr \quad (\text{Eq. II-8})$$

Avec  $\Delta\rho^2$  le contraste de diffusion entre le pore et la matrice,  $F(q,r)$ , le facteur de forme correspondant à la géométrie de la particule diffusante,  $V(r)$ , le volume irradié,  $N$ , le nombre de particule diffusante et  $P(r)$  la probabilité de diffusion pour la taille  $r$ . Le terme  $V(r)$  est directement lié à l'épaisseur de l'échantillon, puisqu'en pratique celui-ci rentre dans le calcul de l'intensité diffusée  $I(q)$ .

En comparaison avec les autres méthodes d'analyse, la diffusion des rayons X aux très faibles angles permet d'obtenir des informations sur la structure sur une grande échelle de taille (de 10 Å à 10 µm). De plus,

### **b. Montage expérimental**

Les mesures USAXS ont été réalisées au sein des laboratoires d'Advanced Photon Source (Secteur 32), à Argonne National Laboratory (Argonne, Illinois, USA), sur un faisceau synchrotron. Une source synchrotron a pour but d'accélérer des électrons jusqu'à des énergies proches de la dizaine de GeV, puis de les « stocker » dans un anneau tout en maintenant leur vitesse élevée, à l'aide d'aimant de courbures. De plus, des éléments d'insertions, appelés onduleurs et/ou wiggler, sont situés sur le faisceau d'électrons entre les aimants de courbures. A ces endroits les électrons subissent de fortes accélérations successives, qui d'après la théorie électromagnétique, se traduit par la création d'un rayonnement synchrotron (ou bremsstrahlung). Ce rayonnement polychromatique de photons est émis tangentiellement à la trajectoire des électrons. Les « lignes de lumières » sont donc situées au niveau de chaque



élément d'insertion (cf. Figure II-11). Le rayonnement issu de l'ondulateur délivre approximativement  $10^{13}$  photons. $s^{-1}$  sur une surface irradiée d'environ  $0,4 \times 2,5$  mm<sup>2</sup>.

Le montage expérimental est de type Bonse-Hart (cf. Figure II-12), il se compose d'une double paire de cristaux de Si (111) qui jouent un double rôle de collimateurs et d'analyseurs. L'énergie du faisceau utilisé est d'environ 17 keV, ce qui correspond à la longueur d'onde des photons de 0,775 Å. À cette énergie l'oxyde de zirconium stabilisé apparaît transparent aux photons et permet une analyse en transmission. Les faibles angles de diffusion sont mesurés par le second cristal (analyseur) fixé sur un goniomètre dont la précision permet l'étude du vecteur  $q$  sur une plage allant de 0,0001 à 1 Å<sup>-1</sup>. Le détecteur est une photodiode dont la réponse est linéaire sur 10 décades.

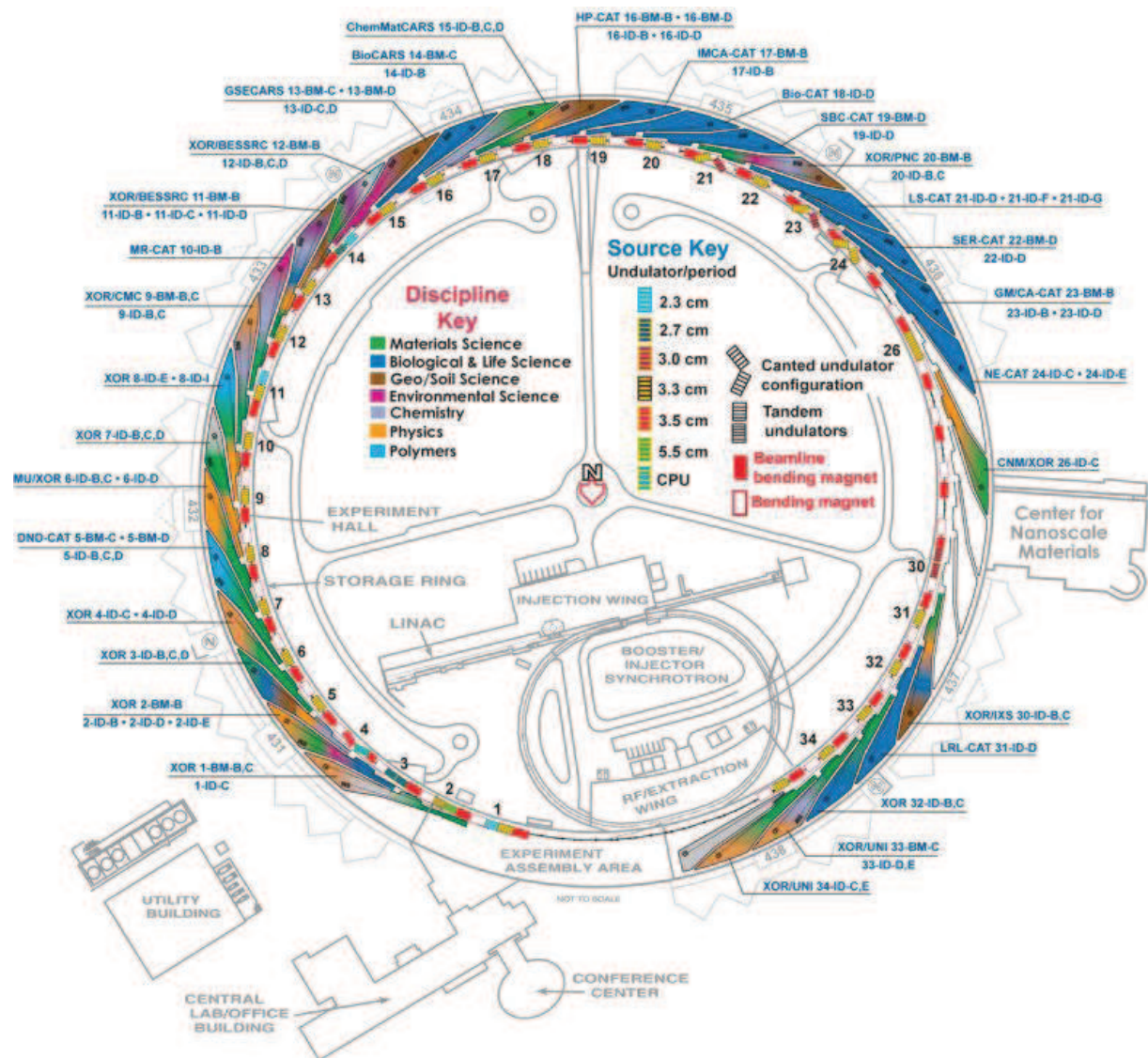


Figure II-11 : Description détaillée du « ring » d'Argonne Photon Source [125].

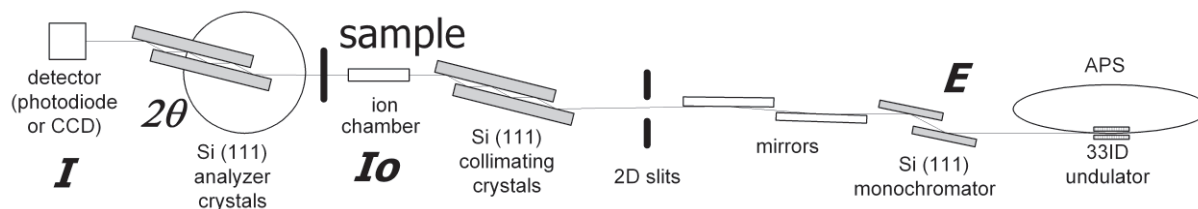


Figure II-12 : Détails des éléments qui constituent le montage d'analyse USAXS (Bonse-Hart) [126].

Il est également possible de réaliser des analyses in-situ en température, à l'aide d'une cellule chauffante, LINKAM TS1500 (Linkam Scientific Instrument, Surrey, UK) (cf. Figure II-13). Ce four miniature permet de monter la température jusqu'à 1500°C avec des rampes pouvant monter jusqu'à 200 K.min<sup>-1</sup>. La température de l'enceinte (~125 mm<sup>3</sup>) est mesurée par deux thermocouples de type S (platine/rhodium) et le contrôle est réalisé par un boîtier d'asservissement T95-LinkPad (Linkam Scientific Instrument, Surrey, UK).



Figure II-13 : Détails du four Linkam ; A) vue intérieur, B) vue extérieure.

### c. *Traitement des données*

L'analyse de l'intensité diffusée est effectuée à l'aide du logiciel IGOR Pro (WaveMetrics Inc., Lake Oswego, OR, USA) [127] et des modules complémentaires : Indra2 [128] et Irena [129], destinés à manipuler, modéliser et afficher les données [130].

Tout d'abord l'outil « *Data mining tool* » permettant la manipulation des données et l'extraction de diverses informations telles que l'énergie du faisceau de rayon X incident, la longueur d'onde du rayonnement, le facteur de transmission de l'échantillon, ainsi que des données et des commentaires relatifs à la configuration du montage.



L'utilisateur dispose également de l'outil « *Scattering contrast calculator* », qui est indispensable pour continuer le traitement des données. Il permet de calculer le contraste de diffusion entre deux composés (*i.e.*  $\text{ZrO}_2$ -8% mass.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et l'air) en fonction de l'énergie du faisceau de rayons-X incident. Cette valeur de contraste intervient ensuite dans les traitements ultérieurs.

Avant de pouvoir extraire des données relatives à la porosité des échantillons, il est nécessaire de « déflouter » les données en utilisant l'outil « *Desmearing tool* ». Ce floutage des données est intrinsèque au montage utilisé et provient de la longueur des fentes (*i.e.* nombre de réflexions sur le collimateur). En d'autres termes, dans la direction verticale, la résolution du vecteur  $q$  est faible due à la largeur des réflexions sur le collimateur, tandis que horizontalement, la résolution du vecteur  $q$  est défini par la largeur géométrique de la photodiode. Les longueurs de fentes sont accessible via « *Data mining tool* » et permettent de « déflouter » les données (*i.e.* standardiser), sans tenir compte ni du type, ni du modèle de particule diffusante utilisée.

Une fois les données traitées l'extraction des informations relatives à la porosité et à l'architecture des dépôts peut commencer. Pour cela différentes macros sont à disposition :

- La macro « *Size distribution tool* » offre une interface qui permet de calculer, à partir de la courbe  $I = f(q)$  et en utilisant la méthode du maximum d'entropie (MEM), la porosité totale (*i.e.* le volume de particule diffusante), les distributions en volume et en nombre en fonction de la taille des pores ainsi que les données statistiques relatives à la distribution : les diamètres moyens, médians et modes.
- La macro « *Modeling II* » calcule l'intensité de diffusion des particules (*i.e.* les pores dans notre cas) aux petits angles, pour différentes populations d'éléments diffusants. Cet outil permet également d'obtenir le volume des particules diffusantes par populations, mais son utilisation est principalement réservée à la comparaison entre spectres, afin d'apprécier l'évolution des populations de pores, en fonction de la température par exemple. Chaque population est définie par l'utilisateur, en termes de volume et de taille. Dans le cas des dépôts SPS, le nombre de population est fixé à 2 dans le but de présenter simplement et clairement les évolutions structurales des différentes tailles de pores. Les différents paramètres des populations sont indexés dans le Tableau II-12.

- La macro « *Unified fit tool* » est basée sur la coordination de loi exponentielle et de puissance. Cet outil permet de modéliser la courbe  $I=f(q)$  en fonction de différents niveaux structuraux, déterminés par l'opérateur. Chaque niveau structural se compose d'une forme exponentielle de Guinier, puis d'une loi en puissance. La puissance de la loi est fixée à 4 pour être dans le cadre d'une loi de Porod, ce qui permet par la suite d'obtenir la surface spécifique pour chaque niveau.

**Tableau II-12 : Paramètres des populations diffusantes pour la macro « Modeling II ».**

	<b>Volume diffusant [cm<sup>3</sup>.cm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Taille minimum [nm]</b>	<b>Taille moyenne [nm]</b>	<b>Facteur de structure</b>
<b>Population 1</b>	0,10~0,25	20	100~500	Système dilué
<b>Population 2</b>	0,01~0,03	0	30	

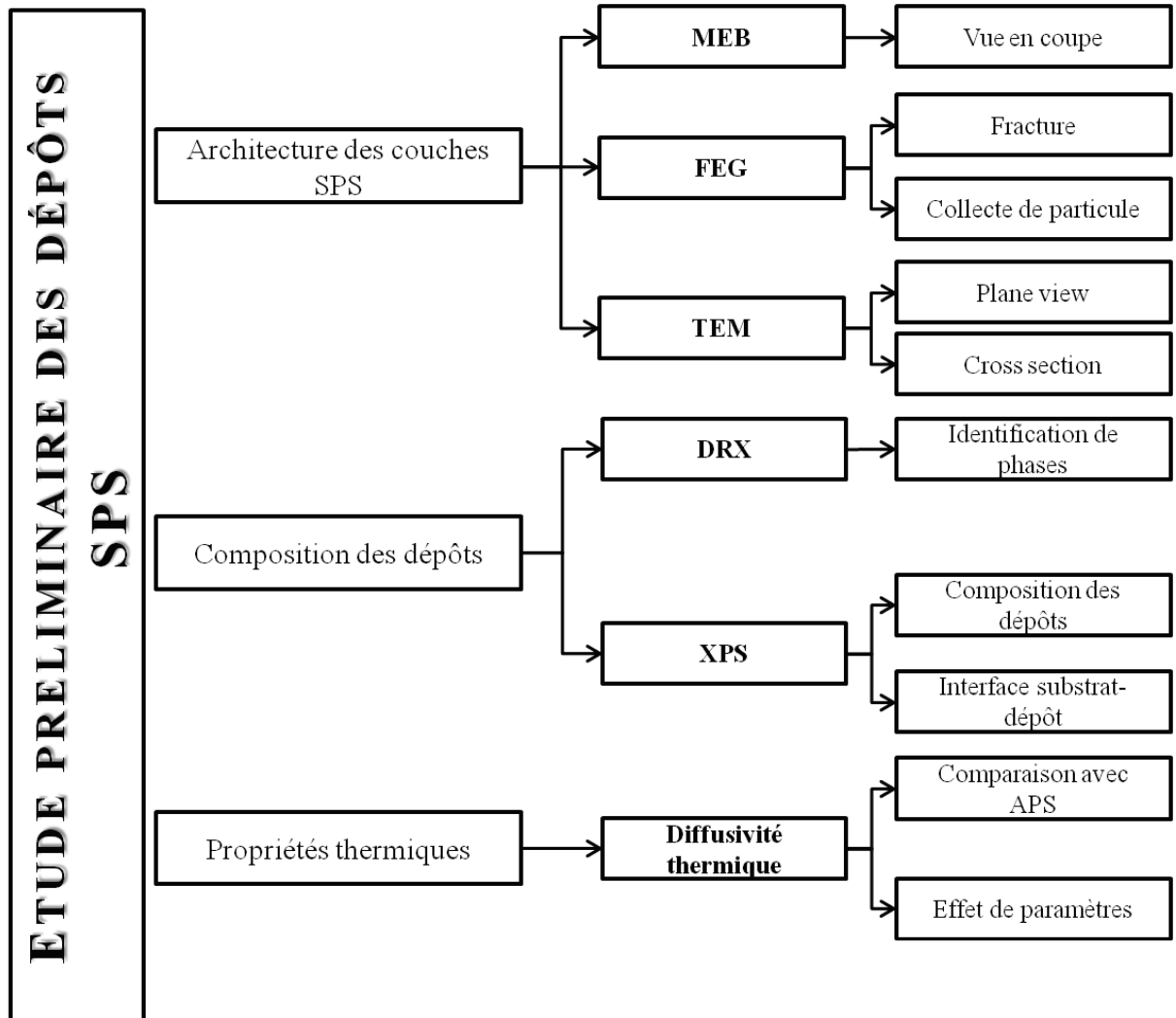
#### **d. Préparation des échantillons**

La mesure de diffraction des rayons X aux très faibles angles est une mesure en transmission. Le dépôt à analyser doit être autoporté et avoir une épaisseur maximale de 100  $\mu\text{m}$ . Les matériaux réalisés par projection de suspension sont déposés sur des substrats métalliques de type inox 304L. Les dépôts sont "détachés" de leur substrat par une attaque acide, les acides utilisés doivent présenter une neutralité par rapport aux matériaux étudiés (dans cette étude la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine).

Les dépôts sur leur substrat sont plongés dans un mélange d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 65% et d'acide chlorhydrique à 36% (50-50% en volume) pendant plusieurs heures. Les dépôts autoportés sont ensuite rincés abondamment à l'eau afin d'éliminer les traces d'acides, puis étuvés pendant 12h à 80°C. Pour finir les dépôts désolidarisés sont découpés en carrés de 5×5  $\text{mm}^2$  à l'aide d'un scalpel et les échantillons sont ensuite collés sur un adhésif transparent qui servira également de référence (blank) pour l'analyse.

# **III. *ETUDE MICROSTRUCTURALE***

Plan du chapitre dédié à l'étude microstructurale.



## SOMMAIRE DU CHAPITRE III

III.1.	Observation de l'architecture des dépôts SPS .....	89
III.1.1.	Vues en coupe polies.....	89
III.1.2.	Observations à haute résolution .....	93
III.1.3.	Analyses par microscopie en transmission.....	98
III.2.	Etudes de la composition des dépôts.....	103
III.2.1.	Identification des phases cristallographiques .....	103
III.2.2.	Analyses par XPS.....	104
III.3.	Mesures de diffusivité thermique.....	108
III.3.1.	Comparaison APS - SPS .....	108
III.3.2.	Effet des paramètres de projection .....	111
III.4.	Conclusions.....	112



Ce chapitre expose les premiers résultats obtenus sur l'observation et la qualification des dépôts de projections thermiques élaborés par SPS. Il n'a pas pour objectif de faire une comparaison systématique des microstructures des dépôts réalisés pour chaque conditions opératoire, mais plutôt d'en pointer les singularités communes. Les remarques et conclusions décrites dans ce chapitre serviront par la suite pour les différentes mesures de porosité et justifieront le choix des techniques de caractérisation utilisées.

### III.1. Observation de l'architecture des dépôts SPS

#### III.1.1. Vues en coupe polies

L'observation par microscopie électronique à balayage est pratiquée sur la tranche des échantillons afin d'apprécier au mieux la structure interne des dépôts. La technique consiste à enrober, découper puis polir la tranche de l'échantillon.

Les échantillons ont été préparés selon les conditions décrites précédemment (cf. Tableau II-10 et Tableau II-11). Dans un premier temps il convient de comparer les structures obtenues dans le cas des dépôts de projection thermique APS et SPS (cf. Figure III-1).

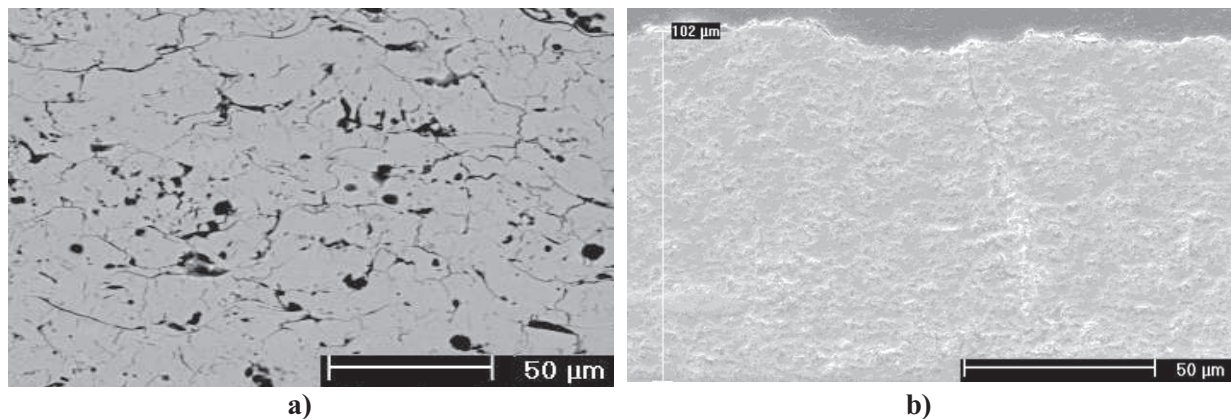


Figure III-1 : Comparaison, de vues en coupe ; a) d'un dépôt d'Y-PSZ par APS (Ar-H<sub>2</sub> 22% vol.)-430A ; b) d'un dépôt épais d'Y-PSZ par SPS (Ar-H<sub>2</sub> 8% vol.), à des grossissements semblables.

Cette observation en parallèle montrent bien la différence majeure entre ces deux procédés de projection thermique. En effet pour un grossissement similaire, on constate que les défauts présents dans le dépôt APS ont une taille bien supérieure à ceux que l'on peut observer dans

les dépôts SPS. Les différents types de porosités sont bien présents dans les dépôts APS, mais difficilement observables dans le cas du SPS.

La diminution de la taille des particules qui constituent les dépôts de projection thermique a une incidence nette sur l'architecture finale des dépôts. En effet les différents types de porosité ont une échelle plus fine et sont difficiles à discerner.

Il y a quelques années, les couches de projection thermique élaborées par SPS ne dépassait pas une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  et présentaient une densité relativement faible [38]. Par la suite, l'étude de l'influence des paramètres de projections et leur optimisation ont permis d'améliorer la qualité des dépôts SPS [37]. Désormais, les couches de projection thermique SPS de faible épaisseur ( $\sim 20\mu\text{m}$ ) ont une qualité satisfaisant, c'est-à-dire que le dépôt ne présente pas de défauts macroscopiques (délaminations, éclatements, décohésions) et leur tenue mécanique est suffisante pour qu'ils puissent être manipulés et analysés

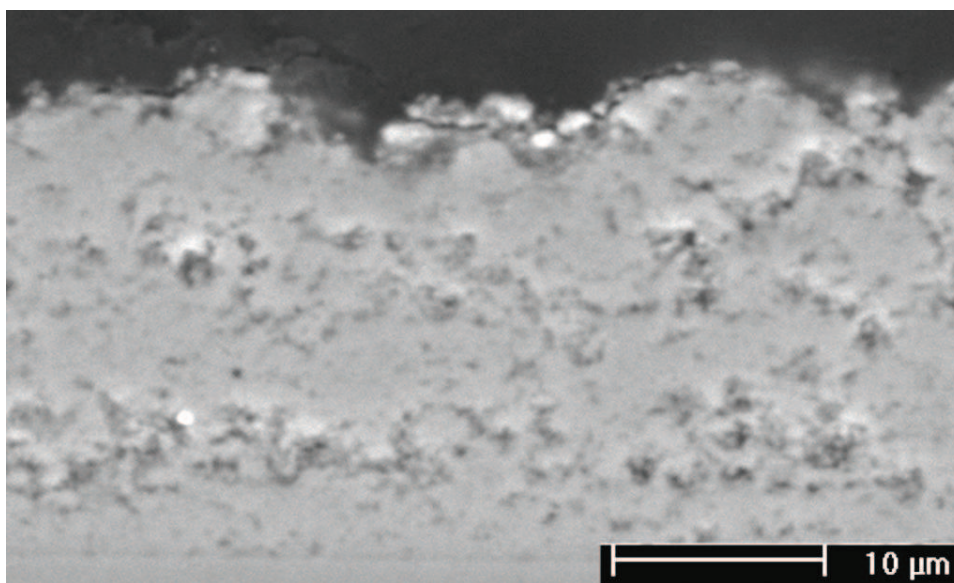
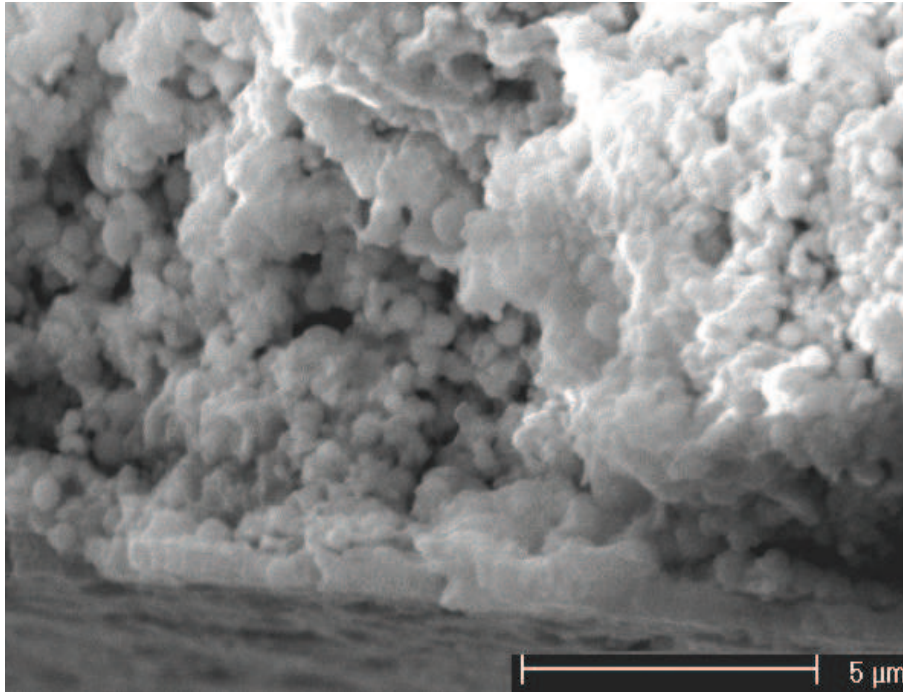


Figure III-2 : Vue en coupe polie d'un dépôt SPS (Ar-He 33% vol.)-600A de faible épaisseur.

Lorsque l'on augmente le grandissement certains détails apparaissent (cf. Figure III-2 ). On distingue des zones plus denses par endroit, ainsi que la présence de porosité. Cependant la résolution de l'appareil a ces limites et il est difficile de conclure sur l'origine des cavités, elles peuvent provenir de l'élaboration du dépôt ou alors de la préparation des échantillons pour ce type d'observation. (cf. IV.1.1).



Pour éviter cela il est également possible de réaliser les observations microscopiques sur des échantillons fracturés. Ainsi la modification de l'architecture est minimale et l'on peut apprécier plus finement la structure des dépôts SPS (cf. Figure III-3)



**Figure III-3 : Observation en fracture d'un dépôt SPS d'Y-PSZ (Ar-H<sub>2</sub> 25% vol.)-600A**

Dans ce cas de figure, la porosité apparaît de manière plus nette entre les grains, on ne distingue pas de délaminations entre les lamelles puisque les particules qui forment le dépôt semblent avoir une forme plus granulaire que plane. On peut expliquer cette morphologie par la petite taille des particules, qui leur confère moins d'énergie cinétique et donc un coefficient d'étalement plus faible. Cependant la première couche de particules, projetées lors de la première passe, semble être relativement dense et constituée de lamelles bien étalées. En outre la porosité apparaît visiblement au dessus de cette première couche et les pores ont une morphologie que l'on peut qualifier de globulaire. On note également l'absence de fissures intra ou inter-granulaire, contrairement aux dépôts APS.

Les échantillons autoportés permettent également de venir observer l'interface entre le substrat métallique et la couche de projection thermique. On peut noter que dans le cas d'un mélange Ar-He (Figure III-4A) l'épaisseur de particules projetées lors de la première passe forme une surface relativement homogène, quelques défauts d'empilements créés par une

mauvaise superposition ou un mauvais étalement des particules sont visibles mais d'une manière générale le mélange Ar-He n'engendre pas de fluctuations importantes dans le jet de plasma et les particules sont traitées sensiblement de la même manière. Lorsque l'on compare cette première épaisseur de particules projetées avec un mélange Ar-H<sub>2</sub> (Figure III-4b) on s'aperçoit que le traitement des particules lors de la projection n'est pas du tout le même. En effet la substitution de l'hélium par d'hydrogène entraîne une forte fluctuation du jet de plasma et donc un traitement hétérogène des particules, ce qui conduit à une forte porosité au niveau de l'interface substrat-dépôt.

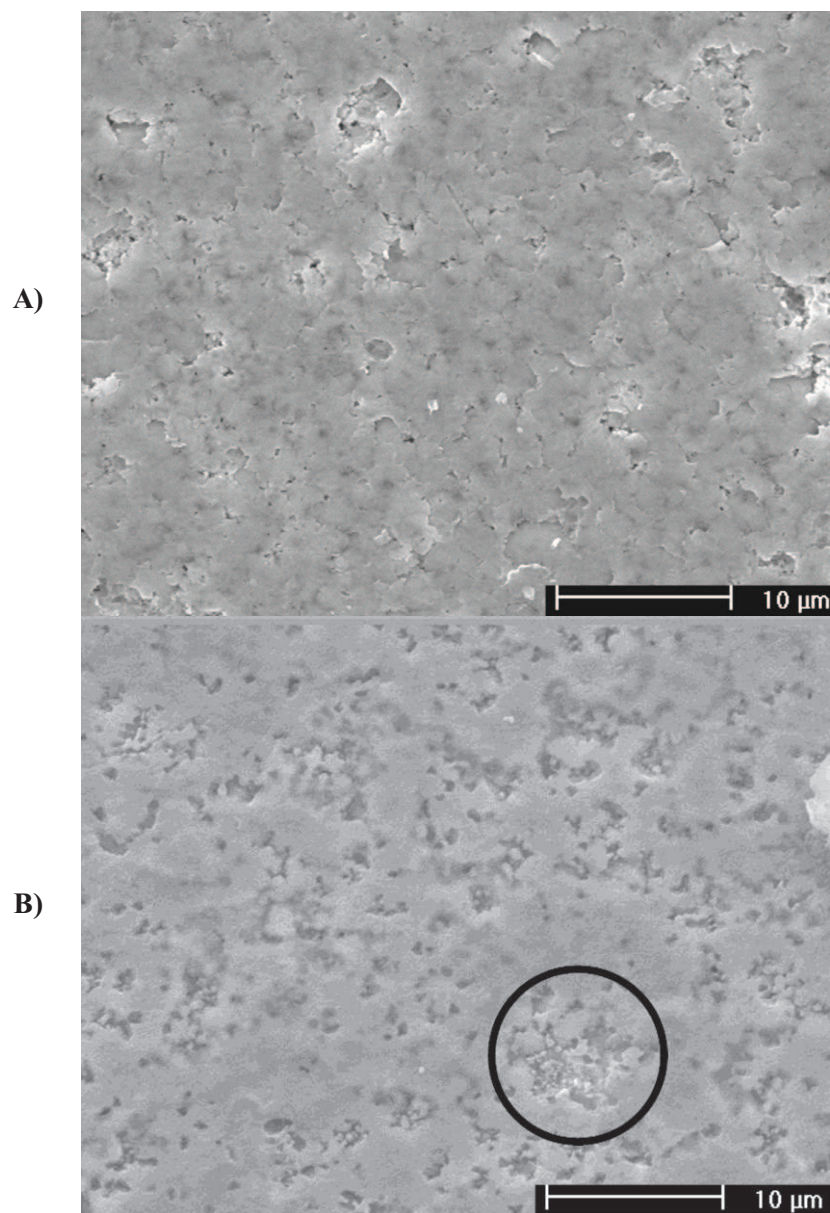


Figure III-4 : Dépôts SPS vues du dessous au niveau de l'interface dépôt-substrat : A) (Ar-He 33% vol.)-600A ; B) (Ar-H<sub>2</sub> 8% vol.)-600A.

Au centre des plus gros pores on peut distinguer de fines particules non-étalées (au centre du cercle, sur la Figure III-4B), ce qui est une preuve supplémentaire du traitement hétérogène des particules.

### III.1.2. Observations à haute résolution

#### III.1.2.1. Fractographie

Les observations sont pratiquées sur un microscope possédant une source FEG, ce qui permet donc de travailler à haute résolution (1,5 nm à 1 keV). De plus la qualité de la source d'électron permet également de travailler sur des matériaux isolants sans métallisation de la surface. Les dépôts SPS sont observés en fracture, les couches de projection thermique sont tout d'abord désolidarisées de leur substrat métallique par dissolution acide (cf. § II.4.1.4.a – préparation des échantillons USAXS), puis fracturées dans l'azote liquide avant d'être collées à la laque d'argent sur un support en laiton. Les résultats obtenus en terme de qualité d'image sont satisfaisants, tout en apportant un minimum de modifications structurelles à l'échantillon comme le démontre le cliché de l'interface substrat-dépôts (Figure III-5).

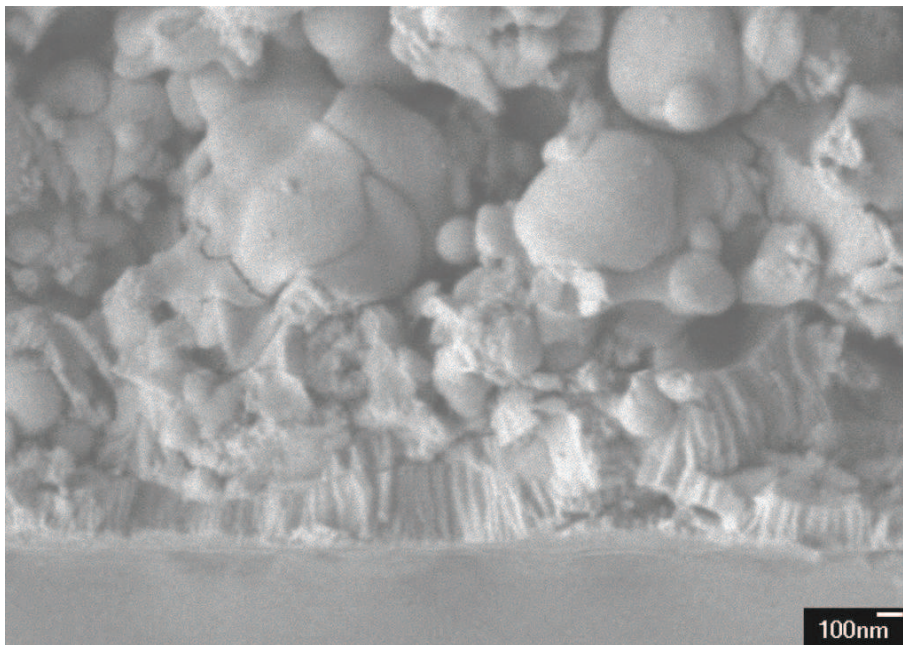


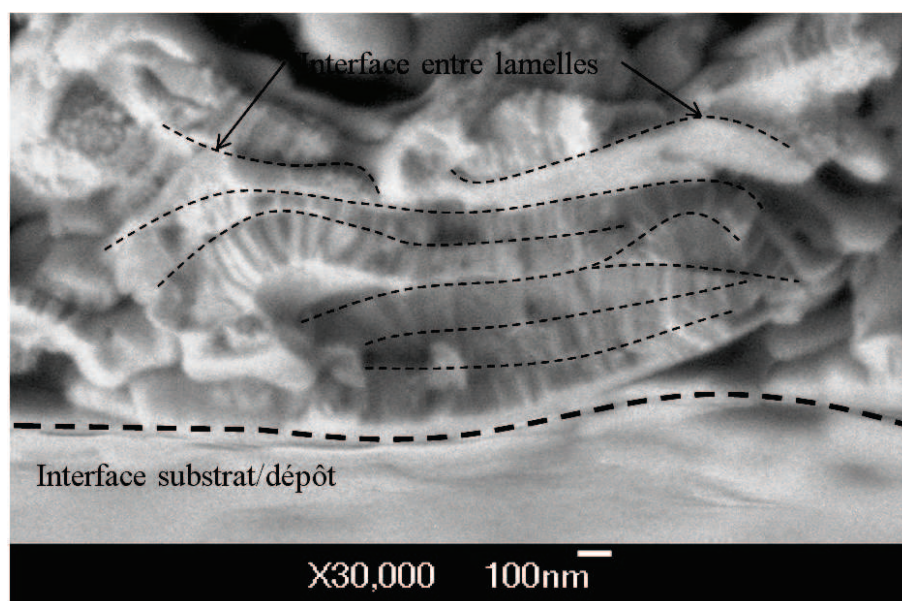
Figure III-5 : Cliché MEB-FEG en fracture d'un dépôt d'Y-PSZ (Ar-He 33% vol.), à l'interface substrat-dépôt.

On note tout d'abord la présence d'une couche colonnaire de quelques centaines de nanomètres à l'interface substrat-dépôt, puis le dépôt devient beaucoup plus granulaire,



toujours avec la présence de particules étalées. Mais on note aussi la présence de particules sphériques de taille relativement réduite (Figure III-5), elles peuvent être la conséquence du phénomène de thermophorèse qui tend à pousser les particules les plus petites à la périphérie du jet de plasma sous l'effet des gradients de température. Elles peuvent également être la conséquence de la présence d'une couche limite au voisinage du substrat qui a pour effet de diminuer très fortement l'énergie cinétique des petites particules et donc d'empêcher leur étalement [59]. En effet, si l'on considère des particules d'une centaine de nanomètres possédant une vitesse moyenne de l'ordre de  $300 \text{ m.s}^{-1}$  et une épaisseur de couche limite à la surface du substrat d'environ  $100 \mu\text{m}$ , alors le nombre de Stokes sera inférieur à l'unité ( $\sim 0,1$ ) ce qui peut expliquer la déviation des particules les plus fines.

Si l'on se focalise sur l'interface substrat-dépôt, (cf. Figure III-6) il est alors possible de discerner les différents cristaux colonnaires qui composent les particules étalées.

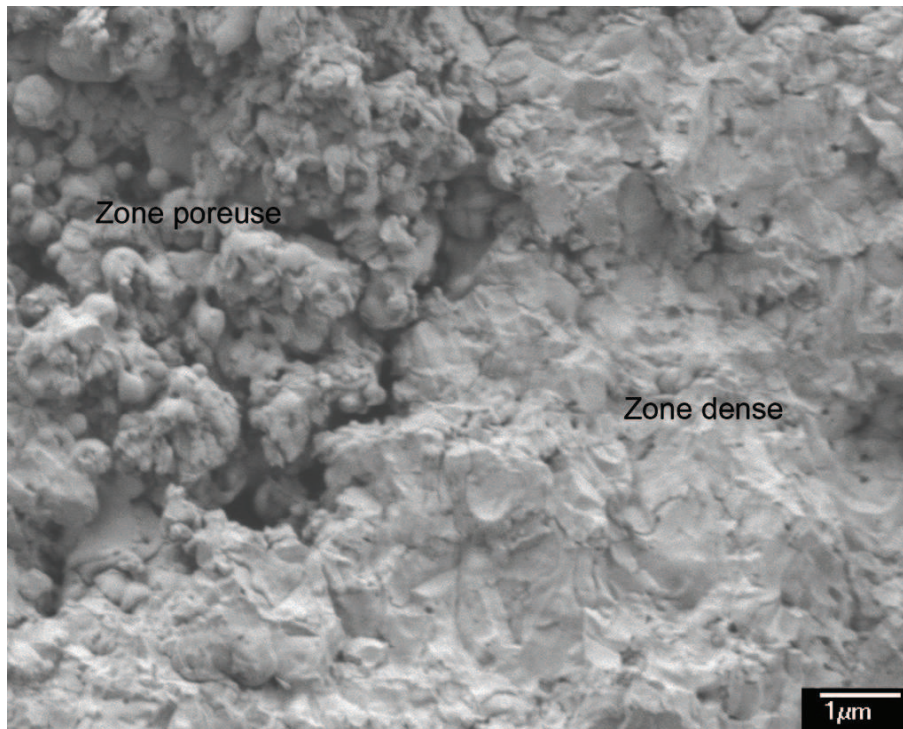


**Figure III-6 : Détails de la croissance colonnaire à travers les particules empilées d'un dépôt SPS. (Ar-H<sub>2</sub> 8% vol.)**

On remarque également que les colonnes présentent une taille nanométrique et leur croissance semble être continue à travers plusieurs lamelles. Cette particularité démontre le très bon contact qu'il y a entre ces particules étalées. Cependant, on note que la structure des dépôts peut devenir granulaire et cette tendance se confirme lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, comme le montre le cliché MEB-FEG réalisé dans l'épaisseur d'un dépôt (cf. Figure III-7). On peut clairement distinguer deux zones qui ne semblent pas avoir la même densité. Sur la

partie droite du cliché, les particules sont bien étalées et étroitement liées avec une croissance colonnaire bien visible, tandis que la partie gauche représente une zone plus aérée où les particules ont moins de points de contacts. Les dépôts présentent une certaine hétérogénéité à l'échelle micrométrique. En effet, cette inhomogénéité pourrait être la conséquence des phénomènes de masquage lors de la projection, provenant de la géométrie cylindrique du porte-échantillon [93]. Cependant, le diamètre du porte-échantillon est suffisamment important pour que l'angle ne varie pas au-delà de la vingtaine de degrés, ce qui invalide cette hypothèse.

Une autre hypothèse pourrait être la présence défavorable de particules fines, présentes à la périphérie des cordons déposés [37]. Leur présence dans ce cas pourrait être diminuée avec l'emploi d'une barrière d'air comprimé perpendiculaire au jet plasma.



**Figure III-7 : Fracture d'un dépôt d'Y-PSZ élaborée par SPS (Ar-He 33% vol.) - Observation dans l'épaisseur du dépôt.**

De plus, il est important de noter que la taille des particules utilisées pour élaborer les suspensions ne semble pas avoir une grande influence sur la microstructure des couches de projection thermique. En effet les observations par microscopie électronique ne révèlent pas de différence majeure entre les dépôts élaborés avec des particules de 50 ou 390 nm. On peut donc penser que les particules élémentaires nanométriques subissent un grossissement lors du

processus de projection thermique : soit par agglomération avant ou pendant le traitement thermique par le jet de plasma ; soit par coalescence des particules fondues lors de l'impact sur le substrat. De plus, la population de particules sphériques est présente dans les deux cas.

### III.1.2.2. *Collecte de particule sur substrat céramique*

L'étalement des particules fondues sur un substrat métallique préchauffé a déjà fait l'objet d'étude [84-86,131] et les conclusions apportées ont permis de comprendre les premiers instants de formation d'une couche de projection thermique. Cependant, les phénomènes qui surviennent lors de la projection ne sont pas clairement identifiés.

Les particules sont collectées sur un substrat de zircone APS (afin de créer une résistance thermique) préchauffé, puis examinées au MEB-FEG. Les figures ci-dessous présentent différents clichés en fonction des températures de préchauffage et des gaz plasmagènes utilisés.

A première vue, la température de préchauffage du substrat n'a pas une grande influence sur l'étalement des particules fondues puisque la morphologie des lamelles est similaire pour l'ensemble des conditions. Cependant, la température joue sur la taille des grains qui composent les lamelles, on note que les particules comportent beaucoup plus de grains colonnaires lorsque le substrat est préchauffé à 800°C, pour des températures inférieures les joints de grains apparaissent moins visiblement et les grains semblent plus grossiers. D'autre part, on peut observer des porosités à l'intérieur de certaines lamelles, ce qui témoigne d'un dégagement gazeux lors de l'impact et/ou de la solidification. Ce genre de défaut à la surface d'une lamelle entraîne ensuite de la porosité fermée (cf. §I.4.2). De plus, si l'on observe les différents clichés de la Figure III-8 on peut remarquer que ces particules sphériques apparaissent au travers des lamelles qui les recouvrent. Encore une fois le contact entre la lamelle et la particule sphérique n'est pas parfait et entraîne donc de la porosité.

On note également que les petites particules sphériques sont toujours présentes pour chacune des conditions de projection. Ces observations témoignent d'un retour à la forme sphérique après étalement, car si il s'agissait de particules resolidifiées, celles-ci auraient rebondie sur la surface. De plus, les particules de taille nanométrique possèdent une énergie de surface bien supérieure à celle des particules micrométriques, ce qui pourrait entraîner la sphéroïdisation des particules les plus fines lors du retard à la solidification, provoquée par la résistance thermique du matériau déjà projeté (recrée ici par le substrat céramique APS).



La mesure des vitesses des particules aurait pu être un bon indicateur sur l'énergie cinétique des particules injectées dans le plasma, mais la taille sub-micrométrique de la poudre utilisée rend toute mesure de vitesse et de température des particules impossible à l'aide de l'accuraspray. En effet, le faible rayonnement des particules est masqué par celui trop intense du jet de plasma, ce qui empêche toute mesure cohérente.

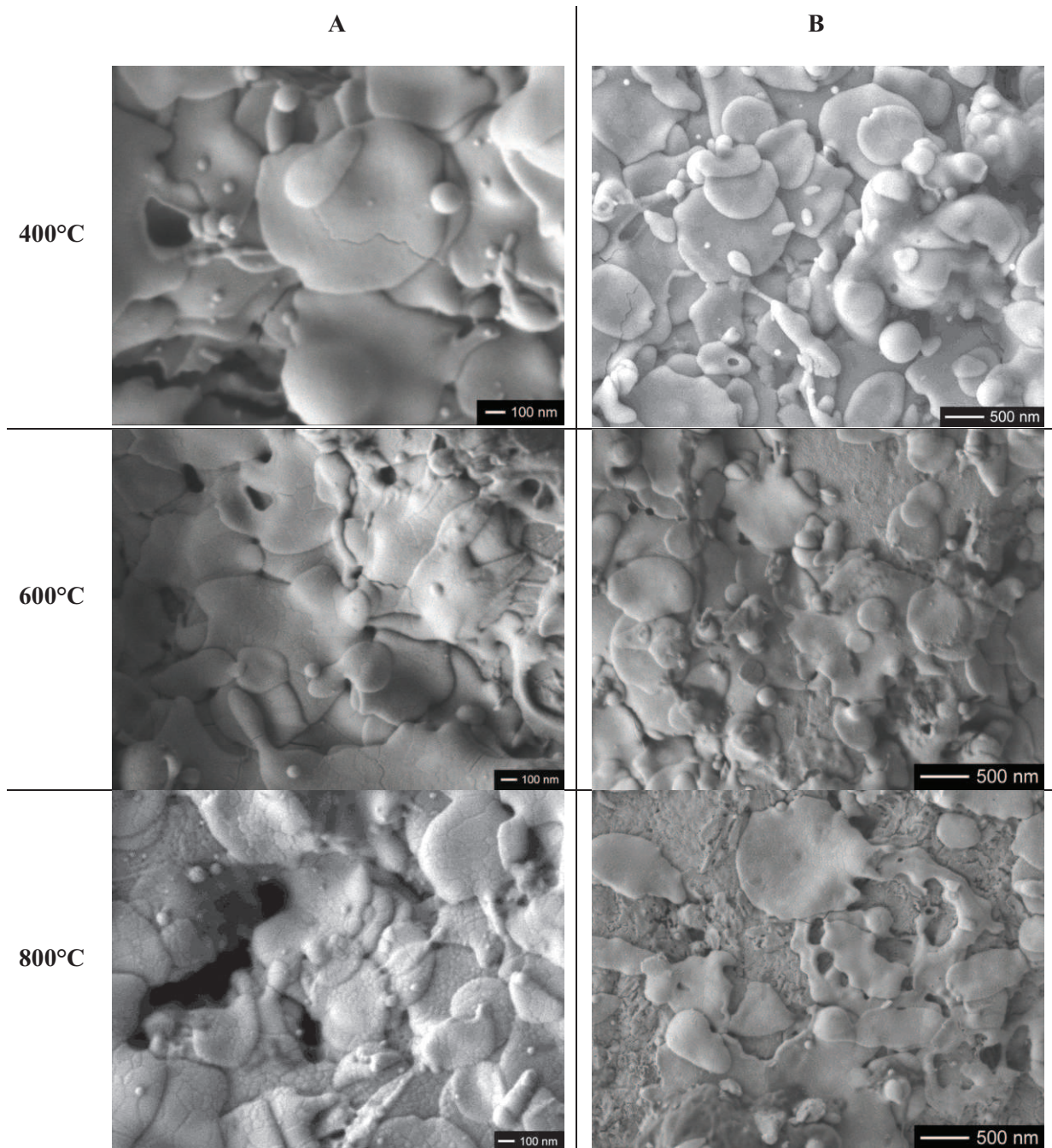
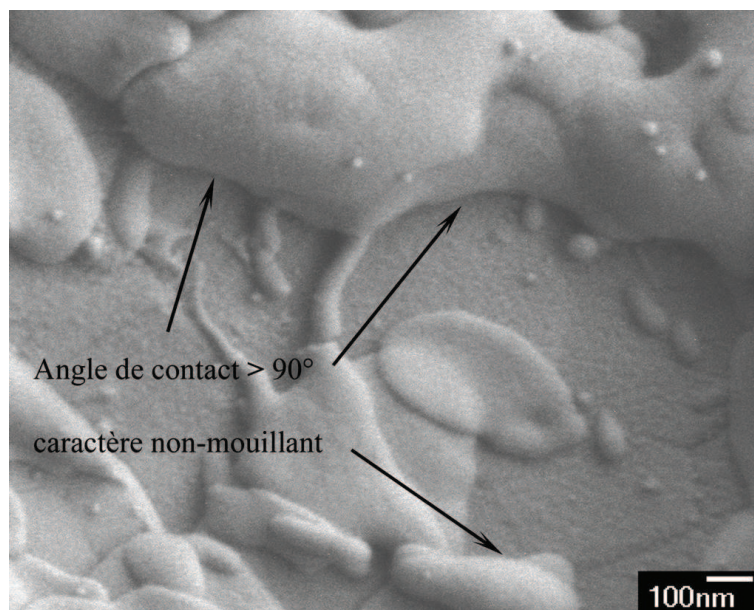


Figure III-8 : Etalement des particules d'Y-PSZ projetées par un plasma ; A) (Ar-H<sub>2</sub> 8% vol.)-500A ; B) (Ar-He 33% vol.)-500A ; sur un substrat en zircone APS préchauffé à plusieurs températures.

D'autre part, si l'on observe la périphérie des lamelles à fort grandissement, on peut apprécier le caractère non-mouillant des splats (cf. Figure III-9). En effet, même si l'observation offre une vision en perspective et non une vue de côté, il est possible d'apprécier l'angle de contact entre la particule céramique étalée et le substrat de nature identique. On s'aperçoit alors que l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ , à cause des tensions de surface qui agissent sur la géométrie de la goutte lors du refroidissement et tendent à diminuer l'énergie de surface en donnant une forme sphérique. Cette géométrie en périphérie des lamelles peut être une source de porosité puisque la lamelle suivante qui viendra se superposer va laisser une cavité remplie de gaz : un pore.



**Figure III-9 :** Détails à fort grandissement des angles de contacts des particules de zircone écrasées sur un substrat Y-PSZ.

Remarque : On peut également noter la présence de particules sphériques, dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Celles-ci se trouvent à l'interface entre les lamelles et peuvent entraîner une diminution de la cohésion inter-lamellaire, dans le pire des cas conduire à une délamination du dépôt.

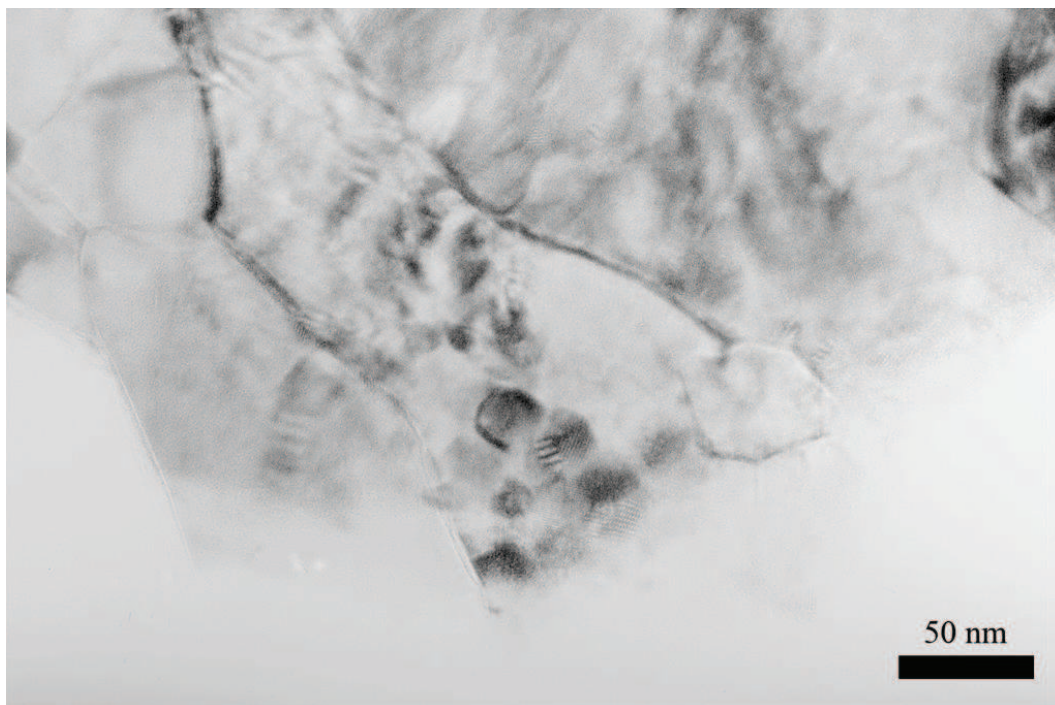
### III.1.3. *Analyses par microscopie en transmission*

#### III.1.3.1. *Vue plane*

Les observations en vue plane sont réalisées selon la direction de projection, c'est-à-dire vue du dessus. Le plan de coupe de l'échantillon étant perpendiculaire à la structure colonnaire



des lamelles du dépôt, les colonnes apparaissent comme des surfaces plus ou moins sphériques.



**Figure III-10 : Observation MET (en vue plane) d'un dépôt SPS (Ar-He 33%vol.)-500 A.**

La Figure III-10 met en évidence une structure colonnaire dont les plus fines colonnes ont un diamètre de l'ordre de 10 à 20 nm. On peut également apercevoir des cristaux de taille sensiblement supérieure, de l'ordre de 50 nm

On observe également des grains d'une centaine de nanomètres, avec une géométrie plus anguleuse et des facettes plus marquées (cf. Figure III-11a).

Le cliché de diffraction des électrons en sélection d'aire (SAED) réalisée sur le grain le plus foncé (sur la droite) a montré qu'il s'agit d'un monocristal de la phase cubique de  $ZrO_2$  (cf. Figure III-11b).

L'analyse EDS montre également la présence des atomes de zirconium, d'yttrium d'oxygène et de carbone (cf. Figure III-11c). Cependant, même si l'intensité du pic du carbone semble importante, la sensibilité de détection des éléments légers et la préparation de l'échantillon (pollution), font que l'on ne peut pas conclure sur la présence de cet élément dans les couches de projection thermique SPS. De plus, le spectre EDS fait apparaître les pics du cuivre (en gris) qui proviennent des pièces polaires du microscope.

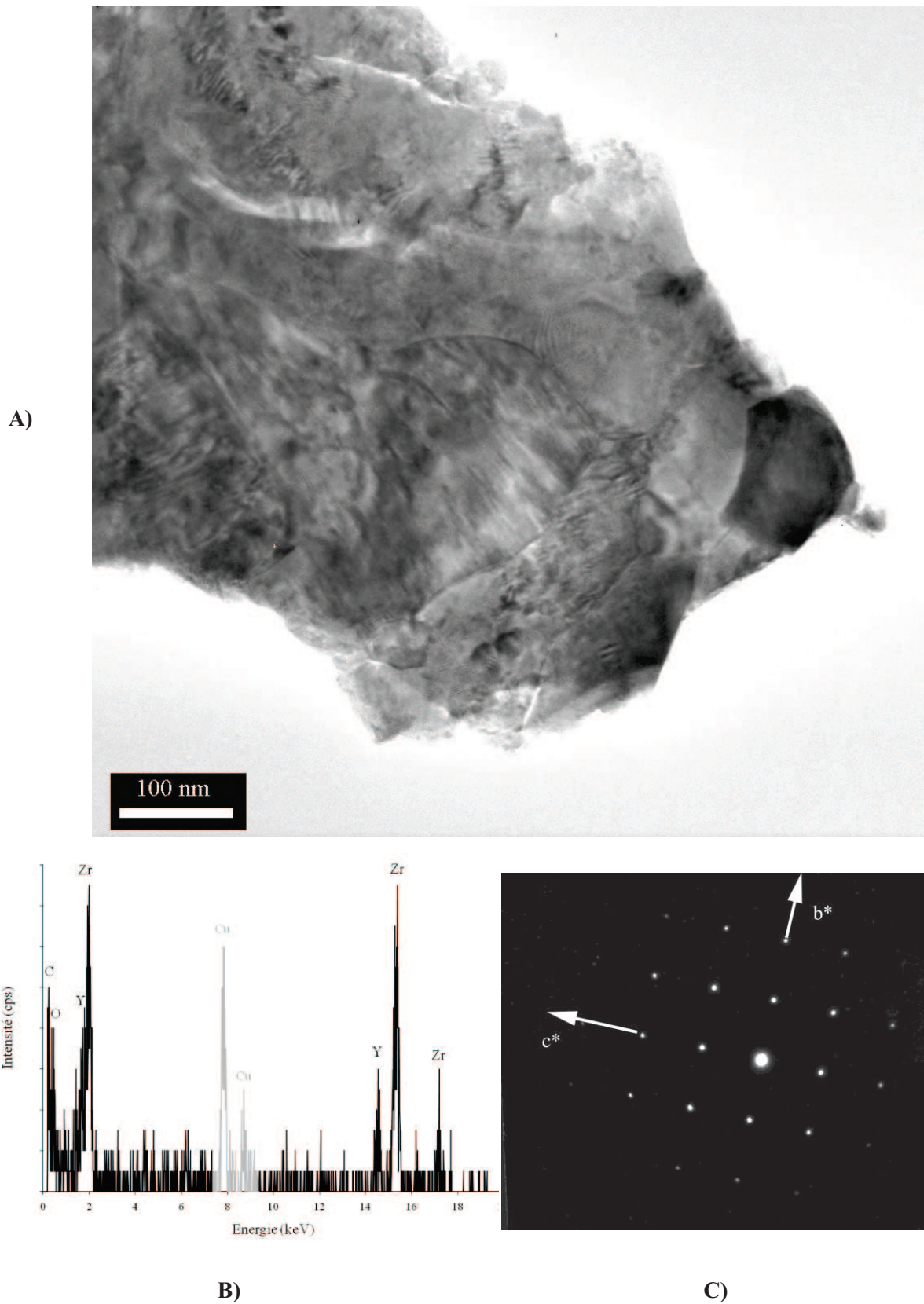


Figure III-11 : A) Vue plane d'un dépôt SPS (Ar-He 33%vol.) – 500 A ; B) le cliché de diffraction des électrons selon l'axe de zone [100] de la phase cubique de  $ZrO_2$  ; C) le spectre EDS associé.

### III.1.3.2. *Section transverse*

Les observations réalisées perpendiculairement à la direction de projection (vue en coupe), permettent également de visualiser la structure colonnaire des lamelles du dépôt. La micrographie présente plusieurs lamelles d'une centaine de nanomètres d'épaisseur au travers desquelles apparaissent les grains fortement anisotropes dont la largeur varie entre 10 et 50 nm (cf. Figure III-12a). On peut également observer le très bon contact entre les grains des lamelles empilées.

La diffraction des électrons réalisée sur cette zone révèle une structure polycristalline, car le cliché affiche non plus des taches, mais des anneaux de diffractions discontinus (cf. Figure III-12b). L'indexation du cliché de diffraction permet de remonter à la structure cubique de  $ZrO_2$  (cf. fiche JCPDS n° 49-1642). Cependant le troisième anneau de diffraction (noté Cu) est très diffus et la distance interréticulaire ne correspond à aucune forme cristalline de  $ZrO_2$ , il s'agit en fait d'une pollution au cuivre provenant de l'amincissement de l'échantillon pendant sa préparation.

De plus le cliché de diffraction nous apporte également des informations sur la taille des monocristaux qui forment la structure colonnaire. Lorsque la diffraction conduit à des cercles, la taille des particules est de l'ordre de la dizaine de nanomètres [132]. Dans le cas présent, les cercles apparaissent avec une légère discontinuité ce qui signifie que les particules diffusantes ont des tailles proches de la centaine de nanomètres.

L'observation en coupe a également permis de localiser les particules sphériques présentes dans l'épaisseur du dépôt. La Figure III-13 montre une particule non-étalée emprisonnée entre plusieurs lamelles, ce qui laisse apparaître la porosité adjacente (zones blanches). Ce cliché illustre bien les défauts d'empilements qui surviennent lors de la projection thermique de suspension et qui présentent des géométries singulières, semblables aux porosités présentes dans les dépôts conventionnels APS mais avec une échelle inférieure de plusieurs ordres de grandeurs.

De plus ces observations laissent à penser que la porosité présente bel et bien un caractère nanométrique, à l'image de la taille des précurseurs employés pour la construction du dépôt.



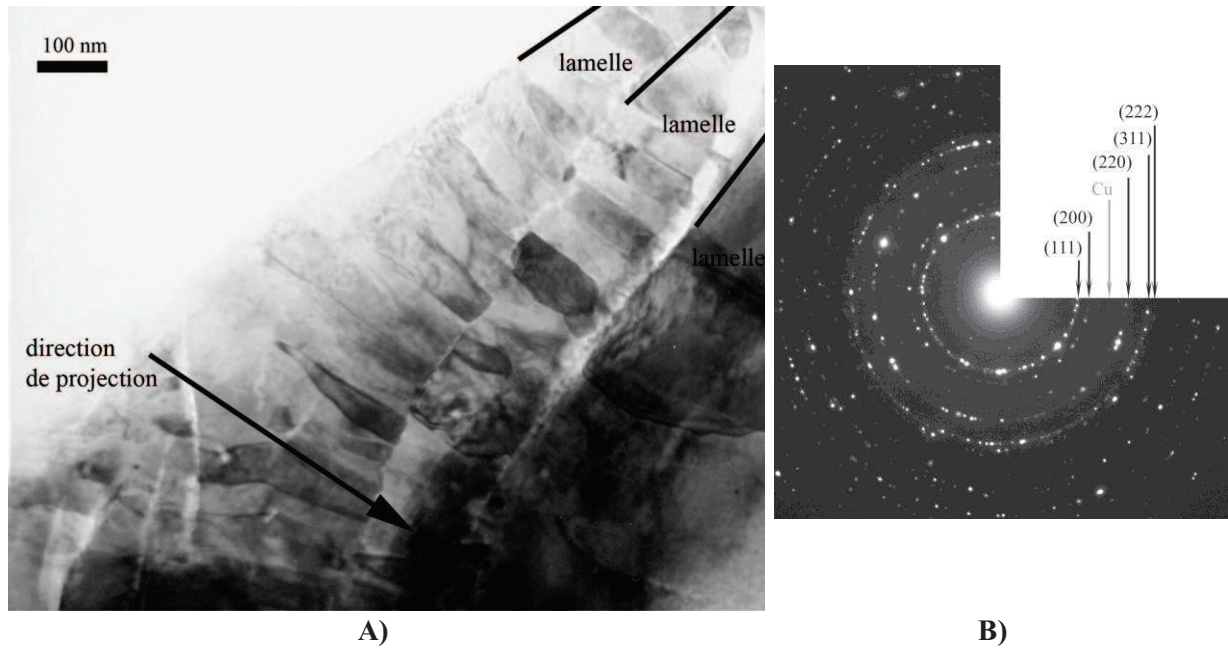


Figure III-12 : Observations MET en coupe d'un dépôt SPS (Ar-He 33%vol.) – 500 A ; A) la structure colonnaire ; B) cliché de diffraction des électrons correspondant.

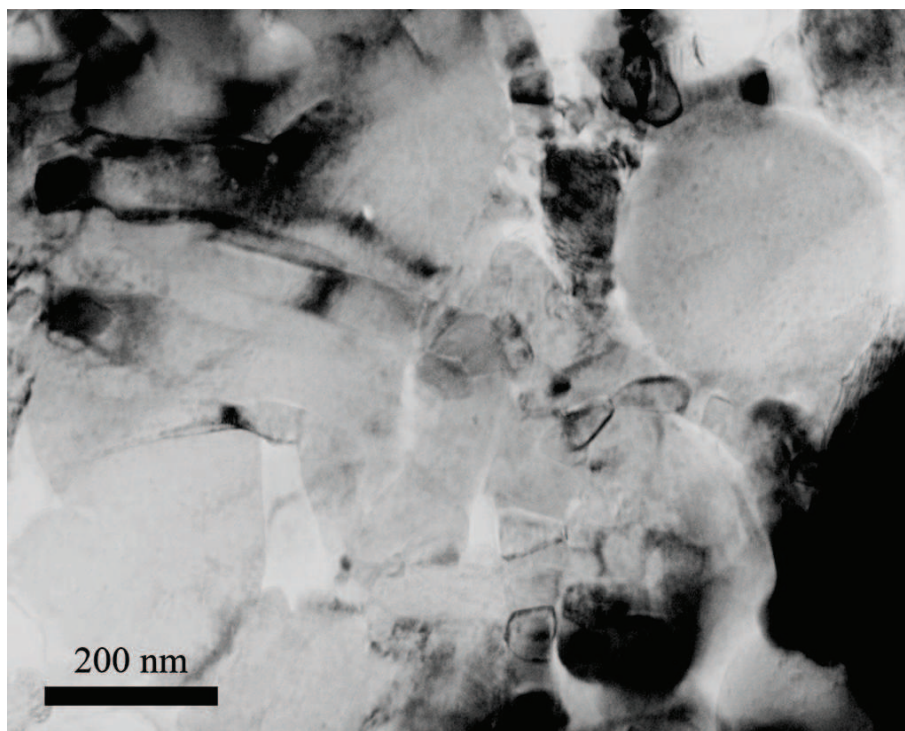


Figure III-13 : Observation en coupe transverse d'un dépôt SPS (Ar-He 33%vol.) – 500 A.

## III.2. Etudes de la composition des dépôts

### III.2.1. Identification des phases cristallographiques

Les phases cristallographiques ont été analysées par diffraction des rayons X pour différents paramètres d'élaboration des couches de projection thermique (cf. Figure III-14) et l'identification des phases a été réalisée à l'aide des fiches JCPDS (cf. Tableau II-9).

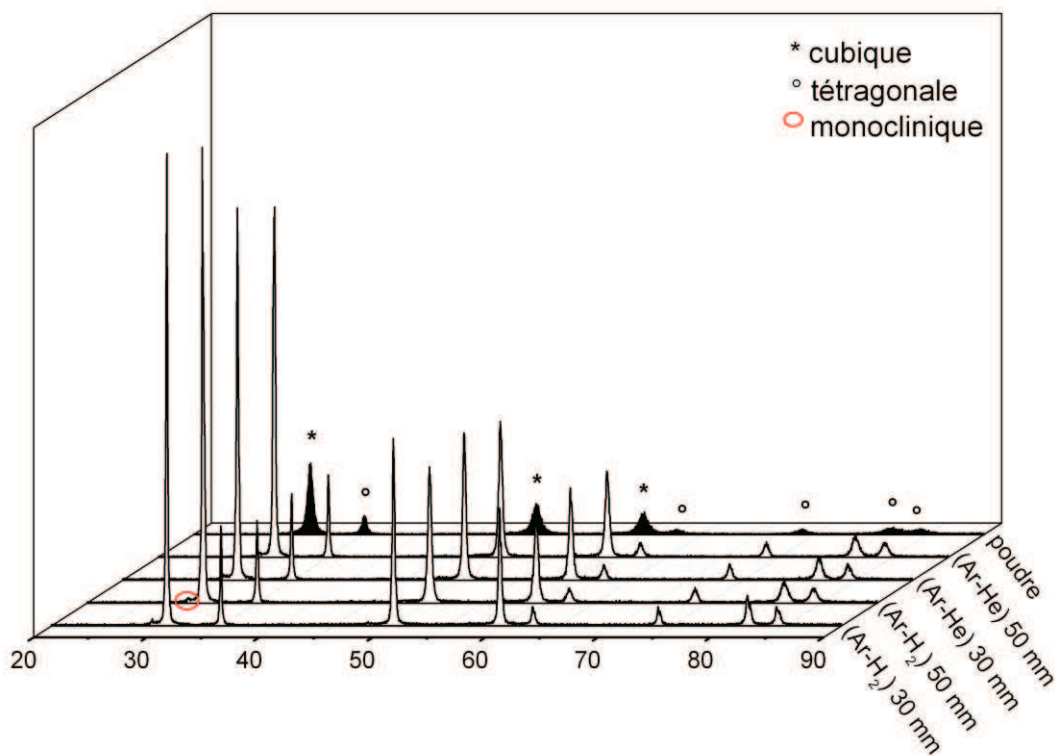


Figure III-14 : Comparaison entre les différents diagrammes de diffraction des rayons-X.

La première remarque concerne la largeur des pics de diffraction, la poudre présente des pics relativement larges confirmant le caractère nanométrique des grains, tandis que les dépôts SPS comportent des pics relativement fins ce qui témoigne également d'un phénomène de grossissement de la taille de grains.

Au niveau de la composition des phases cristallographiques, la poudre de départ comporte bien deux phases : tétragonale (°) et cubique (\*), que l'on retrouve pour les différentes conditions d'élaboration des dépôts SPS. Cependant on peut noter la présence infime de phase monoclinique aux alentours de  $2\theta = 30^\circ$ , l'analyse de Rietvelt démontre que le pourcentage de phase monoclinique est inférieur à 1%. De plus la comparaison des intensités des pics (400),

et  $(004)_t$  prouve que les couches de projection thermique SPS sont composées à 53% de la phase cubique de la zirconite et à 47% de la phase tétragonale, en masse.

Ensuite une simple loi des mélanges entre les densités cristallographiques des phases qui composent le dépôt pour obtenir sa masse volumique théorique donne :

$$\rho_{\text{théo}} = 6023 \text{ kg.m}^{-3}.$$

Par la suite cette masse volumique sera utilisée dans tous les calculs où intervient la densité théorique du dépôt.

### III.2.2. *Analyses par XPS*

#### III.2.2.1. *Composition chimique des dépôts SPS*

Les couches de projection thermique ont été analysées par spectroscopie des photons X, afin de déterminer la présence des différents éléments qui composent les dépôts SPS. Le premier spectre d'analyse chimique d'un revêtement d'Y-PSZ projeté par SPS est présenté Figure III-15. Le spectre XPS global du dépôt démontre la présence des éléments suivants : oxygène, zirconium, yttrium, carbone, ainsi que des traces de silicium.

La première remarque que l'on peut faire concerne la présence de carbone dans le dépôt. En effet le pic du carbone C 1s est rémanent lors des analyses XPS, cependant le taux correspondant à l'analyse du dépôt SPS est suffisamment conséquent (Intensité > 1000 coups) pour que l'on puisse conclure sur la présence réelle de résidus carbonés, certainement dues à la combustion de l'éthanol contenu dans la suspension. L'analyse haute résolution de la région énergétique 283 – 292 eV permet de déconvoluer le pic du carbone afin de connaître le type de liaisons mises en jeu (cf. Figure III-16).

Les raies qui composent le pic C1s sont au nombre de trois, la contribution la plus importante correspond aux liaisons C-C et C-H ( $h\nu \sim 285$  eV); le second pic représente les liaisons C-OH ( $h\nu \sim 286,5$  eV) et le troisième pic traduit la présence des liaisons C=O ou O-C-O ( $h\nu \sim 288,8$  eV). Dans un second temps, le spectre haute résolution est réalisé sur les raies d'émission du zirconium est présenté en Figure III-17

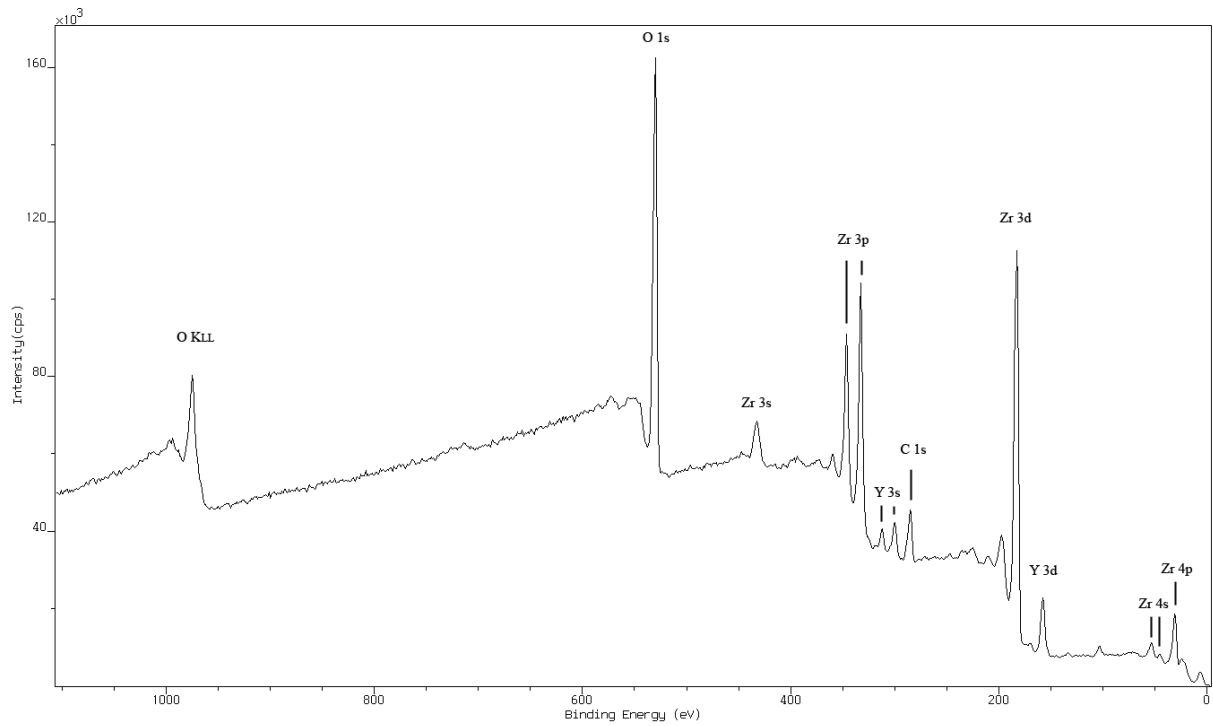


Figure III-15 : Spectre global d'un dépôt SPS d'Y-PSZ projeté par SPS (Ar-H<sub>2</sub> 8% vol.) 500A.

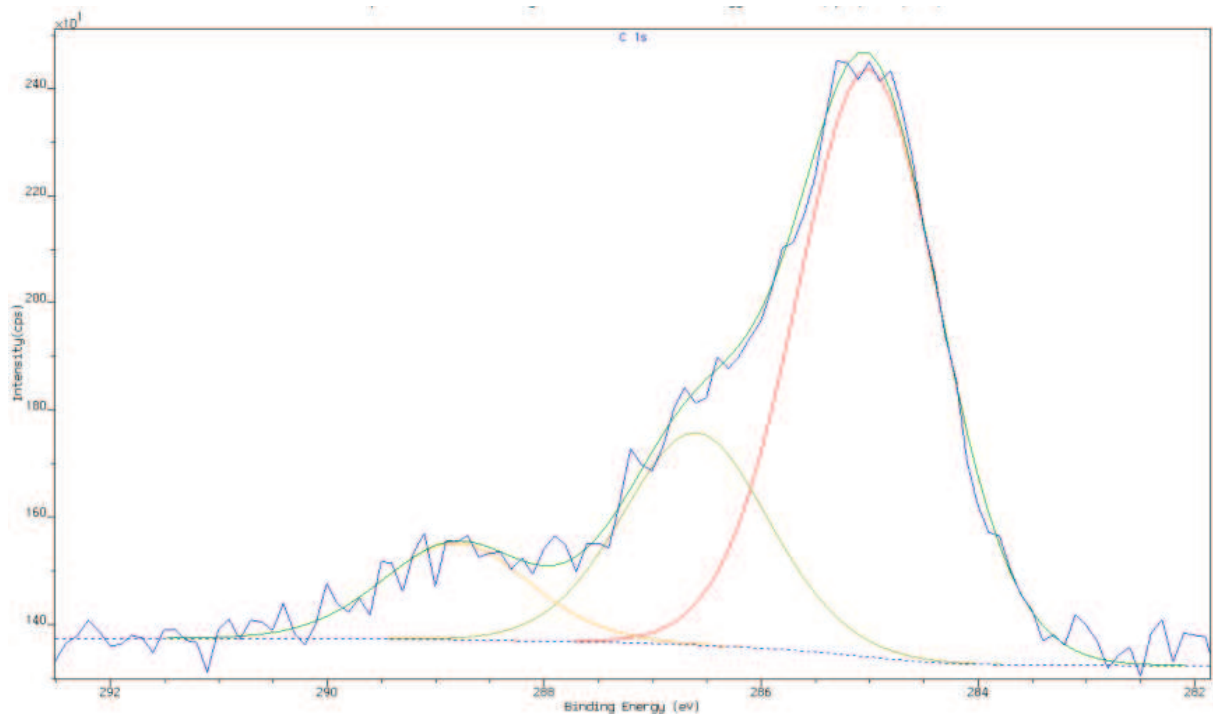


Figure III-16 : Spectre haute résolution du pic C 1s.

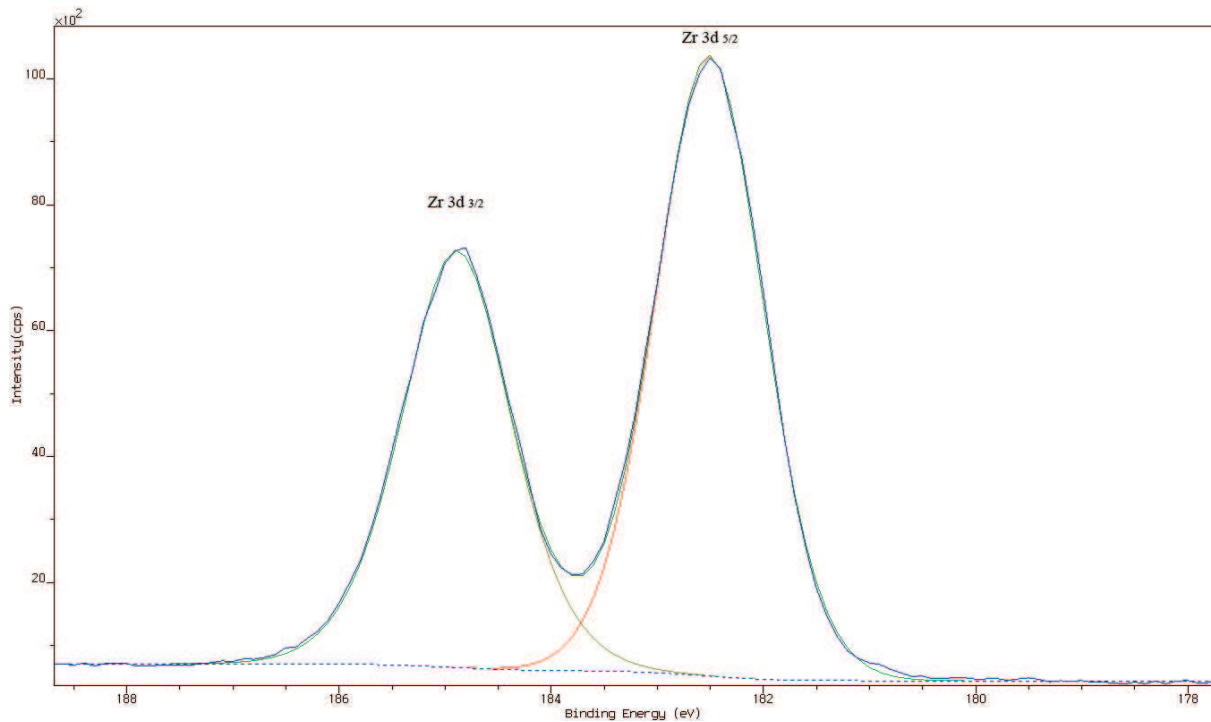


Figure III-17 : Spectre haute résolution de la région énergétique Zr 3d.

La déconvolution du doublet de Zr 3d fait apparaître les spins orbitaux  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$  à respectivement 182,5 et 184,9 eV caractéristique du Zr(IV). De plus le doublet Zr 3d est très bien défini en énergie, le rapport des hauteurs de pics est correct et les raies ne présentent pas d'élargissement ou de shift (*i.e.* décalage en énergie) [133]. On peut donc affirmer qu'il n'y a pas d'oxyde de zirconium sous-stœchiométrique [134].

Concernant l'élément yttrium, on remarque la présence des raies Y 3s et Y 3d, significatives de l'oxyde  $Y_2O_3$ . Cependant la résolution du doublet Y  $3d_{3/2}$  et Y  $3d_{5/2}$  est moins précise que dans le cas du zirconium, c'est pourquoi il n'est pas possible de conclure sur la présence ou l'absence de sub-oxyde de type  $Y_2O_{3-x}$ .

Les dépôts d'Y-PSZ élaborés pas SPS peuvent présenter des couleurs diverses allant du blanc mâte au gris foncé et il a été démontré que la couleur du dépôt est liée à l'état de valence des cations métallique [135].

### III.2.2.2. Composition chimique de l'interface substrat-dépôt

L'analyse XPS a également porté sur la surface des substrats en acier 304L préchauffés dans des conditions identiques aux conditions de projections (plasma avec injection d'éthanol). Le but de cette analyse est d'obtenir plus d'informations sur l'oxydation du substrat pendant le



préchauffage ainsi que de confirmer la présence ou l'absence de carbone, lié à la combustion de l'éthanol. Le spectre XPS général est donné en Figure III-18.

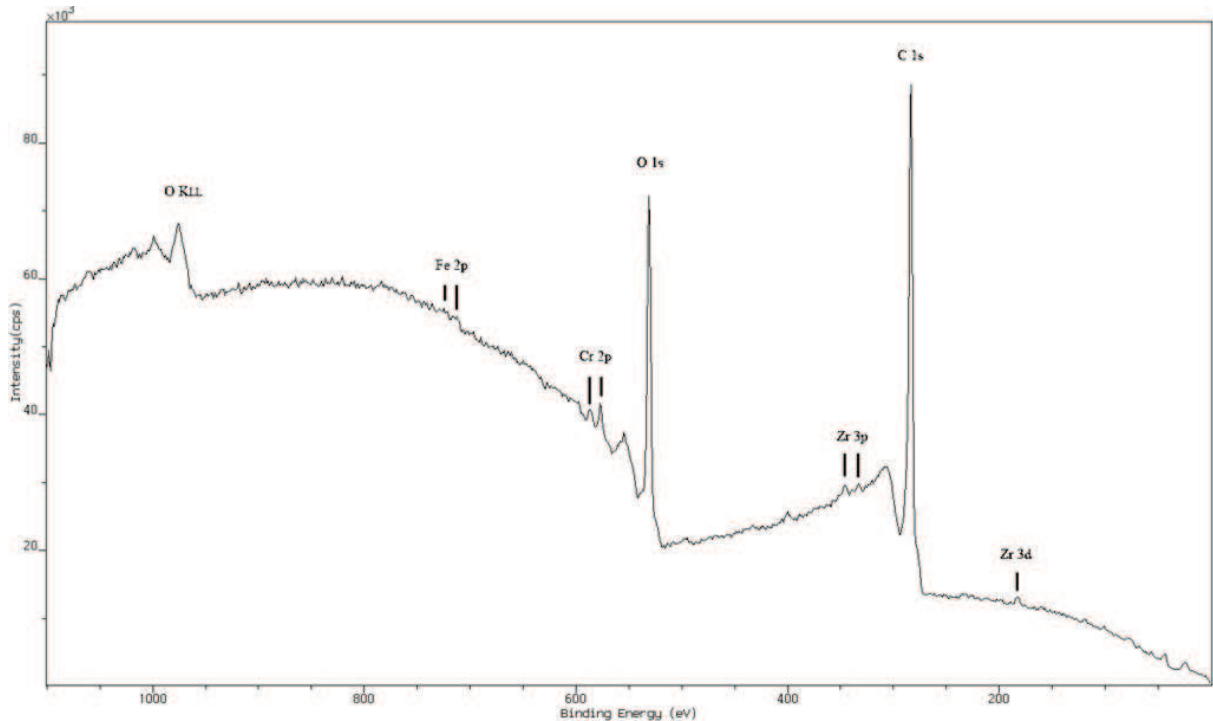


Figure III-18 : Spectre global d'un substrat 304L préchauffé par plasma (Ar-He 30% vol.)-500A et injection d'éthanol.

Sur le spectre général on peut distinguer la présence d'éléments tels que le fer (Fe), le chrome (Cr), l'oxygène (O) et le carbone (C). Une fois encore le pic C 1s du carbone est assez intense pour conclure qu'il ne s'agit pas d'une pollution post-projection. L'injection d'éthanol dans le jet de plasma a donc pour effet d'introduire des résidus carbonés, aussi bien lors de l'étape de préchauffage, que durant la projection. Les mécanismes de décomposition de l'éthanol par plasmas à pression atmosphérique ont été étudiés par Nishioka *et al.* [136], qui ont conclu que ces mécanismes conduisent préférentiellement à la formation de carbone (cf. Figure III-19).

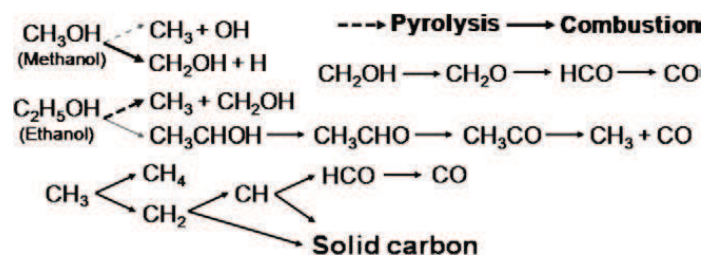


Figure III-19 : Mécanismes de décomposition de l'éthanol et du méthanol [136].

La position en énergie des pics du chrome indique clairement qu'il s'agit de l'état de valence Cr(III), ce qui permet de conclure au développement de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à la surface du substrat lors du préchauffage plasma. Tandis que l'élément fer n'apparaît que très légèrement (Fe 2p aux alentours de 720 eV), il n'est pas possible de connaître précisément la valence de l'élément fer. Nous pouvons uniquement conclure sur la faible présence d'oxyde de fer, mais sans pouvoir déterminer s'il s'agit de FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dans tous les cas il semble que la chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) soit développée majoritairement à la surface du substrat, lors de l'étape de préchauffage.

*Remarque* : On peut également distinguer les pics 3s, 3d et 3p du zirconium qui correspondent à des traces de  $\text{ZrO}_2$ . La détection du matériau de projection lors de l'étape de préchauffage à l'éthanol démontre la pollution rémanente de l'injecteur, malgré les étapes de purge et de nettoyage.

### **III.3. Mesures de diffusivité thermique**

La diffusivité thermique apparente est une grandeur physique bien connue et étudiée sur les matériaux de type zircone [137]. La diffusivité thermique apparente des dépôts projetés est fortement dépendante de l'échelle de la structure et des caractéristiques du réseau de porosité (taux, distribution en taille et géométrie de la porosité).

#### **III.3.1. Comparaison APS - SPS**

Tout d'abord la Figure III-20 fait état de plusieurs valeurs de diffusivité thermique pour un grand nombre de dépôts Y-PSZ exhibant des structures différentes (de l'échelle micrométrique à nanométrique), mais avec des taux de porosité du même ordre (entre 15 et 20%). En effet nous supposons en première approximation que la différence de diffusivité thermique est induite essentiellement par la taille des porosités, plutôt que par la fraction volumique contenue dans le dépôt.

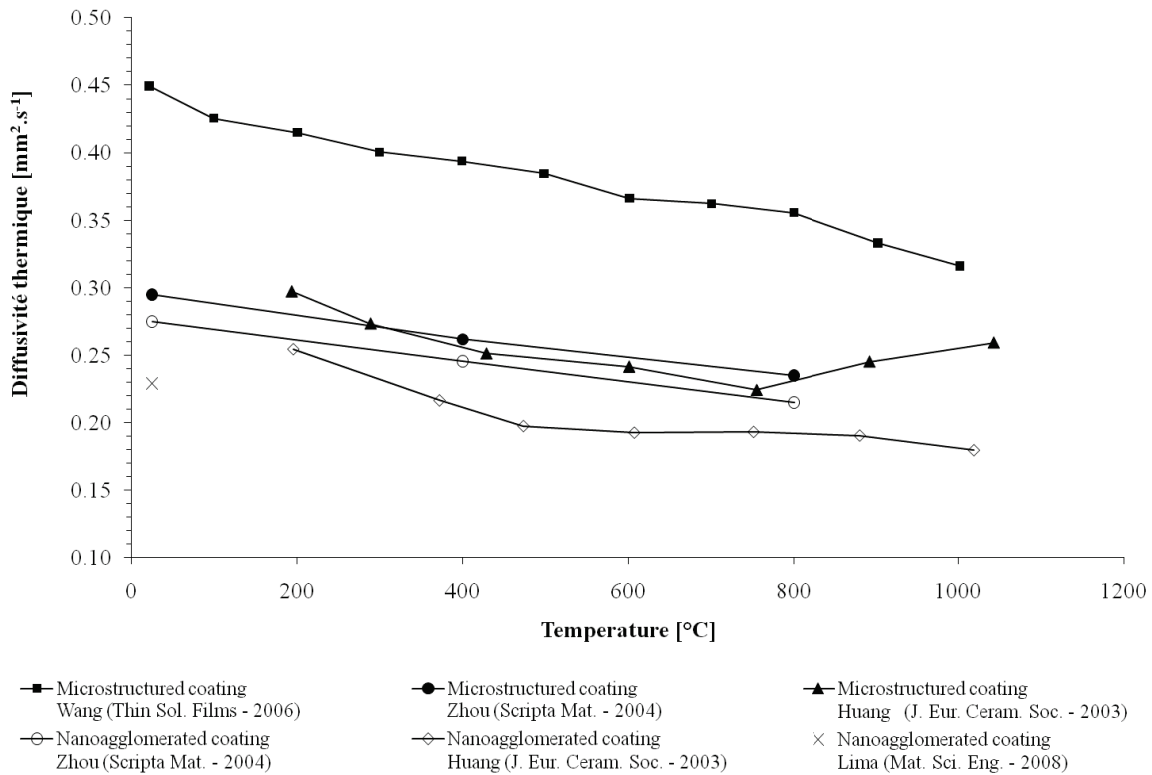
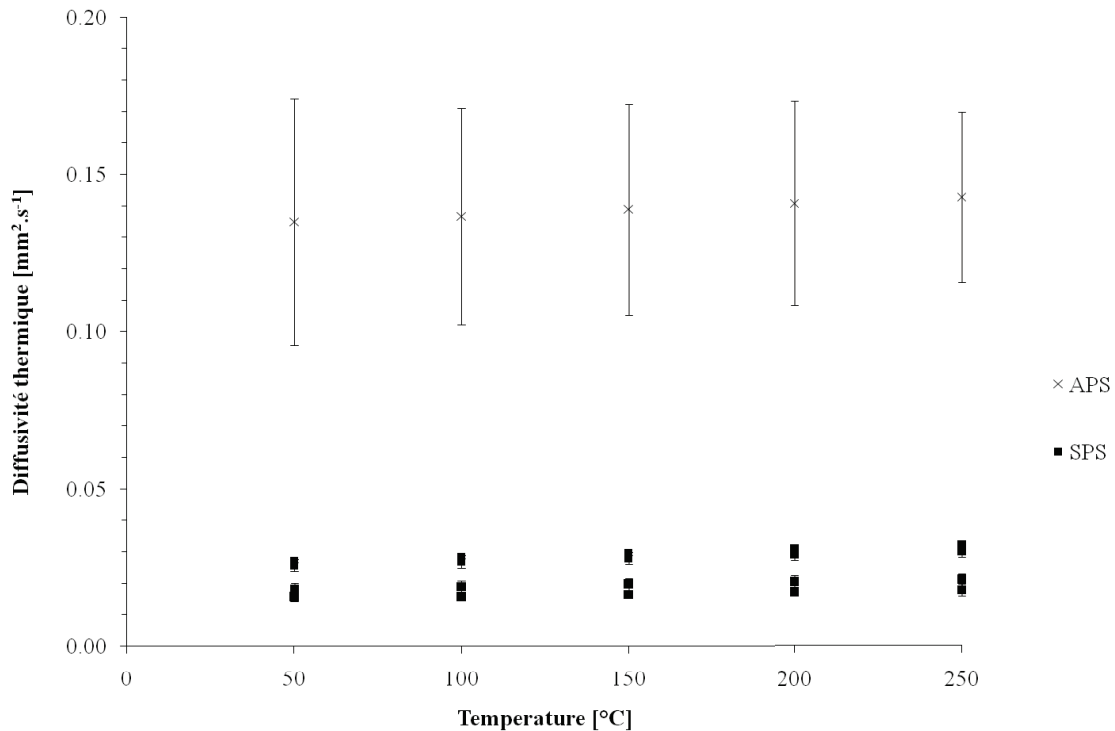


Figure III-20 : Etat de l'art sur les mesures de diffusivité thermique.

Les dépôts structurés à l'échelle micrométrique (APS), c'est-à-dire possédant la plus faible densité d'interface entre les lamelles et la plus grande taille de pore, possèdent la diffusivité thermique apparente la plus élevée de toutes celles considérées. De plus la modification des paramètres opératoires ne permet pas de modifier significativement la conductivité thermique, puisque la densité d'interface entre les particules dépend principalement de la granulométrie de la poudre de départ. La conductivité thermique apparente la plus basse pour les dépôts possédant une structure micrométrique est aux alentours de  $0,25 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cependant, cette valeur reste supérieure à celle obtenue pour des dépôts comportant des particules à la fois micrométriques et nanométriques. Chen *et. al.* ont obtenu les valeurs de diffusivité thermique les plus faible, autour de  $0,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  avec des dépôts à double échelle en utilisant des poudres micrométriques constituées d'agglomérats nanométriques [138]. La structure des couches de projection thermique est formée de zone micro et nanométrique avec des densités d'interfaces entre particules plus élevées et des tailles de porosités plus faibles que dans le cas précédent.

Pour notre étude, la diffusivité thermique a été mesurée entre  $0,015$  et  $0,035 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  avec une bonne reproductibilité, sur des dépôts SPS d'une épaisseur de  $80 \mu\text{m}$ . Ce qui signifie que la projection de particules nanométriques en suspension (SPS) permet d'élaborer des dépôts ayant la conductivité thermique apparente la plus basse sur une plage de température allant de

20 à 250°C (l'appareillage ne permettant pas d'étudier les températures plus élevées). Comparé aux études mentionnées précédemment, ces résultats semblent être dix fois plus faible, même si un domaine de température plus important devrait être étudié (cf. Figure III-21).



**Figure III-21 : Comparaison des mesures de diffusivité thermique entre des dépôts APS et SPS.**

Afin de comparer les valeurs expérimentales à la théorie, des mesures de diffusivité thermique ont été réalisées sur des dépôts APS de zircone yttrée (250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 25% de porosité) et les résultats sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature, mais il y a tout de même un écart de facteur 2. Il semble donc que les dépôts nano-structurés possèdent la plus haute densité d'interface entre les lamelles ainsi que la plus petite taille de porosité, comparé aux dépôts micro-structurés et à double échelle.

Ces faibles diffusivités thermiques pourraient être la conséquence d'un très grand nombre de pores de taille nanométrique qui agissent comme des résistances thermiques. La taille nanométrique des pores pourrait permettre un effet de raréfaction, aussi connu sous le nom d'effet Knudsen, ce qui augmente d'autant plus la résistance thermique des pores [139]. D'autres mécanismes peuvent être à l'origine de cette faible diffusivité thermique, telle que la diffusion des phonons (provenant de la taille nanométrique des cristaux constituant les

particules écrasées) [140]. Cependant la contribution relative de chacun de ces mécanismes n'est pas connue.

### III.3.2. Effet des paramètres de projection

Nous nous sommes ensuite intéressés aux effets des paramètres d'élaboration des couches de projection thermique. Bien que ces valeurs soient relativement faibles, il y a néanmoins une différence entre les diffusivités thermiques apparentes des dépôts projetés à 30 ou à 50 mm, de même les mélanges de gaz plasmagènes semblent avoir une influence (cf. Figure III-22).

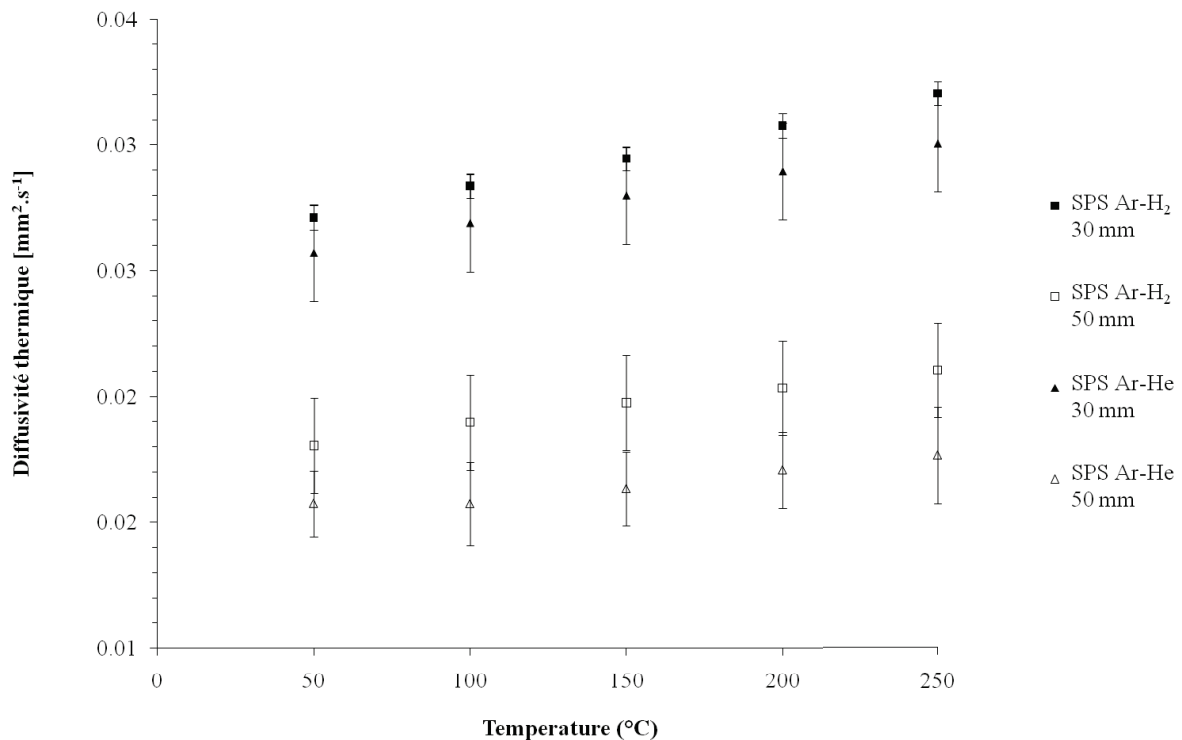


Figure III-22 : Détails des mesures de diffusivité thermique des dépôts SPS.

On peut observer que la distance de projection est un paramètre opératoire qui semble avoir plus d'influence sur la diffusivité thermique que les mélanges de gaz plasmagènes. En effet les dépôts élaborés à une distance de projection de 30 mm possèdent une diffusivité thermique apparente comprise entre  $2,5$  et  $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Tandis que pour des dépôts projetés à une distance de 50 mm, la diffusivité apparente est comprise entre  $1,5$  et  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à une diminution d'environ 60%.

De même on peut observer que dans les deux cas (*i.e.* 30 et 50 mm) l'influence des gaz reste identique. Un mélange Ar-He conduit à des dépôts qui ont une diffusivité thermique apparente légèrement inférieure à ceux projetés à l'aide d'un mélange Ar-H<sub>2</sub>.

### **III.4. Conclusions**

Ce premier chapitre dédié à l'étude préliminaire des dépôts SPS a permis de poser les bases en matière de description structurale et microstructurale. Les premières observations réalisées par microscopie électronique à balayage ont permis de décrire la structure, au niveau de l'interface avec le substrat et dans l'épaisseur des dépôts. Ces observations ont également apporté des informations sur les mécanismes qui interviennent lors de l'élaboration des dépôts SPS. La microscopie électronique en transmission a permis de démontrer le caractère nanométrique des dépôts SPS, de par la taille des grains qui composent les lamelles d'un dépôt, mais aussi par la présence de porosités de la même échelle.

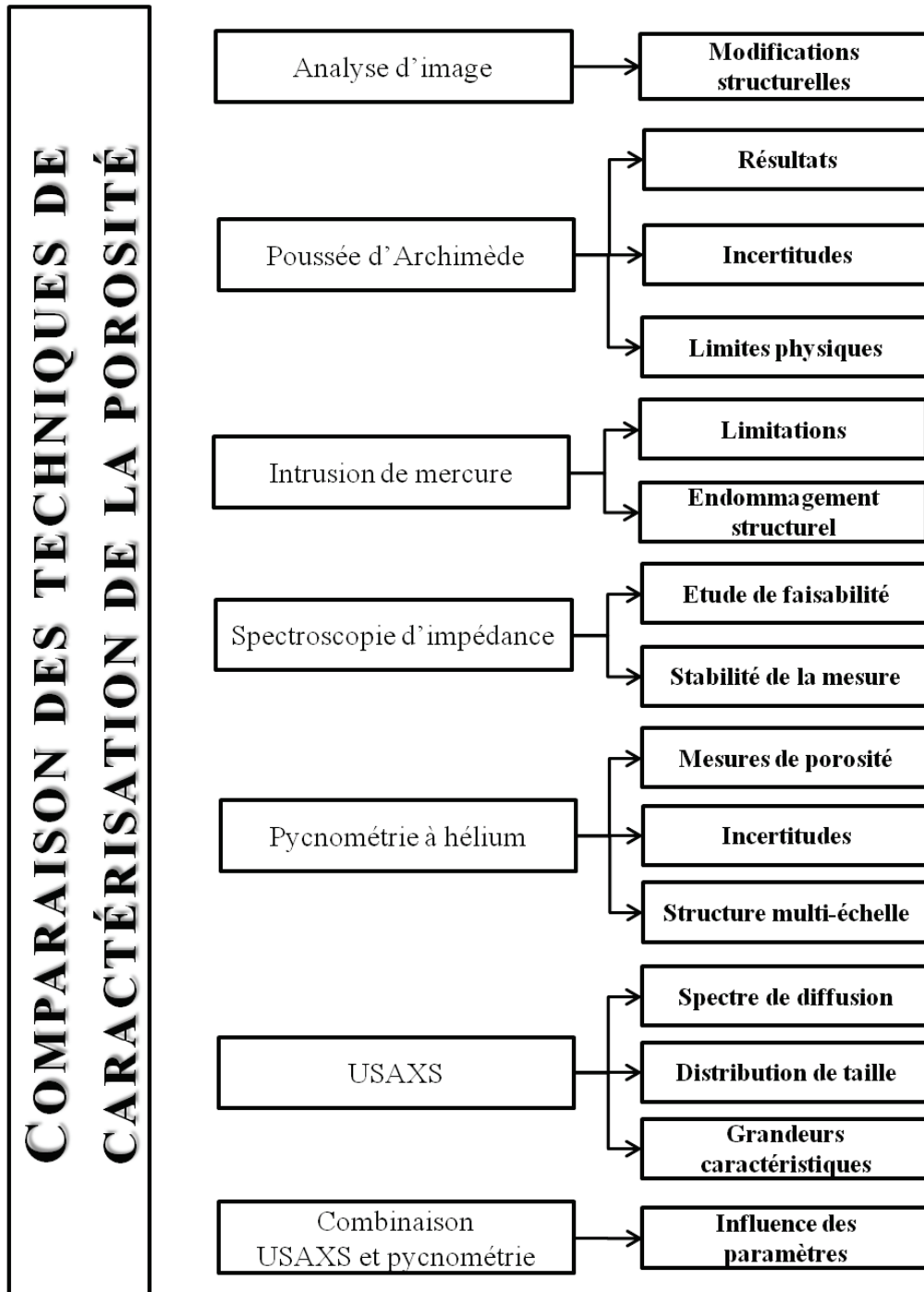
Ensuite la composition des dépôts SPS a été abordée, tout d'abord par l'identification des phases cristallographiques qui révèlent un mélange de phases cubique et tétragonale de la zircone. Dans un deuxième temps, l'analyse chimique par XPS, des dépôts et de leur interface avec le substrat, confirme la présence des éléments chimiques constituant le dépôt sans montrer de signes de sous-stoechiométrie. Cependant ces analyses semblent prouver la présence de résidus carbonés qui proviendraient de la décomposition de l'éthanol utilisé pour les suspensions.

Enfin l'analyse de la diffusivité thermique des dépôts SPS clôture ce chapitre. Les mesures réalisées démontrent une très faible diffusivité thermique sur la gamme de température étudiée.

Afin d'interpréter au mieux ces résultats, nous allons maintenant nous intéresser à la quantification et à la description de la porosité contenue dans les couches de projection thermique SPS.

# ***IV. COMPARAISON DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE LA POROSITE***

Plan du chapitre dédié à la comparaison des techniques de caractérisation de la porosité.





## SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

IV.1.	L'analyse d'images (AI) .....	117
IV.1.1.	Modifications structurelles de l'échantillon .....	117
IV.2.	Mesure par poussée d'Archimède (AP) .....	121
IV.2.1.	Résultats et incertitudes .....	121
IV.2.2.	Limites physiques du procédé .....	123
IV.3.	Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) .....	124
IV.3.1.	Limitations de la méthode .....	124
IV.3.2.	Endommagement structurel .....	124
IV.4.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	124
IV.4.1.	Etude de faisabilité .....	125
IV.4.2.	Stabilité de la mesure .....	125
IV.5.	Pycnométrie à Hélium (He-P) .....	126
IV.5.1.	Estimation de l'incertitude .....	126
IV.5.2.	Les mesures de porosité fermée .....	127
IV.5.3.	Première approche d'une structure multi-échelle .....	129
IV.6.	Diffusion des rayons-X aux très petits angles (USAXS) .....	131
IV.6.1.	Spectre de diffusion .....	131
IV.6.2.	Distribution de la porosité .....	132
IV.6.3.	Grandeurs caractéristiques .....	134
IV.6.4.	Classification des tailles des pores .....	137
IV.6.5.	Influence du modèle sphérique et incertitudes .....	140
IV.7.	Combinaison des techniques USAXS et He-P .....	142
IV.8.	Conclusions .....	144



Dans cette partie nous allons tout d'abord nous intéresser à la mesure de la porosité des couches de projection thermique réalisées par SPS. En effet, en projection thermique conventionnelle (APS), les dépôts sont caractérisés à l'aide de plusieurs techniques qui sont adaptées à l'échelle des dépôts micrométriques. Cependant la diminution de l'échelle des particules projetées (*i.e.* taille nanométrique dans le cas du SPS) est d'une importance majeure dans le choix du procédé de caractérisation.

Dans un premier temps les études vont se focalisées sur la pertinence, la faisabilité et la reproductibilité des procédés « conventionnels » de caractérisation de la porosité.

## **IV.1. L'analyse d'images (AI)**

Le procédé d'analyse d'images comporte plusieurs étapes avant d'accéder aux taux de porosité de l'échantillon. Dans un premier temps la préparation de l'échantillon va jouer un rôle déterminant dans la qualité et la validité des mesures.

### **IV.1.1. Modifications structurelles de l'échantillon**

#### **IV.1.1.1. Découpage – enrobage**

La première étape dans l'analyse d'image consiste à découper les couches de projection thermique afin de les observer sur la tranche. Dans cette étude deux voix différentes ont été étudiées en utilisant les paramètres du Tableau II-10:

- découpage à l'aide d'une meule diamantée, puis enrobage sous vide dans une résine ;
- enrobage sous vide dans la résine, puis découpage à la meule diamantée.

En effet, lors du de l'étape de découpage, les couches de projection thermique sont soumises à des contraintes qui peuvent modifier l'architecture des dépôts, voir même dégrader l'échantillon. C'est pourquoi il est important de mettre le dépôt céramique en compression par rapport au sens de rotation de la meule diamantée [141]. Concernant le choix de la résine d'enrobage, les résines thermodurcissables nécessitent un appareillage adapté afin de monter en température et en pression (~150°C - 30MPa) ce qui induit des dommages mécaniques sur les dépôts [141] mais le cycle d'enrobage est très court (~10 min). Les résines acryliques ont également un temps de polymérisation relativement court, mais leur viscosité reste relativement élevée et ne permet pas une bonne imprégnation du dépôt. C'est pourquoi le

choix de la résine s'est porté sur une résine époxy possédant une faible viscosité (cf. §II.3.2.1.).

Les dégradations induites par l'étape de découpage pré-enrobage ont été observées sur les dépôts de projection thermique SPS comme le montre la Figure IV-1, où l'on constate que la résine est venue s'imprégner entre le dépôt céramique et le substrat.

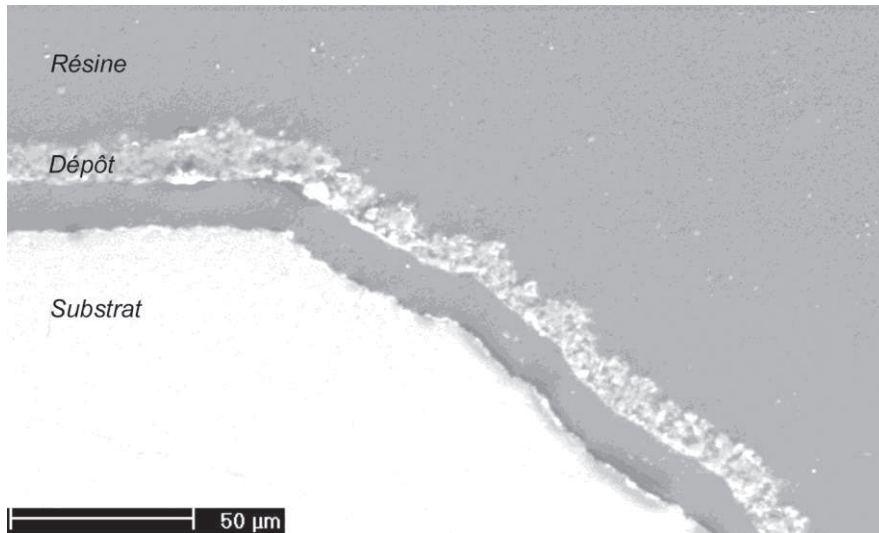


Figure IV-1 : Cliché MEB d'un dépôt décollé de son substrat par l'étape de découpage pré-enrobage.

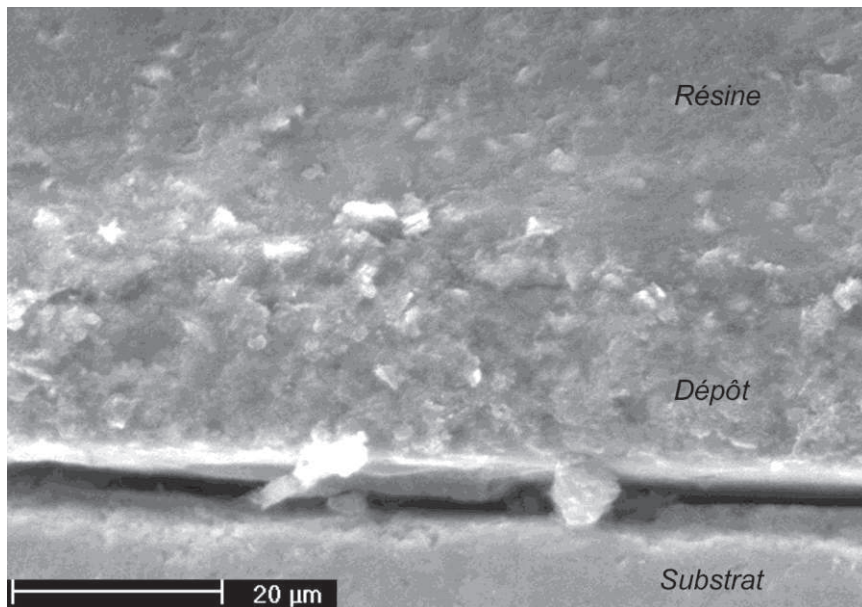


Figure IV-2 : Décollement d'un dépôt SPS lors de sa préparation métallographique.

Afin d'éviter cet inconvénient, les échantillons sont donc tout d'abord enrobés sous vide dans la résine époxy, puis tronçonnés à faible vitesse à l'aide d'une scie diamantée.

Cependant, la découpe post-enrobage peut également présenter des risques au niveau de l'interface substrat-dépôt, une vitesse de découpe trop élevée aura un effet similaire qui se traduit par un décollement du dépôt, mais sans remplissage de la cavité par la résine comme le montre la Figure IV-2. De plus, la découpe du dépôt enrobé à l'aide de la meule diamant doit être suivie attentivement afin de venir dresser le disque diamanté régulièrement, sans quoi la résine vient s'agglutiner sur la scie et affecter significativement l'étape de tronçonnage.

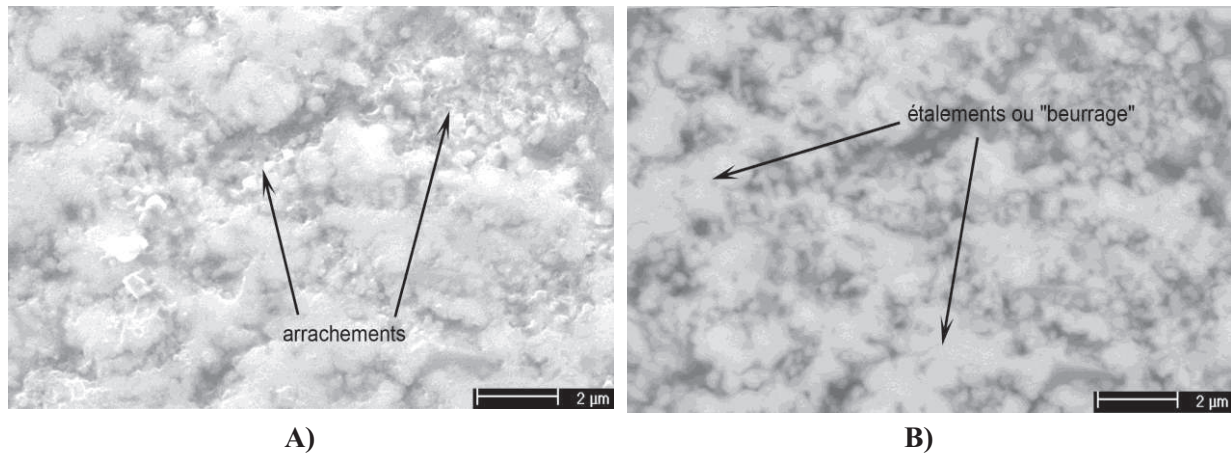
La seconde étape qui suit le tronçonnage correspond au polissage. Lors de cette étape d'autres modifications peuvent apparaître

#### **IV.1.1.2. Le polissage**

Dans un premier temps, il est important d'enlever une épaisseur significative de l'enrobé, afin d'éliminer toute modification pouvant être engendrée par l'étape précédente. Pour cela, il convient d'abord d'utiliser du papier abrasif et de commencer avec un grain grossier, puis de diminuer jusqu'au grade le plus fin (P4000 qui correspond à des grains de  $4\mu\text{m}$ ), comme il est précisé précédemment, le temps d'utilisation d'un papier abrasif n'excède pas la minute [142-143] et il convient la plupart du temps de répéter le cycle, correspondant à chaque grade, plusieurs fois. Dans un second temps, il est possible de diminuer encore la taille des particules abrasives jusqu'à  $1\mu\text{m}$  en utilisant des suspensions diamantées et des disques de polissages appropriés (cf. Tableau II-11).

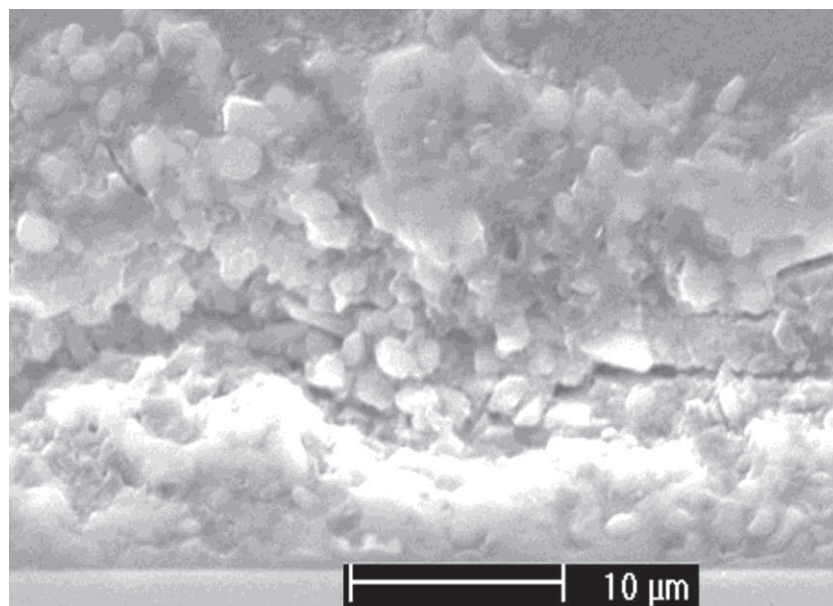
Cependant, les observations réalisées au MEB à un grossissement plus important mettent en avant un certain nombre de problèmes liés aux modifications de l'architecture du dépôt céramique. En effet, les études antérieures ont montré que les paramètres influant sur la qualité du polissage des couches de projection thermique sont principalement le temps de polissage et la pression appliquée, de même une vitesse de rotation élevée tend à diminuer la dégradation des couches projetées thermiquement [144].

Malgré l'optimisation des cycles de polissages, qui permet d'obtenir des résultats corrects pour les dépôts APS, (cf. Figure III-1a), les résultats obtenus pour le polissage des couches céramiques déposées par SPS ne sont pas suffisants pour réaliser une analyse d'image (cf. Figure III-1b, p.89).



**Figure IV-3 : Clichés MEB à  $\times 16000$  d'un dépôt SPS d'Y-PSZ ; A) arrachements des particules du dépôt (SE) ; B) phénomène de beurrage entre les grains (BSE).**

En effet, quelque soit le nombre de répétition des différents cycles, il apparaît toujours des défauts engendrés par le polissage. Ces artefacts sont principalement des rayures, des arrachements de matière, des fissures qui sont visibles en mode SE car les électrons secondaires reflètent davantage la topographie de l'échantillon (cf. Figure IV-3-a)). Mais il est également possible d'observer un phénomène d'étalement de matière, que l'on qualifie de « beurrage ». Les résidus de matières (mélange céramique+résine) sous l'action des forces de cisaillement et de la pression appliquées viennent se loger dans les anfractuosités du dépôt et ainsi masquer la porosité des dépôts SPS.



**Figure IV-4 : Vue en coupe d'un dépôt SPS d'Y-PSZ fissuré lors de l'étape de polissage.**



De plus, la présence de fissures, de décohésions ainsi que d'incrustations de particules abrasives au sein du dépôt est imputable à l'étape de polissage comme le montre la Figure IV-4. La plupart de ces artefacts induit par l'étape de polissage et récurrent lors de la préparation des dépôts projetées par SPS, peuvent être expliqués simplement.

Il faut tout d'abord garder à l'esprit que le procédé SPS utilise des particules céramiques nanométriques en suspension (~50 nm). Si l'on compare au procédé APS qui utilise généralement des poudres de tailles moyennes comprises entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ , la différence de taille est d'environ trois ordres de grandeurs, ce qui laisse déjà penser que les techniques employées pour caractériser les dépôts APS ne sont pas forcément adaptées à l'échelle des dépôts SPS (cf. Figure III-1).

Plus spécifiquement, lors des étapes de découpage et de polissage, la dimension des outils utilisés joue également un rôle non négligeable dans la modification de la structure du dépôt. Les particules abrasives, et plus particulièrement les suspensions diamantées, ont une dimension bien supérieure à celle des particules qui constituent les dépôts SPS. Or, les dernières étapes du polissage doivent obligatoirement être effectuées avec du matériel abrasif de taille inférieure aux plus petites particules constituant l'échantillon si l'on ne veut pas modifier l'architecture des dépôts.

De plus, vient s'ajouter à cela un problème de résolution sur l'image affichée par le MEB. En effet, le microscope électronique à balayage classique ne permet également pas d'atteindre une résolution suffisante pour apprécier les défauts intrinsèques des dépôts projetées par SPS.

C'est pourquoi ce problème de préparation des couches de projection thermique élaborées par SPS empêche tout processus de mesure de porosité par analyse d'image.

Il est toujours possible d'effectuer les opérations de seuillages des images MEB et de pratiquer l'analyse à l'aide du logiciel, mais les résultats obtenus seront fortement erronés et ne seront pas représentatifs de la porosité réelle des dépôts SPS.

## **IV.2. Mesure par poussée d'Archimède (AP)**

### **IV.2.1. Résultats et incertitudes**

La mesure de densité par poussée hydrostatique permet d'atteindre la porosité fermée ( $\varepsilon_f$ ) présente dans les couches de projection thermique. Les analyses sont effectuées sur des dépôts



sans substrat (cf. §II.5.3.2.d) et le liquide utilisé est de l'eau distillée à température ambiante. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-1 et le Tableau IV-2 ci-dessous. Les taux de porosités sont calculés à partir de la densité théorique des dépôts SPS de zircone yttrée (cf. III.2.1) et les intervalles de confiance correspondent à l'écart-type entre les valeurs mesurées.

La première remarque qui peut être faite s'applique aux intervalles de confiance qui correspondent à l'écart-type entre les différentes mesures réalisées, ainsi que l'incertitude sur la mesure. En effet, on s'aperçoit que les valeurs de porosité fermée obtenues ont des erreurs associées très importantes, surtout dans le cas de la torche de projection labo. type F4. Dans ce cas les incertitudes peuvent atteindre des valeurs équivalentes aux taux de porosité eux-mêmes. De plus, il n'est pas possible d'observer une tendance claire concernant l'évolution du taux de porosité fermée, que ce soit en fonction des torches utilisées ou des conditions d'élaborations.

**Tableau IV-1 : Résultats de porosité mesurés par AP sur des dépôts SPS élaborés avec la torche Sulzer-Metco F4MB.**

	Ar-He (40-20) – 500A				Ar-H <sub>2</sub> (55-5) – 500A			
	UC 001H		UC 002H		UC 001H		UC 002H	
	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm
$\rho_{\text{moy}}$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	5,741	5,818	5,638	5,759	5,794	5,690	5,625	5,500
$\varepsilon_f$ [%]	4,7±0,8	3,4±0,8	6,4±0,7	4,4±0,9	3,8±0,6	5,5±0,4	6,6±0,8	8,7±0,9

**Tableau IV-2 : Résultats de porosité mesurés par AP sur des dépôts SPS élaborés avec la torche labo. type F4.**

	Ar-He (30-30) – 600A				Ar-H <sub>2</sub> (45-15) – 600A			
	UC 001H		UC 002H		UC 001H		UC 002H	
	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm
$\rho_{\text{moy}}$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	5,719	5,387	5,793	5,574	5,926	5,542	5,500	5,419
$\varepsilon_f$ [%]	5±1	11±3	4±4	8±2	2±2	8±2	9±1	10±3

Ce manque de répétabilité du procédé et cette forte dispersion dans les mesures peuvent avoir différentes causes que nous allons analyser dans le paragraphe suivant.

#### IV.2.2. *Limites physiques du procédé*

Tout d'abord, si l'on se focalise sur le volume de matière analysée, la masse des échantillons est comprise grossièrement entre 0,01 et 0,04 g et la mesure de la masse est effectuée à l'aide d'une balance dont la précision est de  $10^{-4}$  g, ce qui peut entraîner jusqu'à 5% d'erreur uniquement sur le relevé de la masse de l'échantillon. Ce qui signifie que le volume de matière mesuré est trop faible pour avoir une résolution acceptable sur la mesure et à cela s'ajoute des problèmes de répétabilité dans les mesures d'un même échantillon.

De plus, les phénomènes de mouillabilité et de tension superficielle qui entrent en jeu dans ce procédé viennent fixer une limite de « résolution ». En effet, le diamètre minimal de pore dans lequel le liquide s'infiltrer par capillarité peut être facilement calculé grâce à l'équation de Washburn (cf. §II.5.2). Dans le cas où le liquide considéré est de l'eau et le solide la zircone, alors l'angle de contact  $\theta$  est de  $59^\circ$ , la tension de surface  $\sigma_l$  de l'eau pure est de  $72,8 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  et la pression est la pression atmosphérique soit  $10^5 \text{ Pa}$ . Dans ces conditions, ce procédé permet de caractériser tous les pores ouverts et interconnectés à la surface de l'échantillon dont le rayon est supérieur  $0,75 \text{ }\mu\text{m}$ . Ce qui signifie donc que tous les pores interconnectés et débouchant à la surface, dont le diamètre est inférieur à  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ , ne sont pas pris en compte dans le taux de porosité ouverte, mais viennent augmenter le taux de porosité fermée.

Dans le cas des couches de projection thermique APS, la majeure partie de la porosité est supérieure au micromètre [145], donc le seuil de détection du procédé (*i.e.* la taille minimale de pore qui est mesurable) est en accord avec la microstructure des dépôts. C'est un procédé de quantification de la porosité qui a fait ces preuves sur les dépôts élaborés par APS [146-147], mais il atteint ces limites lorsque l'on diminue l'échelle de la microstructure, comme c'est le cas dans le procédé SPS. Cependant, cette méthode peut tout de même fournir des informations qualitatives sur la structure des dépôts SPS lorsqu'elle est combinée à une technique similaire, de résolution spatiale plus élevée comme la pycnométrie par exemple.

### **IV.3. Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP)**

Le laboratoire SPCTS ne disposant pas de l'appareillage pour effectuer ces mesures, le Centre de Transfert de Technologies Céramique de Limoges (C.T.T.C.) a été sollicité pour répondre aux besoins de cette étude.

#### **IV.3.1. Limitations de la méthode**

Cette technique est régulièrement employée pour caractériser la porosité des dépôts plasma conventionnels [148,149] mais présente également des sources d'erreurs [150]. Dans le cas spécifique de l'étude de couche de projection thermique élaborée par SPS les critères limitant sont essentiellement le volume minimal représentatif qui doit être d'au moins  $0,5 \text{ cm}^{-3}$  (*i.e.* une masse d'environ 5 g d'Y-PSZ) ainsi qu'une faible surface de contact, c'est-à-dire un échantillon massif.

Dans notre cas, les échantillons doivent être décollés du substrat pour être analysés. Cette préparation entraîne forcément la fracture des dépôts, augmentant leur surface de contact. De plus, compte tenu de la faible épaisseur des dépôts SPS, il est impossible d'atteindre le volume minimal représentatif.

#### **IV.3.2. Endommagement structurel**

Par ailleurs, cette technique de caractérisation est supposée avoir une résolution allant de 10 nm à 100  $\mu\text{m}$ . L'équation de Washburn permet de calculer approximativement la pression nécessaire pour faire pénétrer le mercure dans des capillaires de 10 nm. Si l'on souhaite couvrir tout le domaine de taille de pores, il faut appliquer une pression supérieure à 70 MPa. Or cette valeur de contrainte à appliquer est du même ordre de grandeur que la contrainte de résistance à la rupture des dépôts APS. En effet, Takahashi *et al.* ont démontré que, dans le cas de dépôts APS de zircone (TBC), la contrainte de résistance à la rupture est une caractéristique mécanique qui est fonction de la porosité et les valeurs expérimentales sont de 21 et 71 MPa pour des taux de porosités respectifs de 19% et 5% [151].

### **IV.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)**

Les études menées par Antou *et al.* sur la détermination de la porosité des dépôts thermiques conventionnels (APS) ont montré que cette méthode permet de caractériser le réseau de porosité ouverte de façon reproductible et efficace. [116,120,152].

Ces études ont été réalisées au sein du Laboratoire d'ingénierie des Surfaces de Strasbourg (LISS), de l'Institut National des Sciences Appliquées de Strasbourg (INSA). Dans un souci de réaliser les analyses dans les mêmes conditions d'utilisation et avec le même montage expérimental, nous avons réalisé une étude de faisabilité sur des couches de projection thermique SPS.

#### **IV.4.1. Etude de faisabilité**

Dans cette étude, l'électrolyte utilisé est le ferricyanure de potassium :  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  à une concentration de  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ , à une température de  $20^\circ\text{C}$  sans agitation (la cellule ne le permet pas) et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée. Les mesures sont réalisées, après 30 minutes pour permettre au dépôt de s'imbiber, sur une plage de fréquence allant de 1 mHz à 1 MHz. La tension est appliquée à la valeur du potentiel libre avec une amplitude de  $\pm 5 \text{ mV}$ .

Les premières interprétations qui ont été faites reflètent tout d'abord un certain nombre de points erronés, situés dans les basses fréquences, ce qui pose problème pour la modélisation du circuit équivalent et pour l'interprétation. La plage de fréquence de 0,01 à 0,1 Hz ne donne pas de résultats fiables.

Ensuite, il a été montré qu'il n'y a pas d'unicité dans la modélisation du circuit électrique, il est donc nécessaire de bien choisir le modèle en se basant sur des critères morphologiques et géométriques. Le modèle à deux constantes de temps semble le plus réaliste.

Les résultats obtenus montrent des divergences très importantes, notamment sur les valeurs des résistances, qui servent ensuite à calculer la porosité. En effet, les mesures réalisées l'une à la suite mettent en avant un problème de répétabilité, puisque les valeurs de résistance varient d'un facteur 8, tandis que les constantes de temps et les conductances des doubles couches peuvent varier entre 30 et 70%.

#### **IV.4.2. Stabilité de la mesure**

Les essais n'ont pas été concluants, en majeure partie à cause de l'absence de stabilité dans des conditions identiques. On peut donc supposer qu'il y a une modification importante dans la chimie des solutions piégées dans le réseau de porosité. Ce qui a été confirmé lors d'essais secondaires réalisés sur les mêmes surfaces préalablement étudiées, qui se sont révélés totalement différents. Ce problème de variabilité et de répétabilité semble être redondant pour les mesures par EIS [153,154].

La seconde hypothèse, qui n'a pas pu être vérifiée est la présence de bulle d'air encore présente à l'intérieur de la porosité connectée du dépôt, ce qui aurait pour effet d'isoler certaines parties et même de les soustraire de la surface réellement étudiée.

De plus, pour deux échantillons contenant un taux de porosité similaire, la taille des pores et la géométrie de ceux-ci sont susceptibles d'intervenir dans l'analyse. Pour les pores les plus petits, nous avons affaire à un milieu confiné au sein du dépôt et rien ne permet d'assurer que ces relations sont toujours valables quelque soit le taux de porosité.

Pour conclure sur cette technique, on peut également faire l'analogie avec les problèmes rencontrés avec la mesure de densité par poussée hydrostatique et qui reste commun à tous les procédés qui font intervenir les phénomènes de mouillabilité. Ce qui laisse à penser que la totalité des pores n'est pas remplie par l'électrolyte et donc qu'une partie de la porosité reste masquée. Pour toutes ces raisons la spectroscopie d'impédance électrochimique n'a pas été retenue pour quantifier la porosité dans les dépôts SPS.

## **IV.5. Pycnométrie à Hélium (He-P)**

### **IV.5.1. Estimation de l'incertitude**

Comme il est dit précédemment (cf. II.5.3.1) la résolution spatiale de cette technique est extrêmement basse ( $\sim 0,1$  nm) ce qui lui confère un seuil de détection quasiment sans limite concernant la taille de la porosité [149]. Cependant, l'erreur commise sur la mesure est fonction de la masse de l'échantillon, en effet plus la masse va être faible, plus l'incertitude va devenir importante. La Figure IV-5 présente la courbe de déviation standard en fonction de la masse de l'échantillon.

Les dépôts SPS ne mesurant qu'une centaine de micromètres sur un diamètre de 25 mm, il est difficile d'obtenir une masse importante. C'est pourquoi nous avons commencé par estimer la déviation standard sur les mesures réalisées. Celle-ci tient compte de l'incertitude du constructeur, qui est de loin la plus faible, ainsi que la dispersion des mesures pour un même échantillon. On constate que la déviation standard et donc la dispersion des mesures décroît selon une loi proche de  $y = x^{-1}$  avec l'augmentation de la masse de l'échantillon.

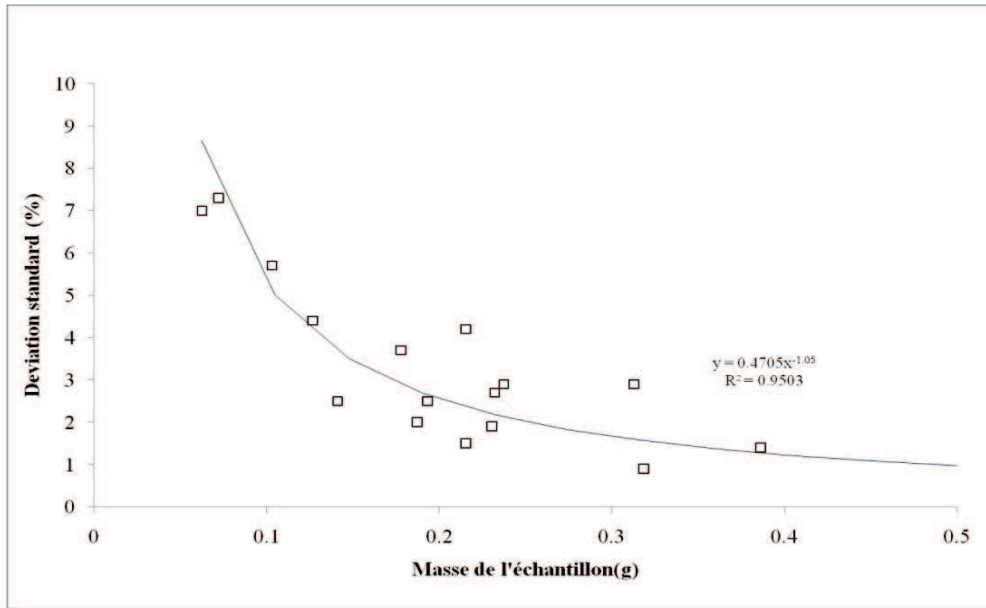


Figure IV-5 : Evaluation de la déviation standard en fonction de la masse de l'échantillon.

De plus, on note que la déviation standard est d'environ 1% pour une masse  $m = 0,4$  g ce qui est acceptable en terme d'incertitude sur la mesure.

#### IV.5.2. Les mesures de porosité fermée

Les résultats obtenus sur les différentes couches de projection thermique SPS, en fonction des différentes conditions d'élaboration sont présentés dans le Tableau IV-3 pour la torche plasma Sulzer-Metco et dans le Tableau IV-4 pour la torche labo.

Tableau IV-3 : Résultats des mesures de porosité fermée par p He-P, des dépôts SPS élaborés avec la torche Sulzer-Metco F4MB.

	Ar-He (40-20) – 500A				Ar-H <sub>2</sub> (55-5) – 500A			
	UC 001H		UC 002H		UC 001H		UC 002H	
	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm
$\rho_{\text{moy}}$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	5,9435	5,865	5,907	5,815	5,883	5,798	5,827	5,774
$\epsilon_f$ [%]	1,56 ± 0,02	2,63 ± 0,06	1,94 ± 0,06	3,45 ± 0,07	2,32 ± 0,07	3,72 ± 0,05	3,35 ± 0,03	4,17 ± 0,05

Tableau IV-4 : Résultats des mesures de porosité fermée par He-P, des dépôts SPS élaborés avec la torche labo type F4.

	Ar-He (30-30) – 600A				Ar-H <sub>2</sub> (45-15) – 600A			
	UC 001H		UC 002H		UC 001H		UC 002H	
	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm
$\rho_{\text{moy}}$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	5,613	5,461	5,546	5,128	5,481	5,800	5,302	5,669
$\varepsilon_f$ [%]	6,8 ± 0,1	9,5 ± 0,9	7,9 ± 0,3	14,9 ± 0,9	9,0 ± 0,3	3,7 ± 0,2	12,0 ± 0,3	5,9 ± 0,2

Les premiers résultats montrent des taux de porosité non connectée (*i.e.* la porosité globulaire) relativement faibles compris entre 2 et 6,5% pour la torche Sulzer-Metco F4MB et entre 4 et 15% pour la torche labo de type F4.

Concernant les paramètres opératoires, il est déjà possible de déterminer certaines tendances. Dans le cas des dépôts projetés avec la torche F4MB, on peut conclure que la distance de projection a une certaine influence sur les taux de porosité fermée : plus la distance est courte, plus la porosité fermée est faible. De même, on peut conclure que l'emploi d'hydrogène conduit à des taux de porosité fermée plus importants que l'utilisation d'hélium pour les mélanges plasmagènes. Pour finir, une suspension comportant des particules de 50 nm de diamètre en moyenne (UC 001H) permet d'obtenir des porosités fermées plus faibles, comparée à une poudre plus grossière (UC 002H).

Cependant, on observe que les intervalles de confiance sont beaucoup plus importants dans le cas des dépôts SPS élaborés à l'aide de la torche labo. type F4, que pour les dépôts projetés avec la torche Sulzer-Metco F4MB. En effet l'erreur commise sur la mesure est 10 fois plus importante dans le cas de la torche labo type F4. Ce qui reflète directement un problème de reproductibilité, non pas de la mesure, mais de l'élaboration des dépôts SPS avec la torche de type F4. En effet, le banc de projection industriel Sulzer-Metco utilise une interface numérique (Multicoat) pour le réglage des paramètres cinématiques, tandis que la configuration de l'autre banc de projection est totalement différente et possède une cinématique moins précise. Cette différence joue énormément sur la reproductibilité de l'élaboration des dépôts.



La méthode de détermination de la porosité fermée par pycnométrie à hélium fournit des résultats corrects et encourageants, cependant pour caractériser la structure poreuse des couches de projections SPS. Il est nécessaire d'atteindre également les autres types de porosités, à savoir, le réseau de pores connecté ainsi que la porosité totale. C'est pourquoi même si cette technique est valide, elle ne suffit pas à elle-même.

### IV.5.3. Première approche d'une structure multi-échelle

Si l'on se focalise sur les résolutions spatiales des méthodes de pycnométrie (He-P) et de poussée hydrostatique (AP), respectivement aux alentours de 0,1 nm et 1µm. On s'aperçoit alors que la méthode hydrostatique va considérer une partie de la porosité ouverte mesurée par He-P comme étant fermée, c'est le cas des pores ouverts mais de diamètre inférieur à 1µm. La Figure IV-6 schématise ce phénomène, d'autres géométries peuvent également masquer une partie de la porosité (« bottle neck » par exemple) mais elles ne sont pas présentées dans ce cas.

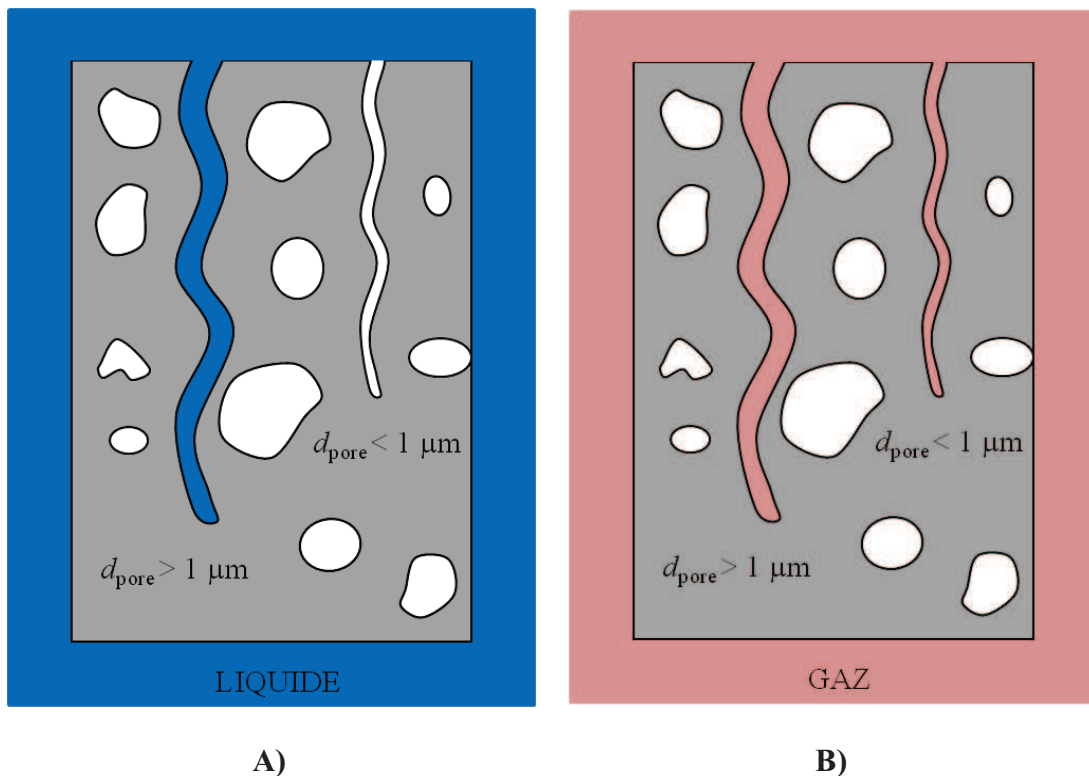


Figure IV-6 : Détail des porosités considérées ; A) dans le cas de la poussée hydrostatique (AP) ; B) dans le cas de la pycnométrie (He-P). En gris le matériau, en blanc la porosité fermée.

Il est alors possible de confronter les mesures par poussée hydrostatique à celles réalisées par pycnométrie, afin de donner plus de détails sur la structure poreuse des couches de projection thermique SPS.

Les taux de porosité fermée mesurés par poussée hydrostatique sont les plus importants, car cette méthode intègre les pores de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  dans la porosité non-connectée. Tandis que la pycnométrie n'a pas de limite de résolution, elle considère donc uniquement les porosités fermées et non-connectées à l'atmosphère extérieure, ce qui explique les taux de porosité plus faibles.

La différence entre des taux de porosité fermée mesurés par AP et par He-P donne donc une information sur la porosité ouverte et interconnectée, dont le diamètre est inférieur à 1  $\mu\text{m}$  environ (cf. Tableau IV-5).

**Tableau IV-5 : Taux de porosité fermée représentatif des pores inférieurs à 1  $\mu\text{m}$ , pour les dépôts élaborés avec la torche Sulzer-Metco F4MB.**

	Ar-He (40-20) – 500A				Ar-H <sub>2</sub> (55-5) – 500A			
	UC 001H		UC 002H		UC 001H		UC 002H	
	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm
$\varepsilon_f^{\phi < 1\mu m}$ [%]	3,1	0,8	4,5	1,0	1,5	1,8	3,3	4,5

Cependant, il ne s'agit là que d'une estimation et les valeurs sont uniquement données à titre indicatif sans tenir compte des incertitudes relatives à chacune des techniques. On s'aperçoit alors que les dépôts SPS possèdent bien un réseau de porosité ouverte dont la taille caractéristique (dans ce cas le diamètre) est inférieure au micromètre. Cette porosité ouverte sub-micrométrique peut représenter des taux allant de 0 à 5% en fonction des paramètres de projection.

Pour un mélange Ar-He 33% vol. - 500A, on remarque que la distance de projection la plus grande (50 mm) donne des dépôts possédant un volume, de pores fermés inférieurs à 1  $\mu\text{m}$  ( $\varepsilon_f^{\phi < 1\mu m}$ ), très faible ce qui signifie que les 9/10ème de la porosité fermée possède des dimensions micrométriques.

Alors que pour la distance de projection de 30 mm, le rapport des volumes entre porosité sub-micrométrique ( $< 1\mu\text{m}$ ) et micrométrique ( $>1\mu\text{m}$ ) est d'environ 1/2. Cela signifie que ces dépôts possèdent une certaine quantité  $X$  de pores fermés micrométriques, représentant la moitié du volume total de porosité fermée. Ainsi, la moitié restante correspond donc aux pores de taille sub-micrométrique, mais cette fois la quantité  $Y$  de pores est beaucoup plus importante, d'après la relation cubique entre le volume et le diamètre.

## IV.6. Diffusion des rayons-X aux très petits angles (USAXS)

### IV.6.1. Spectre de diffusion

Les résultats bruts des mesures USAXS font apparaître l'intensité de diffusion en fonction de l'évolution du vecteur  $q$  (cf. Figure IV-7). Dans un premier temps, la totalité des échantillons ont été analysés par cette technique afin d'étudier l'influence des paramètres de projection des dépôts SPS. Les courbes de diffusion  $\log(I) = \log(q)$ , présentes en Figure IV-7, font apparaître deux domaines :

- pour  $q \in ] 10^{-4} ; 5.10^{-3}] \text{ \AA}^{-1}$ , c'est-à-dire les « petits » vecteurs de diffusion qui correspondent aux pores de grande taille. Les comportements sont relativement différents et ils tendent à s'unifier lorsque  $q$  augmente. La diffusion dans cet intervalle correspond à la porosité la plus volumineuse et les évolutions distinctes reflètent l'effet des paramètres de projection thermique.
- pour  $q \in ] 5.10^{-3} ; 10^{-1}] \text{ \AA}^{-1}$ , c'est-à-dire pour les « grands » vecteurs de diffusion et donc les porosités de petite taille. L'évolution de l'intensité diffusée semble être relativement uniforme pour l'ensemble des échantillons analysés, la décroissance est quasi-linéaire avec un léger point d'inflexion autour de  $3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Ce comportement similaire en fonction des paramètres opératoires laisse à penser que les couches de projection thermique SPS possèdent une porosité intrinsèque.

Pour des valeurs de  $q$  plus élevées (*i.e.*  $q > 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ), un phénomène de diffusion multiple apparaît et vient entacher l'analyse et la modélisation, c'est pourquoi ce domaine est volontairement exclu, afin d'obtenir une corrélation maximale avec le modèle utilisé.

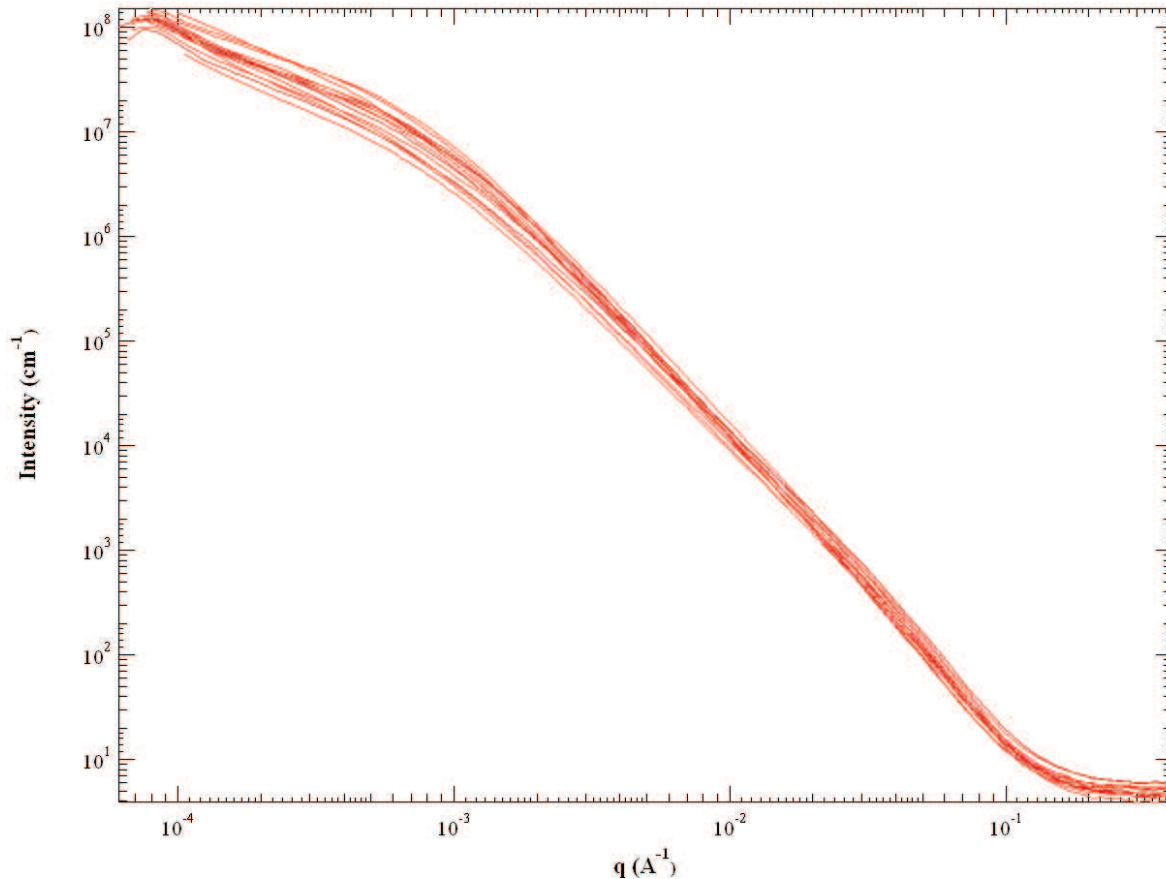


Figure IV-7 : Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur  $q$ .

Le modèle qui est utilisé par la suite pour la modélisation de la courbe de diffusion a été choisi à partir des observations microscopiques réalisées sur des échantillons fracturés. Les fractographies à haute résolution ont montré des porosités aux allures globulaires qui peuvent être assimilées à des géométries sphéroïdales.

Elle apparaît comme la géométrie se rapprochant le plus de nos observations, parmi celles proposées par le logiciel (cylindre, core/shell, agrégat fractal, disque...). De plus, cette géométrie possède un facteur de forme variable, qui correspond à l'aplatissement de la sphère en ellipsoïde (rapport  $l/L$ ).

Dans notre cas, nous garderons le facteur de forme égal à un ce qui correspond à une sphère, l'influence du facteur de forme sur la distribution de la porosité est étudiée en §IV.6.5.

#### IV.6.2. *Distribution de la porosité*

La distribution du volume de porosité en fonction de la taille des pores des dépôts SPS a été modélisée à l'aide du module « *Size distribution tool* ». Pour cette série d'analyse la valeur de

contraste utilisée est de  $1898,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-4}$  ce qui correspond à une longueur d'onde de  $0,73363 \text{ \AA}$  et le calcul de la distribution est réalisé sur la totalité du domaine, c'est-à-dire de  $10^{-4}$  à  $10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  environ. La Figure IV-8a montre les détails d'une distribution du volume de porosité en fonction de la taille des pores obtenue pour un échantillon élaboré avec la torche Sulzer-Metco, sous Ar-He (40-20) et 500 A, à 30 mm de distance avec la poudre UC 002H.

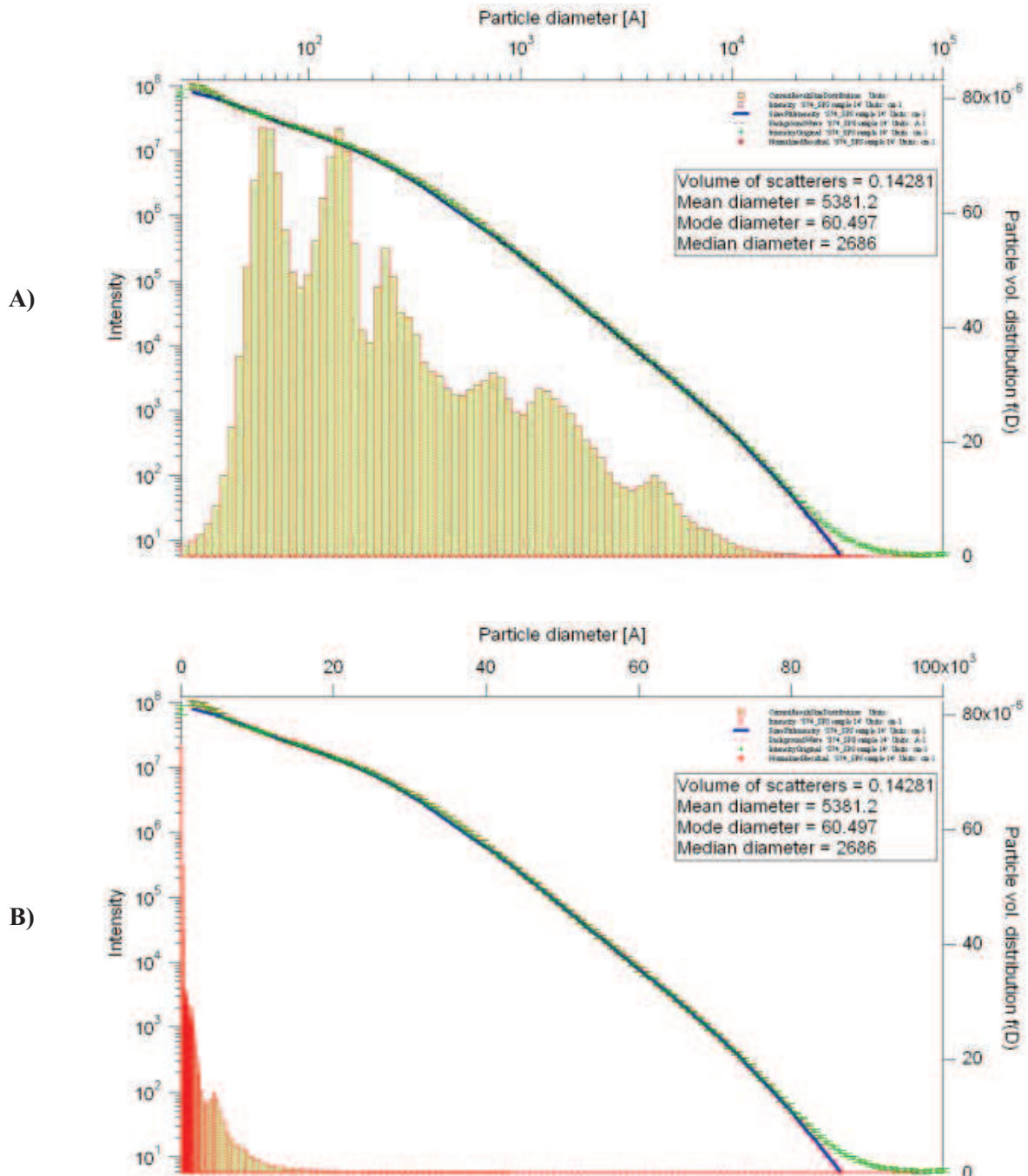


Figure IV-8 : Représentation de la distribution du volume poreux en fonction du diamètre des pores ; A) échelle logarithmique ; B) échelle linéaire.

La répartition statistique de la porosité dévoile une distribution multimodale, qui semble comporter plusieurs populations pseudo Gaussienne. La représentation de la distribution est également importante, la Figure IV-8a) utilise une échelle de taille de pore logarithmique ce qui met en avant la présence, en très grand nombre, de pores dont la taille caractéristique est sub-micrométrique. Mais la Figure IV-8b) qui utilise une échelle linéaire, démontre que la majeure partie du taux de porosité provient du volume des pores les plus gros.

Donc la porosité des couches de projection thermique SPS semble être composée en majeure partie de pores de taille micrométrique ainsi que d'une forte population de pores nanométriques présents en très grand nombre, mais dont la contribution volumique est très faible. La présence de ces pores de faible taille contribue à expliquer la faible diffusivité thermique des dépôts SPS de zircone yttrée.

### IV.6.3. Grandeurs caractéristiques

Une fois la distribution du volume de porosité en fonction de la taille des pores modélisée, il est ensuite possible d'accéder aux taux de porosité, représentés par le volume de particules diffusantes (scatterers volume), ainsi qu'aux grandeurs statistiques sur les tailles de porosité : le diamètre de pores moyen, le diamètre de pore médian qui correspond à la valeur centrale de la distribution, ainsi que le mode qui correspond au diamètre de pore le plus représenté. Les résultats obtenus pour les couches de projection thermique SPS sont indexés dans le Tableau IV-6 et le Tableau IV-7 ci-dessous :

**Tableau IV-6 : Résultats des mesures de porosité par USAXS pour les dépôts SPS élaborés avec la torche Sulzer-Metco F4MB.**

	Ar-He (40-20) – 500A				Ar-H <sub>2</sub> (55-5) – 500A			
	UC 001H		UC 002H		UC 001H		UC 002H	
	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm
$\epsilon_{\text{tot}}$ [%]	15,5	19,5	14,3	18,4	16,1	20,6	12,9	19,3
$d_{\text{moy}}$ [nm]	493	555	538	629	615	553	596	567
$d_{\text{median}}$ [nm]	297	343	268	395	362	346	344	370
$d_{\text{mode}}$ [nm]	6	7	5	6	6	7	6	7

Tableau IV-7 : Résultats des mesures de porosité par USAXS pour les dépôts SPS élaborés avec la torche labo type F4.

	Ar-He (30-30) – 600A				Ar-H <sub>2</sub> (45-15) – 600A			
	UC 001H		UC 002H		UC 001H		UC 002H	
	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm	30 mm	50 mm
$\varepsilon_{\text{tot}}$ [%]	20,8	23,8	10,9	20,1	13,2	22,8	16,0	19,1
$d_{\text{moy}}$ [nm]	513	595	530	550	656	618	426	631
$d_{\text{median}}$ [nm]	301	400	307	429	381	413	368	427
$d_{\text{mode}}$ [nm]	6	5	6	4	5	6	6	8

Ces premiers résultats sur la mesure de la porosité semblent démontrer que cette technique est correctement adaptée à la structure des dépôts SPS.

Les taux de porosités varient entre 10 et 23% selon les paramètres opératoires de projection et il apparait que les diamètres moyens et médians sont inférieurs au micromètre, ce qui confirme le caractère sub-micrométrique de la porosité, observé par microscopie électronique.

Concernant les valeurs de diamètres de pores, la valeur médiane est plus significative que la valeur moyenne qui aura tendance à donner des valeurs légèrement supérieures, compte tenu du volume des pores micrométriques. Le diamètre de pore médian s'étend donc de 300 à 430 nm en fonction des paramètres de projection. Le diamètre mode des distributions de taille reste relativement constant pour tous les échantillons et il se situe entre 5 et 8 nm.

On peut donc conclure que les couches de projection thermique SPS comportent, de manière intrinsèque, un très grand nombre de pores nanométriques. Ce qui appuie nos hypothèses expliquant la faible diffusivité thermique apparente des dépôts SPS (cf. III.3.1).

Une première analyse des ces résultats va nous permettre d'observer l'influence des différents paramètres de projection utilisés dans cette étude. Cependant, il est important de garder à l'esprit que les paramètres ne peuvent être comparés qu'entre eux et pour des conditions identiques, par exemple il faut comparer l'influence des distances de projection sur des échantillons élaborés avec une torche, un mélange plasmagène et une poudre identique.



#### **IV.6.3.1. Influence de la distance de projection**

Afin de déterminer l'influence de la distance de projection, il convient donc de comparer les échantillons élaborés avec un même mélange gazeux, une même torche et la même poudre de départ. Ainsi, si l'on compare les valeurs deux à deux, pour les dépôts réalisés avec un mélange Ar-He (40-20) – 500 A, la poudre UC 001H et la torche F4MB (cf. Tableau IV-6), le taux de porosité est de 15,5% pour la distance de projection de 30 mm et 19,5% pour 50 mm. Si l'on compare de cette manière les autres valeurs, on s'aperçoit que la tendance reste la même pour toutes les conditions de projection.

On peut donc conclure que plus la distance de projection est courte, plus le dépôt est dense.

#### **IV.6.3.2. Influence de la taille de la poudre d'Y-PSZ**

Comme précédemment la comparaison se fait deux à deux et une tendance générale peut être observée. Dans le cas des échantillons élaborés avec la poudre UC 002H les taux de porosités apparaissent plus faibles que pour les dépôts réalisés avec la poudre UC 001H (cf. Tableau IV-6 et Tableau IV-7). Ces observations sont relativement surprenantes, puisque en toute logique la diminution de la taille des particules devrait entraîner une baisse de la porosité. Or, si l'on se réfère aux distributions granulométriques des poudres (cf. §II.1.3), le diamètre moyen de la poudre UC 001H est quasiment dix fois inférieur à celui de la poudre UC 002H.

Cette conclusion oriente donc la réflexion sur les phénomènes qui surviennent de l'injection de la suspension dans le cœur du plasma jusqu'à l'impact des particules sur le substrat.

En effet, les observations microscopiques réalisées sur les différents dépôts ne révèlent pas de différence majeure sur la taille ou l'épaisseur des lamelles pour les deux poudres utilisées. Seule la dimension des particules sphériques (resolidifiées) au sein du dépôt peut renseigner sur la poudre de départ. La granulométrie la plus fine est identifiable grâce à la présence de particules sphériques inférieures à 100 nm, uniquement présente dans la poudre UC 001H.

Ceci laisse supposer qu'une partie des particules les plus fines s'agglomère durant leur trajet au cœur du plasma, pour former des gouttes dont le volume sera suffisant pour que la particule s'étale correctement sur le substrat. Tandis qu'une autre partie de ces petites particules va rester dispersée à l'état de grains nanométriques et ainsi être caractérisée par un nombre de Stokes très faible, ce qui conduit les particules dans les zones les plus froides du plasma (effet de thermophorèse) et diminue fortement leur capacité à s'étaler sur le substrat [34-35]. Les taux de porosité totale plus élevés, mesurés sur les échantillons élaborés avec la

poudre UC 001H, peuvent être expliqués par l'inclusion de particules sphériques pendant la construction du dépôt, ce qui induit la formation de pores au sein du dépôt.

#### **IV.6.3.3. Influence des mélanges de gaz plasmagène**

Concernant l'influence du mélange de gaz plasmagène, la tendance n'est pas aussi franche que pour les distances de projection. Du point de vue de la porosité globale, il n'est pas possible de conclure sur l'influence des gaz plasmagènes. Bien que leurs effets soient bien connus, tels que la fluctuation du pied d'arc, l'augmentation de la conductivité thermique due à l'hydrogène et de la viscosité due à l'hélium, il n'est pas possible de relier clairement ces propriétés à la porosité totale des dépôts SPS.

#### **IV.6.3.4. Influence de la torche de projection**

Les premières mesures de porosité réalisées par He-P ont permis de noter que le banc de projection, qui utilise la torche de type F4 développée au laboratoire, est entaché d'un problème de reproductibilité lors de l'élaboration des dépôts SPS (cf. IV.5).

Dans le cas des analyses USAXS, l'erreur sur la mesure est déterminée plus loin dans le document (cf. IV.6.5) car le nombre d'échantillons n'a pas permis lors de la première séance d'approcher l'incertitude des mesures. Cependant, on peut déjà observer que pour des paramètres d'élaboration identiques pour les deux torches ont donné des taux de porosités relativement différents, même si les tendances semblent être similaires. En effet les taux de porosités mesurés sur les échantillons élaborés à l'aide de la torche labo type F4 sont tous supérieurs à ceux correspondants aux échantillons réalisés à l'aide de la torche de projection Sulzer-Metco F4MB. La comparaison entre les deux torches plasma démontre les taux de porosités sont compris entre 11 et 24% pour la torche type F4 et entre 13 et 19,5 % pour la torche F4MB, l'écart relatif des taux de porosités est en moyenne de 14,5% et peut atteindre les 25 %.

#### **IV.6.4. Classification des tailles des pores**

Comme nous l'avons déjà noté précédemment, les distributions du volume de porosité en fonction des diamètres de pores présentent une forte population de pores nanométriques. De plus, cette présence semble se confirmer quelque soit les paramètres d'élaboration des dépôts SPS. Les valeurs de modes présentées précédemment (cf. Tableau IV-6 et Tableau IV-7) ont été déterminées sur l'ensemble de la distribution. Cependant, si l'on superpose les distributions obtenues pour différents paramètres d'élaborations, on s'aperçoit que les courbes

coïncident suffisamment pour que l'on puisse déterminer plusieurs populations de porosité (cf. Figure IV-9 et Figure IV-10), pour lesquelles il est également possible de recalculer le mode.

Après superposition des différentes distributions, plusieurs populations de pores apparaissent, nous avons choisi de les répartir en 5 classes. La Figure IV-9 montre que les trois premières populations sont relativement resserrées avec des valeurs de diamètre mode peu dispersées, de plus, on observe une bonne superposition des courbes.

La Figure IV-10 expose les deux dernières populations correspondantes aux porosités de taille plus importante. Pour celles-ci la superposition est plus délicate et les frontières entre les deux populations sont moins bien définies. La Figure IV-11 regroupe l'évolution du diamètre mode des populations 1 à 3, pour les différentes conditions de projection.

On observe donc que l'évolution du diamètre mode est similaire, de la population 1 à 3, pour un large panel de paramètre de projection. Pour les populations 4 et 5, dont les évolutions ne sont pas représentées sur la graphique, les valeurs de diamètre mode commencent à diverger entre 80 et 150 nm pour la population 4 et entre 300 et 400 nm pour la population 5.

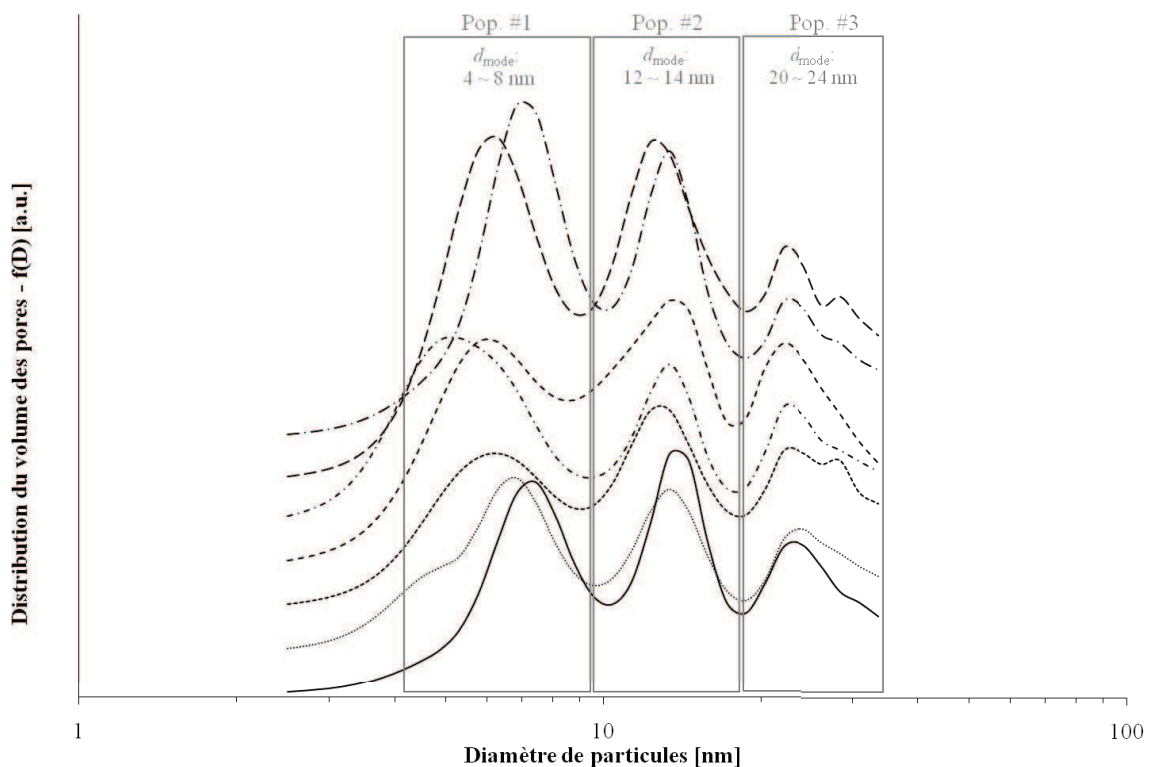


Figure IV-9 : Détails des distributions de taille de pores – Représentation des 3 premières populations de pores nanométriques pour différentes conditions d'élaboration.

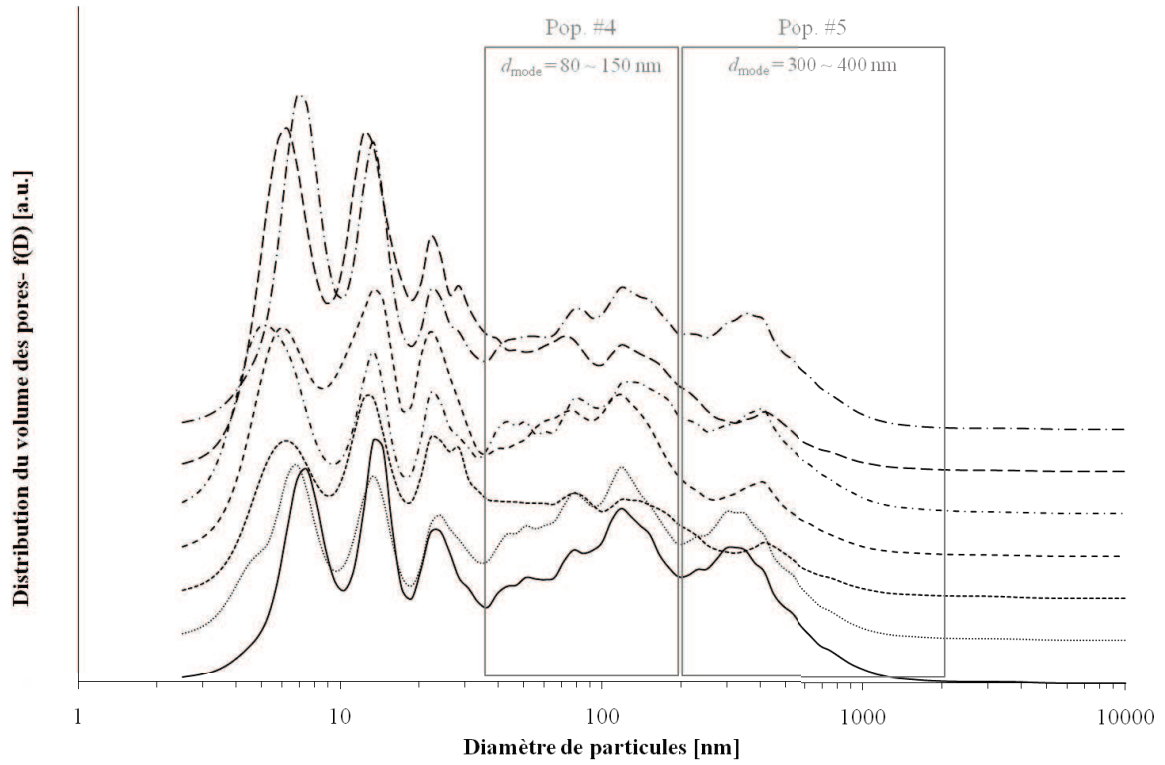


Figure IV-10 : Représentation des populations des pores les plus larges, pour différentes conditions d'élaboration.

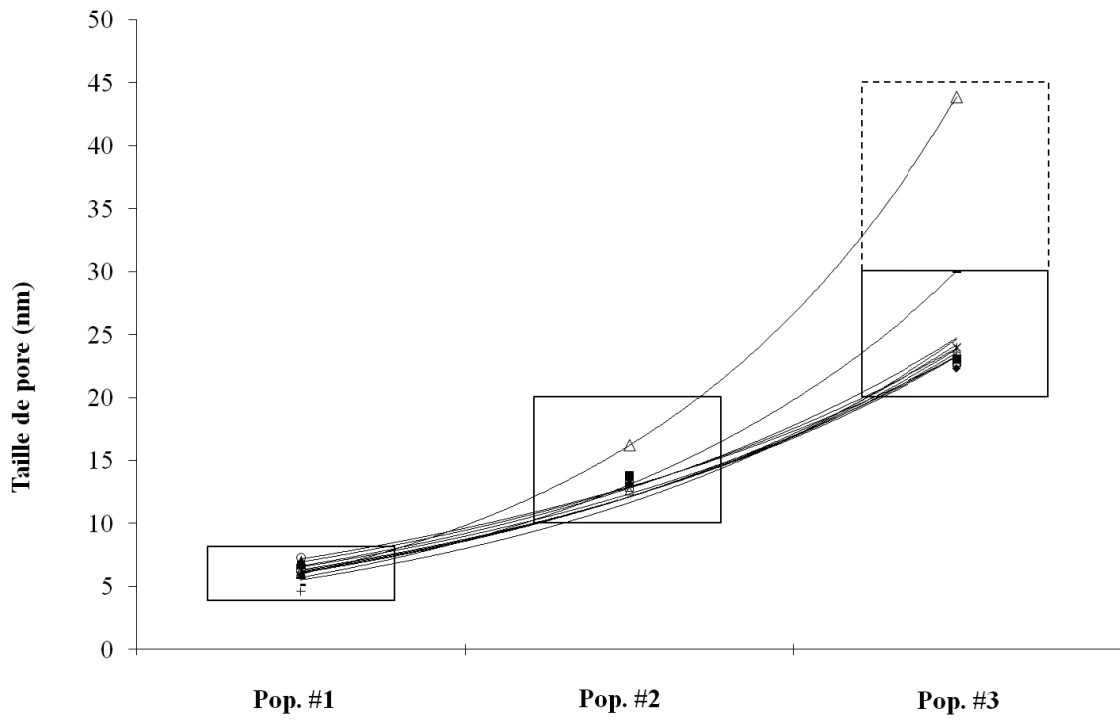


Figure IV-11 : Evolution de la taille des pores en fonction des populations et pour les différents paramètres opératoires.

Ces résultats permettent de conclure que les couches de projection thermique SPS présentent une porosité nanométrique intrinsèque, dont les pores sont présents en très grand nombre mais représentent un faible volume. En effet, les pores de dimension supérieure à 40 nm représentent entre 87 et 96% de la porosité totale en fonction des paramètres d'élaborations, ainsi qu'une porosité microscopique qui semble être fonction des conditions d'élaboration des dépôts.

#### IV.6.5. Influence du modèle sphérique et incertitudes

Dans cette partie, nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'influence du modèle sur la détermination du taux de porosité et des grandeurs caractéristiques. Puis nous porterons la réflexion sur les différentes incertitudes engendrées par la réalisation et la reproduction des dépôts SPS.

Comme nous l'avons précisé plus haut (cf. IV.6.1), l'allure de la distribution dépend principalement du modèle choisi pour la porosité. Nous avons sélectionné un modèle de pores sphériques, à partir des observations microscopiques et nous avons étudié l'effet du facteur de forme sur la distribution de la porosité et les grandeurs caractéristiques. La Figure IV-12 schématise la géométrie des pores en fonction du ratio longueur/largeur. Lorsque le facteur de forme est inférieur à 1, la porosité s'allonge perpendiculairement à la trajectoire du faisceau de rayons-X incident (*i.e.* sens d'analyse). Tandis que pour un facteur supérieur à 1, le pore s'allonge parallèlement à l'axe du faisceau.

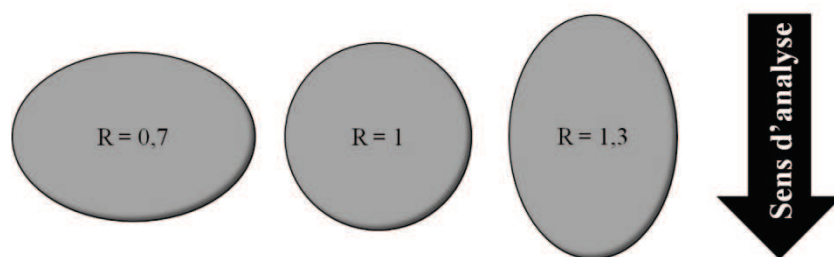


Figure IV-12 : Représentation de la géométrie des pores en fonction du facteur de forme.

La Figure IV-13 représente les distributions de la porosité en fonction du facteur de forme  $R$ , pour un échantillon élaboré avec la torche Sulzer-Metco F4MB et un mélange Ar-He (40-20) – 500 A à une distance de 30 mm et la poudre UC 001H.

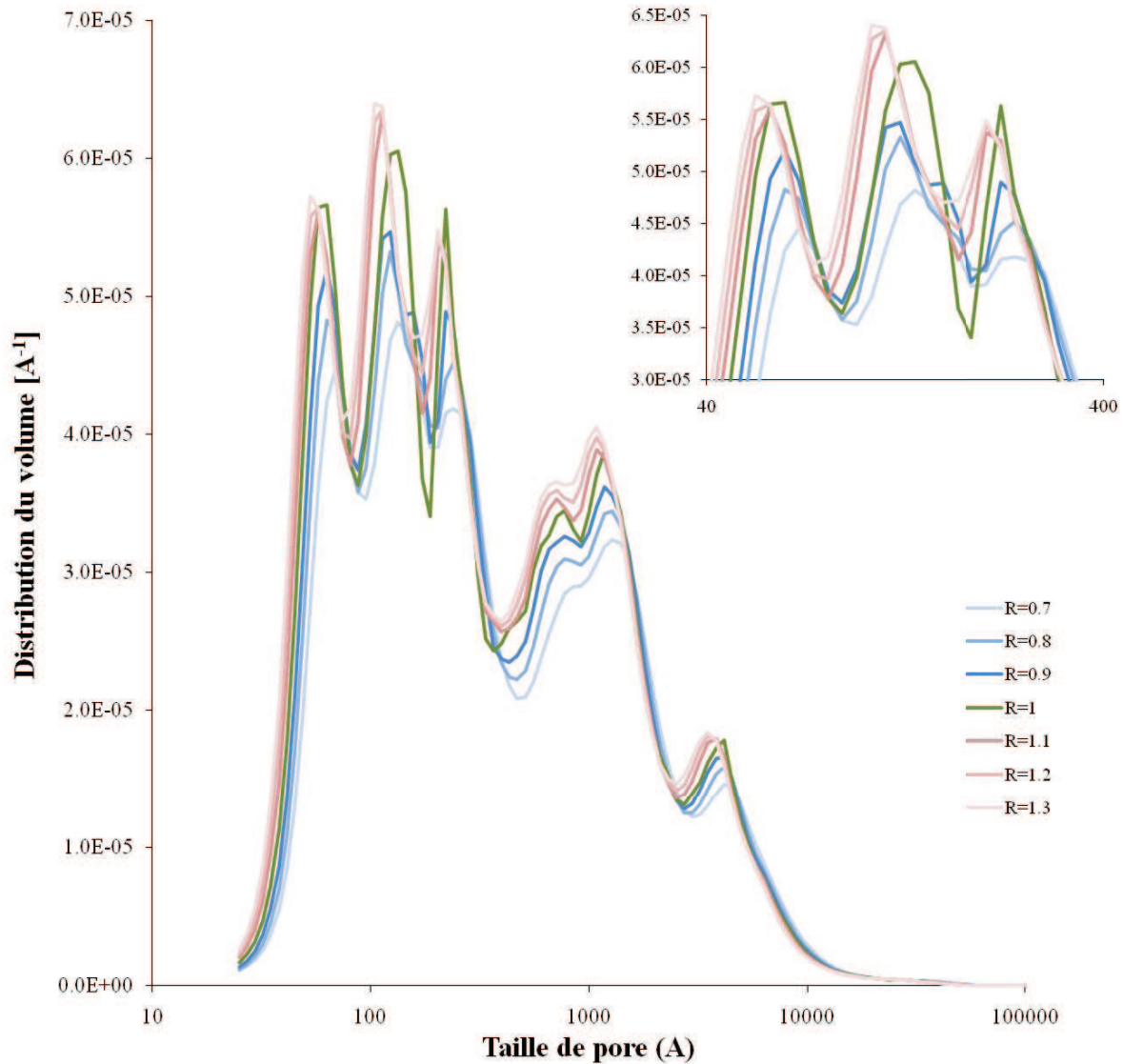


Figure IV-13 : Influence de la variation du ratio l/L sur la distribution des tailles de pores.

On observe que la variation du facteur de forme influe sur la distribution en taille de la porosité, qui se déplace légèrement sur l'axe des abscisses et des ordonnées. La variation du facteur de forme entre 0,7 et 1 entraîne une modification du taux de porosité de 0,02%, tandis qu'entre 1 et 1,3 le taux de porosité augmente de 0,06%. Concernant les paramètres caractéristiques de la porosité, les incertitudes sur le diamètre mode et médian sont respectivement de  $\pm 0,8$  nm et  $\pm 70$  nm.

Aux vues des ces résultats on peut donc conclure que l'aspect de la porosité n'entraîne pas de variation conséquente ( $< 0,1\%$ ), ni sur les caractéristiques de la porosité, ni sur la distribution du volume de porosité.

D'un autre coté, nous avons étudié les erreurs et les incertitudes apportées à la fois par la reproduction de dépôts SPS pour des paramètres opératoires donnés, par l'homogénéité ou l'hétérogénéité des dépôts.

Les analyses USAXS ont été réalisées à plusieurs mois d'intervalles, ce qui a nécessité de reproduire les échantillons avec des paramètres opératoires identiques. Les mesures effectuées montrent des écarts relatifs de 1 à 7%, pour des échantillons provenant d'un même dépôt. Cette variation renseigne donc sur la manière, homogène ou hétérogène, dont est répartie la porosité dans les couches de projection thermique.

Par ailleurs, nous avons estimé l'écart-type entre les analyses qui ont porté sur des dépôts identiques mais élaborés séparément. Les disparités entre les taux de porosité mesurés s'élèvent alors entre 8 et 20%. Cette fois l'incertitude sur la mesure reflète la reproductibilité d'élaboration des dépôts SPS.

#### **IV.7. Combinaison des techniques USAXS et He-P**

Afin de qualifier et quantifier au mieux la porosité contenue dans les dépôts SPS nous avons combiné les résultats obtenus par pycnométrie à ceux obtenus par diffusion des rayons-X. En effet, les deux techniques possèdent une certaine complémentarité en termes de détermination de la porosité. Les analyses USAXS mesurent la porosité totale tandis que la He-P n'accède qu'à la porosité fermée, la combinaison des deux mesures permet donc d'approcher la porosité ouverte, contenue dans les couches de projection thermique SPS.

Il est important de garder à l'esprit qu'il ne s'agit que d'une estimation de la porosité ouverte interconnectée, puisque les mesures sont réalisées avec des techniques d'analyses différentes qui possèdent leur propre résolution. Cependant, les résolutions spatiales des analyses par USAXS et He-P sont quasiment équivalentes face à l'échelle du dépôt et les incertitudes assez faibles pour que l'on puisse comparer les taux de porosité fermée avec les taux de porosité totale pour en estimer les taux de porosité ouverte et connectée. La Figure IV-14 résume les précédents résultats obtenus pour la détermination de la porosité dans les dépôts SPS.

La combinaison de ces deux techniques de caractérisation permet de situer les taux de porosité ouverte entre 9,6% et 16,9% pour des dépôts réalisés respectivement avec un mélange (Ar-H<sub>2</sub> 8% vol.) – 500 A, la poudre UC 002H, une distance de 30 mm ; et avec un mélange (Ar-He 33% vol.) – 500 A, la poudre UC 001H et une distance de 50 mm.



Ces taux de porosités ouvertes interconnectées représentent 75 à 88% de la porosité totale, en valeurs relatives. Les dépôts SPS possèdent le même ratio de porosité ouverte que les dépôts APS conventionnels. Cependant, il est clair que la structure des couches de projection thermique SPS est différente puisque ni les fissures verticales (intra-lamellaires), ni horizontales (intra-lamellaires) n'ont été détectées lors des observations microscopiques. Or dans le cas des dépôts APS ce sont ces fissures qui créent le réseau de porosité.

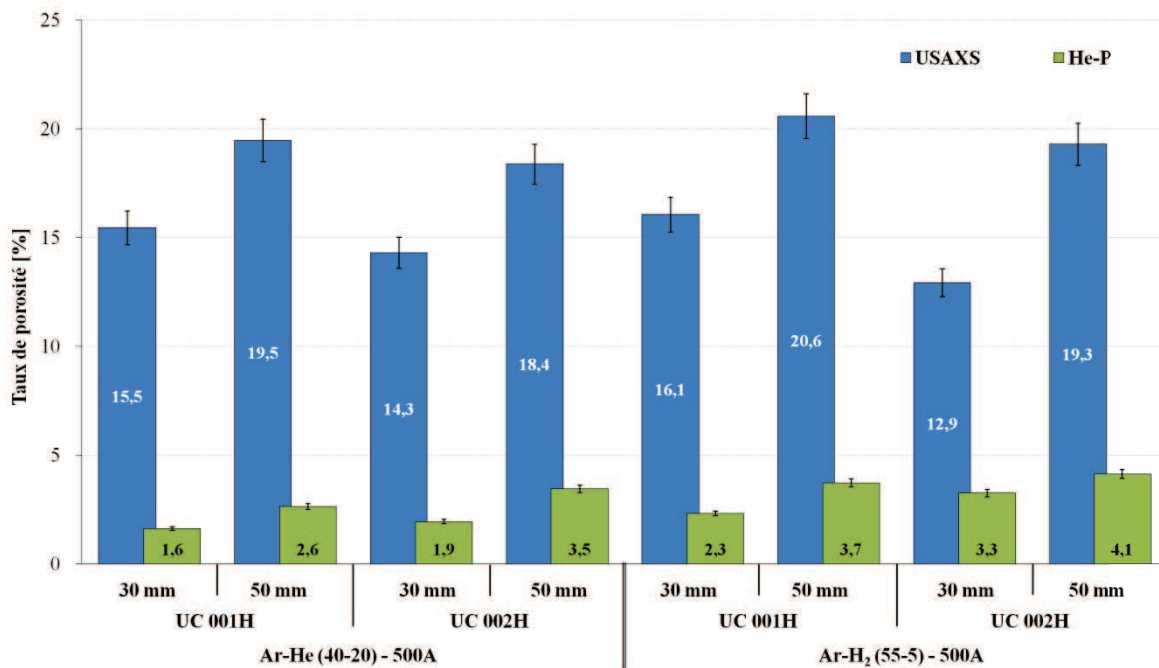


Figure IV-14 : Comparaison des mesures de porosités réalisées par USAXS et He-P, en fonction des paramètres d'élaboration des dépôts SPS.

Si l'on considère les taux de porosité ouverte, le mélange Ar-He conduit à des valeurs sensiblement identiques à celle d'un mélange Ar-H<sub>2</sub>. En effet, le mélange Ar-He conduit à porosité fermée plus faible, mais également à une porosité totale plus faible ce qui donne un rapport  $\epsilon_f/\epsilon_{tot}$  quasiment constant pour les deux mélanges de gaz plasmagènes.

Concernant les distances de projection, les taux de porosités (ouverte interconnectée et globulaire) ont un comportement qui suit la même tendance que la porosité totale (cf. §IV.6.3.1), c'est-à-dire lorsque la distance de projection diminue, les différents taux de porosités diminuent également.

## IV.8. Conclusions

Tout au long de ce chapitre, nous avons exposé les différentes méthodes de quantification de la porosité employées dans cette étude pour caractériser les couches de projection thermique SPS. Il ne s'agit cependant que d'une liste non exhaustive de techniques de caractérisation de la porosité, en effet, il existe de nombreux procédés utilisant l'imagerie (IRM, Tomography) ou les propriétés physique des dépôts comme les mesures d'impédances ou de constantes diélectriques qui sont fonction de la porosité intrinsèque des dépôts [155].

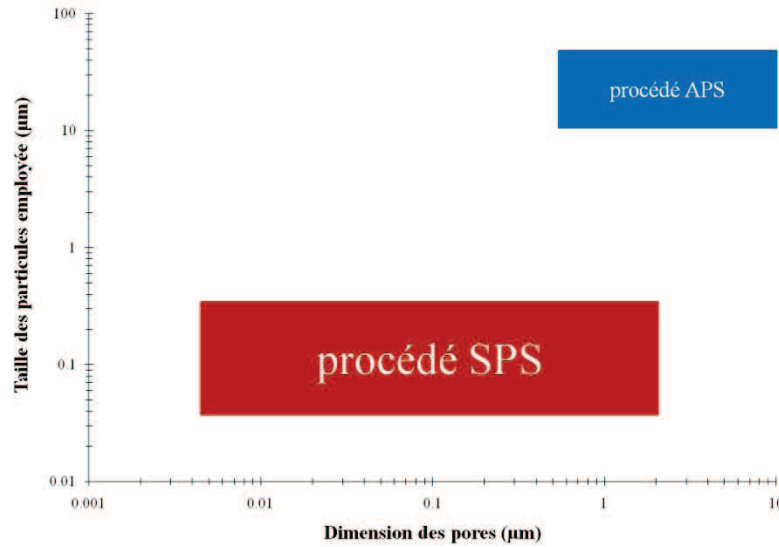
Les observations et les analyses conventionnelles, réalisées sur les dépôts élaborés par projection plasma de suspension, nous ont amenés à revoir notre approche de la porosité contenue dans dépôts SPS. Nous avons démontré que les techniques d'analyses conventionnelles, largement utilisées pour quantifier la porosité des dépôts APS, ne sont pas forcément pertinentes à l'égard des dépôts SPS.

La préparation des échantillons et l'observation microscopique s'avèrent particulièrement inadaptées pour les coupes transversales polies, ce qui empêche donc toute utilisation du procédé d'analyse d'images (IA).

Les méthodes basées sur les phénomènes de mouillabilité ou de percolation d'un liquide se sont révélées inadaptées, telle la mesure de densité par poussée hydrostatique (AP), la porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) ou encore la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Les analyses par pycnométrie à hélium (He-P) ont montré que cette technique de caractérisation est adaptée aux couches de projection thermique SPS, de par la faible taille des atomes de gaz et la bonne répétabilité des mesures. Cependant, cette technique ne s'adresse qu'à la porosité fermée, elle ne se suffit donc pas à elle-même. Mais les résolutions quasi-identiques des techniques AP et He-P permettent d'estimer une partie du réseau de porosité ouverte dont le diamètre est inférieur au micron.

Enfin, nous nous sommes orientés vers une technique d'analyse plus lourde, qui est la diffusion des rayons-X aux très petits angles (USAXS). Ce procédé de caractérisation a prouvé sa pertinence face à la détermination de la porosité contenue dans les dépôts SPS, ce qui a également permis d'apprécier plus justement les tailles caractéristiques des pores et par la même d'appuyer nos conclusions précédentes sur les autres méthodes (cf. Figure IV-15). Cette technique d'analyse permet d'atteindre la porosité totale, mais sans pouvoir discriminer la porosité fermée et la porosité ouverte interconnectée.



**Figure IV-15 : Comparaison des dimensions caractéristiques de la porosité et des particules utilisées dans les procédés APS et SPS.**

Les informations tirées de l'analyse USAXS permettent déjà d'argumenter les faibles valeurs de diffusivité thermique mesurées dans le chapitre III (cf. III.3). En effet, le caractère nanométrique des pores ainsi que leur nombre important au sein du dépôt laissent à penser à un effet prononcé de raréfaction de l'écoulement gazeux à l'intérieur des pores [139], qui peut avoir lieu lorsque les dimensions caractéristiques du système (*i.e.* diamètres des pores dans notre cas) sont supérieures au libre parcours moyen des molécules du gaz [156]. Cependant, l'effet de raréfaction n'est pas la seule piste envisageable car la diminution de la taille des précurseurs a entraîné l'augmentation, du nombre d'interface et donc de la résistance thermique de contact au sein du dépôt. De plus, la taille nanométrique des cristaux qui composent les particules écrasées peut laisser penser à des mécanismes quantiques de diffusion des phonons aux interfaces des monocristaux, ou à des processus *Umklapp*, limitant les transferts thermiques [157]

La combinaison de ces deux dernières techniques de caractérisation, USAXS et He-P, a néanmoins permis la quantification de la porosité globale et du taux de pores fermés, ainsi qu'une estimation précise de la porosité ouverte interconnectée.

Dans un second temps, nous avons cherché à déterminer l'influence des paramètres d'élaboration des dépôts SPS :

- la distance de projection a un effet significatif sur les différents taux de porosité et semble être le paramètre le plus influant parmi ceux étudiés. Les résultats montrent que plus la distance de projection est courte, plus les dépôts sont denses.

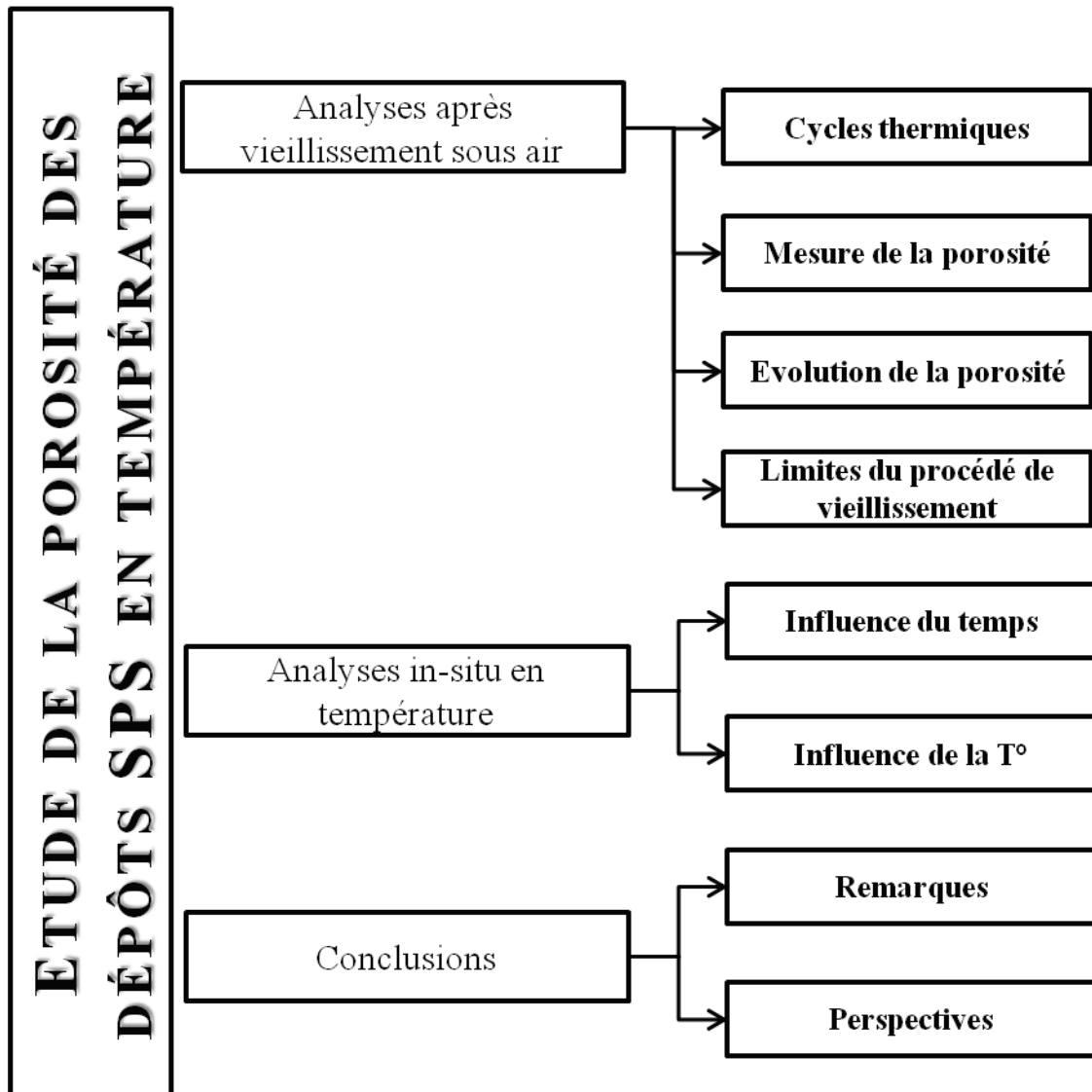
- Le diamètre de grain des poudres utilisées pour réaliser les suspensions apparaît comme ayant un effet indirect sur la porosité, une taille moyenne de particule de 350 nm permet d'obtenir un dépôt nanostructuré plus dense qu'une poudre dont le diamètre moyen est de 50 nm.
- Les mélanges de gaz plasmagène ont une influence plus discrète sur la porosité, seule la porosité fermée semble être affectée par ce paramètre d'élaboration. Dans le cas d'un mélange Ar-He, les dépôts contiennent un taux de porosité fermée légèrement plus faible que les dépôts élaborés avec un mélange Ar-H<sub>2</sub>.
- le paramètre torche de projection, qui englobe la géométrie de la torche à plasma et la configuration du banc de projection. Le banc de projection thermique industrielle (Sulzer-Metco) permet d'obtenir une bonne reproductibilité dans la mise en œuvre et la manipulation de la projection plasma de suspension, notamment grâce à une interface numérique automatisée.

Pour la suite de l'étude, nous avons tenu à limiter le nombre de paramètres opératoires, c'est pourquoi nous utiliserons donc exclusivement la poudre UC 001H car c'est elle qui permet d'obtenir les taux de porosité les plus importants et également car cette référence est impliquée dans une autre étude, sur l'élaboration de pile à combustible par SPS réalisée par E. Brousse. De même, l'élaboration des couches de projection thermique sera réalisée avec la torche F4MB et le banc de projection Sulzer-Metco.

Seuls les paramètres de la distance de projection et les gaz plasmagènes seront étudiés par la suite.

***V. ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA  
POROSITE AVEC LA TEMPERATURE***

Plan du chapitre dédié à l'étude de la porosité avec la température.



## SOMMAIRE DU CHAPITRE V

V.1. Analyses de la porosité après vieillissement thermique .....	151
V.1.1. Cycles thermiques .....	151
V.1.2. Analyse de la porosité .....	151
V.1.3. Evolution de la porosité.....	154
V.1.4. Critiques du procédé de vieillissement.....	158
V.2. Analyses de la porosité in-situ en température .....	159
V.2.1. Chauffage isotherme .....	159
V.2.2. Chauffage anisotherme.....	162
V.2.3. Conclusions .....	166





## V.1. Analyses de la porosité après vieillissement thermique

### V.1.1. Cycles thermiques

Dans un premier temps, le vieillissement des échantillons a été réalisé dans un four sous air, à pression atmosphérique. Deux températures ont été sélectionnées, 800°C puisque des mécanismes de frittage peuvent avoir lieu dans les céramiques nano-structurées à des températures relativement modérées [158] et 1100°C qui correspond à une température moyenne pour une utilisation conventionnelle des TBC (cf. Figure V-1).

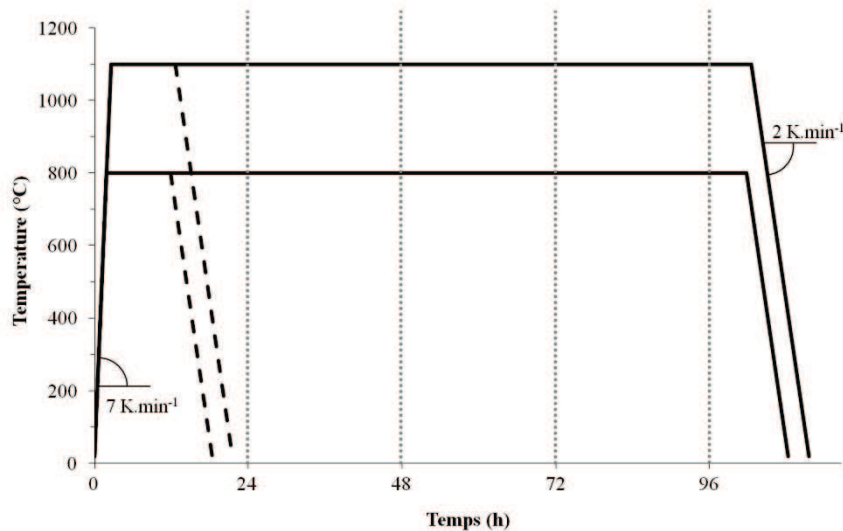


Figure V-1 : Détails des cycles thermiques de vieillissement en four à pression atmosphérique.

### V.1.2. Analyse de la porosité

Les premières observations réalisées sur les dépôts SPS vieillis ont permis de se rendre compte des modifications structurelles qui ont eu lieu pendant les différents cycles thermiques. La Figure V-2 expose des clichés de MEB-FEG réalisés sur des dépôts fracturés en fonction des recuits effectués.

Les premières conclusions semblent indiquer que la température de 800°C n'affecte quasiment pas la structure des dépôts SPS, il est toujours possible de distinguer les différentes lamelles écrasées avec leur structure colonnaire, ainsi que les particules sphériques incrustées dans l'épaisseur du dépôt. De plus, la durée du temps de palier à cette température ne semble pas non plus apporter de modifications

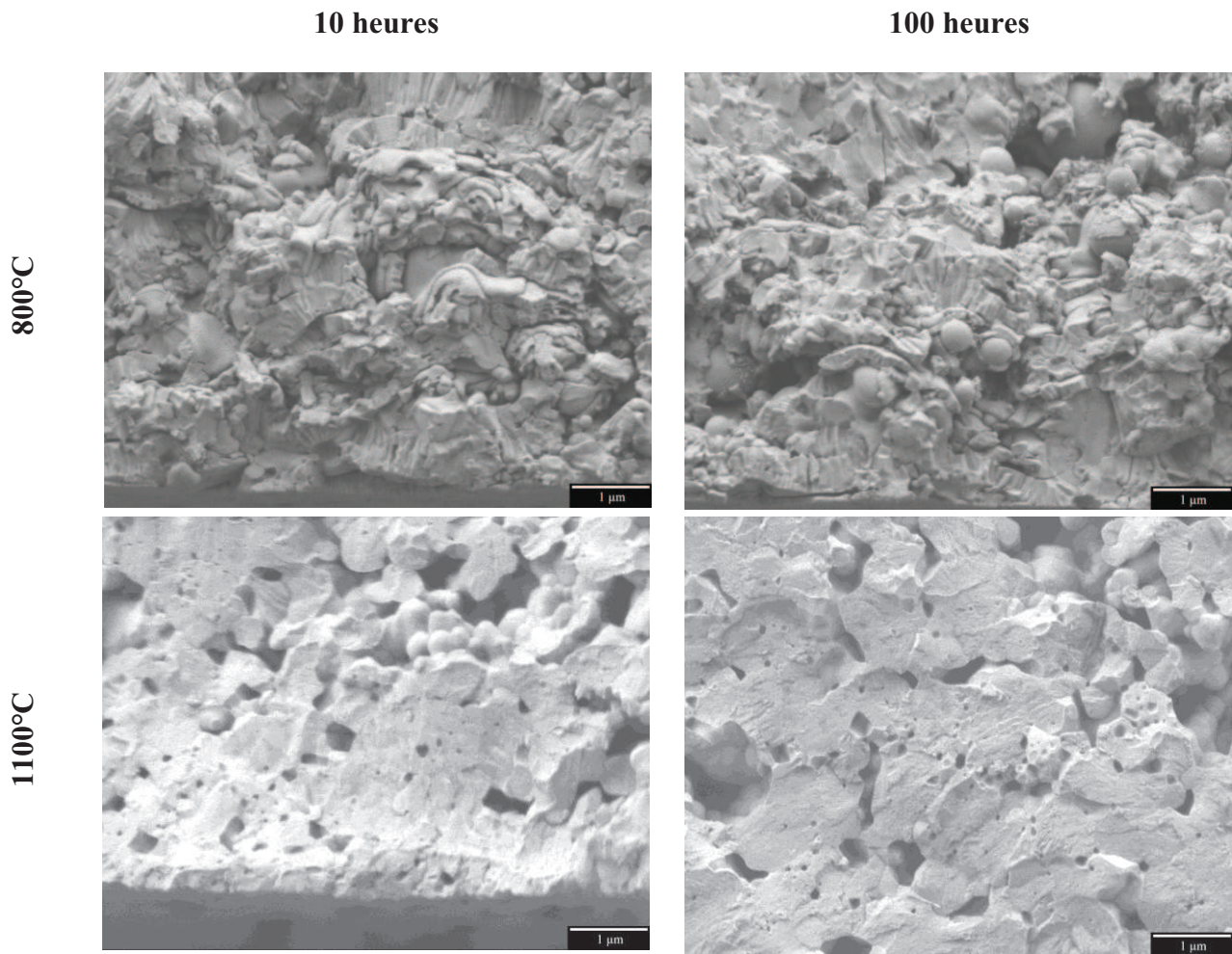


Figure V-2 : Observations de la structure des dépôts SPS après vieillissement sous air à pression atmosphérique.

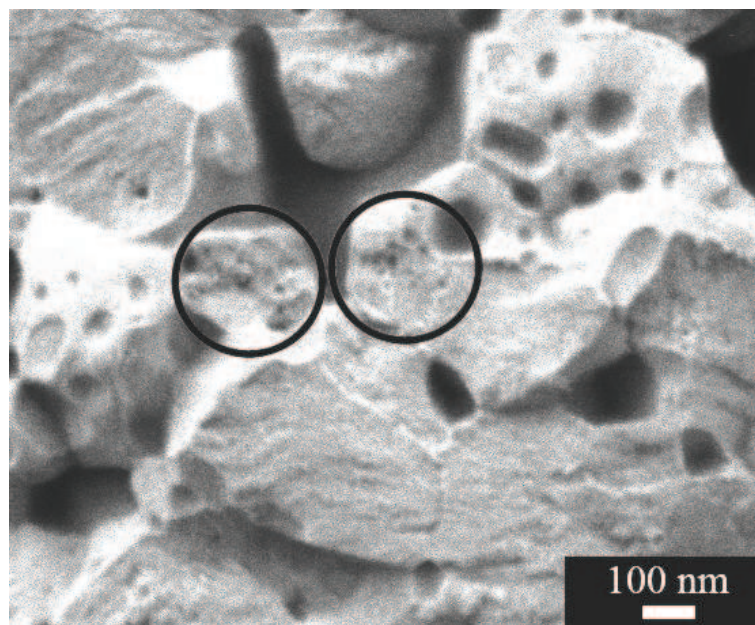
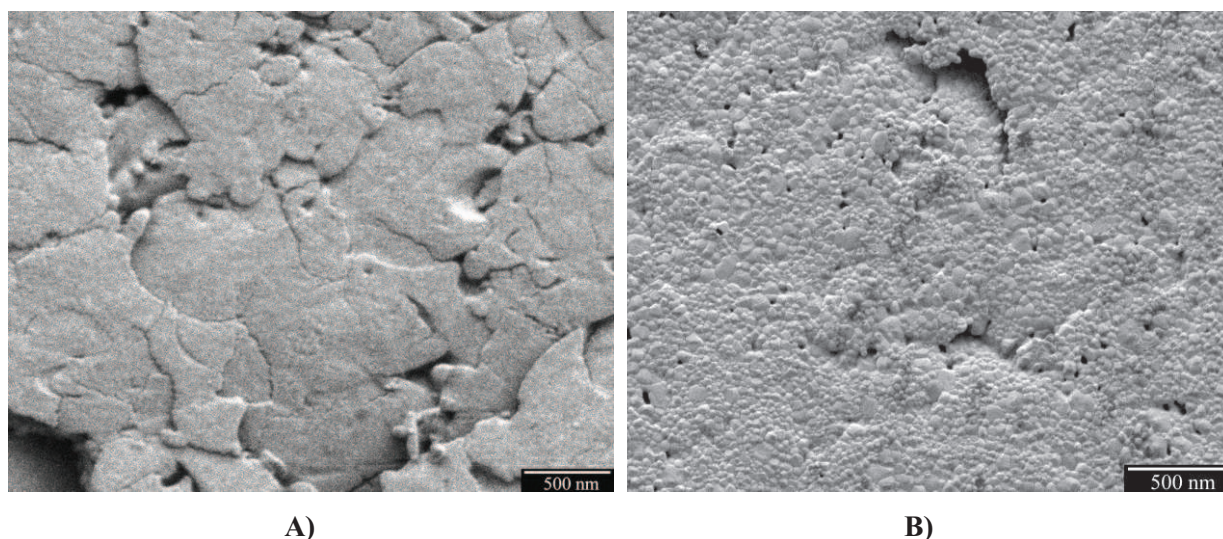


Figure V-3 : Détails des pores de taille nanométrique après vieillissement de 100 h à 1100°C.



D'un autre coté, le vieillissement réalisé à 1100°C a une conséquence nettement visible sur l'architecture des dépôts SPS. En effet, dès 10 heures de palier, on note un changement radical de la structure lamellaire. Les grains colonnaires qui constituaient les lamelles ont complètement disparu, on note la formation de ponts entre les particules sphériques ce qui est un indicateur des phénomènes de frittage. De plus, ces observations permettent de mettre en évidence la porosité fermée nanométrique au sein même des grains, avec des tailles de pores allant d'une dizaine à une centaine de nanomètres comme le montre le cliché à fort grandissement en Figure V-3.

Les clichés au MEB-FEG de l'interface substrat-dépôt des échantillons autoportés (cf. Figure V-4) permettent également d'interpréter l'effet du vieillissement sur la structure.



**Figure V-4 : Clichés MEB-FEG de l'interface substrat-dépôt après vieillissement de 100 heures ; A) à 800°C ; B) à 1100°C.**

On voit clairement que la température de 800°C n'a que très peu d'impact sur la microstructure des échantillons, alors que la température de 1100°C a permis d'activer la diffusion de la matière par voie solide ce qui a pour effet de révéler la structure granulaire, de faire ressortir les joints de grains et de gommer les interfaces entre lamelles. De ce fait, le phénomène de frittage isole la porosité initialement ouverte, en la transformant en porosité fermée.

Dans la suite de l'étude, nous avons comparé les observations microscopiques aux mesures de porosités.

### V.1.3. Evolution de la porosité

Après avoir observé les modifications engendrées par le vieillissement thermique des dépôts de projection SPS, nous nous intéressons maintenant à l'évolution des distributions ainsi que des taux de porosités.

#### V.1.3.1. Distribution de la porosité

Les différentes distributions en volume de la porosité sont représentées ci-dessous. La Figure V-5 montre l'évolution pour un vieillissement à 800 et 1100°C.

Les pores de taille nanométrique (entre 3 et 10 nm) sont toujours présents au sein des dépôts SPS, même après vieillissement thermique de 100 heures à 1100°C. Or, les phénomènes de frittage auraient du faire disparaître cette population. C'est pourquoi nous avons été amenés à revoir la nature des particules diffusantes. Nous allons discuter ici de la possibilité que les pores nanométriques détectés après vieillissement soient en fait des inclusions solides avec des compositions différentes de la matrice d'Y-PSZ.

La technique de diffusion des rayons-X aux petits angles ne distingue pas la différence entre la porosité et d'autre type de particule diffusante. Cependant, les données calibrées permettent d'estimer le volume de ces particules en fonction de la composition chimique (à l'aide du module «*Scattering contrast calculator*», cf. §II.5.3.2.c). La matrice en zircone yttrée est relativement dense ( $\rho \sim 6 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et les pores (avec une densité  $\sim 0$ ) ont un fort contraste de diffusion.

Dans l'hypothèse d'une phase solide de faible densité, par exemple n'importe quelle phase du carbone ( $\rho \sim 2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ ), le contraste diminue par rapport au gaz contenu dans les pores ce qui implique un volume plus important d'inclusions pour obtenir la même intensité diffusée. C'est pour cela que le volume représenté par les pores nanométriques est d'environ 0,5% du volume total, tandis qu'il serait de 2% dans le cas d'inclusions de carbone. Cependant, les matériaux avec des densités assez proches de celle d'Y-PSZ, comme par exemple les phases d'oxy-carbure de zirconium ( $\text{ZrO}_x\text{C}_y$ ), ont un contraste dix fois inférieur à celui des pores, ce qui diminue énormément la quantité de particule diffusante correspondante. C'est pourquoi nous limitons la discussion aux matériaux légers, tel que le carbone.

En effet, comme nous l'avons démontré précédemment (cf. §III.2.2.2), les inclusions de carbone sont les premiers candidats en raison de l'utilisation d'éthanol pour les suspensions.

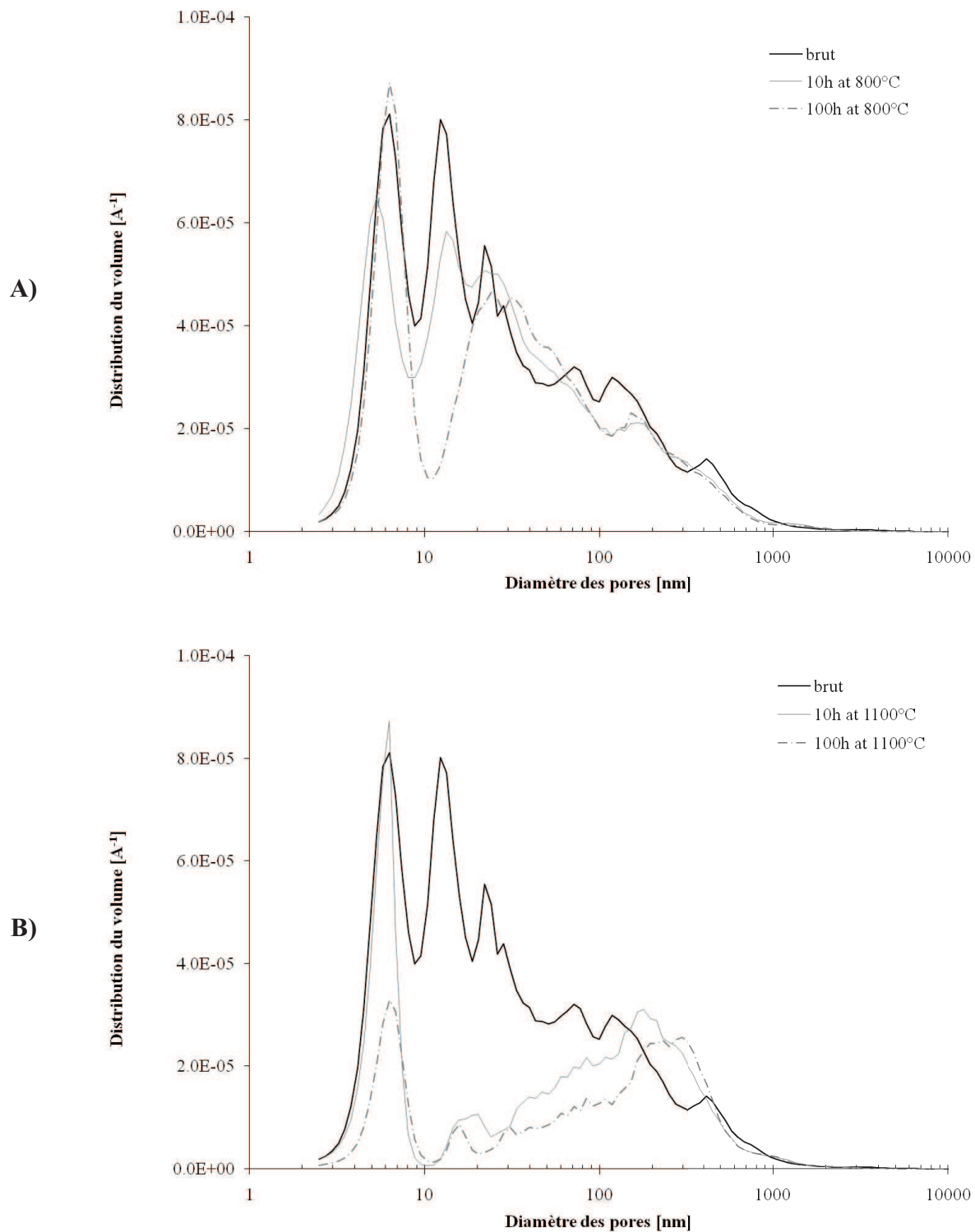


Figure V-5 : Evolution de la distribution du volume de la porosité en fonction de la taille ; A) à 800°C ; B) à 1100°C.

Il est vrai que le carbone solide peut réagir avec l'oxygène contenu dans les gaz emprisonnés dans le dépôt [159]. Cependant, compte tenu des faibles distances de projection entre la sortie de la tuyère et le substrat, les fractions d'oxygènes sont très faibles, comme l'a mesuré Pfender *et. al.* [160]. Le carbone solide, s'il est formé, peut avoir la possibilité d'être emprisonné dans le dépôt ou alors de réagir avec la zircone pour former des carbures de zirconium métastables (de  $ZrC_{0,5}$  à  $ZrC_3$ ) ou des oxy-carbures comme le montre la revue de Guillermet [161]. Les mécanismes ne sont pas encore identifiés dans le cas présent mais ils pourraient être similaires à ceux décrits pour le zircon [162], ou à l'inverse des mécanismes identifiés par Shimada *et. al.* pour la réduction du  $ZrC$  en  $ZrO_2$  [163]. Cependant les analyses XPS n'ont pas détecté la présence de liaison Zr-C au sein des dépôts SPS.

Les méthodes analytiques classiques, telle que l'étude des clichés de diffraction des rayons X (DRX), n'ont permis d'identifier aucune des phases décrites ci-dessus. La limite de détection de la DRX, dépendante de la profondeur de pénétration des rayons X, ne permet pas raisonnablement de détecter des phases présentes en faible quantité, c'est-à-dire inférieure à quelque pourcents en masse. De plus, ces phases devraient être faiblement cristallisées à cause de leur caractère nanométrique et des conditions transitoires de projection.

En résumé, les singularités nanométriques détectées avant et au cours du vieillissement thermique peuvent être soit des pores (résistant au vieillissement thermique), soit des résidus carbonés ou d'autres phases de faible densité que nous n'avons pas considéré ici. La diffraction des rayons-X n'a pas été capable de détecter la présence d'une faible quantité de phase carbonée. Les autres phases qui peuvent exister dans ce système durant la projection devraient présenter une fraction volumique significative, détectable par DRX.

#### **V.1.3.1. Taux de porosité**

Les résultats obtenus pour les mesures des différents taux de porosités totale et fermée sont représentés en Figure V-6. Seuls les cycles de vieillissement d'une durée de 100 heures sont représentés ci-dessous. En effet, comme nous l'avons constaté avec les distributions du volume de porosité en fonction de la taille, il y a peu de variation entre 10 et 100 heures de vieillissement. Ainsi les taux de porosité sont quasiment identiques pour les deux durées.

La porosité totale mesurée par USAXS diminue avec l'augmentation de la température de vieillissement. Dans le cas d'un mélange Ar-He, la baisse du taux de porosité est plus importante que dans le cas d'un mélange Ar- $H_2$ . En effet, après un vieillissement thermique



de 100 heures à 1100°C, les taux de porosités varient de 14,3% (brut) à 8,4% (vieilli) pour un mélange Ar-He, alors que pour le mélange Ar-H<sub>2</sub> ils évoluent de 12,9 % à 9,8%, soit une diminution quasiment deux fois plus importante lors de l'utilisation de l'hélium par rapport à l'hydrogène lors de l'élaboration des dépôts SPS. Cette évolution peut avoir plusieurs causes, par exemple une différence de taille de grain ou de contrainte au sein du dépôt, des gradients thermiques différents en fonction du contact entre les lamelles, ou encore des impuretés ségrégués aux joints de grains qui pourraient accélérer le phénomène de frittage dans le cas du dihydrogène.

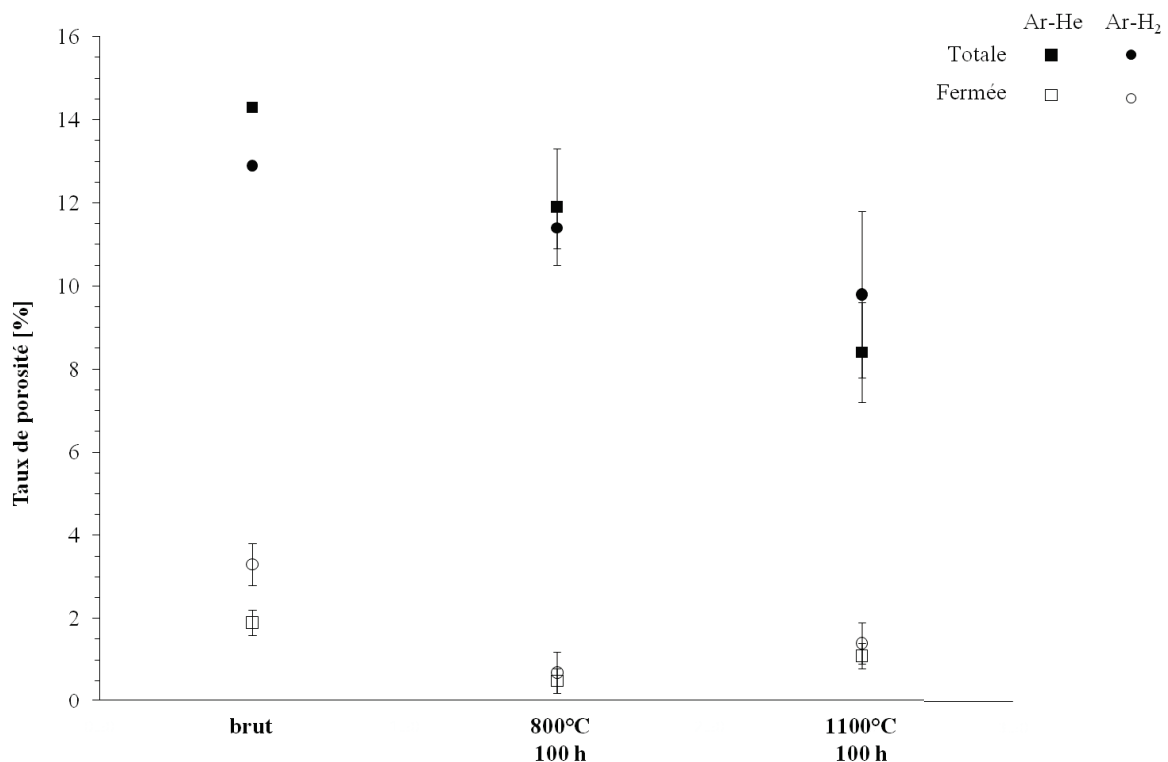


Figure V-6 : Evolution des taux de porosités en fonction des différents traitements thermiques.

En ce qui concerne la porosité mesurée par pycnométrie, les taux restent faibles. On note également une diminution du taux de porosité fermée après vieillissement à 800°C,  $\varepsilon_f \sim 0,6\%$ . Cependant, entre 800 et 1100°C le volume de porosité fermée augmente légèrement,  $\varepsilon_f = 1,1\%$  pour le mélange Ar-He et  $\varepsilon_f = 1,4\%$  pour le mélange Ar-H<sub>2</sub>. Même si les taux restent faibles ( $< 2\%$ ) cette augmentation du volume de pores fermés peut être la conséquence du frittage des dépôts pendant le vieillissement thermique. En effet, les cycles thermiques à une

température de 1100°C conduisent à une forte modification de la structure (cf. Figure V-2). Le phénomène de frittage qui met en jeu la diffusion de matière en phase solide est la cause de ces changements. La porosité qui apparaissait ouverte avant traitement thermique a été obstruée par le déplacement de matière et le grossissement de grain, ce qui conduit à une augmentation du taux de porosité fermée.

#### **V.1.4. Critiques du procédé de vieillissement**

Dans cette étude, les échantillons provenant d'un même dépôt sont recuits avec des paramètres différents afin de comparer les effets des différents cycles de vieillissements. D'un autre côté, les observations microscopiques sur les dépôts fracturés en vue transverse, réalisées précédemment, ont démontré une certaine inhomogénéité au sein des dépôts.

Un échantillon ne pouvant être soumis qu'à un seul cycle thermique, la comparaison entre les cycles de vieillissements sur un même dépôt a donc ces limites. En effet, on note sur la Figure V-5, que les distributions du volume de porosité présentent de légères différences au niveau des hauteurs de pics ou bien de faibles décalages sur les premières populations de pores (*i.e.* nanométriques). De même, l'incertitude devient plus importante sur les mesures des taux de porosités après vieillissement (cf. Figure V-6). Ces différences sont la conséquence du procédé de vieillissement lui-même.

De plus, le procédé d'analyses post traitement thermique ne permet pas d'étudier les phénomènes qui surviennent entre 800 et 1100°C. Or, les observations microscopiques montrent une différence flagrante entre ces deux températures qui implique une modification importante de la microstructure.

Une solution pour palier ces différents problèmes est de réaliser l'analyse lors du traitement en température afin de pouvoir apprécier les modifications de la porosité et de la structure. Cette mesure in-situ permet de travailler sur un seul et même échantillon, ce qui rend les résultats plus concordants. De plus, il devient également possible d'accéder à d'autres paramètres tels que la surface spécifique de la porosité, qui peut être mesurée à l'aide du logiciel (cf. II.5.3.2, p.79). Ainsi, l'évolution de la surface spécifique de la porosité en fonction de la température et du temps pourra alors nous renseigner sur les différentes mécanismes de frittage, ainsi que les températures auxquelles ils se déclenchent.

## V.2. Analyses de la porosité in-situ en température

Dans cette dernière partie, nous avons étudié l'évolution de la structure poreuse au cours du traitement thermique grâce à l'analyse in-situ. L'étude a porté sur un dépôt élaboré avec un mélange Ar-He (45-15) à 500 A, une distance de projection de 30 mm et la poudre UC 001H. Suite aux précédents résultats, le facteur température semble avoir une influence plus importante que le facteur temps sur la modification de la microstructure des dépôts SPS.

### V.2.1. Chauffage isotherme

Le cycle thermique comporte une rapide montée en température à  $30 \text{ K.min}^{-1}$  jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$ , puis un maintien isotherme d'une heure comme affiché sur la Figure V-7.

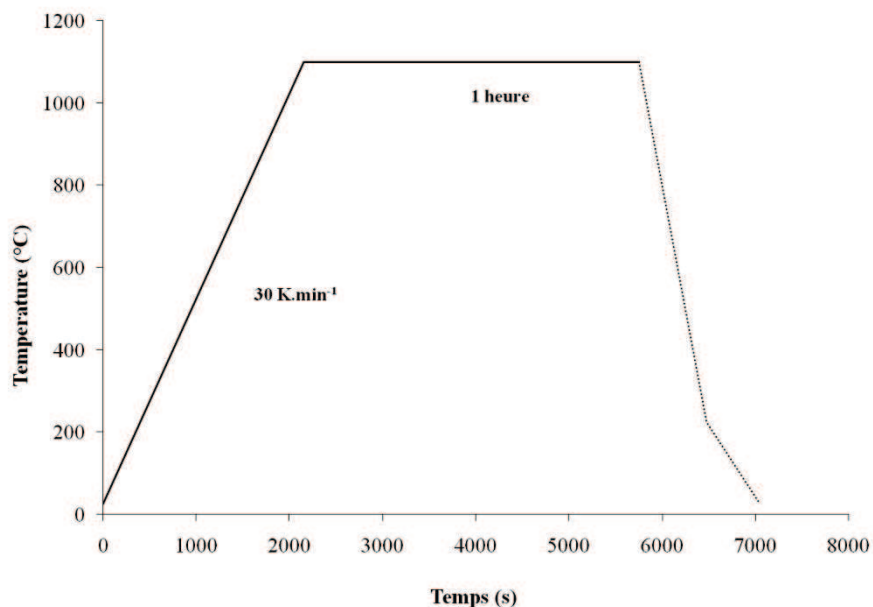


Figure V-7 : Cycle thermique du vieillissement à  $1100^\circ\text{C}$ .

Les mesures USAXS sont effectuées ponctuellement pendant la montée en température. Puis, une fois la température de palier atteinte, les mesures sont réalisées toutes les 8 à 10 minutes. Dans le cas des analyses in-situ, pour la lisibilité des figures et afin de faciliter la compréhension, les distributions du volume de porosité sont modélisées selon deux populations de porosité (cf. §II.5.3.2.c). L'évolution de la distribution en volume est présentée en Figure V-8.

Lors de la montée en température, de  $300$  à  $800^\circ\text{C}$  (courbes bleues), peu de changements s'opèrent sur la distribution du volume. A la température de  $1050^\circ\text{C}$  (courbe verte), la porosité, représentée par les pores inférieurs à  $50 \text{ nm}$ , baisse fortement. Cette diminution

s'accélère jusqu'à la température de palier, à 1100°C le volume occupé par les pores les plus petits a réduit d'environ 25%, tandis que la population des pores les plus importants n'a presque pas évoluée.

Pendant la phase de chauffage isotherme à 1100°C les pores inférieurs à 50 nm voient leur volume diminuer de façon continue. Tandis que les pores de taille plus importante gagnent légèrement du volume. Toutefois, les mesures réalisées pendant l'isotherme à 1100°C démontrent que la cinétique de frittage (*i.e.* réduction du volume de porosité) diminue. Par rapport à la phase de montée en température, la réduction du volume des pores est bien moindre. En 30 minutes le volume de porosité diminue de 30%, tandis que pendant les 60 minutes de maintien isotherme à 1100°C la diminution n'est que de 20%.

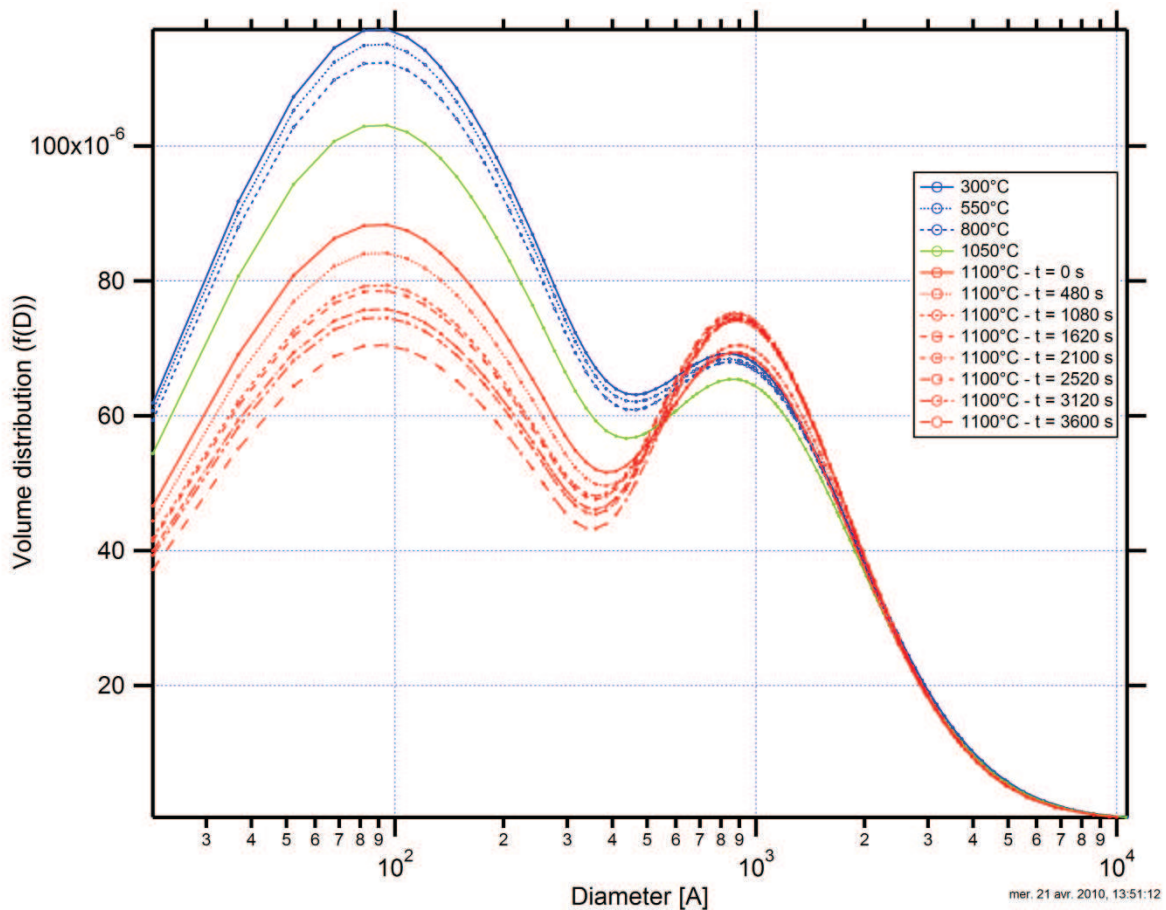


Figure V-8 : Evolution des distributions en volume de la porosité en fonction du temps de vieillissement.

L'étude de la surface spécifique permet également de souligner ce phénomène de changement de cinétique. La Figure V-9 montre l'évolution de la surface spécifique en fonction de l'avancement du cycle thermique.

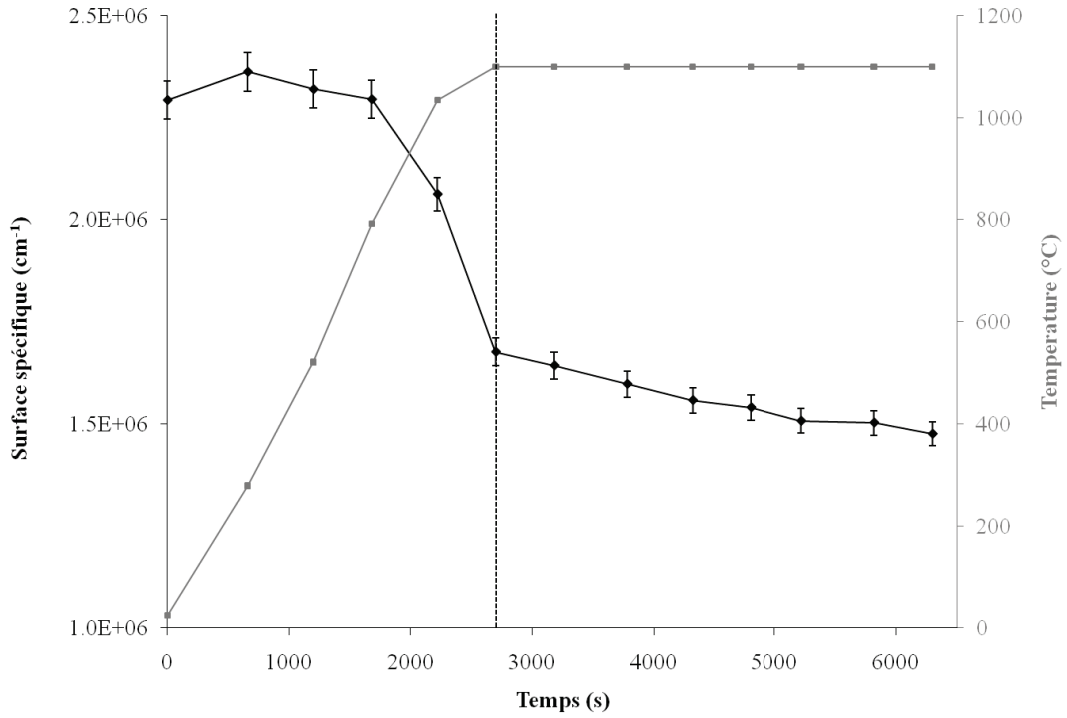


Figure V-9 : Evolution de la surface spécifique en fonction du cycle thermique.

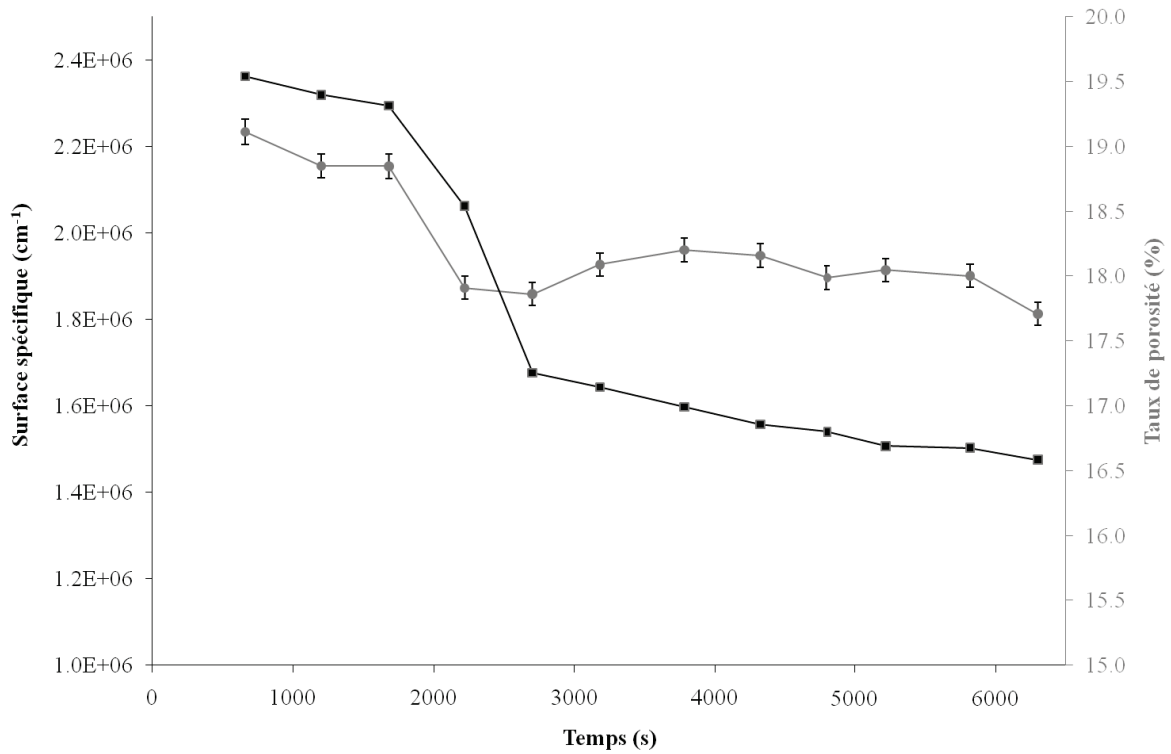


Figure V-10 : Evolutions parallèles du taux de porosité et de la surface spécifique avec le temps.

Il apparait clairement que la surface spécifique des pores commence à chuter entre 800 et 1000°C pendant la montée en température, avec une pente de plus en plus importante jusqu'au palier. Une fois l'isotherme atteinte, la surface spécifique continue de diminuer mais moins rapidement. La pente de la courbe est quasiment divisée d'un facteur 20, elle passe de 76 à  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La surface spécifique est directement reliée au volume des pores. L'évolution du taux de porosité affichée en Figure V-10 démontre que le volume de porosité totale suit la même tendance que la surface spécifique avec une diminution du volume des pores pendant la phase de montée en température, puis il reste quasiment constant pendant l'isotherme à 1100°C.

A première vue, les observations faites sur l'influence du temps palier lors du vieillissement thermique sont en accord avec les conclusions précédentes. Le temps de maintien en température pendant un chauffage isotherme semble moins influent que la température elle-même. Par la suite, nous avons étudié l'effet d'un chauffage anisotherme sur les caractéristiques de la porosité.

### V.2.2. Chauffage anisotherme

Le cycle thermique comporte une montée rapide de  $30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  jusqu'à 800°C, puis une rampe plus faible de  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  jusqu'à 1250°C comme affiché sur la Figure V-11.

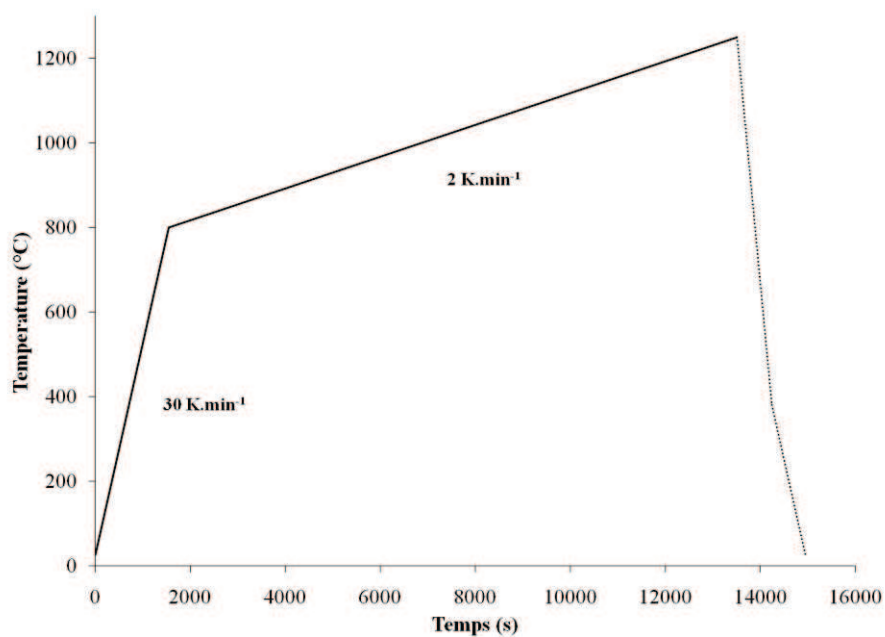


Figure V-11 : Cycle thermique de chauffage continu.

Comme précédemment, les mesures USAXS sont effectuées tout au long du cycle thermique. L'évolution de la distribution en volume de la porosité est affichée en Figure V-12.

On constate que l'évolution est radicalement différente de celle observée précédemment. En effet, cette fois le volume des pores commence à diminuer aux alentours des 900 °C, c'est à partir de cette température que le volume de porosité commence à baisser (cf. Figure V-12). Les pores de taille inférieure à 50 nm perdent environ 70% du volume qu'ils occupaient initialement. Tandis que les pores de taille supérieure gagnent légèrement du volume. Ce comportement coïncide avec les précédentes distributions, réalisées après vieillissement à 1100°C pendant 10 et 100 heures (cf. Figure V-5). Il s'agit probablement d'une conséquence du frittage du matériau céramique, la diffusion de matière en phase solide engendre des mécanismes densifiant, qui conduisent à une réduction de la porosité. Mais également à des mécanismes de réarrangement, avec le grossissement des grains et une mobilité des joints de grain [164]. Il y a coalescence des pores les plus petits pour former des porosités de taille plus importantes.

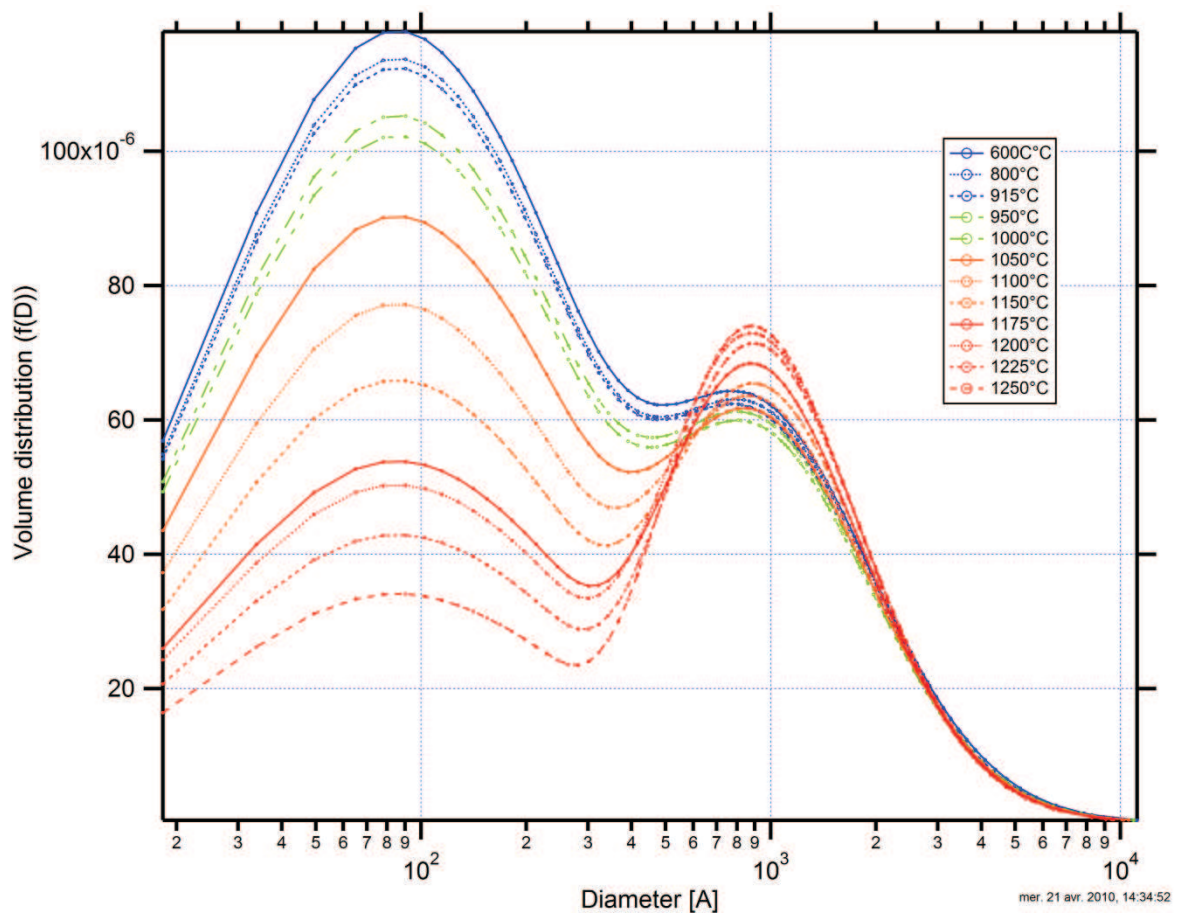


Figure V-12 : Evolution des distributions en volume de la porosité en fonction de la température de vieillissement.



L'étude de la surface spécifique de la porosité permet de distinguer les évolutions des deux populations. La Figure V-13 affiche l'évolution générale de la surface spécifique, ainsi que les évolutions des deux populations de pore. L'évolution générale de la surface spécifique semble être gouvernée par les pores de dimension inférieure à 50 nm. Les pores de taille supérieure à 50 nm gardent une surface spécifique quasiment constante tout au long du cycle thermique.

Cette évolution laisse à penser qu'il existe une température « critique » à partir de laquelle s'amorce la réduction de la surface spécifique. La diminution quasi linéaire permet, à l'aide des tangentes aux deux parties de la courbe, de situer cette température de début de réduction de la surface spécifique entre 900 et 950°C.

L'étude du volume poreux montre que lors d'un chauffage anisotherme entre 800 et 1250 °C, la porosité commence à diminuer quasiment en même temps que la surface spécifique (cf. Figure V-14). Cette évolution de la porosité et de la surface spécifique démontre bien qu'il y a apparition de mécanismes diffusionnels entre 800 et 900°C.

D'autre part, on note qu'entre 1000 et 1150°C la surface spécifique continue de diminuer alors que le taux de porosité reste constant. Ce maintien du volume poreux sur cette plage de température semble indiquer, par l'intermédiaire de la baisse de la surface spécifique, l'apparition d'un mécanisme de coalescence des pores.

En effet, ce mécanisme non densifiant fait diminuer la surface spécifique de la porosité sans changer son volume ; dans l'hypothèse de pores sphériques, la création d'un pore, par coalescence de deux pores plus petits, conduit à une diminution de la surface d'environ 20%. Si l'on compare ces résultats à l'évolution de la surface spécifique des deux populations de pores (cf. Figure V-13), on s'aperçoit que la diminution n'affecte que les pores dont le diamètre est inférieur à 50 nm, ce qui laisse à penser que le phénomène de coalescence ne concerne que les pores de très petite taille.

Lorsque les phénomènes de frittages apparaissent, certains mécanismes peuvent être prépondérants sur les autres. Des facteurs comme la taille des grains ou encore la température peuvent influencer les transports de matière. Par exemple, les faibles granulométries et les faibles températures favorisent la diffusion superficielle, qui est un mode de transport de matière conduisant uniquement à la solidification de l'ensemble et non à la densification [164].

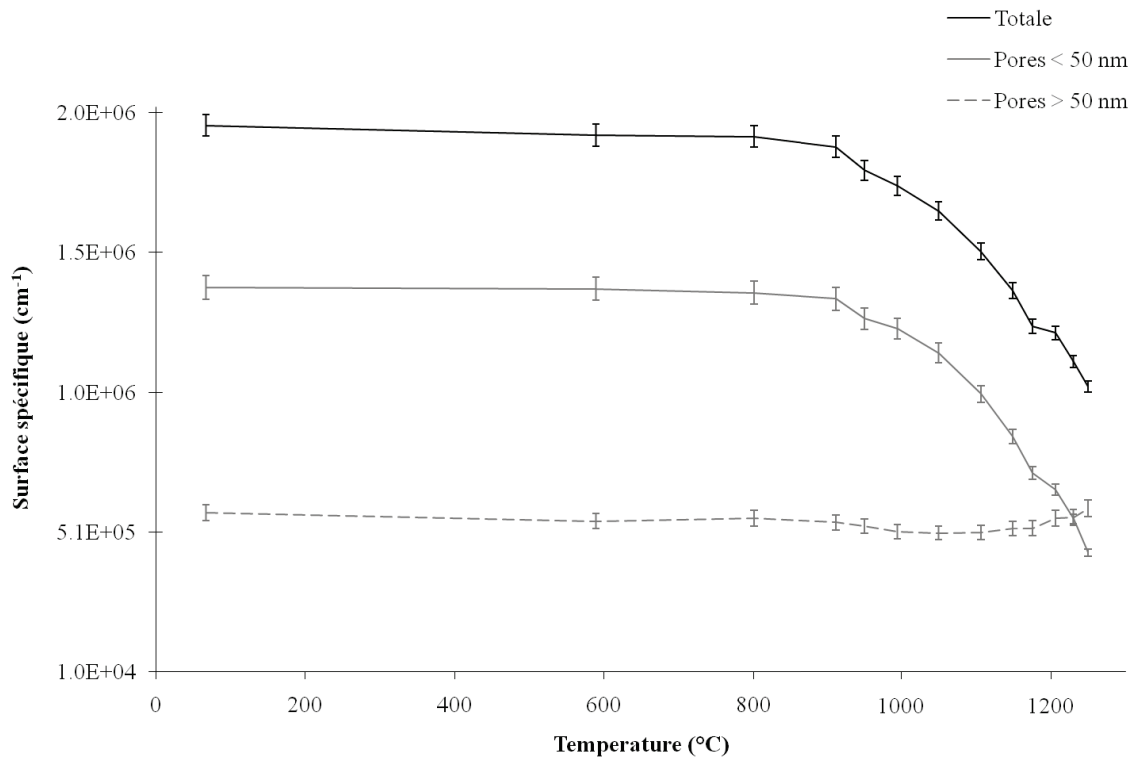


Figure V-13 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température.

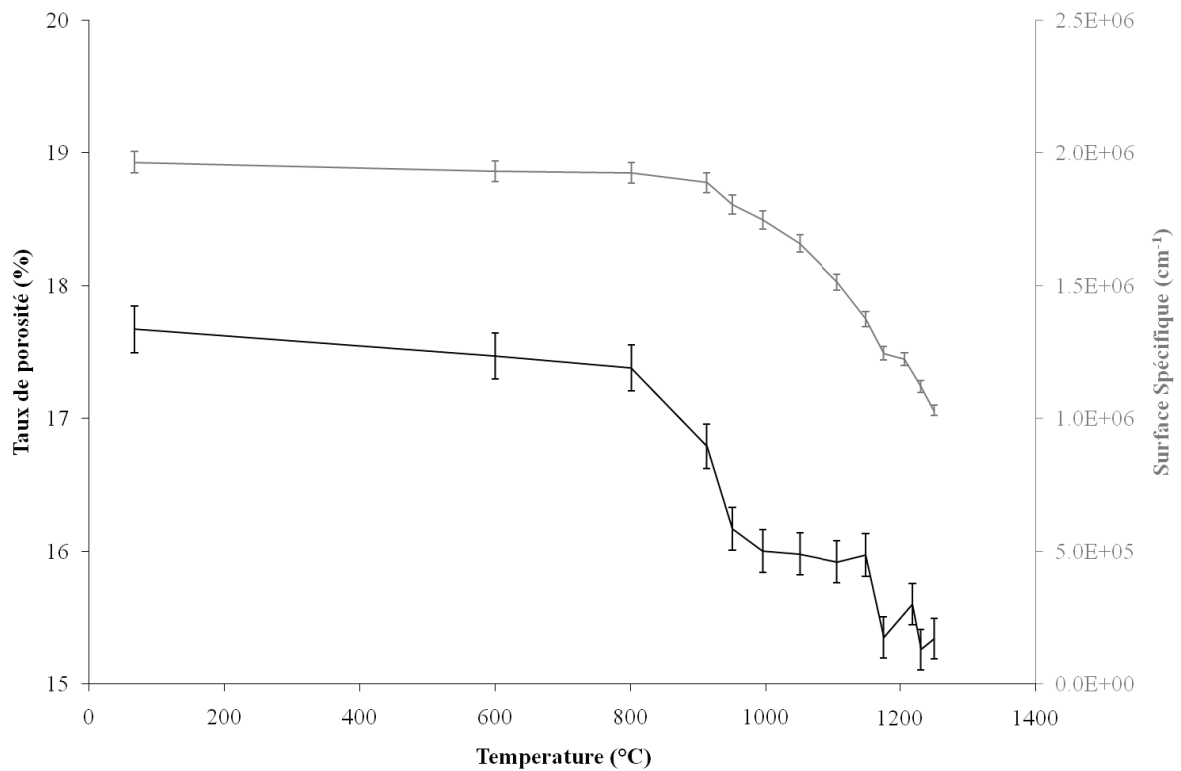


Figure V-14 : Evolution de la porosité et de la surface spécifique en fonction de la température.

Cependant, il est important de relativiser la diminution de la porosité ( $\sim 1/10^{\text{ème}}$ ), par rapport à la baisse significative de la surface spécifique. Ce qui signifie que le dépôt SPS brut de projection passe d'une densité relative ( $\rho/\rho_{\text{théo}}$ ) de 0,82 à seulement 0,84 après 4 heures de traitement thermique. Pourtant, plusieurs études sur le frittage anisotherme des oxydes de zirconie yttrée démontrent qu'un chauffage à  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  entre 1000 et 1250°C conduit à une augmentation de la densité relative de plus de 50%, pour des compacts de poudre nanométrique [165].

### V.2.3. Conclusions

L'étude des caractéristiques de la porosité des couches de projection thermique SPS a permis de comparer l'influence de deux facteurs majeurs dans le procédé de vieillissement thermique. Tout d'abord, le maintien à température constante (1100°C) a démontré que le temps de palier n'a qu'une faible incidence sur la diminution de la surface spécifique et de la porosité.

Par ailleurs, la montée en température entre 800 et 1250°C a montré qu'il y a une température seuil, à partir de laquelle la diminution de la surface spécifique débute. De plus, la baisse globale de la surface spécifique est représentative de l'évolution de la surface spécifique des pores de taille inférieure à 50 nm, cette évolution est décroissante et quasiment linéaire à partir de 950°C. La température est donc un facteur influent fortement sur la structure poreuse des dépôts SPS. Cependant, le comportement singulier des dépôts SPS face aux traitements thermiques demande à être étudié à des températures plus importantes.

## ***VI. CONCLUSION GENERALE***



Au cours de cette étude, la caractérisation de la porosité contenue dans les dépôts élaborés par projection plasma de suspension a été réalisée à l'aide de plusieurs procédés. Les procédés habituellement utilisés pour la caractérisation de dépôts à la structure micrométrique ont démontré leurs limites dans le cas de dépôts finement structurés (sub-micromètre au nanomètre).

Après une phase d'étude préliminaire dans le but d'identifier les méthodes appropriées de caractérisation de l'architecture poreuse, les techniques de diffusion des rayons X aux très faibles angles (USAXS) et la pycnométrie ont été employées afin de quantifier les architectures poreuses de dépôts élaborés avec plusieurs jeux de paramètres opératoires. En parallèle, certains dépôts parmi les plus représentatifs ont été soumis à des vieillissements thermiques et l'évolution de leur architecture poreuse quantifiée.

L'étude préliminaire a démontré que les dépôts SPS possèdent une structure relativement différente des dépôts conventionnels réalisés par projection thermique de précurseur micrométrique. Les observations par microscopie électronique à balayage sur des dépôts fracturés ont montré la présence d'une couche colonnaire à l'interface entre le dépôt et le substrat, tandis que dans l'épaisseur du dépôt, la structure prend un caractère granulaire. Les analyses microscopiques en transmission ont permis de révéler le caractère nanométrique des grains qui forment les particules écrasées. De plus, l'hypothèse de la présence de résidus carbonés dans les dépôts semble être confirmée par les analyses XPS. Pour finir, l'analyse des propriétés thermiques a montré que les dépôts finement structurés élaborés par projection plasma de suspension possèdent une très faible diffusivité thermique, aux alentours de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Par la suite, la comparaison des techniques de caractérisation de la porosité a fait ressortir le caractère non approprié des plusieurs procédés utilisés traditionnellement pour les dépôts micrométriques. En effet, l'analyse d'image n'est pas une technique adaptée aux dépôts dont la structure est de taille nanométrique, la limitation de ce procédé provient de la préparation des échantillons qui induit des transformations microstructurales ainsi que de la résolution de l'outil de mesure, dans ce cas la résolution spatiale du microscope électronique. La porosimétrie par intrusion de mercure, la spectroscopie d'impédance électrochimique ou encore la mesure de densité par poussée hydrostatique qui font appel à des phénomènes de mouillabilité sont également inappropriés à de tels dépôts. Finalement, les procédés tels que la pycnométrie qui fait intervenir des atomes de gaz ou encore la diffusion des rayons X aux très faibles angles utilisant un rayonnement synchrotron de forte puissance ont été retenus en

raison de leur caractère approprié à l'échelle des dépôts SPS. La combinaison de ces deux techniques permet une description précise de la porosité, en termes de connectivité, de distribution en taille et en volume.

Les dépôts SPS ont ensuite été caractérisés en fonction des paramètres d'élaborations et les principaux résultats sont les suivants :

- les pores au sein de dépôts sub-micrométriques ou nanométriques sont de même dimension caractéristique que la structure,
- le taux de porosité s'échelonne de 10 à 20 % en fonction des conditions opératoires d'élaboration,
- la distribution des tailles de pores se révèle être multimodale (5 à 7 modes à l'inverse de celle des dépôts conventionnels micrométrique qui est bimodale), s'échelonnant du nanomètre au micromètre,
- une architecture poreuse majoritairement connectée à la surface du dépôt,
- 80% des pores (en nombre) présentent des dimensions inférieures à 30 nm.

De ces caractéristiques découlent plusieurs spécificités qui font tout d'abord référence à la percolation des liquides dans le réseau de porosité majoritairement ouverte. D'autre part, les propriétés d'isolation thermique qui semblent excellentes, sont très certainement la conséquence d'un effet prononcé de raréfaction du régime d'écoulement gazeux au sein des pores, due à leur dimension nanométrique inférieure au libre parcours moyen moléculaire, mais peuvent également provenir d'autres phénomènes, tels que la diffusion des phonons ou l'augmentation des résistances thermiques de contact au sein du dépôt, mais dont la contribution de chacun reste inconnue

Pour finir, l'étude a porté sur l'évolution de la porosité avec la température au travers de deux procédés de vieillissements distincts. Dans le cas des analyses ex-situ, après vieillissement sous air dans un four à des températures de 800 et 1100°C, pendant des durées de 10 et 100 heures, les dépôts montrent une relative faible sensibilité au frittage (dans les conditions retenues) dès lors que seuls les plus petits des pores sont affectés et qu'ils représentent un volume cumulé relativement faible (le volume de 80% des plus petits pores représente de l'ordre du dixième seulement de la porosité), de ce fait la distribution en taille des pores prend un caractère bimodale avec une démarcation plus importante entre les pores nanométriques et micrométriques. Cependant, ce procédé de vieillissement ne permet pas d'apprécier



pleinement les changements microstructuraux, c'est pourquoi les dernières analyses ont été réalisées in-situ pendant la montée et le maintien en température. Le procédé in-situ a permis d'observer clairement les variations de la porosité au sein d'un même échantillon et il est apparu que la porosité est plus sensible à la température qu'à la durée du traitement thermique.

L'ensemble des résultats ouvre donc des perspectives en matière de caractérisation de dépôts finement structurés élaborés par SPS.

La compréhension des mécanismes de formation des dépôts a besoin d'être approfondie, la collecte de particule fondue sur substrat céramique a apporté quelques informations sur l'étalement des particules pendant la construction du dépôt. Cependant, un élargissement du domaine de température pourrait apporter plus d'informations sur les effets des forces de tension de surface des gouttes fondues nanométriques qui impactent sur le substrat.

D'autre part, il est aussi nécessaire d'étendre le domaine d'analyse des propriétés thermiques en pratiquant des mesures de diffusivité thermique à des températures plus élevées, du même ordre que celles employées lors des vieillissements thermiques. La faible sensibilité au frittage combinée aux faibles valeurs de diffusivité thermique laisse envisager l'utilisation de tels dépôts comme barrières thermiques. Cependant, il reste nécessaire de réaliser des analyses in-situ de la porosité à des températures plus élevées ainsi que des durées plus importantes afin de confirmer l'évolution structurale des dépôts.

Il serait également intéressant d'utiliser la technique de diffusion des rayons-X aux faibles angles pour effectuer une cartographie de la porosité contenue dans les dépôts. Ce type d'analyse pourrait renseigner davantage sur les différentes hétérogénéités des dépôts et ainsi corréler les résultats aux paramètres d'élaboration, tel que le pas de projection par exemple.

Dans cette étude les propriétés mécaniques des dépôts ne sont pas abordées, mais de façon similaire à la porosité, les techniques d'analyse des propriétés mécaniques doivent être adaptées à l'échelle des dépôts. La nano-indentation est un bon candidat pour approcher les paramètres tels que la dureté ou le module d'élasticité, de plus elle offre également la possibilité de réaliser une cartographie des propriétés mécaniques sur l'épaisseur des dépôts.

Finalement, les propriétés physiques d'émissivité ont commencé à être étudiées à la fin des travaux. En collaboration avec le laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Hautes Températures et Irradiation (CEMHT) d'Orléans, des travaux ont été entrepris sur la corrélation de l'émissivité des dépôts finement structurés élaborés par SPS, en fonction des

taux de porosité contenus dans les échantillons. Les premiers résultats semblent prometteurs, puisqu'il a déjà été possible de modéliser la réponse spectrale des dépôts SPS, en fonction des taux de porosités.





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 
- 1 J.O. Berghaus, J.G. Legoux, C. Moreau, F. Tarasi, T. Chraska, *Mechanical and thermal transport properties of suspension thermal-sprayed alumina-zirconia composite coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, 17 (2008), 91-104.
  - 2 K. Jia, T.E. Fischer, *Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides*, Wear, 200 (1996), 206-214.
  - 3 K. Jia, T.E. Fischer, *Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides*, Wear, 203-204 (1997), 310-318.
  - 4 E. Celik, I. Ozdemir, E. Avci, Y. Tsunekawa, *Corrosion behaviour of plasma sprayed coatings*, Surface and Coatings Technology, 193, (2005), 297– 302.
  - 5 D.P. Schmidt, B.A. Shawa, E. Sikora, W.W. Shaw, L.H. Laliberte, *Corrosion protection assessment of sacrificial coating systems as a function of exposure time in a marine environment*, Progress in Organic Coatings, 57, (2006), 352–364.
  - 6 I.A. Gorlach, *A new method for thermal spraying of Zn–Al coatings*, Thin Solid Films, 517, (2009), 5270–5273.
  - 7 M. Nakamichi, H. Kawamura, *Out-of-pile characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating as electrical insulator*, Fusion Engineering and Design, 58–59, (2001), 719–723.
  - 8 W. Beele, G. Marijnissen, A Van Lieshout, *The evolution of thermal barrier coatings — status and upcoming solutions for today's key issues*, Surface and Coating Technology 1999;120–121:61–7.
  - 9 N. Markocsan, P. Nylén, J. Wigren, X.-H. Li, *Low thermal conductivity coatings for gas turbine applications*, Journal of Thermal Spray Technology, 16(4), (2007), 498-505.
  - 10 C. Delbos, *Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite,...) ou métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs.* ; Thèse de 3ème cycle, Université de Limoges, n° 48-2004 ; (2004).
  - 11 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 Chemistry and Plasma Processing., 13 (3), (1993), 399.
  - 12 E. Pfender, J. Fincke, R. Spores, *Entrainment of cold gas into thermal plasma jets*, Plasma Chemistry and Plasma Processing., 11 (4), (1991), 529-543.
  - 13 V. Rat, J.F. Coudert, *A simplified analytical model for dc plasma spray torch: influence of gas properties and experimental conditions*, Journal of Physics D, 39, (2006), 4799-4807.
  - 14 J. Aubreton, G. Delluc, M-F. Elchinger, B. Pateyron, *ADEP : Banque de données de l'Université de Limoges et du CNRS*, Ed. Direction des Bibliothèques, des Musées et de l'Information Scientifique et Technique, France, (1986).

- 
- 15 S.A. Wutzke, E. Pfender, E.R.G. Eckert, *Study of Electric Arc Behavior with Superimposed Flow*, IAAA J., , 5 (4), (1967), 707.
- 16 E. Moreau, C. Chazelas, G. Mariaux, A. Vardelle, *Modeling the Restrike Mode Operation of a DC Plasma Spray Torch*, Journal of Thermal Spray Technology, 15, (4), (2006).
- 17 J.P. Trelles, C. Chazelas, A. Vardelle, J.V.R. Herbelein, *Arc plasma torch modeling*, Journal of Thermal Spray Technology, (2009), DOI: 10.1007/s11666-009-9342-1
- 18 O. Lagnoux, *Projection de poudres métalliques par plasma d'arc soufflé à l'air libre – Etude de l'entraînement de l'air et de son influence sur l'oxydation des poudres en vol et des dépôts*, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Limoges n° 47-1999 ; (1999).
- 19 E. Pfender, *Advances in Modeling of the Thermal Spray Process*, Journal of Thermal Spray Technology, 6 (2), (1997), 126-127.
- 20 F. Gitzhofer, E. Bouyer, M.I. Boulos, *Suspension plasma Spraying*, Brevet US 5,609,921, (1997).
- 21 J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, J.Y. Wang, A.H. King, H. Herman, *Naomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors*, Nanostructured Materials, 8(1), (1997), 61-74.
- 22 J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, J.Y. Wang, A.H. King, H. Herman, *Preparation of nanophase materials by thermal spray processing of liquid precursors*, Nanostructured Materials, 9(1-8), (1997), 137-140.
- 23 Lord Rayleigh, *The instability of jets*, Proc. London Math. Soc, 10 (1878), 4-13.
- 24 C. S. Lee and R. D. Reitz, *Effect of liquid properties on the breakup mechanism of highspeed liquid drops*, Atomization and Sprays, 11 (2001), 1-19.
- 25 P. Fauchais, A. Vardelle, *Heat and momentum transfer in coating formation by plasma spraying*, International Journal of Thermal Science, Issues 9-11, 39 (2000), 852-870.
- 26 M.I. Boulos, P. Fauchais, A. Vardelle, E. Pfender, *Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfert*, Plasma spraying: Theory and application, Ed. R. Suryanarayanan, (Pub.) world Scientific Publishing Co, Singapore, (1993), 852-870.
- 27 V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, A.J. Martin, *In-flight behaviour of steel particles during plasma spraying*, Journal of Materials Processing Technology, 87, (1999), 37-45.
- 28 S. Kumar, H. Na, V. Selvarajan, L. Changhee, *Influence of metal powder shape on drag coefficient in a spray jet*, Current Applied Physics, 9, (2009), 678-682.
- 29 J. Fazilleau, *Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma*, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université de Limoges, n° 56-2003, (2003).
- 30 Y.P. Chou, E. Pfender, *Behavior of particulates in thermal plasma flow*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 9 (1), (1989), 45-71.

- 
- 31 H.B. Xiong, J.Z. Lin, *Nanoparticles modeling in axially injection suspension plasma spray of zirconia and alumina ceramics*, Journal of Thermal Spray Technology, (2009), DOI: 10.1007/s11666-009-9349-7
- 32 C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, *Phenomena involved in suspension plasma spraying part 2: Zirconia particle treatment and coating formation*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 26 (4), (2006), 393-414.
- 33 C.T. Crowe, J.N. Chung, T.R. Troutt, *Particle mixing in free shear flows*, Progress in Energy and Combustion Science, 14 (1988), 171-194.
- 34 C. Qui, Y. Chen, *Manufacturing process of nanostructured alumina coatings by suspension plasma spraying*, Journal of Thermal Spray Technology, 18 (2009), 272-283.
- 35 P.C. Huang, J. Heberlein, E. Pfender, *Particle behavior in a two-fluid turbulent plasma jet*, Surface and Coatings Technology, 73 (1995), 142-151.
- 36 F. Ben Ettouil, B. Pateyron, H. Ageorges, M. El Ganaoui, P. Fauchais, O. Mazhorova, *Fast Modeling of Phase Changes in a Particle Injected Within a d.c Plasma Jet*, Journal of Thermal Spray Technology, (5-6)16, (2007), 744–750.
- 37 O. Tingaud, *Elaboration de dépôts à gradients de propriétés par projection plasma de suspension de particules submicroniques*, Thèse de 3ème cycle, Université de Limoges, (2008).
- 38 R. Etchart-Salas, *Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts*, Thèse de 3ème cycle, Université de Limoges n° 48-2007, (2007).
- 39 T. Bennett, D. Poulikakos, *Splat-quench solidification: estimating the maximum spreading of a droplet impacting a solid surface*, Journal of Materials Science, 4(24), (1993), 963-970.
- 40 T. Watanabe, I. Kuribayashi, T. Honda, A. Kanzawa, *Deformation and solidification of a droplet on a cold substrate*, Chemical Engineering Science, (12)47, (1992), 3059-3065.
- 41 H. Liu, E. J. Lavernia, R.H. Rangel, *Numerical simulation of impingement of molten Ti, Ni, and W droplets on a flat substrate*, Journal of Thermal Spray Technology, 2(4), (1993), 369-378.
- 42 P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi, *Plasma spray : Study of the coating generation*, Ceramics International, 22, (1996), 295-303.
- 43 R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand, *Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying*, Surface and Coatings Technology, 202, (2008), 4337–4342.
- 44 K. A. Gross, S. S. Samandari, *Revealing mechanical properties of a suspension plasma sprayed coating with nanoindentation*, Surface and Coatings Technology, 203, (2009), 2995–2999.
- 45 H. Kaßner, R. Vaßen, D. Stöver, *Study on instant droplet and particle stages during suspension plasma spraying (SPS)*, Surface & Coatings Technology, 202, (2008), 4355–4361.



- 
- 46 O. Tingaud, P. Bertrand, G. Bertrand, *Microstructure and tribological behaviour of suspension plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ composite coatings*, Surface and Coatings Technology, (2010), doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.003.
- 47 C. Desportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. L. Souquet, *Électrochimie des solides*, Presses Universitaires de Grenoble, (1994).
- 48 G. Baudet, *La barbotine de coulage, les mécanismes de la défloculation*, L'industrie Céramique, 174, (1981), 712-723.
- 49 K. Wittmann-Teneze, *Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma*, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université de Limoges, n° 60-2001, (2001).
- 50 J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, London Academic Press, (1991).
- 51 J.-M. Di Meglio, *Colloïdes et nanosciences*, Techniques de l'ingénieur, NM32000, (2007).
- 52 M. Yang, C.M. Neubauer, H.M. Jennings, *Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions; review and results from paste*, Advanced Cement-Based Materials, 5(1), 1997, 1-7.
- 53 ASTM Standard D 4187-82, *Zeta potential of colloids in water and waste water*, American Society for Testing Materials, -1985).
- 54 D.J. Shaw, *Introduction to colloid surface chemistry*, Butterworths, London, 1980.
- 55 R. Moreno, *The role of slip additives in tape-casting technology, Part I : Solvent and Dispersant*, American Society Bulletin, 71 (10), (1992), 1521-1531.
- 56 C. Desportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, *Électrochimie des solides*, Presses Universitaires de Grenoble, (1994).
- 57 G. Baudet, *La barbotine de coulage, les mécanismes de la défloculation*, L'industrie Céramique, 174, (1981), 712-723.
- 58 J.E. Döring, R. Vaßen, D. Stöver, *Influence of carrier gas flow and liquid injection in the plasma jet on plasma characteristics during the atmospheric plasma spray process*, In Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C. Moreau and B. Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, (2003), 641-647.
- 59 C. Qiu, Y. Chen, *Manufacturing process of nanostructured alumina coatings by suspension plasma spraying*, Journal of Thermal Spray Technology, 18 (2), (2009), 272-283.
- 60 D. Jadhav, P. Pature, H. Jordan, M. Gell, P. Miranzo, R. Fuller, *Low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineered microstructures*, Acta Materialia, 54 (2006), 3343-3349.
- 61 P. Bengtsson, T. Johannesson, *Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, 3(4) (1995), 245-251.

- 
- 62 A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*, Progress in Materials Science, 46 (2001), 505-553.
- 63 J. Rösler, M. Baker, M. Volgmann, *Stress state and failure mechanisms of thermal barrier coatings: Role of creep in thermal grown oxide*, Acta Materiala, 49 (2001), 3659-3670.
- 64 O. Racek, C.C. Berndt, D.N. Guru, J. Herbelein, *Nanostructured and conventional YSZ coatings deposited using APS and TTPR techniques*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006), 338-346.
- 65 R. Dutton, R. Wheeler, K.S. Ravichandran, K. An, *Effect of Heat Treatment on the Thermal Conductivity of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, 9 (2000), 204-209.
- 66 A. Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath, H. Herman, *Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria stabilised zirconia coatings*, Materials Science Engineering A, 359 (2003), 100-111.
- 67 B. Wu, Y. Du, H. Tang, P. Du, X. Qin, L. Zhang, *Reduced thermal diffusivity of nanostructured silver*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57 (1996), 1211-1213.
- 68 H.-S. Yang, G.-R. Bai, L.J. Thompson, J.A. Eastman, *Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria stabilized zirconia*, Acta Materialia 50 (2002) 2309–2317.
- 69 H. Herman, *Plasma sprayed coatings*, American Scientific, (9)256, (1988), 1-12.
- 70 R. McPherson, *The Relationship Between the Mechanism of Formation, Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Coatings*, Thin Solid Films, 83, (1981), 297-310.
- 71 R. MacPherson, *Review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings*, Surface and Coatings Technology, 39-40 (1989), 173-181.
- 72 L. Pawlowski, *Dépôts physiques : Techniques, microstructures et propriétés*, (Ed.) Presses polytechniques et universitaires, (2002).
- 73 A. Vardelle, C. Moreau, P. Fauchais: *Deposit Formation Dynamics*, MRS Bull., (2000), 32-37.
- 74 12. R.C. Dykhuizen: *Review of Impact and Solidification of Molten Thermal Spray Droplets*, Journal of Thermal Spray Technology, 3(4), 1994, 351-61.
- 75 S.Q. Armster, J.-P. Delplanque, M. Rein, E.J. Lavernia: *Thermo-Fluid Mechanisms Controlling Droplet Based Materials Processes*, International Materials Reviews, 7(6), (2002), 265-301.
- 76 V.V. Kudinov, P. YU. Pekshev, V.A. Safiullin, *Forming of structure of plasma sprayed materials*, High Temperatures Dust Laden Jets, (Ed.) Solonenko et Fedorchanko, (1989), 318-418.
- 77 R. McPherson, *On the formation of thermally sprayed alumina coatings*, Journal of Materials Science, 15, (1980), 3141-3149.

- 
- 78 C. Escure, M. Vardelle, P. Fauchais, *Experimental and theoretical study of impact of alumina droplet on cold and hot substrates*, Plasma Chemistry and Plasma Processing; 3, (2003), 291-309.
- 79 P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, *Knowledge Concerning Splat Formation: An Invited Review*, Journal of Thermal Spray Technology, (3)13, (2004), 337-360.
- 80 K. Shinoda, A. Yamada, M. Kambara, Y. Kojima, T. Yoshida, *Deformation of Alumina Droplets on Micro-Patterned Substrates Under Plasma Spraying Conditions*, Journal of Thermal Spray Technology, 16 (2007), 300-305.
- 81 J.M. Houben: *Future Development in Thermal Spraying*, in Proc.2nd National Conference on Thermal Spray, (1984), 1-19.
- 82 L. Bianchi, A. Grimaud, F. Blein, P. Lucchese, P. Fauchais, *Comparison of Plasma Sprayed Alumina Coatings by RF and DC Plasma Spraying*, Journal of Thermal Spray Technology, (1)4, (1995), 59-66.
- 83 N. Sakakibara, H. Tsukuda, A. Notomi, *The Splat Morphology of Plasma Sprayed Particles and the Relation to Coating Properties*, in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, C.C. Berndt, (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, (2000),753-58.
- 84 M. Fukumoto, Y. Huang, *Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Nickel Particle Impinging on Flat Substrate Surface*, Journal of Thermal Spray Technology, 8 (3), (1999), 427-432.
- 85 L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia*, Thin Solid Films, 305, (1997), 35-47.
- 86 M. Fukumoto, T. Yamaguchi, M. Yamada, T. Yasui, *Splash Splat to Disk Splat Transition Behavior in Plasma-Sprayed Metallic Materials*, Journal of Thermal Spray Technology, 16(5-6), (2007), 905-912.
- 87 S. Valette, A. Denoirjean, P. Lefort, *Plasma sprayed steel: Adhesion of an alumina film via a wüstite interlayer*, Surface and Coatings Technology, 202, (2008), 2603–2611.
- 88 S. Valette, G. Troliard, A. Denoirjean, P. Lefort, *Iron/wüstite/magnetite/alumina relationships in plasma coated steel: A TEM study*, Solid State Ionics, 178, (2007), 429-.
- 89 M. Qu, A. Gouldstone, *On the Role of Bubbles in Metallic Splat Nanopores and Adhesion*, Journal of Thermal Spray Technology, 4(17), (2008), 486-494.
- 90 M. Qu, R. Colmenares, A. Valarezo, A. Gouldstone, *Nanoporous surfaces via impact of molten metallic droplets*, Applied Physics A, 96, (2009), 391-397.
- 91 K. Bobzin, N. Bagcivan, D. Parkot, M. Schäfer, I. Petkovic, *Modeling and simulation of microstructure formation for porosity prediction in thermal barrier coatings under air plasma spraying condition*, Journal of Thermal Spray Technology, 18 (5-6), (2009), 975-980.
- 92 G. Montavon, S. Sampath, C.C. Berndt, H. Herman, C. Coddet, *Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying*, Surface and Coatings Technology, 91, (1997), 107-115.

- 
- 93 V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, *Flattening of droplets and formation of splats in thermal spraying: a review of recent work - part 2*, Journal of Thermal Spray Technology, 8 (2), (1998), 301-314.
- 94 R. Henne, M. Muller, E. Pross, G. Schiller, F. Gitzhoffer, M. Boulos, *Near-Net- Shape Forming of Metallic Bipolar Plates for Planar Solid Oxide Fuel Cells by Induction Plasma Spraying*, Journal of Thermal Spray Technology, 8(1), (1999), 110-115.
- 95 J. Matejicek, S. Sampath, P. C. Brand, H. J. Prask, *Quenching Thermal and Residual Stress in Plasma Sprayed Deposits: NiCrAlY and YSZ Coatings*, Acta Materiala, 47(2), (1999), 607-617.
- 96 S. C. Gill, T. W. Clyne, *Stress Distributions and Material Response in Thermal Spraying of Metallic and Ceramic Deposits*, Metallurgicals and Materials Transactions B, 21, (1990), 377-385.
- 97 S. Kuroda, T.W. Clyne, *The quenching stress in thermally sprayed coatings*, Thin Solid Films, 200, (1991), 49-66.
- 98 P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi and A. C. Leger, *Parameters controlling the generation and properties of plasma sprayed zirconia coatings*, Plasma Chemistry. Plasma Processes, 16(1), (1996), 99-125.
- 99 H. Samadi, T.W. Coyle, *Modeling the build-up of internal stresses in multilayer thick thermal barrier coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, 18 (5-6), (2009), 996-1001.
- 100 A. Ohmori, C.-L. Chang, *Quantitative characterization of the structure of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating by using copper electroplating*, Thin Solid Films, 201(1), (1991), 241-252.
- 101 C. J. Li, A. Ohmori, *Relationships Between the Microstructure and Properties of Thermally Sprayed Deposits*, Journal of Thermal Spray Technology, 11(3), (2002), 365-374.
- 102 Chang-Jiu Li, Jing-Long Li, *Evaporated-gas-induced splashing model for splat formation during plasma spraying*, Surface and Coatings Technology, 184, (2004), 13–23.
- 103 O. Amsellen, K. Madi, F. Borit, D. Jeulin, V. Guipont, M. Jeandin, E. Boller, F. Pauchet, *Two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) analyses of plasma-sprayed alumina microstructures for finite-element simulation of Young's modulus*, Journal of Materials Science, 43 (2008), 4091-4098.
- 104 P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, *Les aciers inoxydables*, (Ed.) Les éditions de Physiques, (1990).
- 105 E. Pfender, *Fundamental studies associated with the plasma spray process*, Surface and Coating Technology, (1)34, (1988), 1-14.
- 106 P. Fauchais, M. Vardelle, *Plasma spraying: present and future*, Pure and Applied Chemistry, 66, (1994), 1247.
- 107 S. Guessasma, G. Montavon, C. Coddet, *Modeling of the APS plasma spray process using artificial neural network: basis, requirements and an example*, Computational Materials Science, 29 (2004), 315-333.

- 
- 108 A. Kleitz, D. Boulaud, *Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols*, Techniques de l'Ingénieur, R2 360.
- 109 J. Chatelet, *Application du laser à la granulométrie*, Techniques de l'Ingénieur, E4 410.
- 110 A.F.N.O.R., *Spécification géométrique des produits – Etat de surface : Méthode du profil – Termes, définitions et paramètres d'état de surface*, NF EN 4287 :1998 – 12, (1998).
- 111 R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons poly-cristallins : instrumentation et étude de la microstructure*, (Ed.) Lavoivier, (2006).
- 112 T. M. Duc, *Analyse de surface par ESCA – principe et fonctionnement*, Techniques de l'Ingénieur, P2625, (1998).
- 113 D.P.H. Hasselman, *Effect of cracks on thermal conductivity*, Journal of Compound Materials, 12(4), (1978), 403-407.
- 114 I.O. Golosnoy, A. Cipitria, T.W. Clyne, *Heat transfer through plasma-sprayed thermal barrier coatings in gas turbines: a review of recent work*, Journal of Thermal Spray Technology, 18(5-6), (2009), 809-821.
- 115 E.E. Underwood, *Stereology or the quantitative evaluation of microstructures*, Journal. of Microscopy., 89(2), (1969), 161-180.
- 116 G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, C. Coddet, *Characterizations of the pore-crack network architecture of thermal-sprayed coatings*, Materials Characterization., 53 (2004), 361-372.
- 117 L.D. Lucas, *densité des principaux métaux et métalloïdes*, Techniques de l'Ingénieur, M65, (1984).
- 118 E. Washburn, *The dynamics of capillary flow*, Physical Review., 17 (3), (1921), 273-283.
- 119 J. A. Curran, T.W. Clyne, *Porosity in plasma electrolytic oxide coatings*, Acta Materialia, 54 (2006), 1985-1993.
- 120 G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, A. Coddet, *Exploring gray alumina coating pore network architecture by combining stereological protocols and impedance electrochemical spectroscopy*, Journal of Thermal Spray Technology, 15 (4), (2006), 765-772.
- 121 P.J. Heinzer, *Pycnometry*, Eisen WB, (Ed.) ASM Handbook: powder metal technologie and applications, Material Park, OH, USA, ASM, (1998).
- 122 T. Faust, M. beck, *Pore structure of different LWAs*, Liepzig annual civil engineering report, (4) (1999), 123-132.
- 123 A. Guiner, G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*, Ed. John Wiley and sons, New York, (1955).
- 124 J.F. McCarthy, J. Ilavsky, J.D. Jastrow, L.M. Mayer, E. Perfect, J. Zhuang, *Protection of organic carbon in soil microaggregates via restructuring of aggregate porosity and filling of pores with accumulating organic matter*, Geochimica and Cosmochimica Acta, 72 (2008), 4725-4744.



- 
- 125 Accessible sur internet : [http://www.aps.anl.gov/Beamlines/Beamlines\\_Map/index.html](http://www.aps.anl.gov/Beamlines/Beamlines_Map/index.html)
- 126 Accessible sur internet : <http://usaxs.xor.aps.anl.gov/>
- 127 Accessible sur internet : <http://www.wavemetrics.com/>
- 128 Accessible sur internet : [http://usaxs.xor.aps.anl.gov/staff/ilavsky/indra\\_2.html](http://usaxs.xor.aps.anl.gov/staff/ilavsky/indra_2.html)
- 129 Accessible sur internet : <http://usaxs.xor.aps.anl.gov/staff/ilavsky/irena.html>
- 130 J. Ilavsky, P.R. Jemian, *Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering*, J. App. Cryst., 42 (2009), 347-353.
- 131 S. Sampath, X. Jiang, *Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects*, Material Science and Engineering A, 304-306 (2001), 131-137.
- 132 B. Jouffrey, M. Karlik, *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) – Microscope, échantillons et diffraction*, Techniques de l'Ingénieur, M4134, (2008).
- 133 G.M. Ingo, T. de Caro, *Chemical aspects of plasma spraying of zirconia-based thermal barrier coatings*, Acta Materiala, 56 (2008), 5177-5187.
- 134 G.M. Ingo, G. Marletta, *Ion beam induced reduction of metallic cations in yttria-zirconia*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 116, (1996), 440-446.
- 135 G.M. Ingo, *Origin of darkening in 8 wt% yttria-zirconia plasma-sprayed thermal barrier coatings*, Journal of American Ceramic Society, 74 (2), (1988), 381-386.
- 136 H. Nishioka, H. Saito, T. Watanabe, *Decomposition mechanism of organic compounds by DC water plasmas at atmospheric pressure*, Thin Solid Films, 518 (2009), 924-928.
- 137 C. Zhou, N. Wang, Z. Wang, S. Gong, H. Xu, *Thermal cycling life and thermal diffusivity of a plasma-sprayed nanostructured thermal barrier coating*, Scripta Materiala, 51 (2004), 945-948.
- 138 H. Chen, X. Zhou, C. Ding, *Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating*, Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003), 1449-1455.
- 139 F. Cernuschi, P. Bison, A. Moscatelli, *Microstructural characterization of porous thermal barrier coatings by laser flash technique*, Acta Materiala, 57 (2009), 3460-3471.
- 140 K.W. Schlichting, N.P. Padture, P.G. Klemens, *Thermal conductivity of dense and porous yttria stabilized zirconia*, Journal of Materials Science, 36 (2001), 3003-3010.
- 141 G.A. Blann, *The effects of thermosetting and castable encapsulation methods on the metallographic preparation of ceramic thermally sprayed coatings – A technical note*, J. Therm. Spray Technol., 3 (3), (1994), 263-269.
- 142 S.D. Glancy, *How metallographic preparation affects the microstructure of WC/Co thermal coatings*, Proceedings of the 7<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference “Thermal Spray

---

Industrial Applications”, (Ed.) C.C. Berndt and S. Sampath, (Pub.) ASM International, OH, USA, (1994), 771-777.

143 D. Glancy, *Preserving the microstructure of thermal spray coatings*, *Advanced Materials and Processes*, 7(1995), 37-40.

144 E. Kharlanova, I. Grigore, *Optimization of Metallographic Preparation for Thermally Sprayed Coatings Using Taguchi-Method*, *Proceedings of the International Thermal Spray Conference “Tagungsband Conference Proceedings”*, (Ed.) E. Lugscheider, (Pub.) DVS, Deutscher Verband für Schweißen, Essen, Germany, (2002), 397-3911.

145 A.J. Allen, J. Ilavsky, G.G. Long, J.S. Wallace, C.C. Berndt, H. Herman, *Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia plasma-sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering*, *Acta Materiala*, 49, (2001), 1661-1675.

146 F. Cernushi, P. Bison, A. Moscatelli, *Microstructural characterization of porous thermal barrier coatings by laser flash technique*, *Acta Materiala*, 57, (2009), 3460-3471.

147 S. Kumar, V. Selvarajan, P.V.A. Padmanabhan, K.P. Sreekumar, *Characterization and comparison between APS coatings prepared from ball milled and plasma processed nickel-aluminium powders*, *Materials Sciences and Engineering A*, 486 (2008), 287-294.

148 A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M.F. Costa, R. Vassen, D. Stoeber, *Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity*, *Surface and Coatings Technology*, 19 (5), (2005), 245-251.

149 J. Matejcek, B. Kolman, J. Dubsy, K. Neufuss, N. Hopkins, J. Zwick, *Alternative methods for determination of composition and porosity in abrasible materials*, *Materials Characterization*, 57 (2006), 17-29.

150 J. Ilavsky, C.C. Berndt, J. Karthikeyan, *Mercury intrusion porosimetry of plasma-sprayed ceramic*, *Journal of Materials Science*, 32 (15), (1997), 3925-3932.

151 M. Takahashi, M. Saitoh, K. Takaishi, J. Yokohama, T. Kawasaki, J. Sendai, in: E. Lugscheider, P.A. Kammer (Eds.), *United Thermal Spray Conference*, German Welding Society, Dusseldorf, Germany, (1999), 565-570.

152 J. Zhang, V. Desai, *Evaluation of thickness, porosity and pore shape of plasma sprayed TBC by electrochemical impedance spectroscopy*, *Surface and Coatings Technology*, 190 (2005), 98-109.

153 W.S. Tait, K.A. Handrich, S.W. Tait, J.W. Martin, *Analyzing and interpreting electrochemical impedance spectroscopy data from internally coated steel aerosol containers*, Standard Technical Publication, 1188, ASTM, Philadelphia, 1993.

154 F. Mansfeld, *Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion*, *Electrochimica Acta*, 38 (14), (1993), 1891.

155 S. Beauvais, *Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma*, Thèse de 3ème cycle, Ecole des Mines de Paris, (2003).

156 S. Colin, L. Baldas, *Effets de raréfaction dans les micro-écoulements gazeux*, *Comptes Rendus Physiques*, 5 (2004), 521-530.



- 
- 157 L. Duraffourg, P. Andreucci, *Phénomènes quantiques dans les nanostructures*, Techniques de l'ingénieur, NM120, (2005).
- 158 R.S. Lima, B.R. Marple, *Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects*, Materials Science Engineering A, 485 (2008), 183-193.
- 159 E. Pfender, *Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going?*, Plasma Chemistry Plasma Processes, 19(1) (1999), 1-31.
- 160 E. Pfender, *Fundamental studies associated with the plasma spray process*, Surface and Coatings Technology, 34(1), (1988), 1-14.
- 161 A.F. Guillermet, *Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system*, Journal of Alloys and Compounds, 217 (1995), 69-89.
- 162 Z.G. Kostic, P.L. Stefanovic, P.B. Pavlovic, Z.N. Pavlovic, N.V. Zivkovic, *Optimal thermal plasma processes for zirconium carbide powder from zircon concentrates*, Ceramics International, 27 (2001), 547-557.
- 163 S. Shimada, *Microstructural observation of ZrO<sub>2</sub> scales formed by oxidation of ZrC single crystals with formation of carbon*, Solid State Ionics, 101-103 (1997), 749-753.
- 164 D. Bernache-Assolant, J.P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide*, Techniques de l'Ingénieur, AF6620, (2005), 1-20.
- 165 M. Mazaheri, A. Simchi, M. Dourandish, F. Golestani-Fard, *Master sintering curves of a nanoscale 3Y-TZP powder compacts*, Ceramics International, 35 (2009), 547-554.

## Publications issues de la thèse

O. TINGAUD, A. BACCIOCHINI, G. MONTAVON, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS

Suspension DC plasma spraying of thick finely-structured ceramic coatings: process manufacturing mechanisms

*Surface & Coatings Technology*, 203, 2009, 2157-2161

A. BACCIOCHINI, G. MONTAVON, J. ILAVSKY, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS

Porous architecture of SPS thick YSZ coatings structured at the nanometer scale (~50 nm)

*Journal of Thermal Spray Technology*, 19, 2010, 198-206

A. BACCIOCHINI, F. BEN-ETTOUIL, E. BROUSSE, J. ILAVSKY, G. MONTAVON, A. DENOIRJEAN, S. VALETTE, P. FAUCHAIS

Quantification of void networks of as-sprayed and annealed nanostructured yttria-stabilized zirconia (YSZ) deposits manufactured by suspension plasma spraying

*Surface & Coatings Technology*, 205, 2010, 683-689

A. BACCIOCHINI, J. ILAVSKY, G. MONTAVON, A. DENOIRJEAN, F. BEN-ETTOUIL, S. VALETTE, P. FAUCHAIS, K. WITTMANN-TENEZE

Quantification of void network architectures of suspension plasma-sprayed (SPS) yttria-stabilized zirconia (YSZ) coatings using Ultra-small-angle X-ray scattering (USAXS)

*Materials Science and Engineering: A*, 528, 2010, 91-102