

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE n° 522

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Thèse N°40-2011

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline/S spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Romain VERT

Le 7 octobre 2011 à Limoges

**Elaboration par projection plasma d'un revêtement céramique
sur un substrat métallique mince et de faible rugosité :
Usage d'une sous-couche d'adhérence nanostructurée.**

Thèse dirigée par Mme le Professeur Armelle Vardelle

Co-encadrant : Dr Erick Meillot et Dr Gilles Mariaux

RAPPORTEURS

E. FELDER

Professeur, CEMEF, Mines Paris Tech, Sophia Antipolis

M. JEANDIN

Professeur, MAT, Mines Paris Tech, Evry

EXAMINATEURS

D. CHICOT

Professeur, LML, Université de Lille I, Villeneuve d'Ascq

G. MARIAUX

Maitre de Conférences, ENSIL, Limoges

E. MEILLOT

Docteur, CEA Le Ripault, Monts

A. VARDELLE

Professeur, ENSIL, Limoges

INVITES

F. SCHUSTER

Directeur du Programme Matériaux Avancés du CEA, Saclay

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Projection Thermique (LPTH), Service Développement Industrialisation, Département Matériaux, du CEA Le Ripault et en collaboration avec le laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS/Université de Limoges n°7315.

Je remercie vivement Madame Armelle Vardelle, Professeur de l'Université de Limoges, pour avoir assuré la direction de ce travail de thèse et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. Sa disponibilité, ses conseils et ses réflexions ont toujours permis d'améliorer et de faciliter l'ensemble des travaux de recherche.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à Monsieur Erick Meillot, Docteur du CEA Le Ripault, qui a accepté de m'encadrer, au sein de LPTH, durant ces trois années de thèses. Sa gentillesse, sa disponibilité, ses conseils, ses réflexions ainsi que la très grande indépendance et confiance qu'il a su m'accorder m'ont été très utiles pour mener à bien mon travail.

A Monsieur Gilles Mariaux, Maître de Conférence de l'Université de Limoges, qui a accepté de co-encadrer cette thèse. Je tiens à le remercier pour sa gentillesse, sa disponibilité, ainsi que pour l'ensemble des discussions techniques que nous avons pu avoir qui ont permis de faire avancer ces travaux de recherche.

A Monsieur le Professeur Didier Chicot, Université de Lille, j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je tiens également à le remercier pour m'avoir accueilli au sein de son équipe durant quelques jours.

Je remercie Messieurs Michel Jeandin et Eric Felder, Professeurs à l'Ecole des Mines de Paris, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

Je remercie également Monsieur Frédéric Schuster, Directeur du Programme Matériaux Avancés du CEA, pour sa participation au jury de thèse comme invité.

Mes remerciements vont aussi :

à David Damiani pour son aide et ses conseils, notamment en imagerie.

à Karine Wittman-Teneze, pour ses conseils en projection de suspension.

à Joel Toulc'hoat, pour son aide à la réalisation de revêtements sur la MAP n°8.

à Jean-Michel Pereira, pour son aide concernant l'utilisation du DPV-2000.

à Jérôme Lhostis, pour le temps qu'il a su m'accorder pour la prise en main d'une enceinte de projection.

à Stéphane Valette, pour son aide et ses conseils en microscopie à transmission ainsi que pour les mesures de diffusivité thermique.

à Pierre Carles, pour son aide et ses conseils en microscopies électroniques.

à Etienne Laborde, pour les mesures et l'analyse des résultats XPS.

à Christelle Dublanche-Tixier, pour les mesures et l'analyse des résultats de nano-indentation.

à Michel Vardelle et Simon Goutier, pour leurs aides lors de la réalisation d'images par ombroscopie laser.

Je ne saurais oublier l'ensemble du personnel de LPTH et des étudiants présents qui ont fait de cette thèse un moment inoubliable : Sophie, Aurélie, Jimmy, Elodie, Nico, Claudic, Séb, Thierry, Ophélie, Séchel, Vincent G, Vincent T, Luc, ...

Sommaire

Introduction générale.....	- 29 -
A - Chapitre I : Réacteur nucléaire rapide à gaz et cahier des charges de l'application.	- 35 -
A.1. Le réacteur à neutrons rapides refroidi au gaz (RNR-G) : Avantages et inconvénients.....	- 37 -
A.1.1. Le Forum international « Génération IV ».....	- 37 -
A.1.1.1. Méthodologie du choix des orientations technologiques	- 38 -
A.1.1.2. Les choix réalisés parmi les différents réacteurs proposés.....	- 38 -
A.1.2. Le réacteur à neutrons rapides refroidi par gaz (RNR-G).....	- 39 -
A.1.2.1. Le principe de fonctionnement.....	- 39 -
A.1.2.1.1. La réaction de fission nucléaire [5]	- 39 -
A.1.2.1.2. Neutrons lents et rapides	- 40 -
A.1.2.2. Le fonctionnement global de la centrale nucléaire.....	- 42 -
A.1.2.3. Avantages et inconvénients du RNR.....	- 42 -
A.2. Cahier des charges du réacteur expérimental Allegro.....	- 44 -
A.2.1. Présentation simplifiée du réacteur Allegro	- 44 -
A.2.2. Cahier des charges de la protection thermique.....	- 46 -
A.2.2.1. Conditions de fonctionnement du réacteur.....	- 46 -
A.2.2.2. Pré-requis sur le revêtement de protection thermique.....	- 47 -
A.2.2.3. Matériaux candidats pour la structure métallique du système	- 47 -
A.3. Choix du procédé de traitement de surface et des matériaux de l'application.....	- 48 -
A.3.1. Le procédé de traitement de surface.....	- 48 -
A.3.2. Choix des matériaux.....	- 49 -
A.3.2.1. Le matériau de protection thermique retenu.....	- 49 -
A.3.2.2. Le matériau substrat	- 49 -
B - Chapitre II : Réalisation d'un dépôt céramique par projection plasma – Revue bibliographique.....	- 51 -
B.1. Introduction	- 53 -
B.2. Principe de fonctionnement de la torche	- 54 -
B.2.1. L'arc électrique	- 55 -
B.2.1.1. Génération	- 55 -
B.2.1.2. Les différents régimes de fonctionnement	- 57 -
B.2.2. Mélange du jet de plasma avec l'air ambiant.....	- 59 -
B.2.3. Grandeurs caractéristiques	- 60 -
B.2.4. Influence des paramètres opératoires	- 60 -
B.3. Préparation de la surface à revêtir	- 62 -
B.3.1. Pourquoi préparer la surface à revêtir ?	- 62 -

B.3.2.	Les différentes techniques de préparation de surface.....	- 63 -
B.3.2.1.	Les techniques de préparation « mécaniques »	- 63 -
B.3.2.2.	Les techniques de préparation « chimiques ».....	- 64 -
B.3.2.2.1.	Techniques utilisées en amont de la projection	- 65 -
B.3.2.2.2.	Techniques utilisées in-situ	- 68 -
B.4.	Génération des revêtements	- 70 -
B.4.1.	Injection du matériau et traitement en vol des particules.....	- 71 -
B.4.1.1.	Injection des particules au sein de l'écoulement plasma.....	- 71 -
B.4.1.1.1.	Cas de la projection conventionnelle.....	- 71 -
B.4.1.1.2.	Cas de la projection de suspension	- 73 -
B.4.1.1.2.1.	Injection d'un jet liquide.....	- 74 -
B.4.1.1.2.2.	Injection d'un jet atomisé	- 74 -
B.4.1.2.	Traitement thermocinétique des particules.....	- 75 -
B.4.1.2.1.	Cas de la projection conventionnelle.....	- 76 -
B.4.1.2.2.	Cas de la projection de suspension	- 78 -
B.4.1.2.2.1.	Cisaillement du jet ou des gouttes	- 79 -
B.4.1.2.2.2.	Traitement des gouttes fragmentées en vol	- 80 -
B.4.1.2.2.3.	Traitement thermocinétique des particules solides.....	- 82 -
B.4.1.3.	Traitement thermochimique	- 82 -
B.4.1.4.	Diagnostic en vol.....	- 82 -
B.4.1.4.1.	Cas de la projection conventionnelle.....	- 82 -
B.4.1.4.2.	Cas de la projection de suspension	- 83 -
B.4.2.	Impact, étalement et solidification des particules sur le substrat	- 84 -
B.4.2.1.	Phénomènes en jeu à l'impact sur le substrat.....	- 85 -
B.4.2.2.	Etalement de la particule	- 86 -
B.4.2.2.1.	Influence de la température du substrat sur l'étalement	- 86 -
B.4.2.2.2.	Influence de la rugosité du substrat sur l'étalement	- 87 -
B.4.2.2.3.	Limite de la loi de Madjeski [141]	- 89 -
B.4.2.3.	Solidification des lamelles	- 91 -
B.4.3.	Croissance du revêtement et contraintes résiduelles	- 92 -
B.4.3.1.	Cas de la projection conventionnelle.....	- 92 -
B.4.3.1.1.	Caractéristiques microstructurales des revêtements	- 92 -
B.4.3.1.2.	Contraintes au sein d'un dépôt	- 93 -
B.4.3.1.3.	Flux thermique.....	- 94 -
B.4.3.2.	Cas de la projection de suspension.....	- 94 -
B.5.	Adhérence d'un revêtement réalisé par projection plasma	- 96 -
B.6.	Propriétés des revêtements de zircone yttrée réalisés par projection plasma pertinentes pour l'application envisagée	- 98 -
C - Chapitre III : Stratégie expérimentale et moyens utilisés au cours de l'étude.	- 103 -	

C.1.	Introduction	- 105 -
C.2.	Matériaux de l'étude.....	- 107 -
C.2.1.	Substrats	- 107 -
C.2.1.1.	AISI 304L.....	- 107 -
C.2.1.2.	Haynes [®] 230.....	- 107 -
C.2.1.3.	Nettoyage de surface	- 108 -
C.2.1.3.1.	Test de la goutte posée : principe	- 108 -
C.2.1.3.2.	Résultats.....	- 109 -
C.2.2.	Suspension de zircone yttriée	- 109 -
C.2.2.1.	Poudres	- 109 -
C.2.2.2.	Réalisation de la suspension.....	- 111 -
C.2.2.2.1.	Principe	- 111 -
C.2.2.2.2.	Stabilité et choix du solvant.....	- 111 -
C.2.3.	Poudres micrométriques	- 113 -
C.3.	Elaboration des différentes couches de zircone yttriée par projection plasma...-	114 -
C.3.1.	Descriptif du dispositif de projection	- 114 -
C.3.1.1.	Torche de projection.....	- 114 -
C.3.1.2.	Enceinte de projection	- 115 -
C.3.1.3.	Cinématique de projection	- 115 -
C.3.1.4.	Régulation en température.....	- 116 -
C.3.2.	Conditions de projection	- 117 -
C.3.2.1.	Mélange plasmagène : Débit et nature	- 118 -
C.3.2.2.	Intensité du courant d'arc	- 119 -
C.3.2.3.	Diamètre de tuyère	- 119 -
C.3.2.4.	Distance de projection	- 119 -
C.3.2.5.	Température du substrat	- 120 -
C.3.2.6.	Injection des matériaux	- 120 -
C.3.2.6.1.	Injection de la suspension.....	- 120 -
C.3.2.6.2.	Injection de la poudre micrométrique.....	- 121 -
C.3.2.7.	Récapitulatif	- 122 -
C.4.	Diagnostic des caractéristiques de particules en vol et à l'impact sur le substrat	- 124 -
C.4.1.	Projection de suspension	- 124 -
C.4.1.1.	Mesure par ombroscopie laser.....	- 124 -
C.4.1.1.1.	Dispositif expérimental.....	- 124 -
C.4.1.1.2.	Analyse d'image	- 125 -
C.4.1.2.	Collecte de particules individuelles sur le substrat	- 125 -
C.4.2.	Projection de particules micrométriques	- 126 -
C.4.2.1.	Mesure de la vitesse et de la température des particules.....	- 126 -

C.4.2.2.	Collecte de particules micrométriques projetées sur la couche de zirconite yttrée « nanostructurée »	- 127 -
C.5.	Caractérisation de la microstructure et de l'architecture des dépôts	- 127 -
C.5.1.	Préparation des échantillons	- 128 -
C.5.2.	Mesure de la densité et de la porosité des dépôts	- 128 -
C.5.3.	Micrographies optiques et électroniques des dépôts	- 129 -
C.5.3.1.	Préparation métallographiques des échantillons	- 129 -
C.5.3.2.	Microscopie optique et microscopie électronique à balayage	- 130 -
C.5.3.3.	Analyse d'image	- 131 -
C.5.4.	Diffraction à rayons X	- 132 -
C.6.	Caractérisation des surfaces et des interfaces	- 132 -
C.6.1.	Mesure de la rugosité	- 132 -
C.6.2.	Microscopie à force atomique : AFM	- 132 -
C.6.3.	Spectrométrie photoélectronique X : XPS	- 133 -
C.6.4.	Microscopie électronique en transmission	- 133 -
C.7.	Caractérisation mécanique des revêtements	- 134 -
C.7.1.	Micro-dureté Vickers	- 134 -
C.7.2.	Nano-indentation	- 134 -
C.8.	Caractérisation des propriétés thermiques du revêtement	- 137 -
C.9.	Caractérisation de l'adhérence des revêtements	- 138 -
C.9.1.	Test de la rayure : Le scratch-test	- 138 -
C.9.2.	Test par indentation Vickers : Vickers Indentation Cracking (VIC) test ...	- 139 -
C.9.2.1.	Principe de la mesure	- 139 -
C.9.2.2.	Analyse des résultats	- 140 -
C.9.3.	Dépôt bicouche : Test de traction normalisée	- 143 -
D - Chapitre IV : Développement et optimisation de la sous-couche nanostructurée.	- 145 -
D.1.	Introduction	- 147 -
D.2.	Mise au point et optimisation d'une couche nano-structurée	- 147 -
D.2.1.	Mise au point du revêtement	- 147 -
D.2.1.1.	Interaction plasma / suspension	- 148 -
D.2.1.1.1.	Effet hydrodynamique	- 149 -
D.2.1.1.2.	Effet thermique	- 153 -
D.2.1.2.	Distance de projection	- 156 -
D.2.1.3.	Taille de l'injecteur	- 157 -
D.2.1.4.	Propriétés mécaniques du revêtement	- 158 -
D.2.1.5.	Conclusion	- 160 -
D.2.2.	Nature du substrat : Composition et topographie de surface	- 161 -
D.2.2.1.	Nature du substrat : AISI 304L et Haynes® 230	- 161 -
D.2.2.1.1.	Température de transition	- 161 -

D.2.2.1.2.	Influence sur les propriétés mécaniques.....	- 163 -
D.2.2.2.	Rugosité de surface	- 163 -
D.2.2.3.	Conclusion.....	- 165 -
D.2.3.	Optimisation de l'injection.....	- 165 -
D.2.3.1.	Position de l'injecteur et pression d'injection	- 165 -
D.2.3.1.1.	Trajectographie.....	- 166 -
D.2.3.1.2.	Influence sur les propriétés du revêtement.....	- 168 -
D.2.3.2.	Conclusion.....	- 171 -
D.2.4.	Optimisation de la suspension.....	- 172 -
D.2.4.1.	Choix du lot de poudre	- 172 -
D.2.4.2.	Choix du taux de charge de la suspension.....	- 173 -
D.2.4.3.	Conclusion.....	- 175 -
D.3.	Mesure de l'adhérence	- 176 -
D.3.1.	Le scratch-test	- 176 -
D.3.2.	La technique d'indentation Vickers (VIC).....	- 176 -
D.3.2.1.	Mise en œuvre	- 176 -
D.3.2.2.	Compréhension des résultats	- 177 -
D.3.2.3.	Conclusion.....	- 181 -
D.3.3.	Influence des paramètres de tir sur l'adhérence et la cohésion.....	- 181 -
D.3.3.1.	Température de transition et lot de poudre.....	- 182 -
D.3.3.2.	Taux de charge de la suspension	- 183 -
D.3.3.3.	Epaisseur de la couche	- 185 -
D.3.3.4.	Mode de réalisation de la couche	- 186 -
D.3.3.5.	Rugosité de surface	- 187 -
D.3.3.6.	Conclusion.....	- 188 -
D.4.	Compréhension des mécanismes d'adhérence	- 189 -
D.4.1.	Evolution de la surface lors du préchauffage	- 189 -
D.4.1.1.	Etude AFM.....	- 189 -
D.4.1.2.	Etude XPS	- 190 -
D.4.1.3.	Conclusion.....	- 192 -
D.4.2.	Observation de l'interface : Etude MET	- 192 -
D.5.	Conclusion.....	- 197 -
E - Chapitre V : Le système bicouche, solution innovante pour l'optimisation de l'adhérence.....	- 199 -	
E.1.	Introduction	- 201 -
E.2.	Mise au point et optimisation du système bicouche.....	- 201 -
E.2.1.	Choix des paramètres de tir et évolution de la microstructure.....	- 201 -
E.2.1.1.	Paramètres de projection	- 201 -
E.2.1.2.	Evolution microstructurale du système bicouche.....	- 205 -
E.2.2.	Influence sur l'adhérence	- 207 -

E.2.3.	Influence sur les propriétés mécaniques.....	- 213 -
E.2.4.	Influence sur les propriétés thermiques.....	- 214 -
E.2.5.	Conclusions	- 216 -
E.3.	Simulation du vieillissement	- 217 -
E.3.1.	Réalisation du vieillissement et évolution de la microstructure.....	- 217 -
E.3.1.1.	Gamme de vieillissement utilisé.....	- 217 -
E.3.1.2.	Evolution microstructurale du système bicouche.....	- 218 -
E.3.2.	Influence sur la dureté et l'adhérence du système.....	- 219 -
E.3.3.	Influence sur les propriétés thermiques.....	- 221 -
E.3.4.	Conclusion.....	- 222 -
E.4.	Conclusion.....	- 222 -
	Conclusion générale	- 225 -
	Bibliographie.....	- 231 -

Liste des Figures

Figure A.1-1 : Illustrations des différentes générations de systèmes nucléaires [2].....	- 37 -
Figure A.1-2 : Réaction nucléaire en chaîne de fission induite utilisée dans les centrales nucléaires [6].....	- 40 -
Figure A.1-3 : Probabilité de fissionner un actinide pour des neutrons lents ou rapides captés [7].....	- 41 -
Figure A.1-4 : Schéma de principe possible pour les RNR-G [8]	- 42 -
Figure A.1-5 : Prévion de l'évolution de la quantité d'actinide mineur et de plutonium pour l'utilisation de différents types de réacteurs [10].	- 43 -
Figure A.2-1 : Vue globale du REDT Allegro [11]	- 45 -
Figure A.2-2 : Principe de circulation du fluide caloporteur au sein du système.	- 45 -
Figure A.2-3 : Schématisation de la structure isolante ainsi que l'évolution des températures au sein de la structure [11].	- 46 -
Figure B.1-1 : Représentation schématique de la réalisation d'un revêtement par projection plasma.	- 53 -
Figure B.2-1 : Schéma d'une torche de projection type F4 de SULZER-METCO	- 55 -
Figure B.2-2 : Représentation des différentes zones de développement de l'arc électriques selon <i>M.P. Planche</i> . [29]	- 56 -
Figure B.2-3 : Schéma des forces qui s'exercent sur le pied d'arc et la colonne d'arc [28].....	- 57 -
Figure B.2-4 : Mode de fluctuations d'une torche à plasma, (a) mode simple, (b) mode mixte [33].....	- 58 -
Figure B.2-5 : Représentation schématique de l'engouffrement d'air dans un jet de plasma [43].	- 59 -
Figure B.2-6 : Propriétés des principaux gaz plasmagènes utilisées en projection plasma [44].....	- 61 -
Figure B.2-7 : Influence de l'intensité sur la vitesse maximale du gaz à 4 mm en sortie de tuyère. (a) Mélange binaire Ar/H ₂ (45/15 Nl/min) [48] D=Diamètre de tuyère (b) Mélange ternaire Ar/He/H ₂ (débit total = 27 Nl/min), D= 6 mm [38].....	- 62 -
Figure B.3-1 : Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface [49].....	- 63 -
Figure B.3-2 : a. Profil de contraintes observé dans un substrat AISI 304 L sablé des deux cotés [63], b. Profils de substrats minces après sablage [62]	- 64 -
Figure B.3-3 : Représentation schématique du procédé EDM [66].	- 66 -
Figure B.3-4 : Effet des paramètres du procédé EDM sur la rugosité de surface : durée du pulse (a.) et intensité du courant d'arc (b.) [67].....	- 66 -
Figure B.3-5 : Représentation schématique de la structure dans la zone interfaciale entre un dépôt d'alumine et un substrat d'acier C40E pré-oxydé sous une atmosphère de CO ₂ [68].....	- 67 -

Figure B.3-6 : Observation MET de l'interface alumine/wüstite (a.). Vue selon l'axe [100], (b.) wüstite orienté suivant l'axe [100] et hétéro-épitaxie de l'alumine qui épouse la structure (c.) [69]	- 67 -
Figure B.3-7 : Représentation schématique de l'oxydation d'un substrat 304L [69].	- 68 -
Figure B.3-8 : Principe de l'arc semi-transféré [73]	- 68 -
Figure B.3-9 : Représentation schématique du procédé PROTAL [®] [76].	- 69 -
Figure B.4-1 : Influence du débit de gaz porteur sur la trajectoire moyenne des particules [85].	- 72 -
Figure B.4-2 : Ajustement du débit de gaz porteur. (a.) Dispersion des particules à débit constant. (b.) Modifications de la trajectoire en fonction du débit [91].	- 72 -
Figure B.4-3 : Système de distribution pneumatique de suspension [27].	- 73 -
Figure B.4-4 : Injection d'un liquide dans un jet de plasma. Cas d'un jet continu (image de gauche) et de gouttes après fragmentation de Rayleigh-Taylor (image de droite) [98].	- 74 -
Figure B.4-5 : Représentation schématique de l'injecteur à deux fluides [27].	- 75 -
Figure B.4-6 : Evolution du gradient thermique au sein d'une particule de zircone yttriée de 60 µm de diamètre en fonction de la distance axiale. (1) Sans transfert radiatif, (2, 3) avec transfert radiatif et coefficient d'absorption k (10^4 m^{-1} pour (2) et 10^5 m^{-1} pour (3)). (a) Température de surface, (b) température moyenne, (c) Température à cœur [112], [44].	- 77 -
Figure B.4-7 : Evolution des temps caractéristiques de fragmentation et d'évaporation en fonction de la taille d'une goutte dans un plasma stationnaire [114].	- 78 -
Figure B.4-8 : Variation de la profondeur de pénétration d'un jet de liquide avec la tension d'arc. Plasma Ar-H ₂ 45-15 NI/min à 500 A. (a.) 65 V, (b.) 40 V, (c.) 80 V [96].	- 78 -
Figure B.4-9 : Distribution 2D (axes gradués en mm) de la température (K) du plasma (Ar-H ₂ (45-15 NI.min ⁻¹), I = 400 A, U = 61 V et un diamètre interne de tuyère 6 mm) à 5 mm et 15 mm de sortie de tuyère avec et sans injection d'eau [106].	- 79 -
Figure B.4-10 : Différents régimes de fragmentation de goutte par un jet d'air en fonction du nombre de Weber relatif [117].	- 80 -
Figure B.4-11 : Schéma représentant le traitement en vol d'un goutte de suspension contenant des particules broyées de taille microniques [96].	- 81 -
Figure B.4-12 : Schéma représentant le traitement en vol d'une goutte de suspension contenant des particules nanométriques [96].	- 81 -
Figure B.4-13 : Collectes de particules sur un substrat par projection de suspension constituée de (a.) particules broyées, (b.) nanoparticules [96].	- 81 -
Figure B.4-14 : Modes d'impact [105].	- 85 -
Figure B.4-15 : Morphologie d'un splat de zircone yttriée (8% en masse) en fonction de la température du substrat [148].	- 87 -

Figure B.4-16 : Particules de zircone de 22 à 45 μm projetées sur substrat rugueux $R_a = 6 \mu\text{m}$ [50].	- 88 -
Figure B.4-17 : Valeur de S_k pour différente topographie de surface. Evolution de la topographie de surface d'un acier inoxydable avant et après préchauffage (image obtenue par microscopie à force atomique) [154].	- 89 -
Figure B.4-18 : comportement à l'impact de particules agglomérées frittées : (a) fondues à cœur creux, (b) Partiellement fondues à l'impact sur le substrat [44]. Adapté de Diez et al. [155].	- 90 -
Figure B.4-19 : Morphologie de lamelles de zircone yttriée obtenues après projection plasma de particules creuses sur un substrat poli en acier avec $T_s > T_t$ (a,b) ou en verre avec $T_s < T_t$ (c) [156].	- 90 -
Figure B.4-20 : Schéma de la microstructure d'un dépôt réalisé par projection plasma [105].	- 93 -
Figure B.4-21 : Flux thermique apporté au substrat en fonction de la distance de projection pour une torche PT-F4 de diamètre interne de tuyère 7 mm et de puissance 27 kW, avec un mélange Ar-H ₂ (25% vol.) [105].	- 94 -
Figure B.4-22 : Architecture d'un revêtement réalisé par projection plasma de suspension de zircone yttriée [163].	- 95 -
Figure B.4-23 : Distribution en taille des pores au sein d'un revêtement d'YSZ réalisé par projection plasma de suspension. Diamètre des particules : 300 nm [165].	- 95 -
Figure B.5-1 : Représentation schématique de l'angle de contact et des tensions de surface entre un solide et un liquide.	- 97 -
Figure B.6-1 : Influence de la forme des pores sur le rapport de la conductivité thermique du dépôt à celle du matériau massif [165].	- 99 -
Figure B.6-2 : (a.) Influence du taux (a.) de porosité et (b.) de microfissure sur la conductivité thermique d'un revêtement de zircone yttriée [14].	- 100 -
Figure B.6-3 : Variation de la diffusivité thermique entre la température ambiante et 1050 °C pour différentes microstructures de dépôt [165].	- 100 -
Figure B.6-4 : Diffusivité thermique de revêtements de zircone yttriée réalisés par projection plasma conventionnelle et par projection plasma de suspension [165].	- 101 -
Figure B.6-5 : Influence des paramètres de projection sur la diffusivité thermique d'un revêtement de zircone yttriée réalisé par projection plasma de suspension [165].	- 101 -
Figure C.1-1 : Stratégie expérimentale.	- 106 -
Figure C.2-1 : Analyse EDS du substrat Haynes® 230	- 108 -
Figure C.2-2 : Schéma représentatif de deux angles de mouillage	- 109 -
Figure C.2-3 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la nature du substrat avec et sans préparation de surface.	- 109 -
Figure C.2-4 : Analyse granulométrique des deux lots de poudre nanométriques	- 110 -
Figure C.2-5 : Visualisation de la poudre en microscopie électronique à balayage (a. poudre 1YSZ, b. poudre 2YSZ)	- 110 -

Figure C.2-6 : Schéma de principe du système d'homogénéisation des suspensions	111 -
Figure C.2-7 : Schéma de principe présentant la sédimentation de deux suspensions après le même temps de mise en suspension	112 -
Figure C.2-8 : Résultat des tests de sédimentation des suspensions de zircon avec différents solvants. La suspension est chargée à 6% en masse (a. début du test, $t = 0$; b. fin du test, $t = 14$ jours).....	112 -
Figure C.2-9 : Image MEB des poudres utilisées, a. H.C. STARCK, b. MEDICOAT.	113 -
Figure C.3-1 : Schéma d'un substrat usiné permettant d'accueillir des thermocouples ...	116 -
Figure C.3-2 : Position de l'injecteur dans le cas d'une injection de suspension.....	120 -
Figure C.3-3 : Système d'injection de la suspension et représentation de l'injecteur	121 -
Figure C.3-4 : Position de l'injecteur pour l'injection de la poudre micrométrique.....	121 -
Figure C.4-1 : Dispositif d'ombroscopie laser.....	124 -
Figure C.4-2 : a. Schéma de principe du dispositif <i>DPV-2000</i> , b. principe de fonctionnement des masques	127 -
Figure C.5-1 : Interactions rayonnement matière en microscopie électronique à balayage (MEB).....	131 -
Figure C.7-1 : Schéma descriptif du nano-indenteur.....	135 -
Figure C.7-2 : Courbe de charge-décharge d'un essai de nano-indentation [199]	136 -
Figure C.9-1 : Schéma de principe du test de la rayure ou scratch-test.....	138 -
Figure C.9-2 : a. Enregistrement de l'émission acoustique en fonction de la charge appliquée, b. Ecaillage associé pour un échantillon de zircon yttrée nanostructurée.....	139 -
Figure C.9-3 : Schéma mettant en évidence la réalisation du test VIC	139 -
Figure C.9-4 : Montage utilisé pour le polissage des échantillons sur la tranche.....	140 -
Figure C.9-5 : Représentation schématique de la courbe de fissuration.....	141 -
Figure C.9-6 : Représentation	142 -
Figure D.2-1 : Observation d'une rupture en sac d'un jet de suspension injecté dans un écoulement plasma Ar/He (30/30 NI/min, tuyère 8 mm)	150 -
Figure D.2-2 : Observation d'une rupture catastrophique d'un jet de suspension injecté dans un écoulement plasma, a. Ar/He (45/45, tuyère 6 mm), b. Ar/He/H ₂ (45/45/3, tuyère 6 mm).....	150 -
Figure D.2-3 : Distribution granulométrique des gouttes, après fragmentation, en fonction de la distance à la sortie de tuyère, a. Mode rupture en sac (Ar/He 30/30, tuyère 8mm ; $We=81$), b. Mode catastrophique (Ar/He 45/45, tuyère 6mm ; $We=360$).....	151 -
Figure D.2-4 : Dépôts de zircon obtenus par projection de suspension, a. plasma Ar/He 30/30 NI/min (tuyère 8mm), plasma Ar/He 45/45 NI/min (tuyère 8mm), plasma Ar/He 90/45 NI/min (tuyère 8mm), plasma Ar/He 45/45 NI/min (tuyère 6mm).....	152 -

Figure D.2-5 : Variation de la vitesse de croissance des couches projetées en fonction du mode de fragmentation du liquide injecté.....	153 -
Figure D.2-6 : Distribution granulométrique des gouttes, après fragmentation, en fonction de la distance à la sortie de tuyère pour le plasma Ar/He/H ₂	154 -
Figure D.2-7 : Dépôts de zircone obtenus par projection de suspension, a. plasma Ar/He, b. plasma Ar/He/H ₂	154 -
Figure D.2-8 : Variation de la vitesse de croissance des couches projetées en fonction de l'enthalpie massique de l'écoulement plasma.	155 -
Figure D.2-9 : Influence de la distance de tir sur un revêtement de zircone projeté par SPS.....	156 -
Figure D.2-10 : Variation de la vitesse de croissance des couches projetées en fonction de la distance de tir.	157 -
Figure D.2-11 : Influence du diamètre de l'injecteur sur la construction d'un revêtement de zircone réalisé par SPS, a. 150 µm, b. 200 µm, c. 250 µm.....	158 -
Figure D.2-12 : Influence nature du substrat pour un revêtement réalisé sur substrat préchauffé à 200°C, a. AISI 304L, b. Haynes® 230.	161 -
Figure D.2-13 : Particules micrométriques de zircone yttriée, étalées sur un substrat Haynes® 230 préchauffé à différentes température, a. 200°C, b. 400°C.....	162 -
Figure D.2-14 : Particules nanométriques de zircone yttriée étalées sur un substrat Haynes® 230 préchauffé à différentes température, a. 200°C, b. 400°C.....	162 -
Figure D.2-15 : Influence de la rugosité sur la construction d'un revêtement réalisé par projection de suspension, a. R _a = 0,5 µm, b. R _a = 2 µm, c. R _a = 4 µm.....	164 -
Figure D.2-16 : Influence de l'épaisseur du revêtement sur des substrats de différentes rugosités, a. R _a = 0,5 µm, b. R _a = 2 µm, c. R _a = 4 µm.....	164 -
Figure D.2-17 : Images instantanées de l'injection de la suspension au sein de l'écoulement plasma à différentes pressions et pour un injecteur localisé au dessus (images supérieures) et au dessous (images inférieures) de l'axe de la torche.....	166 -
Figure D.2-18 : Images moyennées dans le temps (sur 10 s) du liquide injecté dans le jet de plasma à différentes pressions et pour un injecteur localisé au dessus (images supérieures) et au dessous (images inférieures) de l'axe de la torche.....	167 -
Figure D.2-19 : Trajectoire moyenne construite à partir de la densité maximale de particules en fonction de la pression d'injection du liquide et de la position de l'injecteur, a. mode « haut en bas », b. mode « bas en haut ».	168 -
Figure D.2-20 : Influence de la pression d'injection du liquide sur l'architecture de la couche. Injection en mode « bas en haut ».	168 -
Figure D.2-21 : Evolution de l'épaisseur déposée en fonction des conditions d'injection.	169 -
Figure D.2-22 : Micro-dureté Vickers mesurée sur la surface de l'échantillon.....	170 -
Figure D.2-23 : Variation de la rugosité de surface du revêtement avec les conditions d'injections.....	171 -

Figure D.2-24 : Microstructure de la couche pour deux lots de poudre.	- 172 -
Figure D.2-25 : Variation des propriétés mécaniques des couches avec le taux de charge de la suspension.....	- 173 -
Figure D.2-26 : Image utilisée pour la mesure de la taille des grains formant la structure et technique de seuillage utilisée pour mesurer la porosité. Cas d'une suspension chargée à 6 %.....	- 174 -
Figure D.2-27 : Particules nanométrique collectées sur un substrat Haynes® 230 poli, préchauffé à 400°C, pour différents taux de charge de la suspension.	- 175 -
Figure D.3-1 : Mesure de l'adhérence par scratch test : Influence de l'épaisseur de la couche.	- 176 -
Figure D.3-2 : Relation entre la distance d'indentation et la longueur de fissure. Paramètres plasma : poudre 2YSZ, taux de charge de 6% en masse, préchauffage du substrat à 200°C, couche de 30 µm d'épaisseur.	- 177 -
Figure D.3-3 : Phénomènes observés lors de la rupture de la couche déduits des résultats obtenus avec la technique d'indentation Vickers.	- 178 -
Figure D.3-4 : Représentation bi-logarithmique de la variation de la distance caractéristique de l'adhérence, Z_{adh} , avec la charge appliquée.	- 179 -
Figure D.3-5 : Représentation bi-logarithmique de la variation de la distance caractéristique de la cohésion de la couche, Z_{coh} , en fonction de la charge appliquée.	- 180 -
Figure D.3-6 : Représentation schématique des distances d'indentation caractéristiques en fonction du rayon de déformation plastique autour de l'indentation définie selon Lawn.	- 181 -
Figure D.3-7 : Influence de la température de préchauffage du substrat sur l'adhérence de la couche pour 2 lots de poudres. Représentation sur un diagramme bi-logarithmique.	- 182 -
Figure D.3-8 : Influence du taux de charge sur l'adhérence de la couche.	- 184 -
Figure D.3-9 : Image MEB d'un dépôt de zircone réalisé avec un taux de charge de suspension de 20% en masse. Relaxation des contraintes et fissuration à l'interface.	- 184 -
Figure D.3-10 : Influence de l'épaisseur du revêtement sur l'adhérence de la couche.....	- 185 -
Figure D.3-11 : Influence du mode de réalisation de la couche sur l'adhérence.	- 186 -
Figure D.3-12 : Influence de la rugosité de surface du substrat sur l'adhérence du revêtement déposé.....	- 187 -
Figure D.4-1 : Vue AFM d'un substrat Haynes 230 poli, a. Non préchauffé, b. Préchauffé à 400°C, Préchauffé à 850°C.....	- 190 -
Figure D.4-2 : Etude XPS de la surface d'un substrat avant et après préchauffé à 400°C.	- 191 -
Figure D.4-3 : Spectre XPS de la surface du substrat avant et après préchauffage.	- 192 -
Figure D.4-4 : Interface couche/substrat observée en MET.....	- 193 -

Figure D.4-5 : Clichés de diffraction obtenus dans le substrat et le revêtement.....	- 193 -
Figure D.4-6 : Cliché MET haute résolution de l'interface céramique-métal.	- 194 -
Figure D.4-7 : Cartographie chimique réalisé par EDS en microscopie électronique en transmission à balayage.	- 196 -
Figure D.4-8 : Evolution de la composition chimique lors d'un déplacement de l'analyse EDS du cœur du substrat vers le revêtement.....	- 197 -
Figure E.2-1 : Représentation vitesse-température des particules (poudre Medicoat 22-45µm) à l'impact pour les conditions de projection présentées dans le Tableau E.2-1.....	- 202 -
Figure E.2-2 : Distribution spatiale du flux de particules pour différents mélanges de gaz plasmagène et distances de projection.	- 203 -
Figure E.2-3 : Etalement d'une particule de zircone micrométrique sur la surface d'un revêtement de zircone nanostructurée pour différentes température de la sous couche.	- 204 -
Figure E.2-4 : Analyse DRX de la sous couche nanostructurée et de la couche microstructurée. Cette dernière a été réalisée avec 2 mélanges de gaz : Ar-H ₂ et Ar-H ₂ He	- 205 -
Figure E.2-5 : Evolution de la structure de la sous-couche après dépôt de la couche supérieure.....	- 207 -
Figure E.2-6 : Variation de l'adhérence du système bicouche avec l'épaisseur de la sous-couche nanostructurée pour les deux mélanges de gaz plasmagènes étudiés à une distance de projection de 100 mm et une température de préchauffage de 200°C.	- 208 -
Figure E.2-7 : Rupture adhésive entre les deux couches de zircone. Couche supérieure réalisée avec un mélange de gaz Ar/H ₂ et une température de préchauffage de la sous-couche de 200°C.....	- 209 -
Figure E.2-8 : Influence de la distance de projection de la couche supérieure sur l'adhérence du bicouche pour les deux mélanges de gaz plasmagènes étudiés. Epaisseur de la sous-couche : 60 µm.	- 210 -
Figure E.2-9 : Micrographie de l'interface entre les 2 couches de zircone montrant des fissures entre les lamelles à proximité de l'interface. Température de la sous-couche avant et pendant le tir : 200°C.	- 211 -
Figure E.2-10 : Micrographie de l'interface du système bicouche. Température de préchauffage de la sous-couche : 400°C.....	- 212 -
Figure E.2-11 : Variation de l'adhérence du bicouche avec la poudre utilisée, son mode de réalisation et la température de déposition.....	- 213 -
Figure E.2-12 : Diffusivité des différentes couches mesurées par méthode flash en face arrière. La couche microstructurée a été réalisée avec un mélange de gaz plasmagène binaire à une distance de projection de 100 mm.....	- 214 -

Figure E.2-13 : Variation de la conductivité thermique des couches avec la température.	- 216 -
Figure E.3-1 : Cycle thermique de vieillissement des échantillons bicouches.	- 218 -
Figure E.3-2 : Micrographie MEB d'un système bicouche après 50h à 850°C.....	- 218 -
Figure E.3-3 : Evolution microstructurale du bicouche utilisé après 50h à 850°C.....	- 219 -
Figure E.3-4 : Evolution de la dureté de la couche supérieure avant et après vieillissement	- 219 -
Figure E.3-5 : Evolution de l'adhérence du bicouche avant et après vieillissement	- 220 -
Figure E.3-6 : Rupture mixte entre les deux couches de zircone après vieillissement simulé dans un four à atmosphère contrôlée.....	- 220 -
Figure E.3-7 : Diffusivité thermique des systèmes bicouches avant et après traitement thermique. Couche supérieure réalisée avec la poudre HC STARK (5-25 μm). Bicouches réalisés avec la MAP6 et la MAP8.....	- 221 -
Figure E.3-8 : Conductivité thermique des bicouches avant et après vieillissement.....	- 221 -

Liste des Tables

Tableau A.1-1 : Actinides mineurs présents dans les déchets nucléaires actuels. Source ©IN2P3 [9].....	- 43 -
Tableau A.2-1 : Propriétés thermomécaniques des matériaux candidats pour la structure métallique[12].	- 48 -
Tableau C.2-1 : Composition chimique de l'acier inoxydable 304L.....	- 107 -
Tableau C.2-2 : Composition chimique de l'alliage Haynes [®] 230.....	- 107 -
Tableau C.2-3 : Composition chimique des poudres INFRAMAT. Analyse ICP/AES (Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry).....	- 110 -
Tableau C.3-1 : Paramètres de la cinématique de projection	- 115 -
Tableau C.3-2 : Mélanges plasmagènes utilisés pour la projection de suspension	- 118 -
Tableau C.3-3 : Mélanges plasmagènes utilisés pour la projection de poudre micrométrique.	- 119 -
Tableau C.3-4 : Tableau récapitulatif des conditions de projection utilisées dans notre étude	- 123 -
Tableau C.5-1 : Gamme de polissage des revêtements de zircone yttrée et de leur substrat.	- 129 -
Tableau D.2-1 : Pressions dynamiques de l'écoulement plasma et du liquide.....	- 148 -
Tableau D.2-2 : Calcul des nombre de Weber relatif	- 149 -
Tableau D.2-3 : Propriétés mécaniques des couches en fonction des modes de fragmentation du liquide et de l'enthalpie massique du plasma. Injecteur de 250 µm de diamètre.....	- 159 -
Tableau D.2-4 : Propriétés mécaniques de la couche pour les différentes tailles d'injecteur.....	- 160 -
Tableau D.2-5 : Propriétés thermo-mécaniques des différents matériaux utilisés pour la mise en forme du couple substrat/revêtement.	- 163 -
Tableau D.2-6 : Dureté et module d'Young des revêtements obtenus par nano- indentation sur la tranche des revêtements.....	- 170 -
Tableau D.2-7 : Dureté Vickers ajustée en fonction de l'épaisseur selon le modèle de Jönsson et Hogmark.	- 171 -
Tableau D.2-8 : Influence du lot de poudre sur les propriétés mécaniques de la couche. -	- 173 -
Tableau D.2-9 : Influence du taux de charge de la suspension sur l'architecture de la couche.....	- 175 -
Tableau D.3-1 : Contraintes d'adhérence et de cohésion pour une évolution de la température de préchauffage pour deux lots de poudre.	- 183 -
Tableau D.3-2 : Contraintes d'adhérence et de cohésion en fonction du taux de charge de la suspension.....	- 185 -
Tableau D.3-3 : Contraintes caractéristiques de l'adhérence et de cohésion en fonction de l'épaisseur de la couche déposée.	- 186 -

Tableau D.3-4 : Contraintes caractéristiques de l'adhérence et de cohésion d'un revêtement en fonction du mode de réalisation.....	- 187 -
Tableau D.3-5 : Contraintes caractéristiques de l'adhérence et de la cohésion du revêtement en fonction de la rugosité de surface du substrat.....	- 188 -
Tableau D.4-1 : Evolution de paramètres de rugosité lors du préchauffage du substrat ..	- 190 -
Tableau E.2-1 : Conditions de projection de la couche supérieure microstructurée du système bicouche.....	- 202 -
Tableau E.2-2 : Porosité ouverte et fermée de la couche supérieure pour les conditions de projection présentées dans le Tableau E.2-1.	- 206 -
Tableau E.2-3 : Epaisseur de sous-couche érodée pour les différentes conditions de projection de la couche supérieure. Epaisseur initiale de la sous couche : 60 μm	- 209 -
Tableau E.2-4 : Dureté Vickers de la couche microstructurée pour les paramètres de projection présentés dans le Tableau E.2-1. Température de préchauffage de la sous-couche : 200°C.....	- 213 -
Tableau E.2-5 : Influence de la granulométrie de la poudre et du mode de réalisation de la couche sur sa dureté.	- 214 -
Tableau E.2-6 : Variation de la chaleur spécifique et de la masse volumique de la zircone avec la température. Valeurs issues de la littérature pour la zircone massive.	- 215 -

Accronymes

AES	Atomic Emission Spectrometry – Spectrométrie d'émission atomique
AFM	Atomic Force Microscopy – Microscope à force atomique
AISI	American Iron and Steel Institute
APS	Atmospheric Plasma Spraying – Projection plasma sous atmosphère
CCD	Charge-Coupled Device – Dispositif à transfert de charge
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CVD	Chemical Vapor Deposition – Dépôt chimique en phase vapeur
DC	Direct Current – Courant direct
DOE	Department Of Energie – Département à l'énergie (Etats-Unis)
DRX	Diffraction des Rayons X
EDM	Electrical Discharge Machining – Usinage par décharge électrique
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy – Analyse dispersive en énergie
EPuR	Evacuation de la Puissance Résiduelle
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – Analyse chimique par spectroscopie d'électron
FEG	Field Emission Gun – Canon à émission de champs

GFR	Gas Fast Reactor – Réacteur nucléaire rapide à gaz
GIF	Generation IV International Forum – Forum international sur les réacteurs nucléaires de génération 4
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel – Projection flamme supersonique
ICP	Inductively Coupled Plasma
LFR	Lead cooled Fast Reactor – Réacteur à neutrons rapides à caloporteur plomb
MAP	Machine A Projeter
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MSR	Molted Salt Reactor – Réacteur à sels fondus
NIH	National Institute of Health – Institut National de la Santé (Etats-Unis)
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PIV	Particle Image Velocimetry – Mesure de vitesse de particules par analyse d'images
PROTAL	PROjection Thermique Assistée par Laser
PVD	Physical Vapor Deposition – Dépôt physique en phase vapeur
REDT	Réacteur d'Etudes et de Développements Technologiques
RNR	Réacteur nucléaire à Neutrons Rapides

RNR-G	Réacteur nucléaire à Neurons Rapides refroidi par Gaz
RNR-Na	Réacteur nucléaire à Neurons Rapides refroidi par Sodium liquide
SCWR	SuperCritical Water cooled Reactor – Réacteur à eau supercritique
SDC	Spray and Deposit Control
SFR	Sodium cooled Fast Reactor – Réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium
SPS	Suspension Plasma Spraying -
SPCTS	Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy – Microscopie électronique en transmission à balayage
USAXS	Ultra Small Angle X-ray Scattering
VHTR	Very High Temperature Reactor – Réacteur à très haute température
VIC	Vickers Indentation Cracking test – test d’adhérence par indentation
XPS	X-ray Photo-electron Spectrometry
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia – Zircone stabilisée à l’yttrine

Introduction générale

Introduction générale

Depuis de nombreuses décennies, l'optimisation des propriétés et des performances de pièces en service fait l'objet de nombreuses études. En particulier, une pièce soumise à une contrainte (mécanique, thermique ...) peut engendrer une défaillance du système pour lequel elle a été conçue, par des propriétés de surface mal adaptées. Le revêtement de cette dernière par un matériau aux propriétés mieux adaptées à l'usage de la pièce permet d'en améliorer les performances à un coût généralement acceptable. De plus, le revêtement d'une pièce permet de lui conférer des propriétés de surface spécifiques tout en gardant ses propriétés de volume qui sont souvent essentielles pour son application. Un exemple est le système de barrière thermique utilisée sur les aubes de turbines à gaz aéronautiques et qui associe un substrat en superalliage métallique à un revêtement céramique.

Notre étude s'inscrit dans le contexte du développement des réacteurs nucléaires de quatrième génération, et plus particulièrement du réacteur nucléaire à neutrons rapides refroidi par gaz hélium. La réduction de l'émission de CO₂ en particulier lors de la production d'énergie électrique est au centre des débats environnementaux. Jusqu'à aujourd'hui, la France a basé sa production d'électricité sur l'énergie nucléaire faiblement productrice de gaz à effet de serre. Cependant, pour s'inscrire dans une problématique de développement durable, les réacteurs nucléaires doivent répondre à de nouveaux critères en particulier sur l'utilisation du combustible nucléaire auxquels s'ajoutent des critères de sûreté et de production et traitement des déchets radioactifs.

Une coopération internationale pour le développement de systèmes nucléaires de nouvelle génération, connu sous le nom de *Generation IV Forum*, a identifié six concepts de réacteurs dont trois intéressent particulièrement la France et parmi ceux-ci le réacteur à neutrons rapides utilisant un gaz comme fluide caloporteur. Ces neutrons rapides peuvent désintégrer les composés issus de réactions nucléaires (actinides) et s'en servir de combustible. De plus, son mode de fonctionnement à haute température (850°C) permet d'atteindre des rendements thermodynamiques élevés (48%).

Cependant, de nombreuses contraintes dues aux conditions de service nécessitent de protéger les parties fonctionnelles du réacteur réalisées dans des matériaux métalliques à

haute performance mécanique. Ces conditions de service sont caractérisées par de hautes températures (850°C) et à forte pression d'hélium (70 bars) nécessaires au fonctionnement du système. .

Notre étude porte sur la protection du circuit métallique dans lequel circule le gaz caloporteur ; il est constitué de tuyaux de 450 mm de diamètre et d'une cuve cylindrique. Elle vise à montrer la faisabilité de réaliser par projection plasma un revêtement répondant au cahier des charges de l'application. La forte pression et les grandes vitesses d'écoulement du gaz imposent au revêtement utilisé comme protection thermique, d'avoir une forte adhérence et une forte résistance à l'abrasion par les gaz. De plus, la conception des structures du réacteur impose de déposer le revêtement sur des surfaces lisses ($R_a < 0,5\mu\text{m}$) et de faible épaisseur (de l'ordre du millimètre).

L'objectif de l'étude est donc de réaliser un revêtement relativement épais (de l'ordre de 500 μm) en céramique, sur un substrat métallique de faible épaisseur et de faible rugosité. Elle n'abordera pas la réalisation de ces revêtements sur les pièces industrielles non encore disponibles au moment de l'étude.

La projection par plasma est une des techniques de dépôt potentielle pour réaliser ce revêtement car elle présente l'avantage de pouvoir travailler sur des pièces de grandes dimensions et, par ailleurs, elle est déjà largement utilisée pour déposer des dépôts céramiques utilisés comme barrière thermique en particulier pour les turbines à gaz terrestres et aéronautiques. Cependant, conventionnellement les revêtements sont déposés sur des surfaces ayant subi une préparation de surface permettant de leur conférer une certaine rugosité afin d'améliorer l'adhérence dépôt/substrat.

La problématique a donc été d'établir une procédure de dépôt permettant de réaliser une couche céramique épaisse sur un substrat mince et lisse en limitant autant que faire se peut, les phases de préparation de la surface du substrat.

Après différents essais préliminaires, la solution retenue a été de réaliser un revêtement de zircone yttrée bicouche composée d'une sous-couche nanostructurée déposée par projection plasma de suspension et d'une couche microstructurée déposée par projection plasma conventionnelle. La couche nanostructurée doit jouer le rôle d'une sous couche de liaison entre le substrat lisse et la couche microstructurée. Elle est a priori réalisable sur un substrat lisse. La couche microstructurée permet d'obtenir un revêtement avec l'épaisseur désirée. La similitude entre les compositions chimiques des deux couches devrait favoriser l'adhérence entre les couches par continuité cristallographique.

Dans ce manuscrit de thèse nous présentons les différentes étapes qui ont permis de réaliser ce dépôt bicouche avec des propriétés répondant au cahier des charges de l'application.

Il est structuré en cinq chapitres :

- Le premier chapitre place l'étude dans son contexte. Il présente les réacteurs nucléaires de génération IV et le principe de fonctionnement du réacteur rapide

refroidi à l'hélium dans lequel les revêtements réalisés pourraient être utilisés. Il énonce ensuite le cahier des charges de l'étude et les matériaux candidats comme substrat. Il conclut avec la méthodologie suivie pour choisir le matériau qui sera utilisé comme revêtement et le procédé de déposition de ce matériau.

- Le second chapitre présente succinctement le procédé de projection thermique par plasma d'arc en s'intéressant en particulier au fonctionnement de la torche à plasma et au traitement des particules dans le jet de plasma. Il s'intéresse ensuite à des techniques de préparation de surface utilisées en projection plasma et à la construction des revêtements en projection plasma conventionnelle basée sur l'utilisation d'une poudre et en projection plasma de suspension. Il donne en conclusion un très bref aperçu des propriétés de dépôt de zircone yttrée présentées dans la littérature.
- Le troisième chapitre énonce la stratégie de l'étude et présente les dispositifs expérimentaux et les moyens de caractérisations utilisés.
- Le quatrième chapitre est dédié à la réalisation de la sous-couche nanostructurée. La méthodologie qui a prévalu pour le choix de paramètres de projection est présentée. Elle est basée sur l'étude de l'interaction de la suspension avec le jet de plasma et de l'impact et de l'empilement des particules sur le substrat. Il faut noter un point qui a demandé une étude particulière : la mesure de l'adhérence de cette couche de faible épaisseur ($<90\mu\text{m}$) pour des couches réalisées par projection plasma. Cette mesure a été développée avec le Pr D. Chicot du Laboratoire de Mécanique de Lille (Université de Lille I, Villeneuve d'Ascq). Elle met en jeu la mesure de la réponse du revêtement à des indentations effectuées au cœur du substrat sur des coupes dépôt/substrat
- Le cinquième et dernier chapitre présente la partie la plus originale de ces travaux de thèse : la réalisation du bicouche qui montre la faisabilité de réaliser un revêtement céramique épais et adhérent sur un substrat métallique de faible rugosité.

Finalement, la conclusion générale reprend l'ensemble des principaux résultats et présente les perspectives de cette étude.

A - Chapitre I : Réacteur nucléaire rapide à gaz et cahier des charges de l'application.

A.1. Le réacteur à neutrons rapides refroidi au gaz (RNR-G) : Avantages et inconvénients

A.1.1. Le Forum international « Génération IV »

Le Forum International Génération IV (*Generation IV International Forum – GIF*) est une initiative du Département de l'énergie des Etats-Unis (*Department Of Energie – DOE*) lancée en 2000. Il a pour objectif la mise en place d'une coopération internationale dans le cadre du développement des systèmes nucléaires de nouvelle génération. Les pays membres du Forum international sont actuellement l'Argentine, l'Afrique du Sud, le Brésil, le Canada, la Chine, la Corée du Sud, les Etats-Unis, la Fédération de Russie, la France, le Japon, la République de Corée, le Royaume-Uni, la Suisse et l'Union Européenne ; mais d'autres pays ou instances internationales devraient à terme, rejoindre cet effort de recherche [1].

Les réacteurs nucléaires de génération IV sont encore des concepts autour desquels se coordonnent des travaux de recherches dans le cadre de ce forum. La mise en service d'un réacteur commercial fondé sur l'un de ces concepts n'est pas envisagée avant 2040. Les réacteurs actuellement en exploitation (**Figure A.1-1**) sont considérés comme des réacteurs de génération 2 ou 3, la première génération correspondant essentiellement aux premiers réacteurs expérimentaux.

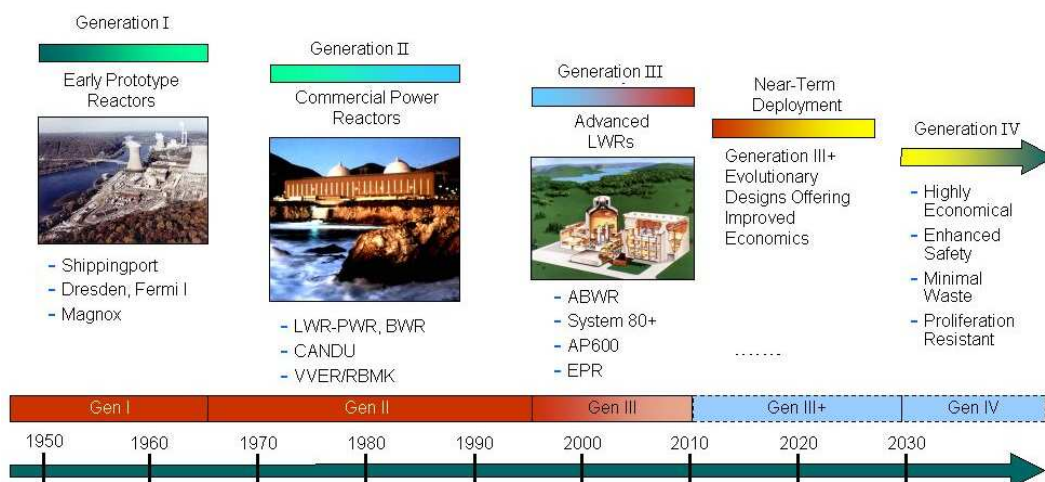


Figure A.1-1 : Illustrations des différentes générations des systèmes nucléaires [2]

A.1.1.1. Méthodologie du choix des orientations technologiques

Une convergence s'est affirmée, entre les membres du forum, sur les grands objectifs du programme « Génération IV » et sur la démarche. Quatre objectifs principaux caractérisent les systèmes du futur [3] qui devraient être :

- **Durables** : C'est-à-dire économes en ressources naturelles et respectueux de l'environnement (en minimisant la production de déchets en terme de radio-toxicité à long terme, et en utilisant de façon optimale les ressources naturelles en combustible).
- **Economiques** : le coût de production du kWh doit être compétitif par rapport à celui d'autres sources d'énergie ce qui implique une économie sur le coût d'investissement par kW électrique installé, sur le coût du combustible et sur le coût d'exploitation de l'installation.
- **Sûrs et fiables** : avec une recherche de progrès par rapport aux réacteurs actuels, et en éliminant autant que possible les besoins d'évacuation de population à l'extérieur du site, quelles que soient la cause et la gravité de l'accident à l'intérieur de la centrale.
- **Résistant vis-à-vis des risques de prolifération** (gestion du plutonium), et susceptibles d'être aisément protégés contre des agressions externes.

Cette méthodologie de travail a permis d'évaluer différents concepts de réacteurs et d'identifier les développements nécessaires dans différents domaines (combustible, procédés du cycle, matériaux, sûreté...).

A.1.1.2. Les choix réalisés parmi les différents réacteurs proposés

Six concepts de réacteurs nucléaires ont été sélectionnés comme les plus prometteurs. Ils permettent de satisfaire la diversité des besoins à couvrir et des contextes internationaux en ne se limitant pas à un système unique. Ces concepts sont les suivants :

- **SFR (*Sodium cooled Fast Reactor*)** : Réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium.
- **LFR (*Lead cooled Fast Reactor*)** : Réacteur à neutrons rapides à caloporteur plomb.
- **GFR (*Gas cooled Fast Reactor*)** : Réacteur à neutrons rapides à caloporteur gaz.
- **SCWR (*Supercritical Water cooled Reactor*)** : Réacteur à eau supercritique.
- **MSR (*Molten Salt Reactor*)** : Réacteur à sels fondus.
- **VHTR (*Very High Temperature Reactor*)** : Réacteur à très haute température.

La France a exprimé un intérêt prioritaire pour les systèmes avancés à caloporteur gaz à très haute température (VHTR) et à neutrons rapides avec recyclage intégral des actinides (GFR), mais aussi pour le développement du système à neutrons rapides et caloporteur sodium (SFR).

A.1.2. Le réacteur à neutrons rapides refroidi par gaz (RNR-G)

Le réacteur à neutrons rapides (RNR) refroidi au gaz (RNR-G) constitue une alternative au RNR au sodium (RNR-Na) et représente une voie innovante dans la filière à neutrons rapides. Intrinsèquement, même s'il est nettement moins bon caloporteur que le sodium, l'hélium présente des caractéristiques attractives pour la conception et la sûreté d'un réacteur car c'est un gaz chimiquement inerte et transparent aux neutrons.

En outre, le RNR-G, capable de fonctionner à plus haute température (850°C), permettrait de satisfaire des besoins autres qu'électrogènes comme la fourniture de chaleur pour des procédés de production d'hydrogène ou de carburant de synthèse, voire pour d'autres applications industrielles (dessalement de l'eau de mer, ...), sans être dépendant des tensions sur le coût de l'uranium. En revanche, ce concept ne bénéficie pas de retour d'expériences [4].

A.1.2.1. Le principe de fonctionnement

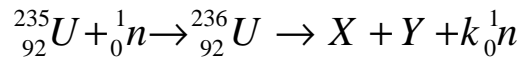
A.1.2.1.1. La réaction de fission nucléaire [5]

La fission nucléaire est le phénomène par lequel le noyau d'un atome lourd (généralement les noyaux d'uranium ou de plutonium) est divisé en plusieurs nucléides plus légers. Cette réaction nucléaire se traduit aussi par l'émission de neutrons et un dégagement d'énergie très important (≈ 200 MeV par fission).

Il existe deux types de fission : la fission spontanée et la fission induite. La fission nucléaire spontanée met en jeu la désintégration naturelle d'un noyau atomique, en plusieurs fragments, sans absorption préalable d'un corpuscule. Ce type de fission n'est possible que pour les noyaux extrêmement lourds, car l'énergie de liaison par nucléon est alors plus faible que pour les noyaux moyennement lourds nouvellement formés.

La fission induite, utilisée dans les réacteurs nucléaires, a lieu lorsqu'un noyau lourd capture une autre particule (généralement un neutron) et que le noyau nouvellement formé se désintègre en plusieurs fragments. Les noyaux atomiques fissibles appartiennent obligatoirement à la famille des actinides (éléments chimiques compris entre l'actinium et le lawrencium et possédant un numéro atomique entre 89 et 103 inclus), cependant l'ensemble de ces éléments ne réagit pas de la même façon vis-à-vis de neutrons incidents au cœur d'une centrale nucléaire. Les principaux noyaux fissibles sont l'uranium-233, l'uranium-235, le plutonium-239 et le plutonium-241. Il est également possible de fissionner, dans une moindre mesure, le protactinium-230, le neptunium-236 et l'américium-242.

La fission induite de l'uranium 235 est la réaction type la plus connue, il s'agit de celle utilisée dans les centrales nucléaires (**Figure A.1-2**). Elle est du type :



X et Y, produits de fission, étant deux noyaux moyennement lourds et généralement radioactifs.

Cette fission engendre la formation de produits de fission radioactifs, le dégagement de chaleur et de plusieurs neutrons hautement énergétique. Ces neutrons sont utilisés pour la fission d'autres atomes d'uranium afin de former une réaction en chaîne. Cependant, pour ne pas créer une réaction de puissance exponentielle, cette dernière est contrôlée, par des absorbeurs de neutrons, de façon à ce qu'un seul neutron issu d'une fission induite engendre une seconde fission et ainsi de suite (cf. **Figure A.1-2**).

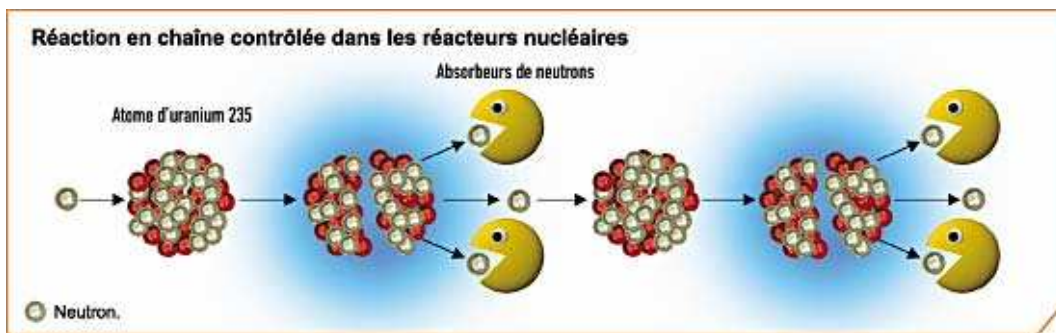


Figure A.1-2 : Réaction nucléaire en chaîne de fission induite utilisée dans les centrales nucléaires [6]

A.1.2.1.2. Neutrons lents et rapides

Un autre aspect important à prendre en compte, pour le fonctionnement d'une centrale nucléaire, est la probabilité qu'une fission induite apparaisse. Cette dernière dépend directement de l'énergie des neutrons incidents, qui peuvent être classés en deux catégories :

- Les neutrons lents
- Les neutrons rapides

Les neutrons lents possèdent une énergie de l'ordre de l'électronvolt. Ce sont les neutrons qui sont ralentis par série de collisions avec des noyaux ne pouvant les absorber. Ils possèdent une grande section efficace, ou probabilité d'être capturé par un noyau fissile et d'engendrer une fission. En fait dans le cas de l'uranium naturel, utilisé comme combustible, les neutrons voient les noyaux d'uranium-235 beaucoup plus « gros » qu'ils ne le sont en réalité ce qui augmente la probabilité de capture avec fission, alors que pour l'uranium-238 et la capture

sans fission la probabilité reste beaucoup plus faible. Il est donc possible de faire fonctionner une centrale avec ce type de neutrons et des combustibles pauvres ou légèrement enrichis en uranium-235, mais le nombre de noyaux pouvant être fissionnés est alors limité. De plus, l'obtention de neutrons lents, nécessite l'utilisation d'un « modérateur », pour ralentir les neutrons issus de la fission par collision atomique. Les modérateurs utilisés sont généralement de l'eau lourde ou du graphite très pur, de par leur faible capture en protons lors de l'utilisation d'uranium pauvre en isotope 235, ou encore de l'eau ordinaire bouillante ou sous pression, pour les combustibles légèrement enrichis.

Les neutrons rapides sont les neutrons issus de la fission et n'ayant pas été ralentis par collision. Leur énergie est comprise entre 0,1 MeV et 3 MeV, ce qui leur confère une grande énergie cinétique et donc la possibilité de fissionner un plus grand nombre de noyaux que les neutrons lents s'ils sont capturés. Cependant, leur section efficace est plus faible et donc par comparaison avec les neutrons lents, ils voient les noyaux cibles beaucoup plus petits. Il est donc nécessaire de fonctionner avec un combustible plus riche et d'augmenter leur flux afin d'augmenter la probabilité de fission.

Les neutrons rapides semblent donc plus avantageux que les neutrons lents, du fait de la possibilité de fissionner un plus grand nombre d'éléments (cf. **Figure A.1-3**). De plus, la source potentiellement plus importante de matière fissible devrait permettre d'utiliser une plus grande partie du combustible et de diminuer le taux de déchets « lourds ».

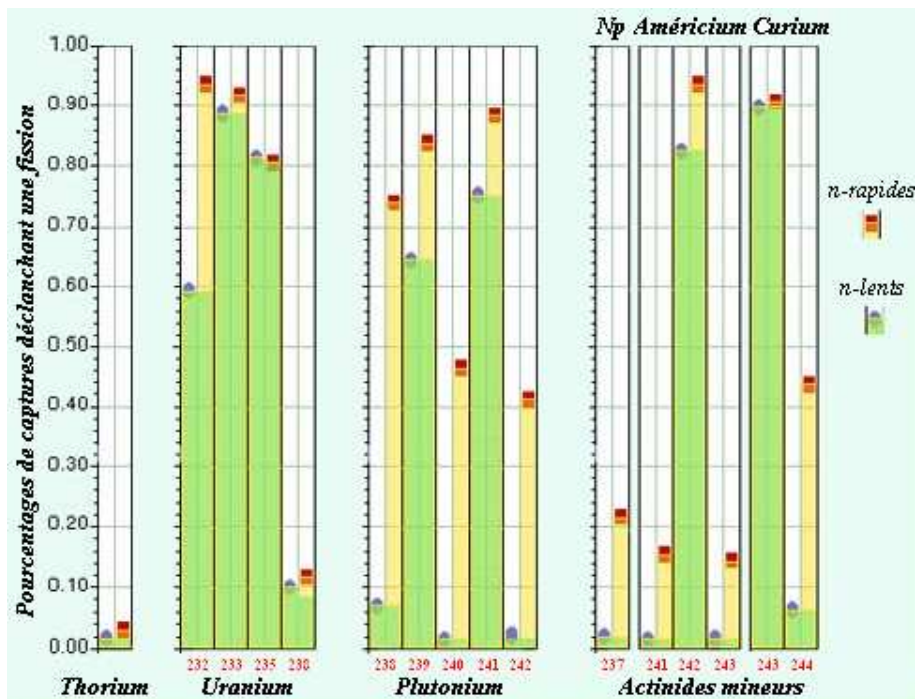


Figure A.1-3 : Probabilité de fissionner un actinide par des neutrons lents ou rapides captés [7].

A.1.2.2. Le fonctionnement global de la centrale nucléaire

L'énergie dégagée lors de cette réaction sous forme de chaleur peut être récupérée selon deux possibilités (cf. **Figure A.1-4**) [8] :

- Un cycle direct de Brayton. Il est basé sur 2 transformations isobares et 2 transformations isenthalpiques et a un rendement thermodynamique η de 48,2 %. La chaleur issue de la réaction est directement utilisée via le fluide caloporteur en circuit fermé pour fournir un travail mécanique à des turbines.
- Un cycle indirect/combéné. Le fluide caloporteur (circuit primaire) transmet alors la chaleur via deux échangeurs thermiques successifs, d'abord à un second fluide (circuit secondaire) puis à l'eau (circuit tertiaire) qui alimente la turbine. Ainsi, seul le fluide caloporteur du circuit primaire est en contact avec les produits fissiles. Ce cycle présente un rendement thermodynamique η plus faible, au alentour de 45,1%, mais présente un coût moins élevé et un confinement plus simple à réaliser.

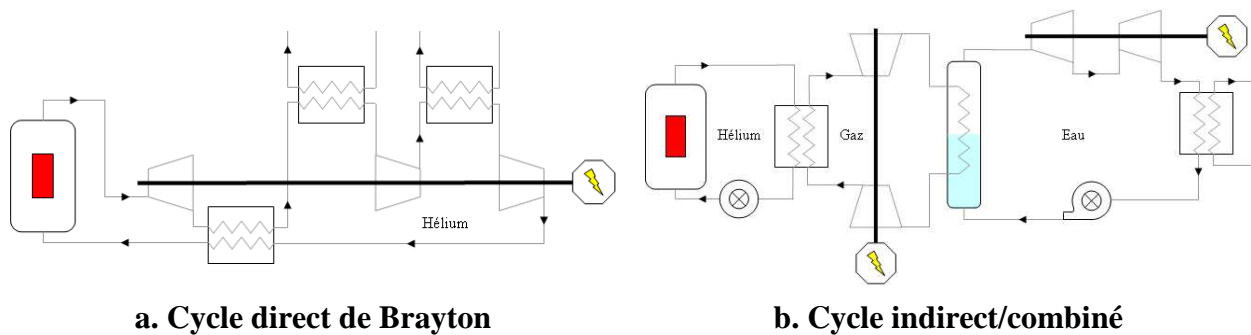


Figure A.1-4 : Schéma de principe possible pour les RNR-G [8]

Le cycle indirect/combéné semble être la piste privilégiée pour un réacteur à l'échelle industrielle. Cependant, un cycle direct de Brayton direct a été retenu pour le REDT (Réacteur d'Etude et de Développement Technologique) **Allegro**, qui servira à démontrer la faisabilité d'un RNR-G à hélium. C'est ce type de réacteur qui motive l'étude présentée par la suite.

A.1.2.3. Avantages et inconvénients du RNR

Le premier point fort du réacteur est l'utilisation de neutrons rapides. Ceux-ci peuvent interagir avec les différents isotopes du plutonium mais aussi avec l'uranium 238 (^{238}U) en le transformant en plutonium (^{239}Pu). Ainsi il y a une légère surgénération de plutonium, ce qui conduit à produire plus de matière fissible que l'on en consomme. A partir d'une même quantité d'uranium il serait donc possible de produire 50 à 100 fois plus d'électricité que dans un réacteur actuel, qui permet seulement la transformation de 1% d' ^{238}U en ^{239}Pu , et donc permettre au parc nucléaire français de fonctionner 2500 ans de plus avec seulement les combustibles « usés ».

Un autre avantage, du réacteur à neutrons rapides, est la possibilité de transmuter les actinides mineurs, déchets à longue vie extrêmement toxiques en cas d'ingestion ou d'inhalation, comme le neptunium, l'américium ou le curium (présentés dans le **Tableau A.1-1**). En effet, en captant un neutron rapide, ces noyaux instables peuvent se fragmenter en deux produits de fission (semblables à ceux issus de la fission de l'uranium ou du plutonium), à noyau moins lourd, qui retrouvent leur stabilité en un temps beaucoup plus court. De plus, les fragments résultant n'émettent plus un rayonnement alpha mais un rayonnement bêta beaucoup moins toxique. Il résulte donc de la transmutation des actinides mineurs une accélération du retour à la stabilité et une réduction de la radiotoxicité.

Elément	Période (années)	Quantités (par tonne U initiale)	Teneur isotope
<i>Actinides mineurs</i>			
Neptunium-237	2 140 000	916 g	100 %
Américium-241	432	490 g	62,4 %
Américium-243	7 380	294 g	37,4 %
Curium-245	8 530	11 g	8 %

Tableau A.1-1 : Actinides mineurs présents dans les déchets nucléaires actuels.

Source ©IN2P3 [9].

La combinaison de ces deux premiers avantages permettra donc de limiter la production d'actinides majeurs (tel que le plutonium) ou mineurs. Il est même prévu une stabilisation de la quantité de plutonium et d'actinide mineur d'ici un siècle (cf. **Figure A.1-5**) alors que pour l'utilisation de réacteurs actuels, ce chiffre ne cesserait d'augmenter jusqu'à épuisement du stock d'uranium disponible [10].

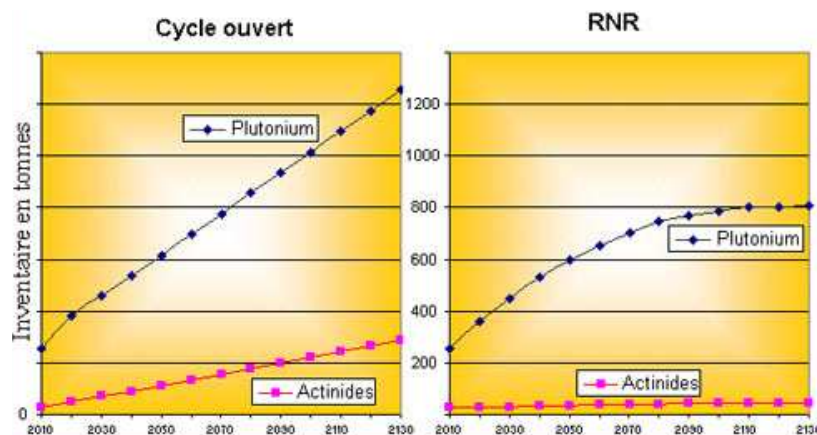


Figure A.1-5 : Prédiction de l'évolution de la quantité d'actinide mineur et de plutonium pour l'utilisation de différents types de réacteurs [10].

L'autre point fort est aussi le point faible du réacteur, il s'agit de l'utilisation de l'hélium. En effet ce gaz possède une faible réactivité en cas de fuite, ce qui augmente la sûreté, mais possède une faible inertie thermique ce qui oblige à fonctionner à haute pression. Cette haute pression de fonctionnement nécessite une enceinte pouvant résister à la pression de fonctionnement en cas de grosse fuite, mais impose également des circuits de refroidissement de secours, ce qui augmente naturellement les coûts de construction et de maintenance.

A.2. Cahier des charges du réacteur expérimental

Allegro

Le réacteur Allegro est un réacteur à neutrons rapides à gaz fonctionnant à hautes températures, de l'ordre de 850°C en condition de fonctionnement normal. Il est donc indispensable de se poser la question de la tenue en température des parties fonctionnelles du réacteur. Pour cela, il a été envisagé de revêtir par une protection thermique l'ensemble des parties fonctionnelles du réacteur soumises au flux gazeux à hautes températures lors du fonctionnement. Cette protection thermique qui doit répondre à divers critères est à développer.

A.2.1. Présentation simplifiée du réacteur Allegro

Le REDT Allegro présenté sur la **Figure A.2-1** utilise le principe d'un cycle direct de Brayton. Il est possible de le décomposer en trois parties :

- Le cœur du réacteur, lieu de la réaction thermonucléaire.
- Le circuit primaire, permettant d'acheminer la chaleur fournie par la réaction nucléaire à l'échangeur thermique et de générer l'écoulement de vapeur d'eau qui alimente la turbine.
- Le circuit d'évacuation de la puissance résiduelle (EPuR), permettant d'abaisser la température du réacteur, via différents échangeurs thermiques.

La chaleur fournie par la réaction est transportée à travers le circuit primaire via un fluide caloporteur gazeux (hélium), le mouvement de ce dernier s'effectuant par convection naturelle

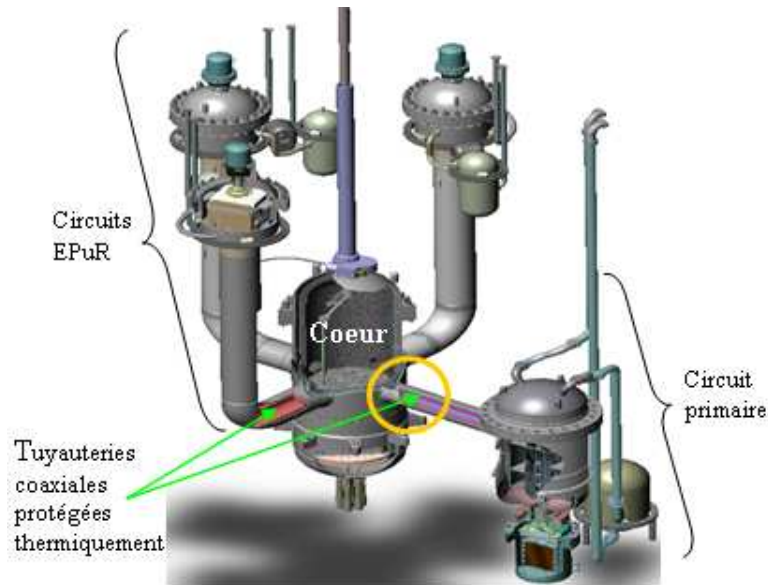


Figure A.2-1 : Vue globale du REDT Allegro [11]

L'écoulement aura lieu dans des tubes concentriques et une cuve à double paroi avec une circulation du fluide à haute température au centre et un retour du fluide après échange thermique par l'extérieur (cf. **Figure A.2-2**).

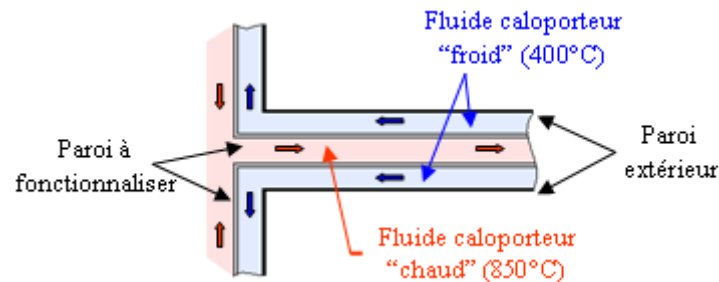


Figure A.2-2 : Principe de circulation du fluide caloporteur au sein du système.

Cet écoulement concentrique nécessite une bonne isolation entre le fluide « chaud » et le fluide « froid ». Pour cela, différents feutres ou mousses à base carbone ont été développés et insérés dans une structure métallique dimensionnée afin de conférer un comportement thermomécanique adéquate à l'ensemble (cf. **Figure A.2-3**). Ces structures formeront les canalisations ainsi que la cuve du réacteur à double paroi et permettront la circulation du fluide caloporteur en minimisant les pertes thermiques.

Cependant, les isolants à base carbone se dégradant très rapidement sous l'effet de la température, il est nécessaire de réaliser un revêtement de protection thermique en surface de la structure métallique afin de les préserver tout en maintenant un bon comportement thermomécanique de l'ensemble. Ce revêtement devra être compatible avec le cahier des charges décrit ci-après.

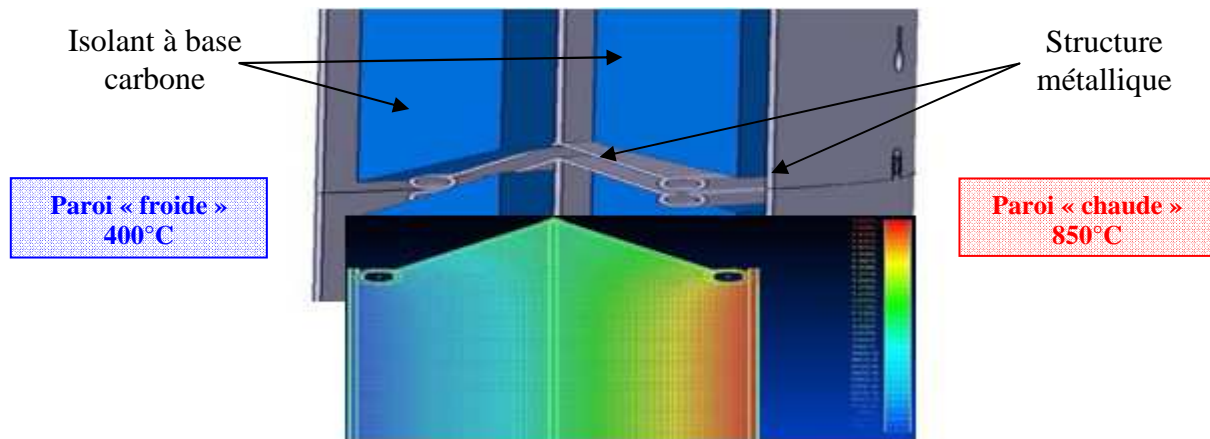


Figure A.2-3 : Schématisation de la structure isolante ainsi que l'évolution des températures au sein de la structure [11].

A.2.2. Cahier des charges de la protection thermique

Les caractéristiques du revêtement sont directement liées aux conditions de fonctionnement du réacteur et plus particulièrement aux caractéristiques du fluide caloporteur. Les matériaux susceptibles de remplir la fonction de structures métalliques doivent également être pris en compte et devront être « compatibles » avec le matériau de protection choisi.

A.2.2.1. Conditions de fonctionnement du réacteur

Les conditions de fonctionnement du système utilisant de l'hélium comme fluide caloporteur en circuit fermé peuvent être décrites en cinq points :

- Une pression du circuit de 70 bars. Cette forte pression permet d'augmenter l'inertie thermique du caloporteur.
- Une température en surface « froide » de 400°C, après que le caloporteur ait cédé sa chaleur dans l'échangeur.
- Une température en surface « chaude », en sortie du cœur du réacteur, allant de 800°C (en condition normale) à 1250°C (en condition accidentelle).
- Une vitesse d'écoulement élevée du caloporteur (de l'ordre de 60 m.s⁻¹) correspondant à un fort débit (entre 26 et 32 kg.s⁻¹).
- Une résistance des matériaux à la dépressurisation rapide de l'ordre 20 bar.s⁻¹ en situation accidentelle. Par exemple, en cas de rupture brutale d'une canalisation de transport du fluide caloporteur.

A.2.2.2. Pré-requis sur le revêtement de protection thermique

Ces différentes conditions de fonctionnement imposent certaines caractéristiques au revêtement avec différents degrés de priorité. Les caractéristiques principales, présentées par ordre d'importance décroissante, sont les suivantes :

- Une **adhérence** maximalisée. En effet, en cas de dépressurisation rapide, aucun arrachement de matière n'est toléré, car il peut être source d'accident supplémentaire avec un vol de débris vers le cœur du réacteur. Cependant, le revêtement peut éventuellement se fissurer du moment qu'il ne s'arrache pas.
- Une **cohésion et une résistance à l'abrasion** optimisées. Le fort débit et la grande vitesse d'écoulement de l'hélium risquent de générer une abrasion non négligeable et de contraindre mécaniquement le revêtement. Une usure « normale » est tolérée du moment qu'il n'y ait pas d'arrachement.
- Des **propriétés thermiques** optimisées. Le revêtement doit posséder une conductivité thermique inférieure à 2 W/(m.K) avec une résistance thermique la plus élevée possible.

A.2.2.3. Matériaux candidats pour la structure métallique du système

Le matériau de structure mécanique de l'ensemble isolant doit répondre à des critères également précis. Son comportement thermomécanique, sa résistance à l'oxydation, son point de fusion suffisamment élevé sont des critères essentiels. Cependant, le choix de ce matériau doit également prendre en compte (i) le procédé qui sera utilisé pour réaliser le revêtement de surface retenu et (ii) le matériau choisi comme protection thermique de première paroi. Quatre matériaux sont des candidats potentiels :

- L'**Incoloy® 800H**, alliage à base de nickel (de 30 à 35%), de chrome (de 19 à 23%) et de fer (39,5% minimum).
- L'**Haynes® 230**, alliage à base de nickel (57%), de chrome (22%) et de tungstène (14%). Cet alliage a également la caractéristique d'avoir une faible teneur en fer (3% au maximum), les autres composants étant le molybdène et le cobalt.
- Le **TZM**, alliage à base de molybdène (99,4%) avec une faible part de titane (0,5%), de zirconium (0,08%) et de carbone (0,02%).
- Et le **molybdène pur**.

Les principales caractéristiques techniques de ces matériaux utiles pour l'application sont présentées dans le **Tableau A.2-1**.

	Coefficient de dilatation thermique ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$)		Conductivité thermique ($\text{W}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$)		Températures caractéristiques ($^{\circ}\text{C}$)	
	à 20°C	à 1000°C	à 20°C	à 1000°C	Fusion	Vaporisation
Molybdène	5,25	5,8	140	110	2600	5550
TZM	5,3	5,8	118	105	2600	5550
Haynes [®] 230	11,8	13,6	8,9	18,4	1300	-
Incoloy [®] 800H	14,4	19	11,5	31,9	1350	-

Tableau A.2-1 : Propriétés thermomécaniques des matériaux candidats pour la structure métallique[12].

Afin d'optimiser les coûts de conception du réacteur, un calcul de structure, permettant le dimensionnement des parties fonctionnelles du réacteur en répondant aux différentes caractéristiques de sécurité, a permis de définir l'épaisseur de la structure métallique, devant accueillir le revêtement isolant, à 1 mm. Cette condition sur l'épaisseur du substrat peut avoir une incidence directe sur le choix du procédé de revêtement car il risque d'être sensible aux contraintes mécaniques et thermiques qui peuvent être appliquées.

De plus, ces structures métalliques seront composées de plaques de l'ordre de 1 m² et de tubes de 450 mm de diamètre et de 1,5 m de long. Le procédé de revêtement de surface devra également permettre le recouvrement de pièces de grandes dimensions.

Les différentes parties revêtues, ayant déjà été mise en forme préalablement, seront par la suite assemblées pour former l'ensemble de la structure du réacteur.

A.3. Choix du procédé de traitement de surface et des matériaux de l'application

A.3.1. Le procédé de traitement de surface

Du fait des grandes dimensions des pièces à revêtir et de leur diversité géométrique, la projection thermique semble un procédé relativement bien adapté pour réaliser ce type de revêtements. En particulier, la projection par plasma d'arc soufflé permet d'obtenir des revêtements de matériaux réfractaires de quelques microns d'épaisseur à plusieurs millimètres. Elle est, par ailleurs très largement utilisée depuis des décennies pour la réalisation de barrières thermiques dans le domaine de l'aéronautique. Cette technique sera présentée de façon plus détaillée dans la partie bibliographique.

A.3.2. Choix des matériaux

A.3.2.1. Le matériau de protection thermique retenu

Cao et al. (2003) [13] ont référencé un groupe de matériaux susceptibles d'être utilisés pour des applications à hautes températures (applications aéronautique, turbine à gaz...). Cette étude porte sur des matériaux tels que Al_2O_3 , TiO_2 , la mullite, $\text{CaO/MgO} + \text{YSZ}$, YSZ , $\text{CeO}_2 + \text{YSZ}$, le zircon et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Un choix parmi ces matériaux peut être effectué suivant plusieurs critères tels qu'un point de fusion élevé, pas de changement de phase entre la température ambiante et la température de fonctionnement, une conductivité thermique minimisée, une bonne inertie chimique, un coefficient de dilatation proche de celui du substrat métallique et évidemment une bonne adhérence au substrat métallique.

La zircone stabilisée ou partiellement stabilisée à l'yttrine semble être au terme de son développement et ne pas présenter d'intérêt particulier pour les recherches futures au niveau des matériaux hautes températures. Cependant, plusieurs études montrent sa capacité à répondre à notre cahier des charges au niveau des propriétés thermiques [14], de la stabilité chimique et microstructurale [15], [16] et de son fonctionnement à hautes températures [17], [18], [19]. De plus, la forte adhérence observée pour des couches de zircone sur des substrats métalliques [20], et sa modification acceptable sous irradiation [21], [22], renforcent le choix de ce matériau.

Afin de répondre au plus grand nombre de critères du cahier des charges, le choix du matériau formant la protection thermique s'est donc porté sur la zircone yttrée. En effet, ce matériau semble apporter le meilleur compromis vis-à-vis de notre cahier des charges, et permet de se concentrer uniquement sur les trois points clés de l'étude qui sont, l'adhérence, une résistance suffisante vis-à-vis de l'abrasion et des propriétés thermomécaniques optimisées.

La priorité sera la réalisation d'un revêtement épais (plusieurs centaines de micromètres) et adhérent réalisé par projection thermique sur un substrat de faible épaisseur (maximum 1 mm) ne tolérant pas de déformation.

A.3.2.2. Le matériau substrat

De par la contrainte d'une forte adhérence, le choix d'un matériau de revêtement tel que la zircone yttrée impose au matériau constituant le substrat de posséder un coefficient de dilatation du même ordre de grandeur afin de limiter les contraintes thermiques au sein de la couche.

La zircone yttrée possédant un coefficient de dilatation proche de $10 \mu\text{m/m.C}^\circ$ [23], [24], [25], le substrat Haynes[®] 230, qui possède le coefficient de dilatation le plus proche (cf. **Tableau A.2-1**), a donc été choisi comme substrat envisageable pour l'application.

**B - Chapitre II : Réalisation d'un dépôt céramique
par projection plasma – Revue bibliographique.**

B.1. Introduction

La projection thermique par plasma d'arc soufflé permet la réalisation de revêtements métalliques, céramiques, ou de polymères si la différence entre la température de fusion et celle d'évaporation ou de dissociation du matériau est supérieure à quelques centaines de degrés. Elle est plus particulièrement utilisée pour la déposition de revêtements céramiques ou de métaux réfractaires et peut être adaptée pour le revêtement de pièces de géométrie et de taille assez variées. Pour des applications industrielles, le choix de paramètres de projection « robustes » est un élément essentiel : les propriétés des revêtements doivent être maîtrisées et reproductibles dans le temps et d'un dispositif de projection à un autre.

Ce procédé consiste à injecter le matériau sous forme pulvérulente au sein du milieu plasma, fortement enthalpique, où elles sont chauffées et accélérées vers le substrat à revêtir. Le revêtement est construit par empilement successif de particules fondues ou partiellement fondues qui impactent le substrat où elles se refroidissent avec des vitesses de trempe de l'ordre de 10^6 à 10^8 K/s. Le revêtement présente une microstructure lamellaire inhomogène. La **Figure B.1-1** représente de façon schématique la réalisation d'un revêtement par projection plasma.

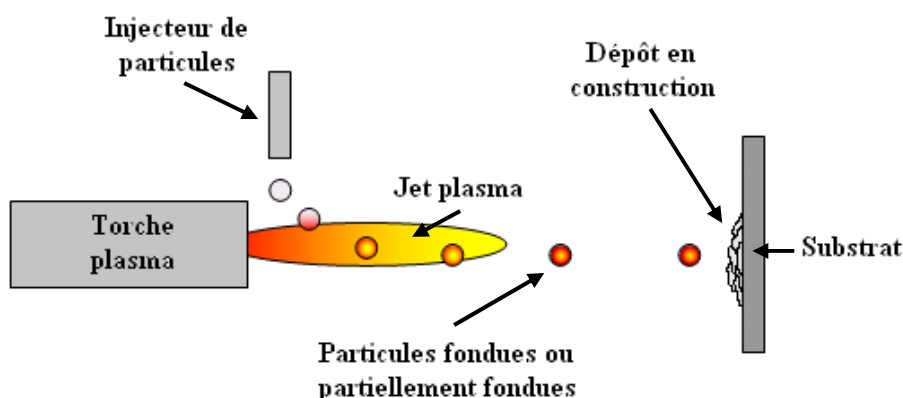


Figure B.1-1 : Représentation schématique de la réalisation d'un revêtement par projection plasma.

L'application présentée dans le chapitre précédent nécessite un revêtement possédant une forte adhérence au substrat et de bonnes propriétés thermomécaniques. L'adhérence des revêtements obtenus, par projection plasma de particules micrométriques est principalement d'origine mécanique et dépend, en très grande part, de la rugosité de la surface du substrat et de sa propreté. Pour promouvoir ce type d'adhérence, il est souvent nécessaire de passer par une étape de préparation préalable de la surface à revêtir, en général par grenailage au jet d'abrasifs. Cependant, depuis un peu plus d'une décennie, la recherche de couches finement structurées a fait émerger le procédé de projection plasma de suspension qui permet d'injecter

dans un plasma thermique des nano ou micro particules en suspension grâce à un liquide porteur. Les revêtements présentent alors une structuration à l'échelle submicronique. Des travaux antérieurs [26], [27] ont montré que ce type de dépôt ne semblait pas nécessiter de préparation spécifique de la surface pour obtenir l'adhérence de la couche. Cependant, cette remarque doit être pondérée car cela ne se vérifie que pour des couches d'épaisseur faible ($< 100 \mu\text{m}$).

La réalisation d'un revêtement céramique épais (de l'ordre de $500 \mu\text{m}$) comme protection thermique sur un substrat lisse et mince (1 mm d'épaisseur) requiert une procédure spécifique. Pour la mettre au point, le procédé ne peut être géré comme une « boîte noire » et il est nécessaire de comprendre et si possible contrôler le comportement des particules depuis leur injection dans le jet de plasma jusqu'à leur impact sur le substrat et leur empilement pour former le revêtement. Cette compréhension repose sur la connaissance du fonctionnement de la torche plasma, de l'interaction des particules et des gouttes avec le jet de plasma puis avec le substrat, et enfin des phénomènes physiques et mécaniques régissant l'empilement des particules et la formation du revêtement.

Dans ce chapitre nous développons les points qui nous ont paru essentiels à maîtriser pour développer la procédure de dépôt. Ainsi, la première partie s'intéresse aux modes de fonctionnement de la torche plasma, de la génération de l'arc électrique jusqu'à l'établissement de l'écoulement plasma, et à l'influence des paramètres opératoires sur son fonctionnement. La deuxième partie porte sur la préparation d'une surface avant dépôt. Enfin, la dernière partie est consacrée à la réalisation d'un revêtement par projection plasma, par la voie classique, c'est-à-dire en injectant une poudre dans le jet de plasma ou en injectant une suspension ; elle traite de l'interaction plasma-particules ou plasma-liquide ainsi que de l'impact des particules sur le substrat et la formation du dépôt.

De nombreuses études et revues bibliographiques ont déjà traité ces sujets, aussi nous nous limiterons à mettre en avant les points clefs en se référant aux travaux de la littérature.

B.2. Principe de fonctionnement de la torche

Afin de maîtriser les propriétés du revêtement, qui sont directement liées à l'architecture de la couche et donc à l'empilement des particules, il est nécessaire de maîtriser le traitement de ces dernières dans l'écoulement plasma. Ce traitement dépend, outre des conditions d'injection, des propriétés thermiques (température et conductivité thermique) et dynamiques (viscosité et vitesse) du jet de plasma.

Une torche à plasma d'arc soufflé permet de produire un flux fortement enthalpique (densité d'énergie : $10^6 - 10^7 \text{ J/m}^3$) grâce à la dissipation par effet Joule dans un flux gazeux de l'énergie fournie par un arc électrique. En effet, lorsque l'arc électrique s'établit entre la cathode et l'anode concentrique servant de tuyère, une partie de son énergie est transférée à l'écoulement gazeux et permet l'ionisation partielle du gaz (densité électronique $> 10^{22} \text{ m}^{-3}$) et

la création d'un écoulement plasma. Les températures de cet écoulement sont supérieures à 6000 K ; elles s'accompagnent d'une forte diminution de la densité du gaz (environ 30 fois moins importante que celle d'un gaz froid) ; et des vitesses d'écoulement subsoniques mais pouvant atteindre 1800 m.s^{-1} ou plus en sortie de tuyère selon les conditions expérimentales. En règle générale, une torche plasma est essentiellement constituée d'une cathode en tungstène thorié (2% en masse de thorine) thermo-émissive et d'une anode en cuivre, avec éventuellement un insert en tungstène pour protéger la tuyère et limiter son érosion. Ces électrodes sont refroidies par circulation d'eau sous pression (0,15 à 0,2 MPa) afin d'évacuer l'énergie thermique reçue en surface (environ 40 à 50% de la puissance électrique fournie à l'arc) par l'arc électrique.

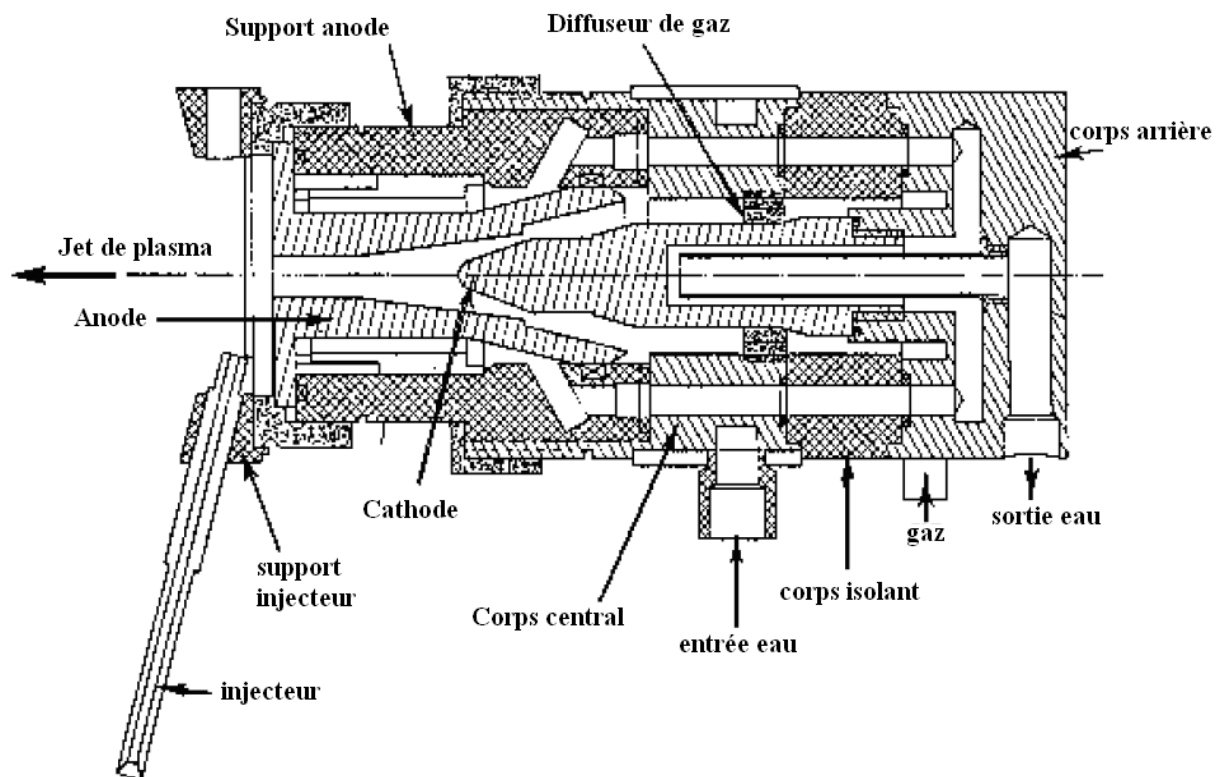


Figure B.2-1 : Schéma d'une torche de projection type F4 de SULZER-METCO

B.2.1. L'arc électrique

B.2.1.1. Génération

Le développement de l'arc entre les électrodes peut être décrit en plusieurs zones, présentées sur la Figure B.2-2 [28].

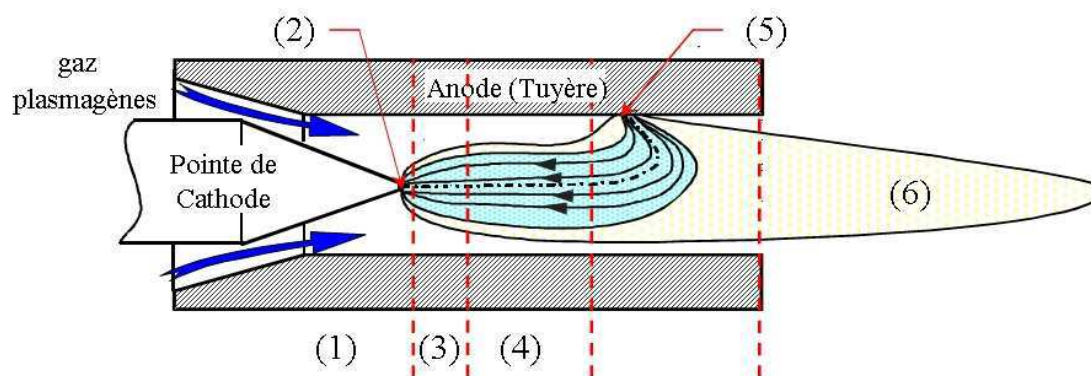


Figure B.2-2 : Représentation des différentes zones de développement de l'arc électrique selon M.P. Planche. [29]

Il est possible de distinguer 5 zones :

- La **zone (1)** correspondant à l'injection des gaz plasmagènes. Leur type d'injection (axial, vortex ou radial) affecte l'écoulement plasma.
- La **zone (2)** correspond à la « tache cathodique », zone d'émission des électrons. Les électrons sont émis de cette zone de quelques mm² et la densité de courant émise par la tache peut être calculée par la formule (B-1) de Richardson-Dushman [30], [31] :

$$(B-1) \quad j = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{\Phi}{k \cdot T}}$$

où j est la densité de courant (A.m⁻²), A une constante dépendant du matériau (A.m⁻².K⁻²), T la température (K), e la charge d'un électron (1,6.10⁻¹⁹ C), Φ le potentiel d'extraction du matériau (eV) et k la constante de Boltzmann (1,38.10⁻²³ J.K⁻¹).

- La **zone (3)** correspond au développement de la colonne d'arc. Une partie du gaz plasmagène est ionisée et subit un effet de pompage magnétohydrodynamique. C'est la naissance de l'écoulement plasma.
- La **zone (4)** correspond à la colonne d'arc proprement dite. Des perturbations prennent naissance en périphérie de la colonne d'arc facilitant le mélange entre les gaz froids et cette dernière.
- La **zone (5)**, correspond à la tache anodique où sont collectés les électrons. L'accrochage de l'arc se produit quand la couche limite froide entourant la colonne d'arc est suffisamment chaude et conductrice pour que le champ électrique permette le claquage de l'arc électrique. L'écoulement de gaz plus froid en périphérie provoque une constriction de la colonne d'arc et la tache anodique, généralement de faible dimensions est soumise à un fort flux thermique (jusqu'à 10¹¹ W.m⁻²) qui peut entraîner une fusion locale de la tuyère. Cependant, le pied d'arc soumis à différentes forces se déplace, ce qui aide à assurer l'intégrité de la tuyère au moins pendant un certain temps. Ces forces sont les forces de traînées dues à l'écoulement, les forces

électromagnétiques de Laplace dues à l'interaction entre le courant d'arc et le champ magnétique induit ; elles se combinent à des effets thermiques à la paroi (cf. **Figure B.2-3**).

Enfin, en sortie de la tuyère s'écoule le jet de plasma en extinction qui se mélange avec le gaz ambiant.

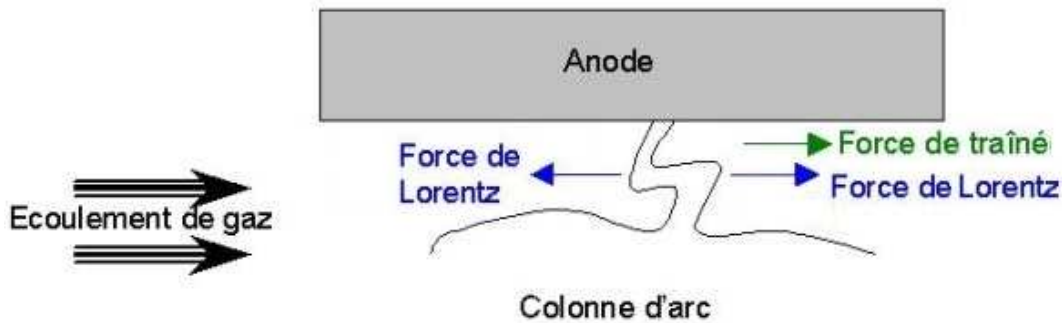


Figure B.2-3 : Schéma des forces qui s'exercent sur le pied d'arc et la colonne d'arc [28].

Le démarrage de la torche est assuré par une décharge radiofréquence (quelques MHz) haute tension (5-10 kV) entre la pointe de la cathode conique et l'anode cylindrique. L'arc électrique se développe et s'entretient ensuite sous une faible tension (<100 V) et un fort courant (de 300 à 900 A).

B.2.1.2. Les différents régimes de fonctionnement

La conception des torches plasma à arc soufflé n'offre pas la possibilité d'observer expérimentalement l'accrochage et les mouvements de l'arc électrique à l'intérieur de la torche. Cependant, *Wutzke et al. (1967)*, en utilisant une anode plane, ont mis en évidence l'existence de différents comportements de l'arc [32]. Pour les torches de projection plasma, trois modes de fluctuation de l'arc ont été observés à partir de la mesure de la tension d'arc et du comportement du jet [33], [34], [35], [36]. *Duan et Heberlein (2002)* ont observé les différentes instabilités présentées en **Figure B.2-4** et les ont reliées à un facteur de forme de variation d'amplitude du signal électrique [33].

Le facteur de forme du modèle de *Duan et al. (2002)* est défini de la façon suivante :

$$(B-2) \quad S = \frac{t_{up}}{t_{down}}$$

$$(B-3) \quad A = \frac{\Delta V}{V} \times 100\%$$

où S , est le facteur de forme, t_{up} le temps nécessaire à l'augmentation de V_{min} à V_{max} , t_{down} le temps nécessaire pour la chute de tension de V_{max} à V_{min} , A le facteur d'amplitude, ΔV l'amplitude des fluctuations de la tension d'arc, et V_{la} tension d'arc moyenne.

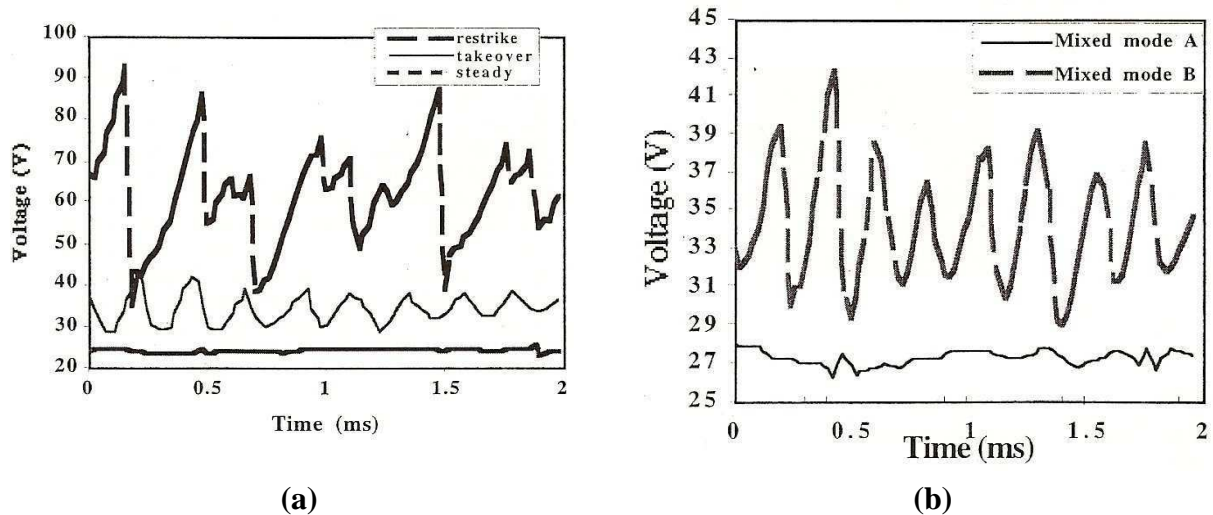


Figure B.2-4 : Mode de fluctuations d'une torche à plasma, (a) mode simple, (b) mode mixte [33].

Les différents modes observés peuvent donc être décrits de la façon suivante :

- Si $A \leq 2\%$, le mode est dit stable ou « steady mode » ; il correspond à une colonne d'arc stationnaire où la tache anodique est fixe et la tension d'arc ne fluctue pas avec le temps. Ce mode provoque un échauffement local très rapide de la tuyère et sa destruction en quelques minutes.
- Si $A \geq 10$ et $S < 1,1$, le mode est dit oscillant ou « take-over mode » ; il correspond à un accrochage où un pied d'arc naît pendant que l'autre s'éteint progressivement ; il se traduit par des oscillations de tension pratiquement sinusoïdales. Ce mode est essentiellement observé pour des gaz plasmagènes tels que l'argon ou des mélanges argon/hélium.
- Si $A \geq 10$ et $S > 5$, le mode est dit de réamorçage ou « restrike mode » ; il est caractérisé par un point d'attachement de l'arc sur l'anode. Sous l'action des forces exercées sur le pied d'arc, la longueur de l'arc augmente jusqu'à ce qu'un court-circuit apparaisse et que l'arc se réamorce en un autre point. Ce comportement est caractérisé par des variations importantes de la tension d'arc en dents de scie.

Cependant, il existe également des modes intermédiaires ; par exemple :

- Si $2\% < A < 10\%$, il s'agit d'un mode mixte entre le mode stable et le mode *take-over*. Le rapport $(2-A)/8$ donne la composante du mode stable et du mode *take-over* ; si le

rapport tend vers 0 il s'agit principalement du mode stable et s'il tend vers 1, du mode *take-over*.

- Si $A \geq 10$ et $S < 5$, il s'agit d'un mode mixte entre le mode *take-over* et le mode *restrike*. La composante de chacun peut être définie par le rapport $(S-1,1)/3,9$. Si le rapport tend vers 0, le mode *take-over* prédomine, mais s'il tend vers 1, le mode *restrike* prédomine. Ce mode intermédiaire apparaît notamment lors de l'utilisation de mélanges ternaires [37], [38].

B.2.2. Mélange du jet de plasma avec l'air ambiant

A la sortie de la tuyère, le jet de plasma s'écoule généralement dans un gaz au repos et entraîne du gaz ambiant [39]. Cet entrainement dépend [40] :

- De la différence de vitesse entre l'écoulement plasma et le milieu environnant.
- Des fluctuations du pied d'arc.

Le cisaillement et la différence de densité entre le gaz plasma et l'atmosphère extérieure froide favorise le développement de structures turbulentes entraînant de l'air au cœur du plasma (cf. **Figure B.2-5**) [41]. De plus, les fluctuations du pied d'arc qui s'accompagnent de l'allongement et du raccourcissement du jet de plasma provoquent un effet piston (surtout dans le mode *restrike*). Cet entrainement d'air a comme conséquence d'abaisser la température du jet de plasma et de le ralentir [42].

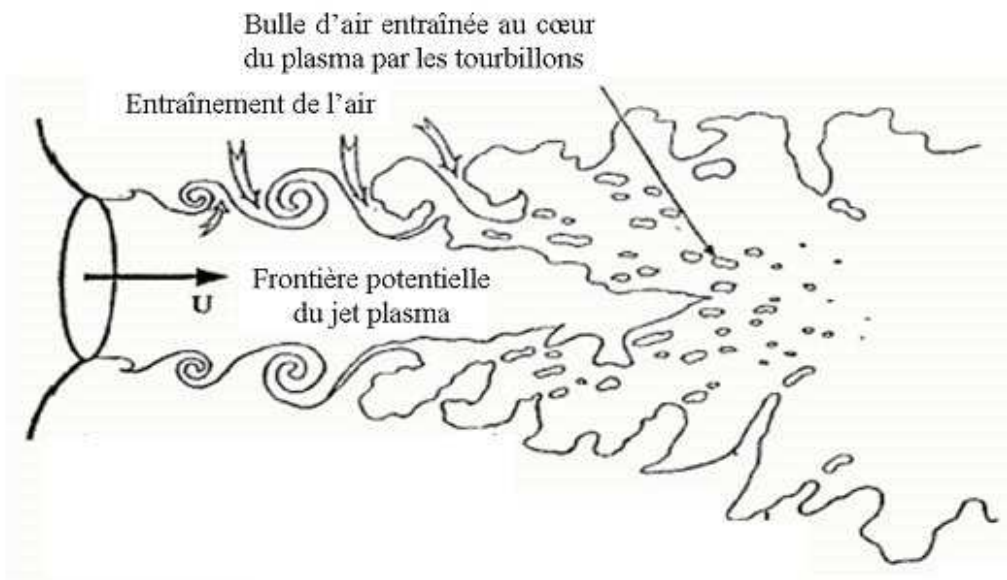


Figure B.2-5 : Représentation schématique de l'engouffrement d'air dans un jet de plasma [43].

B.2.3. Grandeurs caractéristiques

La mesure de la variation de la température du circuit de refroidissement des électrodes permet de déterminer les pertes thermiques et le rendement thermique R_{th} de la torche ainsi que l'enthalpie disponible \bar{h} dans l'écoulement plasma. Ces grandeurs sont définies par les équations suivantes :

$$(B-4) \quad P_{th} = \dot{m}_{eau} \cdot c_p \cdot \Delta T_{torche}$$

où P_{th} , représente les pertes thermiques, \dot{m}_{eau} le débit massique d'eau de refroidissement, c_p la chaleur massique de l'eau ($c_p = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et ΔT_{torche} la différence de température de l'eau de refroidissement entre l'entrée et la sortie de la torche.

$$(B-5) \quad R_{th} = 1 - \frac{P_{th}}{U \cdot I}$$

où R_{th} est le rendement thermique (%) de la torche, U la tension mesurée aux bornes des électrodes (V), et I l'intensité du courant d'arc (A).

$$(B-6) \quad \bar{h} = \frac{P - P_{th}}{\dot{m}_p} = \frac{R_{th} \cdot U \cdot I}{\dot{m}_p}$$

où \bar{h} est l'enthalpie massique moyenne de l'écoulement plasma, P la puissance électrique totale (W), et \dot{m}_p le débit massique de gaz plasmagène.

B.2.4. Influence des paramètres opératoires

Les principaux paramètres accessibles à l'opérateur sont le choix du mélange de gaz plasmagène, le courant d'arc et le diamètre de tuyère.

Les propriétés d'un mélange de gaz plasmagènes sont intrinsèquement liées à la composition de ce dernier. Les gaz fréquemment utilisés en projection plasma présentent, de façon individuelle et en fonction de leur température, de grande variation de leurs propriétés (cf. **Figure B.2-6**). Ces variations sont liées à la dissociation des molécules de gaz et à l'ionisation des atomes. En jouant sur la proportion entre les gaz, il est possible d'agir sur les propriétés du mélange plasmagène.

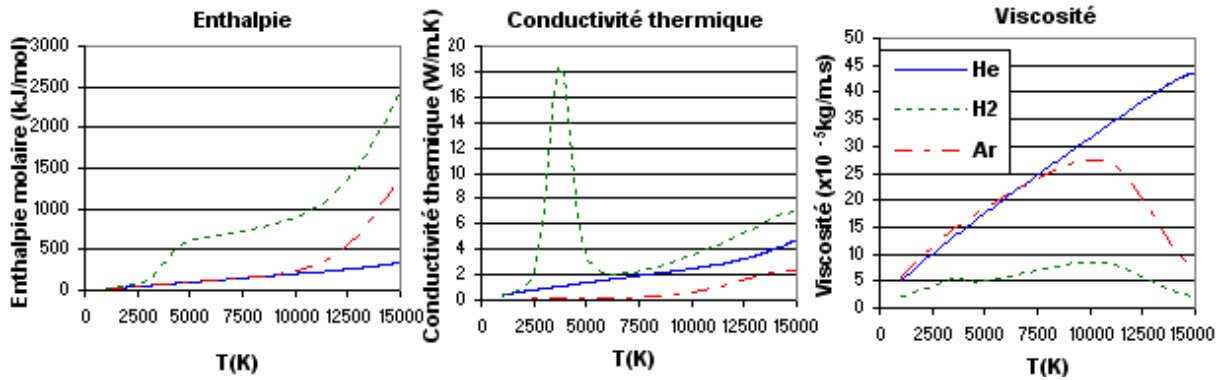


Figure B.2-6 : Propriétés des principaux gaz plasmagènes utilisées en projection plasma [44].

Compte tenu de leurs propriétés thermodynamiques et de transport propres [38], [45], [46], chaque gaz plasmagène affecte le comportement de l'arc, celui de l'écoulement plasma, et le traitement du matériau injecté dans l'écoulement. L'influence des trois principaux gaz utilisés peut être présentée succinctement comme suit :

- L'argon permet d'augmenter la quantité de mouvement de l'écoulement du fait de sa masse molaire élevée.
- L'hydrogène permet d'augmenter l'enthalpie massique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique du plasma ; il entraîne également une diminution de la viscosité. Cette diminution favorise l'engouffrement d'air dans l'écoulement. D'autre part, du fait de sa forte conductivité thermique et de sa faible masse volumique, l'hydrogène déstabilise l'arc électrique par une diminution de l'épaisseur de la couche limite froide qui entoure la colonne d'arc. L'arc opère alors en mode « *restrike* ».
- L'hélium permet principalement d'augmenter la viscosité du jet et ainsi de retarder l'engouffrement d'air [47]. Il favorise un mode d'opération de l'arc de type « *take-over* ».

L'augmentation de l'intensité du courant d'arc entraîne une augmentation de la vitesse de l'écoulement, suivant la racine carrée de l'intensité [48], mais ne modifie pas de façon significative sa température. Dans cette gamme de température, l'enthalpie fournie au gaz est, en effet, essentiellement convertie en énergie d'ionisation et peu en chaleur sensible.

Une augmentation du diamètre de la tuyère entraîne une diminution de la vitesse du jet. Le rapport des vitesses entre deux tuyères de diamètre différent est inversement proportionnel au carré du rapport des diamètres de tuyère [48].

Ces variations sont présentées dans la **Figure B.2-7**.

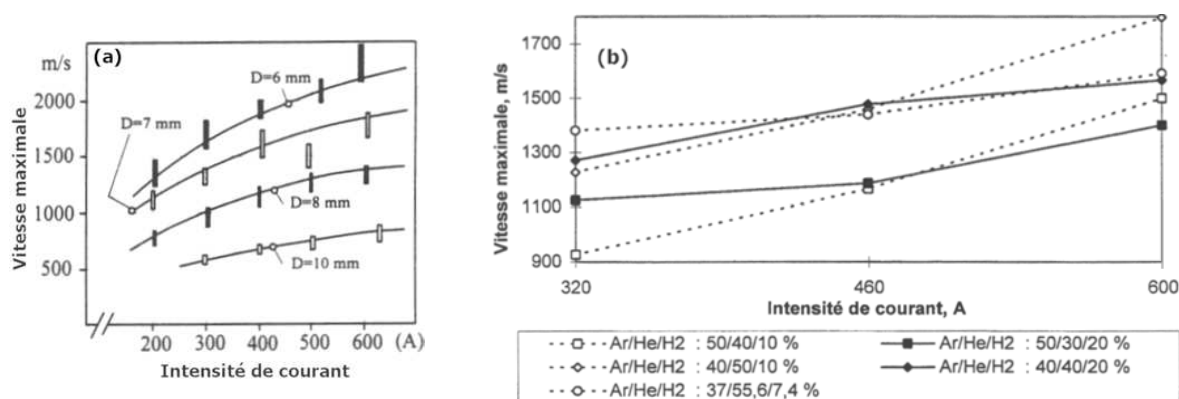


Figure B.2-7 : Influence de l'intensité sur la vitesse maximale du gaz à 4 mm en sortie de tuyère. (a) Mélange binaire Ar/H₂ (45/15 NI/min) [48] D=Diamètre de tuyère (b) Mélange ternaire Ar/He/H₂ (débit total = 27 NI/min), D= 6 mm [38].

B.3. Préparation de la surface à revêtir

B.3.1. Pourquoi préparer la surface à revêtir ?

Pour tout procédé de revêtement de surface, la préparation de surface est un des éléments clés permettant d'obtenir un contact intime et une adhérence entre le matériau déposé et le substrat généralement métallique dont on veut modifier les propriétés en surface. La projection thermique, et plus particulièrement la projection plasma, n'échappent pas à l'obligation de cette étape. En particulier, la surface du substrat peut être contaminée par divers polluants (huile d'usinage liée à sa mise en forme par exemple) ou oxydée ce qui nuira à l'adhérence du revêtement.

Dans le cas particulier de la projection plasma, *Mellali (1994) [49]* et *Bianchi (1995) [50]* ont montré que, pour un revêtement réalisé sur une surface lisse, les forces d'adhérence sont essentiellement de deux types, soit de type Van der Waals, soit de type diffusionnel. L'apparition de forces type Van der Waals nécessite une surface absente de toute contamination et ne permet d'obtenir qu'une adhérence faible. Dans le deuxième cas, le mécanisme de diffusion est favorisé par le maintien du substrat et du dépôt à température élevée ce qui peut nécessiter la projection sous atmosphère contrôlée ou vide partiel pour maîtriser les phénomènes d'oxydation éventuels à l'interface [49].

Des études plus récentes ont mis en évidence la possibilité de maîtriser l'adhérence sur des substrats lisses par d'autres moyens. Il faut en particulier noter le développement d'une adhérence dite « cristallographique », mis en évidence par *Valette (2004) [51]*, et le procédé de préparation de surface PROTAL[®] [52].

Pour un substrat dont la surface présente une certaine rugosité, l'adhérence de type mécanique intervient également. Si la rugosité est adaptée aux tailles des particules projetées elle

augmente la surface de contact entre les matériaux et lors du refroidissement, la contraction des particules fondues impactant sur les aspérités favorise une adhérence forte entre le substrat et le matériau de revêtement [49].

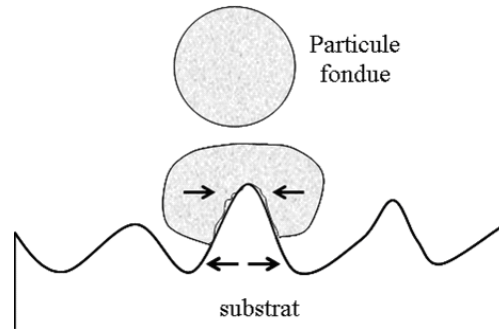


Figure B.3-1 : Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface [49].

Les différentes préparations de surface utilisées en projection thermique peuvent être classées en deux catégories :

- Les préparations dites « mécaniques »
- Les préparations dites « chimiques »

B.3.2. Les différentes techniques de préparation de surface

Dans cette partie, nous décrivons les techniques de préparation de surface qui peuvent être utilisées en projection thermique et abordons leur influence sur l'adhérence, et leur degré de difficulté de mise en œuvre.

B.3.2.1. Les techniques de préparation « mécaniques »

Les techniques de préparation « mécaniques » sont les plus utilisées en projection thermique, elles sont également les plus simples à mettre en œuvre. Elles peuvent être séparées en deux catégories.

La première utilise un jet de particules abrasives (grenaille) qui impactent la pièce à revêtir et l'érodent augmentant la rugosité de surface à revêtir [53], [54]. Ce jet d'abrasifs permet également l'élimination des contaminations de surface ainsi que de la couche d'oxyde éventuellement présente. Les grains utilisés ont des diamètres généralement compris entre 400 μm et 1400 μm et peuvent créer une rugosité de surface dépassant des R_a de 10 μm (le R_a étant défini comme la moyenne arithmétique entre les pics et les vallées d'un profil de la surface). L'adhérence des revêtements effectués après ce type de préparation peut atteindre des valeurs supérieures à 50 MPa en traction [55], [56], [57] ; cependant il est nécessaire de prendre des précautions car la projection à haute pression d'un matériau dur peut induire des

inclusions dans le substrat qui nuiront à l'adhérence [58], [59]. Une étape de nettoyage par ultrasons est donc souvent utilisée après le sablage, ou le grenailage, et avant la projection. D'autres techniques d'érosion telles que l'érosion par jet d'eau à haute pression [57], [60] ou encore par projection de neige carbonique

[61] permettent d'éviter ces contaminations pendant la préparation de surface.

Cependant, une préparation de surface de type mécanique s'accompagne d'une mise en compression mécanique de la surface du substrat qui affecte le niveau de contraintes sur plusieurs centaines de microns avec des valeurs pouvant atteindre plusieurs centaines de MPa (cf. **Figure B.3-2**). Pour des substrats de faible épaisseur, cette compression peut engendrer des déformations [62].

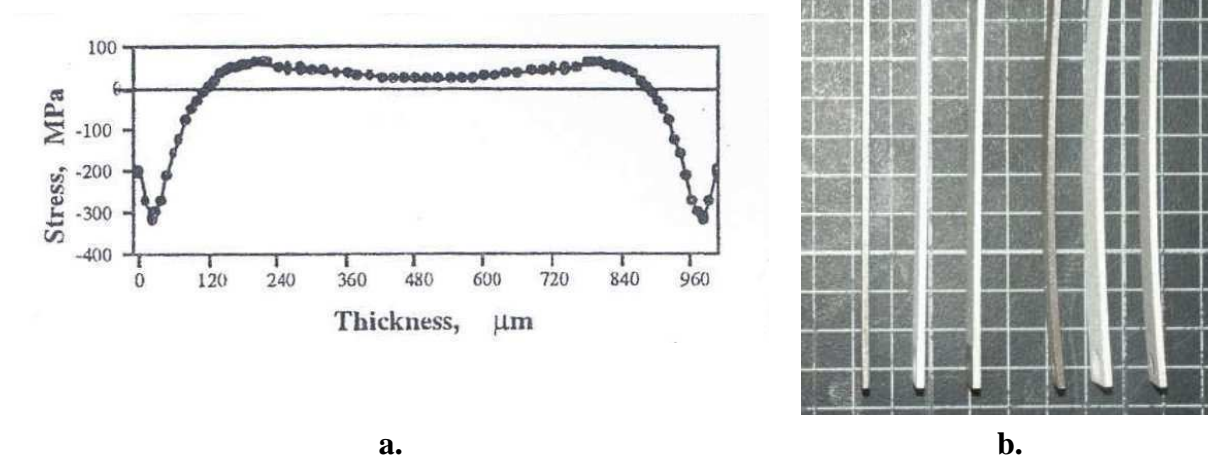


Figure B.3-2 : a. Profil de contraintes observé dans un substrat AISI 304 L sablé des deux cotés [63], b. Profils de substrats minces après sablage [62]

La seconde catégorie de préparation de surface mécanique regroupe les techniques de broyage et de polissage. Ces techniques sont mal adaptées à la projection thermique. En effet, le broyage ne procure pas un état de surface suffisamment propre et une rugosité suffisamment élevée. Le polissage, permet une décontamination de la surface et la création, d'une rugosité contrôlée. Cependant, les surfaces polies sont très réactives notamment vis-à-vis de l'oxygène et se couvrent d'une couche de passivation qui limite l'adhérence [56]. De plus, des pièces à revêtir de grande taille se prêtent mal au polissage de leur surface.

B.3.2.2. Les techniques de préparation « chimiques »

Les techniques de préparation dites « chimiques » ont pour objectif de contrôler la composition de la surface à revêtir. Elles peuvent également être subdivisées en deux catégories. La première concerne les techniques qui visent à enlever les contaminants de surface ou les oxydes de surface par une réaction chimique ou par évaporation. Elles sont parfois appelées préparation de surface par activation. Les techniques par évaporation font

appel à l'interaction rayonnement-matière ou arc électrique-matière, ou à un bombardement ionique.

La seconde catégorie vise à maîtriser la structure cristallographique à l'interface afin de favoriser l'adhérence par une continuité cristallographique à travers l'interface substrat-revêtement.

Pour ces deux catégories il faut également différencier les techniques utilisables avant la phase de déposition et celles utilisables pendant cette phase.

B.3.2.2.1. Techniques utilisées en amont de la projection

Dans la première catégorie, la préparation chimique la plus connue est le dégraissage par solvant ou par voie aqueuse [64]. Elle élimine les huiles d'usinage, ou les graisses de protection utilisées pendant le transport des pièces afin d'éviter leur contact avec l'atmosphère. Le dégraissage par solvant utilise le pouvoir dissolvant de divers liquides organiques tels que les solvants chlorés, les hydrocarbures ou les dérivés oxygénés. Il est souvent utilisé en tant que pré-dégraissage pour des pièces fortement contaminées et est complété par un dégraissage en voie aqueuse. Ce dernier fait, appel aux mécanismes de la saponification et aux propriétés tensioactives de solutions alcalines, neutres ou émulsionnables. Ce dégraissage utilise une succession de bains lessiviels et peut être complété par un dégraissage électrolytique grâce à la polarisation des pièces.

Le dégraissage est généralement complété par une phase de décapage destinée à mettre la surface à nu.

L'attaque de la surface à l'aide d'un acide permet d'obtenir des rugosités de surface importantes par dissolution du métal par l'acide. L'acide attaque de façon préférentielle certains composés des substrats métalliques en fonction des affinités chimiques et crée une rugosité, en général, moins désordonnée que celle créée mécaniquement. Cette technique doit être suivie d'une étape de neutralisation de l'acide avant utilisation du substrat, ce qui complexifie le procédé. Les adhérences de revêtements reportées dans la littérature ne sont pas supérieures à celles obtenues par préparation mécanique [55]. L'attaque à l'acide est donc très peu utilisée pour la préparation de surface de pièce à revêtir par projection thermique.

Dans les techniques visant à évaporer les contaminants de surface, celle utilisant un arc électrique semble une approche intéressante. Cette technique, développée durant la seconde guerre mondiale par les chercheurs russes *B. R. et N. I. Lazarenko*, permet l'ablation de matière grâce au claquage d'un arc électrique entre une électrode et la surface du substrat polarisée. Elle est appelée usinage par décharge électrique ou *Electrical Discharge Machining* (EDM) [65], [66]. Les paramètres tels que le courant d'arc ou sa durée d'impulsion ou encore le déplacement relatif entre l'électrode et le substrat influent sur le traitement du matériau. Le principe de cette technique est présenté sur la **Figure B.3-3**, l'électrode est creuse pour permettre, par une circulation d'argon, à la fois le refroidissement des matériaux mais également l'évacuation de la matière fondue en surface du substrat.

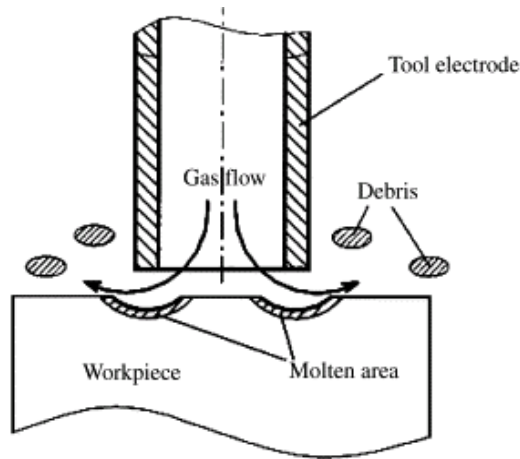


Figure B.3-3 : Représentation schématique du procédé EDM [66].

La maîtrise des paramètres de ce procédé permet la décontamination de la surface et la création d'une rugosité de surface adaptée à la projection thermique (cf. Figure B.3-4).

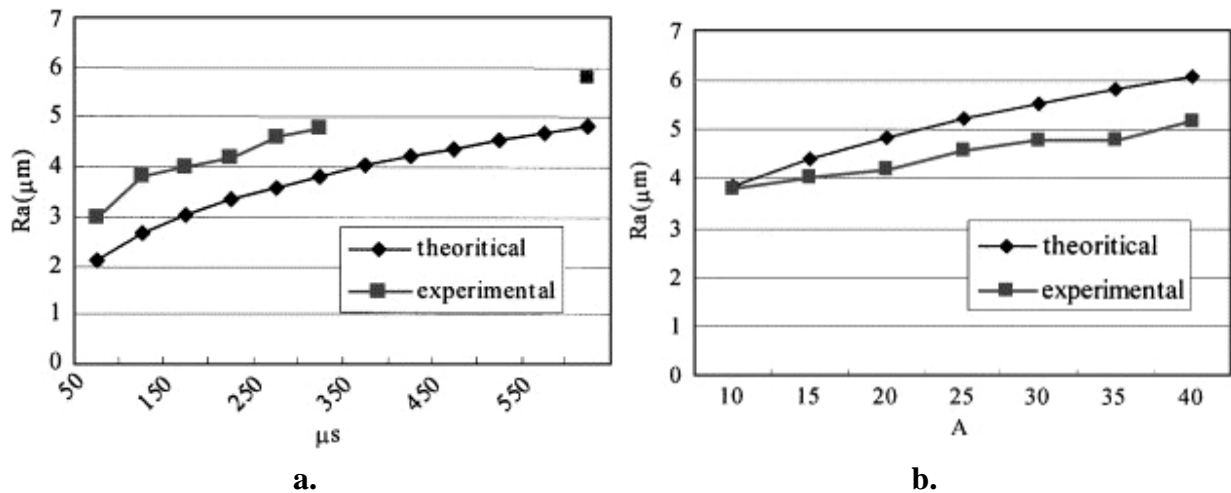


Figure B.3-4 : Effet des paramètres du procédé EDM sur la rugosité de surface : durée du pulse (a.) et intensité du courant d'arc (b.) [67].

Enfin une autre technique est basée sur la maîtrise de la croissance de la couche d'oxyde à la surface du substrat pour faciliter la continuité cristallographique, et ainsi l'adhérence dite « cristallographique » entre le substrat et un revêtement de céramique oxyde. Valette (2005) [51] a ainsi montré la possibilité de réaliser un revêtement plasma d'alumine fortement adhérent sur un substrat C40E sans avoir recours aux techniques de préparation de surface classiques. Pour ce faire, le substrat est pré-oxydé, avant la réalisation du dépôt d'alumine, sous une atmosphère contrôlée de CO_2 afin d'assurer la croissance d'une couche de wüstite Fe_{1-x}O à la surface (cf. Figure B.3-5).

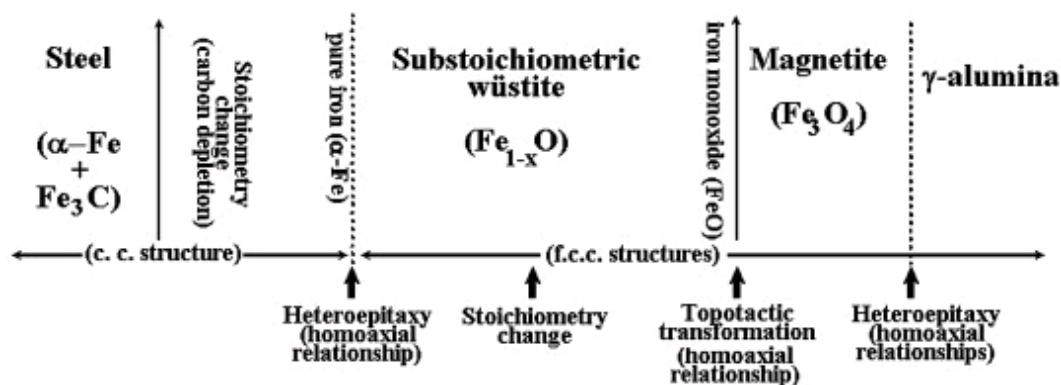


Figure B.3-5 : Représentation schématique de la structure dans la zone interfaciale entre un dépôt d'alumine et un substrat d'acier C40E pré-oxydé sous une atmosphère de CO₂ [68].

Cette technique permet d'obtenir une adhérence supérieure à 70 MPa pour ce type revêtement. L'adhérence peut être expliquée après une étude en microscopie électronique en transmission par la présence de la wüstite. En effet, elle permet de créer une continuité cristallographique entre sa structure et celle de l'alumine γ , phase dans laquelle cristallisent les particules d'alumine projetées sur le substrat (cf. **Figure B.3-6**).

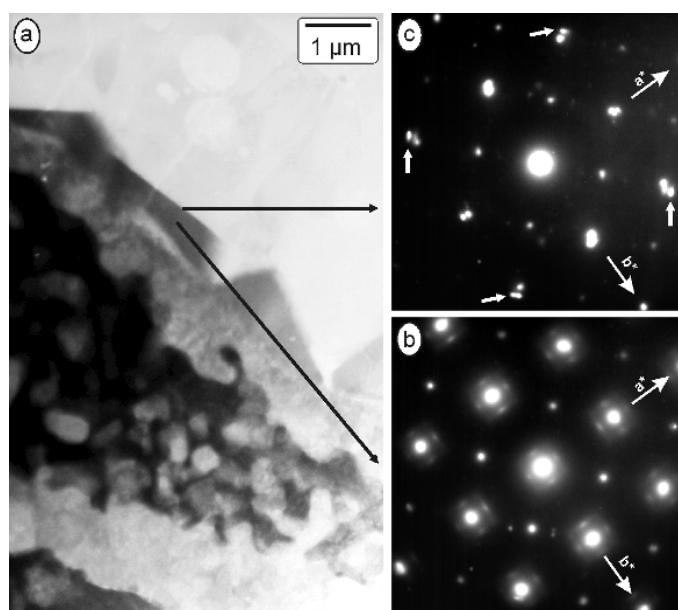


Figure B.3-6 : Observation MET de l'interface alumine/wüstite (a.). Vue selon l'axe [100], (b.) wüstite orienté suivant l'axe [100] et hétéro-épitéxie de l'alumine qui épouse la structure (c.) [69]

L'adhérence n'est ni d'origine mécanique (R_a de la surface du substrat proche de 0,02 μm), ni chimique, aucune réaction entre l'alumine et la wüstite n'ayant été mise en évidence. Le nom d'adhérence « cristallographique » a donc été proposé. Il a été montré par la suite que ce type d'adhérence était également possible pour un substrat d'acier AISI 304L [69], [70], [71] en

maitrisant la croissance de différents oxydes afin d'obtenir une couche de wüstite (cf. **Figure B.3-7**). Le procédé est néanmoins complexe à mettre en œuvre.

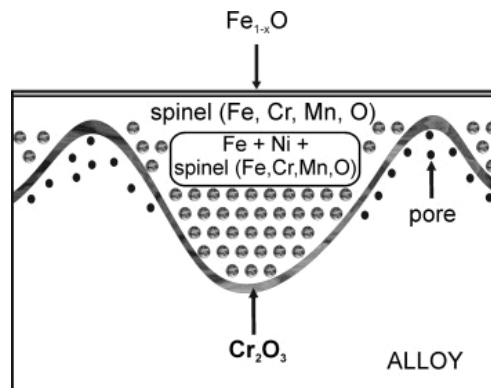


Figure B.3-7 : Représentation schématique de l'oxydation d'un substrat 304L [69].

B.3.2.2.2. Techniques utilisées in-situ

Les techniques amont à la phase de dépôt sont bien adaptées à la projection thermique, cependant elles rendent le substrat plus réactif et donc plus sensible à l'oxydation. Pour remédier à ce problème, différentes techniques in-situ ont été développées afin que la préparation de la surface à revêtir intervienne aussi proche que possible de l'impact des premières particules. Les techniques les plus connues sont l'arc transféré, le procédé PROTAL[®] et le bombardement ionique.

La technique de nettoyage par arc superpo-transféré a été proposée par *Mulberger et al.* en 1982 [72]. Ce procédé consiste à créer une différence de potentiel entre la face avant d'une torche à plasma d'arc et le substrat (cf. **Figure B.3-8**).

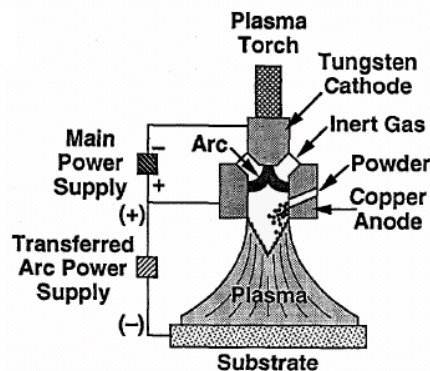


Figure B.3-8 : Principe de l'arc semi-transféré [73]

Une partie de l'arc électrique établi dans la torche est transférée à la pièce à revêtir et apporte une forte énergie thermique à la surface du substrat pouvant entraîner sa fusion. Ce procédé permet de créer une rugosité en surface du substrat et ainsi d'améliorer l'adhérence de la couche déposée [74], [75]. La fusion superficielle éventuelle du substrat permet également

d'obtenir une adhérence forte des revêtements grâce à la formation d'une interface composée d'un mélange des deux matériaux.

Un autre procédé est le procédé PROTAL[®] qui intègre la préparation de surface à la phase de la réalisation du revêtement. Le principe est présenté sur la **Figure B.3-9** ; il couple un laser pulsé et une torche à plasma. Le passage du faisceau laser en avant de celui du jet de plasma permet d'éliminer les contaminants de surface et de favoriser l'adhérence du revêtement.

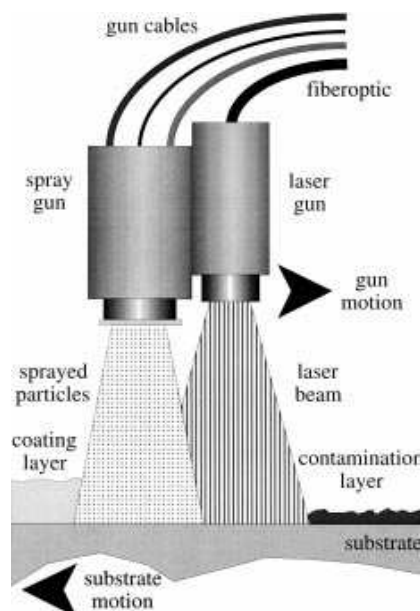


Figure B.3-9 : Représentation schématique du procédé PROTAL[®] [76].

L'utilisation d'un laser pulsé entraîne des modifications plus ou moins notables de la surface : décontamination, destruction du film d'oxyde potentiel et modification topographique, selon les paramètres opératoires utilisés [77], [78]. Elles apportent dans certains cas un gain non négligeable d'adhérence et peuvent permettre la réalisation d'un revêtement adhérent sur une surface très contaminée (par des graisses par exemple) [76], [79], [80]. Par exemple, dans le cas d'un revêtement Ni-Cr sur un substrat en alliage d'aluminium, l'adhérence en traction peut atteindre 40 MPa (même ordre de grandeur que les valeurs obtenues pour un revêtement réalisé sur un substrat préparé par sablage).

Une autre technique utilisée in-situ pour la réalisation de couches est le bombardement ionique ou « *etching* ». Cependant cette technique est surtout utilisée dans les procédés de dépôt de films minces en phase vapeur et paraît difficilement envisageable en projection thermique de par sa complexité de mise en œuvre et la faible décontamination opérée. Elle consiste à créer, dans une enceinte sous vide, une décharge dans de l'argon afin d'ioniser une partie du gaz. Une différence de potentiel entre la pièce à nettoyer et l'enceinte accélère les ions d'argon qui viennent bombarder la surface. Ce bombardement arrache les premières couches atomiques de la surface [81], [82]. Pendant la phase de dépôt, il aide à densifier la couche.

B.4. Génération des revêtements

La réalisation d'un revêtement par projection plasma peut se décomposer en plusieurs étapes :

- L'injection des particules dans le jet de plasma via un fluide porteur et leur dispersion au sein de l'écoulement.
- L'accélération et le chauffage des particules par le milieu gazeux.
- L'impact des particules sur le substrat où elles s'étalent et se solidifient.
- La formation du revêtement par empilement des particules.

La projection plasma conventionnelle utilise une poudre comme matériau d'apport avec des tailles de grains généralement supérieures à une dizaine de microns. Néanmoins, depuis un peu plus d'une décennie, l'obtention de structures fines est recherchée en projection thermique pour une amélioration des propriétés intrinsèques des couches [27]. Une microstructure plus fine exige la diminution de la taille des particules élémentaires qui constituent le dépôt avec l'utilisation de nanoparticules ou de particules submicroniques. Cependant, l'injection d'une particule dans un jet de plasma d'arc exige une quantité de mouvement au moins légèrement supérieure à celle du jet de plasma. Plus la masse de la particule est faible, plus sa vitesse d'injection doit être élevée. Conventionnellement, l'injection est assurée par transport pneumatique et l'injection de fines particules requière donc un débit de gaz porteur tel qu'il perturbe le jet de plasma. Par ailleurs les poudres fines ont tendance à s'agglomérer et sont très difficiles à distribuer. Pour palier à ces problèmes, deux voies sont principalement étudiées : la projection de poudre dont les particules sont formées par l'agglomération de particules nanométriques ou micrométriques [83] et la projection de solutions ou de suspensions. La première exige que les particules ne soient qu'en partie fondues pour conserver une échelle nanométrique dans le dépôt qui présente alors une structure bimodale avec des zones microstructurées et des zones nanostructurées. Elle exige un contrôle fin des paramètres de projection pour assurer le bon état thermique des particules qui impactent le substrat. La seconde voie utilise une voie liquide pour injecter un matériau, dans le jet de plasma, sous forme soit de précurseurs en solutions soit de suspensions, le liquide ayant une masse volumique d'environ 3 ordres de grandeurs supérieure à celle d'un gaz.

Les solutions sont obtenues par dissolution de sels métalliques ou de précurseurs organométalliques dans un solvant aqueux ou organique. Le matériau à déposer est formé dans le jet de plasma après évaporation du solvant et précipitation des sels. Les suspensions sont constituées de particules nanométriques ou submicroniques mises en suspension dans un solvant organique ou aqueux à l'aide d'agents dispersants qui empêchent l'agglomération des particules. Nous ne nous sommes intéressés pour notre étude qu'à la projection plasma de suspensions [26] et n'aborderons donc pas la projection de précurseurs en solution dans ce chapitre.

Pour la suite, nous distinguons la projection dite « conventionnelle » de poudres micrométriques et la projection dite « de suspension » de particules nano ou submicroniques. Ces deux techniques présentent les mêmes « grandes » étapes caractéristiques : injection du matériau, traitement dans le jet de plasma et, impact et empilement sur le substrat. Mais des différences interviennent liées à la présence de la phase liquide et à l'impact et l'empilement des particules nanométriques pour former le revêtement.

B.4.1. Injection du matériau et traitement en vol des particules

B.4.1.1. Injection des particules au sein de l'écoulement plasma

B.4.1.1.1. Cas de la projection conventionnelle

En projection dite « conventionnelle », des poudres de granulométrie généralement comprise entre 5 et 100 μm sont entraînées vers le plasma par le biais d'un gaz porteur (généralement de l'argon) qui leur transmet une quantité de mouvement suffisante et au moins équivalente à celle du jet plasma pour qu'elles puissent y pénétrer. Ces particules sont injectées à travers un injecteur de diamètre interne compris entre 1,2 et 2 mm, afin de réduire la dispersion de la poudre dans le jet. Le débit de gaz porteur conditionne l'énergie cinétique des particules au moment de leur interaction avec le plasma et donc leur pénétration dans l'écoulement. La position de l'injecteur par rapport à la sortie de la tuyère et à l'axe de la torche permet de sélectionner les zones du plasma dans lesquelles les particules sont injectées et a une conséquence directe sur leur traitement.

Il a été montré qu'en général, pour des particules céramiques, leur traitement était optimal pour un angle de déviation moyen des trajectoires des particules de l'ordre de 3-4° par rapport à l'axe de la torche [84]. Il convient donc d'ajuster les paramètres d'injection (débit de gaz porteur, diamètre de l'injecteur et position) pour obtenir la trajectoire (cf. **Figure B.4-1**), l'accélération et le temps de séjour optimaux [85], [86]. Néanmoins, le gaz porteur froid, peut engendrer des perturbations de l'écoulement plasma [87] et une perte de rendement de projection [88] si son débit massique dépasse environ 10% du débit massique de l'écoulement plasma.

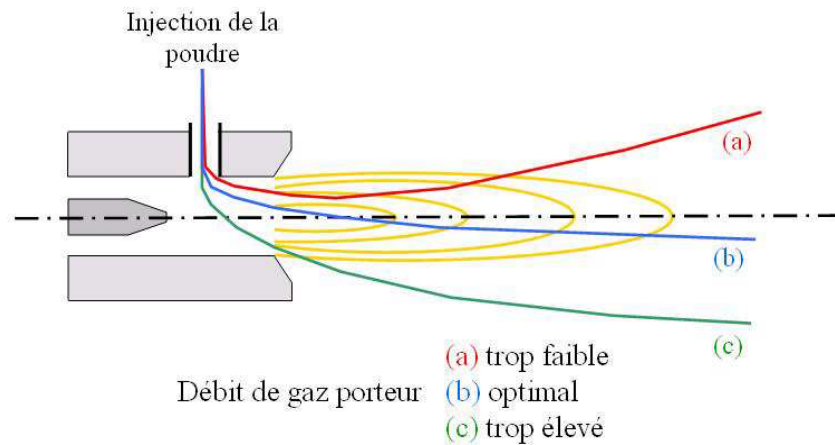


Figure B.4-1 : Influence du débit de gaz porteur sur la trajectoire moyenne des particules [85].

Cependant, même si les particules suivent une trajectoire moyenne optimale au sein de l'écoulement plasma, elles subissent des dispersions et donc auront des paramètres à l'impact (vitesse, état de fusion, température) différents. *Vardelle et al. (2000) [89]* ont montré que la distribution radiale du flux de particules dans le jet présentait approximativement une forme gaussienne et était très sensible à la masse des particules [90] c'est-à-dire à leur taille et à leur masse volumique.

Il est donc préférable d'utiliser une poudre avec une distribution granulométriques suffisamment resserrée. Un rapport de deux entre le diamètre maximal et le diamètre minimal des particules semble un bon compromis. Si le rapport est supérieur, le débit de gaz porteur étant ajusté à la taille moyenne de particules, les particules les plus grosses pourront traverser le jet, alors que les plus fines ne peuvent y pénétrer [91].

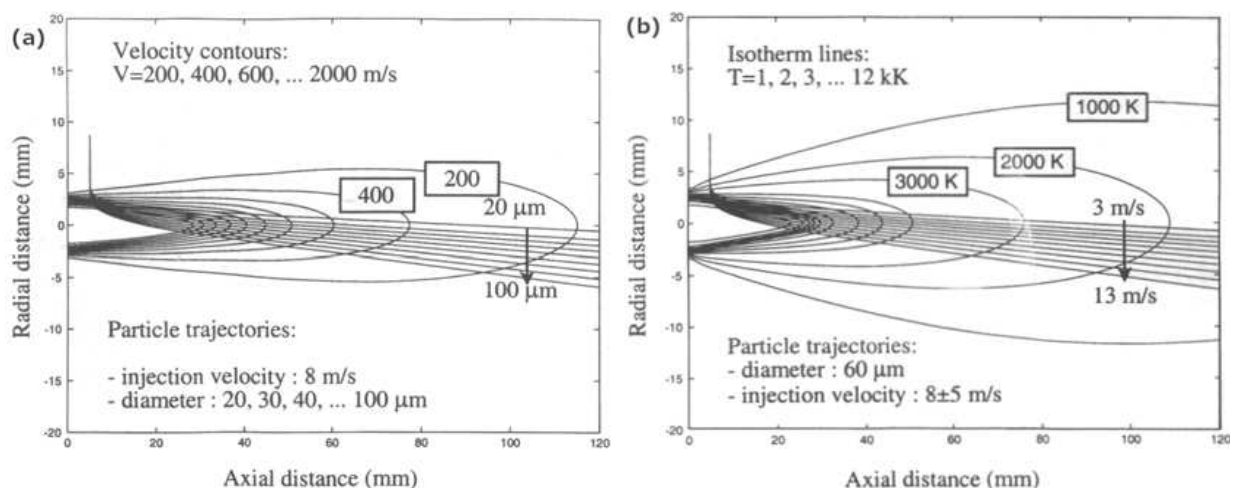


Figure B.4-2 : Ajustement du débit de gaz porteur. (a.) Dispersion des particules à débit constant. (b.) Modifications de la trajectoire en fonction du débit [91].

D'autres sources de dispersion des particules interviennent au sein même de l'injecteur. Les particules peuvent entrer en collision avec les parois de l'injecteur et ainsi avoir des

trajectoires divergentes en sortie [92]. Ce phénomène s'accroît pour des particules de faible masse volumique. Aussi, les particules situées au centre de l'injecteur auront une quantité de mouvement plus importante que celles qui sont proches de la paroi où la vitesse du gaz est plus faible, ce qui accentue la dispersion des trajectoires. Celles-ci sont également renforcées par les fluctuations du pied d'arc. Ces fluctuations, dont la période est inférieure au temps de séjour des particules dans l'écoulement [93], [94], entraînent une modification de la puissance fournie au gaz [95] et donc une modification de la quantité de mouvement [86] de l'écoulement plasma. Selon l'instant où elles seront injectées, la pénétration des particules dans le jet plasma sera plus ou moins prononcée, ce qui affecte leur traitement cinématique et thermique.

B.4.1.1.2. Cas de la projection de suspension

L'injection d'une suspension dans le jet de plasma fait appel à un liquide porteur pour conférer la quantité de mouvement suffisante à des particules submicroniques. Elle entraîne des perturbations de l'écoulement plasma plus importantes que celles qui interviennent en projection classique et a fait l'objet de nombreuses études.

On peut distinguer deux modes principaux d'injection [27], [96] :

- L'injection sous forme d'un jet continu de liquide.
- L'injection de gouttelettes préalablement fragmentées.

Dans notre étude, nous avons injecté le liquide sous forme d'un jet et utilisé une injection dite « mécanique ». Le système est le suivant. La suspension est stockée dans un réservoir pressurisé (cf. **Figure B.4-3**). Un ajustement de la pression de ciel du réservoir permet d'entraîner le liquide, à des vitesses contrôlées vers un injecteur muni d'un orifice calibré.

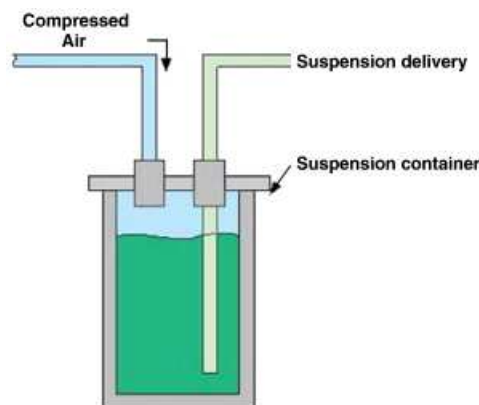


Figure B.4-3 : Système de distribution pneumatique de suspension [27].

B.4.1.1.2.1. Injection d'un jet liquide

Un jet de liquide continu a naturellement tendance à se fragmenter, après un certain temps, sous des instabilités de type Rayleigh-Taylor [97]. Ce mécanisme de fragmentation est relativement bien décrit dans la thèse de *R. Etchart-Salas (2007) [29]* et ne sera donc pas repris en détail. Cette fragmentation naturelle résulte de la propagation d'une onde à la surface du jet. Lorsque l'amplitude de l'onde devient trop importante, il y a rupture du jet continu en gouttelettes. La taille des gouttelettes formées peut être estimée par l'équation **B-8** alors que le diamètre du jet continu est du même ordre de grandeur que celui de la sortie de l'injecteur [97].

$$(B-8) \quad d = 1,88 \cdot 2a$$

où d est le diamètre moyen des gouttes formées et a le rayon du jet continu.

Il est donc possible avec ce système d'injection d'injecter soit des gouttes de taille définie, soit un jet continu de liquide (cf. **Figure B.4-4**) [98] en ajustant la distance entre la sortie de l'injecteur et le jet de plasma afin de laisser, ou non, les instabilités de type Rayleigh-Taylor s'établir. Notons que le débit de liquide et la vitesse du liquide en sortie d'injecteur sont liés et qu'on ne peut les modifier séparément qu'en modifiant la section de l'orifice calibré.

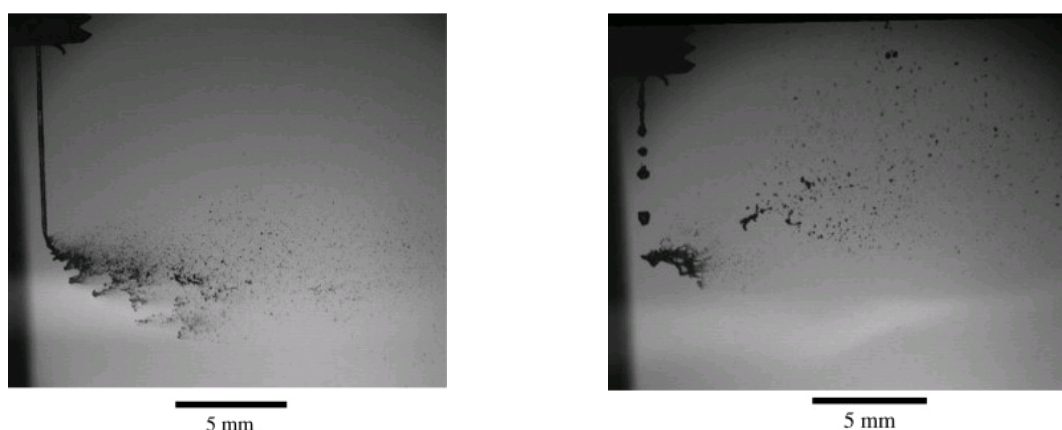


Figure B.4-4 : Injection d'un liquide dans un jet de plasma. Cas d'un jet continu (image de gauche) et de gouttes après fragmentation de Rayleigh-Taylor (image de droite) [98].

B.4.1.1.2.2. Injection d'un jet atomisé

Parmi les techniques proposées dans la littérature, on peut citer celle développée par *Blazdell et Kuroda (2000) [99]*, basée sur le principe de l'injection par jet d'encre. Un système de commande piézoélectrique permet d'obtenir un train de gouttes calibrées de diamètre 100 μm à une fréquence élevée (64 kHz) mais avec des débits généralement faibles. La fréquence d'injection des gouttes pourrait éventuellement être adaptée à celle des fluctuations du plasma pour « choisir » l'instant d'injection « favorable ». Une autre technique consiste à fragmenter

le jet de liquide par un gaz, généralement de l'argon, grâce à un injecteur concentrique : il s'agit de l'atomisation par gaz (cf. **Figure B.4-5**) [27], [100].

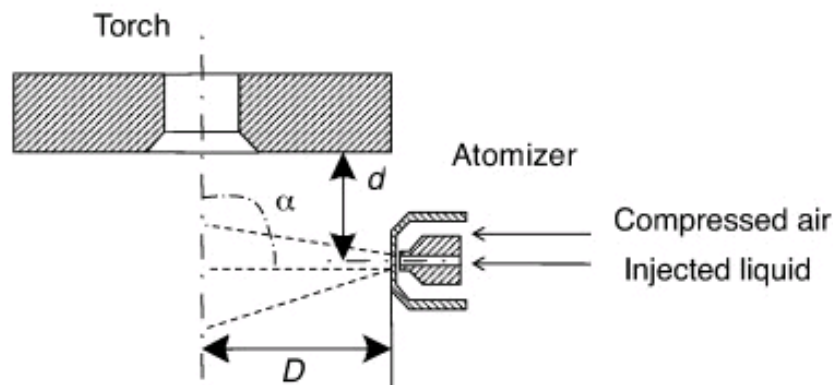


Figure B.4-5 : Représentation schématique de l'injecteur à deux fluides [27].

Le diamètre moyen des gouttes peut être estimé par l'équation **B-9** [101]:

$$(B-9) \quad d = \frac{A}{\left[(v_l - v_g)^2 \cdot \rho_g \right]^\beta} + B \cdot \left(\frac{q_g}{q_l} \right)^{-\gamma}$$

où d est le diamètre moyen des gouttes, A et B des constantes dépendantes de la conception de l'injecteur et des propriétés du liquide, β et γ des constantes fonction de la conception de l'injecteur, v_l la vitesse du liquide, v_g la vitesse du gaz, q_l le débit massique de liquide, et q_g le débit massique de gaz.

L'inconvénient de ce type de technique est le refroidissement potentiel du jet de plasma par le gaz atomiseur qui a généralement un débit élevé et la dispersion des gouttes au point d'injection suivant un cône.

Il faut remarquer qu'avec les torches conventionnelles, l'injection radiale d'un jet de liquide ou de gouttes paraît la seule possibilité. Une injection axiale du liquide au sein même du plasma pourrait être plus efficace mais elle requière des modifications importantes de la conception de la torche. Elle est utilisée par exemple avec la torche AXIAL III de METECH CORPORATION [102], [103] conçue pour une injection axiale ou encore des torches HVOF [104].

B.4.1.2. Traitement thermocinétique des particules

De nombreuses études ont présenté les phénomènes mis en jeu lors du traitement de particules dans un jet plasma, aussi bien en projection conventionnelle [34], [44], [62], [105], qu'en projection de suspension [27], [29], [96], [106]. Nous n'en abordons ici que les points essentiels.

B.4.1.2.1. Cas de la projection conventionnelle

Le traitement des particules comprend leur accélération et leur traitement thermique. Le transfert de quantité de mouvement du plasma aux particules repose sur plusieurs forces [51], [93] dont les principales sont :

- La force de trainée visqueuse. Cette force peut évoluer en fonction de l'évaporation de la particule et des effets de non continuité dans la couche limite.
- La force de masse ajoutée. Elle est dépendante du volume de fluide déplacé par la particule.
- La force de thermophorèse. Elle est dépendante du gradient de température dans la couche limite entourant la particule.
- La force de gravité.

Il est admis que les forces prépondérantes sont la force de trainée [50], [107] et éventuellement celle de gravité.

Le transfert de chaleur plasma-particule s'effectue à travers la couche limite thermique qui se développe autour de la particule et au sein de laquelle apparaissent de forts gradients de température (de 3000 à 10000 K). Le chauffage de la particule se produit essentiellement par des phénomènes de convection et de conduction dans cette couche limite [108], [109], [110] ; Ils sont caractérisés par le nombre de Nusselt Nu qui représente le coefficient de transfert de chaleur adimensionnel plasma-particule (équation **B-10**) :

$$(B-10) \quad Nu = \frac{h \cdot d}{\kappa}$$

où d est le diamètre de la particule et κ la conductivité thermique du gaz.

Le calcul du nombre de Biot Bi (**B-11**) qui compare les résistances au transfert thermique à l'intérieur et à la surface de la particule permet de déterminer si les gradients de température sont non-négligeables au sein de la particule :

$$(B-11) \quad Bi = \frac{\bar{\kappa}}{\kappa_p}$$

où $\bar{\kappa}$ est la conductivité thermique moyenne du plasma dans la couche limite thermique et κ_p la conductivité thermique de la particule.

Si $Bi < 0,01$, alors les particules sont chauffées uniformément et les gradients thermiques internes aux particules sont négligeables.

Pour $Bi > 0,01$, les gradients thermiques sont significatifs [94]. Ils peuvent (cf. **Figure B.4-6**) favoriser l'évaporation en surface des particules, le flux thermique apporté par le plasma

diffusant trop lentement dans la particule et sa température de surface augmentant alors rapidement.

Différents facteurs affectent l'accélération et le chauffage des particules dans un jet de plasma. Les plus importants sont :

- l'existence de gradients thermiques élevés dans la couche limite qui modifient les transferts de chaleur et de quantité de mouvement plasma-particule.
- L'évaporation du matériau. D'une part, elle tend à diminuer le flux de chaleur transféré à la particule, une partie étant utilisée pour chauffer la vapeur issue de la particule. D'autre part, si elle est importante elle peut modifier les propriétés de transport et thermodynamique de l'écoulement donc le transfert aux particules et également refroidir l'écoulement, [94].
- L'effet Knudsen lorsque la taille des particules est comparable au libre parcours moyen des molécules au sein de l'écoulement plasma ; Il a été montré que dans les zones les plus chaudes, il pouvait intervenir pour des particules de diamètre inférieur à 20 μm [111].
- La charge de l'écoulement en poudre [46]. Si elle est importante elle peut modifier les champs de température et de vitesse de l'écoulement plasma et affecter les transferts plasma-particules

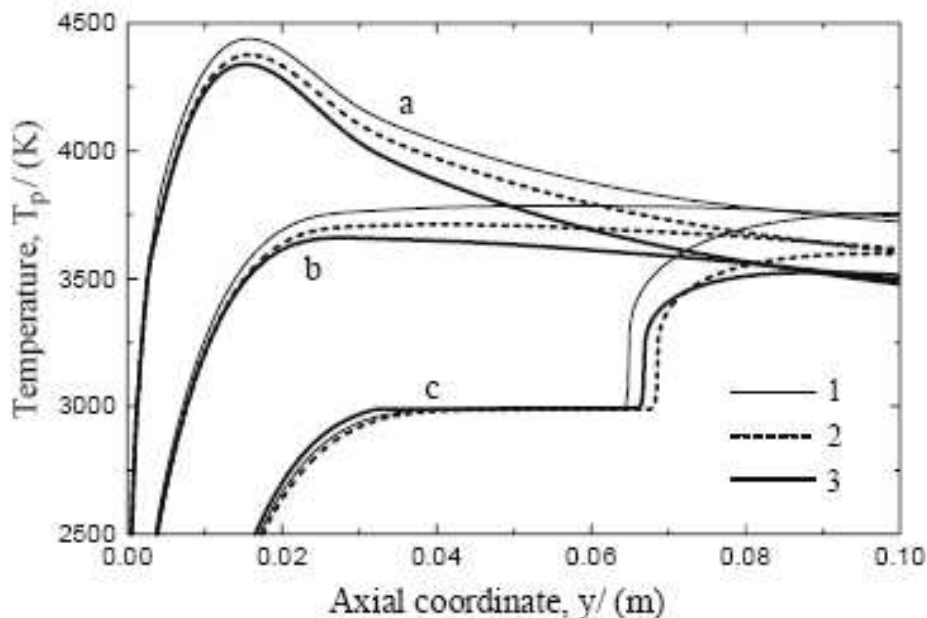


Figure B.4-6 : Evolution du gradient thermique au sein d'une particule de zircone yttrée de 60 μm de diamètre en fonction de la distance axiale. (1) Sans transfert radiatif, (2, 3) avec transfert radiatif et coefficient d'absorption k (10^4 m^{-1} pour (2) et 10^5 m^{-1} pour (3)). (a) Température de surface, (b) température moyenne, (c) Température à cœur [112], [44].

B.4.1.2.2. Cas de la projection de suspension

Le traitement thermocinétique d'une suspension injectée dans un écoulement plasma est plus complexe que celui des particules de poudres introduites avec un gaz porteur. En effet, le traitement de la phase solide intervient essentiellement après deux autres phases : la formation des gouttes dans le jet de plasma pour une injection de type mécanique et l'évaporation du solvant. Le temps caractéristique de la fragmentation du liquide dans un écoulement plasma est 4 à 5 décades inférieur à celui de la vaporisation du solvant (eau ou éthanol, solvants les plus utilisés (cf. **Figure B.4-7**) [113] et ces étapes peuvent pratiquement être considérées en première approche comme séquentielles.

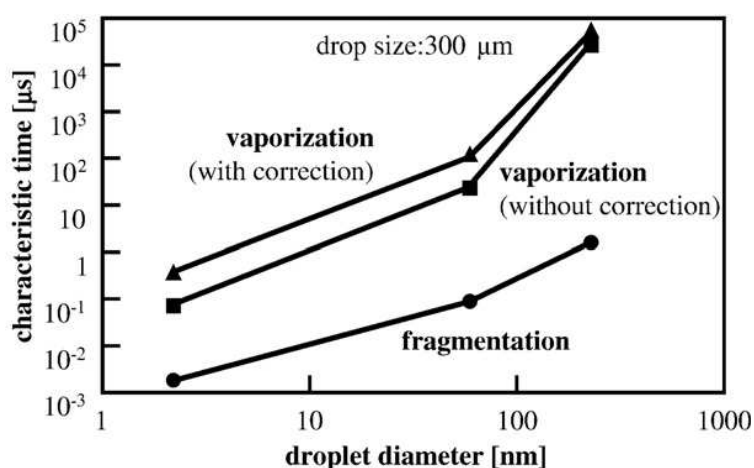


Figure B.4-7 : Evolution des temps caractéristiques de fragmentation et d'évaporation en fonction de la taille d'une goutte dans un plasma stationnaire [114].

L'injection des gouttes qui ont une densité inférieure à celle des particules (typiquement 1000 kg m^{-3} à comparer à environ 6000 pour la zircone) est plus affectée par les fluctuations du pied d'arc que l'injection de particules en projection conventionnelle. Le traitement du liquide dépend donc fortement de l'instant où il est injecté et des paramètres de fonctionnement de la torche à plasma [96].

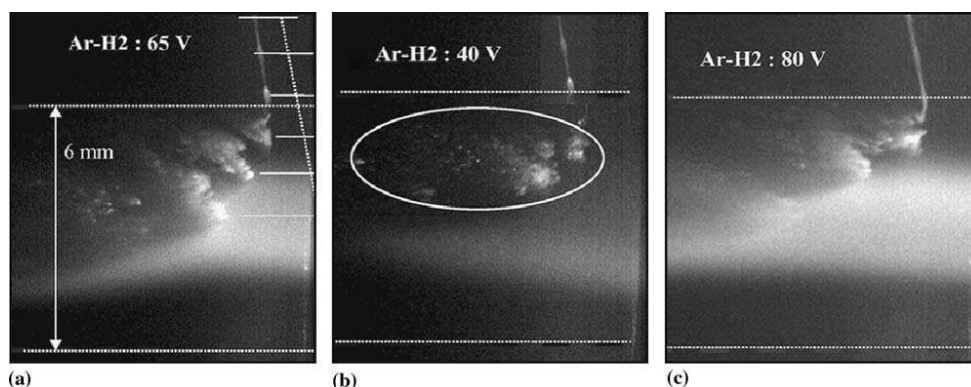


Figure B.4-8 : Variation de la profondeur de pénétration d'un jet de liquide avec la tension d'arc. Plasma Ar-H₂ 45-15 Nl/min à 500 A. (a.) 65 V, (b.) 40 V, (c.) 80 V [96].

De plus, l'évaporation du solvant modifie les champs de l'écoulement, sa composition et sa nature (oxydante ou réductrice) (cf. **Figure B.4-9**). Si l'évaporation de l'eau et de l'éthanol sont endothermiques, ce dernier peut ensuite apporter une source de chaleur supplémentaire par combustion [106]. Ces modifications au sein de l'écoulement sont susceptibles de modifier le traitement thermique du liquide puis des particules [115].

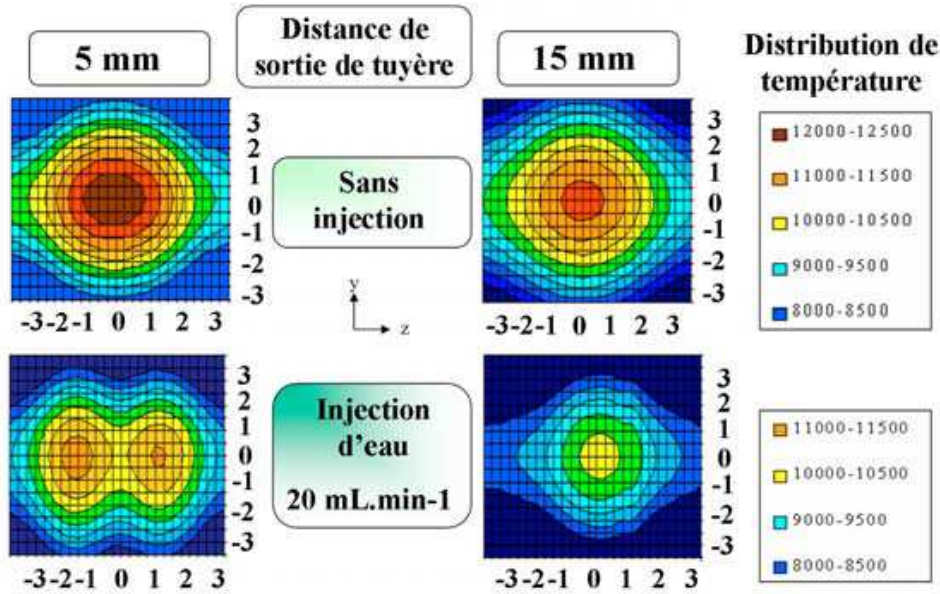


Figure B.4-9 : Distribution 2D (axes gradués en mm) de la température (K) du plasma (Ar-H₂ (45-15 Nl.min⁻¹), I = 400 A, U = 61 V et un diamètre interne de tuyère 6 mm) à 5 mm et 15 mm de sortie de tuyère avec et sans injection d'eau [106].

B.4.1.2.2.1. Cisaillement du jet ou des gouttes

Lorsqu'un liquide pénètre dans l'écoulement plasma, il subit des forces de cisaillement. Sa fragmentation dépend du rapport entre la tension de surface du liquide et les forces d'inertie exercées par le fluide. Les modes de fragmentation peuvent être définis en fonction du nombre adimensionnel de Weber (équation **B-12**) (cf. **Figure B.4-10**) [117].

$$(B-12) \quad We = \frac{\text{Force} \cdot d' \text{inertie}}{\text{Force} \cdot \text{de} \cdot \text{tension} \cdot \text{de} \cdot \text{surface}} = \frac{\rho \cdot \Delta v^2 \cdot d_l}{\sigma_l}$$

avec ρ la masse volumique, Δv la différence de vitesse entre le plasma et la goutte, d_l le diamètre la goutte et σ_l la tension de surface du liquide.

Le mode de fragmentation des gouttes de suspension a une forte influence sur le traitement thermocinétique des particules car il conditionne en grande part le temps de fragmentation et la taille des goutelettes résiduelles.

Les fragmentations s'enchainent tant que les forces de cisaillement par l'écoulement gazeux sont suffisamment importantes vis à vis de la force de tension de surface. La taille minimale (d_{min}) des gouttes générées par le cisaillement de l'écoulement plasma peut être estimée par l'équation B-13 [116]:

$$(B-13) \quad d_{min} = \frac{8 \cdot \sigma_l}{C_D \cdot \rho \cdot \Delta v^2}$$

où σ_l est la tension de surface du liquide, C_D le coefficient de traînée du plasma, ρ la masse volumique, et Δv la différence de vitesse entre le plasma et la goutte.

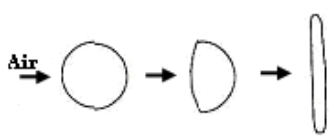
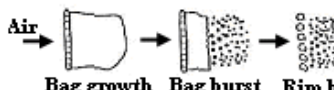


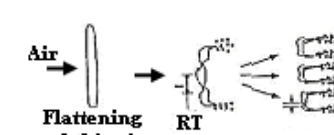
Break-up stage	Deformation or break-up regime	Break-up process	Weber number
First break-up stage	(a) Deformation and flattening		$We < 12$
Second break-up stage	(b) Bag break-up	 Bag growth Bag burst Rim burst	$12 < We < 80$
	(c) Boundary layer or "shear" break-up		$We > 80$
	(d) Stretching and thinning break-up		$80 < We < 350$
	(e) Catastrophic break-up	 Flattening and thinning RT waves	$We > 350$

Figure B.4-10 : Différents régimes de fragmentation de goutte par un jet d'air en fonction du nombre de Weber relatif [117].

B.4.1.2.2.2. Traitement des gouttes fragmentées en vol

Les mécanismes qui interviennent après l'évaporation du solvant dépendent de la taille des particules constituant la suspension d'après Fauchais et al. (2007) [96], (cf. Figure B.4-11 et Figure B.4-12).

Lorsque les particules ont une taille micronique, voire légèrement submicronique, après l'évaporation du solvant les particules se dispersent dans l'écoulement et fondent de façon individuelle.

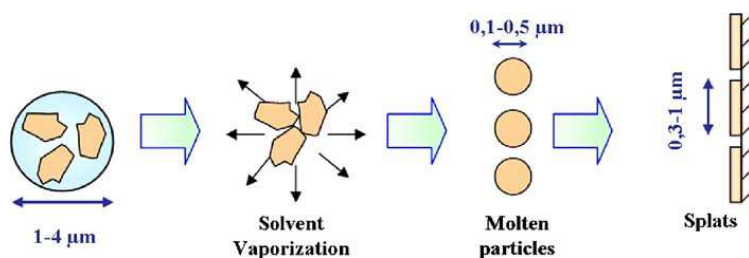


Figure B.4-11 : Schéma représentant le traitement en vol d'une goutte de suspension contenant des particules broyées de taille microniques [96].

Lorsque les particules sont nanométriques, après évaporation du solvant, la charge solide se divise en plusieurs agrégats de taille aléatoire. Les agrégats les plus petits ou les particules isolées peuvent être vaporisés alors que les autres sont fondus pour former des particules à l'impact de tailles très diverses.

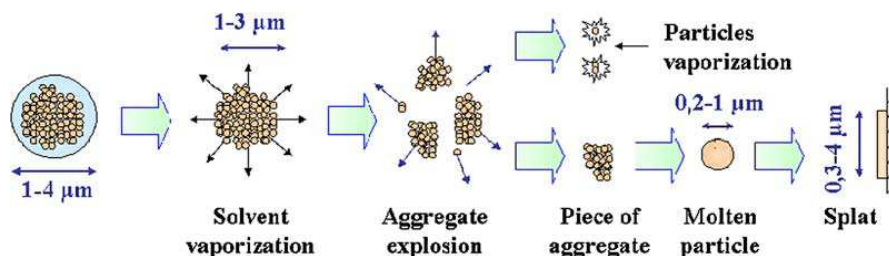


Figure B.4-12 : Schéma représentant le traitement en vol d'une goutte de suspension contenant des particules nanométriques [96].

Ces théories sont confirmées par la collecte de particules isolées sur un substrat (cf. **Figure B.4-13**). En effet, en estimant un facteur d'étalement, les particules issues de suspensions contenant des particules broyées ont des dimensions identiques à celle des particules originales. Par contre, lors de la projection de suspension constituée de nanoparticules, la granulométrie des particules à l'impact est totalement aléatoire. Bien évidemment, ces théorie ne tiennent pas compte des particules re-solidifiées qui auraient pu rebondir à la surface du substrat.

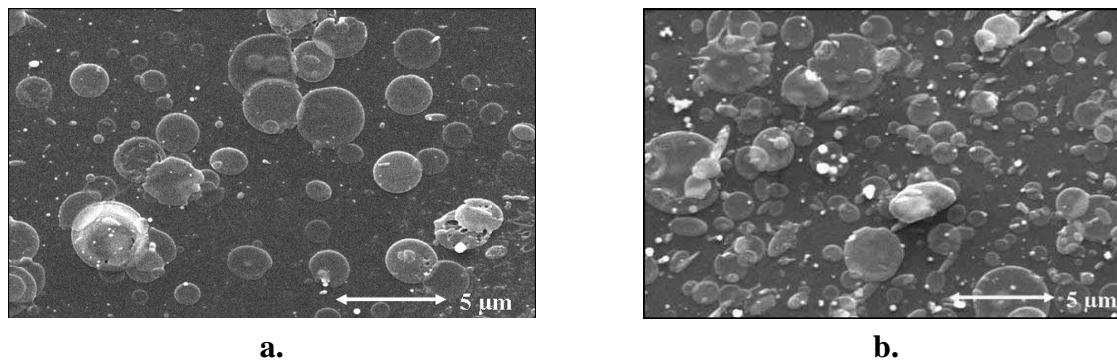


Figure B.4-13 : Collectes de particules sur un substrat par projection de suspension constituée de (a.) particules broyées, (b.) nanoparticules [96].

B.4.1.2.2.3. Traitement thermocinétique des particules solides

Le comportement des particules solides libérées des gouttelettes après fragmentation est similaire à celui des particules micrométriques de poudre injectées. Cependant, au vue de la taille des particules l'effet Knudsen et l'effet de déviation des particules par déflexion de l'écoulement sur le substrat seront très important.

B.4.1.3. Traitement thermochimique

Suivant la composition des gaz plasmagène et la nature du solvant utilisé pour réaliser la suspension, le plasma peut être un milieu plutôt réducteur ou plutôt oxydant, en particulier interviennent la présence d'ions à forte réactivité (H^+) et l'engouffrement d'air de l'atmosphère environnante dans le jet. Il peut provoquer des modifications physico-chimiques des particules en vol.

Debout (2007) [44] a référencé les principaux phénomènes pouvant se produire en vol, d'une part pour les particules métalliques et d'autre part pour les particules céramiques. Il a été observé pour les particules métalliques des réactions telles que la réduction, l'oxydation, la nitruration...[118], [119], [120]. Pour les particules céramiques, des études sur des particules de TiO_2 et ZrO_2 ont montré une transformation des matériaux dans un état sous-stœchiométrique en oxygène [121], [122], [123]. Un changement de couleur a pu être observé (passage du blanc au noir) ; il est accentué lors d'une projection sous vide, où le temps de séjour des particules est augmenté et l'engouffrement d'air diminué [123]. Les études menées sur ce changement de couleur, mettent en avant la perte d'oxygène dans le matériau mais sans apporter une réponse claire [123], [124], [125], [126], [127].

B.4.1.4. Diagnostic en vol

La microstructure et les propriétés physico-chimiques des revêtements dépendent essentiellement des conditions d'impact des particules lors de la projection et de l'état de surface du substrat et de sa température. Les paramètres d'impact des particules sont leur vitesse et angle d'impact, leur température et leur état de fusion, et leur taille. L'étude in situ de ces paramètres ou au moins de certains d'entre eux permet de connaître l'influence des paramètres de projection sur l'état thermocinétique des particules.

B.4.1.4.1. Cas de la projection conventionnelle

Le développement de moyens de diagnostic sur les particules traitées dans un milieu plasma est complexe du fait des conditions extrêmes de la projection thermique (température et vitesse élevées, forte luminosité du milieu ambiant, objets de petite dimension...). De plus, les gammes de mesure doivent être valides sur des plages relativement larges (de 0 à 500 $m.s^{-1}$ pour la vitesse des particules, et de 1000 à 4500 K pour leurs températures).

Les mesures sont en général basées sur le rayonnement de particules et ne sont donc réalisables que pour certaines gammes spectrales, notamment celles où les raies d'émission atomique des gaz plasmagènes ou des vapeurs issues des particules sont de très faible intensité [128]. A partir des années 1990, des développements technologiques ont permis la commercialisation de certains dispositifs comme le DPV-2000, commercialisé par la société TECNAR AUTOMATION [129]. Le principe de ce dispositif est basé sur la pyrométrie bi-chromatique et est décrit en détail par *Debout (2007)* [44]. D'autres systèmes commerciaux utilisent le même principe tel que l'Accuraspray-g3 [130], commercialisé par la société TECNAR AUTOMATION, mais donnent accès à des mesures globales sur le jet de particules alors que le DPV-2000 autorise des mesures sur des particules individuelles comme le Spraywatch [131] basée sur de l'imagerie et commercialisé par la société OSEIR ou le SDC (Spray and Deposit Control) [132] utilisé par la société SNECMA. Ces dispositifs permettent de mesurer avec une bonne précision la vitesse des particules et d'avoir une assez bonne estimation de leur température et dans une moindre mesure de leurs tailles.

B.4.1.4.2. Cas de la projection de suspension

Dans le cas de la projection de suspension plusieurs problèmes se posent. Le premier est le changement de la phase du matériau injecté, liquide à l'injection puis solide après évaporation du solvant, qui s'accompagne d'une forte variation de température, de taille et de propriétés. Le second est la zone dans laquelle se passe le traitement ; moins de 6 cm en général séparent le substrat de la sortie de la torche. Dans cette zone, le rayonnement de l'écoulement plasma est important. Au départ les gouttes ont une température faible, au plus égale à la température d'ébullition du solvant ensuite les particules peuvent avoir une température élevée mais leur taille rend difficile l'usage de techniques utilisées pour le suivi des particules en projection plasma conventionnelle.

La méthode la plus simple est l'observation via une camera CCD et des filtres appropriés ; elle permet d'obtenir quelques informations [139] mais reste très dépendante de la luminosité du plasma.

Pour effectuer des mesures sur les gouttes immergées dans le jet de plasma, il est donc souhaitable de faire appel à une source d'illumination extérieure et une technique comme l'ombroscopie laser peut s'avérer intéressante pour estimer la trajectoire, les dimensions et les vitesses des gouttes. Il est nécessaire d'utiliser une source suffisamment puissante comme un laser type Nd:YAG par exemple [98], [137]. Cette technique ne peut cependant donner aucun renseignement sur la température du matériau étudié et sa résolution est limitée à environ 5 μm c'est-à-dire qu'elle s'avère peu utile pour étudier la 2^{ème} phase du traitement de la suspension après l'évaporation du solvant. A cause de la faible taille des particules, celles-ci requièrent des techniques ou procédures particulières. Des mesures effectuées avec l'Accuraspray ont permis d'obtenir des informations moyennes sur le jet de particules nanométriques et des tendances mais ces informations sont encore sujet à discussion [133], [134], [135], [136], [137], [138].

B.4.2. Impact, étalement et solidification des particules sur le substrat

Les particules, chauffées et accélérées dans l'écoulement plasma, s'écrasent sur le substrat où leur énergie cinétique est transformée en travail de déformation visqueuse puis en énergie de surface. Les particules forment ainsi des lamelles aussi appelées « splats ». Trois phases qui prennent place en quelques μs peuvent être distinguées dans la formation d'une lamelle :

- L'impact de la particule sur le substrat.
- Son étalement.
- Son refroidissement et sa solidification.

Les deux dernières phases n'étant pas forcément séquentielles, la solidification pouvant intervenir avant la fin de l'étalement.

La lamelle est la brique élémentaire constituant la couche. Sa morphologie et ses propriétés conditionnent la microstructure du dépôt et ses propriétés. L'analyse des phénomènes à l'impact permet de corréler les paramètres de projection à la microstructure du revêtement [140].

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont donc été menées pour identifier les mécanismes mis en jeu et les relier aux paramètres de projection. Dans un premier temps, au vu des temps caractéristiques très courts et de la difficulté de mettre au point les outils de mesure adaptés, des modèles phénoménologiques ont été proposés. Le plus connu est celui de *Madjeski (1976)* [141] qui permet d'évaluer le diamètre et l'épaisseur des lamelles formées assimilées à des disques en fonction des paramètres des particules à l'impact. Une autre approche expérimentale consiste à collecter des particules isolées sur un substrat et à observer la variation de leur morphologie en fonction de leur vitesse et température à l'impact. Une étude caractéristique de cette approche est celle de *Kudinov et al. (1989)* [142].

Par la suite, ont été développées de techniques expérimentales dédiées, notamment celle de *Vardelle et al. (1995)* [143] basée sur l'étude du rayonnement thermique des particules avant impact et après impact corrélée à la morphologie des lamelles résultantes.

Ces études expérimentales et de modélisation ont permis de mieux comprendre la formation des lamelles en projection plasma et les mécanismes qui les régissent [144]. De nombreuses études bibliographiques ont été publiées sur ce sujet, en particulier dans les manuscrits de thèse de *Noguès-Delbos (2007)* [105] et *Debout (2007)* [44] et l'article de revue de *Chandra et Fauchais (2008)* [145]. Nous nous limitons à une présentation succincte des principaux résultats.

B.4.2.1. Phénomènes en jeu à l'impact sur le substrat

Lors de son impact, la particule peut rebondir ou s'étaler avec ou sans éjection de matière. En effet, au contact avec le substrat, la particule se retrouve brusquement décélérée. L'augmentation de pression à l'interface entraîne la propagation d'une onde de pression à l'intérieur du matériau liquide qui peut provoquer son éjection partielle.

Mundo et al. (1995) [146] ont déterminé un critère K , dit critère de Sommerfeld, reliant le comportement de la particule à l'impact aux nombres de Reynolds et de Weber. Ce critère est défini par l'équation **B-14** :

$$(B-14) \quad K = We^{0,5} \cdot Re^{0,5}$$

où We est le nombre de Weber (équation **B-15**) et Re le nombre de Reynolds (équation **B-16**).

$$(B-15) \quad We = \frac{\rho \cdot d \cdot v^2}{\sigma}$$

$$(B-16) \quad Re = \frac{\rho \cdot d \cdot v}{\mu}$$

où ρ est la masse volumique de la particule ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), v sa vitesse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), d son diamètre (m), σ la tension de surface liquide vapeur du matériau ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$), et μ sa viscosité ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

Si K est inférieur à 3 il y a rebond de la particule, si K est compris entre 3 et 57,7 il y a étalement sans éjection de matière et pour K supérieur à 57,7 il y a « splashing » (cf. **Figure B.4-14**).

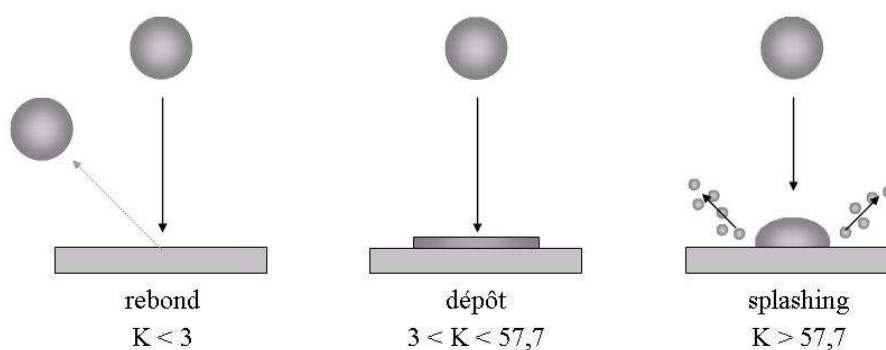


Figure B.4-14 : Modes d'impact [105].

Les éclaboussures présentes dans le troisième mode apparaissent quelques dizaines de nanosecondes après l'impact et sont dues à la propagation de l'onde de pression [147].

B.4.2.2. Étalement de la particule

Les modèles phénoménologiques sont basés sur un bilan d'énergie et expriment la transformation de l'énergie cinétique (E_c) de la particule à l'impact en énergie d'écoulement visqueux (E_v) et en énergie de surface (E_s) selon l'équation **B-17** :

$$(B-17) \quad E_c = E_v + E_s$$

La déformation de la lamelle étalée est complète lorsque l'énergie cinétique est complètement transformée.

Madjeski (1976) [141] a défini le degré d'étalement ξ comme le rapport entre le diamètre de la particule étalée D et le diamètre d de la particule avant l'impact (équation **B-18**) :

$$(B-18) \quad \xi = D/d$$

A partir de l'équation **B-18** et en négligeant les phénomènes de tension de surface, ce rapport peut être relié aux propriétés de la particule liquide à l'impact par l'intermédiaire du nombre de Reynolds suivant l'équation **B-19** :

$$(B-19) \quad \xi = 1,29 \cdot Re^{0,2}$$

Des études numériques de la simulation d'impact de gouttes sur un substrat et des études expérimentales ont conduit également à une équation du même type (**B-20**) [145].

$$(B-20) \quad \xi = A \cdot Re^b$$

où A et b sont des constantes variant, respectivement de 0,8 à 1,2941, et de 0,125 à 0,2 selon les auteurs.

B.4.2.2.1. Influence de la température du substrat sur l'étalement

Différents auteurs ont montré l'importance de la température du substrat sur l'étalement des particules sur un substrat. *Bianchi (1995) [50]* a montré que des particules arrivant dans un même état thermocinétique pouvaient avoir différentes morphologies après impact en fonction de la température du substrat. En dessous d'une certaine température, les particules sont déchiquetées alors que, pour des températures supérieures, elles s'étaient avec une forme lenticulaire (cf. **Figure B.4-15**). La température où se produit cette transition morphologique a été définie comme la température de transition du couple matériau projeté / substrat.

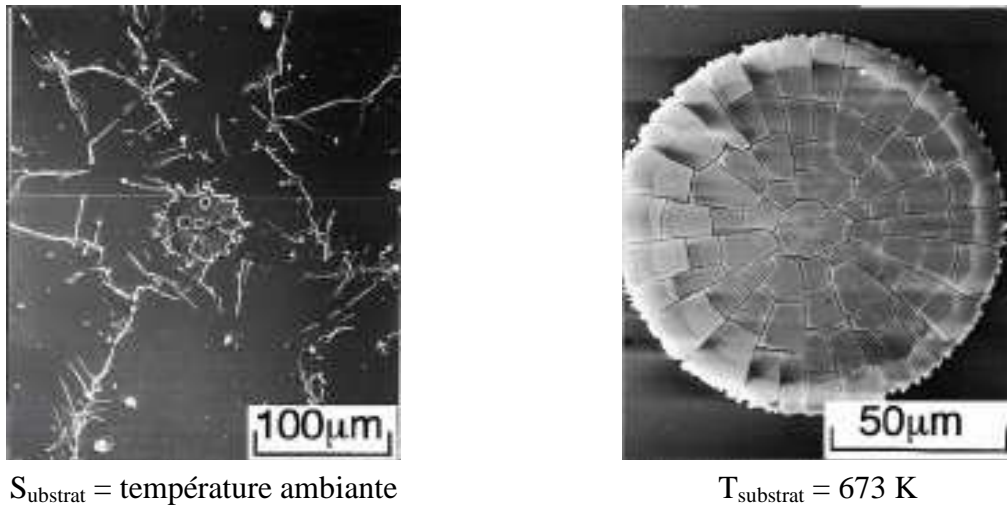


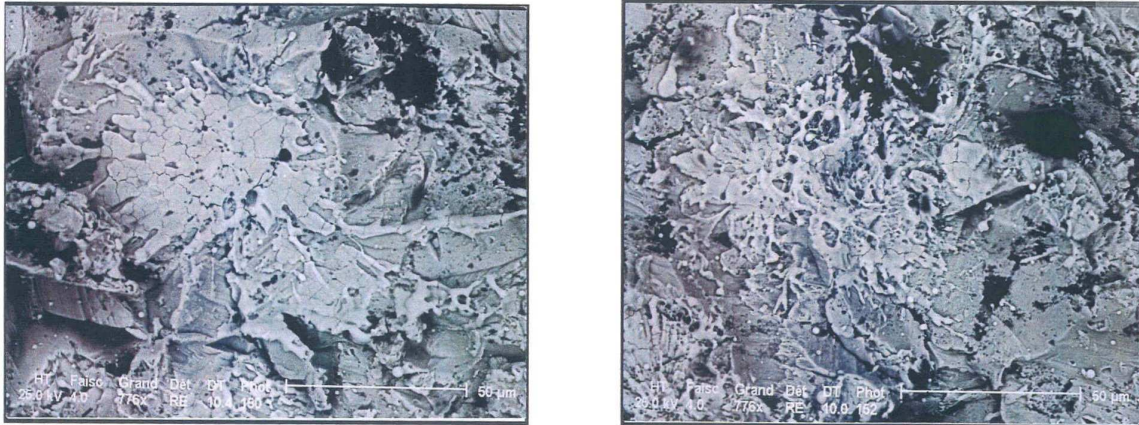
Figure B.4-15 : Morphologie d'un splat de zircone yttrée (8% en masse) en fonction de la température du substrat [148].

Cette température est caractéristique du couple substrat-dépôt [149]. Elle a été estimée à 150-200°C pour de la zircone projetée sur un substrat en acier inoxydable [150]. Cependant, si le préchauffage du substrat dure trop longtemps ou que la température excède une certaine valeur il est possible d'observer de nouveau des particules déchetées en surface du substrat. Ce phénomène s'explique par l'oxydation de la surface du substrat qui nuit à l'étalement des particules.

Plusieurs explications ont été apportées pour expliquer cette température de transition en particulier une amélioration de la mouillabilité [148] du substrat vis-à-vis du matériau liquide et la désorption et évaporation des adsorbats et condensats [151], [152].

B.4.2.2.2. Influence de la rugosité du substrat sur l'étalement

Moreau et al (1995) [153] a montré que le facteur d'étalement ξ était multiplié par deux dans le cas d'une surface lisse ($R_a = 0,02 \mu\text{m}$) par rapport à une surface rugueuse ($R_a = 9,2 \mu\text{m}$) pour une goutte de molybdène liquide de 32 à 45 μm . La même observation a été faite par *Bianchi (1995) [50]* pour une particule de zircone étalée sur une surface d'acier inoxydable (cf. **Figure B.4-16**).



Température supérieure à la température de transition

Température inférieure à la température de transition

Figure B.4-16 : Particules de zircone de 22 à 45 µm projetées sur substrat rugueux $R_a=6\ \mu\text{m}$ [50].

Cependant, même dans le cas d'un substrat préchauffé au-delà de la température de transition les particules étalées sur un substrat ont un aspect déchiquetées, les aspérités de surface contraignant leur étalement.

Le paramètre de rugosité R_a , ne suffit pas pour caractériser l'étalement des particules projetées sur un substrat rugueux. En effet, un même R_a peut être obtenu pour différentes topographies de la surface et conduire à des différences dans le degré d'étalement des particules. *Cedelle (2006) et al. [154]* ont proposé un paramètre complémentaire S_k (Skewness), ou paramètre d'asymétrie (ISO 4287-1997). Il décrit la forme de la distribution d'amplitude. Il s'agit d'une mesure de la symétrie de la variation d'un profil autour de sa ligne moyenne ; il est défini par **B-21** :

$$(B-21) \quad S_k = \frac{1}{R_q^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (z - m)^3 \cdot \phi(z) \cdot dz$$

où z est la hauteur du profil, m la hauteur moyenne, $\phi(z)$ la fonction de distribution de hauteur des profils et R_q la hauteur quadratique moyenne du profil. (cf. **Figure B.4-17**) :

- $S_k = 0$, correspond à un profil symétrique par rapport à la ligne moyenne. Il existe autant de pics que de creux de part et d'autre de la ligne moyenne.
- $S_k < 0$, correspond à plus grand nombre de creux en dessous de la ligne moyenne que de pics au dessus.
- $S_k > 0$, correspond à plus grand nombre de pics au dessus de la ligne moyenne que de creux en dessous.

Une étude sur des substrats en zircone et en acier inoxydable polis avec un S_k initial de 0 a montré qu'après préchauffage des substrats à la température de transition zircone/acier, les condensats et les absorbats disparaissent de la surface des substrats et que S_k avait une valeur

proche de 1 pour le substrat en acier inoxydable tandis qu'il reste à 0 pour le substrat en zircon (cf. **Figure B.4-17**). Cette modification du S_k traduit une modification à l'échelle nanométrique de la topographie de surface par croissance de pics d'oxyde. La même étude a également montré que la vitesse d'étalement de particules de zircon était supérieure pour le substrat présentant un S_k proche de 1 même après retour à la température ambiante et la pollution éventuelle de la surface par des condensats et absorbats.

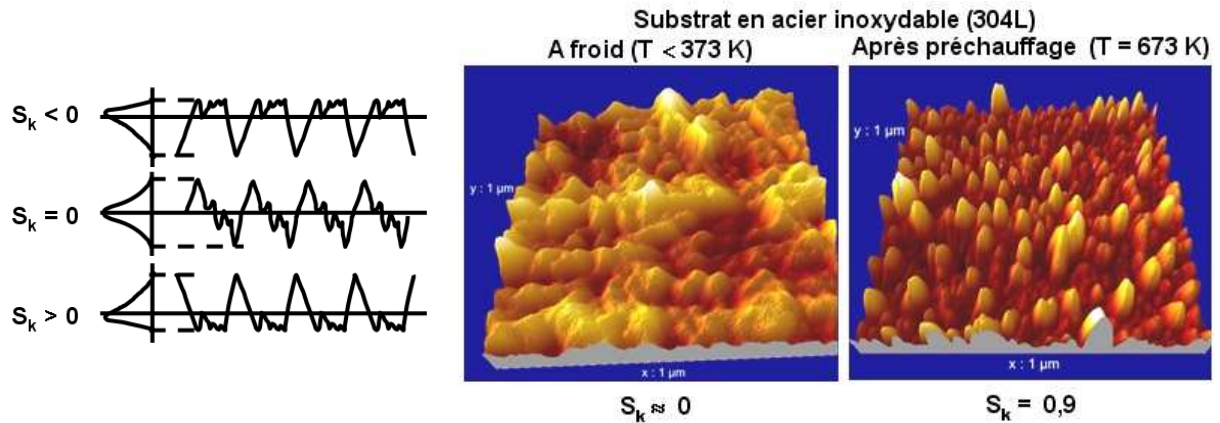


Figure B.4-17 : Valeur de S_k pour différente topographie de surface. Evolution de la topographie de surface d'un acier inoxydable avant et après préchauffage (image obtenue par microscopie à force atomique) [154].

B.4.2.2.3. Limite de la loi de Madjeski [141]

La loi d'étalement de *Madjeski* [141] n'est plus valable dans le cas de particules partiellement fondues présentant un cœur solide à l'impact. L'état de fusion des particules dépend de leur traitement en vol et en particulier de leur trajectoire et de leur temps de séjour dans le jet de plasma. Notamment des particules agglomérées frittées peuvent être complètement fondues, fondues avec une poche de gaz à cœur, fondues en surface avec un cœur solide présentant la structure agglomérée, ou infondues lorsqu'elles impactent sur le substrat.

Après analyse microstructurale de particules collectées sur un substrat *Diez et al. (1993)* [155] ont proposé différents mécanismes d'étalement de particules agglomérées frittées d'yttrine (cf. **Figure B.4-18**).

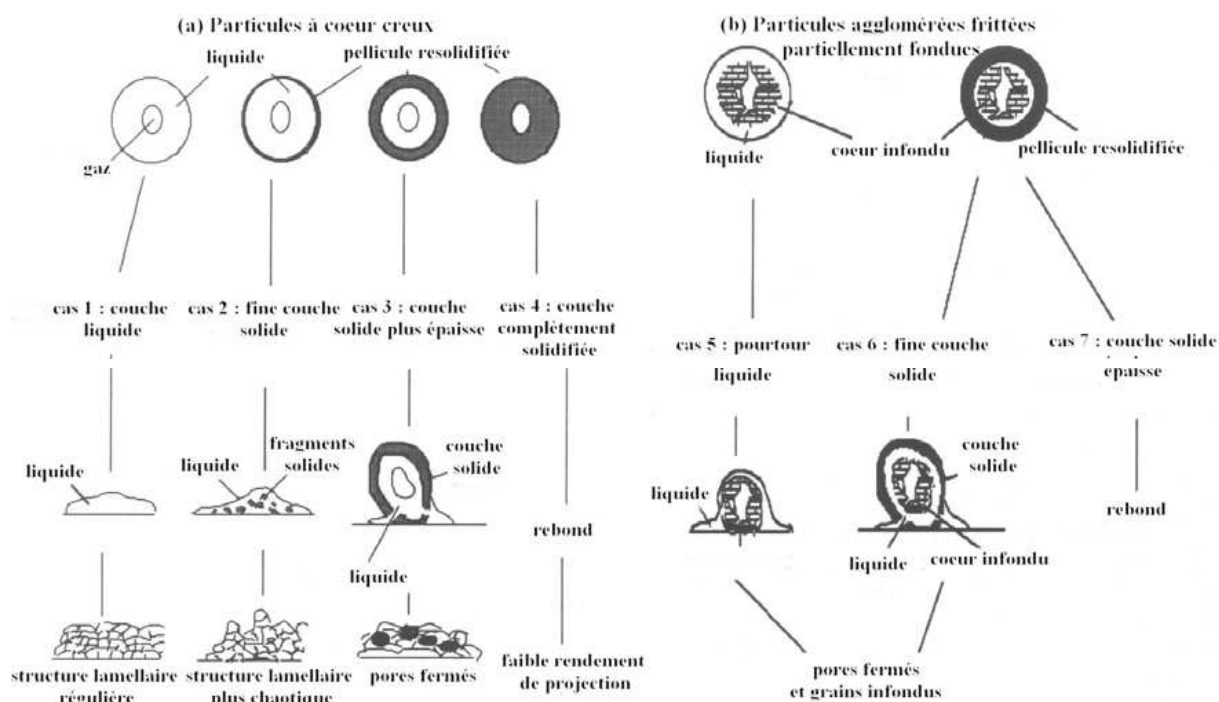


Figure B.4-18 : comportement à l'impact de particules agglomérées frittées : (a) fondues à cœur creux, (b) Partiellement fondues à l'impact sur le substrat [44]. Adapté de Diez et al. [155].

Solonenko et al. (2003) [156], ont observé expérimentalement le comportement à l'impact de particules de zircone yttrée partiellement fondues ou possédant un cœur creux (cf. **Figure B.4-19**).

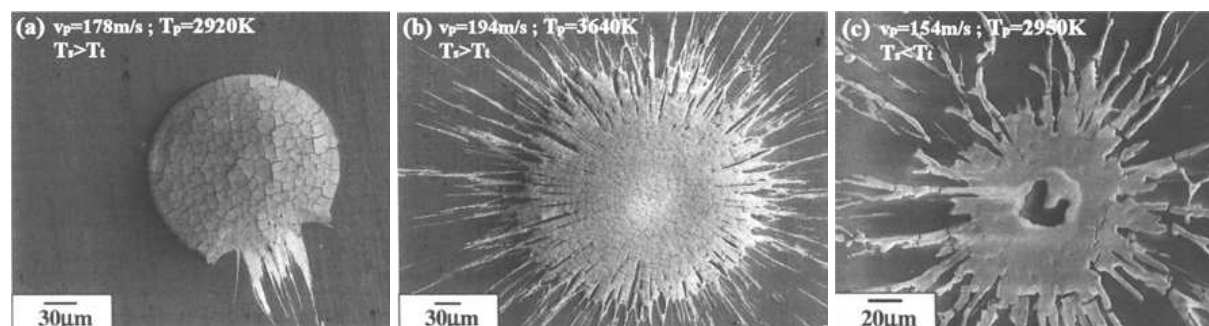


Figure B.4-19 : Morphologie de lamelles de zircone yttrée obtenues après projection plasma de particules creuses sur un substrat poli en acier avec $T_s > T_t$ (a,b) ou en verre avec $T_s < T_t$ (c) [156].

Une autre limite de la loi d'étalement simplifiée proposée par *Madjeski* est l'éjection de matière lors de l'étalement de la particule suite à une solidification locale de la lamelle dans les zones où la résistance thermique de contact avec le substrat est suffisamment faible. Pour quantifier ce phénomène *Fukumoto et al. (2002)* ont introduit un critère d'éclaboussure à l'étalement (à ne pas confondre avec l'éclaboussure à l'impact) K_f défini par l'équation **B-22** :

$$(B-22) \quad K_f = 0,5 \cdot a^{1,25} \cdot Re^{-0,3} \cdot K$$

où a est défini comme le rapport entre la vitesse d'étalement du liquide et la vitesse de la particule à l'impact, Re le nombre de Reynolds relatif à la particule et K le critère de Sommerfeld.

Lorsque K_f est inférieur à 7 les particules s'étalent sous forme de disque alors que pour K_f supérieur à 7, les lamelles formées présentent une forme déchiquetée.

B.4.2.3. Solidification des lamelles

Le refroidissement d'une lamelle s'effectue principalement par conduction thermique vers le substrat ou les couches préalablement déposées. Il est en grande part conditionné par la qualité du contact entre la lamelle et la couche sous-jacente. Un coefficient global d'échange thermique h à l'interface peut être défini ; il quantifie les échanges thermiques et la vitesse de refroidissement. Selon *Bianchi (1995) [50]* ce coefficient est compris en 10^8 et 10^9 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ pour une lamelle de zircone yttrée déposée sur un substrat d'acier inoxydable poli. *Ruhl (1968) [158]* décrit la qualité du contact thermique ainsi que l'épaisseur de la lamelle comme les facteurs prépondérants conditionnant son refroidissement et sa solidification. Ces paramètres peuvent être rassemblés dans le nombre de Biot Bi (équation B-23) :

$$(B-23) \quad Bi = \frac{h \cdot e_l}{\kappa_s}$$

où h est le coefficient d'échange thermique à l'interface, e_l l'épaisseur de la lamelle et κ_s la conductivité thermique du substrat ou de la couche déjà formée.

L'efficacité du transfert thermique peut également être exprimée par une résistance thermique de contact R_{th} , définie comme l'inverse du coefficient d'échange interfaciale h ; plus elle est faible, meilleur est le contact. Selon la valeur du nombre de Biot, *Patru (2005)* a identifié différents modes de refroidissement de la lamelle [62] :

- $Bi > 30$, le contact thermique peut être considéré comme parfait ; la résistance thermique de contact est très faible ($< 10^{-8} m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$), le refroidissement est alors qualifié d'idéal.
- $Bi < 0,01$, le transfert thermique à l'interface est limitant ; la résistance thermique de contact est élevée (généralement supérieure à $10^{-6} m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$) et le refroidissement de la lamelle est pratiquement isotherme.
- $0,01 < Bi < 30$, le refroidissement peut être qualifié d'intermédiaire.

Le mode de refroidissement et sa vitesse conditionnent la croissance cristalline dans la lamelle. Dans le cas d'un bon contact thermique interfacial, le refroidissement rapide grâce à l'évacuation du flux thermique vers le substrat favorise une croissance colonnaire dans la

lamelle perpendiculairement au substrat. La vitesse de refroidissement est comprise entre 4.10^8 et 5.10^9 K.s⁻¹ [143].

Au contraire, si la résistance thermique de contact est élevée, le flux thermique n'est plus unidirectionnel et des microstructures granulaires apparaissent, l'orientation perpendiculaire à l'interface n'est alors plus la règle [94]. La vitesse de refroidissement de la lamelle est inférieure à 10^8 K.s⁻¹ [143].

B.4.3. Croissance du revêtement et contraintes résiduelles

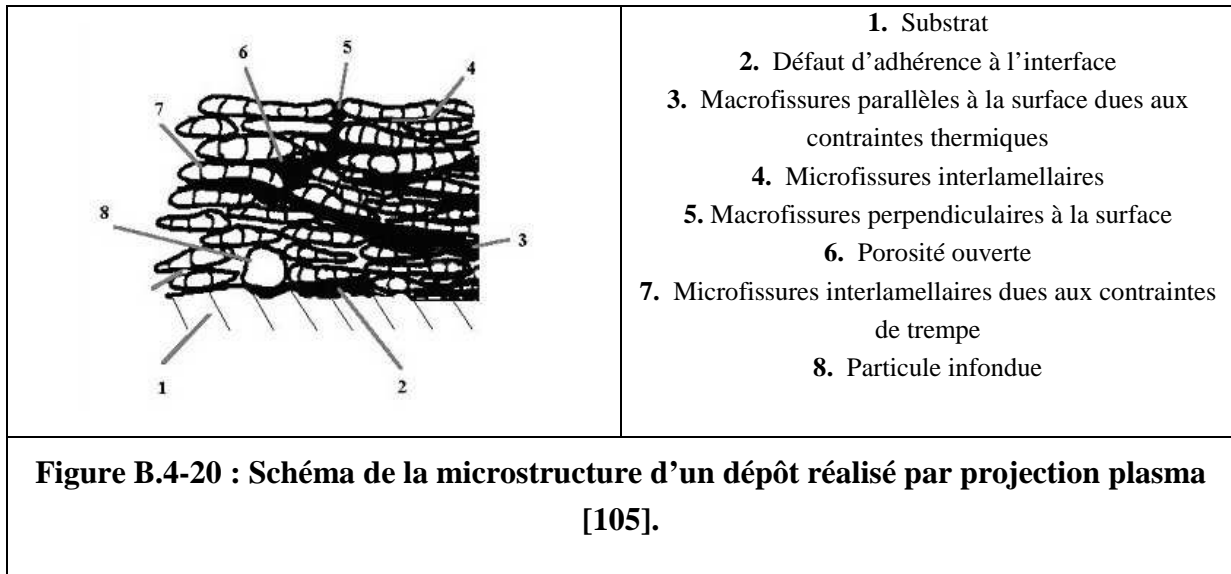
B.4.3.1. Cas de la projection conventionnelle

B.4.3.1.1. Caractéristiques microstructurales des revêtements

Les revêtements élaborés par projection thermique sont constitués d'un empilement successif de lamelles plus ou moins fondues. A chaque passage de la pièce à revêtir devant le jet plasma, des particules sont déposées. Comme la distribution de ces dernières au sein de l'écoulement est gaussienne, le cordon de projection présente également un profil gaussien ; ses caractéristiques géométriques dépendent du mouvement relatif torche/substrat (paramètres cinématiques) et du débit de poudre injectée. Ce mouvement inclut généralement un décalage de la torche, entre chaque passage de la pièce devant la torche. Il définit le « pas de projection » qui conditionne le recouvrement des cordons. Il est nécessaire de contrôler ce recouvrement afin de contrôler le flux thermique apporté à la couche sous jacente. *Bernard et al. (1990)* ont préconisé pour la projection de matériaux céramiques un taux de recouvrement de 50% et une épaisseur par passe maximale de 10 μm [159].

Le revêtement présente une structure lamellaire anisotrope et hétérogène résultant de la disparité de l'état thermocinétique des particules à l'impact, de leurs modes d'étalement et de solidification. Des contraintes au sein de la couche provoquent également l'apparition de fissures (cf. **Figure B.4-20**). Cette structure présente des pores qui jouent un rôle prépondérant sur les propriétés mécaniques et thermiques de la couche. Ces pores peuvent être classifiés en trois catégories [160], [161], [162] :

- Les pores globulaires, dus principalement à des défauts de remplissage ou la présence de particules infondues.
- Les pores ou fissures inter-lamellaires, dues principalement à une mauvaise qualité de contact s entre les lamelles.
- Les fissures intra-lamellaires, dues principalement aux contraintes dans la couche.



B.4.3.1.2. Contraintes au sein d'un dépôt

Les contraintes peuvent provoquer des fissures dans la structure (cf. § B.4.3.1.1), mais également une perte d'adhérence du revêtement. Il est donc important de connaître et de contrôler ces contraintes. Les contraintes principales sont les suivantes [84]:

- Des **contraintes mécaniques**, généralement en compression qui peuvent en particulier apparaître pendant la phase de préparation de surface par projection de particules abrasives pour augmenter la rugosité de surface du substrat.
- Des **contraintes de trempe** en tension. Elles apparaissent lors du refroidissement rapide des lamelles. Elles dépendent des caractéristiques thermocinétiques des particules à l'impact et de la température de la surface sur laquelle elles impactent. Elles peuvent être exprimées par la formule **B-24** suivante :

$$(B-24) \quad \sigma_q = E \cdot \Delta T \cdot \alpha_d$$

où E est le module d'Young, ΔT la différence de température entre le substrat et la particule et α_d le coefficient de dilatation thermique du dépôt.

- Des **contraintes thermiques**, dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le dépôt. Elles peuvent être exprimées par la formule **B-25** suivante :

$$(B-25) \quad \sigma_{th} = E \cdot \Delta T \cdot (\alpha_s - \alpha_d)$$

où, α_s est le coefficient de dilatation thermique du substrat. Si α_s est supérieure à α_d (cas des céramiques sur un substrat métallique), la contrainte thermique est une contrainte de compression, dans le cas contraire, elle est en tension.

- Des **contraintes structurelles**. Elles peuvent être catastrophiques, car engendrées par des changements de phases du matériau accompagnés par une variation de volume et doivent donc être évitées.
- Des **contraintes dues au gradient de température** au sein du dépôt. Pour les limiter, il est nécessaire de réaliser des passes de faible épaisseur.

La résultante de l'ensemble de ces contraintes est appelée **contraintes résiduelles**.

B.4.3.1.3. Flux thermique

Le flux thermique apporté par le plasma est également un paramètre important de la construction d'un revêtement par projection plasma. Ce flux est d'autant plus élevé que la distance torche-substrat diminue. Pour éviter la destruction du revêtement due à une élévation trop importante de la température, les paramètres cinématiques torche-substrat et le refroidissement du substrat doivent être adaptés aux conditions opératoires de la torche.

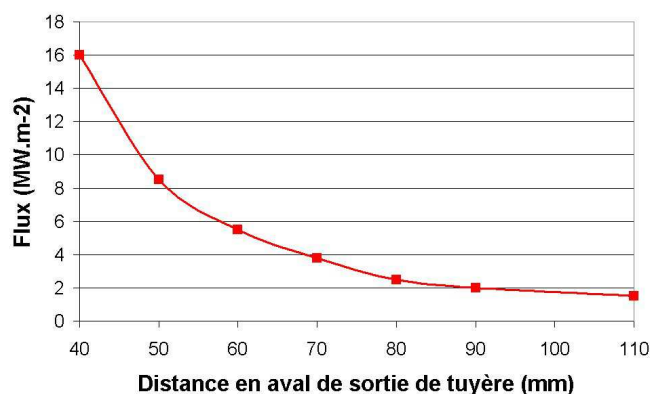


Figure B.4-21 : Flux thermique apporté au substrat en fonction de la distance de projection pour une torche PT-F4 de diamètre interne de tuyère 7 mm et de puissance 27 kW, avec un mélange Ar-H₂ (25% vol.) [105].

B.4.3.2. Cas de la projection de suspension

Les mécanismes de construction d'un revêtement par la projection plasma de suspension sont en grande part identiques à ceux de la projection conventionnelle, hormis l'échelle de la structure. Le dépôt est constitué par l'empilement successif de particules plus ou moins fondues à l'impact sur le substrat. Cependant, la taille de surface des gouttes joue un rôle plus important lors de l'impact.

Pour un dépôt de zircone yttrée, *Bacciochini et al. (2009)* [163] ont montré que la structure était constituée d'abord d'un film à croissance colonnaire de quelques centaines de nanomètres, puis d'une structure globulaire (cf. **Figure B.4-22**)

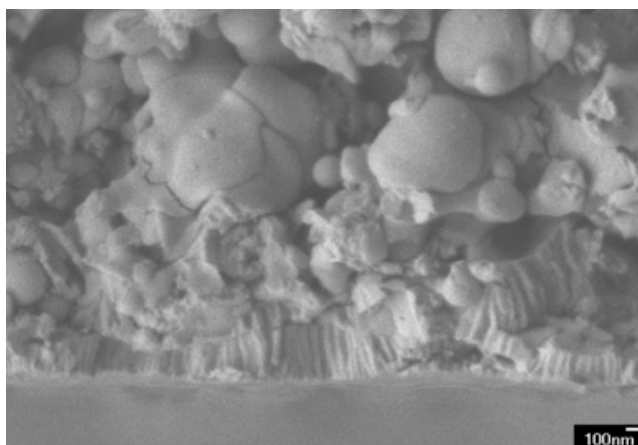


Figure B.4-22 : Architecture d'un revêtement réalisé par projection plasma de suspension de zircone yttrée [163].

Le film à croissance colonnaire est composé de plusieurs fines lamelles empilées, résultant de la solidification rapide des particules largement étalées sur le substrat. A partir d'une certaine épaisseur, ce film peut limiter le transfert thermique au substrat et modifier la cinétique de solidification des particules à l'impact. L'effet de la tension de surface favorise alors la rétraction du matériau encore liquide et la formation d'une structure globulaire.

De plus, les revêtements finement structurés réalisés par projection plasma de suspension présentent des défauts et des pores avec des dimensions inférieures à celles des observées dans des dépôts élaborés par projection plasma conventionnelle. Plusieurs études [164], [165] ont permis de déterminer la taille et la forme de ces défauts qui s'étendent d'une dizaine de nanomètre à environ 400 nanomètres.

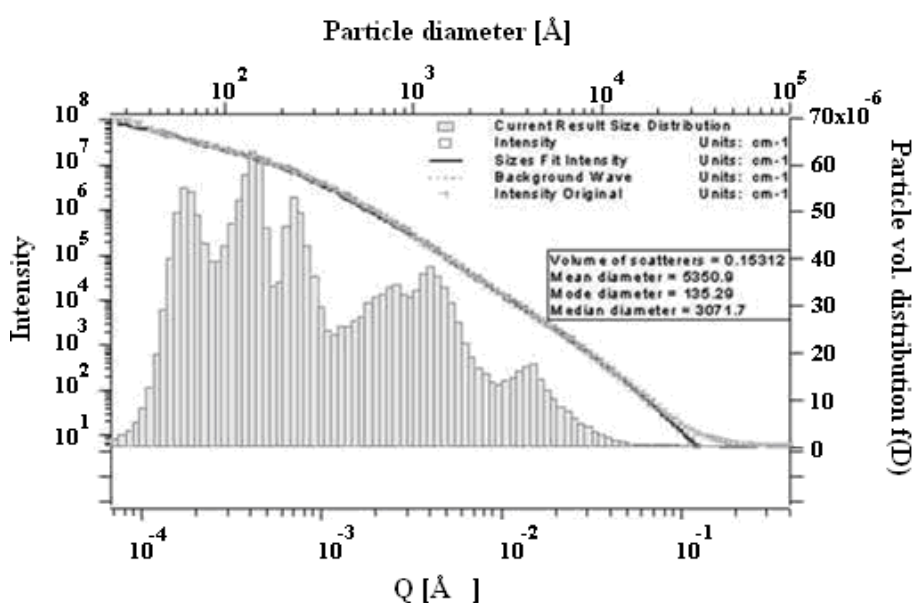


Figure B.4-23 : Distribution en taille des pores au sein d'un revêtement d'YSZ réalisé par projection plasma de suspension. Diamètre des particules : 300 nm [165].

B.5. Adhérence d'un revêtement réalisé par projection plasma

Il convient de différencier deux mots, « adhérence » et « adhésion », qui se traduisent en anglais par le même mot « adhesion » mais qui n'ont pas la même signification.

En effet, l'adhésion représente l'ensemble des phénomènes physico-chimiques contrôlant la liaison de la surface de 2 matériaux en contact. Cette liaison est assurée par des forces s'exerçant à l'interface entre les deux matériaux [166]. On distingue les forces électrostatiques (liaison de Van-Der-Waals), les forces d'accrochage chimique (liaisons covalentes, métalliques), les forces de diffusion (interaction métallurgique), les forces d'accrochage mécanique (ancrage) ainsi que les phénomènes de mouillabilité [94], [167], [168].

L'adhérence, quant à elle, caractérise la résistance à la rupture de l'interface entre les deux matériaux. C'est-à-dire la force ou le travail qu'il faut fournir au système adhérent pour séparer les deux constituants.

L'adhérence et l'adhésion sont donc deux notions différentes mais complémentaires. L'adhérence caractérise la tenue d'un ensemble de deux matériaux maintenus solidaires par adhésion.

Dans le cas de la projection thermique, notamment pour la réalisation de barrières thermique, les liaisons mises en jeu interviennent généralement entre un métal (superalliage MCrAlY, par exemple) et une céramique (YSZ ou Al_2O_3).

La liaison céramique-métal, étudiée depuis plusieurs décennies dans différents domaines d'application, met en jeu plusieurs phénomènes et peut être expliquée par trois mécanismes :

- la liaison mécanique
- la liaison physique
- la liaison chimique

La liaison mécanique est assurée par les irrégularités de surface par ancrage des particules céramique lors de leur solidification dans ou autour des aspérités du métal. Il s'agit d'un principe d'assemblage type tenon-mortaise qui peut engendrer une adhérence très élevée. Cependant, l'écart entre les coefficients de dilatation des deux matériaux peut créer un champ de contraintes important à l'interface.

Une liaison physique peut résulter de forces de Van der Waals avec des phénomènes d'adsorption physique. Ce type de liaison entre en jeu lorsque plusieurs atomes se lient sans réaction chimique. Cependant les interactions de Van der Waals sont trop faibles pour expliquer à elles seules l'adhérence d'une céramique sur un métal. La mouillabilité entre les matériaux et l'énergie de surface (tension superficielle) peuvent également intervenir. En effet

lors du mouillage d'un métal par une céramique, un travail d'adhésion peut être défini par l'équation (B-26) :

$$(B-26) \quad W_{adh} = \gamma_{sl} \cdot (1 + \cos \theta)$$

où W_{adh} est le travail d'adhésion ou l'énergie libre d'adhésion correspondant au travail réversible nécessaire pour séparer 1cm^2 entre deux surfaces (solide et liquide), γ_{sl} la tension interfaciale, et θ l'angle de contact du liquide avec le substrat (cf. **Figure B.5-1**).

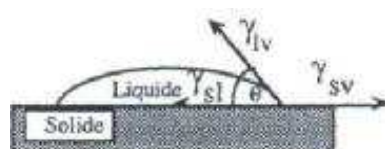


Figure B.5-1 : Représentation schématique de l'angle de contact et des tensions de surface entre un solide et un liquide.

La mesure de l'angle θ est un moyen pour caractériser l'adhérence car il reflète la mouillabilité. Plus cet angle diminue, plus le solide est mouillé par le liquide.

Une liaison chimique est conditionnée par la faisabilité thermodynamique d'une réaction à l'interface, ainsi pour le couple métal M et céramique de type A_xO_y la formation d'un oxyde mixte à l'interface $M_zA_xO_y$. Cependant, pour qu'une telle réaction se produise il est nécessaire que la variation d'enthalpie libre associée à la réaction soit négative. Pour les matériaux généralement utilisés pour les barrières thermiques, ces conditions sont rarement remplies.

L'adhérence, est une propriété essentielle pour la plupart des usages d'un revêtement. En effet si le revêtement se détache du substrat au premier cycle de chargement, il ne pourra pas répondre aux attentes. Il est donc nécessaire de s'attacher à créer des revêtements fortement adhérents spécialement dans le cas de pièces soumises à des chargements élevés.

Chandra et Fauchais (2008) [145] ont montré que les mécanismes diffusionnels, chimiques et mécaniques décrits ci-dessus pouvaient expliquer l'adhérence d'un revêtement réalisé par projection thermique.

Les mécanismes diffusionnels n'interviennent que dans le cas d'une température élevée et s'il n'existe pas de couche d'oxyde à la surface du matériau à revêtir. Le coefficient de diffusion évolue de fonction exponentielle avec la température suivant **B-27** :

$$(B-27) \quad \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right)$$

où E_A est l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température.

Ces mécanismes d'adhérence sont en particulier rencontrés lors de la réalisation de revêtements par des procédés spéciaux tel que ceux utilisant un arc transféré ou un arc semi-transféré qui permettent de détruire la couche d'oxyde superficielle et de porter la surface à haute température [169].

L'adhérence chimique ne peut généralement intervenir en projection thermique que si la particule entraîne la fusion locale du substrat lors de son impact et crée ainsi un composé chimique des deux matériaux par mélange des liquides. Cette adhérence a été mise en évidence lors de l'impact d'une goutte de molybdène sur un substrat en acier avec la formation du composé MoFe_2 à l'interface et lors de l'impact d'une goutte d'acier sur un substrat en alliage d'aluminium avec la formation d'un composé FeAl_2O_4

[171].

Enfin, l'adhérence mécanique généralement admise comme le mécanisme le plus important pour l'adhérence d'un revêtement réalisé en projection plasma intervient lorsque les particules sont projetées sur un substrat rugueux. En effet, une fois la lamelle étalée, elle se contracte sur les aspérités de surface lors de son refroidissement [172], [173]. Cette adhérence dépend donc fortement des paramètres topographiques de la surface. Cependant les paramètres classiquement utilisés pour caractériser la rugosité (R_a moyenne arithmétique du profil de surface, R_t distance entre le pic le plus grand et le creux le plus profond, ou l'espacement entre les pics) ne suffisent pas pour établir une corrélation entre cette rugosité et l'adhérence de la couche. *Bahbou et Nysten* [173] ont montré que le paramètre $R_{\Delta q}$, prenant en compte à la fois l'amplitude et l'espacement entre les pics, permettait d'établir cette corrélation de façon satisfaisante, l'augmentation de $R_{\Delta q}$ permettant d'augmenter l'adhérence du revêtement.

B.6. Propriétés des revêtements de zircone yttriée réalisés par projection plasma pertinentes pour l'application envisagée

Les propriétés des revêtements de zircone yttriée pertinentes pour l'application envisagée dans notre étude sont, outre une forte adhérence au substrat, la capacité à résister à l'érosion par des gaz à haute vitesse et à limiter la transmission d'un flux de chaleur. De très nombreuses études ont porté sur des revêtements de zircone yttriée réalisés par projection thermique, en particulier pour l'application barrières thermiques. Cependant il faut noter que les données sur les propriétés mécaniques sont relativement peu nombreuses et présentent une certaine disparité. En effet, elles dépendent de la nature du matériau mais également de sa microstructure qui est caractérisée par la qualité du contact entre les lamelles, la présence de pores, de fissures, d'impuretés.... Elles varient donc avec les paramètres de projection et sont

en particulier contrôlées par les paramètres des particules à l'impact sur le substrat, l'évolution de température de ce dernier et la cinématique torche/substrat

Les propriétés thermiques des dépôts de zircone yttrée et en particulier leur conductivité thermique sont largement reportées dans la littérature tant pour les dépôts réalisés par projection conventionnelle que ceux réalisés par projection plasma de suspension ou de solutions. Nous nous limitons dans cette partie aux études menées sur la conductivité ou diffusivité des couches en relation avec leur architecture.

De façon générale la conductivité thermique d'un dépôt dépend fortement de son architecture et notamment de forme des pores [174]. *Hasselmann (1978) [175]* a montré, à l'aide d'un modèle 2D, que la conductivité thermique d'un dépôt dépendait du taux de porosité mais également de la forme des pores. Il a proposé une équation **B-28** permettant de relier la conductivité thermique d'un dépôt $\kappa_{dépôt}$ aux paramètres de forme des pores :

$$(B-28) \quad \frac{\kappa_{dépôt}}{\kappa_{massif}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{2}{\pi}\right) \cdot t_p \cdot \left(\frac{b}{a}\right)}$$

où $\kappa_{dépôt}$ est la conductivité thermique du dépôt, κ_{massif} celle du matériau massif, t_p le taux de porosité en %, b et a les paramètres de forme des pores définis sur la **Figure B.6-1**.

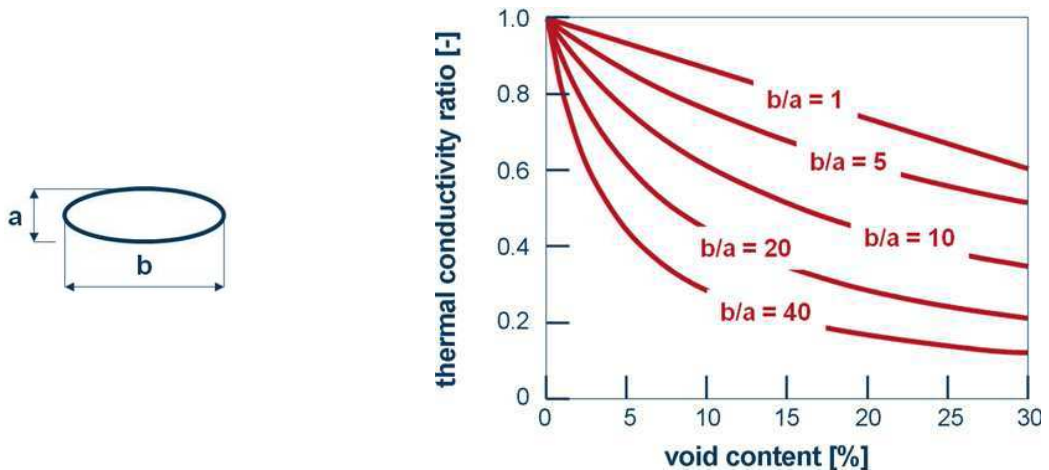


Figure B.6-1 : Influence de la forme des pores sur le rapport de la conductivité thermique du dépôt à celle du matériau massif [165].

Par la suite, *Bertrand et al. (2008) [14]* se sont intéressés à montrer l'influence du taux de porosité et du taux de microfissures présentes dans la structure sur la conductivité thermique du revêtement (cf. **Figure B.6-2**). Les valeurs obtenues varient de 0,8 à 1,3 W/m.K en fonction de ces taux.

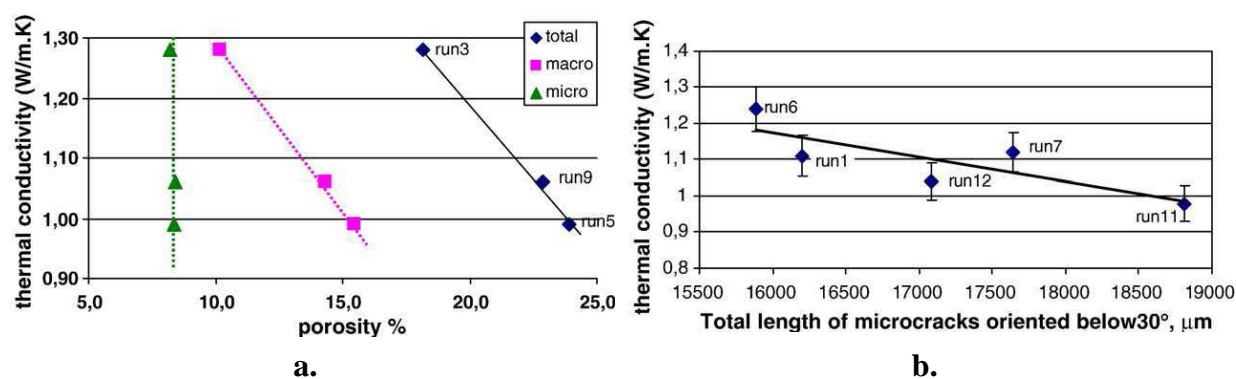


Figure B.6-2 : (a.) Influence du taux (a.) de porosité et (b.) de microfissure sur la conductivité thermique d'un revêtement de zircone yttrée [14].

Ces variations avec la microstructure du revêtement ont été étudiées par différents auteurs et les résultats les plus caractéristiques sont regroupés sur la **Figure B.6-3** qui présente la variation de la diffusivité thermique entre la température ambiante et 1050°C pour différentes microstructures.

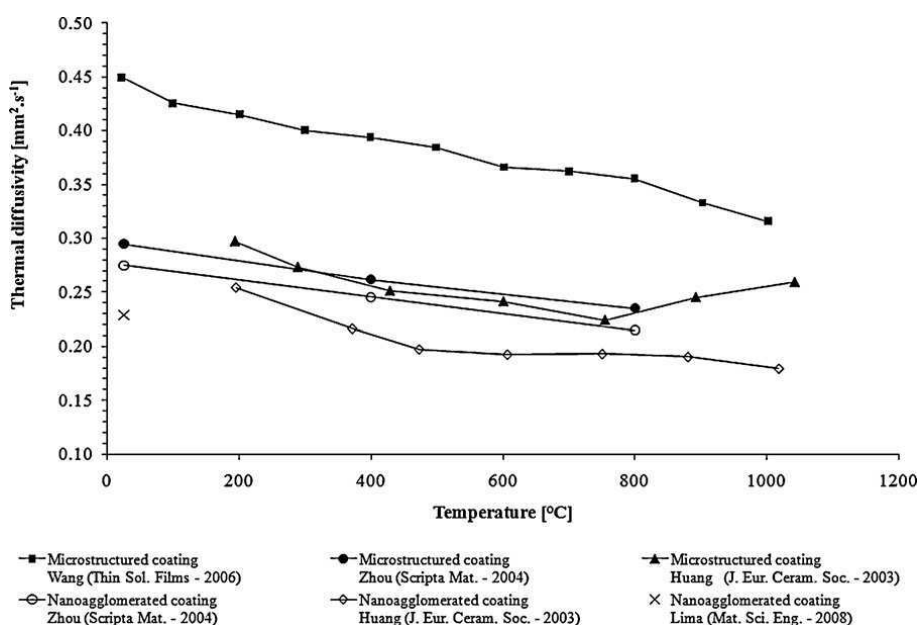


Figure B.6-3 : Variation de la diffusivité thermique entre la température ambiante et 1050 °C pour différentes microstructures de dépôt [165].

Les revêtements réalisés par projection plasma de suspension sont caractérisés par une diminution de l'échelle de la structure et en particulier de celle des pores qui dépend, entre autres, de la taille des particules qui constituent la suspension. Par contre, des premières études semblent montrer que la porosité totale de ces revêtements est du même ordre de grandeur que celle des revêtements réalisés par projection plasma conventionnelle [165]. *Bacciochini et al. (2010)* ont comparé la diffusivité thermique de ces deux types de revêtements elle varie de 0,15 mm².s⁻¹ pour les dépôts conventionnels à environ 0,02 mm².s⁻¹ pour des dépôts réalisés à partir de suspension (cf. **Figure B.6-4**).

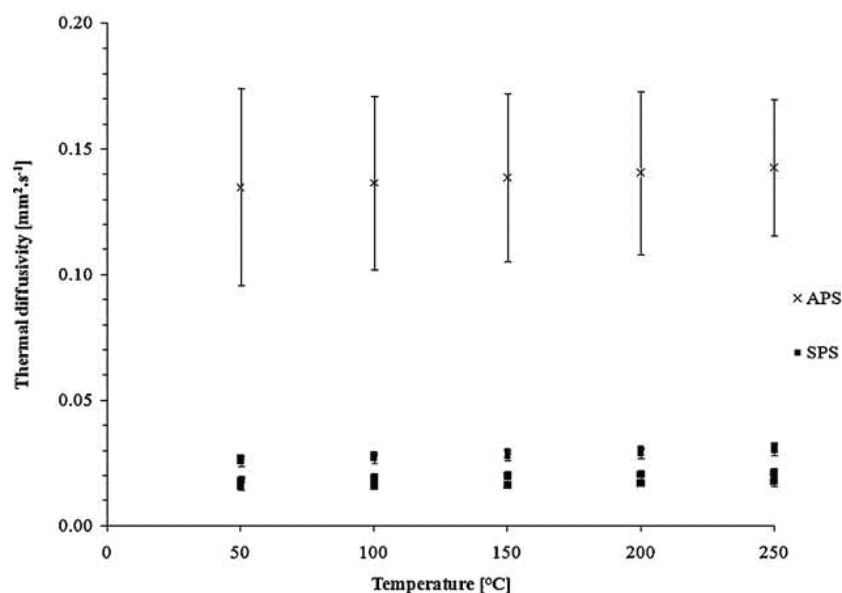


Figure B.6-4 : Diffusivité thermique de revêtements de zircone yttriée réalisés par projection plasma conventionnelle et par projection plasma de suspension [165].

Ils ont également montré l'influence de l'architecture de la couche contrôlée par les paramètres de projection sur la diffusivité thermique de ces revêtements nanostructurés (cf. **Figure B.6-5**).

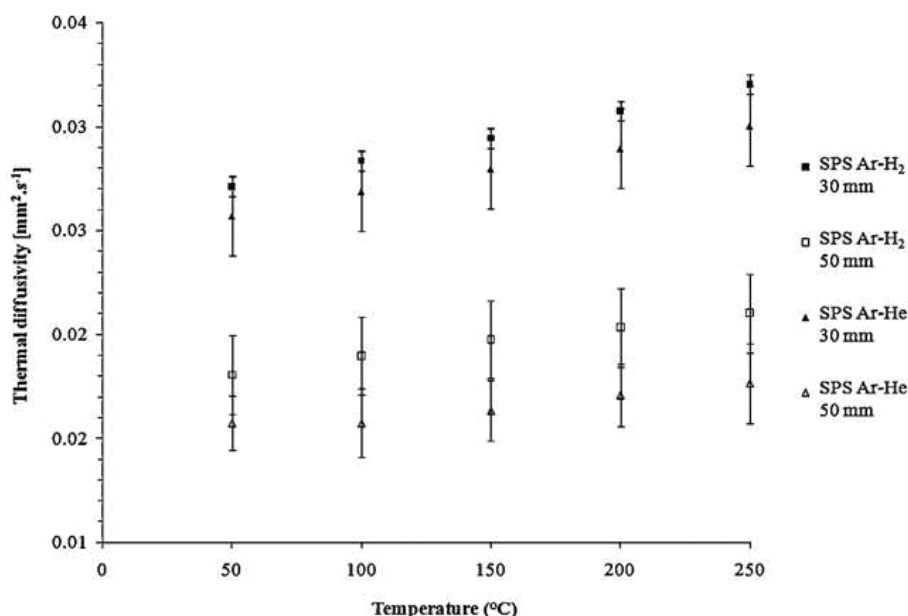


Figure B.6-5 : Influence des paramètres de projection sur la diffusivité thermique d'un revêtement de zircone yttriée réalisé par projection plasma de suspension [165].

La diminution de la diffusivité thermique pour les dépôts réalisés par projection plasma de suspension peut s'expliquer par la taille des pores inférieure à 50 nm pour 90% d'entre eux, et par l'augmentation des joints de grains qui se traduit par une augmentation du nombre de résistances thermiques de contact.

**C - Chapitre III : Stratégie expérimentale et moyens
utilisés au cours de l'étude.**

C.1. Introduction

L'objectif de cette étude est de réaliser un revêtement épais (environ 500 μm) fortement adhérent, sur un substrat de faible épaisseur (maximum 1 mm), par projection plasma d'arc soufflé. La stratégie expérimentale utilisée pour obtenir un revêtement répondant le mieux possible au cahier des charges est présentée en **Figure C.1-1**. Comme expliqué dans le chapitre 2, deux solutions peuvent être envisagées :

- La réalisation d'un revêtement dit « classique » à partir de poudres micrométriques,
- La réalisation d'un revêtement dit « nanostructuré » à partir de précurseurs liquide ou de nanoparticules en suspension dans un solvant.

Dans le premier cas, il a été montré dans le chapitre précédent que l'adhérence est principalement mécanique, et implique une préparation préalable de la surface afin d'augmenter le nombre d'aspérités permettant l'ancrage des particules projetées sur le substrat. Les techniques de préparation de surface usuelles qui permettent d'augmenter la rugosité engendrent des contraintes mécaniques à la surface et donc des déformations plastiques des substrats. Cette solution ne peut donc pas être retenue en l'état.

Dans le second cas, l'utilisation d'un intrant liquide, aucune préparation de surface préalable ne semble nécessaire à l'accrochage du revêtement. Pour ce type de procédé, les mécanismes d'adhérence des particules sur le substrat ne sont pas encore complètement connus.

Il s'avère d'abord nécessaire de comprendre les différents mécanismes régissant la construction d'un revêtement « nanostructuré » en effectuant une étude la plus complète possible depuis l'injection du jet de liquide dans le plasma thermique jusqu'à l'impact des particules sur le substrat, leur interaction avec le substrat et l'étude de leur empilement. Ensuite l'adhérence des couches sera caractérisée.

Cependant il peut paraître complexe de réaliser des revêtements épais, d'après l'étude bibliographique, via cette technique. Il est donc envisagé de réaliser des revêtements épais en combinant les deux techniques. En effet il a été montré qu'une continuité cristallographique entre deux matériaux, comme l'acier C60 ou 304L et l'alumine, permettait d'obtenir des liaisons adhésives fortes [68], [69], [70], [71]. La procédure consiste à superposer une couche « nanostructurée » mince et un revêtement microstructurée « classique » et épais. La couche inférieure « nanostructurée » qui ne nécessite pas de préparation préalable de la surface du substrat excepté un nettoyage (dégraissage principalement), servira de couche de liaison entre le substrat et la couche supérieure microstructurée épaisse (plusieurs centaines de μm) d'un même matériau. Le développement de ce matériau bicouche avec des propriétés répondant au cahier des charges exposées dans le premier chapitre constitue l'axe de recherche de nos

travaux. Ces derniers ont été menées selon deux étapes principales : (1) la réalisation d'une couche nanostructurée de zircone yttrée avec une adhérence contrôlée et (2) la réalisation du bicouche par la superposition d'une couche de zircone yttrée architecturée à l'échelle microscopique sur la couche nanostructurée. Cette procédure a fait l'objet d'une demande de dépôt de brevet [177].

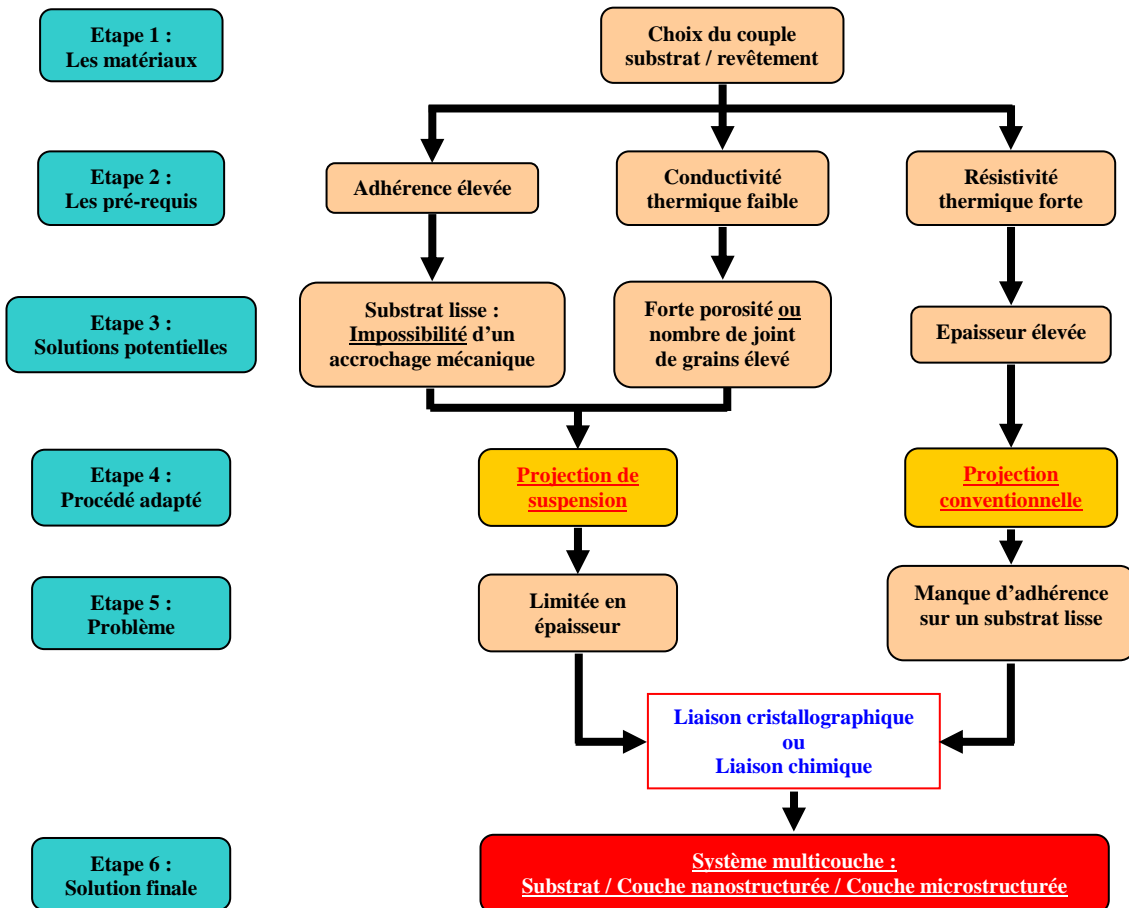


Figure C.1-1 : Stratégie expérimentale.

Ce chapitre a pour but de présenter la méthodologie et les moyens de l'étude : il se décompose en trois parties principales. La première partie de ce chapitre présente la stratégie de l'étude proprement dite, c'est-à-dire la méthodologie utilisée pour remplir les objectifs du cahier des charges. La seconde partie porte sur les matériaux de l'étude, aussi bien les différents substrats que les poudres utilisées. Enfin, la dernière partie présente les moyens de l'étude, c'est-à-dire le dispositif de projection et le choix des paramètres de projections, mais également l'ensemble des outils de contrôle du procédé ou de caractérisations des matériaux nécessaires.

C.2. Matériaux de l'étude

C.2.1. Substrats

Comme montré dans le chapitre 1, un alliage à base nickel-chrome, type Haynes[®] 230, à été retenu pour l'étude de part son coefficient de dilatation proche de celui de la zircone (matériaux de protection thermique). Cependant, afin de limiter les coûts lors des recherches préliminaires des paramètres de projection, des substrats en acier inoxydable ont également été utilisés. Les parties suivantes décrivent brièvement les matériaux utilisés comme substrat.

C.2.1.1. AISI 304L

Les aciers 304L sont des aciers inoxydables à faible teneur en carbone contenant du chrome et du nickel. La composition chimique nominale est présentée dans le **Tableau C.2-1**.

Fe	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	C
56,9	17,5 - 20	8 - 11	< 2	< 1	< 0,045	< 0,03	< 0,08

Tableau C.2-1 : Composition chimique de l'acier inoxydable 304L

La composition chimique a été confirmée par la méthode de diffraction des rayons X. La rugosité moyenne de la surface R_a a été mesurée à 0,4 μm .

C.2.1.2. Haynes[®] 230

Il s'agit d'un alliage base Nickel-Chrome ayant un bon comportement thermomécanique, notamment en fluage, présentant l'avantage de ne pas être composé de cobalt, et possédant une bonne stabilité thermique en particulier sur la plage de température 850-950°C. La composition chimique donnée par le fournisseur HAYNES INTERNATIONAL est présentée dans le **Tableau C.2-2**.

Ni	Cr	W	Mo	Fe	Co	Mn	Si	Al	Ti	Zr	C
57	22	14	2	3	5	0,5	0,4	0,3	-	-	-

Tableau C.2-2 : Composition chimique de l'alliage Haynes[®] 230

Ces données ont été confirmées par une analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). La présence d'oxygène révélée lors de l'analyse EDS, **Figure C.2-1**, résulte très certainement d'une adsorption d'eau en surface de l'échantillon avant l'analyse.

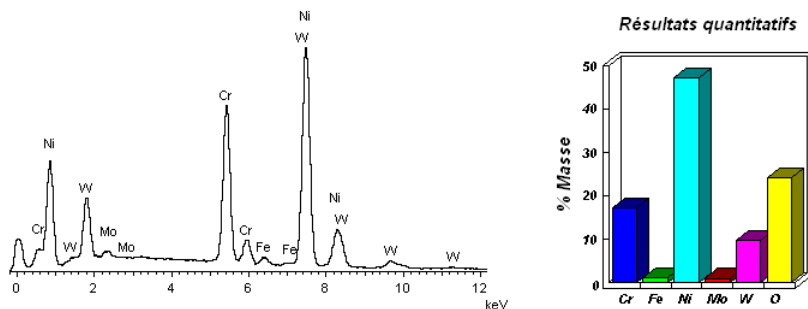


Figure C.2-1 : Analyse EDS du substrat Haynes® 230

La rugosité moyenne, R_a , des substrats est de $0,5 \mu\text{m}$.

C.2.1.3. Nettoyage de surface

Afin d'obtenir une bonne adhérence, les substrats utilisés en projection plasma sont généralement préparés par sablage au jet d'abrasif, ce qui permet de créer la rugosité nécessaire à l'accrochage mécanique des particules, avec un rapport en la taille des particules étalées ou « splats » et la rugosité moyenne variant entre 4 et 10, et également d'éliminer les impuretés de surface des matériaux.

Dans le cas de la projection de suspension, la rugosité créée par l'usinage des substrats devrait suffire à l'accrochage des particules projetées, rapport entre la taille des splats et la rugosité moyenne d'environ 4. Néanmoins, afin de s'affranchir de toute impureté à la surface (matières organiques, huile d'usinage...), un nettoyage chimique est nécessaire.

En s'inspirant des nettoyages de surface effectués sur des substrats de faible rugosité ($R_a < 1 \mu\text{m}$) avant la déposition de couches minces (PVD, CVD, PECVD, Laser...), une étape de dégraissage dans des bains d'acétone et d'éthanol a été mise en place. Afin de déterminer l'influence du prétraitement sur l'état de la surface, un test de goutte posée a été réalisé comme décrit dans le paragraphe suivant.

C.2.1.3.1. Test de la goutte posée : principe

Le test consiste à déposer une goutte d'un même fluide de volume connue sur différents substrats et à mesurer l'angle de contact entre la goutte et le substrat. Ce test révèle la capacité de la goutte à s'étaler sur un substrat donné, préparé préalablement ou non. Il s'agit donc d'un test de mouillabilité à basse température ; il permet de montrer l'efficacité d'un décapage de la surface de particules non mouillables ou celle d'une activation de surface qui se traduit par une modification des tensions de surface du matériau. La **Figure C.2-2** montre le principe de la mesure de l'angle de contact. Dans notre cas présent une goutte est déposée à la surface d'un matériau grâce à une pipette micro-contrôle afin de s'assurer d'obtenir un volume équivalent à chaque observation, puis son observation s'effectue grâce à une caméra CCD. L'angle de contact est donc mesuré par analyse d'image.

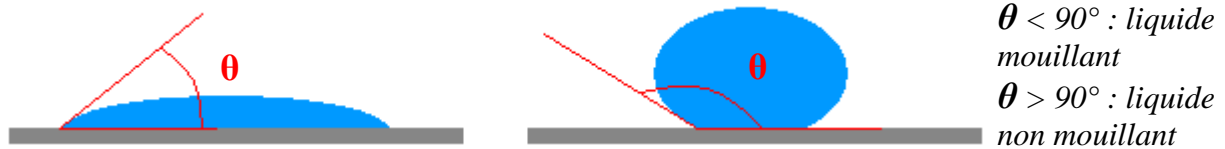


Figure C.2-2 : Schéma représentatif de deux angles de mouillage

C.2.1.3.2. Résultats

L'étude a été réalisée sur des substrats en inox 304 et Haynes® 230 avec et sans préparation de surface afin de constater l'influence du nettoyage sur la mouillabilité d'une goutte posée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau **Figure C.2-3**.

		Goutte d'eau		Goutte de suspension de zircone	
		304L	Haynes 230	304L	Haynes 230
Pas de traitement de surface	Photo				
	Angle	74°	79°	89°	96°
Acetone 2h, Ethanol + Ultrasons (US) 2h	Photo				
	Angle	35°	54°	61°	55°

Figure C.2-3 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la nature du substrat avec et sans préparation de surface.

Une préparation dans les 2 bains successifs d'acétone puis d'éthanol permet d'améliorer la mouillabilité du substrat vis-à-vis d'une goutte d'eau ou d'une goutte de suspension posée à sa surface. Ces deux bains permettent un nettoyage de la surface, l'acétone ayant pour rôle le dégraissage de la pièce à revêtir et l'éthanol servant à éliminer les résidus ayant pu se redéposer. Le contact intime du liquide sur le substrat est amélioré, lui permettant un meilleur étalement et donc une meilleure mouillabilité.

C.2.2. Suspension de zircone yttrée

C.2.2.1. Poudres

Les poudres utilisées pour réaliser les suspensions sont commercialisées par la société INFRAMAT. Ce sont des poudres de zircone yttrée à 8% molaire ; elles seront référencées selon leurs lots respectivement par 1YSZ et 2YSZ dans la suite de l'étude. Ces poudres sont constituées de grains nanométriques de granulométrie comprise entre 30 et 60 nm, L'étude granulométrique des deux poudres, à l'aide d'un granulomètre laser MALVERN, révèle une

légère différence entre les deux poudres (**Figure C.2-4**). La poudre 1YSZ ne possède qu'une seule composante granulométrique centrée à environ 80 nm, alors que la poudre 2YSZ possède deux composantes centrées respectivement à 80 et à 200 nm.

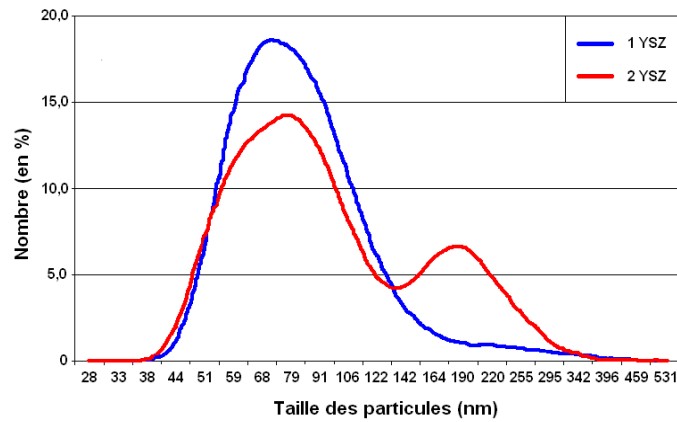


Figure C.2-4 : Analyse granulométrique des deux lots de poudre nanométriques

La taille des grains se situe plutôt entre 50 et 250 nm, ce qui laisse penser à une agglomération des particules après fabrication. Cette tendance est confirmée par des images MEB (**Figure C.2-5**), l'effet d'agglomération étant plus accentué pour la poudre 2YSZ.

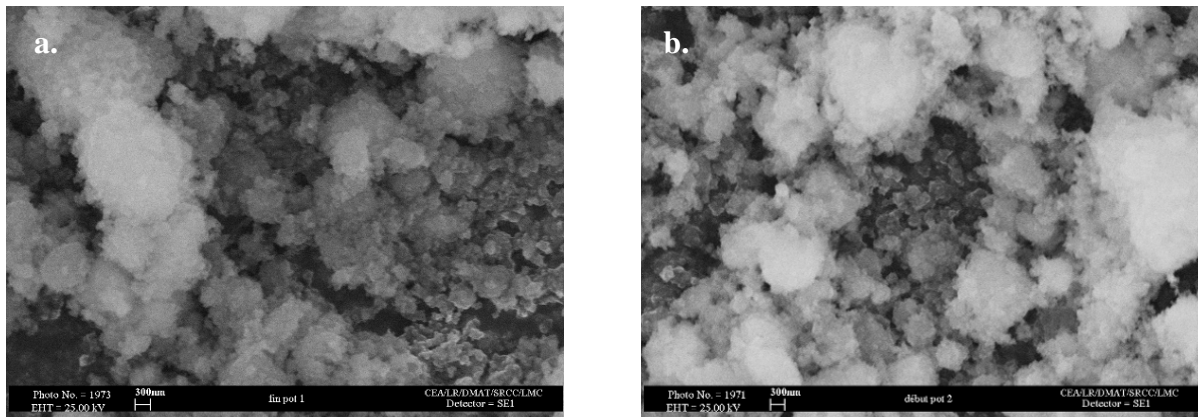


Figure C.2-5 : Visualisation de la poudre en microscopie électronique à balayage (a. poudre 1YSZ, b. poudre 2YSZ)

La composition chimique des 2 lots de poudre utilisés est présentée dans le **Tableau C.2-3**.

	Zr	Y	Hf	O
1YSZ	63,5 ± 2,5	10,5 ± 0,4	1,5 ± 0,1	26,3 ± 2,6
2YSZ	65,4 ± 2,6	9,4 ± 0,4	1,4 ± 0,1	26,1 ± 2,6

Tableau C.2-3 : Composition chimique des poudres INFRAMAT. Analyse ICP/AES (Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry).

C.2.2.2. Réalisation de la suspension

C.2.2.2.1. Principe

La mise en suspension est réalisée suivant un mode opératoire développé au Laboratoire de Projection Thermique du CEA Le Ripault [178]. La poudre est introduite dans le solvant, puis agitée de façon mécanique dans un bain à ultrasons pendant 4h (**Figure C.2-6**). Ainsi les éventuels agglomérats initiaux sont cassés et les particules de poudre sont dispersées de façon homogène dans le solvant.

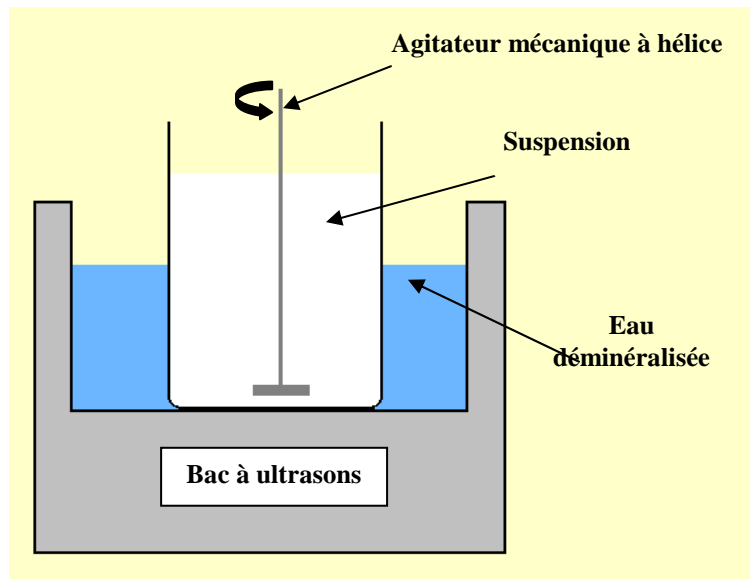


Figure C.2-6 : Schéma de principe du système d'homogénéisation des suspensions

C.2.2.2.2. Stabilité et choix du solvant

L'homogénéité de la dispersion des particules dans le solvant ainsi que sa stabilité sont des conditions indispensables à la projection plasma de suspension puisque leur trajectoire et leur traitement dans le jet dépendent de leur distribution et de leurs arrangements au sein des gouttes de suspension. Les caractéristiques finales du dépôt (telles que son architecture, sa porosité...) sont influencées par la qualité de la suspension.

Nous n'avons pas cherché à étudier l'influence des propriétés rhéologiques de la suspension sur le procédé, cette étude ayant déjà été réalisée en particulier dans les travaux de thèse de *Etchart-Salas (2007) [29]* et de *Delbos (2004) [106]*. L'étude des suspensions s'est donc limitée au choix du solvant à l'aide d'un test de sédimentation, le but étant de travailler avec une suspension homogène et stable pour des délais correspondant aux temps écoulés entre la mise en suspension et sa projection, l'instabilité de la suspension entraînant l'agglomération et la sédimentation prématurée des particules.

Le principe du test de sédimentation est présenté sur la **Figure C.2-7**. Il conduit à définir deux hauteurs représentatives du comportement de la suspension : h_1 définie comme la hauteur du cake ou front de sédimentation et h_2 , le front de suspension.

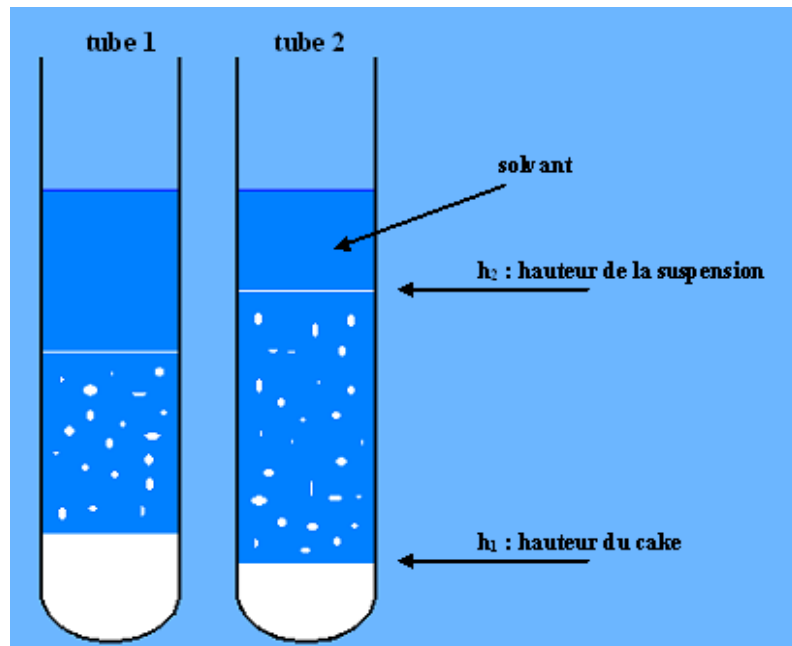


Figure C.2-7 : Schéma de principe présentant la sédimentation de deux suspensions après le même temps de mise en suspension

La stabilité de la suspension est caractérisée par :

- Une faible hauteur de cake caractéristique d'une suspension dispersée de manière homogène (empilement compact).
- Une hauteur du front de suspension la plus élevée possible.

Les résultats du test de sédimentation effectués avec différents solvants sont présentés sur la **Figure C.2-8**.

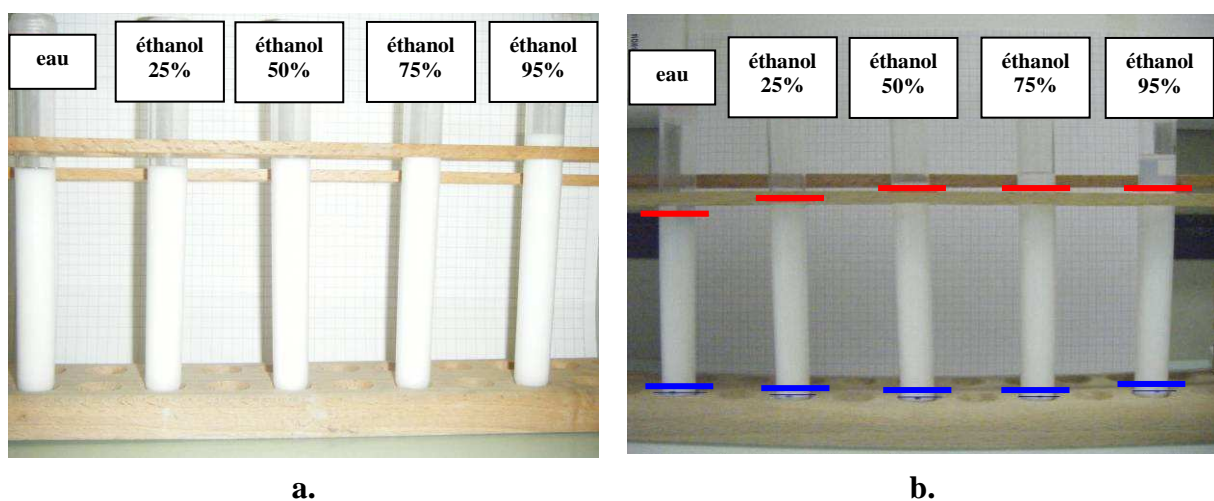


Figure C.2-8 : Résultat des tests de sédimentation des suspensions de zircone avec différents solvants. La suspension est chargée à 6% en masse (a. début du test, $t = 0$; b. fin du test, $t = 14$ jours).

La hauteur du cake est représentée par les traits bleus, et la hauteur du front de sédimentation par les traits rouges. Quel que soit le solvant utilisé la suspension sédimente, à l'échelle macroscopique, de la même façon. La variation de hauteur du front de suspension s'explique par une variation de hauteur des suspensions dans les tubes dues aux masses volumiques différentes de tous les solvants.

L'énergie nécessaire à la vaporisation de l'éthanol ($m c_p \Delta T + m L_v$) est deux fois plus faible que celle de l'eau (855 J/g contre 2250 J/g) et sa combustion peut apporter de l'énergie supplémentaire aux particules. Néanmoins, l'inflammabilité de l'éthanol*¹ pose des questions de sécurité. De plus, du fait de sa masse volumique légèrement plus faible que celle de l'eau (0,8 contre 1 g/cm³) et de son évaporation plus rapide, il exige une pression plus élevée que l'eau pour pénétrer au cœur du jet de plasma. Pour cela, le choix du solvant pour la mise en suspension s'est porté sur l'eau déminéralisée.

C.2.3. Poudres micrométriques

Deux types de poudres micrométriques ont été utilisés, l'une de granulométrie 5-22 μm commercialisée par la société STARKS et l'autre de granulométrie 22-45 μm commercialisée par la société MEDICOAT. Les deux poudres sont de type fondues broyées et de composition chimique proche avec un taux d'yttrine de 7% en masse pour la première et de 8% pour la seconde. Une photo de chaque poudre est présentée en **Figure C.2-9**.

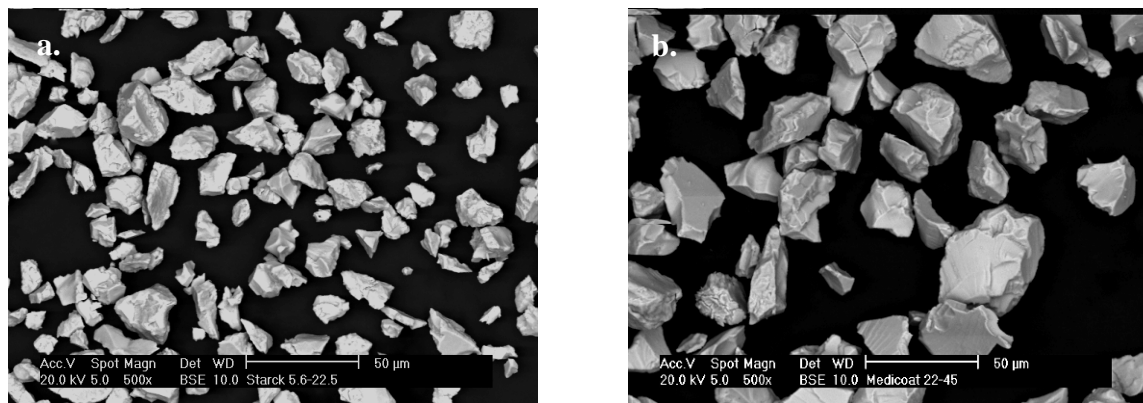


Figure C.2-9 : Image MEB des poudres utilisées, a. H.C. STARCK, b. MEDICOAT.

-
1. 1 Température d'auto-inflammation environ 425 °C ; limites explosives en pourcentage du volume dans l'air. : limite inférieure d'explosivité : 3% et limite supérieure d'explosivité : 19%

C.3. Elaboration des différentes couches de zircone yttrée par projection plasma

Nous décrivons dans ce paragraphe le dispositif de projection puis la gamme des conditions opératoires utilisées avec ce dispositif en expliquant son choix.

C.3.1. Descriptif du dispositif de projection

C.3.1.1. Torche de projection

Les revêtements ont été réalisés avec une torche plasma de type F4VB commercialisée par la société SULZER METCO ; sa puissance électrique maximale est de 55 kW. Il s'agit d'une torche à cathode chaude dont la thermo-émission électronique s'effectue à partir de la pointe de la cathode en fusion. La cathode est en tungstène thorié (2% en masse de thorium) et l'anode en cuivre chémisée avec un anneau de tungstène. L'ensemble cathode-anode est refroidi par une circulation d'eau déminéralisée avec un débit pouvant varier de 10,5 à 13 l/min.

Le pied d'arc se déplace sur la paroi de l'anode sous les effets conjugués des forces dynamiques liées à l'écoulement du gaz, aux forces électromagnétiques de Lorentz dues à l'interaction entre le courant d'arc et le champ magnétique induit par ce courant, et à des effets thermiques à la paroi. L'usure des électrodes affecte également le déplacement du pied d'arc et donc la longueur d'arc caractérisée par la tension d'arc. Ce déplacement joue sur l'enthalpie disponible dans le jet plasma et, donc, sur les champs de vitesse, de température et de propriétés du jet et les transferts de chaleur et de quantité de mouvement plasma particules.

Pour limiter les effets liés à l'usure des électrodes et, ainsi, assurer une meilleure reproductibilité des caractéristiques microstructurales des dépôts entre les différents essais, il a été choisi de remplacer les électrodes par des électrodes neuves lorsque les écarts sur la valeur moyenne de la tension étaient supérieurs à 2 Volts. Les électrodes neuves sont « rodées » pendant environ une demi-heure avec les conditions opératoires suivantes : 50 NL/min d'argon et une intensité du courant d'arc de 500A. La tension d'arc moyenne en fin de « rodage » avec ces conditions est de 37 V. Ce rodage permet d'éviter les chutes de tension brutales observées lors de la mise en route d'un jeu d'électrodes neuves.

Les différentes conditions de tir de l'étude sont caractérisées macroscopiquement par la puissance utile P_u et l'enthalpie spécifique $\Delta H_{spé}$ du jet plasma. La puissance utile est définie comme la différence entre la puissance électrique fournie à la torche et la puissance perdue par le refroidissement des électrodes :

$$(C-1) \quad P_u [W] = U \cdot I - m_{eau}^0 \cdot c_p \cdot (T_s - T_e)$$

où U est la tension d'arc (V), I l'intensité du courant d'arc (A), m_{eau}^0 le débit massique d'eau dans le circuit de refroidissement ($kg \cdot s^{-1}$), c_p la chaleur spécifique de l'eau ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), et T_e et

T_s (K) les températures de l'eau à l'entrée et à la sortie du circuit de refroidissement de la torche.

L'enthalpie spécifique du jet de plasma $\Delta H_{spé}$ est calculée comme la puissance utile rapportée au débit massique du mélange de gaz plasmagènes m_{tot}^0 ($kg \cdot s^{-1}$) :

$$(C-2) \quad \Delta H_{spé} [J \cdot kg^{-1}] = \frac{Pu}{m_{tot}^0}$$

C.3.1.2. Enceinte de projection

Les échantillons ont été réalisées principalement dans l'enceinte de projection n°6 ou MAP6 (Machine A Projeter 6) du Laboratoire de Projection Thermique du CEA Le Ripault. Cette enceinte possède des spécificités propres (volume, pupitre de commande, robotisation 2 axes...) mais ces éléments sont utilisables en mode « production », ce qui permet d'élaborer les échantillons dans des conditions opératoires contrôlées et facilement transférables vers une autre enceinte pour l'industrialisation du procédé.

L'enceinte de projection n°8 ou MAP8 a également été utilisée afin d'utiliser le bras robotisé 6 axes afin de réaliser le système bicouche sans manutention nécessaire au réglage de la distance de projection.

C.3.1.3. Cinématique de projection

La construction du dépôt plasma sur le substrat est contrôlée par un mouvement relatif torche-substrat. Les substrats, fixés sur un cylindre de 270 mm de diamètre, sont animés d'un mouvement de rotation alors que les paramètres cinématiques sont ajustés de manière à obtenir des cordons de projection se recouvrant à mi-largeur et de hauteur faible afin de limiter les contraintes dans le revêtement. Pour cela, la vitesse d'éclairement définie comme la résultante de la vitesse tangentielle de rotation du cylindre et de la vitesse de translation de la torche est fixée à 1500 mm/s. Le pas de projection (définie comme le déplacement de la torche pour une rotation du cylindre) est fixé à 5 mm. La cinématique correspondante est présentée dans le **Tableau C.3-1**.

Pas de projection	6 mm
Vitesse d'éclairement	1500 mm/s
Diamètre du cylindre	270 mm
Vitesse de rotation du cylindre	106 tr/min
Vitesse de translation de la torche	8,64 mm/s
Longueur de passe	100 mm

Tableau C.3-1 : Paramètres de la cinématique de projection

C.3.1.4. Régulation en température

Afin de contrôler l'étalement des particules et leur solidification sur le substrat, mais également le développement de contraintes résiduelles au sein du revêtement il est nécessaire de contrôler la température du substrat lors du préchauffage et celle du couple substrat-dépôt lors de la projection.

Le suivi en température a été effectué à l'aide d'un pyromètre et de thermocouples. Le pyromètre infrarouge bi-chromatique, de marque IRCON (modèle : Modline 4) a un temps de réponse de 0,1 s et une bande spectrale de détection de 8 à 14 μm ; il permet de couvrir une plage de température entre 0 et 1100°C. Les mesures de température des substrats puis des dépôts sont effectuées juste avant leur passage devant le jet de plasma.

Les thermocouples de type K, de marque TC DIRECT sont montés dans un substrat usiné afin de les placer aussi près que possible de la surface du substrat exposé au jet de plasma et d'estimer ainsi la température de surface du substrat ou de l'interface substrat-dépôt (**Figure C.3-1**). Cette mesure nécessite un branchement des lignes des thermocouples sur un collecteur électrique tournant pour ne pas entraver la rotation des échantillons.

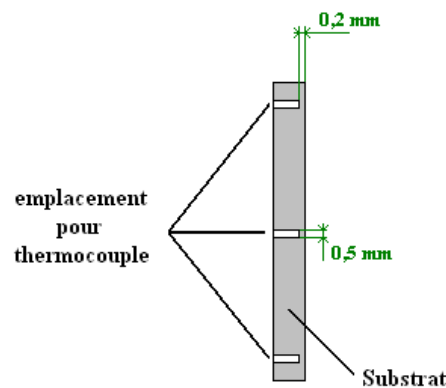


Figure C.3-1 : Schéma d'un substrat usiné permettant d'accueillir des thermocouples

Ces thermocouples sont de type chromel (alliage nickel et chrome) - alumel (alliage nickel, aluminium et silicium). Les alliages sont reliés par deux jonctions. Par effet Seebeck, le thermocouple génère une différence de potentiel qui dépend de la différence de température entre les deux jonctions. Les thermocouples ne mesurent donc pas une température mais une différence de température, qui dans notre cas est la différence de température entre la surface de l'échantillon et la température de l'atmosphère de la cabine de projection mesurée par un capteur.

Le montage du substrat avec thermocouples étant lourd d'utilisation, les mesures de températures ont été principalement réalisées à l'aide du pyromètre. L'usage simultané du pyromètre et des thermocouples a été réservé essentiellement aux essais de collecte des particules individuelles sur le substrat.

La combinaison entre les paramètres de projection (notamment la distance relative torche-substrat) et les hautes températures du milieu plasma peuvent entraîner un fort échauffement des échantillons voire même leur destruction. Pour contrôler la température du substrat, un dispositif de refroidissement cryogénique a été utilisé. Deux buses d'atomisation cryogéniques, placées à 90° par rapport à l'axe de la torche, pulvérisent sous forme de fines gouttelettes un jet de CO₂ liquide (T = -20 °C) à haute pression (entre 2 et 3 MPa) correspondant à un débit pouvant varier entre 12,7.10⁻⁴ et 15,5.10⁻⁴ l/s. Les pressions du gaz d'atomisation et du liquide sont ajustées selon les conditions de projection pour atteindre un équilibre entre les différentes sources thermiques (plasma, particules, cryogénie) aux alentours de la température désirée.

Avant projection, les substrats sont préchauffés à la température souhaitée grâce à plusieurs passages de la torche plasma devant le substrat. Afin de contrôler l'oxydation potentielle des substrats lors du préchauffage, un même temps de préchauffage est appliqué d'un essai à l'autre pour une température donnée. Lors d'une modification des paramètres de projection, l'enthalpie du mélange plasma est ajustée afin de respecter ce temps.

C.3.2. Conditions de projection

Ce paragraphe porte sur les conditions de projection utilisées pour la réalisation des couches soit à partir de suspensions soit à partir de poudre dont les particules sont de taille micrométrique. .

Pour la projection de suspension, nous avons choisi dans un premier temps de travailler avec un mélange de gaz plasmagène binaire Ar-He, qui est caractérisé par une tension d'arc évoluant temporellement sous forme sinusoïdale (mode « take-over ») [33] avec des fluctuations relativement faibles. Ces conditions aident à, d'homogénéiser le traitement thermocinétique du jet de liquide dans le jet de plasma, tant pour sa fragmentation que pour l'évaporation du solvant et la fusion des nanoparticules. Nous avons ensuite évolué vers des mélange de gaz plasmagènes ternaire Ar-He-H₂ afin d'améliorer les transferts de chaleur et de quantité de mouvement; ils correspondent cependant à des jets légèrement moins stables.

Le choix final des paramètres de projection a été effectué à partir (i) de l'observation de l'architecture des revêtements par microscopie électronique à balayage, celle-ci devant être la plus homogène possible et (ii) de la mesure des propriétés mécaniques de la couche, mesurées essentiellement par une technique de nano-indentation.

Pour la projection des particules de poudre de taille micrométrique, le choix des paramètres de projection s'est appuyé sur la stratégie développée par V. Debout (2007) [44].

C.3.2.1. Mélange plasmagène : Débit et nature

Les propriétés de l'écoulement plasma et en particulier sa densité, sa viscosité et sa conductivité thermique peuvent être modifiées en jouant sur les proportions respectives des gaz constituant le mélange plasmagène. L'avantage des mélanges ternaires Ar, He, H₂ est de permettre de jouer sur la viscosité du mélange avec le pourcentage d'hélium, sur son débit massique avec le pourcentage d'argon et sur sa conductivité thermique avec le pourcentage en hydrogène et dans une moindre mesure le pourcentage en hélium.

La stabilité du jet qui peut être altérée par l'ajout d'hydrogène peut être en partie compensée par l'hélium qui a un effet stabilisant.

La zircone a tendance à devenir sous stœchiométrique en oxygène lors de la réalisation d'un revêtement par projection plasma d'arc soufflé, et ce phénomène est favorisé par l'hydrogène présent dans les mélanges de gaz plasmagènes. Il est donc nécessaire de prendre des précautions sur le choix des paramètres plasma afin de limiter la thermo-réduction des particules dans les zones chaudes du jet.

Les mélanges de gaz utilisés pour la projection de suspensions sont les suivants:

- Des mélanges binaires Ar-He, soit avec une part volumique égale d'argon et d'hélium (mélange type 1), soit avec une forte proportion d'argon (mélange type 2). Les premiers assurent un fonctionnement de l'arc en mode « take-over » avec des fluctuations du jet de plasma assez faibles. Les seconds (Ar-He : 67-33% vol.), permettent d'augmenter considérablement la quantité de mouvement et donc la fragmentation du jet de liquide au sein du plasma. (**Tableau C.3-2**)
- Un mélange ternaire Ar-He-H₂, qui assure un bon compromis pour la conductivité thermique du jet et sa viscosité. (**Tableau C.3-2**)

		Débit volumique en gaz (NI/min)			% volumique			Débit volumique total (NI/min)	Débit massique total (g/s)
		Ar	He	H ₂	Ar	He	H ₂		
Ar-He	type 1	30	30	0	50	50	0	60	0,982
		45	45	0	50	50	0	90	1,473
	type 2	90	45	0	67	33	0	135	2,813
Ar-He-H ₂		45	45	3	48,5	48,5	3	93	1,478

Tableau C.3-2 : Mélanges plasmagènes utilisés pour la projection de suspension

Et ceux utilisés pour la projection de poudres micrométriques sont les suivants :

- Un mélange binaire, Ar-H₂ (75-25% vol.), permettant d'obtenir des revêtements relativement plus denses (porosité inférieure à 10%) avec une vitesse de construction du dépôt élevée (5-6 μm/cycle) [50], [179]. Le débit volumique est fixé à 60 NI/min soit 1,359 g/s de débit massique total. (**Tableau C.3-3**)
- Un mélange ternaire, Ar-He-H₂, choisi à partir des travaux de V. Debout (2007) [44], afin d'obtenir un dépôt de porosité élevée. (**Tableau C.3-3**)

	Débit volumique en gaz (NI/min)			% volumique			Débit volumique total (NI/min)	Débit massique total (g/s)
	Ar	He	H ₂	Ar	He	H ₂		
Ar-H ₂	45	0	15	75	0	25	60	1,359
Ar-He-H ₂	12	45	3	20	75	5	60	0,495

Tableau C.3-3 : Mélanges plasmagènes utilisés pour la projection de poudre micrométrique.

C.3.2.2. Intensité du courant d'arc

Une variation de l'intensité du courant d'arc se traduit essentiellement par une variation de la vitesse des particules, la variation de leur température étant moindre [44].

Pour la réalisation de dépôt par projection de suspension, l'intensité a été fixée à 700 A, alors que pour la réalisation de dépôt par projection de particules micrométriques elle a été fixée à 600 A.

C.3.2.3. Diamètre de tuyère

Des tuyères de 6 et 8 mm de diamètre (rapport de surface de 1,8) ont été utilisées afin de faire varier la vitesse des particules, leur temps de séjour dans le jet plasma et donc leur température à l'impact.

C.3.2.4. Distance de projection

Pour les dépôts de suspension, la distance de tir a varié entre 30 et 50 mm ce qui implique un fort flux thermique sur les échantillons et donc un échauffement rapide. Afin de contrôler la température de substrat lors de ce type de projection un fort débit de liquide cryogénique doit lui être associé (12 à 15.10⁻⁴ l/s). Pour les dépôts de particules micrométriques, la distance a varié entre 80 et 120 mm engendrant donc des modifications importantes de l'état thermocinétique des particules à l'impact.

C.3.2.5. Température du substrat

La température de préchauffage du substrat est ajustée à la température de transition du couple substrat/matériau de revêtement, température au delà de laquelle la goutte qui impacte se solidifie en forme de disque. Elle est d'environ 200°C [50] pour le couple zircone- substrat AISI 304 L, mais elle doit être déterminée pour les substrats Haynes® 230. Les valeurs de température de préchauffage choisies et le temps de préchauffage permettent de limiter autant que faire se peut l'oxydation du substrat lors du préchauffage, tout en favorisant un étalement optimal des particules à l'impact.

C.3.2.6. Injection des matériaux

En projection plasma, l'injection du matériau dans le jet de plasma est un des points clés de la réalisation des revêtements car elle conditionne en grande part le traitement thermocinétique des particules dans le jet. L'injection de particules micrométriques ou de particules nanométriques en suspension est réalisée de façon différente.

C.3.2.6.1. Injection de la suspension

Le liquide est injecté mécaniquement dans le jet de plasma. Cette injection utilise un réservoir pressurisé relié à un injecteur dit mécanique à orifice calibré par un insert en saphir. La pression à l'intérieur du réservoir, permet d'ajuster la vitesse du jet liquide issu de l'orifice calibré et sa quantité de mouvement de façon à assurer sa pénétration dans le cœur du jet plasma. La vitesse du jet étant liée à la pression dans le réservoir, il n'est possible de dissocier le débit de liquide de sa quantité de mouvement qu'en modifiant le diamètre de l'orifice calibré. Les orifices de faible diamètre peuvent poser certains problèmes, bouchage, érosion de la buse et nécessitent des pressions importantes du fait des pertes de charge qu'ils occasionnent. Dans cette étude, nous nous sommes limités à des injecteurs de 150, 200 et 250 μm de diamètre. L'injecteur est positionné en dessous de l'axe de la torche (en position « basse ») de façon à ce que le liquide ait une trajectoire initiale opposée au sens de la gravité. Il se situe à 6 mm de la sortie de la tuyère et à 15 mm de l'axe de la torche ; il est positionné avec un angle de 75° par rapport à l'axe de la torche. Le liquide est ainsi injecté à « contre-courant » ce qui favorise sa fragmentation et le temps de séjour des particules.

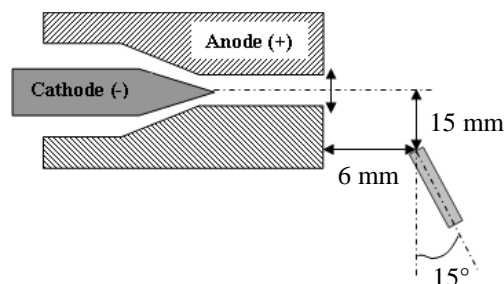


Figure C.3-2 : Position de l'injecteur dans le cas d'une injection de suspension

Afin de préserver l'intégrité de l'injecteur et d'allonger sa durée de vie, il est refroidi en permanence par la circulation du liquide. En effet l'échauffement par l'écoulement plasma pourrait venir décoller l'insert saphir constituant l'orifice calibré. Pour cette raison et pour pouvoir « rincer » le système après projection, le système comporte deux réservoirs (cf. **Figure C.3-3**), l'un rempli d'eau déminéralisée (pour le nettoyage et la phase de démarrage) et l'autre de suspension.

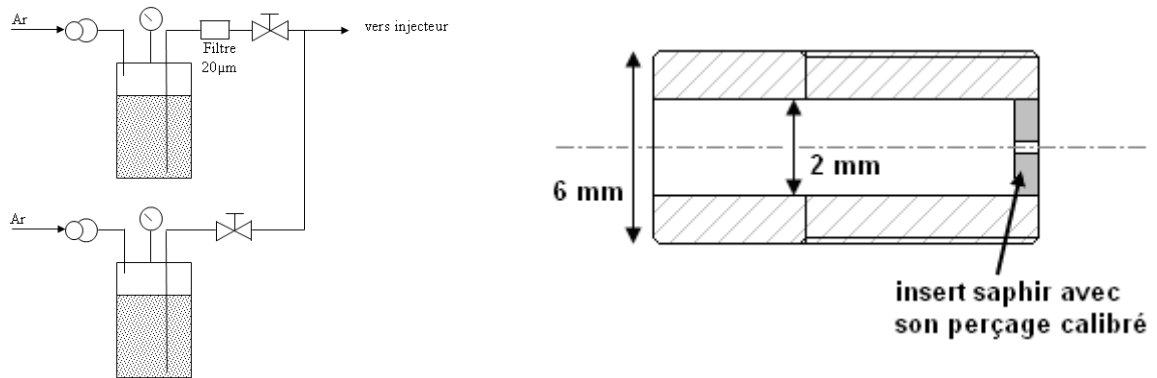


Figure C.3-3 : Système d'injection de la suspension et représentation de l'injecteur

De l'eau circule donc au travers de l'injecteur en phase de préchauffage, la torche est dégagée du circuit de projection le temps d'inverser l'alimentation eau/suspension et que cette dernière soit stabilisée. De plus, la suspension est en permanence en mouvement grâce à un agitateur magnétique.

Afin d'optimiser la pénétration du jet de liquide dans le jet de plasma, une visualisation locale de l'injection et de la fragmentation du liquide au sein du plasma a été effectuée grâce à un dispositif d'ombroscopie laser. Ce dispositif permet de localiser les gouttes de liquide au sein du milieu plasma et donc d'estimer la qualité de l'injection.

C.3.2.6.2. Injection de la poudre micrométrique

L'injection de la poudre est assurée par transport pneumatique. L'injecteur est positionné perpendiculairement à l'axe de la torche, à 6 mm de la sortie de tuyère, et à 7 mm au-dessus ou au-dessous de l'axe de la torche afin de limiter son échauffement. Le diamètre de l'injecteur a été fixé à 1,5 mm.

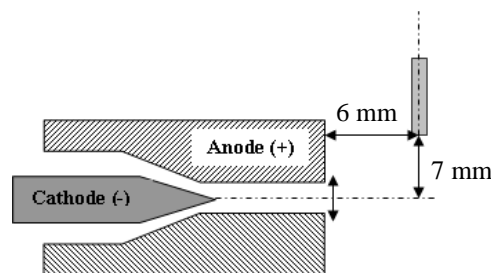


Figure C.3-4 : Position de l'injecteur pour l'injection de la poudre micrométrique

Le distributeur de poudre utilise un plateau tournant avec une rainure calibrée afin de contrôler le débit massique injectée. La poudre est ensuite entraînée vers l'injecteur, à des vitesses plus ou moins importantes, grâce à un gaz porteur (argon) dont le débit est ajusté en fonction des conditions de tir. Les paramètres d'injection sont réglés de façon à obtenir une trajectoire moyenne des particules faisant un angle compris entre 3 et 4° avec l'axe de la torche [180]. Cette déviation a été mesurée lors la réalisation d'un cordon de projection, à partir de la distance entre l'axe de la tuyère et la hauteur maximale du cordon de dépôt associé aux paramètres de tir (le cordon étant réalisé pour un substrat en rotation et une torche fixe). Le DPV-2000 a également été utilisé pour calculer l'angle de déviation à partir de la détermination de la position radiale correspond au flux maximal de particules détectées.

C.3.2.7. Récapitulatif

Les conditions de tirs utilisées pour la réalisation des revêtements sont récapitulées dans le **Tableau C.3-4**.

Torche et type de tuyère		F4VB SULZER METCO à tuyère droite	
Type de projection		Poudre micrométrique	Nanoparticules en suspension
Type		externe perpendiculaire à l'axe de la torche	externe angle de 75° par rapport à l'axe de la torche
Diamètre interne de l'injecteur		1,5 mm	150, 200 ou 250 µm
Positionnement		6 mm par rapport à la sortie de la tuyère 7 mm par rapport à l'axe de la torche	5 mm par rapport à la sortie de la tuyère 15 mm par rapport à l'axe de la torche
Débit de gaz porteur ou pression du réservoir		ajusté (déviations moyennes 3-4°)	ajustée (via système d'ombroscopie)
Débit de poudre ou de suspension		20 g/min	varie en fonction de la pression d'injection et du taux de charge de la suspension
Distance de tir		80, 100 ou 120 mm	30, 40 ou 50 mm
Intensité du courant d'arc		600 A	700 A
Mélange plasmagène		Ar-H ₂	Ar-He Ar-He-H ₂
Composition du mélange plasmagène		75-25% vol.	Type 1 équilibré : 50-50% vol.
		20-75-5% vol.	Type 2 riche en argon : 67-33% vol.
Débit massique total		45-15 NI/min	cf. Tableau III-1 90-45 NI/min
		1,359.10 ⁻³ kg/s	0,982 ou 1,473.10 ⁻³ kg/s
		0,495.10 ⁻³ kg/s	45-45-3 NI/min 1,478.10 ⁻³ kg/s

Tableau C.3-4 : Tableau récapitulatif des conditions de projection utilisées dans notre étude

C.4. Diagnostic des caractéristiques de particules en vol et à l'impact sur le substrat

Après avoir choisi le matériau à injecter, et la forme sous laquelle il sera injecté (voie liquide ou classique), et les paramètres de l'écoulement plasma, il est nécessaire de s'intéresser à l'injection de ce matériau et de la contrôler. En effet, les paramètres plasma vont conditionner les propriétés thermocinétiques des particules à l'impact à la seule condition que le matériau atteigne bien les zones souhaitées de l'écoulement.

C.4.1. Projection de suspension

C.4.1.1. Mesure par ombroscopie laser

C.4.1.1.1. Dispositif expérimental

La fragmentation primaire du jet de liquide puis la fragmentation secondaire des gouttelettes sont observées par ombroscopie laser afin de s'affranchir de la luminosité du jet de plasma. Le dispositif utilisé (LAVISION[®]) est présenté sur la Figure C.4-1. Il permet d'illuminer les particules par un faisceau laser et ainsi d'observer, avec des caméras opposées, l'ombre des particules. Ce dispositif permet donc d'observer les particules au sein de l'écoulement plasma en s'affranchissant de la luminosité de ce dernier.

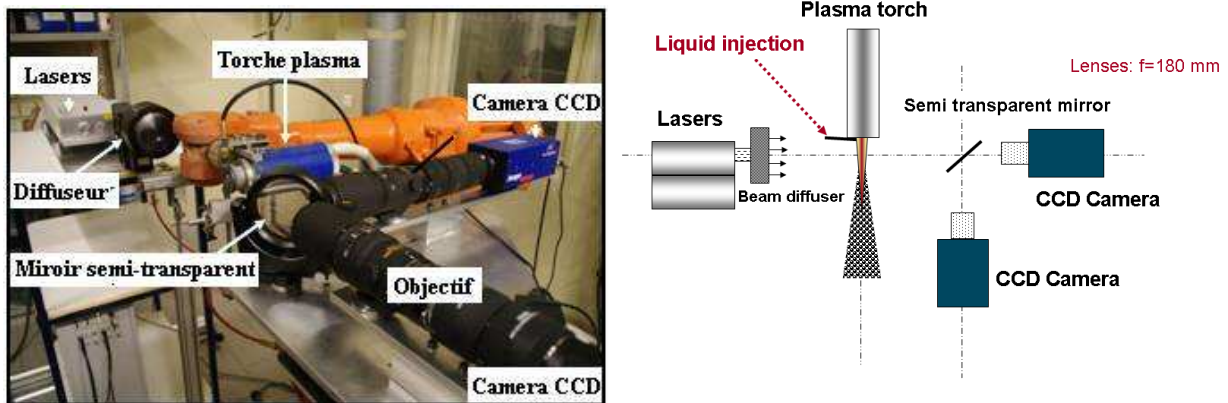


Figure C.4-1 : Dispositif d'ombroscopie laser

La source lumineuse est un laser Nd:YAG pulsé double cavité (nano L-PIV) avec un taux de répétition de 10 Hz ; l'énergie par impulsion à 532 nm est de 140 mJ et leur durée de 8ns. La lumière passe au travers d'un diffuseur qui assure un éclairage homogène (sans « speckle ») ; à la sortie, la durée des impulsions est de 20 ns et leur gamme de longueur d'onde s'étend de 574 à 580 nm. La zone éclairée possède un diamètre de 120 mm et peut être observée à l'aide

de deux caméras (Imager Intense : 1376 par 1040 pixels) munies chacune d'un filtre passe bande centré à 578 nm et d'un objectif (Nikon Af Micro Nikkor) de distance focale 200 mm. Le système peut être utilisé selon 2 modes opérationnels:

- L'observation instantanée du jet avec une seule caméra. Ce mode permet d'observer la position des gouttes dans l'écoulement, leur diamètre et leur distribution.
- L'étude des paramètres cinétiques des gouttes par une technique PIV (Particle Image Velocimetry) basée sur les acquisitions d'une image instantanée avec chaque caméra séparées par dans un intervalle de temps court. La corrélation des deux images permet de déterminer la vitesse des gouttes.

Nous n'avons utilisé que le premier mode de fonctionnement c'est-à-dire en observation instantanée. Pour chaque jeu de conditions de projection, une centaine d'images ont été enregistrées à une fréquence de 10 Hz et un temps d'ouverture caméra de 1 μ s avec une résolution de 10 μ m/pixel.

C.4.1.1.2. Analyse d'image

Un logiciel dédié au système, DaVis[®], développé par la société LAVISION[®] permet le traitement des images. Cependant nous lui avons préféré le logiciel ImajeJ[®] [182] développé par le NIH (National Institute of Health) car il permet la création de macro et ainsi une personnalisation de l'analyse.

L'analyse des images a permis de déterminer le lieu de première fragmentation du jet de liquide, correspondant à l'endroit où le jet subi le cisaillement par le jet plasma. De plus, grâce à un algorithme de traitement d'images, il a été possible d'extraire une distribution granulométrique des gouttes dans le plasma ainsi qu' "une " trajectoire associée. La procédure a consisté à effectuer un seuillage des images après soustraction de l'arrière plan. Puis, pour différentes classes de tailles de gouttes, une analyse granulométrique a été réalisée. Pour cela, chaque image a été découpée en zone de 200 μ m de large perpendiculairement à l'axe de la torche puis le barycentre de la distribution des gouttes a été déterminée dans chaque « tranche ». La trajectoire a été enfin déterminée à partir de la position moyenne de l'ensemble des gouttes, ou de la classe de tailles de gouttes, suivant la distance à la sortie de la torche.

C.4.1.2. Collecte de particules individuelles sur le substrat

Contrairement aux systèmes de « linescan », tests développés par Robert *et al.* (1990) [183] et Bianchi *et al.* (1995) [184], qui permettent de collecter seulement quelques particules grâce à l'utilisation d'une fente, nous avons préféré rester en configuration de projection normale afin de se rapprocher le plus possible des conditions de réalisation d'un revêtement. En effet les montages de type linescan test présentent l'inconvénient de soustraire en grande partie le

substrat au flux thermique apporté par l'écoulement plasma. De plus dans le cas de projection de suspension pour laquelle les distances de projection sont très faibles, il est difficilement concevable d'insérer une fente, même refroidie, entre la torche et le substrat sans entraîner sa destruction.

Les particules ont donc été projetées sur des substrats polis miroirs ou bruts en utilisant une vitesse de déplacement de la torche la plus rapide possible afin de limiter le recouvrement des particules étalées, L'observation des particules collectées a permis de mieux comprendre leur traitement dans le jet de plasma, et également de déterminer l'existence ou non d'une température de transition pour des particules à l'échelle nanométrique.

C.4.2. Projection de particules micrométriques

C.4.2.1. Mesure de la vitesse et de la température des particules

Nous avons estimé la vitesse et la température des particules à l'aide d'un système DPV-2000 (TECNAR) [129].

Le montage expérimental, installé dans l'enceinte de projection, comprend un module de déplacement à deux axes permettant à une cellule d'acquisition optique d'enregistrer le rayonnement des particules dans un plan parallèle au plan de sortie de la torche de projection. Le principe de fonctionnement du dispositif est schématisé sur la **Figure C.4-2**. Le capteur optique est équipé de deux fentes séparées de 90 μm permettant, lors du passage d'une particule chaude d'enregistrer deux signaux lumineux distincts. La vitesse des particules est déduite de leur temps de passage entre 2 points déterminés par les fentes et le grandissement de la lentille. Leur température de surface est estimée à l'aide d'un pyromètre bi-chromatique fonctionnant à 750 et 1650 nm, en supposant que les particules sont des corps gris. Les données recueillies sur les particules font l'objet d'une analyse statistique sur les caractéristiques d'une large population de particules (quelques centaines à quelques milliers). Le temps d'acquisition de ces données est d'environ une minute mais peut varier d'une condition de projection à l'autre [130].

Un étalonnage en vitesse du dispositif est effectué à l'aide d'un boîtier de calibrage comprenant une lampe à ruban de tungstène positionnée derrière un disque tournant de vitesse variable percé de deux trous pour simuler le passage d'une particule. L'étalonnage en température consiste à faire varier l'intensité de la lampe et à calculer les coefficients correctifs entre les valeurs théoriques et les valeurs lues.

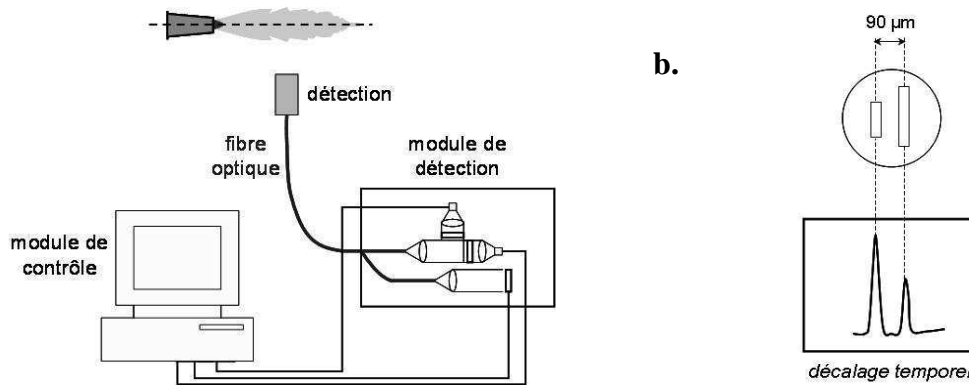


Figure C.4-2 : a. Schéma de principe du dispositif DPV-2000, b. principe de fonctionnement des masques

Pour notre étude, la sonde optique a été alignée avec l'axe de la torche. Puis une étape de centrage de la sonde sur la zone où le flux de particules incandescentes est maximal a été effectuée afin de déterminer la déviation de jet [91]. En cette position, les valeurs des vitesses et des températures des particules sont relevées puis une cartographie en vitesse et température est dressée sur le plan pouvant être décrit par la tête de lecture. Les valeurs obtenues possèdent une incertitude de l'ordre de 5% pour les vitesses et une surestimation de l'ordre de 100°C pour les températures (avec un seuil de détection compris entre 1400 et 1700°C en fonction de la taille des particules) [44].

C.4.2.2. Collecte de particules micrométriques projetées sur la couche de zircone yttrée « nanostructurée »

La collecte des particules s'est déroulée suivant le même mode que celui utilisé pour les particules nanométriques. Le débit de poudre a été fixé à 5 g/s pour limiter le recouvrement des particules. La collecte a été effectuée en surface d'un revêtement « optimisé » réalisé par projection de suspension et d'épaisseur constante (aux alentours de 50 μm).

Cette collecte a permis d'étudier le facteur d'étalement des particules en fonction des paramètres de projection, leur degré de fusion, mais également la température de transition pour des particules de zircone micrométriques sur une couche de zircone nanostructurée.

C.5. Caractérisation de la microstructure et de l'architecture des dépôts

L'architecture des dépôts a été observée par microscopie optique ou électronique (MEB), sur des sections transversales polies ou des fractures transversales. Une analyse des images a été réalisée afin d'extraire les caractéristiques souhaitées (fissuration, architecture, taux d'infondu...).

La porosité des revêtements a été mesurée par des méthodes volumétriques (poussée hydrostatique et pycnométrie à hélium) et par analyse d'images. Les phases cristallographiques ont été déterminées par diffraction des rayons X.

C.5.1. Préparation des échantillons

Avant caractérisation, des étapes de préparation sont nécessaires ; elles peuvent être séparées en deux catégories selon le type d'échantillons : découpés ou autoportés c'est à dire séparés du substrat.

Dans le premier cas, les plaquettes issues de la projection sont placées dans une enceinte sous vide primaire pour être dégazées puis imprégnées de résine époxy (référence *EpoFix* de STRUERS). Cette étape favorise la pénétration de la résine au cœur des revêtements et ainsi augmente la résistance mécanique des échantillons [181]. Après imprégnation et passage dans une étuve à 80°C pendant 1h, les échantillons sont découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse (*Secotom-10*, STRUERS) en objets de dimension plus petite pour permettre l'observation de la section en s'affranchissant des effets de bords pouvant exister aux extrémités des plaquettes initiales.

Pour obtenir des échantillons autoportés, les revêtements sont désolidarisés des substrats par attaque acide. Cette attaque consiste à plonger à température ambiante les couples dépôt/substrat dans un mélange d' « eau régale » : HCl 30 ml + HNO₃ 10 ml + H₂O 30 ml. ; elle permet de dissoudre l'interface substrat/dépôt et de décoller ce dernier. Le dépôt est ensuite rincé à l'eau puis séché à l'étuve. Cette attaque chimique a été choisie car elle n'a pas d'effet sur la microstructure [44], et sur la composition des revêtements, les éléments Zr et Y présentant un taux de dissolution très faible dans les solutions HCl et HNO₃) [185].

C.5.2. Mesure de la densité et de la porosité des dépôts

Afin de mesurer la porosité des revêtements trois techniques ont été utilisées :

- L'intrusion de liquide (eau) suivant le principe de la poussée d'Archimède.
- La pycnométrie hélium
- L'analyse d'image

Le principe des mesures par intrusion de liquide et pycnométrie à hélium est présenté en Annexe. Cependant, il est difficile pour ces deux techniques d'établir une incertitude sur la mesure de par la mise en œuvre de l'essai qui est très dépendante de l'opérateur. Pour cela les mesures sont répétées une dizaine de fois puis sont moyennées.

Concernant, l'analyse d'images, la mesure est effectuée sur une dizaine d'images puis les résultats obtenus sont de nouveau moyennés. Afin d'obtenir des informations concernant la porosité, il est nécessaire de seuiller l'image en noir et blanc et d'établir une proportion entre les deux couleurs.

C.5.3. Micrographies optiques et électroniques des dépôts

C.5.3.1. Préparation métallographiques des échantillons

L'observation des échantillons en microscopie est réalisée sur la zone centrale du dépôt afin de s'affranchir de tout effet de bord. Les échantillons sont préparés selon le même mode opératoire que celui décrit précédemment (cf. Chapitre III – C.5.1). Les dépôts autoportés sont cassés pour observer directement la fracture en microscopie, alors que les échantillons découpés doivent être préalablement polis.

Avant polissage, les échantillons sont enrobés dans des moules de 30 millimètres de diamètre (modèle *FixiForm*, STRUERS) avec une résine époxy identique à celle utilisée précédemment (*Epofix* de marque STRUERS). Le polissage, proprement dit, est réalisé sur une polisseuse automatique (*Tegrapol-21*, STRUERS) en utilisant successivement des papiers abrasifs SiC, en présence d'eau comme lubrifiant, puis des feutres imprégnés de suspension diamantée de différentes granulométries. La gamme de préparation par polissage des échantillons est présentée dans le **Tableau C.5-1**.

Les deux vitesses de rotation (cf. **Tableau C.5-1**) correspondent à la rotation de la tête support d'échantillon et à celle du plateau accueillant le disque de polissage (cf. **Tableau C.5-1**). L'ensemble des éléments référencés dans le tableau correspond à des matériels commercialisés par la société STRUERS.

Etape	Papier / Feutre	Abrasif	Force (N)	Temps (min)	Vitesse rotation (tours/min)	Sens de rotation
1	Papier SiC	220	30	5	150 / 150	Opposé
2	Papier SiC	320	25	3	150 / 150	Opposé
3	Papier SiC	500	25	3	150 / 150	Opposé
4	Papier SiC	800	25	3	150 / 150	Opposé
5	Papier SiC	1000	25	3	150 / 150	Opposé
6	Papier SiC	1200	25	3	150 / 150	Opposé
7	Feutre DP DAC	Diamant 3 µm	25	5	150 / 150	Opposé
8	Feutre MD NAP	Diamant 1 µm	20	3	150 / 150	Identique (2 min) Opposé (1 min)

Tableau C.5-1 : Gamme de polissage des revêtements de zircone yttrée et de leur substrat.

C.5.3.2. Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

La microscopie optique permet d'observer une surface par réflexion de la lumière. Pour cela, une source lumineuse, dans le domaine du visible, éclaire la zone à observer d'un échantillon. Cette surface réfléchit les photons qui, passant à travers différentes lentilles, fournissent une image agrandie de la zone éclairée. Cependant afin d'avoir une assez bonne résolution, la surface doit la plus plane possible afin de transmettre les photons dans une seule direction. Le microscope utilisé dans l'étude est de type BX60M de marque OLYMPUS permettant des grossissements allant de x10 à x500. La faible profondeur de champ et la résolution ne permettent pas l'observation d'objet de taille inférieure à environ un micron.

La microscopie électronique à balayage (MEB) [186], est une technique basée sur les principes de l'interaction rayonnement matière permettant l'obtention d'images hautes résolutions. Le pouvoir de résolution dépend de la longueur d'onde utilisée et de la qualité des lentilles grossissantes. Les microscopes électroniques n'utilisant plus de photons mais des électrons ont donc des sources possédant une longueur d'onde beaucoup plus faible, et le choix d'une source d'émission d'électrons adaptée permet d'obtenir pour un fort courant d'émission une tache plus ou moins fine (notion de « brillance » de la source d'émission).

Dans le principe, une source émettant un faisceau d'électrons collimaté par des lentilles électromagnétiques balaye la surface de l'échantillon à analyser où se produisent diverses interactions détectées par des capteurs. Trois types d'interaction électrons matière créant des ionisations de surface sont utilisés dans ces microscopes (cf. Figure C.5-1) et chacune possèdent un détecteur associé :

- Les électrons secondaires, correspondant aux électrons éjectés des couches superficielles proches de la surface lors de l'interaction entre les électrons primaires du faisceau et la matière. Ces électrons possèdent une faible énergie cinétique et peuvent être facilement déviés sous une faible différence de potentiel, ce qui permet d'en collecter un grand nombre et ainsi d'obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit. Etant donné que ces électrons proviennent des couches superficielles, ils sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon et permettent donc d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés, correspondant aux électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon ; ils ont réagi de façon quasi élastique. Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. De plus, ils sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les atomes de masse atomique les plus lourdes réémettent plus d'électrons que ceux de masse atomique

plus légère. Il est donc possible, grâce à ce type d'électrons, d'obtenir des informations, de façon qualitative, sur l'homogénéité chimique de l'échantillon.

- Le rayonnement X, correspondant au rayonnement émis lors de la désexcitation d'un atome des couches internes due à l'impact d'un électron primaire incident à haute énergie. Par couplage avec un spectromètre à rayons X, une analyse élémentaire peut être effectuée en dispersion d'énergie (Spectrométrie Dispersive en Energie SDE ou Energy Dispersive Spectroscopy EDS).

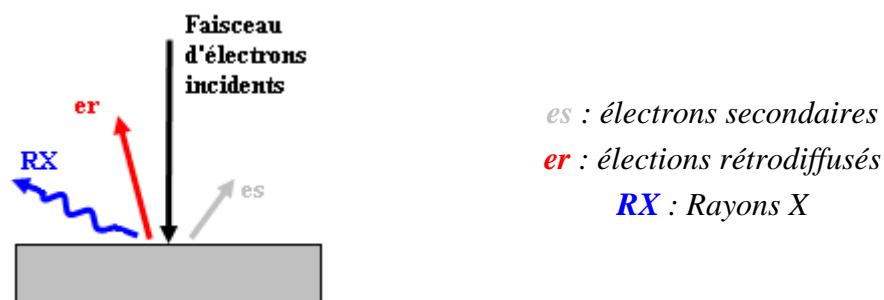


Figure C.5-1 : Interactions rayonnement matière en microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour notre étude, nous avons utilisé deux types de microscope : un MEB type XL30 de marque PHILIPS, possédant pour source un filament de tungstène traversé par un courant de chauffage (émission thermo-ionique des électrons), et permettant la réalisation d'images jusqu'à un grossissement de x6000. Ce MEB est également équipé d'un détecteur EDS de marque OXFORD INSTRUMENT à diode solide Si-Li. Le second MEB utilisé est un MEB FEG (Field Emission Gun) haute résolution 7400F de marque JEOL permettant la réalisation d'images jusqu'à un grossissement x100 000.

C.5.3.3. Analyse d'image

Différentes analyses d'image ont été effectuées pour décrire les revêtements projetés. Dans un premier temps, ces revêtements sont analysés par microscopie optique afin d'obtenir une vision d'ensemble de la couche et ainsi permettre la mesure de l'épaisseur. Les mesures sont effectuées sur 10 images différentes observées grâce à un objectif avec un grandissement de 50.

Cependant ce type de microscopie se trouve vite limité par sa résolution, notamment pour les revêtements nanostructurés. Des analyses complémentaires ont donc été effectuées sur les échantillons observés en microscopie électronique à balayage, aussi bien sur les échantillons en « fracture » que sur les sections polies.

Le taux de porosité des revêtements nanostructurés peut donc être mesuré, de préférence à partir d'échantillon en « fracture » afin de s'affranchir de phénomènes de « beurrage » de pores lors du polissage, à partir d'un seuillage de l'image en niveau de gris grâce au logiciel d'analyse d'image Image J [182]. Une estimation de la taille des pores, ou de la taille des

grains constituant la structure, peut également avoir lieu, et est calculée à partir des diamètres de Féret, correspondant à la distance entre deux tangentes parallèles à des cotés opposés d'un pore. Cependant, la difficulté de cette analyse réside dans la qualité de l'échantillonnage effectué et la reproductibilité d'un expérimentateur à un autre. Pour les éléments de petites tailles, les résultats issus de cette technique, contrairement à des techniques de type USAXS [187] (Ultra Small Angle X-ray Scattering) ou de micro-tomographie [188], ne sont donc pas « vrais » mais permettent une étude comparative sur les différents échantillons.

C.5.4. Diffractométrie à rayons X

Les phases cristallines des revêtements plasma, nanostructurés ou microstructurés ont été identifiées à l'aide d'un diffractomètre de rayons X de marque PANalytical. L'appareil utilise une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,05406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$), un filtre K_{β} , un monochromateur arrière à lame de graphite et est paramétré avec une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. Les analyses sont réalisées pour les angles 2θ compris entre 10 et 110° avec un temps de comptage de 1,5 s et un pas de 0,02°.

C.6. Caractérisation des surfaces et des interfaces

C.6.1. Mesure de la rugosité

Le profil de surface est mesurée grâce à un rugosimètre de type Perthometer PGK 120 de marque MAHR, possédant une pointe diamant MFW 250 de rayon de 2 μm à 90°.

Une série de 10 mesures est effectuée et les différents paramètres de rugosité sont moyennés. Les paramètres les plus intéressants sont l'écart moyen de rugosité R_a (moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil sur la longueur de mesure), la hauteur individuelle de profil R_t (somme des plus grandes hauteurs de saillies et des plus grandes profondeurs de creux) et la mesure d'asymétrie S_k .

C.6.2. Microscopie à force atomique : AFM

Le microscope à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) est un microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon en scannant cette dernière par une pointe très fine.

Le principe l'AFM repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction (forces d'origines quantique et électromagnétique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals ...) entre les atomes de la pointe de rayon de courbure très faible (typiquement 5 à 20 nm) et les atomes de la surface d'un substrat. Ces forces sont fonction des paramètres physico-chimiques liés aux matériaux et à leur environnement et de la distance pointe-échantillon.

Le microscope utilisé pour l'obtention des clichés AFM est un Nanoscope II de marque DIGITAL INSTRUMENTS. Il possède une résolution horizontale de 0,2 nm pour un champ de mesure de $130 \mu\text{m}^2$ et sa résolution verticale est de 0,01 nm avec un débattement maximum de $7,5 \mu\text{m}$.

C.6.3. Spectrométrie photoélectronique X : XPS

La spectrométrie photoélectronique X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry) est une méthode physique d'analyse chimique, apparue dans les années 1960, anciennement dénommée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Tout comme pour la microscopie, cette technique est basée sur le principe de l'interaction rayonnement-matière. En effet, un faisceau de rayons X monochromatiques irradie la surface à analyser, et provoque une ionisation de la matière qui répond en émettant des photoélectrons. Un capteur mesure l'énergie cinétique de ces photoélectrons et permet d'obtenir un spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

Pour notre étude nous avons utilisé un XPS type Axis Ultra de marque KRATOS (Manchester, RU). Ce spectromètre utilise la raie Al $K_{\alpha 1}$ ($E = 1486,6 \text{ eV}$), avec une énergie de passage de l'analyseur hémisphérique réglé à une valeur constante (20 eV pour un spectre dit de haute résolution et de 160 eV pour un spectre global). Les énergies de liaisons sont étalonnées en utilisant la position des pics Au $4f_{7/2}$ et Cu $2p_{3/2}$ à respectivement 84,0 et 932,7 eV. Par la suite une correction du décalage en énergie, due aux effets de charge, est effectuée en fixant le pic C 1s à une énergie de 284,6 eV. L'analyse est effectuée sur une surface de $300700 \mu\text{m}^2$ et une profondeur de quelques nanomètres.

C.6.4. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique utilisant un faisceau d'électrons « transmis » au travers d'un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Contrairement aux autres techniques de microscopie, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde du faisceau incident mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

Il est donc nécessaire de placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran phosphorescent, ou une caméra, qui transforme l'image électronique en image optique. Concernant les échantillons cristallins, il est également possible de visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon.

Pour cette étude, un microscope électronique à transmission de type JEOL 2010 (JEOL, Tokyo, Japon) possédant une source à émission de champ et permettant de travailler avec une tension d'accélération de 200 keV a été utilisé. Ce microscope est également capable de

fonctionner en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), c'est-à-dire de balayer le faisceau transmis sur une surface de l'échantillon. Cette caractéristique permet par analyse EDS d'obtenir une cartographie chimique de l'échantillon à l'échelle de résolution du microscope.

C.7. Caractérisation mécanique des revêtements

Deux techniques principales ont été utilisées, la microdureté Vickers pour déterminer la dureté des couches microstructurées principalement, et la nano-indentation pour obtenir des informations sur la dureté et le module d'Young des couches nanostructurées.

C.7.1. Micro-dureté Vickers

Des tests de micro-dureté sont effectués sur les dépôts via un microduromètre *Duramin* de marque STRUERS.

Nous avons généralement effectué ces tests sur la tranche d'une section polie des échantillons, au sein même de la couche de zircon. Cependant, dans le cas de revêtement de faible épaisseur, tel que les dépôts réalisés par projection de suspension, la diagonale de l'empreinte peut être trop grande en comparaison de l'épaisseur de la couche. Pour ce type de revêtement, les essais ont donc été réalisés sur la surface du revêtement, mais les résultats obtenus nécessitent d'être maniés avec précaution. En effet, l'épaisseur du dépôt n'étant pas très grande devant la profondeur de l'empreinte, les valeurs obtenues correspondent à une dureté présentant une composante due au substrat et une composante due au dépôt.

Chicot et Lesage (1995) [194] ont dressé une revue des différentes possibilités pour extraire la valeur absolue de dureté d'un revêtement quelle que soit sa nature. Le modèle retenu dans cette étude, pour extraire la valeur de dureté lors d'une indentation à la surface de l'échantillon, a été développé par *Jönsson et Hogmark (1984) [195]* et peut s'exprimer par l'équation C-3 :

$$(C-3) \quad H_m = H_s + \left(2 \cdot c \cdot \frac{t}{d} - \left(c \cdot \frac{t}{d} \right)^2 \right) \times (H_f - H_s)$$

où H_m est la dureté mesurée, H_s la dureté du substrat, H_f la dureté réelle du revêtement, t l'épaisseur du revêtement, d la longueur moyenne des diagonales de l'empreinte Vickers et c une constante valant 0,5 pour un matériau fragile et 1 pour un matériau ductile.

C.7.2. Nano-indentation

Le test de nano-indentation est particulièrement bien adapté à la mesure des propriétés mécaniques locales de films minces. Il permet en particulier de déterminer leur dureté et leur

module d'Young. La dureté est obtenue à partir d'une empreinte sous une charge connue, et le module d'Young à partir de la courbe charge-décharge d'une indentation [196].

Pour notre étude nous avons utilisé un nano-indenteur *Nano Indenter XPTM* de marque MTS NANO INSTRUMENTS. La pointe est en diamant de type Berkovitch (pyramide à base triangulaire). La charge est appliquée à la colonne de l'indenteur par l'intermédiaire d'une bobine insérée dans un aimant, comme présenté sur la **Figure C.7-1**. La force à appliquer est donc contrôlée par le courant circulant dans la bobine. De plus, des ressorts de rappel et de maintien permettent d'assurer le guidage de la colonne perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Le déplacement est mesuré par la variation des capacités. L'ensemble est monté sur un bâti qui possède une rigidité très élevée puis sur une table anti-vibration.

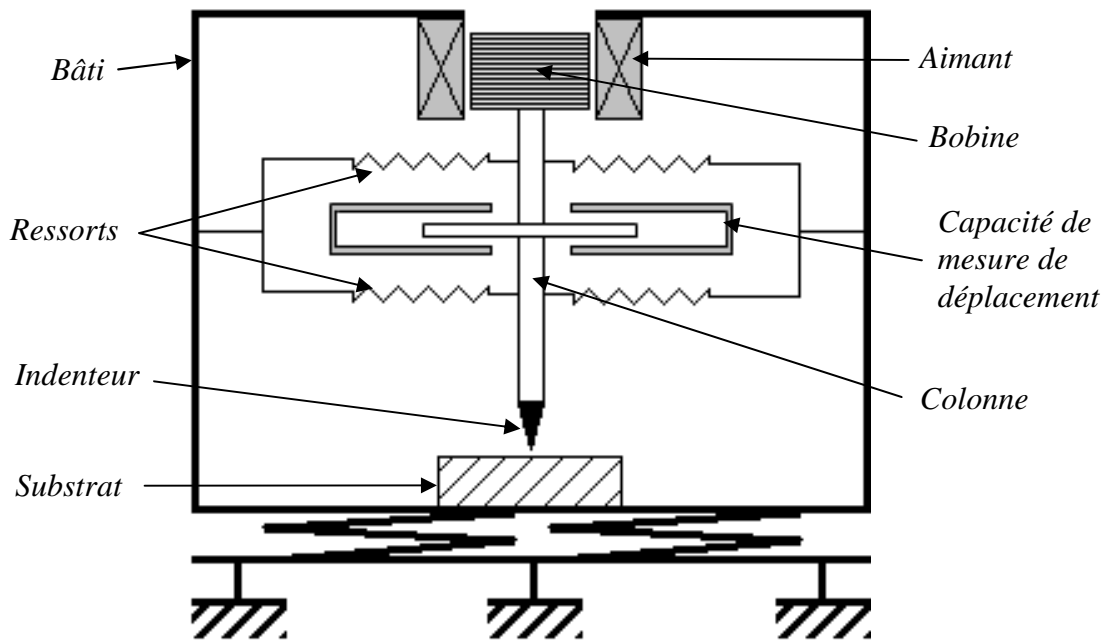


Figure C.7-1 : Schéma descriptif du nano-indenteur.

Le nano-indenteur utilise un mode de mesure spécifique appelé CSM (Continuous Stiffness Measurement) qui permet par une légère oscillation dynamique de l'indenteur de mesurer la raideur de contact en continu pendant la charge au lieu de s'intéresser uniquement au point de décharge [197], [198]. Nous avons utilisé une fréquence d'oscillation de 45 Hz avec une vitesse de déformation constante de $0,05 \text{ s}^{-1}$ correspondant à un déplacement de 2 nm entre chaque harmonique.

La dureté H (en MPa) est définie par la charge maximale appliquée P_{max} divisée par la surface horizontale projetée A (à la profondeur $h = h_{max}$), selon l'équation C-4 :

$$(C-4) \quad H = \frac{P_{max}}{A}$$

La surface projetée correspond à la surface de contact entre l'indenteur et la surface de l'échantillon lorsque la charge maximale est appliquée.

Cette valeur de dureté diffère de la valeur mesurée par micro-indentation Vickers conventionnelle, définie par le rapport entre la charge maximale appliquée rapportée à la surface projetée résiduelle (quand la profondeur $h = h_p$). De grandes différences peuvent alors subvenir sur les valeurs notamment lorsque le retour élastique de la partie décharge est très important.

La **Figure C.7-2** présente une courbe de charge-décharge d'un essai de nano-indentation.

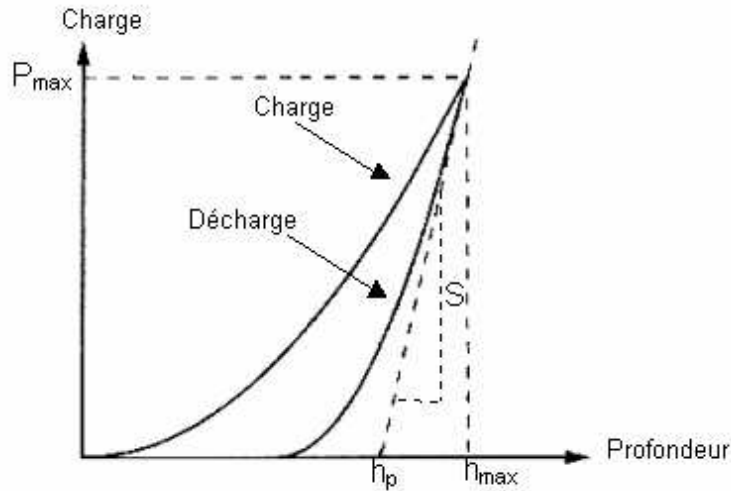


Figure C.7-2 : Courbe de charge-décharge d'un essai de nano-indentation [199]

Le module d'Young est calculé à partir de la raideur de contact S , correspondant à la pente en début de décharge, grâce à la méthode d'analyse d'Oliver et Pharr [196], qui peut être reliée à la géométrie du contact par l'équation C-5 :

$$(C-5) \quad S = \frac{dP}{dh} = \beta \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A}$$

où A est l'aire de contact projetée résiduelle sous charge, E_r le module élastique réduit et β un facteur correctif appelé facteur de forme dont la valeur est égale à 1,034, pour un indenteur Berkovitch, d'après *Martinez et al. (2001)* [202].

Le module élastique réduit E_r prend en compte les déformations élastiques apparaissant à la fois dans l'échantillon et dans l'indenteur. Il est défini par l'équation C-6 :

$$(C-6) \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

où E et ν correspondent respectivement au module d'Young et au coefficient de Poisson de l'échantillon, et E_i et ν_i à ceux de l'indenteur. Les valeurs classiques pour un indenteur en diamant sont $E_i = 1141$ GPa et $\nu_i = 0,07$. Le coefficient de Poisson de la zircone utilisée pour le revêtement n'est pas connu exactement. Il a donc été fixé à 0,25 qui est une valeur médiane

pour une céramique. Il faut noter qu'une erreur de 50% sur la valeur du coefficient de Poisson n'entraîne qu'une erreur de 10% sur la valeur du module d'Young calculé à partir de la courbe de charge-décharge.

L'aire de contact résiduelle A correspond à la surface projetée résiduelle, c'est-à-dire à l'aire de contact restant entre l'indenteur et la surface en tenant compte du retour élastique du matériau en début de décharge, pour une profondeur h_p définie par l'équation C-7 :

$$(C-7) \quad h_p = h_{\max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{S}$$

avec $\varepsilon = 0,75$ pour un indenteur de type Berkovich.

L'aire de contact est alors définie par l'équation C-8 :

$$(C-8) \quad A(h_p) = 24,56 \cdot h_p^2 + C_1 h_p^1 + C_2 h_p^{1/2} + C_3 h_p^{1/4} + \dots + C_8 h_p^{1/128}$$

où les termes C_1 à C_8 sont des termes correctifs qui tiennent compte de l'usure de la pointe.

Il est donc nécessaire de procéder à une calibration. Pour cela, une série d'indents est réalisée sur un matériau (silice fondue) dont le module réduit E_r est parfaitement connu. En utilisant l'équation C-5, il est alors possible de remonter à l'aire de contact A .

Cette technique de caractérisation n'est applicable qu'à des milieux élastiquement homogènes.

Nous avons effectué les tests sur la tranche de sections polies ; la profondeur maximale d'indentation a été fixée à 400 nm de façon à ce que la zone modifiée par l'indentation n'interfère pas avec le substrat ou la résine époxy d'enrobage de l'échantillon.

C.8. Caractérisation des propriétés thermiques du revêtement

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'YSZ 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 μm). Les valeurs de diffusivités sont moyennées à partir d'une série de 5 mesures pour chaque température sur la gamme de 50 à 250 °C.

C.9. Caractérisation de l'adhérence des revêtements

L'adhérence des revêtements est une des propriétés essentielles pour l'application visée. Il est donc indispensable de la caractériser au mieux. Pour ce faire, nous avons du utiliser des techniques différentes pour la couche élaborée par projection de suspensions et pour le système bicouche.

En effet, les couches réalisées par projection de suspension ont une épaisseur comprise entre 20 et 120 μm , et leur adhérence ne peut être déterminée par les méthodes utilisées classiquement pour les couches obtenues par projection plasma. Nous avons donc utilisé successivement le scratch test et la technique d'indentation Vickers.

D'autre part, l'épaisseur du système bicouche étant beaucoup plus élevée, nous avons caractérisé son adhérence par une technique conventionnellement utilisée pour les dépôts de projection thermique : les tests de traction.

C.9.1. Test de la rayure : Le scratch-test

Le scratch-test est traditionnellement utilisé pour caractériser l'adhérence de couches minces sur divers types de substrat. Ce test consiste à rayer la surface d'un substrat revêtu avec une pointe diamant type Rockwell (cf. **Figure C.9-1**). La force normale est appliquée sur la surface de l'échantillon de façon continue pendant la rayure. Un accéléromètre piézoélectrique détecte l'émission acoustique produite lors de l'écaillage du revêtement. L'intensité de cette émission acoustique dépend de la nature de la rupture (arrachement de grains, fissuration, écaillage du revêtement, ...).

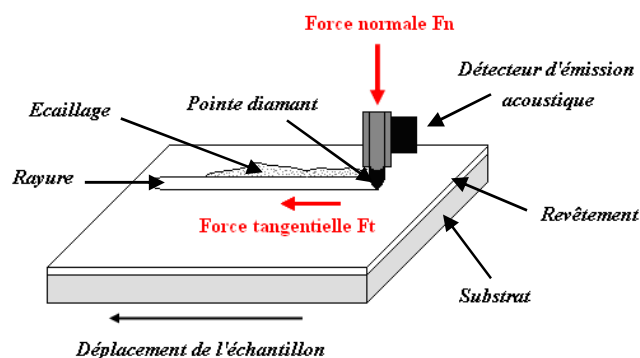


Figure C.9-1 : Schéma de principe du test de la rayure ou scratch-test

L'analyse qualitative de la résistance mécanique du revêtement peut être réalisée à partir de l'intensité de l'émission acoustique et de la force normale appliquée au moment de la rupture. L'examen visuel de la rayure permet d'obtenir des informations complémentaires sur la taille, la nature et la répartition des fissures.

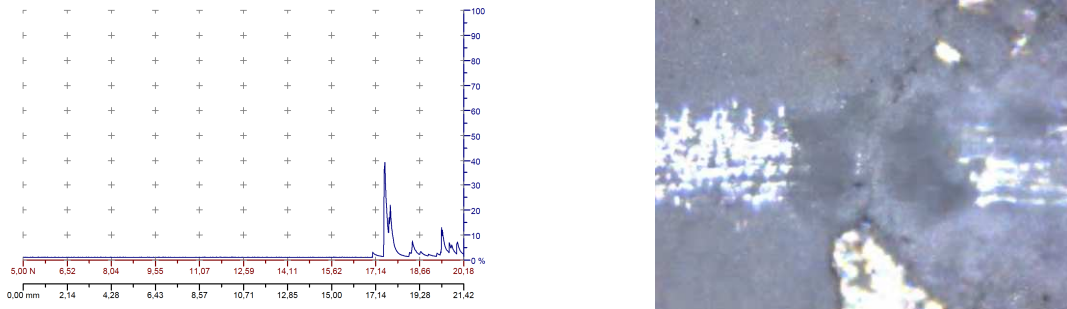


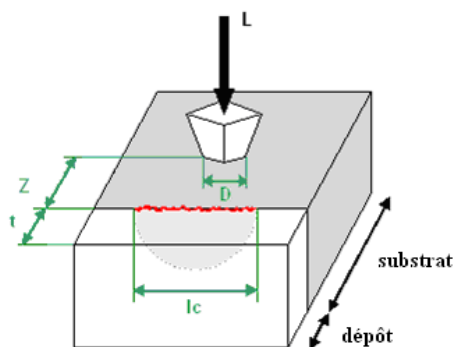
Figure C.9-2 : a. Enregistrement de l'émission acoustique en fonction de la charge appliquée, b. Ecaillage associé pour un échantillon de zircone yttrée nanostructurée.

Nous avons utilisé un scratch test *Revetest Xpress* de marque CSM INSTRUMENTS. Ce système est spécialement adapté aux revêtements durs réalisés sur des substrats durs. La dureté du couple substrat-revêtements doit être également déterminée pour aider à l'interprétation des résultats.

C.9.2. Test par indentation Vickers : Vickers Indentation Cracking (VIC) test

C.9.2.1. Principe de la mesure

Contrairement à l'indentation interfaciale, cette technique peut être utilisée pour des couches de faible épaisseur. Elle consiste à créer une déformation plastique en déplaçant la position de l'indentation suivant une section de coupe du substrat. Cette déformation perturbe plus ou moins l'interface, suivant la position de l'indentation par rapport à cette dernière, et engendre donc également un état de contraintes pouvant entraîner la rupture adhésive de l'interface. La relation entre la distance d'indentation par rapport à l'interface, la charge appliquée à l'indenteur et la longueur de la fissure permettent d'obtenir des informations sur l'adhérence du revêtement.



Z : distance d'indentation
 t : épaisseur du revêtement
 D : diagonale moyenne de l'empreinte Vickers
 L : charge appliquée à l'indenteur
 lc : longueur de fissure visible à l'interface

Figure C.9-3 : Schéma mettant en évidence la réalisation du test VIC

Afin de réaliser le test, l'échantillon est coupé en deux et poli sur la tranche, sans enrobage dans de la résine époxy, de façon à obtenir la surface la plus propre possible pour une observation au microscope. De plus, afin de limiter les contraintes sur les revêtements lors de l'étape de polissage, un montage spécifique, présenté sur la **Figure C.9-4**, a été utilisé. Deux échantillons sont polis simultanément, de façon manuelle, et les surfaces des revêtements sont positionnées face à face dans le montage. Comme pour la préparation métallographique, une succession de disques de polissage SiC et de feutre, avec une suspension diamantée, sont utilisés (voir paragraphe **C.5.3.1**).

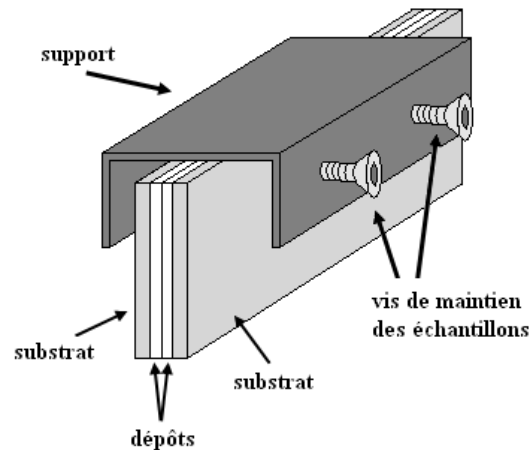


Figure C.9-4 : Montage utilisé pour le polissage des échantillons sur la tranche

Chaque échantillon est par la suite maintenu, sur la tranche, dans un étau afin de pouvoir réaliser les indentations avec un macroduromètre à pointe Vickers, de marque WÖLPERT, sous des charges comprises entre 10 et 300 N.

Nous avons réalisé quinze indentations par échantillon, en faisant varier la distance entre le centre de l'empreinte et l'interface, sous cinq charges différentes. La distance d'indentation et la longueur de fissure correspondant à chaque charge sont ensuite mesurées par microscopie optique.

C.9.2.2. Analyse des résultats

Les essais réalisés permettent de tracer sur un graphique la courbe mettant en relation, pour une charge donnée, la longueur de fissure obtenue à l'interface avec la distance d'indentation entre l'empreinte Vickers et l'interface. Il faut noter que pour des indentations proches de l'interface, la déformation plastique du substrat peut être telle que l'énergie emmagasinée à l'interface soit suffisante non plus pour fissurer l'interface mais pour créer une rupture intrinsèque du revêtement.

La longueur de fissure aura donc tendance à augmenter lors d'une diminution de la distance d'indentation par rapport à l'interface. Puis une dissipation de l'énergie, emmagasinée à l'interface, entraînera une rupture à travers le revêtement, et ce jusqu'à un point critique C.

Ce dernier correspond à la distance d'indentation limite pour laquelle la demi-diagonale de l'empreinte Vickers est égale à la distance de l'empreinte par rapport à l'interface. La représentation schématique de la courbe de fissuration est représentée sur la **Figure C.9-5** ; Ce type de graphique permet d'identifier différentes zones correspondant aux modes possibles de rupture du revêtement

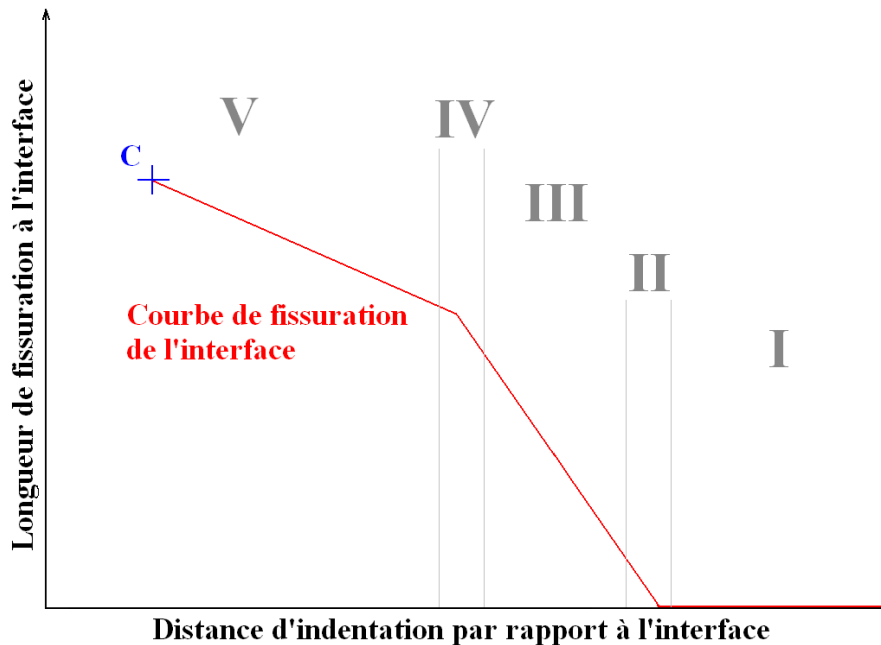


Figure C.9-5 : Représentation schématique de la courbe de fissuration

Sur la **Figure C.9-5**, on peut identifier cinq zones correspondant au changement de pente de la courbe. Chacune correspond à un mode de fissuration bien défini représenté sur la **Figure C.9-6**.

Pour une charge constante, une empreinte Vickers engendre, selon *Lawn* [200], une déformation plastique sphérique autour de l'empreinte. Lorsque la distance d'indentation est grande, la déformation plastique engendrée n'entraîne pas de rupture à l'interface (Mode I). Lorsqu'on diminue la distance d'indentation par rapport à l'interface, on observe une fissuration verticale du dépôt (Mode II) puis une rupture de l'interface sur une longueur dépendant des paramètres d'indentation (Mode III). Si la distance d'indentation est encore plus faible, la fragilité du dépôt entre en jeu : la fissure tend également à se propager dans le revêtement (mode IV) puis engendre la rupture complète du dépôt (Mode V). Ces deux derniers modes de rupture sont dus à la déformation de l'interface plus importante qui contraint le dépôt en flexion et provoque sa rupture.

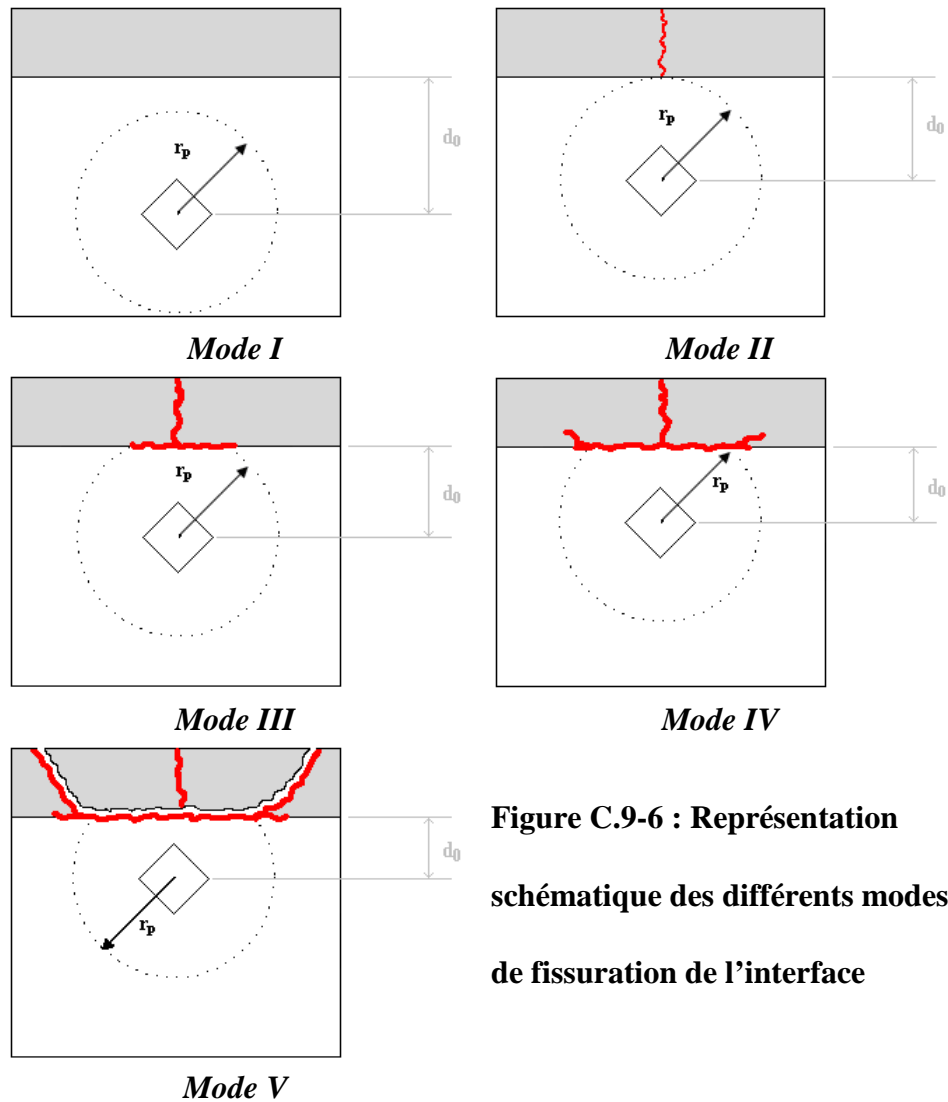


Figure C.9-6 : Représentation schématique des différents modes de fissuration de l'interface

Pour une analyse qualitative des propriétés des revêtements sous une charge donnée, il est nécessaire de relever la distance d'indentation pour laquelle :

- apparaît une fissure,
- apparaît une fissure à l'interface, valeur liée à la notion d'adhérence de la couche
- la fissure commence à dévier à travers le revêtement, liée à la notion de fragilité de la couche, c'est-à-dire sa capacité à rompre sous une faible déformation.

Il est alors possible de représenter graphiquement la distance d'indentation pour laquelle apparaît la fissure (adhérence), ou pour laquelle la fissure est déviée (fragilité), en fonction de la charge appliquée. A partir de cette représentation, nous pourrions classer les dépôts en fonction de leur adhérence et de leur « fragilité ».

C.9.3. Dépôt bicouche : Test de traction normalisée

Afin de mesurer l'adhérence des systèmes bicouches, un test de traction a été utilisé suivant la norme *ASTM Standard C633-79 (1999)* [201]. Ce test a nécessité l'utilisation d'un banc de traction type DY26 de marque ADAMELLHOMARGY, et l'utilisation de colle ayant une forte résistance en traction pour assembler les échantillons sur les éprouvettes de traction. De plus, il est important que les dépôts soit suffisamment épais afin que la colle ne diffuse pas jusqu'à l'interface dépôt/substrat. En règle général, une épaisseur de revêtement de l'ordre de 400 μm est requise mais cette valeur peut considérablement varier avec la porosité de la couche. Pour cela, ce test d'adhérence n'a pu être effectué que sur les revêtements de type bicouche.

D - Chapitre IV : Développement et optimisation de la sous-couche nanostructurée.

D.1. Introduction

La projection plasma de suspensions a émergé dans les années 90. Cependant, si les nombreuses études sur le procédé ont permis de mieux comprendre les paramètres influençant les différentes phases, une méthodologie doit être définie pour chaque couple revêtement /substrat et pour obtenir des propriétés en adéquation avec l'application. L'adhérence couche/substrat est une propriété essentielle de notre application. A notre connaissance, elle n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études expérimentales et les mécanismes liant la couche projetée au substrat sont encore très mal connus.

Ce chapitre porte sur la compréhension des paramètres affectant la construction de la couche nanostructurée et des mécanismes d'adhérence à l'interface couche/substrat métallique.

Il comporte trois parties :

- La première partie concerne l'identification des paramètres qui contrôlent la construction des revêtements. Elle porte sur l'interaction du liquide avec le plasma, et sur l'impact des particules sur le substrat et leur empilement.
- La deuxième partie s'intéresse à l'adhérence du revêtement nanostructuré et à l'influence des paramètres de projection sur cette adhérence.
- La dernière partie essaye d'identifier le ou les mécanismes d'adhérence permettant d'établir une liaison entre le substrat métallique et la couche nanostructurée de céramique.

D.2. Mise au point et optimisation d'une couche nanostructurée

La mise au point d'un revêtement nanostructuré par projection plasma de suspension repose sur la maîtrise de plusieurs étapes clés depuis l'injection de la suspension dans le jet de plasma jusqu'à la construction du revêtement sur le substrat et l'optimisation de ses propriétés par rapport à l'application envisagée.

D.2.1. Mise au point du revêtement

Cette phase s'intéresse à relier les paramètres de projection aux propriétés mécaniques du revêtement. La compréhension de l'interaction entre le liquide injecté et l'écoulement plasma en est la problématique principale.

D.2.1.1. Interaction plasma / suspension

Les effets de l'ensemble des paramètres qui peuvent influencer sur le traitement de la suspension dans le jet de plasma (cf. chapitre II (B.4.1.1.2)) ont été étudiés. Ces paramètres sont les suivants :

- Débit et vitesse des gaz plasmagènes, conditionnant le transfert cinétique du plasma vers le liquide.
- Enthalpie disponible et température de l'écoulement, conditionnant le transfert thermique aux particules.

Cependant, l'objectif étant la compréhension des mécanismes de construction du revêtement et leur relation avec les paramètres de projection, certaines conditions ont été fixées, à savoir la nature du substrat et sa température de préchauffage, le taux de charge de la suspension et son mode d'injection. Ainsi, cette étude de mise au point a été menée pour des substrats en acier AISI 304L pour limiter l'usage des substrats Haynes® 230, plus coûteux. Ces substrats ont été préchauffés à 200°C, avant projection, température de transition du couple 304L/YSZ déterminée par *Bianchi (1995)* [50]. Pour la suspension, un taux de charge de 6 % massique des nanoparticules dispersées dans de l'eau a été utilisé et cette suspension a été injectée dans le jet de plasma au travers d'un injecteur de 200 µm de diamètre avec une vitesse adaptée aux conditions dynamiques de l'écoulement plasma. En effet, afin de s'assurer de la pénétration de la suspension dans les mêmes zones de l'écoulement quelque soit le mélange de gaz plasmagène, la différence de pression dynamique (ρv^2) entre l'écoulement plasma et la suspension a été maintenue pratiquement constante (cf. **Tableau D.2-1**).

Mélange plasma Ar/He/H₂ (Nl/min)		30/30/0	45/45/0	90/45/0	45/45/0	45/45/3
Diamètre de tuyère (mm)		8	8	8	6	6
Injection de la suspension	Vitesse (m/s)	15,72	16,32	17,22	17,93	19,38
	Pression dynamique ρv^2 (kg.m⁻¹.s⁻²)	1,61E+05	1,73E+05	1,93E+05	2,09E+05	2,44E+05
Écoulement plasma	Vitesse (m/s)	865	1260	1410	2250	2670
	Pression dynamique ρv^2 (kg.m⁻¹.s⁻²)	8,45E+03	1,84E+04	3,73E+04	5,86E+04	9,49E+04
P_{plasma} - P_{liquide} (kg.m⁻¹.s⁻²)		152172	154730	155486	150316	149280

Tableau D.2-1 : Pressions dynamiques de l'écoulement plasma et du liquide

Pour estimer la pression dynamique du plasma, sa vitesse « moyenne » en sortie de tuyère a été calculée à l'aide du logiciel ALEX[®] (logiciel permettant de calculer l'ensemble des données thermodynamiques associées à un mélange plasma) selon la procédure suivante : (1) la température « moyenne » est déduite de l'enthalpie massique du plasma (énergie électrique fournie au gaz moins pertes thermiques dans la torche) ; (2) de cette température est déduite via les tables thermodynamiques, une masse volumique moyenne de l'écoulement et (3) la vitesse moyenne est alors approximée par l'équation (D-1):

$$(D-1) \quad v = \frac{D_m}{\rho \cdot S}$$

avec D_m le débit massique de gaz plasmagène, ρ sa masse volumique moyenne obtenue pour la température extraite d'ALEX[®] et S la section de sortie de la tuyère de la torche.

Les valeurs de la vitesse du gaz obtenues par cette procédure sont reportées dans le **Tableau D.2-1**, ainsi que les valeurs de la vitesse du liquide injecté estimées suite à la mesure du débit massique pour un injecteur donné et une pression d'injection donnée.

L'interaction entre le jet de liquide et le jet de plasma a été séparée en deux composantes :

- effet hydrodynamique,
- effet thermique.

D.2.1.1.1. Effet hydrodynamique

Les effets hydrodynamiques liés à la rencontre du jet de liquide et de l'écoulement plasma sont prédominants dans les tout premiers instants. En effet, le temps de fragmentation du liquide est inférieur d'un à deux ordres de grandeurs au temps d'évaporation du solvant [113], [114]. Cette fragmentation conditionne la taille des gouttes et donc la quantité de matière solide contenue dans chaque goutte. Aussi, est-il important de connaître le mode de fragmentation en fonction des conditions plasma [117] afin d'évaluer la qualité du traitement cinétique de la suspension. Le nombre adimensionnel de Weber ou Weber relatif entre le jet de liquide et le plasma a été déterminé pour chaque mélange de gaz plasmagènes afin de prédire le mode de fragmentation du liquide (**Tableau D.2-2**). Pour cela, la vitesse d'une particule est considérée comme égale à la vitesse d'injection et son diamètre est considéré comme égale au diamètre de sortie de l'injecteur.

Mélange plasma Ar/He/H ₂ (NI/min)	30/30/0	45/45/0	90/45/0	45/45/0	45/45/3
Diamètre de tuyère (mm)	8	8	8	6	6
Weber relatif	81	177	330	360	470

Tableau D.2-2 : Calcul des nombre de Weber relatif

Trois types de fragmentation sont possibles selon *Lee et Reitz (2001)* [117]. Pour les mélanges Ar/He (30/30) le nombre de Weber relatif est d'environ 81 ; il devrait correspondre à une rupture de la nappe liquide consécutive à la formation d'un sac. Une observation, grâce au système d'ombroscopie, a permis de valider cette hypothèse en montrant la formation de poches de liquide puis leur explosion. Ce type de fragmentation est illustré sur la **Figure D.2-1** par les traits rouges ; elle conduit à la formation de gouttes de tailles diverses également bien visibles sur l'image.

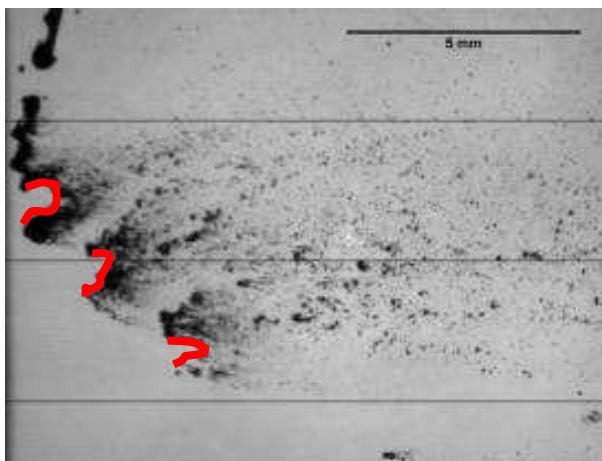


Figure D.2-1 : Observation d'une rupture en sac d'un jet de suspension injecté dans un écoulement plasma Ar/He (30/30 NI/min, tuyère 8 mm)

A l'opposé, dans le cas d'un nombre de Weber élevé, un mode catastrophique, voir totalement catastrophique est attendu. Cette hypothèse a également été validée par l'observation directe de l'interaction liquide/plasma. En effet, une rupture anarchique du jet est clairement observée avec l'apparition d'un nuage diffus de particules après fragmentation (**Figure D.2-2**).

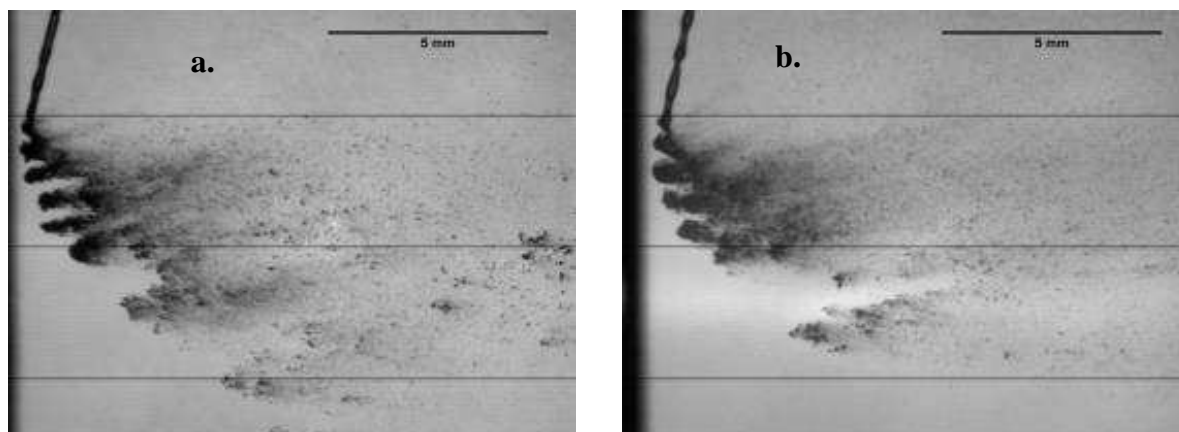


Figure D.2-2 : Observation d'une rupture catastrophique d'un jet de suspension injecté dans un écoulement plasma, a. Ar/He (45/45, tuyère 6 mm), b. Ar/He/H₂ (45/45/3, tuyère 6 mm).

Une donnée importante résultant de ces modes de rupture est la taille des gouttes formées après la fragmentation du liquide. Il est possible, par analyse d'image avec le système d'ombroscopie laser de mesurer leur taille et d'établir la variation de la granulométrie des gouttes en fonction de la distance à la sortie de tuyère. Cependant, la taille minimale détectée (environ $10\mu\text{m}$) dépend du système optique et de la résolution des caméras d'observation et l'analyse s'est limitée à quatre gammes de taille de gouttes :

- $33\mu\text{m} < D < 75\mu\text{m}$
- $75\mu\text{m} < D < 106\mu\text{m}$
- $106\mu\text{m} < D < 150\mu\text{m}$
- $150\mu\text{m} < D < 237\mu\text{m}$

Les résultats obtenus pour les deux modes de rupture correspondant aux nombre de Weber relatifs extrêmes (respectivement 81 et 360) sont présentés en **Figure D.2-3**.

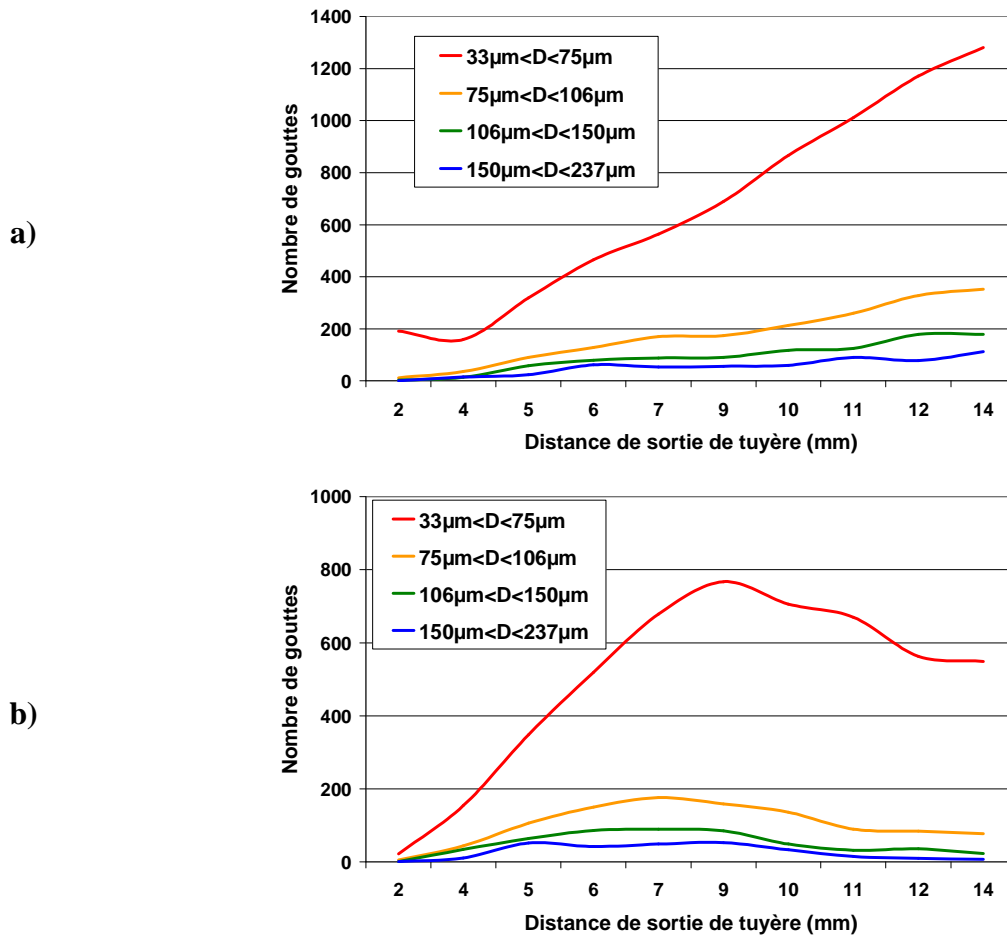


Figure D.2-3 : Distribution granulométrique des gouttes, après fragmentation, en fonction de la distance à la sortie de tuyère, a. Mode rupture en sac (Ar/He 30/30, tuyère 8mm ; $We=81$), b. Mode catastrophique (Ar/He 45/45, tuyère 6mm ; $We= 360$).

Les deux modes de fragmentation conduisent, comme attendu, à des distributions de taille de gouttes différentes. Après la rupture en sac, le nombre de gouttes fines ($33 \mu\text{m} < D < 75 \mu\text{m}$) augmente continûment contrairement à la rupture catastrophique pour laquelle le nombre de gouttes formées atteint rapidement un maximum (à 8 mm environ de la sortie de tuyère) avant de diminuer. Ces deux observations sont aisément explicables. En effet, le mode de rupture en sac entraîne la formation d'un plus grand nombre de grosses gouttes ($75 \mu\text{m} < D < 237 \mu\text{m}$) qui par fragmentation secondaire se divisent en gouttes de taille plus petite, ce qui explique l'augmentation continue du nombre de gouttes de petite taille. Le traitement thermique des particules contenues dans les gouttes est donc retardé du fait du diamètre important des gouttes. Dans le cas de la rupture catastrophique, le jet de liquide est atomisé dans un court laps de temps, et il y a peu de fragmentations secondaires postérieures. Cette atomisation « directe » permet d'atteindre rapidement un nombre maximal de petites gouttes dans l'écoulement plasma, qui s'évaporent rapidement et ne sont plus détectables par les caméras d'observation.

Il est maintenant intéressant de voir l'effet que peut avoir cette fragmentation (en sac ou catastrophique) sur les revêtements obtenus. L'observation microscopique des différents dépôts est présentée sur la **Figure D.2-4**.

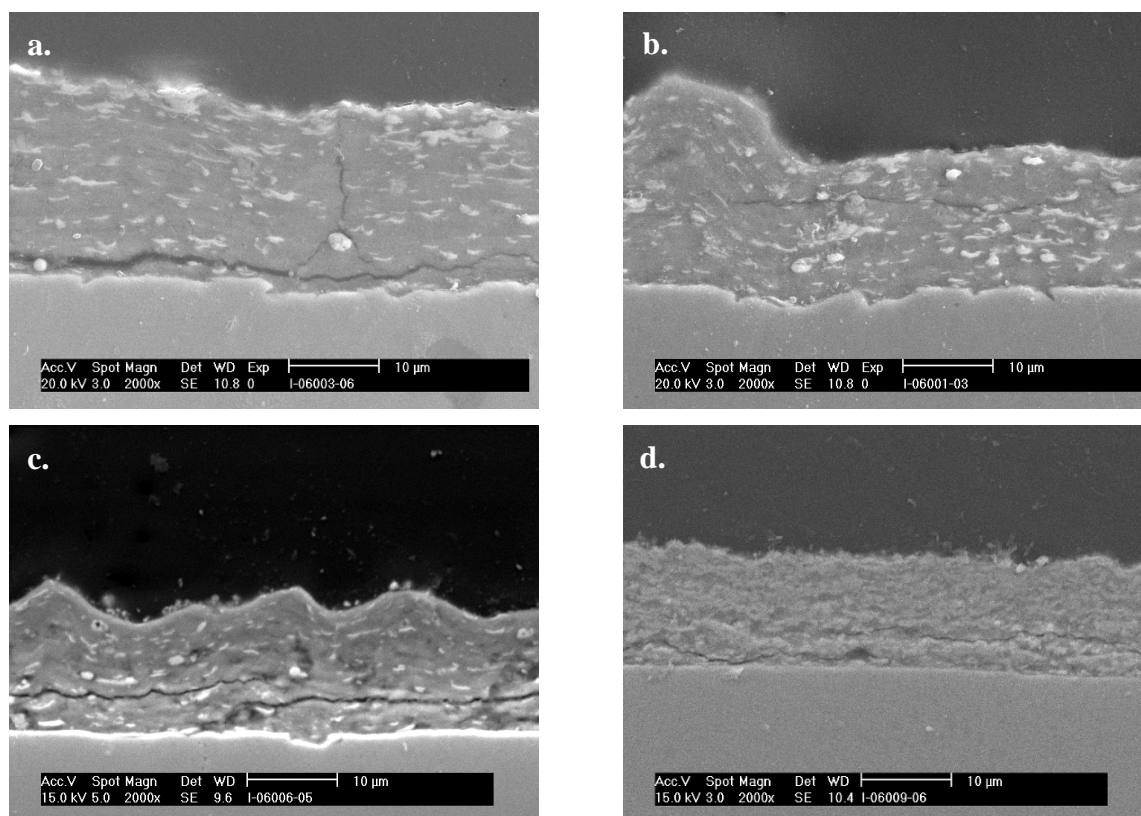


Figure D.2-4 : Dépôts de zircone obtenus par projection de suspension, a. plasma Ar/He 30/30 NI/min (tuyère 8mm), plasma Ar/He 45/45 NI/min (tuyère 8mm), plasma Ar/He 90/45 NI/min (tuyère 8mm), plasma Ar/He 45/45 NI/min (tuyère 6mm).

Les quatre images obtenues, pour des nombres de Weber relatifs croissants correspondants à des écoulements plasma de plus en plus rapides, permettent d'observer une densification des couches lorsque la taille des particules à l'impact diminue. Il apparaît également des particules infondues repérables par des taches blanches, dans les couches obtenues avec les nombres de Weber relatifs les plus faibles. En contrepartie, la vitesse de croissance des couches diminue avec l'augmentation du nombre de Weber relatif (cf. **Figure D.2-5**).

La présence de particules infondues peut s'expliquer par le mode de fragmentation. Dans le cas d'une rupture en sac, les gouttes mettent plus longtemps à se fragmenter et sont soumises à un plus grand nombre de fragmentations secondaires successives. Les particules sont donc trop grosses pour être correctement traitées thermiquement et arrivent sur le substrat dans un état solide ou partiellement fondu.

La différence de vitesse de croissance, définie comme le rapport entre l'épaisseur déposée par unité de surface à la quantité de matière injectée, peut s'expliquer par la présence ou l'absence de ces particules infondues. En effet, si des particules infondues s'immiscent dans le revêtement, son épaisseur augmente rapidement par l'empilement de ces blocs solides. De plus, les gouttes de petites tailles sont plus dispersées et une partie se perd avant d'arriver sur la cible engendrant une diminution de la vitesse de croissance des revêtements réalisés suite à la fragmentation du liquide en mode catastrophique.

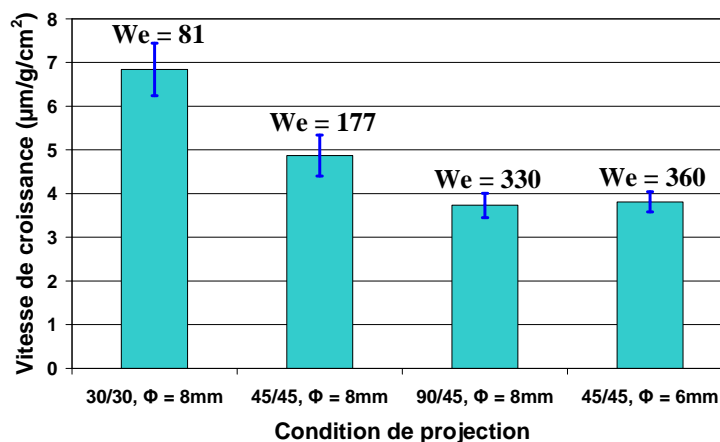


Figure D.2-5 : Variation de la vitesse de croissance des couches projetées en fonction du mode de fragmentation du liquide injecté.

D.2.1.1.2. Effet thermique

Pour mieux comprendre l'effet des phénomènes thermiques sur la construction des revêtements, nous avons comparé deux mélanges plasma utilisés avec le même diamètre de tuyère (6 mm): le mélange binaire Ar/He avec une enthalpie massique de 13,0 kJ/g et le mélange ternaire Ar/He/H₂ avec une enthalpie massique de 20,5 kJ/g (**Tableau D.2-1**). Par ailleurs, l'ajout d'hydrogène augmente les transferts de chaleur plasma/gouttes du fait d'une meilleure conductivité thermique. La comparaison de la variation du nombre de gouttes en

fonction de la distance à la sortie de tuyère pour ces 2 mélanges de gaz (**Figure D.2-3 b** pour le mélange Ar-He et **Figure D.2-6** pour le mélange Ar/He/H₂) montre que cette variation présente la même tendance. Cependant, la pente de la courbe correspondant à la diminution du nombre de petites particules ($33\ \mu\text{m} < D < 75\ \mu\text{m}$) est plus prononcée pour le mélange Ar/He/H₂.

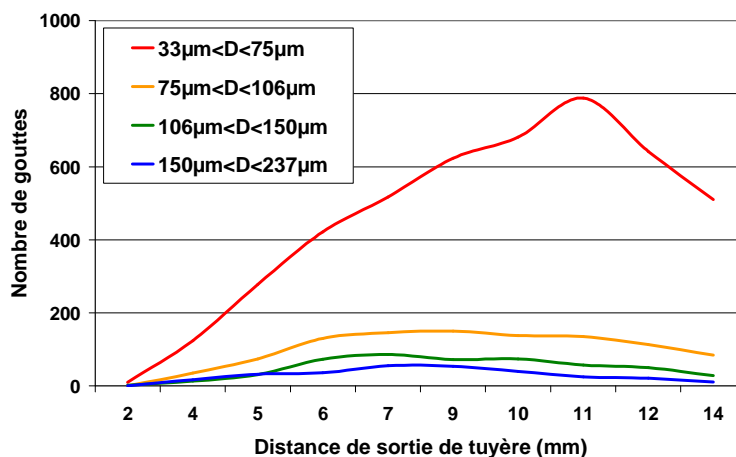


Figure D.2-6 : Distribution granulométrique des gouttes, après fragmentation, en fonction de la distance à la sortie de tuyère pour le plasma Ar/He/H₂.

En effet, l'observation au microscope des revêtements obtenus (**Figure D.2-7**), montre une homogénéisation de la couche lorsque un mélange de gaz plus énergétique est utilisé. Aucune fissure n'est observée et l'arrachement de grains de la structure lors du polissage apparaît plus faible. De surcroît, l'aspect bi-phasique, avec des particules de deux couleurs (claires et foncées comme en **Figure D.2-4**), disparaît permettant d'affirmer une diminution du nombre de particules infondues au sein de la structure. Ces éléments s'expliquent par une meilleure cohésion de la couche.

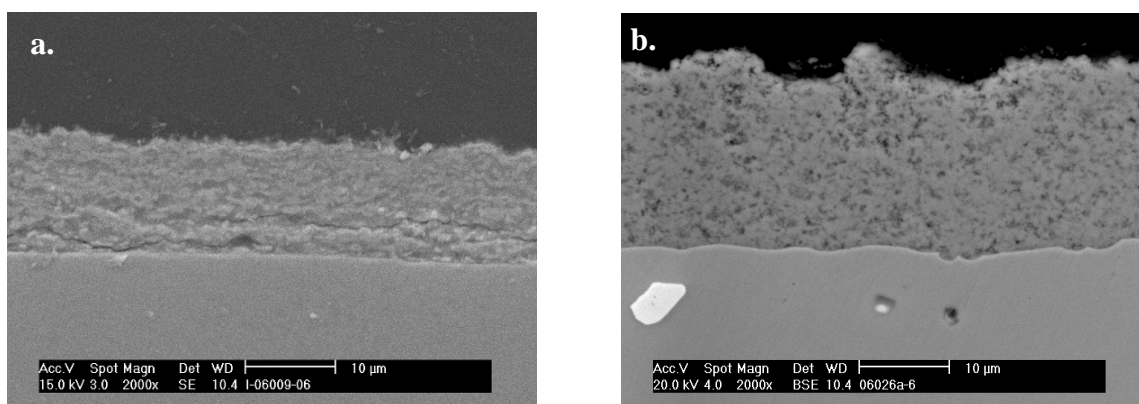


Figure D.2-7 : Dépôts de zircone obtenus par projection de suspension, a. plasma Ar/He, b. plasma Ar/He/H₂.

Les observations micrographiques rejoignent donc bien la diminution plus prononcée du nombre de petites particules observées en **Figure D.2-6** pouvant alors s'expliquer par l'évaporation des fines gouttelettes qui deviennent invisibles pour la caméra.

La vitesse de croissance de la couche (**Figure D.2-8**), augmente lorsque l'enthalpie massique de l'écoulement plasma augmente. Le flux thermique apporté par le plasma est plus important pour le mélange Ar/He/H₂ et pourrait contribuer à densifier le revêtement mais ne devrait, cependant, pas affecter de façon significative la vitesse de croissance. Par contre, une enthalpie massique plus élevée et une meilleure conductivité thermique favorisent le traitement en vol et les particules impactent le substrat dans un état de fusion plus élevé et adhèrent à la couche en formation. Ce meilleur état de fusion limitant le nombre de particule rebondissant sur le substrat peut en partie justifier l'augmentation de la vitesse de croissance de la couche. Un autre point qui intervient est la vitesse des particules à l'impact qui doit être suffisante pour qu'elle puisse traverser la couche limite qui se forme autour du substrat. On admet en général [145] que leur vitesse doit être telle que leur nombre de Stokes soit supérieur à 1. Ce nombre est défini par l'équation (D-2) :

$$(D-2) \quad S_i = \frac{\rho_p d_p^2 v_p}{\mu_g^l L}$$

où les indices p et g sont relatifs à la particule et au gaz respectivement, ρ est la masse volumique, μ la viscosité moléculaire, d le diamètre, v la vitesse et L l'épaisseur de la couche limite.

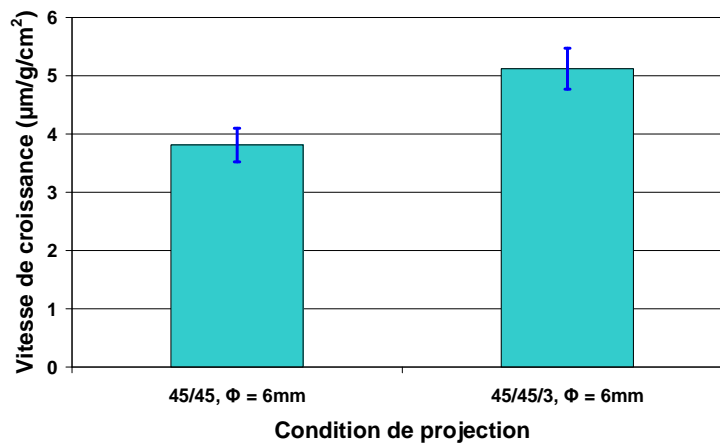
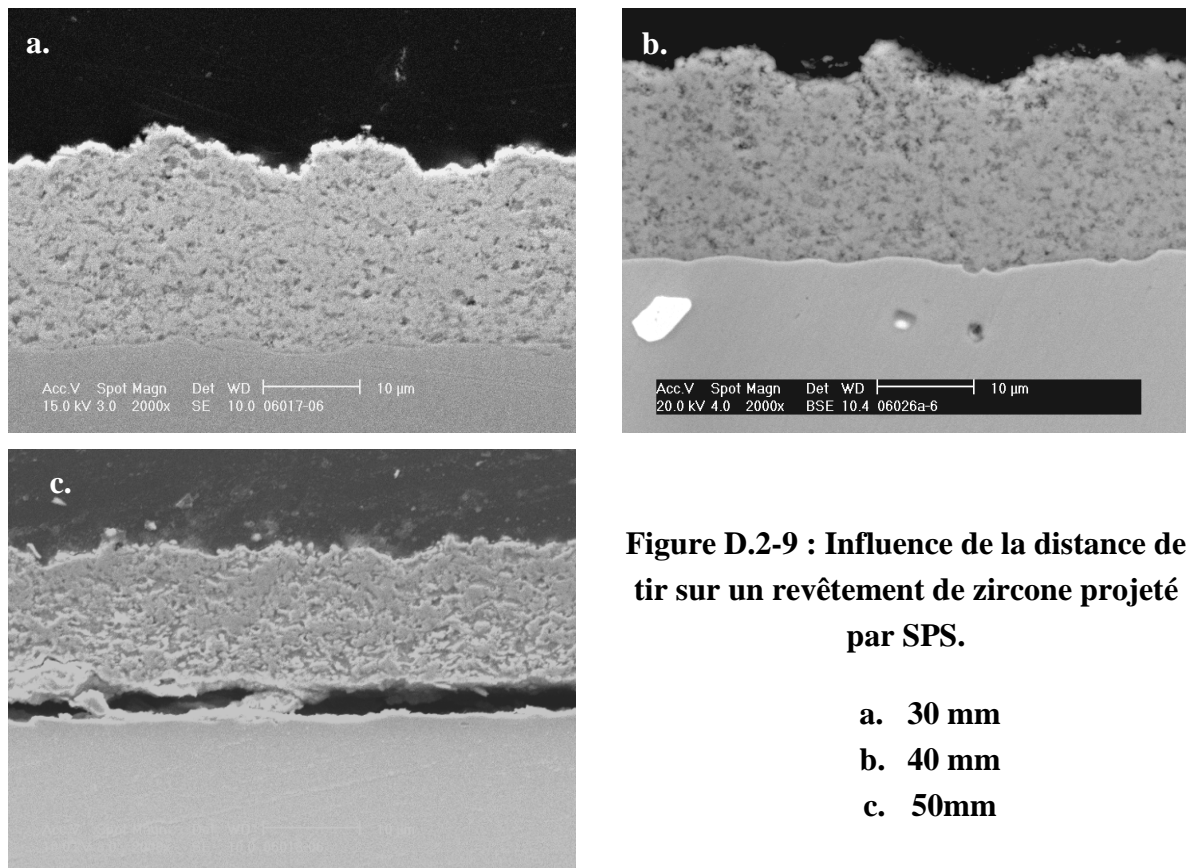


Figure D.2-8 : Variation de la vitesse de croissance des couches projetées en fonction de l'enthalpie massique de l'écoulement plasma.

D.2.1.2. Distance de projection

La distance de projection joue un rôle non négligeable sur l'état thermocinétique des particules à l'impact. En effet, de par leur taille, les particules ont une faible inertie dynamique et thermique ; leur décélération et leur resolidification éventuelles avant d'atteindre la cible peuvent jouer un rôle sur la structure des revêtements.

L'étude micrographique des dépôts pour différentes distances de tir (30, 40 et 50 mm) est présentée sur la **Figure D.2-9**.



Les couches réalisées à des distances de 30 et 40 mm ne présentent pas de différence notable. Par contre, à une distance de 50 mm, lors de la découpe de l'échantillon avant préparation, le dépôt se désolidarise du substrat, ce qui dénote une faible liaison substrat/dépôt et lors du polissage, de nombreux grains sont arrachés à la surface de la couche, ce qui s'explique par une cohésion de la couche moins importante. Les particules, ayant une distance plus longue à parcourir, sont soumises à une décélération plus importante et également à une chute de température plus élevée. Il est donc possible que de particules resolidifiées impactent sur le substrat et s'intègrent au revêtement ce qui en limite la cohésion.

L'évaluation de la vitesse de croissance des couches (cf. **Figure D.2-10**) montre qu'il est préférable de se placer à une distance de 40 mm. Une vitesse de croissance plus faible pour

les couches réalisées à des distances de tir de 30 et 50 mm peut être expliquée par deux mécanismes :

- Le « splashing »,
- Le rebond,

En effet à distance de tir de 30 mm, les particules présentent les températures et vitesses les plus élevées à l'impact. Il est donc possible qu'apparaisse un phénomène d'éclaboussure avec des éjections de matière liquide entraînant une diminution du rendement de projection. A une distance de tir de 50 mm, les particules ont les températures et vitesses les plus faibles à l'impact. Certaines particules peuvent impacter à l'état solide et rebondir sur le substrat ou entraîner un phénomène d'ablation de la couche par un mécanisme de « sablage ». Elles peuvent également être entraînées par l'écoulement qui contourne le substrat, leur vitesse étant trop faible pour traverser la couche limite qui se développe autour du substrat.

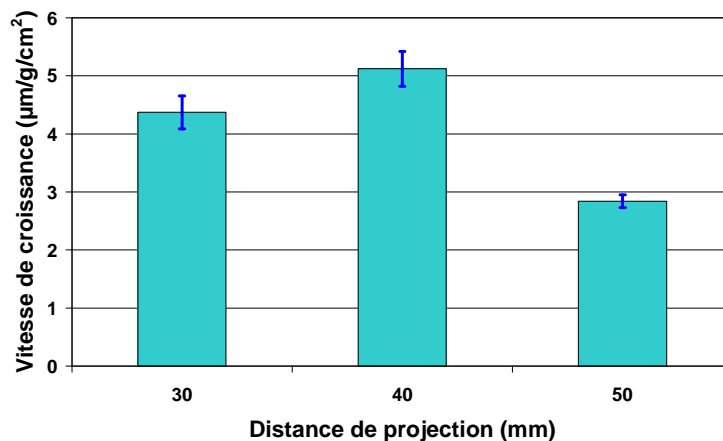


Figure D.2-10 : Variation de la vitesse de croissance des couches projetées en fonction de la distance de tir.

D.2.1.3. Taille de l'injecteur

Un paramètre important, pour la mise au point d'un revêtement réalisé par projection de suspension, est le diamètre de l'injecteur, qui conditionne la quantité de matière apportée sous forme liquide en un instant à l'écoulement plasma.

La **Figure D.2-11** montre des coupes de dépôt réalisées avec des injecteurs de 150, 200 et 250 μm de diamètre). Aucune différence notable n'est remarquée entre les revêtements, tant au niveau de l'architecture de la couche que de l'arrachement de grains lors du polissage. La cohésion semble identique quelle que soit la quantité de matière impactant sur la surface, ce qui laisse à penser que l'énergie disponible au sein de l'écoulement plasma est suffisante pour traiter la suspension injectée : évaporation de l'eau puis fusion des particules.

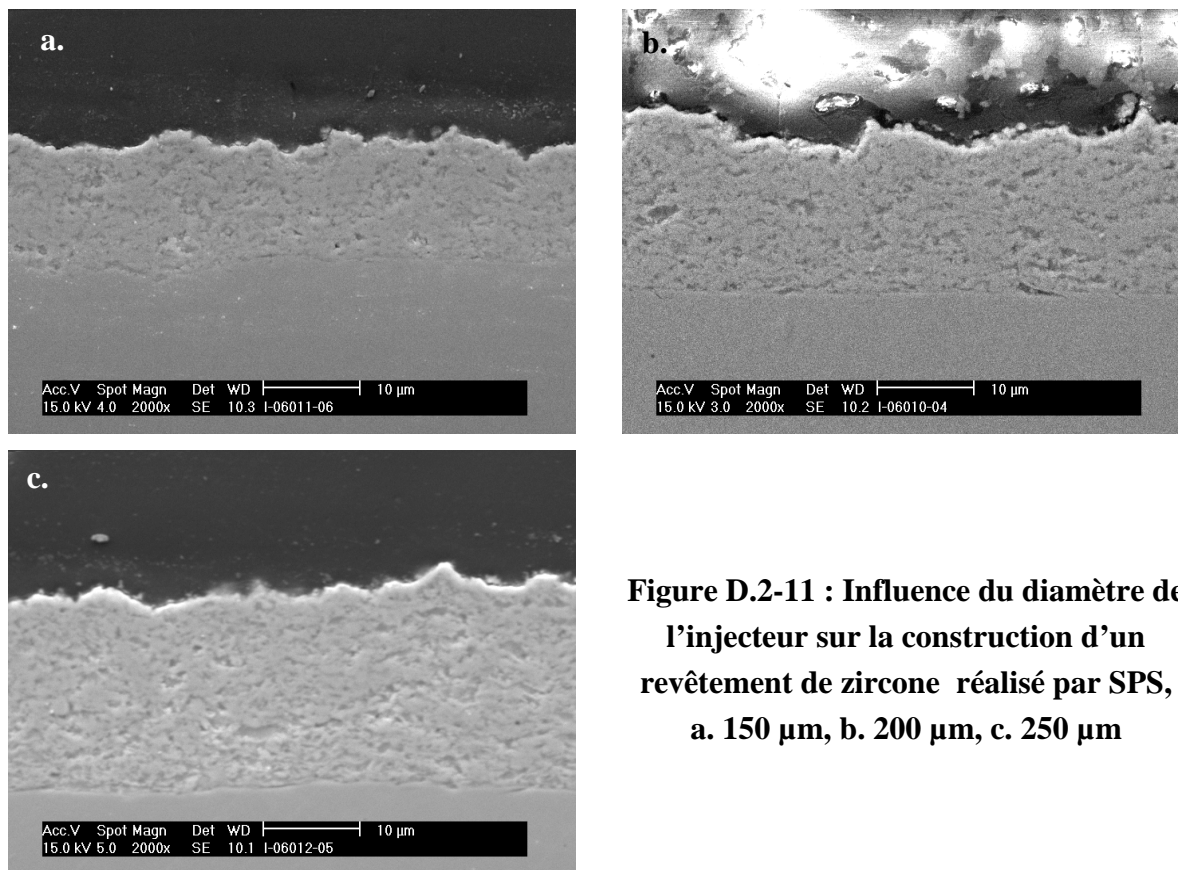


Figure D.2-11 : Influence du diamètre de l'injecteur sur la construction d'un revêtement de zircone réalisé par SPS, a. 150 μm , b. 200 μm , c. 250 μm

Cependant, l'épaisseur déposée pour chaque couche correspondant au passage de la torche devant le substrat augmente avec le diamètre de l'injecteur. Comme le montre la **Figure D.2-2-b.**, les particules sont dispersées de façon relativement homogène dans l'écoulement plasma et sa périphérie proche. L'ensemble des particules ne participe pas à la construction du revêtement ; seulement la partie traversant les zones les plus chaudes de l'écoulement contribue à cette construction et en augmentant la quantité de matière injectée, la proportion des particules formant le revêtement augmente également.

D.2.1.4. Propriétés mécaniques du revêtement

Les propriétés mécaniques des couches projetées, notamment leur dureté et leur module d'Young, sont liées à leur cohésion et permettent de confirmer certaines hypothèses avancées lors de leur analyse micrographique.

Ces propriétés ont été étudiées en fonction de l'ensemble des paramètres décrits précédemment, en observant en particulier l'influence de ces paramètres sur le traitement thermocinétique en vol des particules (cf. **Tableau D.2-3**).

Mélange plasma Ar/He/H₂ (NI/min)	45/45/0	45/45/0	45/45/3		
Enthalpie massique (kW)	13,0 ± 0,8		20,5 ± 1,5		
Diamètre tuyère (mm)	8	6	6		
Distance de tir (mm)	40	40	30	40	50
Dureté (GPa)	1,1 ± 0,3	2,9 ± 0,3	8,7 ± 1,3	6,6 ± 0,8	?
Module d'Young (GPa)	28 ± 3	55 ± 4	145 ± 11	108 ± 12	?

Tableau D.2-3 : Propriétés mécaniques des couches en fonction des modes de fragmentation du liquide et de l'enthalpie massique du plasma. Injecteur de 250 µm de diamètre.

La variation des propriétés mécaniques des couches avec les modes de fragmentation du liquide et l'enthalpie massique du plasma, présente la même tendance que celle de leur architecture (**Figure D.2-4**, **Figure D.2-7**, **Figure D.2-9** et **Figure D.2-11**). En effet, pour une distance de tir de 40mm, la dureté augmente de 1,1 GPa pour un faible taux de fragmentation (rupture en sac) à 2,9 GPa pour une atomisation directe (rupture catastrophique) et le module d'Young augmente de 28 GPa à 55 GPa. Cette évolution semble confirmer l'hypothèse de la présence de particules infondues dans la structure liée à un traitement incomplet des gouttes. De plus avec un ajout d'hydrogène au gaz plasmagène, le module d'Young augmente à 108 GPa et la dureté à 6,6 GPa. La cohésion de la couche est favorisée par l'utilisation d'écoulements plasma avec une forte enthalpie massique. L'atomisation catastrophique du liquide favorise l'évaporation rapide du solvant et la fusion des particules de zircone traitées sur un trajet plus long dans l'écoulement.

Comme discuté précédemment (chapitre II, **B.4.3.1.3**) et présenté sur la **Figure B.4-21**, le flux thermique imposé au substrat augmente considérablement pour de faible variation de la distance de projection lorsque celle-ci reste courte. Le flux imposé à 30 mm permet de densifier le dépôt et d'améliorer sa cohésion, et ainsi d'atteindre des valeurs de 8,7 GPa en dureté et 145 GPa pour le module d'Young en comparaison des valeurs de 6,6 GPa et 108 GPa obtenues, respectivement, à une distance de tir de 40 mm.

A une distance de tir de 50 mm, le décollement du dépôt lors de la préparation n'a pu permettre d'effectuer des mesures des propriétés mécaniques.

Dans la gamme des diamètres d'injecteur utilisés, la quantité de matière présente dans l'écoulement plasma semble avoir, peu d'influence sur les propriétés mécaniques en tenant compte des écarts types sur les propriétés mesurées (cf. **Tableau D.2-4**). Le principal intérêt d'augmenter le diamètre de l'injecteur est d'augmenter l'épaisseur déposée par passe et donc de diminuer le temps de projection.

Diamètre de l'injecteur (μm)	150	200	250
Dureté (GPa)	7,5 \pm 1,4	6,6 \pm 1,2	6,8 \pm 1,2
Module d'Young (GPa)	118 \pm 13	108 \pm 12	113 \pm 11

Tableau D.2-4 : Propriétés mécaniques de la couche pour les différentes tailles d'injecteur.

D.2.1.5. Conclusion

Les observations micrographiques et l'analyse des propriétés mécaniques des couches ont permis d'obtenir des informations sur les phénomènes impliqués dans leur construction.

Plusieurs points s'en dégagent :

- La nécessité d'une fragmentation rapide du jet de liquide par le jet de plasma pour favoriser le traitement thermique ultérieur des gouttes de suspension.
- Une forte enthalpie massique du gaz plasmagène associée à une bonne conductivité thermique pour favoriser la cohésion de la couche.
- Une faible distance de projection, pour limiter la décélération et la resolidification éventuelles des particules avant impact et augmenter le flux thermique apporté au substrat pour favoriser la densification de la couche.
- Un injecteur de diamètre adapté pour diminuer le temps de projection.

Sur ces bases, les paramètres de projection retenus pour la suite de l'étude sont les suivants:

- Un mélange ternaire de gaz plasmagène: Ar/He/H₂ avec des débits respectivement de 45/45/3 NI/min.
- Une tuyère anode de 6 mm de diamètre.
- Une distance de projection de 40 mm.
- Un injecteur de 250 μm de diamètre.

La distance de projection de 40 mm a été retenue à cause d'une plus faible exigence technologique quant au montage de l'injecteur.

D.2.2. Nature du substrat : Composition et topographie de surface

Les principaux paramètres de projection ayant été choisis, il convient maintenant de s'intéresser à l'influence du substrat et notamment à sa composition. La mise au point des couches a été réalisée sur des substrats AISI 304L, et il est donc nécessaire d'établir un comparatif avec les substrats Haynes[®] 230 envisagés pour l'application ; également l'influence de la topographie de surface doit être étudiée afin de comprendre les mécanismes d'adhérence.

Ce travail a été effectué avec les paramètres de projection sélectionnés précédemment, c'est-à-dire un mélange de gaz plasmagène ternaire (Ar/He/H₂ : 45/45/3 Nl/min), une distance de tir de 40 mm, un injecteur de 250 µm de diamètre et une suspension chargée à 6% en masse de nanoparticules de zircone.

D.2.2.1. Nature du substrat : AISI 304L et Haynes[®] 230

D.2.2.1.1. Température de transition

Les substrats AISI 304L ont été préchauffés à 200°C, température de transition du couple inox/zircone, avant dépôt. Comme la température de transition du couple Haynes[®] 230/zircone n'est pas connue dans la littérature, les premiers essais ont été réalisés avec des substrats Haynes 230 également préchauffés à 200°C. Cependant, comme le montre la **Figure D.2-12**, l'adhérence du dépôt réalisé dans ces conditions est faible et une rupture se crée à l'interface lors de la découpe de l'échantillon pour son observation.

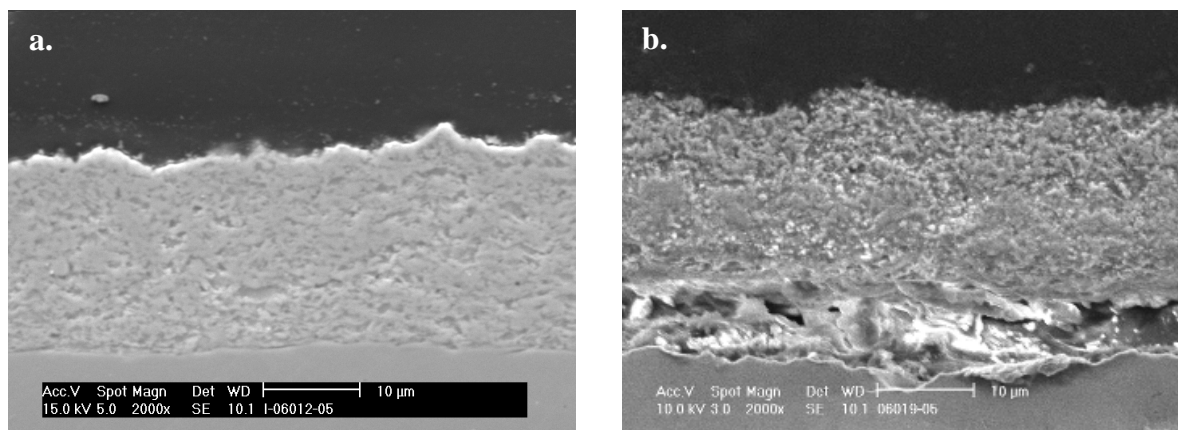


Figure D.2-12 : Influence nature du substrat pour un revêtement réalisé sur substrat préchauffé à 200°C, a. AISI 304L, b. Haynes[®] 230.

Comme l'ont montré plusieurs auteurs dont *Bianchi (1995) [50]*, franchir la température de transition permet d'accroître l'adhérence de la couche céramique sur un substrat métallique. Il est donc envisageable que la température choisie n'était pas correcte. Une étude de collecte de

splats sur des substrats polis préchauffés à différentes températures a donc été menée. Pour faciliter l'observation, l'étude a commencé avec des particules micrométriques (cf. **Figure D.2-13**) avant de se poursuivre avec une projection de suspension (cf. **Figure D.2-14**).

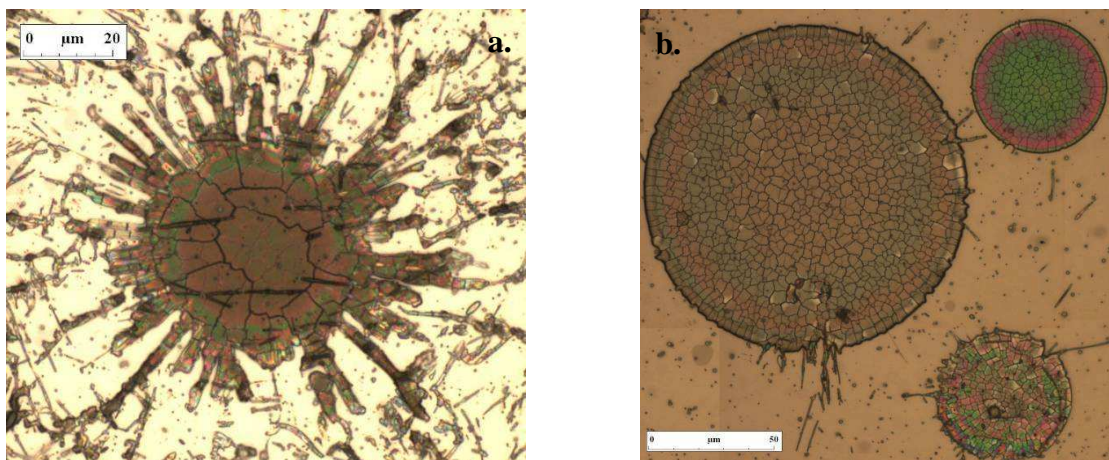


Figure D.2-13 : Particules micrométriques de zircone yttriée, étalées sur un substrat Haynes[®] 230 préchauffé à différentes température, a. 200°C, b. 400°C.

Pour les splats de taille micrométrique, une forme lenticulaire, caractéristique d'une température de substrat proche de la température de transition est clairement observée pour les substrats préchauffés à des températures égales ou supérieures à 400°C. .

Pour les splats de tailles nanométrique, une différence apparaît également au-delà de 400°C. En effet quelque soit la température de préchauffage, un certain nombre de particules étalées sous forme lenticulaire apparaît mais il augmente avec la température de préchauffage et à partir de 400°C l'étalement sous forme lenticulaire devient la règle. La notion de température de transition semble pouvoir être étendue à l'échelle nanométrique et pour le couple Haynes[®] 230/zircone, une température de 400°C semble être adéquate pour favoriser l'adhérence de la couche.

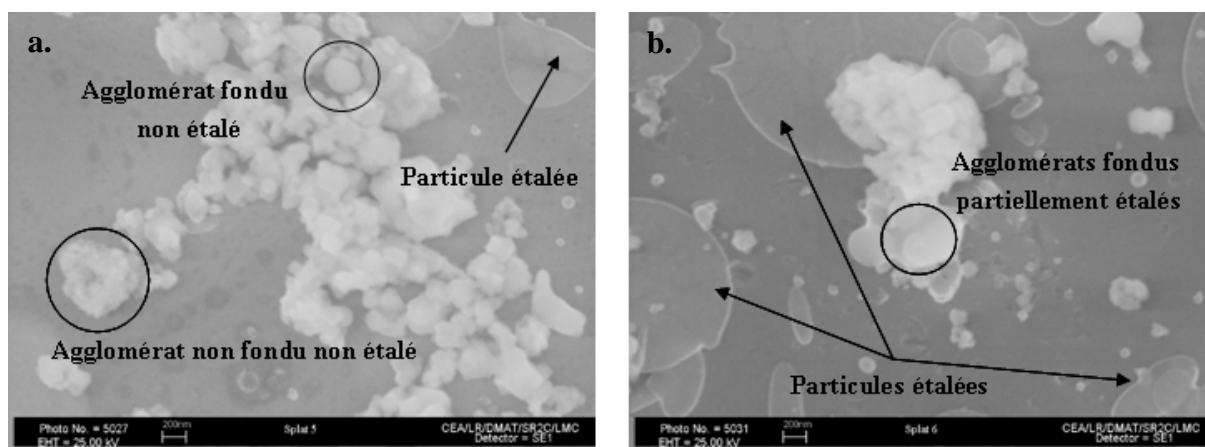


Figure D.2-14 : Particules nanométriques de zircone yttriée étalées sur un substrat Haynes[®] 230 préchauffé à différentes température, a. 200°C, b. 400°C.

D.2.2.1.2. Influence sur les propriétés mécaniques

Les principales propriétés thermiques (coefficient de dilatation, conductivité et diffusivité thermiques) de l'acier AISI 304L et de l'Haynes[®] 230, ainsi que la dureté et le module d'Young des couches obtenues réalisées sur ces substrats pour des conditions de projection identiques, sont regroupées dans le **Tableau D.2-5**.

Substrat	AISI 304L	Haynes [®] 230	Zircone yttrée (massive)
Coefficient de dilatation ($\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$)	16,9	11,8	10,3
Conductivité thermique κ ($\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$)	14,25	8,9	2,2
Diffusivité thermique : $\kappa/\rho C_p$ (m^2/s)	$3,75\cdot 10^{-6}$	$2,42\cdot 10^{-6}$	$0,66\cdot 10^{-6}$
Dureté (GPa)	$6,6 \pm 1,2$	$9,2 \pm 1,0$	$12,7 \pm 1,4$
Module d'Young (GPa)	106 ± 12	139 ± 4	210 ± 15

Tableau D.2-5 : Propriétés thermo-mécaniques des différents matériaux utilisés pour la mise en forme du couple substrat/revêtement.

La dureté et le module d'Young de la couche sont plus élevés lorsque le revêtement est déposé sur un substrat Haynes[®] 230. Cette différence pourrait s'expliquer par les différences de dilatation thermique et propriétés thermiques entre les deux substrats qui favoriseraient la cohésion de la couche sur substrat Haynes[®].

D.2.2.2. Rugosité de surface

Pour étudier l'influence de la rugosité du substrat, un substrat brut ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$), un substrat sablé avec un R_a contrôlé à $2 \mu\text{m}$ et un substrat avec un R_a contrôlé à $4 \mu\text{m}$ ont été utilisés. Ils ont été au préalable préchauffés à 400°C . Les micrographies de coupes des dépôts obtenus sont présentées sur la **Figure D.2-15**.

Il est clairement observable que la rugosité de surface qui a été utilisée, nuit à la construction homogène du revêtement. Le dépôt se construit sur les pics de rugosité de façon chaotique. Les particules à l'impact ne semblent pas pouvoir atteindre l'ensemble de la surface du substrat, notamment au niveau des creux, sans doute à cause d'un phénomène d'ombrage des pics sur les vallées. Une majorité des particules se dépose sur les pics, ce qui entraîne une non-homogénéité de la couche sur l'ensemble du substrat. Ce phénomène s'accroît pour les rugosités les plus élevées. Il semble donc difficile de réaliser une couche cohésive par projection de suspension sur un substrat présentant une rugosité importante.

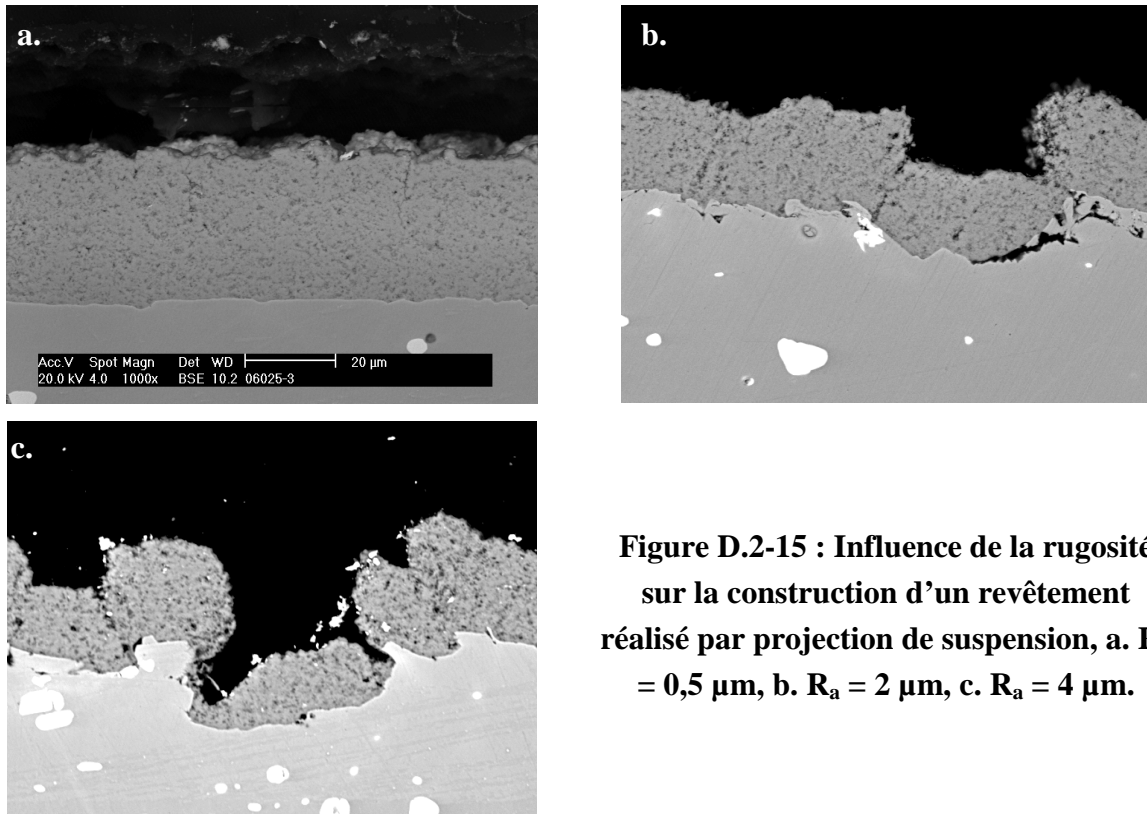


Figure D.2-15 : Influence de la rugosité sur la construction d'un revêtement réalisé par projection de suspension, a. $R_a = 0,5 \mu\text{m}$, b. $R_a = 2 \mu\text{m}$, c. $R_a = 4 \mu\text{m}$.

De plus, l'augmentation de l'épaisseur de la couche (cf. **Figure D.2-16**) semble ne pas compenser les défauts de structure, mais a plutôt tendance à les amplifier. Des « ilots » apparaissent sur les pics et se détachent de la couche.

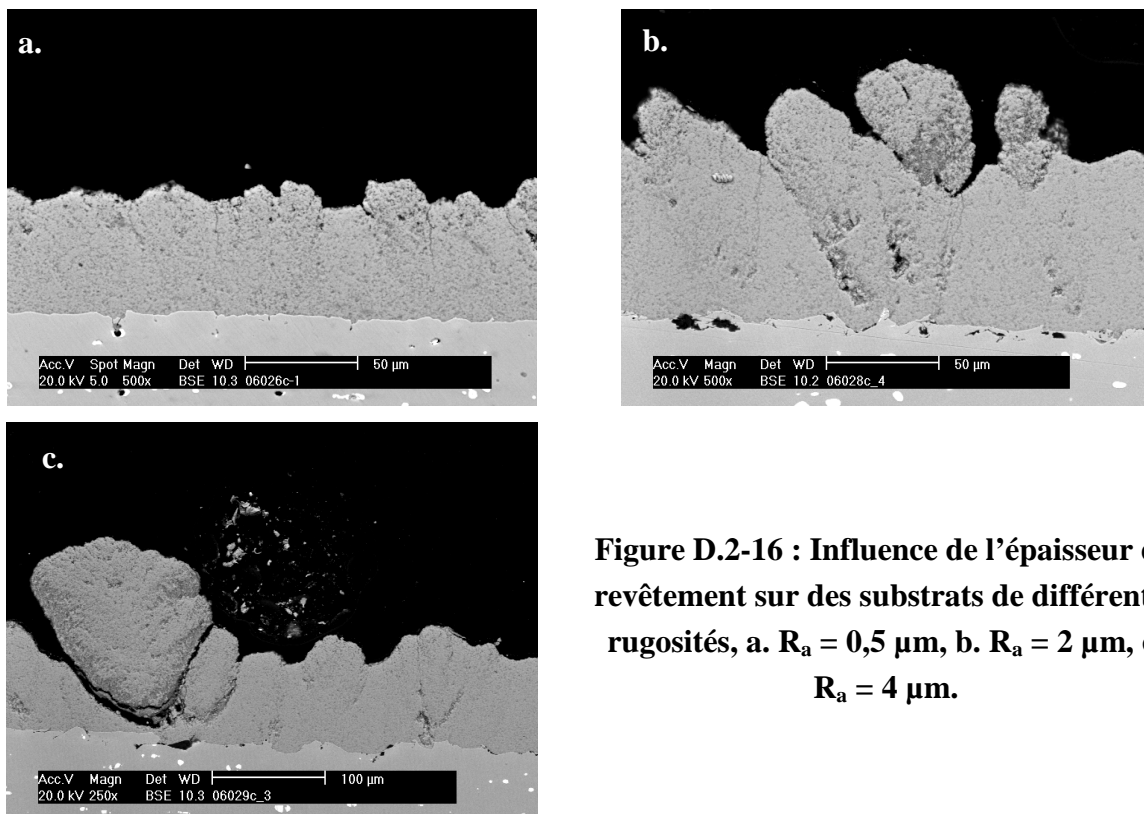


Figure D.2-16 : Influence de l'épaisseur du revêtement sur des substrats de différentes rugosités, a. $R_a = 0,5 \mu\text{m}$, b. $R_a = 2 \mu\text{m}$, c. $R_a = 4 \mu\text{m}$.

D.2.2.3. Conclusion

Comme l'ont démontré plusieurs auteurs, la température du substrat est un élément clé de l'adhérence d'une couche réalisée par projection thermique. L'étalement des lamelles est liée à leur mouillabilité et leur vitesse de refroidissement qui sont liées à l'interaction lamelle-substrat et la nature du matériau. Pour le couple zircone/Haynes[®] 230, il a été établi que la température du substrat devait être au moins égale à 400°C, en comparaison au 200°C nécessaire pour les substrats AISI 304L. De plus, les propriétés mécaniques (dureté et module d'Young) des couches déposées sur ce type de substrat sont supérieures à celles déposées sur les substrats AISI 304L. Cette différence peut s'expliquer par les différences de propriétés thermiques entre les deux types de substrats.

La rugosité de la surface du substrat affecte notablement l'architecture des couches et est néfaste à la construction d'un revêtement homogène et donc à sa cohésion. Un effet d'ombrage des pics de rugosité sur les creux produit des variations importantes de l'épaisseur de la couche. Cette effet est amplifié par l'augmentation d'épaisseur du revêtement et entraîne une perte totale de la cohésion de la couche.

Dans l'optique d'une industrialisation du procédé, cette observation confirme que les substrats ne doivent pas être sablés, même légèrement, avant utilisation. Il faut noter que la même remarque avait déjà été faite au vu de l'épaisseur des substrats, la crainte étant alors la déformation du substrat de faible épaisseur sous l'impact du jet d'abrasifs même à faible pression.

D.2.3. Optimisation de l'injection

Pour cette étude, les paramètres de projection optimaux décrits précédemment ont été retenus. Un mélange de gaz plasmagène ternaire Ar/He/H₂ avec des débits respectifs de 45, 45 et 3 NI/min et une enthalpie massique de 20 kJ/g a été utilisé. Le diamètre de la tuyère a été fixé à 6 mm et la distance de projection à 40 mm. Les substrats utilisés sont en Haynes[®] 230 et préchauffés avant la réalisation du dépôt à une température de 400°C. Le diamètre de l'injecteur est de 250µm.

D.2.3.1. Position de l'injecteur et pression d'injection

Afin d'optimiser l'injection et le traitement thermocinétique des particules en vol, une série d'expérience a été menée en faisant varier la position de l'injecteur et la pression d'injection. L'injecteur a été placé soit au dessus de l'axe de la torche pour effectuer une injection dite de « haut en bas », soit au dessous de cet axe pour effectuer une injection dite de « bas en haut ». La pression au sein du réservoir de stockage de la suspension était comprise entre 0,25 et 0,65 MPa, afin d'atteindre plus ou moins à cœur les zones chaudes et rapides de l'écoulement plasma. Cependant, il faut noter que cette variation de vitesse d'injection est faible en

comparaison de la vitesse de l'écoulement et n'a pas d'influence significative sur le mode de fragmentation du jet.

D.2.3.1.1. Trajectographie

Des images instantanées de l'injection de la suspension au sein du plasma ont été prises à l'aide du système d'ombroscopie afin d'observer l'influence de la vitesse d'injection et de la position de l'injecteur sur le jet de gouttes et sa dispersion. Sur la **Figure D.2-17**, les trois lignes noires représentent l'axe centrale la tuyère et ses limites. Comme attendu, le liquide pénètre plus ou moins profondément dans le cœur du jet de plasma suivant la vitesse à laquelle il est injecté. La forme en « marche d'escalier » du jet liquide lors de l'interaction avec l'écoulement est très certainement provoquée par les instabilités de l'écoulement plasma dues au mouvement de l'arc électrique au sein de la torche couplées avec les instabilités hydrodynamiques qui se développent à la surface du jet de liquide. Aucune différence n'est observée entre les modes d'injection (de haut en bas ou de bas en haut) et l'effet de la gravité semble insignifiant.

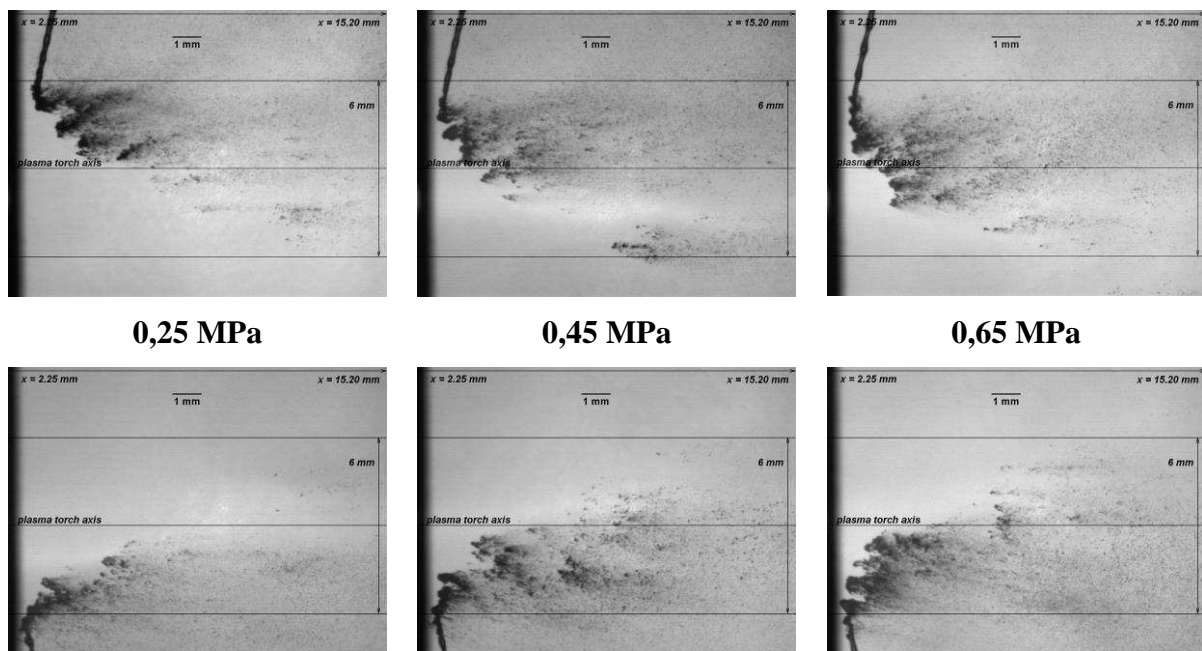


Figure D.2-17 : Images instantanées de l'injection de la suspension au sein de l'écoulement plasma à différentes pressions et pour un injecteur localisé au dessus (images supérieures) et au dessous (images inférieures) de l'axe de la torche.

Cependant, ces images instantanées ne reflètent par forcément la réalité des mécanismes de fragmentation au court du temps. Aussi, l'ensemble des images obtenues, lors de l'acquisition des films pour chaque pression d'injection, ont été traitées avec un filtre passe bas qui permet d'enlever le bruit de fond et de garder le signal minimum de chaque image. Les images traitées (une centaine d'images acquises pendant environ 10 secondes soit environ 20000 périodes de la fluctuation d'arc) ont ensuite été additionnées afin d'obtenir une image

moyennée dans le temps des étapes de fragmentation et de traitement thermocinétique des particules au sein de l'écoulement (cf. **Figure D.2-18**).

Ces images font apparaître la même tendance avec la pression d'injection que celle observée avec les images instantanées : la vitesse d'injection conditionne la profondeur de pénétration du liquide au sein de l'écoulement plasma. Cependant, pour une pression d'injection de 0,65 MPa, le jet a tendance à être traversant, mais il semble que plus de gouttes restent dans l'écoulement après la fragmentation du jet de liquide dans le cas d'une injection en mode « bas en haut », ce qui peut s'expliquer par l'effet de la gravité sur les gouttes.

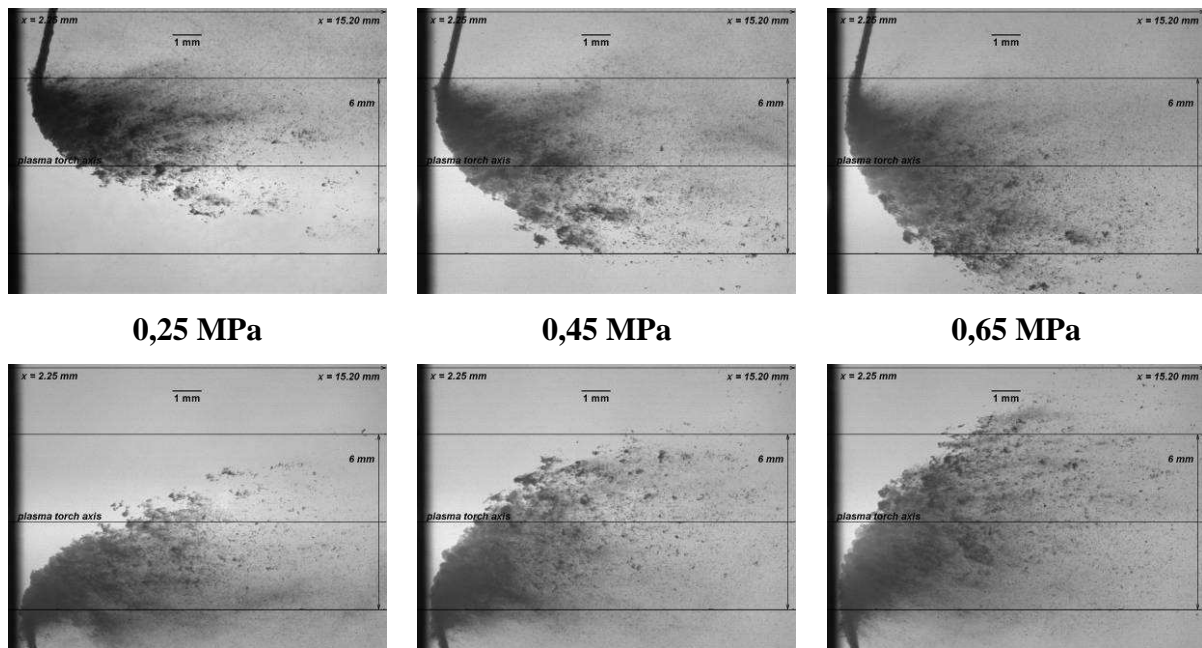


Figure D.2-18 : Images moyennées dans le temps (sur 10 s) du liquide injecté dans le jet de plasma à différentes pressions et pour un injecteur localisé au dessus (images supérieures) et au dessous (images inférieures) de l'axe de la torche.

Pour confirmer ces observations, une trajectoire moyenne des gouttes dans le jet de plasma a été établie à partir des images moyennées présentées sur la **Figure D.2-18**. Cette trajectoire correspond à l'intensité lumineuse minimum en fonction de la distance à la sortie de tuyère. Pour ce faire, les images ont été découpées en tranche de 200 μm de largeur perpendiculairement à l'axe de la torche. Dans chaque tranche, le minimum d'intensité est déterminé afin de localiser la trajectoire moyenne du nombre maximum de particules. Il en résulte les graphiques présentés sur la **Figure D.2-19**.

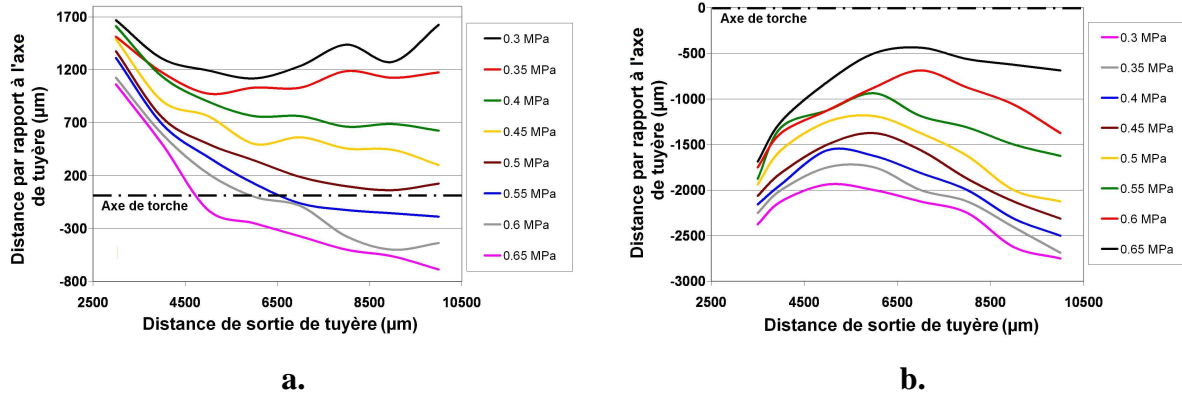


Figure D.2-19 : Trajectoire moyenne construite à partir de la densité maximale de particules en fonction de la pression d'injection du liquide et de la position de l'injecteur, a. mode « haut en bas », b. mode « bas en haut ».

Pour l'ensemble des pressions d'injection considérées, le jet de suspension semble, en moyenne, correctement introduit dans l'écoulement plasma (en considérant que le plasma est délimité par les dimensions de la tuyère). Néanmoins si l'on regarde la dispersion des trajectoires, on peut observer des différences au niveau du flux maximal de particules par rapport à l'axe de la torche, en fonction de la pression d'injection, et donc considérer des disparités potentielles pour le traitement thermocinétique des particules au regard des forts gradients de vitesse et de température. Pour le mode « bas en haut », quelle que soit la pression d'injection, le flux maximal de gouttes n'atteint pas l'axe de la torche, contrairement au mode « haut en bas » où il n'atteint jamais l'axe de la torche.

D.2.3.1.2. Influence sur les propriétés du revêtement

Des revêtements ont été réalisés afin d'observer la variation de leurs propriétés avec les conditions d'injection.

La **Figure D.2-20** met en évidence l'évolution de la structure de la couche avec la pression d'injection.

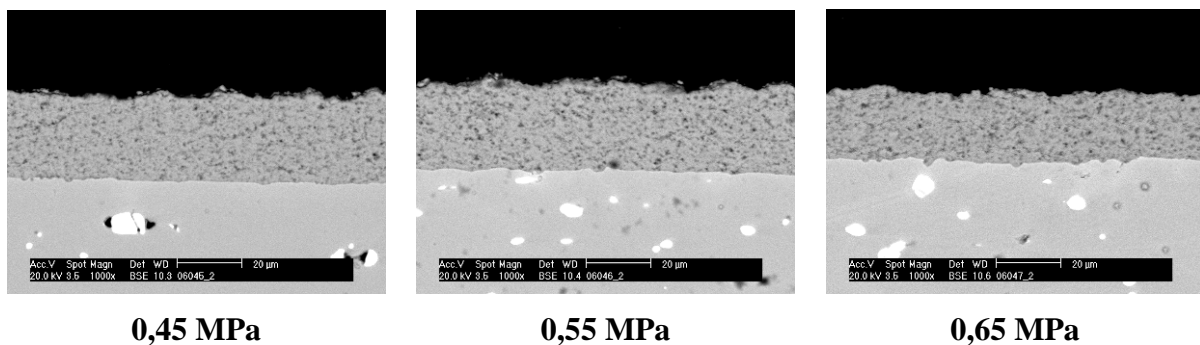


Figure D.2-20 : Influence de la pression d'injection du liquide sur l'architecture de la couche. Injection en mode « bas en haut ».

Entre les deux modes d'injection (de « bas en haut » et de « haut en bas »), il est à noter qu'aucune variation significative de structure n'est observée pour l'ensemble des revêtements obtenus mais une modification de l'épaisseur déposée est cependant visible (cf. **Figure D.2-21**).

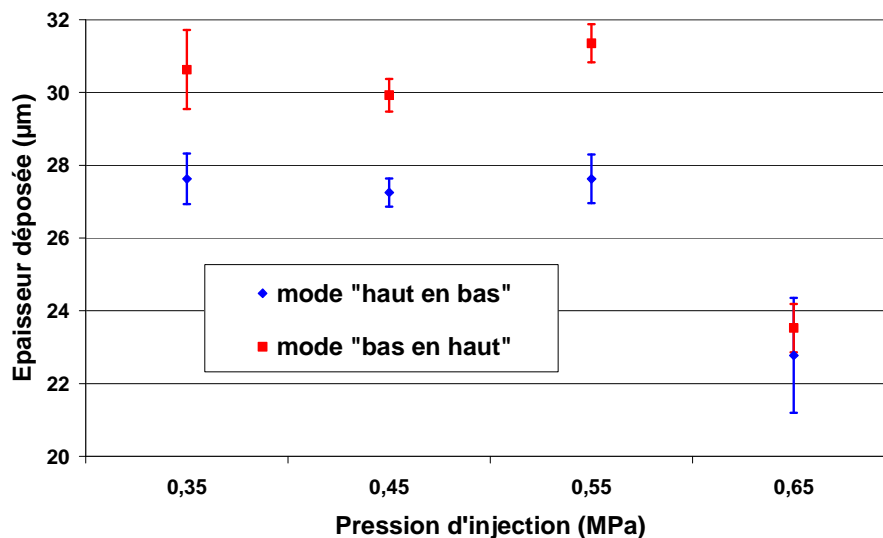


Figure D.2-21 : Evolution de l'épaisseur déposée en fonction des conditions d'injection.

Ces observations peuvent être reliées aux trajectoires moyennes des particules déterminées précédemment. En effet, pour le mode d'injection dit « bas en haut », un plus grand nombre de particules semble rester dans l'écoulement plasma et serait ainsi mieux traité thermiquement, conduisant à un rendement de déposition plus élevé. Pour la pression d'injection la plus élevée (0,65 MPa), une partie des particules injectées traverse rapidement le jet plasma et ne contribue pas à la construction du revêtement et donc le rendement de dépôt est plus faible.

Les propriétés mécaniques des couches ont été mesurées par deux techniques :

- La nano-indentation sur une section polie.
- La micro-dureté Vickers en surface de l'échantillon.

Les résultats obtenus par nano-indentation sont présentés dans le **Tableau D.2-6**.

Le mode d'injection du liquide ou sa pression d'injection, dans la gamme étudiée, n'influencent pas la dureté et le module d'Young des revêtements. Les mesures corroborent, l'observation de la structure des couches.

Mode d'injection	"haut en bas"				"bas en haut"			
Pression d'injection (MPa)	0,35	0,45	0,55	0,65	0,35	0,45	0,55	0,65
Dureté (GPa)	9,1 ± 1,4	9 ± 0,8	8 ± 1,4	8,5 ± 0,6	8,8 ± 1	10,1 ± 1,1	9 ± 1,2	9 ± 1,2
Module d'Young (GPa)	140 ± 14	136 ± 8	139 ± 9	135 ± 8	141 ± 9	158 ± 11	139 ± 10	137 ± 12

Tableau D.2-6 : Dureté et module d'Young des revêtements obtenus par nano-indentation sur la tranche des revêtements.

Le test de micro-indentation Vickers en surface des échantillons conduit (charge appliquée lors d'essai : 100 g), à des résultats différents et montre une différence notable pour les deux modes d'injection (cf. **Figure D.2-22**)

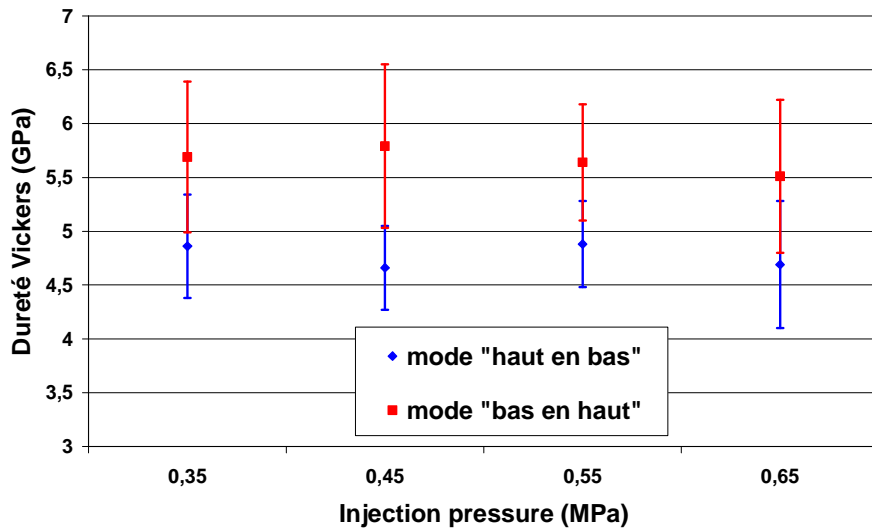


Figure D.2-22 : Micro-dureté Vickers mesurée sur la surface de l'échantillon.

Cette différence peut s'expliquer par la différence d'épaisseur des dépôts obtenus pour les deux types d'injection (l'épaisseur étant plus élevée pour le mode « bas en haut »). En effet, la profondeur d'indentation est grande devant l'épaisseur de la couche et l'influence du substrat (possédant une dureté caractéristique de 2,20 GPa) sur les mesures de dureté n'est donc pas négligeable. Afin de s'abstraire de cette influence, le modèle de *Jönsson et Hogmark* (cf. Chapitre III - C.7.1) a été appliqué. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau D.2-7**.

Après calcul, les duretés obtenues sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par nano-indentation. De plus, l'écart entre les valeurs obtenues pour les deux modes d'injection se resserre.

Mode d'injection	"haut en bas"				"bas en haut"			
Pression d'injection (Mpa)	0,35	0,45	0,55	0,65	0,35	0,45	0,55	0,65
Dureté (GPa)	8.89	8.98	8.84	9.33	10,27	10,42	9,86	10,79

Tableau D.2-7 : Dureté Vickers ajustée en fonction de l'épaisseur selon le modèle de Jönsson et Hogmark.

Une autre grandeur qui peut aider à définir la qualité du revêtement est sa rugosité de surface. En effet plus le revêtement sera homogène, plus sa rugosité de surface sera proche de celle du substrat de départ. Cette rugosité est une conséquence de l'empilement des particules sur le substrat et donc de l'état thermocinétique des particules à l'impact. Les mesures de rugosité sont présentées dans la **Figure D.2-23**.

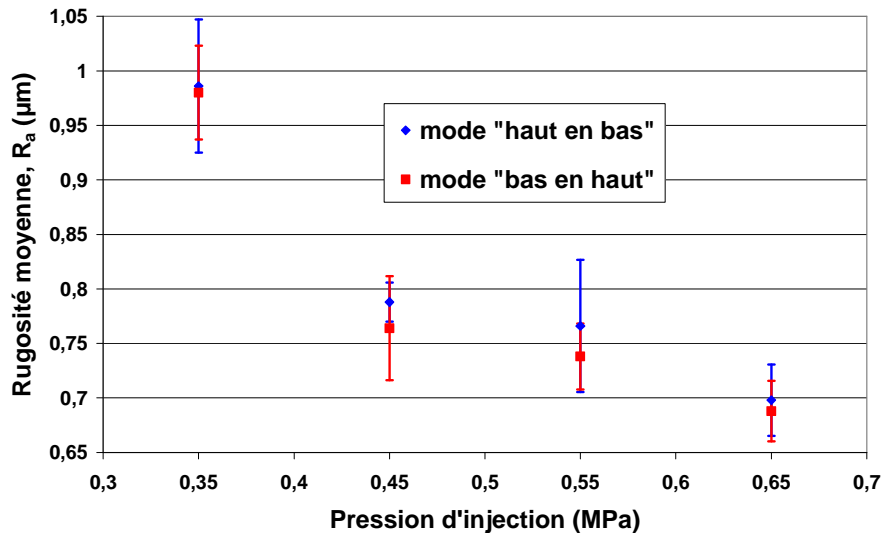


Figure D.2-23 : Variation de la rugosité de surface du revêtement avec les conditions d'injections.

Une augmentation de la pression d'injection entraîne une diminution de la rugosité de surface. En effet comme le montre la **Figure D.2-19**, plus la pression d'injection est élevée plus le flux de particules qui atteint les zones chaudes et rapides de l'écoulement plasma est important. Cependant cette variation n'est pas observée sur l'architecture des couches. En effet, un petit nombre de particules traitées à proximité de l'axe du plasma suffisent à la construction du revêtement et ce quelque soit la pression d'injection.

D.2.3.2. Conclusion

Pour la construction d'un revêtement homogène, il est nécessaire qu'un nombre maximal de particules atteigne les zones proches de l'axe de l'écoulement plasma. Cependant, les

paramètres plasma choisis semblent suffisamment « robustes » pour accepter n'importe quelles conditions d'injection, dans la gamme testée, et conduire à des revêtements homogènes avec des propriétés similaires. La seule différence notable est l'épaisseur déposée en fonction du mode d'injection. En effet, la gravité dans le mode d'injection « haut en bas » favorise une traversée plus rapide des particules au travers de l'écoulement ce qui entraîne une diminution du rendement de projection. Le mode d'injection « bas en haut » a donc été retenu pour la suite de l'étude.

D.2.4. Optimisation de la suspension

D.2.4.1. Choix du lot de poudre

Deux lots de poudre ont été utilisés au cours des essais dénommés « 1YSZ » et « 2YSZ ». Les poudres ont la même composition chimique mais ont une distribution granulométrique légèrement différente (cf. **Figure C.2-4**). Le lot 2YSZ présente une distribution granulométrique bimodale avec un pic centré à 70 nm et l'autre à 190 nm (représentatif d'amalgames au sein de la poudre suffisamment résistant vis-à-vis des ultrasons) alors que la poudre 1YSZ présente une distribution monomodale resserrée autour de 70 nm. Les coupes des revêtements réalisés avec chaque lot de poudre avec les conditions de projection décrits précédemment sont présentées sur la **Figure D.2-24**.

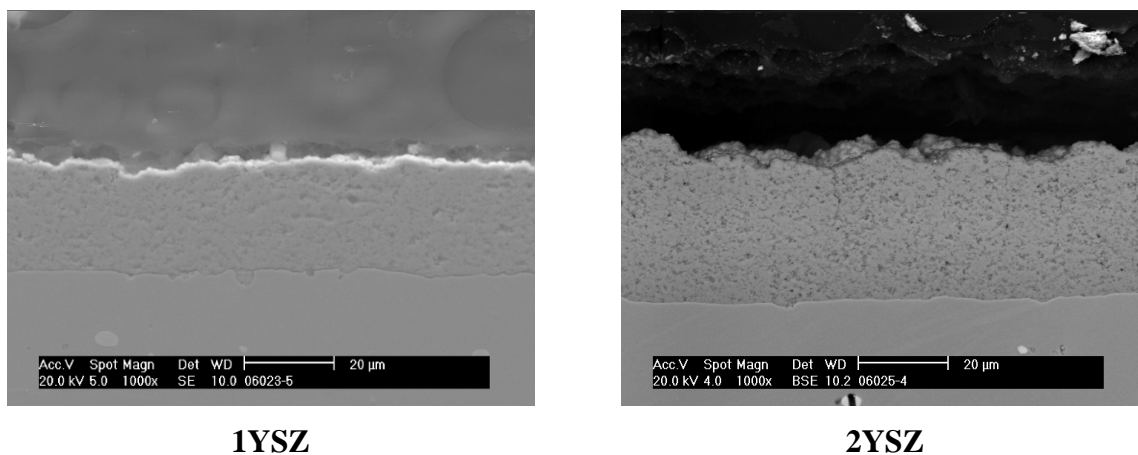


Figure D.2-24 : Microstructure de la couche pour deux lots de poudre.

Aucune différence n'est observée dans l'architecture des couches pour les deux lots de poudres. Cependant, l'épaisseur du revêtement réalisé avec la poudre « 2YSZ » est plus élevée : 36,2 μm contre 28,2 μm en moyenne, ce qui peut s'expliquer par la présence de particules plus grosses dispersées aléatoirement dans les gouttelettes après la fragmentation du liquide. Cependant, l'échelle de taille des particules est suffisamment faible pour ne pas engendrer de modification visible au sein de la structure.

Les propriétés mécaniques mesurées par nano-indentation des couches réalisées avec les deux lots de poudre sont très similaires. La faible différence entre la taille des particules n'influencerait pas l'architecture des couches mais seulement leur vitesse de croissance.

Lot de poudre nanométrique	1YSZ	2YSZ
Dureté (GPa)	8,6 ± 1,2	9,0 ± 1,5
Module d'Young (GPa)	139 ± 9	140 ± 13

Tableau D.2-8 : Influence du lot de poudre sur les propriétés mécaniques de la couche.

D.2.4.2. Choix du taux de charge de la suspension

Le taux de charge de la suspension en nanoparticules est également un des paramètres du procédé. Les résultats précédents ont montré que l'écoulement plasma utilisé avait une enthalpie suffisante pour fondre les particules une fois l'eau des gouttes évaporée. Il paraît donc envisageable d'augmenter le taux de charge de la suspension, et donc le nombre de particules à traiter, pour augmenter la vitesse de déposition et ainsi diminuer le temps de projection (environ 20 minutes pour un taux de charge de 6% en masse).

La variation des propriétés mécaniques des couches, avec le taux de charge de la suspension est présentée sur la **Figure D.2-25**.

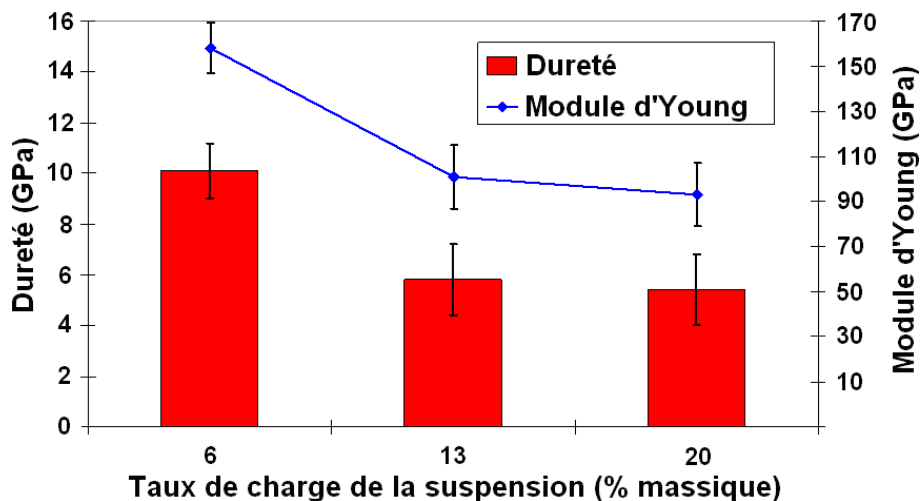


Figure D.2-25 : Variation des propriétés mécaniques des couches avec le taux de charge de la suspension.

La dureté et le module d'Young diminuent lorsque le taux de charge de la suspension augmente. Cette évolution semble être représentative d'une diminution de la cohésion de la

couche et donc d'une différence dans l'architecture de la couche et/ou dans l'état thermocinétique des particules à l'impact.

Cette évolution de la structure est observée lors d'une analyse plus fine de l'architecture de la couche. *Bacciochini et al (2010) [165]* ont montré l'intérêt de technique d'analyse, telle que l'USAXS (Ultra Small Angle X-ray Scattering), pour décrire l'architecture de la couche à l'échelle nanométrique. Cette technique n'étant pas facilement disponible, l'analyse a été effectuée par analyse d'image à haute résolution (cf. **Figure D.2-26**); les résultats sont présentés dans le **Tableau D.2-9**.

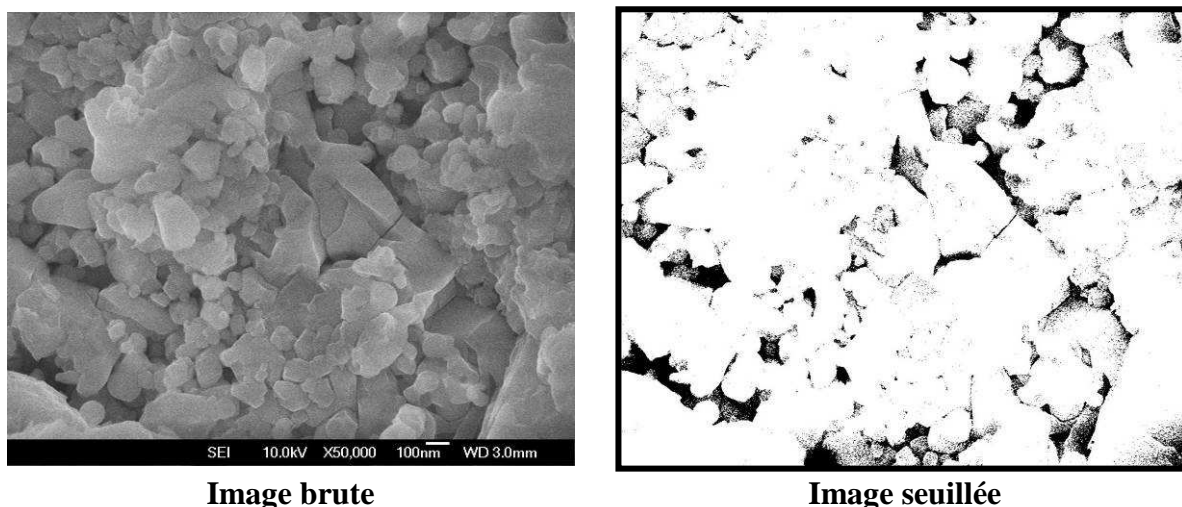


Figure D.2-26 : Image utilisée pour la mesure de la taille des grains formant la structure et technique de seuillage utilisée pour mesurer la porosité. Cas d'une suspension chargée à 6 %.

Une augmentation de la taille des grains composant la structure est observée avec le taux de charge de la suspension : la taille moyenne des grains est de 300 nm pour un taux de charge de 6% et de 550 nm pour un taux de charge de 20%. Cette augmentation peut être expliquée par la différence de taille de particules à l'impact. En effet, en considérant que les nanoparticules sont réparties de façon homogène dans la suspension, les gouttes formées par l'atomisation du liquide par le jet de plasma contiennent plus de nano particules si le taux de charge est plus élevé et, une fois le solvant évaporé, la probabilité pour que les particules de zirconne fondues aient un diamètre supérieur est plus importante.

Une augmentation de la porosité des couches avec le taux de charge a également été observée, comme l'avaient aussi observé *Bacciochini et al. (2010) [165]*.

Taux de charge de la suspension (% massique)	6	13	20
porosité (%)	12	17	22
Taille des grains formant la structure (nm)	300	400	550

Tableau D.2-9 : Influence du taux de charge de la suspension sur l'architecture de la couche.

L'observation des particules collectées sur un substrat poli (cf. **Figure D.2-27**) montre qu'un plus grand nombre d'agglomérats non complètement traités est présent lorsque le taux de charge augmente. En effet, un plus grand nombre de particules se retrouvent mal traitées thermiquement si l'on augmente le taux de charge de la suspension et les gros agglomérats ont également plus de mal à être fondus.

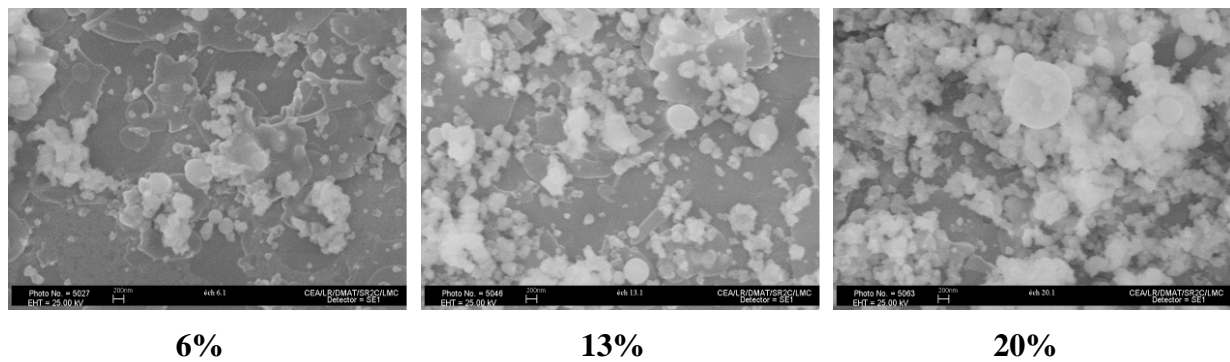


Figure D.2-27 : Particules nanométrique collectées sur un substrat Haynes[®] 230 poli, préchauffé à 400°C, pour différents taux de charge de la suspension.

Le taux de charge optimale de nanoparticules en suspension est donc de 6% afin d'obtenir les caractéristiques de revêtement souhaitées.

D.2.4.3. Conclusion

La construction du revêtement dépend des conditions d'impact des particules sur le substrat et en particulier de leur état de fusion et de leur vitesse. Pour trouver un bon compromis entre la qualité de la couche et sa vitesse de croissance, il a été décidé de retenir un taux de charge de suspension à 6 % en masse. Cette valeur permet de maintenir un temps de projection acceptable et de limiter le nombre de particules insuffisamment traitées dans le jet de plasma.

D.3. Mesure de l'adhérence

D.3.1. Le scratch-test

Le test de la rayure (scratch-test) habituellement utilisé pour caractériser l'adhérence de couches minces de type PVD ou CVD, a été employé pour caractériser l'adhérence des couches réalisées par projection de suspension. Les résultats obtenus n'ont pas été concluants. Ainsi les mesures montraient que l'adhérence de la couche augmentait avec son épaisseur (cf. **Figure D.3-1**). Il a été observé que la charge appliquée à la pointe diamant déformait le substrat et engendrait la rupture du dépôt. Pour des couches plus épaisses, sa déformation était moins importante et la couche de céramique ne cassait pas. Les résultats obtenus ne sont donc pas significatifs de l'adhérence de la couche de céramique sur le substrat métallique.

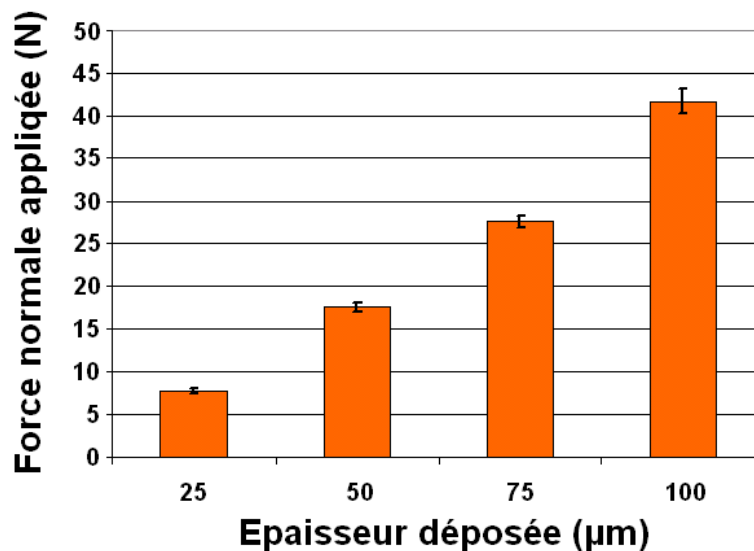


Figure D.3-1 : Mesure de l'adhérence par scratch test : Influence de l'épaisseur de la couche.

D.3.2. La technique d'indentation Vickers (VIC)

La technique d'indentation Vickers développé pour cette étude, technique dérivée de l'indentation interfaciale, permet de caractériser l'adhérence des couches en s'affranchissant des problèmes inhérents aux autres techniques (diffusion de la colle pour le test de traction, déformation du substrat catastrophique pour le scratch test, ...).

D.3.2.1. Mise en œuvre

La procédure de mise en œuvre du test a été décrite dans le chapitre précédent (cf. chapitre III - C.9.2). Il est nécessaire de découper l'échantillon pour effectuer l'indentation sur la tranche,

au sein du substrat. De plus, la section obtenue après découpe est polie pour faciliter la lecture de la longueur de fissure au microscope.

Une fois l'échantillon en place, une série de 15 indentations par charge appliquée est effectuée. Les charges appliquées sont comprises entre 10 et 300 N.

D.3.2.2. Compréhension des résultats

Un exemple de résultat est présenté sur la **Figure D.3-2**. Le graphique représente la relation entre chaque longueur de fissure, pour une charge appliquée, et la distance d'indentation par rapport à l'interface.

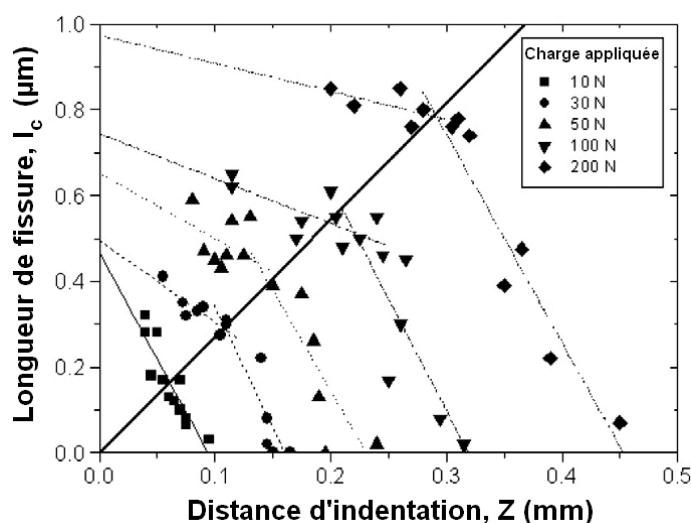


Figure D.3-2 : Relation entre la distance d'indentation et la longueur de fissure.

Paramètres plasma : poudre 2YSZ, taux de charge de 6% en masse, préchauffage du substrat à 200°C, couche de 30 μm d'épaisseur.

Pour une charge donnée, cette courbe correspond bien à la courbe de fissuration espérée avant la réalisation du test (cf. **Figure C.9-5**) et il est possible d'observer les modes de fissuration du revêtement en fonction de la distance d'indentation (cf. **Figure D.3-3**)

Les modes de fissuration observés sont similaires à ceux observés pour des revêtements lors de tests de flexion 4 points [202]. Pour les « grandes » distance d'indentation aucune fissure n'est observée (mode I). Puis, à une distance critique, Z_{adh} , une fissure perpendiculaire à l'interface apparaît (mode II). Elle manifeste le début de la rupture du revêtement. Cette distance est caractéristique de l'adhérence la couche. Ensuite, la fissure croît le long de l'interface (mode III). Apparaît ensuite une nouvelle distance critique, Z_{coh} , significative d'une déviation de la fissure à travers le revêtement (mode IV). Cette fissuration à travers la couche dépend des propriétés mécaniques de celle-ci. Enfin, la fissure se propage et entraîne la rupture du dépôt (mode V).

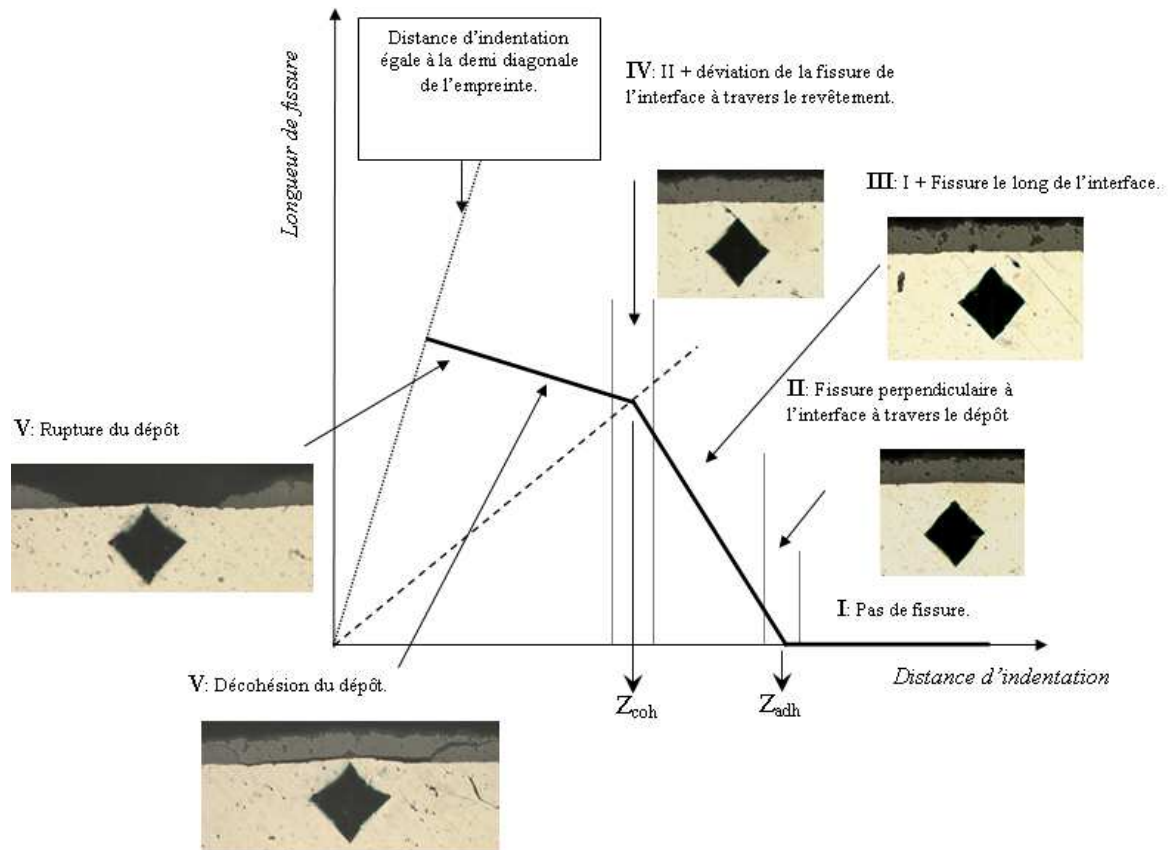


Figure D.3-3 : Phénomènes observés lors de la rupture de la couche déduits des résultats obtenus avec la technique d'indentation Vickers.

Deux grandeurs caractéristiques de la couche peuvent être extraites de ce test :

- Z_{adh} qui caractérise l'adhérence de la couche et dépend uniquement de la liaison substrat/dépôt.
- Z_{coh} qui caractérise la cohésion de la couche et dépend des propriétés mécaniques de la couche.

Pour l'adhérence du revêtement, l'apparition d'une fissure dépend de la distance d'indentation à laquelle l'empreinte a été effectuée mais aussi de la charge appliquée.

Afin de modéliser la relation entre la distance d'indentation et la charge appliquée, la distance caractéristique de l'adhérence Z_{adh} est représentée comme une fonction de la charge appliquée L dans un graphique bi-logarithmique.

Cette représentation est basée sur la relation de Kick [203] qui considère que la charge appliquée peut être reliée à la longueur de la diagonale de l'empreinte par une loi en carré. En effet, il est attendu que l'amorce de la fissure à l'interface résulte d'une interaction grandissante entre la zone de déformation plastique autour de l'empreinte, définie selon Lawn [200], et l'interface. La déformation plastique est directement liée à la longueur de la

diagonale de l’empreinte. En conséquence, la charge appliquée correspondant à une fissure peut être reliée à une distance d’indentation à une puissance deux.

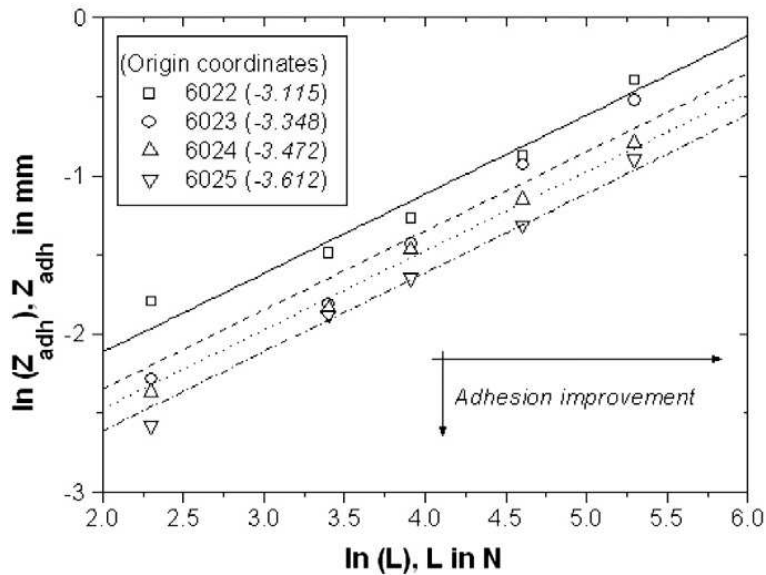


Figure D.3-4 : Représentation bi-logarithmique de la variation de la distance caractéristique de l’adhérence, Z_{adh} , avec la charge appliquée.

Les valeurs des pentes des droites passant par les points de mesure sont comprises entre 0,46 et 0,60 et une valeur constante de 0,5 a été adoptée pour tous les essais (cf. **Figure D.3-4**). L’écart de valeurs sur la pente peut s’expliquer en partie par la dispersion dans la lecture des résultats (erreur sur la charge, mesure des distances...). Avec ces conditions, la distance caractéristique d’adhérence Z_{adh} peut être exprimée en fonction de la charge appliquée selon **D-3** :

$$(D-3) \quad Z_{adh} = \alpha \cdot L^{1/2} \text{ ou } L = \beta \cdot Z_{adh}^2$$

avec α (ou $\beta = 1/\alpha^2$), un coefficient de proportionnalité entre la distance caractéristique d’adhérence et la racine carré de la charge mais correspond également à l’exponentiel de l’ordonnée à l’origine.

L’adhérence augmente si la droite, obtenue pour un test, est positionnée le plus proche du bas du graphique et à droite. En conséquence, le coefficient β peut être considéré comme un paramètre représentatif de l’adhérence. Ce coefficient est exprimé dans la même unité qu’une contrainte. On peut ainsi définir une contrainte caractéristique de l’adhérence et propre au test, Σ_{adh} , exprimée en MPa, par l’équation **D-4** :

$$(D-4) \quad \Sigma_{adh} = \beta = \frac{L}{Z_{adh}^2}$$

Pour analyser les propriétés cohésives du dépôt, la même méthodologie a été appliquée au paramètre représentatif Z_{coh} (cf. **Figure D.3-5**) et il a été possible de remonter à une contrainte caractéristique de la cohésion de la couche, Σ_{coh} , exprimée en MPa, selon l'équation **D-5** :

$$(D-5) \quad \Sigma_{coh} = \frac{L}{Z_{coh}^2}$$

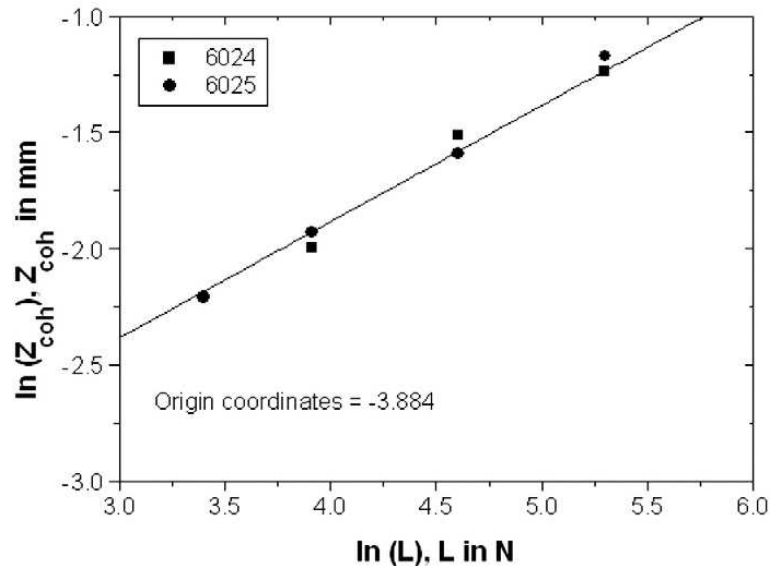


Figure D.3-5 : Représentation bi-logarithmique de la variation de la distance caractéristique de la cohésion de la couche, Z_{coh} , en fonction de la charge appliquée.

Comme mentionné précédemment, le mode de rupture devrait pouvoir être relié à l'interaction entre la zone de déformation plastique, créée par l'indentation, et l'interface. Afin de valider cette hypothèse, la zone de déformation plastique, de rayon b , a été comparée à la distance caractéristique d'adhérence Z_{adh} et à celle de cohésion Z_{coh} . Le rayon b de la zone de déformation est déterminé à partir de la relation de Lawn **D-6** :

$$(D-6) \quad b = \frac{d}{2} \cdot \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \cdot \cot^{1/3} \xi$$

où d représente la diagonale de l'empreinte et ξ le demi-angle au sommet de l'indenteur mesuré entre deux de ses faces (74° pour un indenteur Vickers). E et H représentent, respectivement, le module d'Young et la dureté du matériau.

Il est clair que la distance d'indentation est proportionnelle à la zone de déformation plastique par un facteur dépendant de l'adhérence du revêtement. Ce coefficient augmente lorsque l'adhérence diminue, c'est-à-dire lorsque l'interaction entre la zone plastique déformée et l'interface diminue (cf. **Figure D.3-6**).

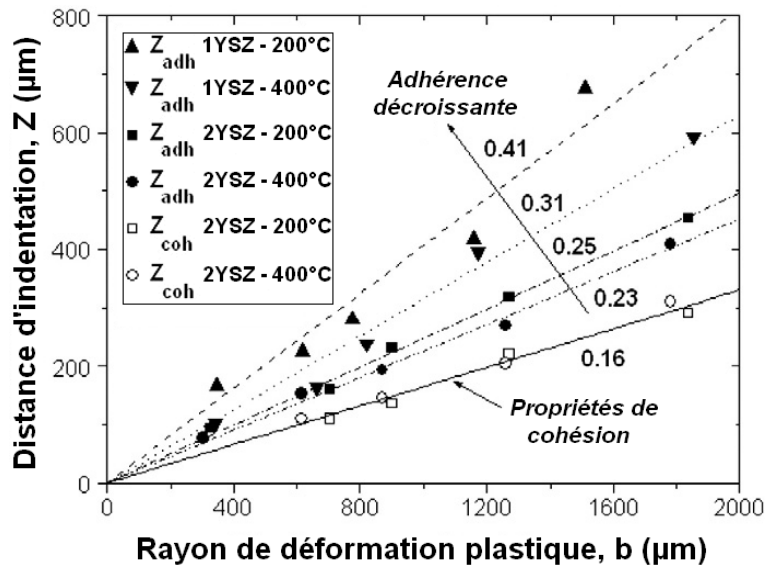


Figure D.3-6 : Représentation schématique des distances d'indentation caractéristiques en fonction du rayon de déformation plastique autour de l'indentation définie selon Lawn.

D.3.2.3. Conclusion

La technique de caractérisation par indentation Vickers semble bien adaptée à la géométrie (épaisseur) et aux caractéristiques (porosité, propriétés mécaniques) des couples revêtement/substrat tels que ceux réalisés en projection de suspension. Cette méthode consiste à réaliser une empreinte Vickers dans le substrat, à proximité de l'interface, afin de caractériser l'adhérence et la cohésion de la couche grâce à l'observation de la fissuration à l'interface.

Une contrainte caractéristique de l'adhérence du revêtement peut être déterminée par cette méthode, comme le rapport entre la charge appliquée à l'indenteur, permettant de faire apparaître une fissure à l'interface, et le carré de la distance correspondante entre l'interface et le centre de l'empreinte.

De plus, une autre grandeur, définie comme une contrainte caractéristique de la cohésion du revêtement, est accessible selon le même principe que celle caractéristique de l'adhérence. Elle est donnée par les paramètres caractéristiques (charge et distance) lorsque la fissure dévie de l'interface à travers le revêtement.

D.3.3. Influence des paramètres de tir sur l'adhérence et la cohésion.

Divers paramètres de projection peuvent influencer l'adhérence du revêtement et nous avons étudié principalement les effets de la température du substrat, du taux de charge de la suspension, de l'épaisseur du revêtement, du mode de réalisation de la couche, et de la

rugosité de surface du substrat. Les paramètres choisis précédemment grâce à l'observation de l'injection et de la fragmentation de la suspension au sein de l'écoulement et grâce à l'analyse des propriétés mécaniques par nano-indentation sont conservés. Un mélange de gaz plasmagène ternaire Ar/He/H₂ a donc été utilisé avec des débits de gaz respectifs de 45, 45 et 3 NI/min. La suspension a été injectée dans le jet de plasma avec un injecteur de 250 µm de diamètre et à une pression de 0,45 MPa. La distance de projection a été fixée à 40 mm pour des substrats en Haynes[®] 230.

D.3.3.1. Température de transition et lot de poudre

Il a été montré précédemment que pour obtenir un revêtement adhérent au substrat, ce dernier devait être préchauffé au moins à 400°C, température définie comme celle de transition pour le couple Zircone/Haynes[®]. L'étude menée par indentation Vickers confirme cette observation (cf. **Figure D.3-7**) pour des revêtements d'épaisseur constante.

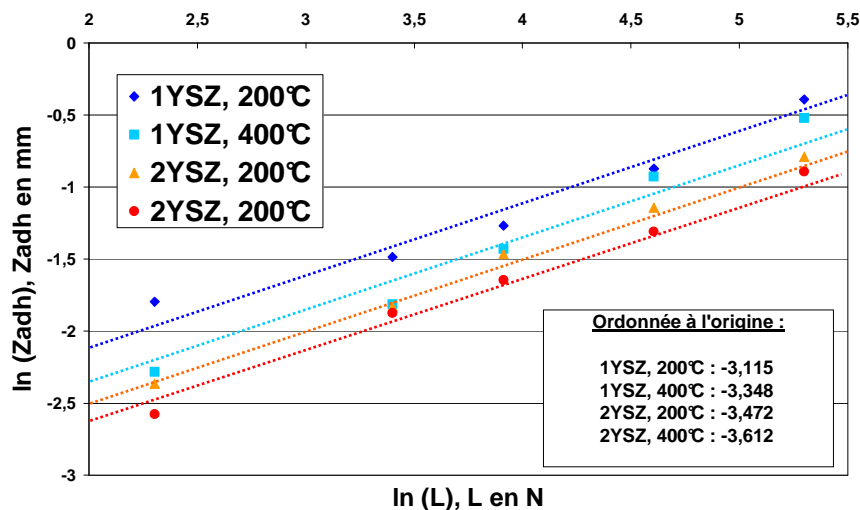


Figure D.3-7 : Influence de la température de préchauffage du substrat sur l'adhérence de la couche pour 2 lots de poudres. Représentation sur un diagramme bi-logarithmique.

Le test montre que l'adhérence des revêtements réalisés sur des substrats préchauffés à 400°C est supérieure à celle des revêtements réalisés à 200°C ; il valide la nécessité d'un préchauffage à une température supérieure à celle de transition du couple de matériaux. De plus, une augmentation non négligeable est observée pour les revêtements réalisés avec le lot de poudre 2YSZ (cf. **Tableau D.3-1**).

Cette différence d'adhérence entre les dépôts réalisés avec les 2 lots de poudre était difficilement envisageable à l'avance compte tenu du peu de différences entre les propriétés

mécaniques mesurées. Une explication possible est l'étalement plus difficile des plus petites particules à l'impact à cause de leur forte tension de surface

Lot de poudre	1YSZ		2YSZ	
Température de préchauffage (°C)	200	400	200	400
Σ_{adh} (MPa)	520 ± 110	840 ± 230	1040 ± 100	1390 ± 210
Σ_{coh} (MPa)	-	-	2400 ± 270	2340 ± 180

Tableau D.3-1 : Contraintes d'adhérence et de cohésion pour une évolution de la température de préchauffage pour deux lots de poudre.

Aucune valeur caractéristique de la cohésion de la couche réalisée à partir de la poudre 1YSZ, n'a pu être obtenue, la rupture ne permettant pas l'observation d'une déviation de la fissure à travers le revêtement. Cette différence de cohésion entre les couches réalisées avec les deux lots de poudre pourrait être expliquée par la structure moins lamellaire de la couche obtenue à partir de la poudre 1YSZ.

Il faut aussi noter que la température de préchauffage ne semble pas avoir d'influence sur la cohésion de la couche réalisée avec la poudre 2YSZ. Les paramètres de projection étant identiques et la conductivité thermique de la zircone étant faible, la couche se construit de la même façon et la différence n'intervient qu'à l'interface substrat/dépôt.

D.3.3.2. Taux de charge de la suspension

Une augmentation du taux de charge entraîne une diminution du module d'Young et de la dureté de la structure (cf. **D.2.4.2**), sans doute à cause de l'accroissement de la taille des particules constituant le revêtement, ainsi qu'une augmentation de sa porosité. Cependant, elle permet également de diminuer considérablement le temps de projection et faciliterait l'industrialisation du procédé. Son influence sur l'adhérence des revêtements est présentée sur la **Figure D.3-8** pour des revêtements d'épaisseur constante.

Cependant, l'augmentation du taux de charge de la suspension entraîne une diminution de l'adhérence de la couche. Cette diminution peut s'expliquer par une augmentation du taux de contraintes résiduelles au sein de la couche, notamment lié à des contraintes thermiques plus importantes dues à un apport supérieure de matière en un même laps de temps.

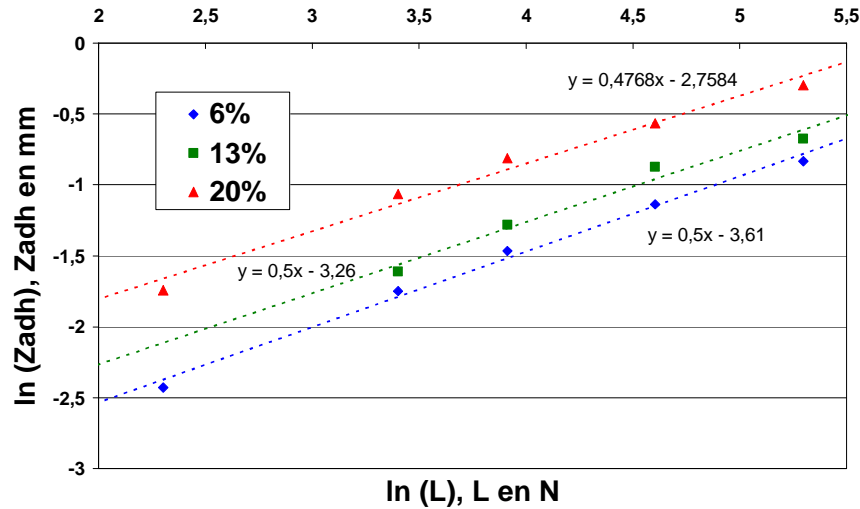


Figure D.3-8 : Influence du taux de charge sur l'adhérence de la couche.

La Figure D.3-9, montre que la réalisation d'un revêtement avec un taux de charge de suspension élevé entraîne une fissuration verticale de la couche, liée aux contraintes thermiques supérieures. De plus cette fissuration peut entraîner une rupture partielle de l'interface diminuant l'adhérence de la couche. Ainsi sur la Figure D.3-9 en regard de la fissuration verticale apparaît une fissure le long de l'interface.

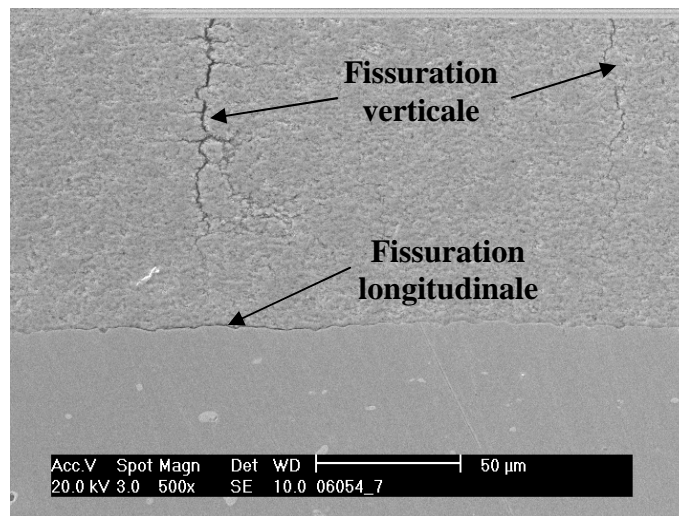


Figure D.3-9 : Image MEB d'un dépôt de zircone réalisé avec un taux de charge de suspension de 20% en masse. Relaxation des contraintes et fissuration à l'interface.

Les valeurs reportées dans le Tableau D.3-2, mettent également en évidence une variation de la cohésion de la couche qui diminue lorsque le taux de charge augmente. Cette variation peut être reliée à la porosité de la couche qui a tendance à croître avec le taux de charge de la suspension. Plus le revêtement est poreux, moins il est cohésif.

Taux de charge de la suspension (% massique)	6	13	20
Σ_{adh} (MPa)	1390 ± 210	690 ± 90	300 ± 50
Σ_{coh} (MPa)	2340 ± 180	2130 ± 120	830 ± 270

Tableau D.3-2 : Contraintes d’adhérence et de cohésion en fonction du taux de charge de la suspension.

D.3.3.3. Epaisseur de la couche

Les essais d’adhérence ayant été réalisés avec des revêtements d’épaisseur constante, réalisés avec un taux de charge de suspension de 6 % en masse, ne permettent d’obtenir d’informations quant à l’épaisseur. Il est donc important d’étudier l’influence de cette dernière sur l’adhérence de la couche afin de déterminer son épaisseur optimale pour la réalisation du bicouche constitué de la couche de structure nanométrique surmontée d’une couche épaisse de structure micrométrique. Les résultats sont présentés sur la **Figure D.3-10**. Des dépôts avec des épaisseurs de 30, 60 et 90 μm ont été réalisés. Pour limiter les contraintes résiduelles dans les couches supérieures à 30 μm , la procédure suivante a été adoptée : la projection est arrêtée lorsque 30 μm ont été déposés afin de laisser la couche revenir à la température ambiante avant de la re-préchauffer à 400°C et de reprendre la projection.

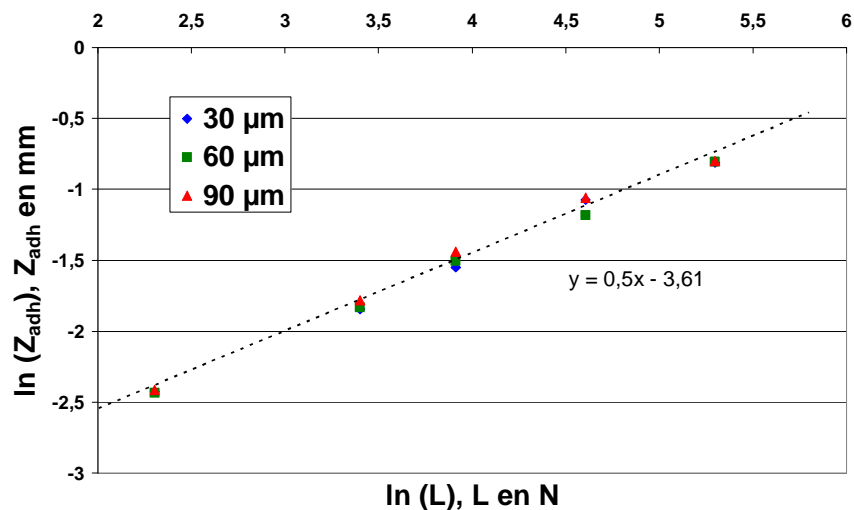


Figure D.3-10 : Influence de l’épaisseur du revêtement sur l’adhérence de la couche.

Entre 30 et 90 μm , l’épaisseur ne semble pas être un facteur déterminant pour l’adhérence de la couche. Ces épaisseurs sont sans doute suffisamment faibles pour qu’il n’y ait pas génération de contraintes nuisibles à l’adhérence au sein de la couche. Les phénomènes thermiques en jeu ne sont pas suffisamment importants. De plus, la cohésion ne varie pas non plus en fonction de l’épaisseur déposée (cf. **Tableau D.3-3**). En effet les paramètres de

projection sont les mêmes pour tous les revêtements et les contraintes résiduelles sont suffisamment faibles pour ne pas provoquer de fissure dans la couche. Les particules s'empilent donc de la même façon quelque soit l'épaisseur de la couche entre 30 et 90 μm .

Épaisseur de la couche (μm)	30	60	90
Σ_{adh} (MPa)	1390 \pm 210	1310 \pm 130	1320 \pm 170
Σ_{coh} (MPa)	2340 \pm 180	2250 \pm 450	2300 \pm 470

Tableau D.3-3 : Contraintes caractéristiques de l'adhérence et de cohésion en fonction de l'épaisseur de la couche déposée.

D.3.3.4. Mode de réalisation de la couche

Comme décrit précédemment, les couches d'épaisseur supérieure à 30 μm sont réalisées en plusieurs séquences pour limiter les contraintes résiduelles et les fissures. Pour valider cette procédure, couteuse en temps, les mesures d'indentation ont été réalisées sur deux revêtements de 90 μm d'épaisseur : un revêtement construit à partir de couches successives de 30 μm , avec une procédure permettant de relaxer les contraintes entre ces couches (mode « multicouche »), et un revêtement déposé sans cette procédure (mode « monocouche »). Les résultats des mesures sont présentés sur la **Figure D.3-11**.

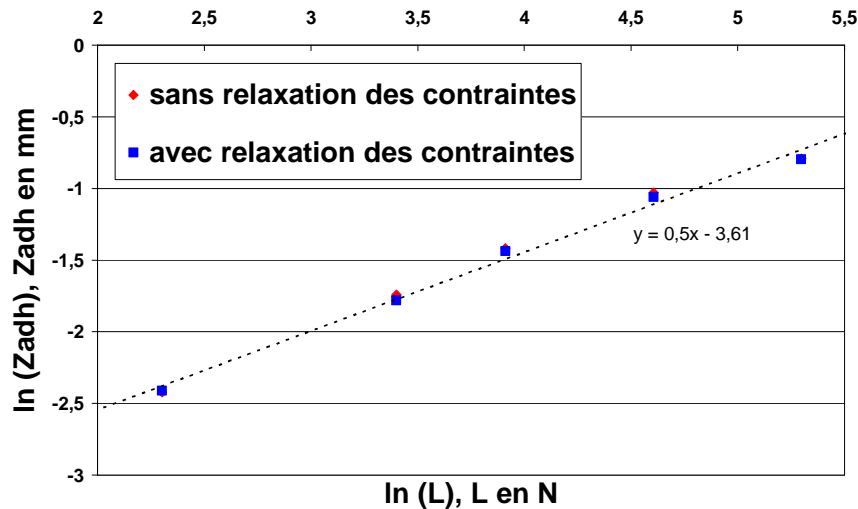


Figure D.3-11 : Influence du mode de réalisation de la couche sur l'adhérence.

D'après le test, l'adhérence et la cohésion des revêtements ne présentent pas de différence notable (cf. **Tableau D.3-4**). En effet la température des substrats est contrôlée avant, pendant et après les tirs par refroidissement cryogénique (CO_2) ce qui permet de maîtriser la température de préchauffage et la température du couple revêtement/substrat pendant tout le

processus de projection. La cinétique de refroidissement des particules qui s'étalent et celle de l'ensemble de la couche après projection ne diffèrent donc pas pour les deux modes de réalisation. La réalisation des couches « épaisses » nanostructurées sera donc effectuée par la suite en mode « monocouche » afin de faciliter l'industrialisation du procédé et limiter le nombre d'intervention du manipulateur.

Mode de réalisation de la couche	Multicouche	Monocouche
Σ_{adh} (MPa)	1390 ± 210	1360 ± 190
Σ_{coh} (MPa)	2340 ± 180	2290 ± 550

Tableau D.3-4 : Contraintes caractéristiques de l'adhérence et de cohésion d'un revêtement en fonction du mode de réalisation.

D.3.3.5. Rugosité de surface

Les échantillons bruts de laminage ont une rugosité de 0,5µm et si déposer le revêtement sur ces échantillons bruts présente un intérêt pour l'industrialisation du procédé, il est cependant intéressant de se poser la question de l'effet d'une diminution de cette rugosité sur l'adhérence et la cohésion du revêtement.

Les mesures de nano-indentation sur des revêtements de 60 µm d'épaisseur déposés sur des substrats bruts et polis (de rugosité moyenne, R_a , de 0,02 µm) sont présentées sur la **Figure D.3-12**.

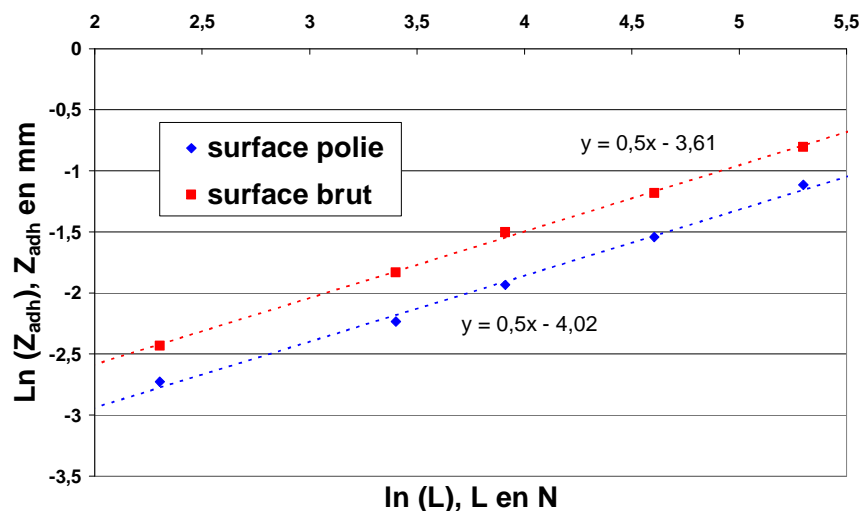


Figure D.3-12 : Influence de la rugosité de surface du substrat sur l'adhérence du revêtement déposé.

Diminuer la rugosité de surface des échantillons bruts permet d'améliorer l'adhérence de la couche. Cette observation incite à penser que l'adhérence d'origine mécanique ne joue pas un rôle essentiel. Il faut aussi noter que le polissage du substrat permet d'éliminer en très grande partie si pas en totalité les polluants potentiels présents dans la couche de laminage.

La cohésion de la couche est également modifiée (cf. **Tableau D.3-5**) par le polissage. Les irrégularités de la surface du substrat ont, quelle que soit leur échelle, une influence sur l'ensemble de la structure des couches. Il est donc nécessaire pour améliorer l'adhérence des revêtements nanostructurés obtenus par projection de suspension d'utiliser des substrats les plus propres possibles avec un minimum d'imperfection de surface.

Rugosité du substrat	brut	poli
Σ_{adh} (MPa)	1390 ± 210	2280 ± 280
Σ_{coh} (MPa)	2340 ± 180	3130 ± 600

Tableau D.3-5 : Contraintes caractéristiques de l'adhérence et de la cohésion du revêtement en fonction de la rugosité de surface du substrat.

D.3.3.6. Conclusion

Cette série d'essais permet de tirer des conclusions sur des paramètres du procédé de dépôt de revêtements nanostructurés par projection de suspension. Les principales conclusions sont les suivantes :

- Les caractéristiques du lot de poudre utilisée (répartition granulométrique, ...) doivent être vérifiées,
- Le taux de charge de la suspension doit être faible (6% dans nos conditions) pour obtenir un revêtement cohésif possédant une adhérence maximale
- La rugosité de la surface du substrat doit être faible pour assurer une construction homogène de la couche et sa surface aussi propre que possible pour améliorer son adhérence.
- Le substrat doit être porté à une température au moins égale à celle de transition du couple de matériaux utilisés.
- Le mode de réalisation de la couche et son épaisseur n'ont qu'un effet limité lorsque qu'un refroidissement cryogénique adapté est utilisé. Il en serait certainement tout autre sans ce type de refroidissement.

D.4. Compréhension des mécanismes d'adhérence

L'étude bibliographique (cf. chapitre II (B.5)) a rappelé les différents mécanismes d'adhérence qui peuvent intervenir pour des revêtements réalisés par projection plasma. Pour identifier ceux rentrant en jeu lors de la projection de suspension de zircone yttrée sur un substrat Haynes[®] 230, plusieurs tests ont été menés.

D.4.1. Evolution de la surface lors du préchauffage

Comme nous avons pu le voir précédemment, le préchauffage des substrats influence la qualité de l'adhérence du revêtement qui s'améliore au-delà de la température de transition. Plusieurs explications ont été données pour cette température de transition : désorption des adsorbats et condensats, modification de la mouillabilité goutte/substrat. *Cedelle et al. (2006) [154]* ont montré que l'oxydation très superficielle du substrat (quelques nanomètres) à cette température modifierait sa topographie de surface en créant une rugosité à l'échelle nanométrique qui favoriserait l'étalement des gouttes à l'impact.

Pour comprendre l'influence du préchauffage sur la surface du substrat, deux types de caractérisation ont été menés : une observation par AFM pour étudier l'évolution de la topographie de surface, une analyse par XPS pour obtenir des informations sur la composition chimique de la surface et son éventuelle évolution.

D.4.1.1. Etude AFM

L'étude AFM a porté sur des substrats Haynes[®] 230 polis (R_a de l'ordre de 0,02 μm) utilisés à la température ambiante ou chauffés à 400°C et 850°C. Les résultats sont présentés sur la **Figure D.4-1**.

Pour une température de préchauffage de 400°C, température de transition du couple Haynes 230/zircone, une modification de la topographie de surface est observable. Cependant, les paramètres de rugosité, R_a et S_k , ne varient que légèrement (cf. **Tableau D.4-1**).

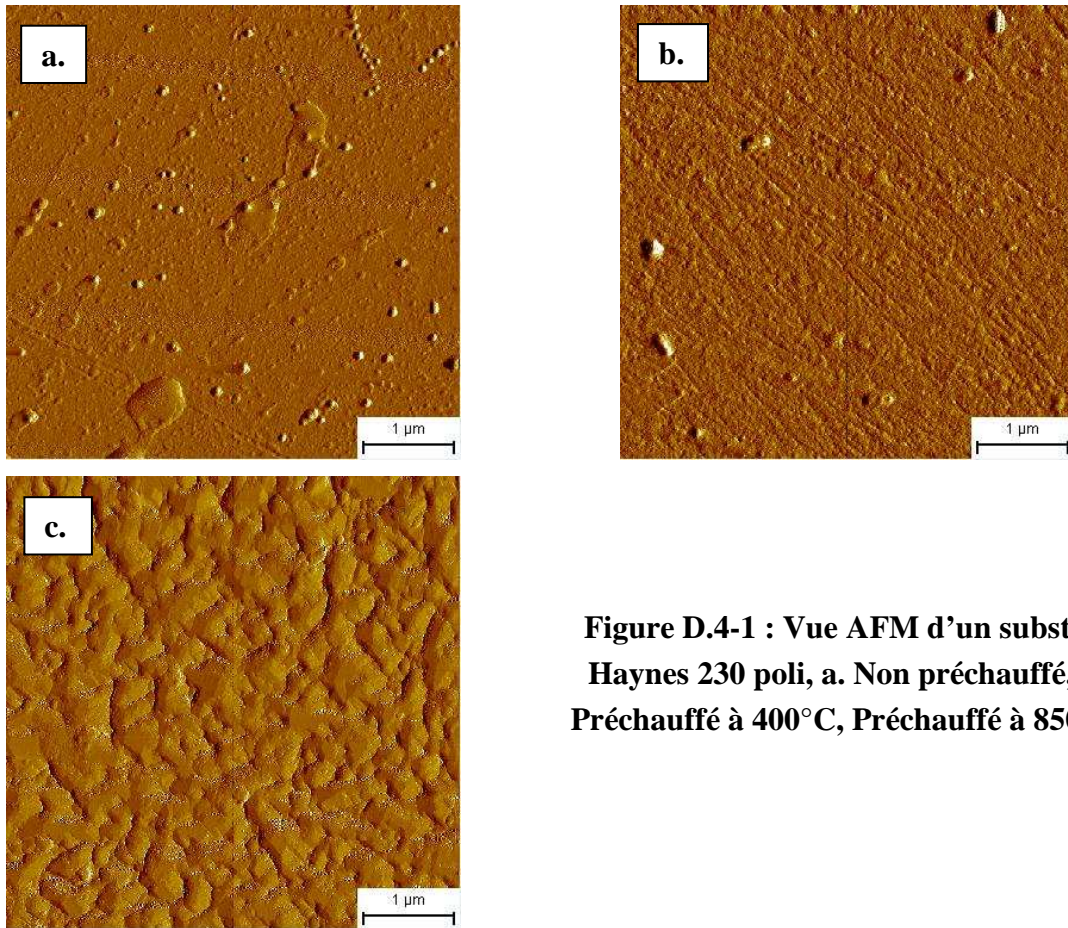


Figure D.4-1 : Vue AFM d'un substrat Haynes 230 poli, a. Non préchauffé, b. Préchauffé à 400°C, Préchauffé à 850°C.

Les paramètres R_a et S_k (cf. **Tableau D.4-1**) changent par contre radicalement dans le cas du préchauffage du substrat à 850°C, et montrent une modification de la topographie de surface assez prononcée, correspondant très certainement à la croissance de pics d'oxydes.

		Température de préchauffage		
		25°C	400°C	850°C
Paramètres de rugosité	R_a (nm)	1,69	2,04	26,8
	S_k	4,32	3,28	33,3

Tableau D.4-1 : Evolution de paramètres de rugosité lors du préchauffage du substrat

D.4.1.2. Étude XPS

Les résultats de l'étude XPS sont présentés sur la **Figure D.4-2**. L'étude s'est portée principalement sur les éléments du substrat tel que le nickel et le chrome qui sont présents en plus grande quantité.

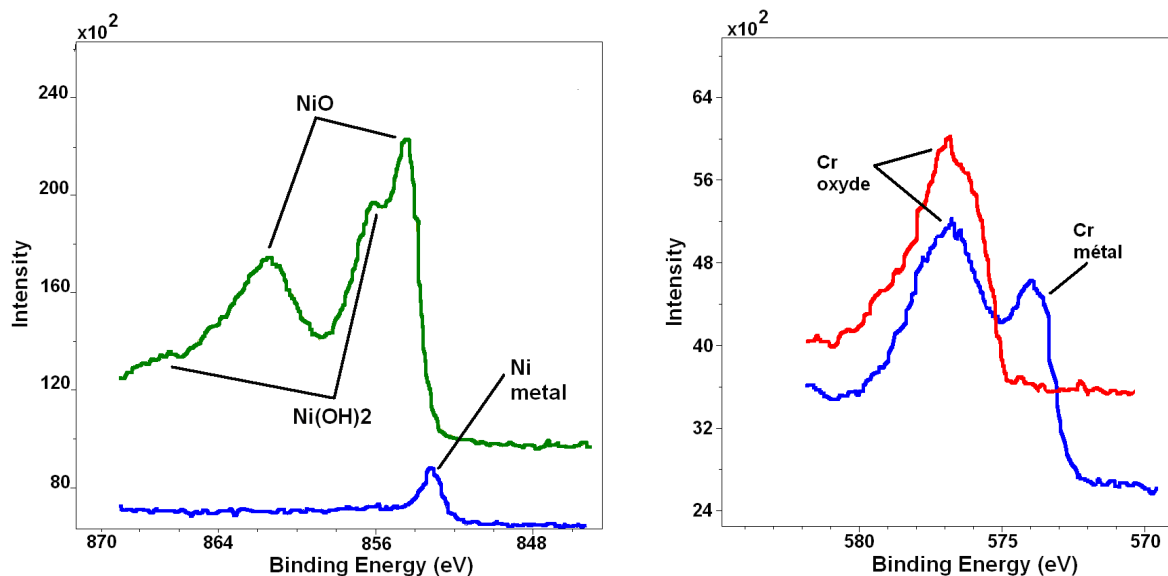


Figure D.4-2 : Etude XPS de la surface d'un substrat avant et après préchauffé à 400°C.

Avant préchauffage (courbes bleues), les pics métalliques ressortent distinctement à l'analyse XPS pour le nickel et le chrome respectivement à des énergies de 853,1 et 574,3 eV. Il existe également un oxyde de chrome à la surface de l'échantillon à une énergie de 577,3 eV [204], [205].

Après préchauffage à 400°C, les pics correspondant aux métaux disparaissent pour laisser place à des pics d'oxyde correspondant aux oxydes NiO (854,3 eV) et NiOH₂ (856,0 eV) pour le nickel et à des oxydes non définis à 576,6 et 579,2 eV pour le chrome [204], [205].

L'apparition d'un pic d'oxyde type NiOH₂ pour le nickel est très probablement liée à l'injection d'eau dans plasma lors du préchauffage. En effet, pour ne pas endommager l'injecteur, il est nécessaire de le refroidir en injectant en permanence un liquide.

De plus, les spectres XPS obtenus sur l'ensemble de la bande d'énergie (cf. **Figure D.4-3**) montrent la disparition complète de certains pics (référéncée par de flèches rouges), disparition qui peut être attribuée à l'élimination des condensats et absorbats lors du préchauffage.

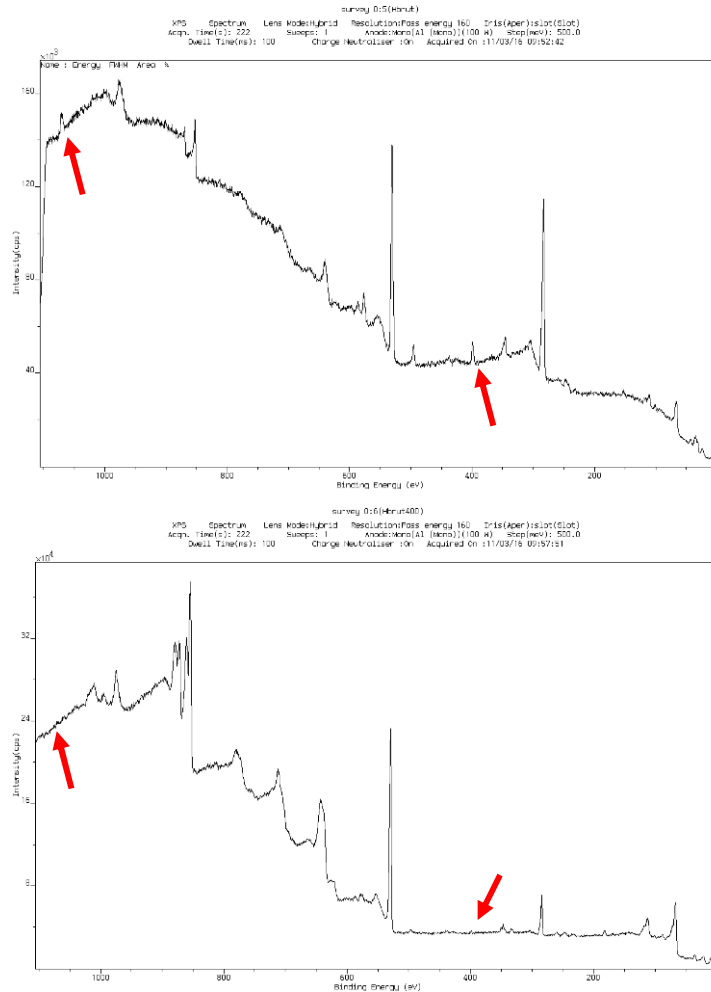


Figure D.4-3 : Spectre XPS de la surface du substrat avant et après préchauffage.

D.4.1.3. Conclusion

Le préchauffage de la surface du substrat avant projection engendre plusieurs phénomènes. Tout d'abord, une décontamination de la surface par la désorption des adsorbats et condensats qui pourraient nuire à l'étalement des particules fondues à l'impact. Egalement, une oxydation de la surface. Il faut noter que cette oxydation apparaît à 400 °C bien que l'Haynes® 230 est supposé ne pas s'oxyder en dessous de 650°C. L'analyse XPS ne révèle que la composition chimique de l'extrême surface de l'échantillon, et le flux thermique apporté par le plasma est très important à de faibles distances de projection (14 MW.m^{-2}) et il est possible qu'un oxyde se forme sur quelques nanomètres d'épaisseur.

D.4.2. Observation de l'interface : Etude MET

L'adhérence d'origine mécanique semble peu intervenir dans le cas d'un revêtement réalisé par projection de suspension sur un substrat lisse. Afin de mieux comprendre ce qui se passe à l'interface couche/substrat, il est nécessaire de l'observer à petite échelle. Pour cela une étude

en microscopie électronique à transmission a été menée sur cette zone interfaciale (cf. **Figure D.4-4**).

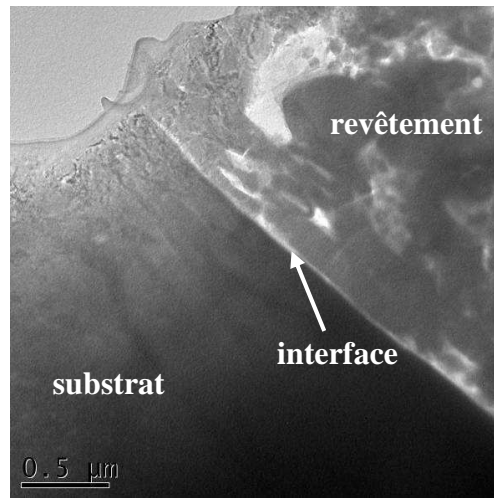


Figure D.4-4 : Interface couche/substrat observée en MET.

Pour s'assurer que l'observation porte sur la bonne zone de l'échantillon, des clichés de diffraction ont été effectués pour révéler l'aspect polycristallin du substrat et l'orientation cristallographique de la zircone (cf. **Figure D.4-5**).

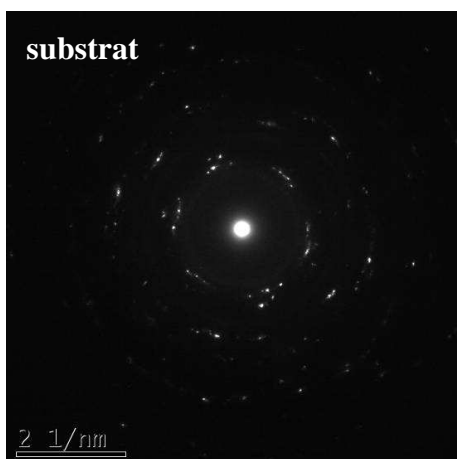
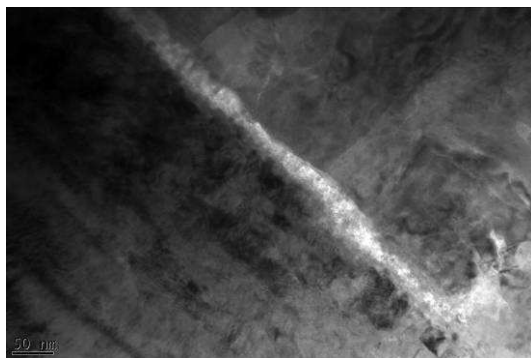


Figure D.4-5 : Clichés de diffraction obtenus dans le substrat et le revêtement.

Les zones du substrat et du revêtement sont clairement identifiables mais il est impossible d'établir un lien direct entre les organisations cristallographiques des deux milieux. Cependant une zone poly-cristalline, très certainement métallique ou d'inter-diffusion, de couleur blanche apparaît comme la limite entre les deux zones. Une image haute résolution de la limite entre la zircone et la partie supérieure de la zone blanche a été réalisée pour pouvoir observer les plans cristallins des deux milieux (cf. **Figure D.4-6**).

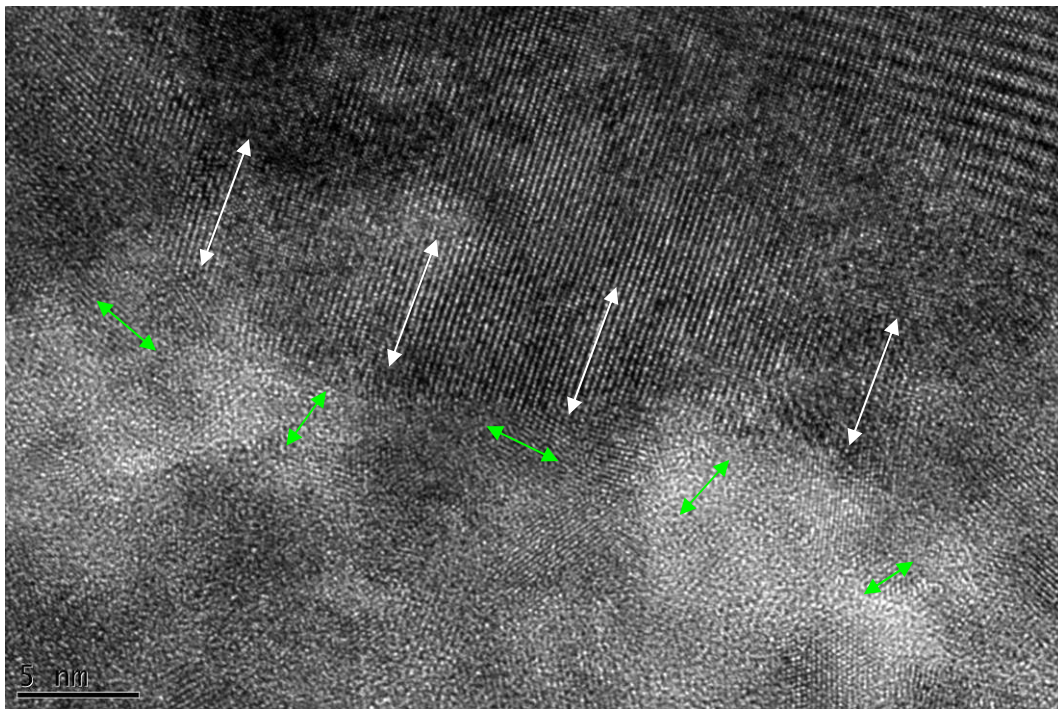


Figure D.4-6 : Cliché MET haute résolution de l'interface céramique-métal.

La zone observée est principalement constituée à l'interface d'un grain de zircone (d'une quarantaine de nanomètres de large) et de plusieurs grains provenant du substrat (de dimension variant entre 5 et 10 nanomètres).

La très haute résolution de l'image nous permet de voir l'orientation des plans cristallins des différents matériaux. Cependant, le long de l'interface aucune continuité cristallographique n'est observée entre les grains. En effet, l'orientation des plans cristallins de la zircone (mise en évidence par les flèches blanches) n'est pas la même que pour les différents grains (flèches vertes) formant l'interface. Il paraît donc évident que l'adhérence de la couche n'est pas obtenue par continuité cristallographique.

L'adhérence de la couche n'étant pas de nature mécanique ni cristallographique il est possible qu'une zone d'inter-diffusion se soit créée à l'interface par fusion partielle de la surface du substrat lors de l'impact des gouttes de zircone liquide à très haute température. Une étude en microscopie électronique en transmission à balayage (ou STEM en anglais) a permis d'obtenir, par balayage du faisceau transmis sur la zone interfaciale de l'échantillon, une cartographie chimique par analyse EDS. Cette technique a donc permis de remonter à la

composition chimique de l'échantillon au point même de l'interface mais également à sa proximité. L'étude s'est limitée aux éléments Ni, Cr, Zr, Y et O (cf. **Figure D.4-7**).

Les résultats mettent en évidence l'évolution de la composition chimique de l'échantillon au travers de l'interface. On observe que la partie gauche de la cartographie correspond au substrat métallique et que la partie droite au revêtement de zircone yttrée. La zone du milieu correspondant à l'interface semble très particulière. En effet, il apparait un composé mixte réparti de façon non homogène entre le nickel et le chrome. De plus, la présence d'oxygène en forte concentration sur cette zone laisse penser à la formation d'un ou de plusieurs types d'oxyde. En effet, il semble que proche du revêtement de zircone yttrée, l'oxyde présent majoritairement serait un oxyde de chrome.

Cette hypothèse semble être confirmée sur la représentation graphique de l'évolution de la composition atomique du substrat vers le revêtement (cf. **Figure D.4-8**). La présence d'oxyde confirme les résultats de l'analyse XPS de la surface du substrat après préchauffage.

Cette analyse discrédite donc la possibilité d'inter-diffusion comme origine de l'adhérence du revêtement de zircone yttrée sur le substrat Haynes® 230.

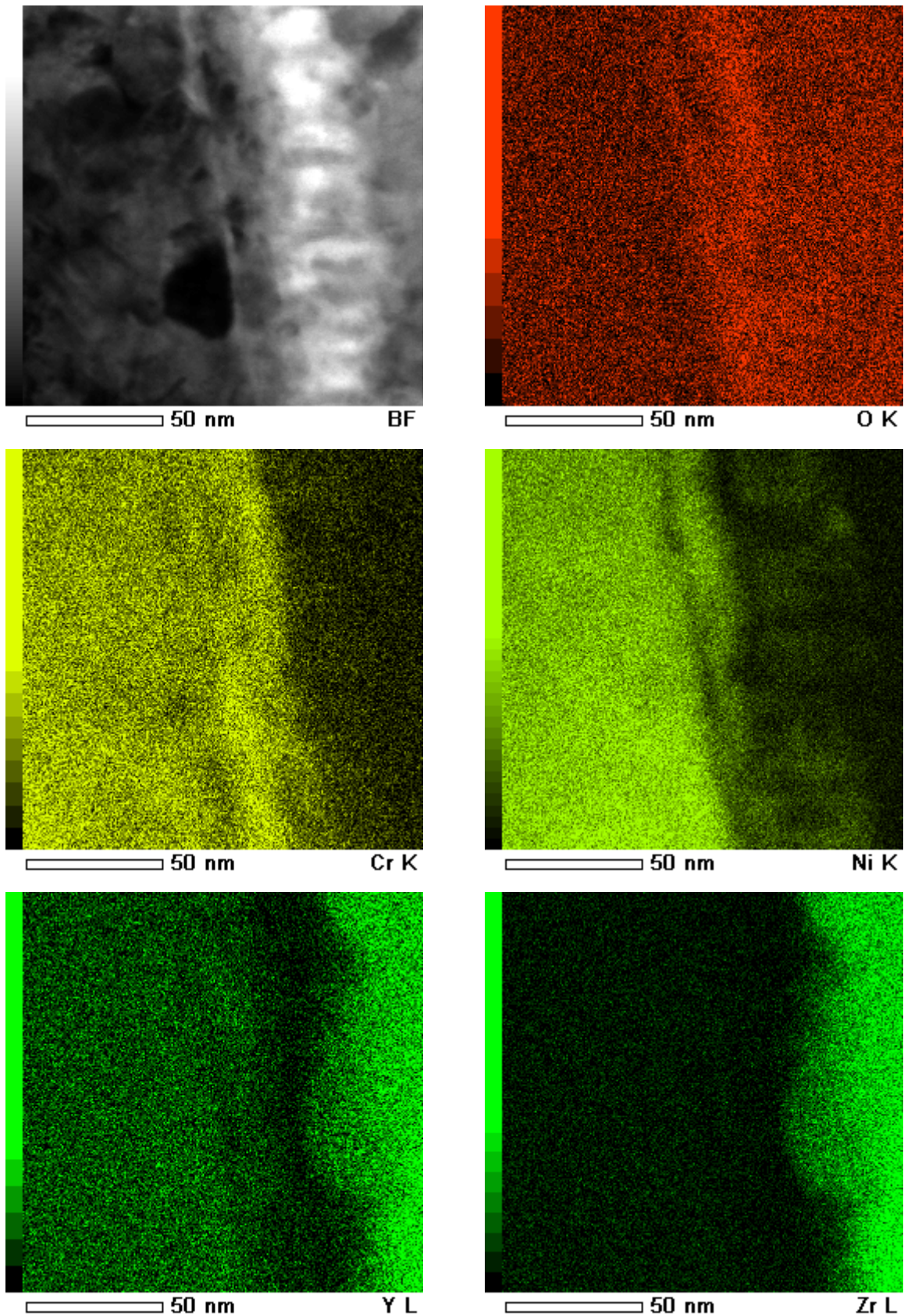


Figure D.4-7 : Cartographie chimique réalisé par EDS en microscopie électronique en transmission à balayage.

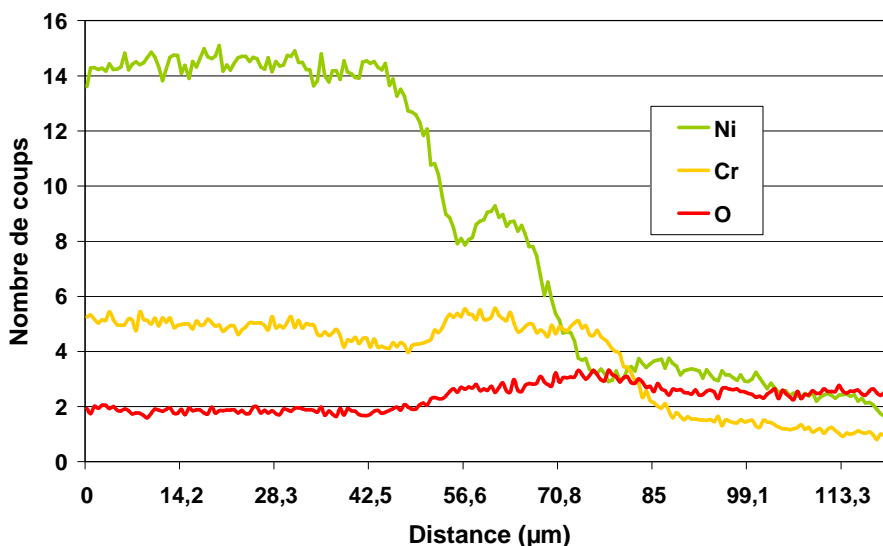


Figure D.4-8 : Evolution de la composition chimique lors d'un déplacement de l'analyse EDS du cœur du substrat vers le revêtement.

D.5. Conclusion

La maîtrise de la croissance et de l'adhérence d'un revêtement céramique réalisé par projection de suspension sur un substrat métallique repose sur la maîtrise de plusieurs phases relativement similaires à celles bien connues déjà en projection plasma conventionnelle. Les principales phases sont les suivantes:

- Injection et traitement du matériau dans le jet de plasma : maîtrise de l'injection et de la fragmentation de la suspension dans le jet de plasma, maîtrise des paramètres énergétiques du plasma....
- Paramètres propres à la surface à revêtir : nature, rugosité, température avant, pendant et après déposition, chimie de surface (propreté, oxydation...).
- impact, étalement et empilement des particules sur la cible : maîtrise du taux de charge de la suspension, des contraintes résiduelles....

Dans notre étude sur l'adhérence d'un revêtement nanostructuré de zircone yttrée sur un substrat Haynes® 230, aucun des mécanismes habituellement admis n'a pu être mis en évidence (ancrage mécanique, continuité cristallographique, diffusion). Cependant, le flux thermique apporté par le plasma favorisant la croissance d'une couche d'oxyde à la surface du substrat, il est possible qu'un accroissement de la mouillabilité goutte céramique/surface oxydée explique l'adhérence. De plus, la liaison de type oxyde-oxyde est plus simple à réaliser et l'apparition de liaisons chimiques au travers des atomes d'oxygène ne sont pas à écarter.

Les paramètres de projection permettant d'assurer de bonnes propriétés et une bonne reproductibilité de la couche nanostructurée qui doit assurer le lien entre le substrat et une couche épaisse (environ 500 μm) microstructurée du même matériau, ayant été déterminés, le chapitre suivant est consacré à la réalisation et à l'étude de ce système bicouche.

E - Chapitre V : Le système bicouche, solution innovante pour l'optimisation de l'adhérence.

E.1. Introduction

Le revêtement épais nécessaire pour répondre au mieux au cahier des charges de l'application a été défini comme un système bicouche, composé d'une sous-couche nanostructurée de zircone yttrée, et d'une couche microstructurée de zircone yttrée. La couche nanostructurée sert de couche de liaison entre le substrat Haynes[®] 230 lisse et la couche microstructurée. Sa construction et son adhérence ont été étudiées dans le chapitre précédent.

Ce chapitre est dédié à l'étude du système bicouche. Il s'intéresse d'abord à établir des relations entre les paramètres de projection et les différentes microstructures constituant le système, puis à étudier l'évolution de son adhérence et de ses propriétés mécaniques (dureté, module d'Young) et thermiques (diffusivité thermique mesurée et conductivité thermique calculée). Ensuite, le vieillissement des systèmes bicouches présentant les « meilleures propriétés » est étudié. Il consiste à placer les dépôts dans un four à atmosphère contrôlée et à observer les évolutions de leur microstructure et de leurs propriétés dans des conditions proches de celles de l'usage envisagé.

E.2. Mise au point et optimisation du système bicouche

La mise au point du système bicouche passe par la compréhension des mécanismes de construction et de liaison entre les deux couches. Une étude paramétrique a d'abord été menée pour étudier l'influence des paramètres de projection sur la microstructure de la couche supérieure, son adhérence et ses propriétés mécaniques et thermiques.

E.2.1. Choix des paramètres de tir et évolution de la microstructure

E.2.1.1. Paramètres de projection

Les mélanges de gaz plasmagènes utilisés ont été choisis pour obtenir une diversité dans le traitement thermocinétique des particules avant leur impact sur la couche de zircone nanostructurée et ainsi favoriser des microstructures de dépôt relativement différentes. En se basant sur l'étude menée par *V. Debout (2007) [44]*, deux mélanges de gaz plasmagènes, et plusieurs distances de tir ont été retenus. Ils sont présentés dans le **Tableau E.2-1**.

Réf.	Mélange plasmagène Ar/He/H ₂ (NI/min)	Intensité du courant d'arc (A)	Tension du courant d'arc (V)	Débit massique (x10 ³ kg/s)	Enthalpie massique (kJ/g)	diamètre tuyère (mm)	distance de tir (mm)
1	45/0/15	600	72	1,359	21,0 ± 0,27	6	80
2							100
3							120
4	12/45/3	600	55	0,495	24,6 ± 0,92	6	80
5							100
6							120

Tableau E.2-1 : Conditions de projection de la couche supérieure microstructurée du système bicouche.

Pour ces conditions de tir, les températures et vitesses des particules à l'impact ont été mesurées à l'aide d'un DPV-2000, comme présenté dans le chapitre III (cf. C.4.2.1). La précision sur la mesure des températures des particules est de l'ordre de 20 % et celle sur la mesure des vitesses de 5 %. Pour chaque condition de tir, le débit de gaz porteur est ajusté pour obtenir une trajectoire moyenne des particules formant un angle de 3 à 4° par rapport à l'axe de la torche [92]. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure E.2-1**.

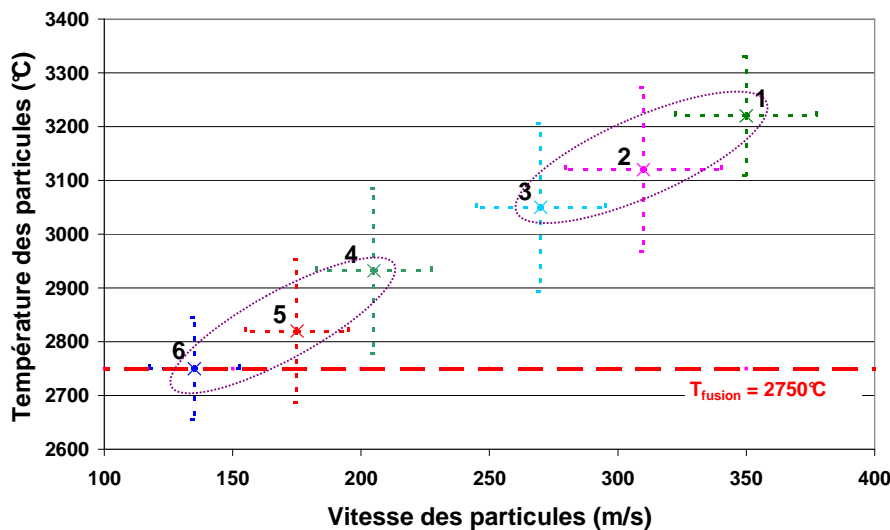


Figure E.2-1 : Représentation vitesse-température des particules (poudre Medicoat 22-45µm) à l'impact pour les conditions de projection présentées dans le Tableau E.2-1.

Les deux mélanges de gaz plasmagènes sélectionnés conduisent à des différences significatives sur les vitesses des particules à l'impact, qui présentent en moyenne un écart de 150 m/s soit 60% en vitesse relative, ce qui peut laisser espérer des différences dans la construction des revêtements et l'architecture finale du système bicouche. Par contre, l'écart entre les températures des particules pour les 2 mélanges de gaz est faible : en moyenne,

l'écart est de 270°C soit 12% en température relative, ce qui s'explique par l'inertie thermique des particules et la faible conductivité thermique de la zircone.

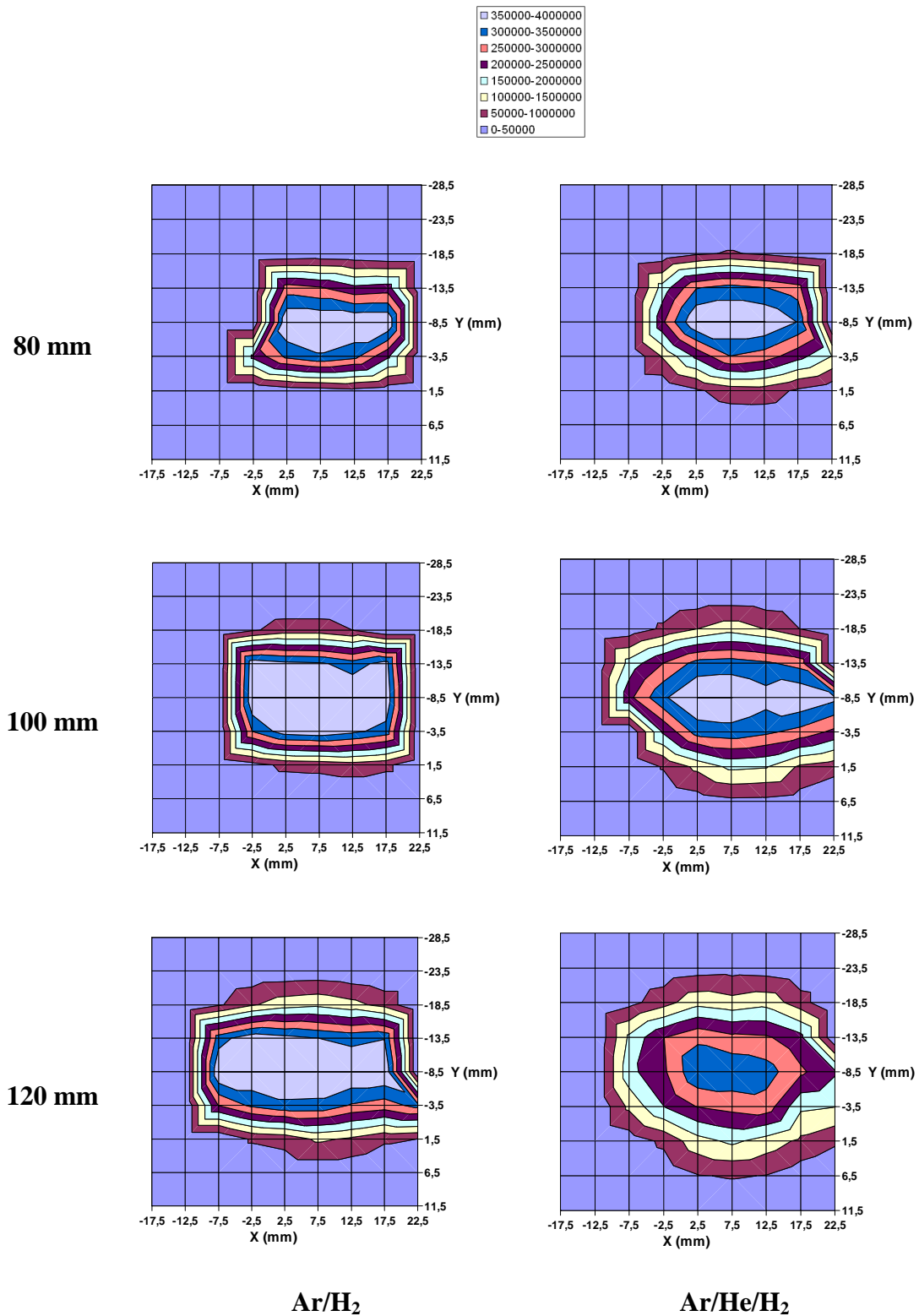


Figure E.2-2 : Distribution spatiale du flux de particules pour différents mélanges de gaz plasmagène et distances de projection.

De plus, l'observation de la répartition spatiale du flux de particules avec le DPV-2000 montre une différence entre les deux mélanges de gaz plasmagènes retenus (cf. **Figure E.2-2**). En effet, le mélange ternaire Ar/He/H₂ conduit à des vitesses et des températures de particules plus faibles mais également à une plus grande dispersion des particules dans le jet de plasma. Cela devrait entraîner une plus grande disparité dans leurs vitesses et températures à l'impact, et donc, potentiellement, à plus grande hétérogénéité dans la structure des couches réalisées avec ce mélange de gaz.

Une propriété importante, pour la construction du système bicouche, est la liaison entre les deux couches de zircone, qui dépend, entre autres, de la température du couple dépôt/substrat ; celle-ci affectant en particulier le mode d'étalement des particules sur la surface sous-jacente. Pour observer la variation éventuelle des modes d'étalement des particules micrométriques sur les couches nanostructurées, ces particules ont été projetées sur des couches nanostructurées réalisées par projection plasma de suspension et maintenues à la température ambiante ou préchauffées à 200 et 400°C (cf. **Figure E.2-3**). Les lamelles présentent un degré d'étalement plus élevé avec une forme quasi lenticulaire et peu d'éclaboussures à partir d'une température de surface de 200°C.

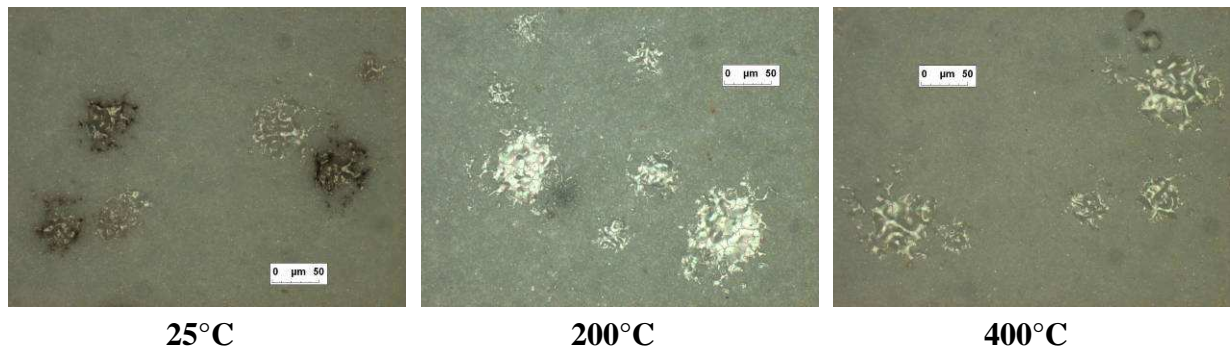


Figure E.2-3 : Etalement d'une particule de zircone micrométrique sur la surface d'un revêtement de zircone nanostructurée pour différentes température de la sous couche.

Il faut noter que le dispositif de positionnement de la torche par rapport au substrat dont est doté l'enceinte de projection utilisée pour nos études (MAP n°6) ne permet pas d'ajuster la distance de projection pendant le tir. Entre la réalisation de la couche nanostructurée, pour laquelle la distance de tir est de 40 mm, et celle de la couche microstructurée, pour laquelle la distance de tir varie entre 80 et 120 mm, une opération de manutention est nécessaire. Elle entraîne un retour de la température de la sous-couche à la température ambiante et il faut donc préchauffer à nouveau cette sous-couche pour atteindre la température désirée avant de commencer la réalisation de la couche microstructurée.

Aussi, quelques systèmes bicouches ont-ils été réalisés dans l'enceinte de projection MAP n°8 équipée d'un bras robotisé six axes (marque ABB) et de la même torche plasma que la MAP n°6. Cette enceinte permet la réalisation en continue du système bicouche, c'est-à-dire la réalisation de la couche nanostructurée immédiatement suivie de la réalisation de la couche

microstructurée. La comparaison des propriétés des bicouches permettra de comparer les 2 procédures de réalisation : soit en une seule phase, soit en 2 phases séparées par un retour à la température ambiante du couple dépôt/substrat.

E.2.1.2. Evolution microstructurale du système bicouche

L'idée d'un système composé de deux couches de même composition chimique a pris naissance à la lecture des travaux du laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges, notamment les travaux de thèse de *S. Valette (2004) [51]* et *F. Goutier (2009) [69]*, qui ont montré la forte adhérence entre deux matériaux mis en contact intime grâce à une continuité cristallographique. Pour cette étude, le choix s'est porté sur des matériaux de compositions chimiques pratiquement identiques pour favoriser une continuité entre les phases des deux couches. Les deux matériaux sont de la zircone et ne diffèrent que par le taux d'yttrine : 8% en masse pour la suspension et 7% en masse pour la poudre micrométrique.

L'analyse par DRX des couches nanostructurée et microstructurées est portée sur la **Figure E.2-4**.

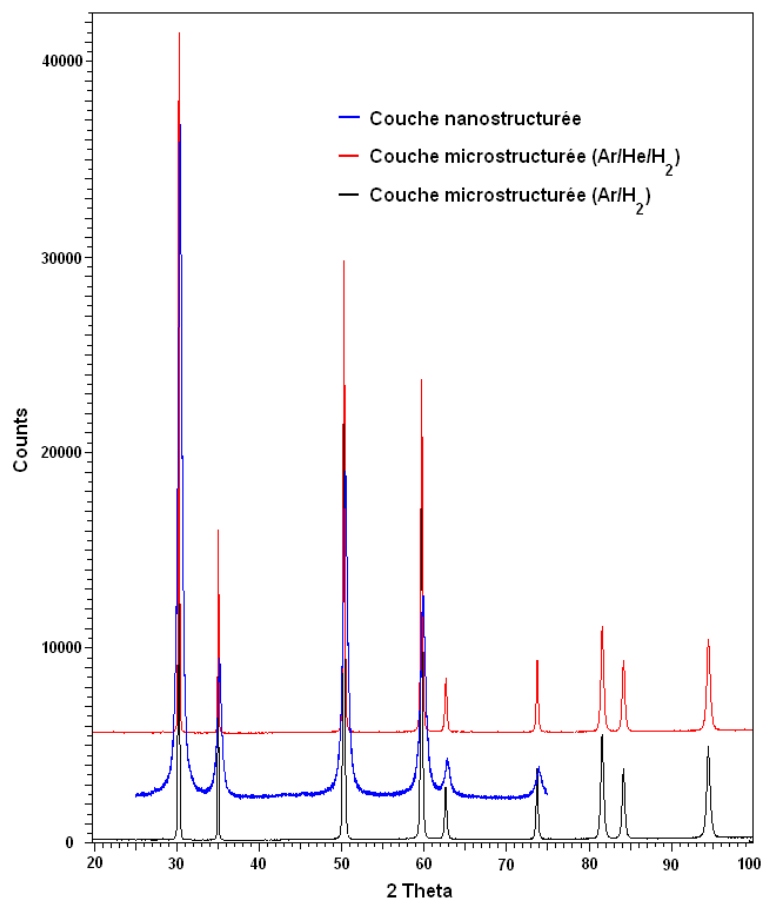


Figure E.2-4 : Analyse DRX de la sous couche nanostructurée et de la couche microstructurée. Cette dernière a été réalisée avec 2 mélanges de gaz : Ar-H₂ et Ar-H₂.He

La couche de zircono nanostructurée, présentée dans le chapitre précédent, cristallise en phase quadratique de même que les couches microstructurées quelque soient les conditions de projection retenues pour réaliser ces dernières couches. On pourrait donc s'attendre à une continuité cristallographique entre les deux couches. De plus, les contraintes à l'interface générées par des différences de dilatation entre phases devraient être très limitées.

La porosité totale des revêtements microstructurés, mesurée par poussée hydrostatique pour la porosité ouverte et par pycnométrie hélium pour la porosité fermée, est de l'ordre de 10 % en volume lorsque le mélange de gaz plasmagène Ar/H₂ est utilisé, et de 14 %, pour un mélange de gaz plasmagène Ar/He/H₂ (cf. **Tableau E.2-2**). Pour un mélange de gaz plasmagène donné, les variations de la porosité des revêtements pour une distance de tir comprise entre 80 et 120 mm ne sont pas significatives.

Ces mesures de porosité sont en accord avec les mesures des paramètres des particules à l'impact : lorsque les particules ont une température supérieure à la température de fusion du matériau, la porosité diminue lorsque la vitesse augmente.

Réf.	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Porosité totale (%)
1	8,7 ± 0,4	1,1 ± 0,2	9,8 ± 0,6
2	9,2 ± 0,5	0,9 ± 0,1	9,9 ± 0,6
3	9,1 ± 0,3	1,0 ± 0,1	10,1 ± 0,4
4	11,4 ± 0,3	2,5 ± 0,2	13,9 ± 0,5
5	11,7 ± 0,3	2,3 ± 0,1	14,0 ± 0,4
6	11,3 ± 0,5	2,3 ± 0,3	13,6 ± 0,8

Tableau E.2-2 : Porosité ouverte et fermée de la couche supérieure pour les conditions de projection présentées dans le Tableau E.2-1.

L'observation de la microstructure du bicouche par imagerie MEB (cf. **Figure E.2-5**), montre qu'il existe d'abord une fine couche avec une croissance colonnaire sur quelques nanomètres d'épaisseur à l'interface substrat/revêtement. Ensuite, la structure devient globulaire caractéristique de l'architecture de revêtement nanostructuré réalisé par projection plasma de suspension telle que décrit par *Bacciochini (2010) [163]*. La projection de la couche supérieure ne semble pas avoir entraîné de modification notable de la microstructure de la sous-couche. Cependant, la mesure de la taille des grains, par analyse d'image comme décrit dans le chapitre IV, montre une évolution de leur taille après déposition de la couche supérieure (cf. **Tableau D.2-9**). En effet, la taille des grains constituant la structure de la sous-couche brute de projection, est en moyenne de 300 nm, alors qu'après projection de la couche supérieure, elle est en moyenne de 500 nm et la distribution de taille des grains est plus resserrée. Cette augmentation est caractéristique d'un

grossissement des grains (type murissement d'Ostwald [206]) et dénote un « vieillissement » de la couche soumise à des contraintes de température. *Ilavsky et al.* [207] ont montré qu'une réorganisation des grains et des fissures pouvait intervenir dans des couches de zircone yttrée à partir de 650°C, ce qui laisse supposer que malgré une température de surface mesurée par le pyromètre entre 200 et 400°C suivant les conditions de projection, la température au cœur de la couche est supérieure du fait de la propension de la zircone à emmagasiner la chaleur (diffusivité thermique de la zircone : $\sim 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$).

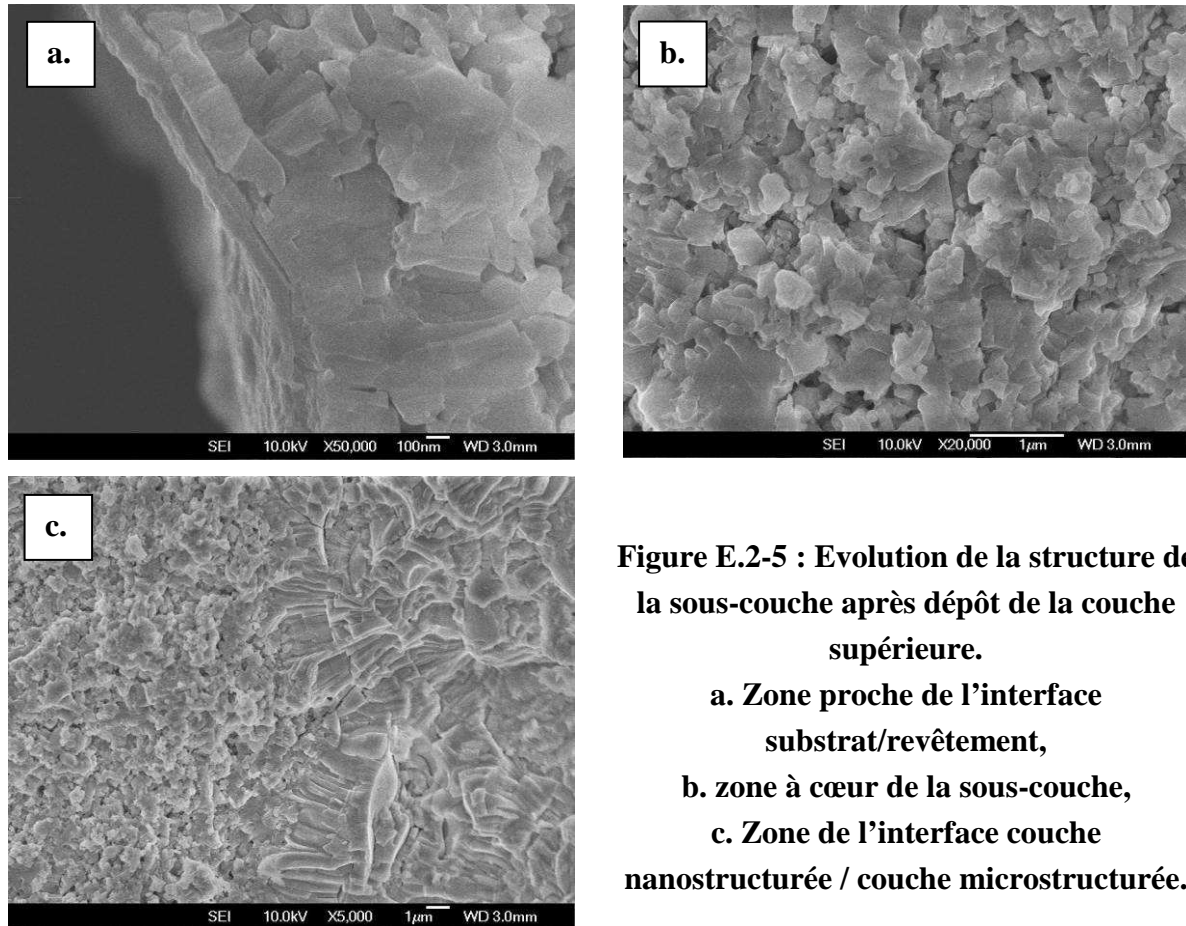


Figure E.2-5 : Evolution de la structure de la sous-couche après dépôt de la couche supérieure.

- a. Zone proche de l'interface substrat/revêtement,**
- b. zone à cœur de la sous-couche,**
- c. Zone de l'interface couche nanostructurée / couche microstructurée.**

La zone d'interface entre les deux couches semble relativement homogène malgré le changement net d'architecture. En effet, il existe une transition brutale d'une structure globulaire, caractéristique des revêtements nanostructurés, vers une structure lamellaire avec une croissance colonnaire au sein des lamelles, caractéristique des revêtements de zircone yttrée microstructurés.

E.2.2. Influence sur l'adhérence

Les différents paramètres de réalisation du système bicouche ont été étudiés afin d'observer et de comprendre leur influence sur son adhérence au substrat. L'étude présentée dans le chapitre IV (cf. **D.3.3.3**) avait montré que l'épaisseur de la sous-couche (entre 30 et 90 μm) n'influait pas son adhérence, lorsqu'elle était seule. Cependant, des systèmes bicouches

avec différentes épaisseurs de sous-couche ont été réalisés pour déterminer l'influence éventuelle de cette épaisseur sur l'adhérence du système bicouche. De plus, afin d'obtenir une valeur de comparaison pour l'adhérence du bicouche, des dépôts microstructurés ont été réalisés sur des substrats Haynes[®] 230 préalablement sablés pour obtenir une rugosité de surface R_a présentant un rapport de 4 à 5 avec la taille des particules à l'impact ($R_a = 5,6 \mu\text{m}$), alors que la rugosité de surface pour la réalisation du bicouche est conservée à $0,5 \mu\text{m}$. Les mesures d'adhérence du bicouche par le test de traction (*ASTM Standard C633-79* [201]) sont présentées sur la **Figure E.2-6**.

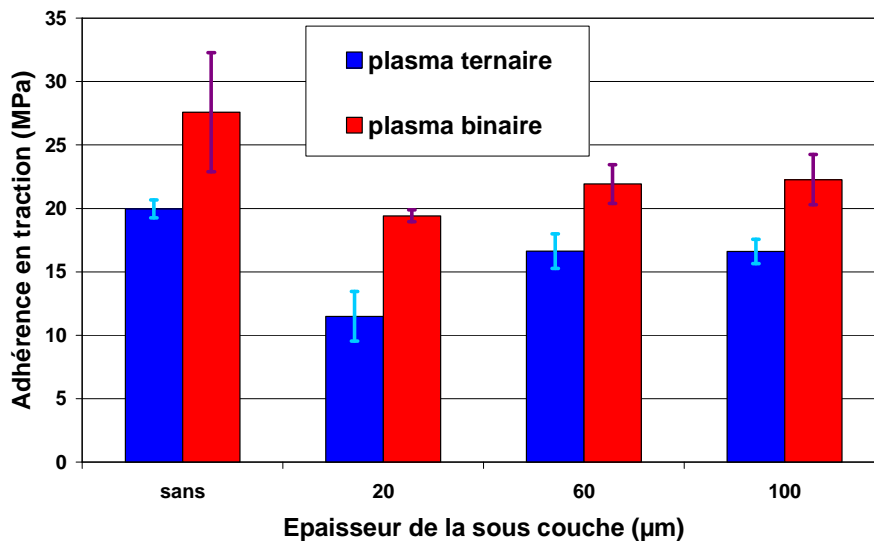


Figure E.2-6 : Variation de l'adhérence du système bicouche avec l'épaisseur de la sous-couche nanostructurée pour les deux mélanges de gaz plasmagènes étudiés à une distance de projection de 100 mm et une température de préchauffage de 200°C.

Les essais ont été effectués à une distance de projection de 100 mm et avec un préchauffage de la sous-couche, ou du substrat seul dans le cas du revêtement sans sous-couche, à 200°C. Une différence notable apparaît entre l'adhérence de la couche de zircon microstructurée projetée directement sur un substrat sablé, et les bicouches. Aussi, l'adhérence des couches réalisées avec le mélange ternaire (Ar-H₂-He) est toujours inférieure à celle des couches réalisées avec le mélange binaire (Ar-H₂). Cette différence peut s'expliquer par la différence des paramètres des particules à l'impact. En effet, avec le mélange de gaz plasmagène ternaire les particules ont une vitesse et une température plus faibles, et donc une énergie cinétique plus faible et une viscosité légèrement plus élevée ce qui peut limiter leur étalement à l'impact et diminuer la qualité de contact lamelle/aspérités de la surface. De plus, la variation d'épaisseur de la sous-couche entraîne une modification de l'adhérence (adhérence plus faible pour une épaisseur de 20 μm), ce qui laisse penser à une fragilisation de cette dernière lors de la procédure de dépôt de la couche microstructurée par impact de particules infondues à la

surface (différence d'autant plus flagrante avec le mélange ternaire persentant une disparité de traitement thermocinétique des particules plus importante).

Pour le système bicouche, la rupture adhésive intervient toujours entre les deux couches de zircone (cf. **Figure E.2-7**) quelque soit le mélange de gaz utilisé.

La sous-couche présente une rugosité de surface faible (R_a de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$) qui ne favorise pas l'adhérence mécanique de la couche supérieure.



Figure E.2-7 : Rupture adhésive entre les deux couches de zircone. Couche supérieure réalisée avec un mélange de gaz Ar/H₂ et une température de préchauffage de la sous-couche de 200°C.

Il faut noter une érosion de la couche nanostructurée lors de la réalisation de la couche supérieure (cf. **Figure E.2-2**). Le traitement des particules dans le jet de plasma n'est pas homogène et des particules mal traitées peuvent impacter la surface de la sous-couche dans un état solide et l'éroder en surface ; elles peuvent également engendrer des contraintes de compression. La mesure de l'épaisseur érodée est présentée dans le **Tableau E.2-3**.

Réf.	Etat thermocinétique des particules à l'impact		Epaisseur érodée (μm)
	Vitesse (m/s)	Température (°C)	
1	350 ± 37	3220 ± 165	$14,71 \pm 1,62$
2	310 ± 30	3120 ± 153	$15,23 \pm 1,27$
3	270 ± 25	3050 ± 156	$14,9 \pm 1,24$
4	205 ± 22	2932 ± 153	$4,8 \pm 0,56$
5	175 ± 20	2820 ± 133	$5,3 \pm 0,47$
6	135 ± 17	2800 ± 95	$5,1 \pm 0,73$

Tableau E.2-3 : Epaisseur de sous-couche érodée pour les différentes conditions de projection de la couche supérieure. Epaisseur initiale de la sous couche : 60 μm .

L'épaisseur érodée est nettement supérieure dans le cas de l'utilisation d'un mélange Ar/H₂ (15 µm à comparer à 5 µm pour le mélange Ar/H₂/He), ce qui peut s'expliquer par la vitesse plus élevée des particules à l'impact (300 m/s en moyenne contre 175 m/s pour le mélange Ar/H₂/He) qui favorise l'effet de sablage (cf. **Figure E.2-1**).

La distance de projection ne semble pas avoir d'influence sur l'adhérence du système (cf. **Figure E.2-8**). L'épaisseur érodée (cf. **Tableau E.2-3**) est constante pour les deux mélanges de gaz plasmagène (environ 15 µm pour le mélange binaire et 5 µm pour le mélange ternaire), ce qui est en accord avec les mesures de vitesse et de température des particules à l'impact qui montraient une forte variation avec les mélanges de gaz mais une faible variation avec la distance de tir pour chacun des mélanges.

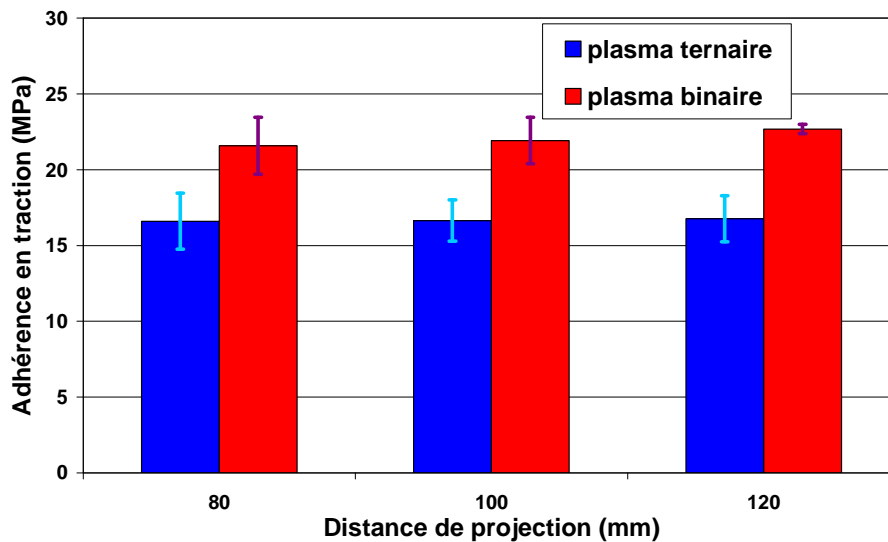


Figure E.2-8 : Influence de la distance de projection de la couche supérieure sur l'adhérence du bicouche pour les deux mélanges de gaz plasmagènes étudiés. Epaisseur de la sous-couche : 60 µm.

Dans les conditions de l'étude, l'adhérence maximale pour le système bicouche est de l'ordre de 23 MPa ; elle correspond à une épaisseur de sous couche de 60 µm et à un préchauffage à 200°C. Cette valeur est inférieure aux valeurs obtenues sur un substrat sablé (27,5 MPa) ainsi qu'aux valeurs obtenues par *Lima et al. (2006)* [208] (mélange plasma binaire Ar/H₂ : 40/12 ou 42/18 NI/min, intensité de courant d'arc de 630 A, distance de projection de 120 mm, adhérence obtenue : 30 MPa en moyenne). Une observation plus détaillée de l'interface fait apparaître des fissures longitudinales pouvant être à l'origine de la diminution de l'adhérence (cf. **Figure E.2-9**). En effet, les particules impactant à une température supérieure à la température de fusion sur une surface maintenue à 200 ou 400°C sont soumises à des contraintes de trempe importantes qui peuvent engendrer des fissurations interlamellaires.

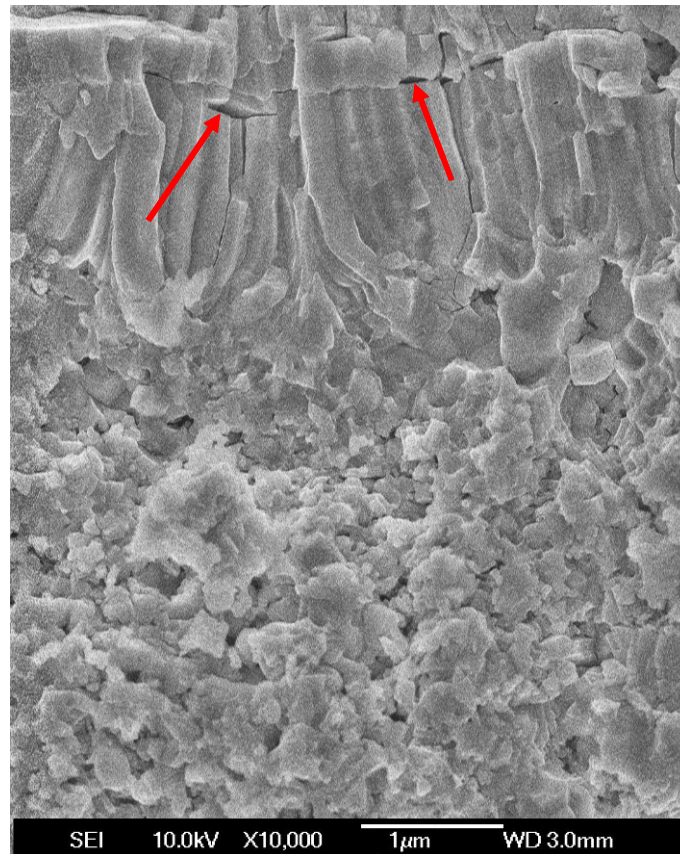


Figure E.2-9 : Micrographie de l'interface entre les 2 couches de zircone montrant des fissures entre les lamelles à proximité de l'interface. Température de la sous-couche avant et pendant le tir : 200°C.

Pour diminuer ces contraintes de trempe, il paraît souhaitable d'augmenter la température de la sous-couche, avant l'impact des premières particules micrométriques. Cependant si l'observation des particules étalées sur la surface des sous-couches montre une différence lorsque la température de la sous-couche est maintenue à la température ambiante ou portée à 200 ou 400°C, elle ne révèle pas de différence significative entre 200 et 400°C (cf. **Figure E.2-3**).

Les dépôts seront, pour la suite de l'étude, réalisés avec un mélange de gaz plasmagène ternaire, une sous-couche de 60µm et une température de préchauffage de la sous-couche de l'ordre de 400°C. L'observation MEB des bicouches réalisés dans ces conditions montre une diminution voire une disparition complète des fissures interlamellaires ainsi qu'une densification du système dans la zone interfaciale (cf. **Figure E.2-10**). Le préchauffage de la sous-couche à cette température modifie sa structure : elle paraît plus dense et la nanostructuration devient moins apparente.

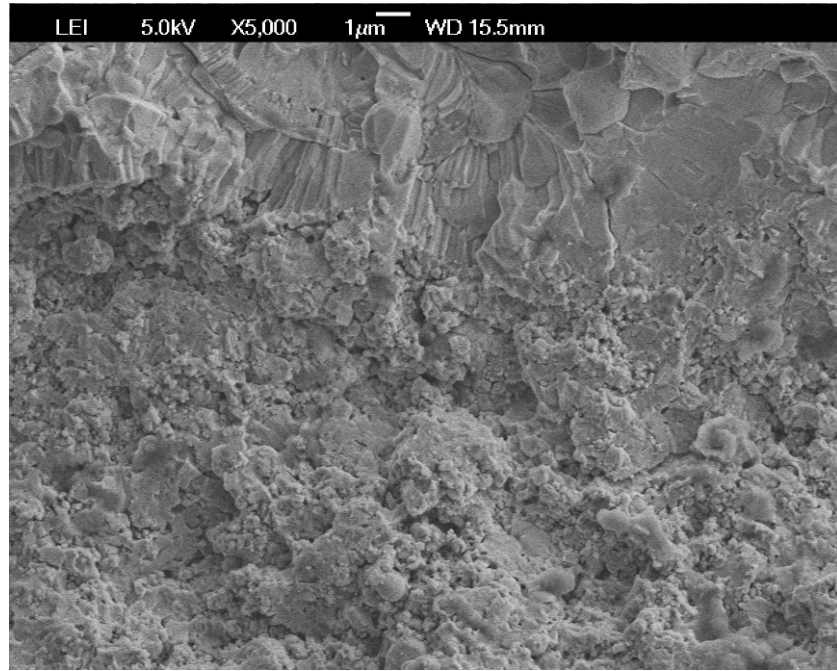


Figure E.2-10 : Micrographie de l'interface du système bicouche. Température de préchauffage de la sous-couche : 400°C.

Les tests de traction réalisés sur les bicouches montrent une amélioration de l'adhérence, ce qui confirme l'hypothèse d'une fragilité interfaciale entre les deux couches de zircone due aux fissures interlamellaires (**Figure E.2-11**). De plus, l'adhérence obtenue (> 34 MPa) est supérieure à celle de référence sur un substrat sablé à 200°C (environ 23 MPa) ainsi qu'aux valeurs présentées par *Lima et al.* (2006) [208] (30 MPa en moyenne).

Les mesures d'adhérence de bicouches avec des couches supérieures réalisées avec deux poudres de zircone yttrée (7% massique) de granulométrie différente : (poudre Medicoat : 22-45 μm et poudre Starck : 5-25 μm) ne montrent pas de différences notables. La construction de la couche supérieure avec des particules plus fines avait pour objectif de limiter la taille des fissures interlamellaires. Cependant, aucune différence n'est observée pour les deux poudres, ce qui laisse à penser qu'une température de préchauffage de 400°C permet de s'affranchir des fissures interlamellaires proches de l'interface.

Les bicouches ont été également réalisées avec les conditions optimales de projection des deux couches dans l'enceinte de projection MAP n°8 qui dispose d'un bras robotisé et ne demande donc pas de manutention spécifique pour ajuster les paramètres de tirs entre les deux couches. De plus, le mode opératoire permet de conserver une température du couple substrat/revêtement de 400°C pendant toute la procédure de déposition. L'adhérence du bicouche est améliorée (42 MPa en moyenne à comparer à 23 MPa) comme le montre la **Figure E.2-11**. Cette variation peut s'expliquer par une relaxation des contraintes et l'absence de contamination de la surface de la sous-couche, toujours possible lors d'une manutention.

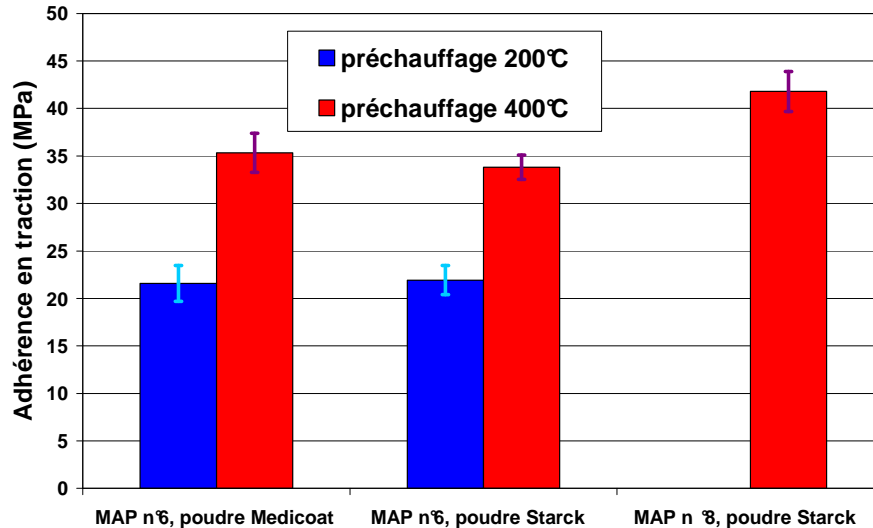


Figure E.2-11 : Variation de l'adhérence du bicouche avec la poudre utilisée, son mode de réalisation et la température de dépôt.

E.2.3. Influence sur les propriétés mécaniques

La dureté de la couche microstructurée a été mesurée par indentation Vickers sur la section du revêtement sous une charge appliquée de 3 N. Les résultats obtenus avec les conditions de projection présentées dans le **Tableau E.2-1** sont rassemblés dans le **Tableau E.2-4**.

Réf.	Dureté Vickers (HV _{0,3})	Erreur (%)
1	795	5,16
2	765	3,4
3	792	4,92
4	680	5,27
5	659	3,79
6	640	7,56

Tableau E.2-4 : Dureté Vickers de la couche microstructurée pour les paramètres de projection présentés dans le Tableau E.2-1. Température de préchauffage de la sous-couche : 200°C.

La variation de la dureté de la couche microstructurée est en accord avec les résultats obtenus précédemment. Les revêtements réalisés avec les particules qui ont les vitesses et les températures les plus élevées à l'impact sont les plus durs, et également les moins poreux (cf. **Tableau E.2-2**). De plus, la dureté des couches varie fortement avec le mélange de gaz plasmagène utilisé mais pratiquement pas avec la distance de tir.

L'influence de la granulométrie de la poudre et du mode de réalisation du bicouche (en une ou deux étapes) sur la dureté des revêtements est présentée dans le **Tableau E.2-5**. Les dépôts ont été réalisés pour une température de projection de 400°C. Cependant aucune différence significative n'est observée entre les différents échantillons. Du fait de la température de préchauffage plus élevée, les contraintes de trempe sont plus faible et le taux de fissuration dans la couche également. Du fait de la densité des couches relativement proches les couches possèdent les mêmes propriétés mécaniques.

Enceinte de projection	Type de poudre	Dureté Vickers (HV _{0,3})	Erreur (%)
MAP n°6	Medicoat 22-45 µm	765	3,39
MAP n°6	H.C Starck 5-25 µm	775	4,38
MAP n°8	H.C Starck 5-25 µm	804	2,74

Tableau E.2-5 : Influence de la granulométrie de la poudre et du mode de réalisation de la couche sur sa dureté.

E.2.4. Influence sur les propriétés thermiques

La diffusivité thermique a été mesurée selon la méthode décrite dans le chapitre III (cf. **C.8**) : les différentes couches ont été étudiées séparément avant l'étude du système bicouche. La **Figure E.2-12** présente la diffusivité thermique de la couche nanostructurée (épaisseur ~ 60 µm), de la couche microstructurée (épaisseur ~ 450 µm) et du système bicouche (épaisseur ~ 510 µm).

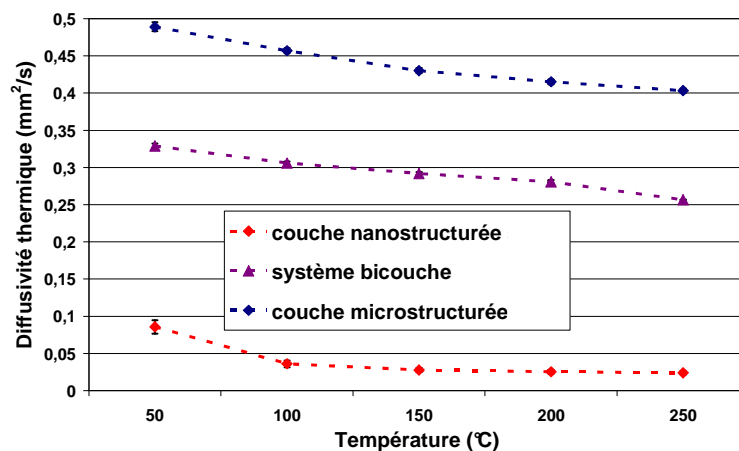


Figure E.2-12 : Diffusivité des différentes couches mesurées par méthode flash en face arrière. La couche microstructurée a été réalisée avec un mélange de gaz plasmagène binaire à une distance de projection de 100 mm.

Il faut noter que les valeurs de la diffusivité thermique sont pratiquement identiques quelles que soient les paramètres de projection de la couche microstructurée et une seule valeur est donc présentée pour chacune des couches et pour le système bicouche. La différence de porosité et de cohésion intergranulaire, c'est-à-dire les aires de contact réelles entre les grains, entre les revêtements obtenus avec les mélanges de gaz plasmagènes binaire et ternaire n'influence pas suffisamment les transferts thermiques par convection (dans les pores) et par conduction (aux joints de grains) comme décrit dans le chapitre II (cf. **B.6**).

La conductivité thermique a été déduite à des valeurs de la diffusivité selon l'équation (**E-1**) :

$$(E-1) \quad \alpha_{th} = \frac{\kappa}{\rho \cdot C_p}$$

où α_{th} est la diffusivité du matériau (m^2/s), κ sa conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), ρ sa masse volumique (kg/m^3) et C_p sa chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$).

Les valeurs de la chaleur spécifique [209] et la masse volumique [210], pour chaque température, sont les valeurs issue de la littérature (cf. **Tableau E.2-6**) pour de la zirconne massive. Ces valeurs peuvent être différentes de celle des revêtements étudiés mais elles permettent d'avoir une valeur approximative de la conductivité thermique.

T (°C)	ZrO ₂	
	C _p (J/g/°C) [209]	ρ (g/cm ³) [210]
50	0,47278	6,0962
100	0,50061	6,0898
150	0,5228	6,0832
200	0,54054	6,0765
250	0,5528	6,0696

Tableau E.2-6 : Variation de la chaleur spécifique et de la masse volumique de la zirconne avec la température. Valeurs issues de la littérature pour la zirconne massive.

Les valeurs de la conductivité thermique obtenues à partir de l'équation **E-1**, sont présentées sur la **Figure E.2-13**. La conductivité thermique est de l'ordre de $1,4 W.m^{-1}.K^{-1}$ pour la couche microstructurée, entre 50 et 250°C, et d'environ 1 et $0,1 W.m^{-1}.K^{-1}$, respectivement, pour le système bicouche et la couche nanostructurée (cf. **Figure E.2-13**).

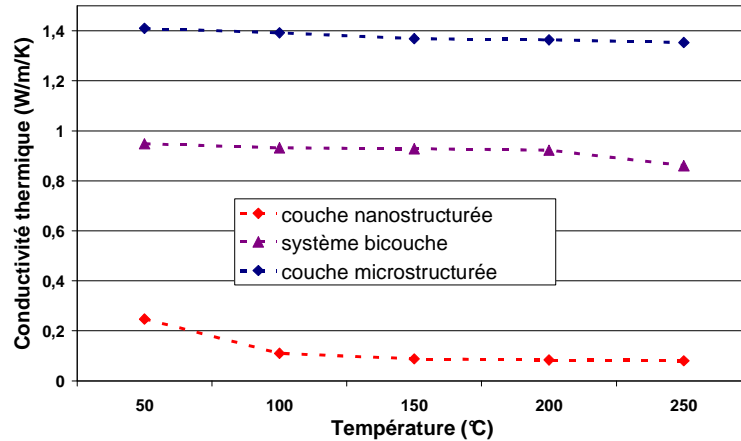


Figure E.2-13 : Variation de la conductivité thermique des couches avec la température.

La couche nanostructurée possède une valeur de conductivité proche de celle donnée dans la littérature [164] pour une projection de suspension de zircone yttrée. Par contre, la valeur obtenue pour la couche microstructurée est supérieure à celles données dans la littérature (de l'ordre de 0,8 à 1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) pour ce type de couche [14]. En effet, les conditions de projection de cette couche n'ont pas été établies dans le but d'optimiser la conductivité thermique mais d'optimiser l'adhérence du système bicouche. Néanmoins, la valeur globale du système est de l'ordre de 1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Le système se comporte comme une association en série de deux résistances thermiques donc celle la plus proche du substrat a la plus forte valeur. Il est donc envisageable en optimisant l'architecture de la couche microstructurée d'obtenir des valeurs de conductivité inférieures à celles des barrières thermiques conventionnelles.

E.2.5. Conclusions

L'adhérence du système bicouche dépend, entre autres, de l'interface entre les deux couches et de l'interface entre la couche nanostructurée et le substrat. Une adhérence par liaison cristallographique était attendue entre les deux couches de zircone. Cependant, des contraintes et notamment celles de trempe engendrent des fissurations longitudinales le long de l'interface. Une augmentation de la température de préchauffage et de déposition à 400°C a permis de limiter les problèmes de fissuration en diminuant les contraintes de trempe. Cependant, il est également nécessaire d'optimiser la cinématique torche/substrat et la variation de température de dépôt pendant la procédure d'élaboration du bicouche. L'utilisation d'un bras robotisé pour réaliser successivement la sous-couche nanostructurée puis la couche microstructurée en une seule étape permet d'améliorer l'adhérence du bicouche.

La conductivité thermique globale des bicouches est de l'ordre de 1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; elle est proche des valeurs les plus basses publiées dans la littérature (environ 0,8 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) pour les barrières thermiques. Cette valeur est obtenue grâce à la conductivité thermique de la sous-

couche, de l'ordre de $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Une valeur inférieure à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le bicouche pourrait être obtenue en optimisant l'architecture de la couche microstructurée.

L'optimisation de la microstructure de couche supérieure n'a pas été réalisée dans cette étude car les valeurs obtenues de conductivité thermique répondaient au cahier des charges du système bicouche (cf. A.2.2.2).

E.3. Simulation du vieillissement

Le système bicouche devrait être utilisé à une température de 850°C dans une atmosphère inerte. Pour simuler son comportement lors de son usage, le système a été porté et maintenu à 850°C dans une atmosphère inerte.

En raison des mesures d'adhérence présentées auparavant, seul le comportement des dépôts réalisés à une température de préchauffage de 400°C .

E.3.1. Réalisation du vieillissement et évolution de la microstructure

E.3.1.1. Gamme de vieillissement utilisé

Le vieillissement des échantillons a été réalisé dans un four sous atmosphère d'argon. L'argon n'a pas les mêmes propriétés que l'hélium qui devrait être utilisé dans le réacteur rapide à caloporteur gaz mais il est inerte et permet de simuler un vieillissement en température dans une atmosphère sans oxygène.

Les rampes de montée et de descente en température ont été adaptées pour limiter la dégradation des revêtements et les fissurations liées aux différences de coefficient de dilatation entre les matériaux. La montée en température s'effectue avec une rampe de 100°C par heure et la descente avec une rampe de 200°C par heure. Le système est maintenu pendant 50 heures à 850°C . Le graphique de la **Figure E.3-1** montre le cycle thermique utilisé.

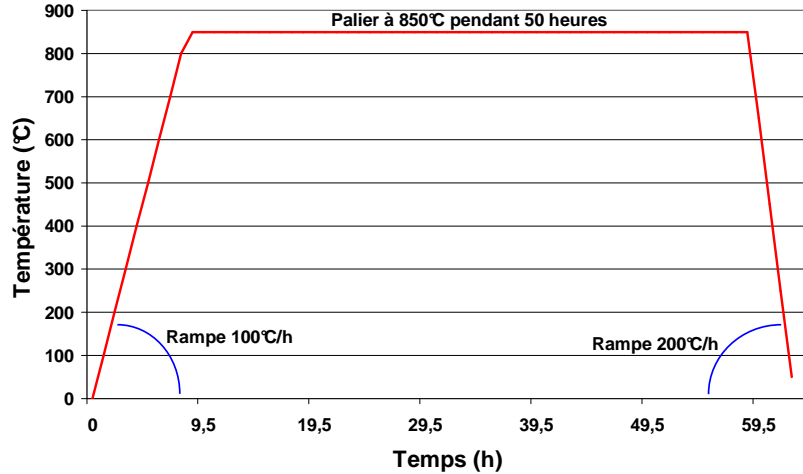


Figure E.3-1 : Cycle thermique de vieillissement des échantillons bicouches.

E.3.1.2. Evolution microstructurale du système bicouche

Ilavsky et al. [207] ont montré que la réorganisation des fissures et des pores au sein d'une couche poreuse de zircono yttrée pouvait intervenir à partir de 650°C. Le cycle thermique utilisé inclut un palier de 50 heures à 850°C et offre donc des conditions pouvant entraîner des modifications dans l'architecture de la couche. Les micrographies MEB réalisées sur les échantillons après leur passage au four, montrent (**Figure E.3-2**) une évolution de l'architecture du système bicouche avec notamment une diminution des fissures présentes à l'interface. Cette diminution des fissures entre les deux couches de zircono pourrait conduire à une amélioration de leur liaison. Il a été montré précédemment que la rupture du système bicouche intervenant à l'interface entre les deux couches de zircono à cause sans doute du taux de fissuration élevé.

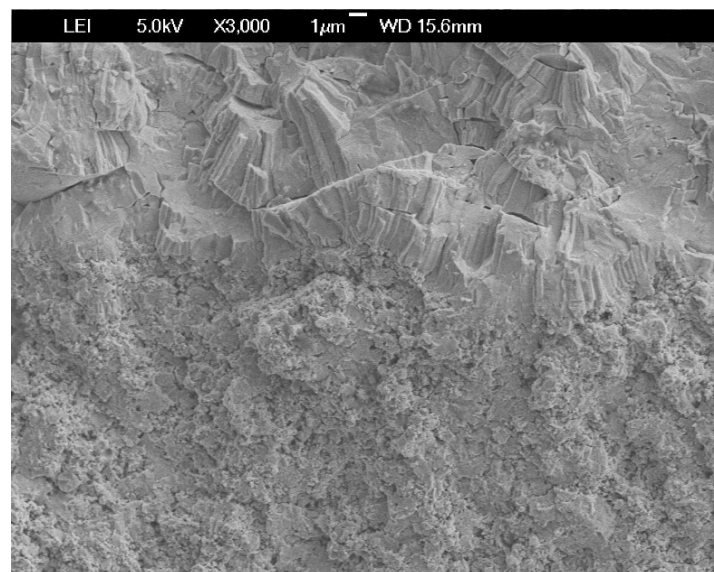


Figure E.3-2 : Micrographie MEB d'un système bicouche après 50h à 850°C.

L'analyse DRX des phases de la couche supérieure ne révèle aucune évolution (cf. **Figure E.3-3**). On peut donc penser que le vieillissement du système n'engendrera pas sa défaillance par augmentation des contraintes au sein des revêtements (notamment par une augmentation de volume issue d'un changement de phase cristallographique du revêtement).

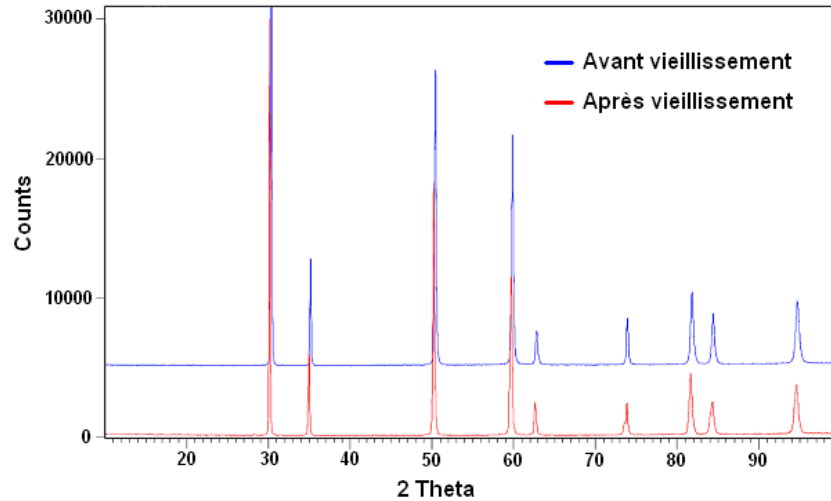


Figure E.3-3 : Evolution microstructurale du bicouche utilisé après 50h à 850°C.

E.3.2. Influence sur la dureté et l'adhérence du système

Le vieillissement du système bicouche engendre une modification de son architecture avec notamment une diminution du nombre de fissures proches de l'interface entre les deux couches de zircone. Cette évolution microstructurale se manifeste également par une évolution de la dureté des revêtements mesurée par indentation Vickers (cf. **Figure E.3-4**) qui augmente d'environ 15 % après la phase de vieillissement.

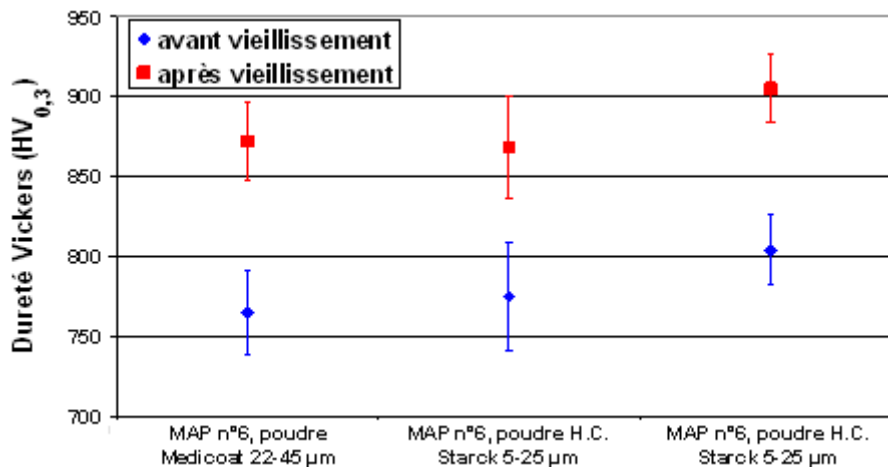


Figure E.3-4 : Evolution de la dureté de la couche supérieure avant et après vieillissement

Les tests de traction effectués après vieillissement sur les systèmes réalisés à une température de préchauffage et de déposition de 400°C et avec les deux poudres micrométriques (Medicoat et Starck) (cf. **Figure E.3-5**) montrent une augmentation de l'adhérence de l'ordre de 5 MPa lorsque la couche supérieure est réalisée avec la poudre Medicoat (22 - 45 µm) et de l'ordre de 25 MPa lorsque elle est réalisés avec la poudre Starck (5 - 25 µm). Cette dernière valeur peut être reliée à une diminution des fissures proches de l'interface plus importante pour les dépôts réalisés avec la poudre la plus fine car les fissures sont de plus petite taille et plus rapidement comblées par un traitement thermique à 850°C.

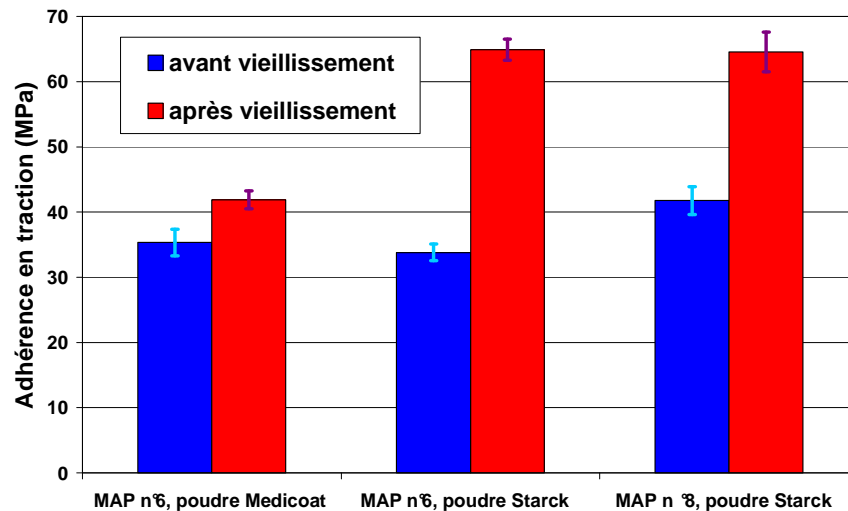


Figure E.3-5 : Evolution de l'adhérence du bicouche avant et après vieillissement

De plus, lorsque l'adhérence atteint des valeurs proches de 65 MPa, la rupture du système devient mixte (cf. **Figure E.3-6**). L'interface entre les deux couches de zircone devient plus homogène, et absente de fissure, ce qui a tendance à la rendre moins fragile.



Figure E.3-6 : Rupture mixte entre les deux couches de zircone après vieillissement simulé dans un four à atmosphère contrôlée.

E.3.3. Influence sur les propriétés thermiques

La diffusivité thermique des systèmes bicouches a été mesurée pour les revêtements les plus adhérents après traitement thermique, c'est-à-dire ceux dont la couche microstructurée a été réalisée avec la poudre HC STARK de granulométrie 5-25 μm . Les résultats sont présentés sur la **Figure E.3-7**.

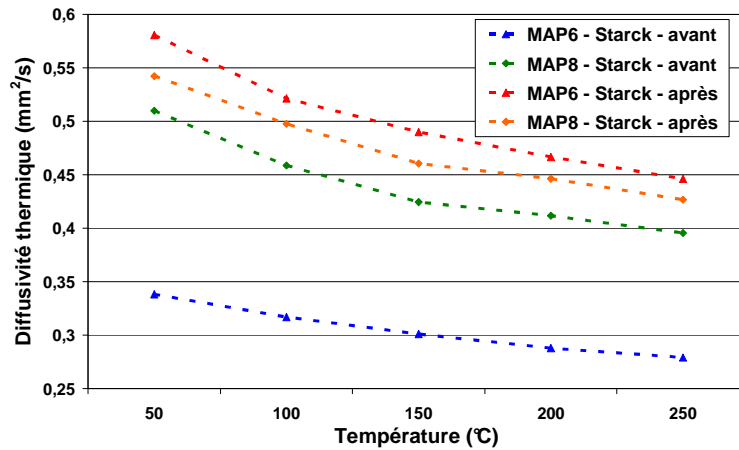


Figure E.3-7 : Diffusivité thermique des systèmes bicouches avant et après traitement thermique. Couche supérieure réalisée avec la poudre HC STARK (5-25 μm). Bicouches réalisés avec la MAP6 et la MAP8.

Les valeurs de conductivité thermique déduites de celles de la diffusivité thermique en utilisant les valeurs de chaleur spécifique et de masse volumique issues de la littérature [209], [210] sont présentées sur la **Figure E.3-8**. Cependant la variation de la masse volumique avec la microstructure n'étant pas prise en compte, ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif.

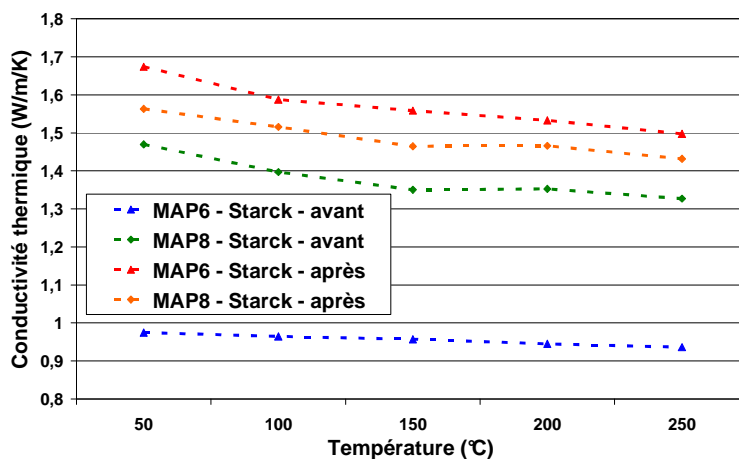


Figure E.3-8 : Conductivité thermique des bicouches avant et après vieillissement.

Avant traitement thermique, la diffusivité thermique des systèmes bicouches réalisés avec la MAP n°8 (en une seule phase) est supérieure à celle des systèmes bicouches réalisés avec la MAP n°6 (en deux 2 phases). La procédure de déposition utilisée avec la MAP n°8 permet de limiter les contraintes à l'interface des deux couches et d'améliorer l'adhérence. Cependant, les fissures engendrées par ces contraintes à l'interface peuvent augmenter la résistance thermique à l'interface et diminuer la diffusivité thermique, comme cela est observé pour les bicouches réalisés avec la MAP n°6.

Après vieillissement, la diffusivité thermique augmente. Cette augmentation s'explique par un grossissement des grains et des pores et une diminution du nombre de fissures. Les diffusivités thermiques des systèmes bicouches réalisés avec la MAP n°6 et la MAP n°8 sont similaires après traitement thermique. Ceci confirme que la faible diffusivité thermique des dépôts réalisés avec la MAP n°6, pourrait par le plus grand nombre de fissures longitudinales au substrat à l'interface entre les deux couches de zircone.

E.3.4. Conclusion

Le vieillissement des systèmes dans des conditions proches de celles de l'utilisation envisagée engendre leur densification et une diminution du taux de fissuration, ce qui permet d'améliorer l'adhérence mais entraîne une augmentation de la conductivité thermique des systèmes bicouches. Elle reste cependant conforme au cahier des charges (cf. **A.2.2.2**).

E.4. Conclusion

Cette étude a montré la faisabilité de réaliser un système bicouche, constitué d'une sous couche nanostructurée de 60 μm d'épaisseur et d'une couche microstructurée de 450 μm d'épaisseur, adhérent sur un substrat lisse. L'adhérence entre la couche microstructurée et la couche nanostructurée résulte de liaisons chimiques et d'un ancrage mécanique. En effet, l'impact des particules micrométriques érode la sous-couche et crée une rugosité de surface permettant l'ancrage mécanique. De plus, la composition chimique des deux couches facilite une liaison cristallographique.

Les phases d'impact et d'étalement des particules micrométriques sur la sous couche doivent être contrôlées pour limiter les contraintes pouvant engendrer des fissures longitudinales le long de l'interface entre les deux couches. Le vieillissement thermique du système bicouche maintenu 50 heures à 850°C entraîne la diminution des fissures interfaciales et l'amélioration de l'adhérence. Il confirme également la nécessité de la maîtrise des contraintes lors de la réalisation de la projection de la couche microstructurée.

Un autre point à noter concerne la diffusivité thermique du système bicouche. En effet, la couche nanostructurée permet de diminuer la valeur globale du bicouche. Bien que la

microstructure de la couche supérieure n'ait pas été développée pour obtenir des propriétés thermiques optimales, elle a néanmoins suffi pour obtenir des valeurs de diffusivité thermique proches des valeurs optimales issues de la littérature.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif de démontrer la faisabilité de déposer un revêtement céramique « épais » (~450 μm) sur un substrat métallique « mince » (épaisseur ~ 1 mm) avec une faible rugosité de surface (<0,5 μm). Le système substrat/dépôt doit travailler à haute température (850°C) et il est soumis à un courant de gaz à 70 bars. Le matériau envisagé pour le substrat est un alliage base nickel : l'Haynes[®] 230 et le choix pour le revêtement qui doit assurer, entre autres, un rôle de barrière thermique s'est porté sur de la zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium. La solution qui a été proposée pour répondre au cahier des charges est un revêtement bicouche composé d'une première couche nanostructurée, réalisée par projection plasma de suspension, et d'une couche supérieure microstructurée, réalisée par projection plasma conventionnelle de poudre micrométrique. L'épaisseur de la première couche a été limitée à 90 μm tandis que celle de la couche supérieure était de l'ordre de 450 μm .

Cette étude a donc comporté essentiellement deux phases :

- 1/- La première a consisté à réaliser une couche nanostructurée par projection plasma de suspension et à déterminer les paramètres opératoires permettant d'optimiser son adhérence au substrat et l'homogénéité de sa nanostructure. Elle a requis l'étude des interactions entre le jet de plasma et le liquide injecté et des interactions entre les particules projetées et le substrat.
- 2/- La seconde a porté sur la réalisation d'une couche microstructurée épaisse sur la première couche. Elle a concerné l'étude de la liaison entre les deux couches, la mesure de l'adhérence du bi-couche et de sa diffusivité thermique avant et après maintien en température à 850°C pendant 50h.

Pour la projection plasma de suspension, nous avons utilisé un dispositif d'injection mécanique et la suspension a été injectée dans le jet de plasma sous forme d'un jet de liquide. Le jet de plasma devait donc assurer à la fois l'atomisation du liquide et le traitement des gouttes formées. Ce traitement comprenait essentiellement l'accélération des gouttes, l'évaporation du solvant et la fusion des particules solides. Nous nous sommes donc d'abord intéressés à l'influence des paramètres de projection sur la fragmentation du liquide et son

traitement puis sur la construction de la couche. Ce développement de paramètres a été effectué sur un substrat AISI 304L, n'étant pas le substrat visé pour l'application finale, afin de limiter les coûts de mise au point.

La fragmentation du liquide peut être caractérisée par le nombre adimensionnel de Weber relatif entre le jet de plasma et le liquide. Pour des plasmas très rapides ce nombre est de l'ordre de 500 ; il traduit une fragmentation du liquide, selon le mode catastrophique, en un grand nombre de petites gouttes. La couche obtenue a une vitesse de croissance faible mais elle est dense et présente peu de fissure au sein de sa structure. Le traitement thermique des particules de zircone est régi par l'enthalpie disponible au sein du plasma, sa conductivité thermique et le temps de séjour des particules dans le jet de plasma et on pourrait noter une certaine contradiction entre l'exigence d'un plasma rapide pour l'obtention de gouttes fines et un temps de séjour suffisant pour obtenir la fusion des particules de zircone. Cependant la taille des agglomérats à traiter après l'évaporation du solvant dépend également de la taille initiale des gouttes. Pour améliorer le traitement thermique des particules, de l'hydrogène a été ajouté au mélange de gaz plasmagène (5% en volume).

Les autres paramètres de tir qui ont été étudiés sont la distance de projection, le diamètre de l'injecteur, la pression d'injection et le taux de charge de la suspension. Avec les paramètres plasma utilisés, la distance de projection critique au-delà de laquelle le revêtement perd en cohésion et en adhérence est de 40 mm. Cette courte distance s'explique par la faible taille des particules qui entraîne leur décélération et refroidissement rapide le long de leurs trajectoires. Les essais avec des injecteurs de liquide de différents diamètres (150, 200, 250 μ m) n'ont pas montré d'influence significative sur la structure de la couche. De même pour la pression d'injection dans la gamme 2,5 à 6,5 bars. Le taux de charge de la suspension a été varié de 6 à 20 %. Son augmentation s'est traduite par une augmentation de l'hétérogénéité de la structure

Finalement, les conditions opératoires qui ont conduit au meilleur compromis pour la réalisation de la première couche sont les suivantes : un diamètre d'injection du liquide de 250 μ m, un pression d'injection de 4,5 bars, un taux de charge de la suspension en particules de 6%, un mélange de gaz ternaire composé de 45 NI/min d'argon, 45 NI/min d'hélium et de 3 NI/min d'hydrogène, une intensité de courant d'arc de 700 A et une distance de tir de 40 mm. Ces paramètres de projection permettent de réaliser un couche relativement homogène et cohésive dont les valeurs de dureté et de module d'Young, mesurées par nano-indentation, atteignent respectivement 8,7 GPa et 145 GPa.

Il faut remarquer que la mise au point de la procédure de dépôt a été réalisé avec des substrats en acier AISI 304L pour limiter son coût. Cependant les premiers essais avec les paramètres de projection résumés ci-dessus sur le matériau substrat envisagé pour l'application, l'Haynes[®] 230 a montré la difficulté d'obtenir une couche adhérente au substrat. L'observation de particules collectées sur le substrat a montré que la température de pré chauffage choisie pour l'acier n'était pas suffisante pour l'Haynes[®] 230 et qu'une température d'environ 400°C était requise. Cette dernière a été déterminée comme la température de

transition pour le couple Haynes® 230/YSZ ce qui implique de préchauffer le substrat au moins à cette température avant de commencer la projection.

Une difficulté qui s'est révélée au cours de l'étude a été la mesure, au moins relative de l'adhérence de cette sous-couche. En effet, les techniques conventionnelles pour couches épaisses ou couches minces ne conviennent pas à ces couches d'épaisseur intermédiaire (30 à 90 μm) et de structure particulière. Cette difficulté a été levée par l'emploi de la technique, appelée *Vickers Indentation Cracking Test*. Elle consiste à effectuer une empreinte Vickers au cœur du substrat et de se servir de la déformation plastique associée pour engendrer une fissure à l'interface substrat/revêtement. Elle a permis de relier les paramètres de projection à l'adhérence des couches.

Différentes études ont aussi été réalisées pour essayer d'identifier les mécanismes d'adhérence régissant la liaison entre la couche et le substrat. Les micrographies MEB ont semblé permettre d'écarter l'adhérence mécanique. Des analyses au MET en mode haute résolution et au STEM ont également permis d'écarter une croissance épitaxiée entre les deux matériaux. Cependant, ces analyses couplées à des analyses XPS du substrat après préchauffage semblent montrer que le principal mécanisme d'adhérence serait associé à la mouillabilité du substrat oxydé (présence d'oxydes de nickel et de chrome en surface) par la zirconite fondue.

Le second volet de ces travaux s'est intéressé à la construction de la couche microstructurée, à sa liaison avec la sous-couche et au vieillissement thermique du système bi-couche. Ce vieillissement a été réalisé en maintenant les dépôts pendant 50h à 850°C.

Il s'est tout d'abord avéré que la réalisation de la couche microstructurée par projection de particules de taille micrométrique engendrait une érosion de la couche de zirconite nanostructurée qui lui sert de sous couche et une modification de la topographie de la surface de cette dernière. L'adhérence entre les deux couches avec pratiquement la même composition chimique ne serait donc pas seulement cristallographique, comme envisagé au début de l'étude mais également mécanique. Les essais ont ensuite porté sur l'optimisation de l'adhérence du bicouche en étudiant l'influence des paramètres des particules à l'impact, de la température de préchauffage et de la cinématique torche-substrat. Avec les conditions définies comme les meilleures conditions de tir (mélange plasmagène binaire Ar-H₂ et projection réalisée à l'aide d'un bras robotisé), l'adhérence du bi couche a atteint des valeurs de quasiment 70 MPa.

Il est apparu, lors des mesures d'adhérence par traction, que la rupture s'effectuait à l'interface des deux couches de zirconite et pouvait être sans doute être attribuée à des fissures longitudinales se développant à proximité de l'interface. Cette hypothèse paraît confirmée par l'essai de vieillissement thermique de la structure qui a montré qu'après un cycle thermique, une modification structurale des couches apparaissait avec la disparition quasi-totale de ces fissures et que les valeurs d'adhérence atteignaient alors quasiment 70 MPa.

La conductivité thermique globale des systèmes bicouches était de l'ordre $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ce qui s'explique par la faible conductivité thermique de la sous-couche (de l'ordre de $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) alors que celle de la couche supérieure était de l'ordre de $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}$. Il est donc envisageable, en adaptant l'architecture de la couche microstructurée d'obtenir des valeurs de conductivité thermique plus faibles que celles des couches conventionnellement utilisées en tant que barrière thermique. Si les valeurs de la conductivité thermique augmentent après un cycle de vieillissement thermique, elles restent de l'ordre de $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

L'étude sur l'architecture de la couche supérieure n'a pas été poussée plus avant comme les valeurs de conductivité thermique obtenues répondaient à celles du cahier des charges de l'application ($\kappa < 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Si les travaux de thèse ont montré la faisabilité de réaliser un système bicouche répondant au cahier des charges, des points importants restent à étudier et à développer. Tout d'abord la résistance à l'usure du bicouche par une abrasion gazeuse doit être établie. Ensuite le système doit être testé dans les conditions réelles d'usage. Les caractérisations menées au cours de cette étude ont essayé de s'en approcher mais aucunement de les valider. Il serait donc souhaitable de réaliser ces tests dans les moyens de caractérisation des systèmes en service qui sont en cours de développement au CEA de Cadarache..

Enfin, le dernier point essentiel est l'industrialisation du procédé. En effet, les systèmes obtenus ont été réalisés, et validés, à l'échelle d'un échantillon alors qu'ils devront être réalisés sur des plaques de 1 m^2 et des tubes de 450 mm de diamètre et 1,5 m de longueur. Le passage des dimensions d'un échantillon aux objets à l'échelle 1 devra sans doute nécessiter des ajustements au niveau des paramètres de projection et exigera une étude particulière de la cinématique torche/substrat.

Bibliographie

-
- [1] **Generation IV International Forum (GIF)**
www.genIV.com
- [2] **Argonne National Laboratory**, Generation IV roadmap
<http://www.ne.anl.gov/research/ardt/genIV/index.html>
- [3] **G.-L. Fiorini**
« Génération IV » : Méthodologie et critère de sélection des systèmes nucléaires du futur.
Monographie de la Direction de l'Energie Nucléaire : Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz, CEA.
- [4] **Clefs CEA**
n°55, été 2007.
- [5] **R. L. Murray**
Nuclear Energy: An introduction to the concepts, systems, and applications of nuclear processes.
6th Edition, Elsevier, 2009.
- [6] **Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement**
<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Réaction-de-fission-nucléaire.html>
- [7] **Institut national de physique nucléaire et de physique des particules**
Site internet : la radioactivité.com
<http://laradioactivité.com/fr/site/pages/neutronslentsetrapides.html>
- [8] **P. Dumaz**
Présentation orale, atelier GEDEPEON, Aix-en-Provence, 29-30 mai 2007.
- [9] **Institut national de physique nucléaire et de physique des particules**
Site internet : la radioactivité.com
<http://laradioactivité.com/fr/site/pages/TransmuterQuoi.html>
- [10] **Institut national de physique nucléaire et de physique des particules**
Site internet : la radioactivité.com
<http://laradioactivité.com/fr/site/pages/TransmuterQuoi.html>
- [11] **F. Rey**
Présentation orale, réunion technique, Paris, 3 Novembre 2008.
- [12] **Source internet**
www.matweb.com
- [13] **X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber**
Ceramic materials, for thermal barrier coatings.
Journal of the European Ceramic Society, 24, 2004, pp. 1-10.

- [14] **G. Bertrand, P. Bertrand, P. Roy, C. Rio, R. Mevrel**
Low conductivity plasma sprayed thermal barrier coating using hollow PSZ spheres: Correlation between thermophysical properties and microstructure.
Surface and Coatings Technology, 202, 2008, pp. 1994-2001.
- [15] **C. Petorak, J. Ilavsky, H. Wang, W. Porter, R. Trice**
Microstructural evolution of 7 wt.% Y₂O₃-ZrO₂ thermal barrier coatings due to stress relaxation at elevated temperatures and the concomitant changes in thermal conductivity.
Surface and Coating Technology, 205, 2010, pp. 57-65.
- [16] **R. S. Lima, B. R. Marple**
Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects.
Materials Science and Engineering A, 485, 2008, pp. 182-193.
- [17] **H.-J. Rätzer-Scheibe, U. Schulz**
The effects of heat treatment and gas atmosphere on thermal conductivity of APS and EB-PVD thermal barrier coating.
Surface and Coatings Technology, 201, 2007, pp. 7880-7888.
- [18] **G. Di Girolamo, C. Blasi, L. Pagnotta, M. Schioppa**
Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing.
Ceramics International, 36, 2010, pp. 2273-2280.
- [19] **Y.-S. Song, I.-G. Lee, D. Y. Lee, D.-J. Kim, S. Kim, K. Lee**
High-temperature properties of plasma-sprayed coatings of YSZ/NiCrAlY on Inconel substrate.
Materials Science and Engineering A, 332, 2002, pp. 129-133.
- [20] **S.A. Sadeghi-Fadaki, K. Zangeneh-Madar, Z. Valefi**
The adhesion strength and indentation toughness of plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coatings.
Surface and Coatings Technology, 204, 2010, pp. 2136-2141.
- [21] **S. Moll, L. Thomé, F. Garrido, L. Vincent, G. Sattonnay, J.-M. Costantini, J. Jagielski, A. Benyagoub, M. Behar**
Radiation effects in yttria-stabilized zirconia: Comparison between nuclear and electronic processes.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 266, 2008, pp. 3048-3051.
- [22] **B. Savoini, D. Caceres, I. Vergara, R. Gonzalez, J. E. Munoz Santiuste**
Radiation damage in neutron-irradiated yttria-stabilized-zirconia single crystals.
Journal of Nuclear Materials, 277, 2000, pp. 199-203.
- [23] **H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori**
Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents.
Solid State Ionics, 176, 2005, pp. 613-619.

- [24] **S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä, F. Cernuschi, L. Lorenzoni**
Modified thick thermal barrier coatings: Thermophysical characterization.
Journal of the European Ceramic Society, 24, 2004, pp. 2669-2679.
- [25] **W. Ma, D. E. Mack, R. Vassen, D. Stöver**
Perovskite-type strontium, zirconate as a new material for thermal barrier coatings.
Journal of American Ceramic Society, 91 (8), 2008, pp. 2630-2635.
- [26] **K. Wittman**
Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 2001.
- [27] **L. Pawlowski**
Suspension and solution thermal spray coatings.
Surface and Coatings Technology, 203, 2009, pp. 2807-2829.
- [28] **M. P. Planche**
Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesses d'écoulement.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 1995, 140 p.
- [29] **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 Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 2007, 230 p.
- [30] **E. Pfender**
Electric arcs and arc gas heaters
In Gaseous electronics, (Ed.) M. N. Hirsch & H. J. Oskam, Academic New York, 1, 1978, p.291.
- [31] **E. Pfender**
Generation and properties of non equilibrium plasmas.
In International Summer School on Plasma Chemistry, (Ed.) E. Pfender, University of Minesota, USA, 1987, p. 65.
- [32] **S. A. Wutzke, E. Pfender, E. R. Eckert**
Study of electric arc behaviour with superimposed flow.
IAAA Journal, 5 (4), 1967, pp. 707-713.
- [33] **Z. Duan, J. Heberlein**
Arc instabilities in a plasma spray torch.
Journal of Thermal Spray Technology, 11 (1), 2002, pp. 44-57.
- [34] **P. Fauchais**
Understanding plasma spraying.
Journal of Physics D: Applied Physics, 37, 2004, pp. 1-23.

- [35] **Z. Duan, J. Heberlein**
Anode boundary layer effects in plasma spray torches.
Proceeding of the 1st International Thermal Spray Conference, 8-11 may 2000, Montreal, Quebec, Canada, (Ed.) Berndt, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA.
- [36] **J. Heberlein**
Electrode phenomena in plasma torches.
In Heat and Mass Transfert under Plasma Conditions, (Ed.) P. Fauchais, J. Van der Mullen, J. Heberlein, Annal of the New York Academy of Sciences, 891, 1999, pp. 14-27.
- [37] **Z. Duan, J. Heberlein, S. Janisson, K. Wittman, J. F. Coudert, P. Fauchais**
Effects of nozzle fluid dynamics on the dynamic characteristics of plasma spray torch.
Proceedings of the United Thermal Spray Tagungsband Conference, Düsseldorf, Allemagne, 17-19 mars 1999, (Ed.) E. F. Lugscheider, P. A. Kammer, (Pub.) ASM International, Ohio (USA), pp. 247-252.
- [38] **S. Janisson**
Etude des jets de plasma et du traitement des particules en projection plasma avec mélanges ternaires de gaz en atmosphère et température contrôlées.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 1999.
- [39] **P. Roumilhac, J.-F. Coudert, P. Fauchais**
Influence of the arc chamber design and of the surrounding atmosphere on the characteristics and temperature distributions of Ar-H₂ and Ar-He spraying plasma jets.
Materials Research Society Symposium Proceedings, Anaheim, Californie, USA, 30 avril -3 mai 1991, (Pub.) Materials Research Society, 190, pp. 227-237.
- [40] **O. Lagnoux, J.F. Coudert, K. Wittmann, P. Fauchais**
Study of the air entrainment within D.C. plasma jets.
Proceeding of 1st International Thermal Spray Conference, 8-11 may 2000, Montreal, Canada, (Pub.) ASM International, Ohio, USA, pp. 71-77.
- [41] **P. C. Huang, J. V. Heberlein, E. Pfender**
A two-fluid model of turbulence for a thermal plasma jet.
In Plasma Chemistry and Plasma Processing, 15, 1995, pp. 25-46.
- [42] **C. Caruyer, S. Vincent, E. Meillot, J.-P. Caltagirone, D. Damiani**
Analysis of the unsteadiness of a plasma jet and related turbulence.
Surface and Coatings Technology, 205, 2010, pp. 1165-1170.
- [43] **E. Pfender, J. Fincke, R. Spores**
Entrainment of cold gas into thermal plasma jets.
Plasma Chemistry and Plasma Processing, 11 (4), 1991, pp. 529-543.

- [44] **V. Debout**
Contribution à l'étude des propriétés optiques de dépôts plasma de zircone yttrée: Influence de leurs caractéristiques microstructurales et physico-chimiques.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 2007, 306 p.
- [45] **M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender**
Thermal Plasma: Fundamental and Applications.
Plenum Press, New York, 1, 1994, 452 p.
- [46] **P. Fauchais, A. Vardelle**
Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying.
International Journal of Thermal Science, 39, 2000, pp. 852-870.
- [47] **Z. Duan, L. Beall, J. Schein, J. Heberlein, M. Stachowicz**
Diagnostics and Modelling of an Argon/Helium Plasma Spray Process.
Journal of Thermal Spray Technology, 9, (2), 1999, pp.225-234.
- [48] **M. P. Planche, J. F. Coudert, P. Fauchais**
Velocity Measurements for Arc Jets Produced by a DC Plasma Spray Torch.
Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18, 1998, pp.263-283.
- [49] **M. Mellali**
Influence de la rugosité et de la température du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 1994, 292 p.
- [50] **L. Bianchi**
Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôt céramiques : mécanisme de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 1995, 197 p.
- [51] **S. Valette**
Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 2004, 174 p.
- [52] **C. Coddet, T. Marchione**
Procédé de préparation et de revêtement de surface et dispositif pour la mise en œuvre dudit procédé (Process for the preparation and coating of a surface and apparatus for practicing said process).
Brevet Français, FR 9209277, 21 juillet 1993.
- [53] **J. Wigren**
Grit blasting as surface preparation before plasma spraying.
Surface and Coatings Technology, 34, 1988, pp. 101-108

- [54] **B. J. Griffiths, D. T. Gawne, G. Dong**
The erosion of steel surfaces by grit-blasting as a preparation for plasma spraying.
Wear, 194, 1996, pp. 95-102.
- [55] **N. Iwamoto, Y. Makino, N. Umesaki, S. Endo, H. Kobayashi**
The effect of pretreatments of metals on bond adhesion.
Proceeding of the 10th International Thermal Spraying Conference, Essen, Germany, 2-6 may 1983,
(Pub.) ASM International, Ohio, USA, pp.18-20.
- [56] **C. F. G. Baxter, H. Reiter**
The effect of substrate pretreatment on the adhesion of plasma-sprayed coatings to mild steel.
Proceeding of Advances in Surface Coating Technology, 13-15 february 1978, London, England, pp.
23-27.
- [57] **J. K. Knapp, T. A. Taylor**
Waterjet roughened surface analysis and bond strength.
Surface and Coatings Technology, 86-87, 1996, pp. 22-27.
- [58] **U. Bardi, L. Carrafiello, R. Groppetti, F. Niccolai, G. Rizzi, A. Scrivani, F. Tedeschi**
On the surface preparation of nickel superalloys before CoNiCrAlY deposition by thermal spray.
Surface and Coatings Technology, 184, 2004, pp. 156-162
- [59] **A. Mellali, A. Grimaud, A. Fauchais**
Parameters controlling the sand-blasting of substrates for plasma spraying.
Surface and Coatings Technology, 81, 1996, pp. 217-227.
- [60] **T. A. Taylor**
Surface roughening of superalloys by high pressure pure waterjet.
Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, 11-15 September 1995, Houston, Texas,
USA, (Pub.) ASM International, Ohio, USA.
- [61] **F. Elbing, N. Anagreh, L. Dorn, E. Uhlmann**
Dry ice blasting as pretreatment of aluminum surfaces to improve the adhesive strength of aluminium bonding joints.
International Journal of Adhesion and Adhesives, 23, 2003, pp. 69-79.
- [62] **J. Patru**
Modelisation du développement des contraintes résiduelles au sein de dépôt plasma de zircone et d'acier.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 2005, 235 p.
- [63] **H. Liao, P. Vaslin, Y. Yang, C. Coddet**
Determination of residual stress distribution from in-situ curvature measurements for thermally sprayed WC-Co coatings.
Journal of Thermal Spray Technology, 6 (2), 1997, pp. 235-241.

- [64] **M. Wery**
Dégraissage.
Technique de l'ingénieur, M1450, 1998.
- [65] **S. Kumar, R. Singh, T. P. Singh, B. L. Sethi**
Surface modification by Electrical Discharge Machining: A Review.
Journal of Materials Processing Technology, 209 (8), 2009, pp. 3675-3687.
- [66] **N. M. Abbas, D. G. Solomon, M. F. Bahari**
A review on current research trends in electrical discharge machining (EDM).
International Journal of Machine Tools and Manufacture, 47 (7-8), 2007, pp. 1214-1228.
- [67] **Q. H. Zhang, R. Du, J. H. Zhang, Q. B. Zhang**
An investigation of ultrasonic-assisted electrical discharge machining in gas.
International Journal of Machine Tools and Manufacture, 46 (12-13), 2006, pp. 1582-1588.
- [68] **S. Valette, G. Trolliard, A. Denoirjean, P. Lefort**
Iron/wüstite/magnetite/alumina relationships in plasma coated steel: A TEM study.
Solid State Ionics, 178, 2007, pp. 429-437.
- [69] **F. Goutier**
Revêtement plasma de l'acier 304 L par l'alumine pour usage en milieux gazeux agressifs.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 2009.
- [70] **F. Goutier, S. Valette, A. Vardelle, P. Lefort**
Oxidation of stainless steel 304L in carbone dioxide.
Corrosion Science, 52 (7), 2010, pp. 2403-2412.
- [71] **F. Goutier, S. Valette, E. Laborde, P. Lefort**
304L stainless steel oxidation in carbone dioxide: An XPS study.
Journal of Alloys and Compounds, 509 (7), 2011, pp. 3246-3251.
- [72] **E. Muehlberger, R. D. Kremith**
System and method for plasma coating.
US Patent n°4328257, 1982.
- [73] **R. G. Castro, K. J. Hollis, K. E. Elliott**
Roughening and removal of surface contamination from beryllium using negative transferred-arc cleaning.
Proceedings of the 1st International Symposium on Applied Plasma Science, 22-26 september 1997, Los Angeles, California, USA, (Ed.) A. Kobayashi, N. M. Ghoniem.
- [74] **A. Itoh, K. Takeda, M. Itoh, M. Koga**
Pretreatment of substrates by using reversed transferred arc in low pressure plasma spray.
Proceeding of the 3rd National Thermal Spray Conference, Long Beach, California, 1990, pp. 245-251.

- [75] **R.G. Castro, A. H. Barlett, K. J. Hollis, R. D. Fields**
The effect of substrate temperature on the thermal diffusivity and bonding characteristics of plasma sprayed beryllium.
Fusion Engineering Design, 37 (2), 1997, pp. 243-252.
- [76] **C. Coddet, G. Montavon, S. Ayrault-Costil, O. Freneaux, F. Rigolet, G. Barbezat, F. Folio, P. Wazen**
Surface preparation and thermal spray in a single step: The PROTAL process – exemple of application for an aluminium-base substrate.
Journal of Thermal Spray Technology, 8 (2), 1999, pp. 235-242.
- [77] **H. Li, S. Costil, V. Barnier, R. Oltra, O. Heintz, C. Coddet**
Surface modifications induced by nanoscale pulsed Nd:YAG laser irradiation of metallic substrates.
Surface and Coatings Technology, 201, 2006, pp. 1383-1392.
- [78] **H. Li, S. Costil, H.-L. Liao, C. Coddet, V. Barnier, R. Oltra**
Surface preparation by using laser cleaning in thermal spray.
Journal of laser applications, 20 (1), 2008, pp. 12-21.
- [79] **F. Folio, G. Barbezat**
Benefits of surface preparation by laser for thermal sprayed coatings.
Proceedings of Surface Modification Technologies XIV, 2000, Paris, France, (Ed.) T. S. Sudarshan, M. Jeandin, (Pub.) ASM International, Ohio, USA.
- [80] **S. Costil**
Le procédé Protal®, couplage d'une préparation de surface et d'un revêtement.
Galvano-Organo n°741, septembre 2004, pp. 64-68.
- [81] **P. Jonnard, P. Kayser**
Effect of argon etching on alumina surfaces and on Pt/alumina interfaces.
Applied Surface Science, 182 (1-2), 2001, pp. 133-141.
- [82] **G. K. L. Cranstoun, D. J. Browning, D. R. Pyke**
The in situ cleaning of specimens in the fiels ion microscope by argon ion bombardment.
Surface Science, 34 (3), 1973, pp. 597-612.
- [83] **R. S. Lima, B. R. Marple**
Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review.
Journal of Thermal Spray Technology, 16 (1), 2007, pp. 40-63.
- [84] **P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs**
Quo vadis thermal spraying ?
Journal of Thermal Spray Technology, 13 (3), 2001, pp. 44-66.

- [85] **P. Wang, S. C. M. Yu, H. W. Ng**
Particle velocities, sizes and flux distribution in plasma spray with two injection ports.
Materials Science and Engineering A, 383, 2004, pp. 122-136.
- [86] **B. Dusoubs, A. Vardelle, G. Mariaux, N. J. Themelis, P. Fauchais**
Modeling of plasma spraying of two powders.
Journal of Thermal Spray Technology, 10, 2000, pp. 105-110.
- [87] **A. Vardelle, P. Fauchais, B. Dussoubs, N. J. Themelis**
Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch.
Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18 (4), 1998, pp. 551-574.
- [88] **F. Ladru, H. Reymann, M. Mensing, S. Zimmermann, J. Fischer**
Tailoring of YSZ powders to meet fixed process windows, parameters and properties for land based turbine applications.
Proceedings of International Thermal Spray Conference, Seattle, USA, 15-18 May 2006, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland et al, (Pub.) ASM International, Ohio, USA.
- [89] **A. Vardelle, C. Moreau, P. Fauchais**
The dynamic of deposit formation in thermal spray processes.
MRS bulletin, 25, 2000, pp. 32-37.
- [90] **M. Vardelle**
Etude expérimentale des transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à la pression atmosphérique et des particules solides.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 1987.
- [91] **M. P. Planche, R. Bolot, C. Coddet**
In-flight characteristics of plasma sprayed alumina particles: Measurements, Modeling, and Comparaison.
Journal of Thermal Spray Technology, 12 (1), 2003, pp. 101-111.
- [92] **M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K. I. Li, B. Dussoubs, N. J. Themelis**
Controlling particle injection in plasma spraying.
Journal of Thermal Spray Technology, 10 (2), 2001, pp. 267-284.
- [93] **B. Dussoubs**
Modélisation tridimensionnelle du procédé de projection plasma : influence des conditions de la poudre et des paramètres de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement.
Thèse de Doctorat d'Université, Université de Limoges, 1998.
- [94] **L. Pawlowski**
The science and engineering of thermal spray coating.
(Pub.) John Wiley & Sons, 1995.

- [95] **J. R. Fincke, W. D. Swank, D. C. Haggard, T. M. Demeny, S. M. Pandir, A. R. Kashani**
Feedback control of the subsonic plasma spray process: system model.
Advances in thermal spray science and technology, Houston, Texas, USA, 1995, (Ed.) C. C. Berndt, S. Sampath, , (Pub.) ASM International, Ohio, USA, pp. 117-122.
- [96] **P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.-F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Ténéze**
Parameters controlling liquid plasma spraying: Solutions, sols, or suspensions.
Journal of Thermal Spray Technology, 17 (1), 2008, pp. 31-59.
- [97] **Lord Rayleigh**
On the instability of jets.
Proceedings of the London Mathematical Society, 10, 1878, p 4-13.
- [98] **C. Marchand, A. Vardelle, G. Mariaux, P. Lefort**
Modeling of the plasma spray process with liquid feedstock injection.
Surface and Coating Technology, 202, 2008, pp. 4458-4464.
- [99] **P. Blazdell, S. Kuroda**
Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer.
Surface and Coating Technology, 123, 2000, pp. 239-246
- [100] **R. Rampon, C. Filiatre, G. Bertrand**
Suspension plasma spraying of YPSZ coating: Suspension atomization and injection.
Journal of Thermal Spray Technology, 17 (1), 2008, pp. 105-114.
- [101] **K. Masters**
Spray Drying Handbook.
4th Edition, George Goodwin, London, England, 1985.
- [102] **D. Waldbillig, O. Kesler**
Effect of solids and dispersant loadings on the suspension properties and deposition efficiency of a SPS YSZ coating.
2nd Int. Workshop on Suspension and Solution Thermal Spraying, 5-7 June 2008, Tours, France.
- [103] **D. Waldbillig, Z. Tang, A. Burgess, O. Kesler**
Effect of substrate and catode parameters on the properties of suspension plasma sprayed solid oxide fuel cell electrolytes.
Proceedings of the 2008 ITSC, Maastricht, Netherlands, 2-4 june 2008, (Pub.) DVS, Germany, CD-Rom.
- [104] **A. Killinger, M. Kuhn, R. Gadow**
High-Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS), a new approach for spraying nanoparticles with hypersonic speed.
Surface and Coatings Technology, 201, 2006, pp. 1922-1929.

- [105] **E. Nogues-Delbos**
Densification de dépôts de zircone yttrée projetés par plasma d'arc Ar-H₂ et N₂-H₂ pour leur utilisation dans l'industrie des semi-conducteurs.
Thèse de Doctorat d'Université, Université de Limoges, 2007, 218 p.
- [106] **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 Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 2004, 270 p.
- [107] **A. A. Syed**
Co-projection d'alumine et d'acier par plasma d'arc.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 2004, 300 p.
- [108] **N. J. Themelis**
Transport and chemical rate phenomena.
(Pub.) Gordon and Breach, 1995.
- [109] **Y. P. Wan, J. R. Fincke, S. Sampath, V. Prasad, H. Herman**
Modeling and experimental observation of evaporation from oxidizing molybdenum particles entrained in a thermal plasma jet.
International Journal of Heat and Mass Transfert, 45, 2002, pp. 1007-1015.
- [110] **X. Chen**
Particles heating in a thermal plasma.
Pure and Applied Chemistry, 60, 1988, pp. 651-662.
- [111] **E. Pfender**
Particle behaviour in thermal plasmas.
Plasma Chemistry and Plasma Processing, 11 (4), 1989, pp. 529-543.
- [112] **L. A. Dombrovsky**
A modified differential approximation for thermal radiation of semitransparent nonisothermal particles: Application to optical diagnostics of plasma spraying.
Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 73, 2002, pp. 433-441.
- [113] **P. Fauchais, V. Rat, J.-F. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon**
Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings.
Surface and Coatings Technology, 202, 2008, pp. 4309-4317.
- [114] **J. Fazilleau, C. Delbos, V. Rat, J.-F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron**
Phenomena involved in suspension plasma spraying. Part 1: suspension injection and behaviour.
Plasma Chemistry and Plasma Processing, 26 (4), 2006, pp. 371-391.

- [115] **E. Meillot, S. Vincent, C. Caruyer, J.-P. Caltagirone, D. Damiani**
From DC time-dependent thermal plasma generation to suspension plasma-spraying interactions.
Journal of Thermal Spray Technology, 18 (5-6), 2009, pp. 875-886.
- [116] **Y. P. Chyou, E. Pfender**
Behavior of particles in thermal plasma flow.
Plasma Chemistry and Plasma Processing, 9, 1989, pp. 45-71
- [117] **C. S. Lee, R. D. Reitz**
Effect of liquids properties on the breakup mechanism of high liquid drops.
Atomization and Sprays, 11 (1), 2001, pp. 1-19.
- [118] **K. Volenik, F. Hanousek, P. Chraska, J. Ilavsky, K. Neufuss**
In-flight oxidation of high alloy steels during plasma spraying.
Materials Science and Engineering, A, 272, 1999, pp. 1999-2006.
- [119] **A. A. Syed, P. Denoirjean, A. Denoirjean, B. Hannoyer, J. C. Labbe, P. Fauchais**
Oxidation at different stages in stainless steel coatings developed by air plasma spraying on plain carbon steel.
Proceedings of the 7th European Conference of Thermal Spray, Strasbourg, France, juin 2002, (Ed.) P. Fauchais, (Pub.) Begel House, CD-ROM, 10 p.
- [120] **G. Espie, A. Denoirjean, P. Fauchais, J. C. Labbe, J. Dubsky, O. Scheeweiss, K. Volenik**
In-flight oxidation of iron particles sprayed using gas and water stabilized plasma torch.
Surface and Coating Technology, 195, 2005, pp. 17-28.
- [121] **A. Ohmori, K. C. Park, M. Inuzaka, K. Inoue, N. Iwamoto**
Electrical Conductivity of plasma-sprayed titanium oxide (Rutile) coatings.
Thin Solid Films, 201, 1991, pp. 1-8.
- [122] **N. Branland**
Projection par plasma d'arc de dépôts de dioxyde de titane : Contribution à l'étude de leurs microstructures et propriétés électriques.
Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges (France) et Université de Sherbrooke (Canada), 2002, 201 p.
- [123] **G. M. Ingo**
Origin of Darkening in 8wt.% Ytria-Zirconia Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings.
Journal of the American Ceramic Society, 74 (2), 1991, pp.381-386.
- [124] **J. S. Moya, R. Moreno, J. Requena**
Black Color in Partially Stabilized Zirconia.
Journal of the American Ceramic Society, 71 (11), 1988, pp.479-480.

- [125] **X. Guo, Y.-Q. Sun, K. Cui**
Darkening of Zirconia : a Problem Arising from Oxygen Sensors in Practice.
Sensors and Actuators B, 31,1996, pp.139-145
- [126] **M. Arfelli, G. M. Ingo, G. Mattogno**
XPS Investigation on Impurity Phase Segregation in 25,5 wt.% CeO₂ - 2,5 Y₂O₃ - 72 ZrO₂ Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings.
Surface Interface Analysis, 16, 1990, pp.452-456.
- [127] **A.E. Hugues**
Segregation in Single-Crystal Fully Stabilized Ytria-Zirconia.
Journal of the American Ceramic Society, 78 (2), 1995, pp.369-378.
- [128] **B. M. Cetegen, W. Yu**
In-Situ Particle Temperature, Velocity, and Size Measurements in DC Arc Plasma Thermal Sprays.
Journal of Thermal Spray Technology, 8, 1999, pp.57-67.
- [129] **C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne, V. Lacasse, G. Vaudreuil, P. Cielo**
On-Line Control of the Plasma Spraying Process by Monitoring the Temperature, Velocity and Trajectory of In-Flight Particles.
Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, Boston, USA, 20-24 Juin 1994, (Ed.) C.C. Berndt, S. Sampath, (Pub.) ASM International, Ohio, USA, pp.431-437.
- [130] **G. Mauer, R. Vassen, D. Stöver**
Comparison and applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 diagnostic systems.
Journal of Thermal Spray Technology, 16 (3), 2007, pp. 414-424.
- [131] **J. Vuttulainen, E. Hämäläinen, R. Hernberg, P. Vuoristo, T. Müntyla**
Novel method for in-flight particle temperature and velocity measurements in plasma spraying using a single CCD camera.
Journal of Thermal Spray Technology, 10 (1), 2001, pp. 94-104.
- [132] **P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle, J. Cedelle**
Developments in direct current plasma spraying.
Surface and Coating Technology, 201 (5), 2006, pp. 1908-1921.
- [133] **O. Marchand**
Etude du procédé de projection plasma de suspensions pour l'élaboration du cœur de pile à combustible SOFC.
Thèse de Doctorat D'université, Belfort, Université de Technologies de Belfort-Montbéliard, 2010.
- [134] **G. Mauer, A. Guignard, R. Vassen, D. Stöver**
Process diagnostic in suspension plasma spraying.
Surface and Coatings Technology, 205 (4), 2010, pp. 961-966.

- [135] **J. Oberste-Berghaus, B. Marple, C. Moreau**
Suspension plasma spraying of nanostructured WC-12Co coatings.
Journal of Thermal Spray Technology, 15 (4), 2006, pp. 676-681.
- [136] **S. Boucharida, J. Oberste-Berghaus, J.-G. Legoux, C. Moreau**
Production of samarium doped-ceria plasma sprayed nano-coatings using an internal injection of a suspension containing nanoparticles.
Proceeding of the 2005 ITSC, Dusseldorf, Germany, (Ed.) E. Lugscheider, (Pub.) DVS, Germany, e-proceedings.
- [137] **J. Oberste-Berghaus, J.-G. Legoux, C. Moreau**
Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying alumina and zirconia nano-ceramics.
Proceeding of the 2005 ITSC, Dusseldorf, Germany, (Ed.) E. Lugscheider, (Pub.) DVS, Germany, e-proceedings.
- [138] **J. Oberste-Berghaus, S. Boccaricha, J.-G. Legoux, C. Moreau, T. Chraska**
Suspension plasma spraying of nanoceramics using an axial injection torch.
Proceeding of the 2005 ITSC, Dusseldorf, Germany, (Ed.) E. Lugscheider, (Pub.) DVS, Germany, e-proceedings.
- [139] **P. Fauchais, R. Etchart-Salas, C. Delbos, M. Tognovi, V. Rat, J.-F. Coudert, T. Chartier**
Suspension and solution plasma spraying of finely structured coatings.
Journal of Physics D: Applied Physics, 40, 2007, pp. 2394-2406.
- [140] **S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejcek, A. C. Leger, A. Vardelle**
Substrate Temperature Effects on Splat Formation, Microstructure Development and Properties of Plasma Sprayed Coatings. Part I: Case Study for Partially Stabilized Zirconia.
Materials Science and Engineering A, 272, 1999, pp.181-188.
- [141] **J. Madjeski**
Solidification of Droplets on a Cold Surface.
International Journal of Heat and Mass Transfer, 19, 1976, pp.1009-1013.
- [142] **V. V. Kudinov, P. Y. Pekshev, V. A. Safiullin**
Forming of the Structure of Plasma-Sprayed Materials.
High Temperature Dust Laden Jets, (Ed.) Soloneko and Fedorkenko, 1989, pp.381-418.
- [143] **M. Vardelle, A. Vardelle, A. C. Léger, P. Fauchais, D. Gobin**
Influence of Particle Parameters at Impact on Splat Formation and Solidification in Plasma Spraying Processes.
Journal of Thermal Spray Technology, 4 (1), 1995, pp.50-58.
- [144] **M. Bertagnolli, M. Marchese, G. Jacucci**
Modelling of Particles Impacting on a Rigid Substrate Under Plasma Spraying Conditions.
Journal of Thermal Spray Technology, 4 (1), 1995, pp.41-49.

- [145] **S. Chandra, P. Fauchais**
Formation of solid splats during thermal spray deposition.
Journal of Thermal Spray Technology, 18 (2), 2009, pp. 148-180.
- [146] **C. Mundo, M. Sommerfeld, C. Tropea**
Droplet-Wall Collisions: Experimental Studies of the Deformation and Breakup Process.
International Journal of Multiphase Flow, 21 (2), 1995, pp.151-173.
- [147] **J. Cedelle, M. Vardelle, B. Pateyron, P. Fauchais**
Experimental investigation of the splashing processes at impact in plasma sprayed coating formation.
Proceedings of the 2004 International Thermal Spray Conference, Osaka, Japon, 10-12 mai 2004, (Pub.)
ASM International, Ohio, USA, CD-ROM, 6p.
- [148] **Y. Tanaka, M. Fukumoto**
Investigation of dominating factors on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles.
Surface and Coatings Technology, 120-121, 1999, pp. 124-130.
- [149] **M. Fukomoto, Y. Huang, M. Ohwatari**
Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Particle Impinging on Flat Substrate.
Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, 25-29 Mai 1998, (Ed.)
C. Coddet, (Pub.) ASM international, Ohio, USA, pp.401-406.
- [150] **L. Bianchi, A. C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais**
Splat Formation and Cooling of Plasma-Sprayed Zirconia.
Thin Solid Films, 305, 1997, pp.35-47.
- [151] **C. J. Li, J.-L. Li, W.-B. Wang**
The Effect of Substrate Preheating and Surface Organic Covering on Splat Formation.
Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, 25-29 Mai 1998, (Ed.)
C. Coddet, (Pub.) ASM international, Ohio, USA, pp. 473-480.
- [152] **X. Jiang, Y. Wan, H. Herman, S. Sampath**
Role of Condensates and Adsorbates on Substrate Surface on Fragmentation of Impinging Molten Droplets during Thermal Spray.
Thin Solid Films, 385, 2001, pp.132-141.
- [153] **C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne**
Influence of Substrate Preparation on the Flattening and Cooling of Plasma-Sprayed Particles.
Journal of Thermal Spray Technology, 4 (1), 1995, pp.25-33.
- [154] **J. Cedelle, M. Vardelle, P. Fauchais**
Influence of Stainless Steel Substrate Preheating on Surface Topography and on Millimeter and Micrometer-Sized Splat Formation.
Surface and Coatings Technology, 201, 2006, pp.1373-1382.

- [155] **P. Diez, R. W. Smith**
The Influence of Powder Agglomeration Methods on Plasma Sprayed Yttria Coatings.
Journal of Thermal Spray Technology, 2 (2), 1993, pp.165-178.
- [156] **O. P. Solonenko, M. A. Anatol'yevich, K. E. Vladimirovich, B. M. Petrovna, K. Ogawa, T. Shoji, M. Tanno**
Theoretical Modeling and Experimental Study of Thermal Barrier Coatings.
Materials Transactions, 44 (11), 2003, pp.2311-2321.
- [157] **M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Nishiyama**
New Criterion for Splashing in Flattening of Thermal Sprayed Particles onto Flat Substrate Surface.
Surface and Coatings Technology, 161, 2002, pp.103-110.
- [158] **R. C. Ruhl**
Cooling rates in splat cooling.
Material science and engineering, 1, 1968, pp. 313-320.
- [159] **D. Bernard, P. Fauchais**
Influence of the Torch-Substrate Relative Movements and Cooling of the Coatings during Spraying on the Mechanical Properties of TBCs.
Thermal Spray Research and Applications, (Ed.) F. Bernecki, (Pub.) ASM International, pp.551-560.
- [160] **C. J. Li, Y. He, A. Ohmori**
Characterization of Structure of Thermally Sprayed Coating.
Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, 25-29 Mai 1998, (Ed.) C. Coddet, (Pub.) ASM international, Ohio, USA, pp.717-722.
- [161] **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 Materialia, 49, 2001, pp.1661-1675.
- [162] **G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, C. Coddet**
Exploring Thermal Spray Grey Alumina Coating Pore Network Architecture by Combining Stereological Protocols and Impedance Electrochemical Spectroscopy.
Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference, Seattle, USA, (Ed.) B.R. Marple, M.M. Hyland et al., (Pub.) ASM International, Ohio, USA, CD-Rom, 7 p.
- [163] **A. Bacciochini, G. Montavon, A. Denoirjean, P. Fauchais**
Porous Architecture of SPS Thick Y-PSZ Coatings Structured at the Sub-Micrometer Scale.
Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Las Vegas, Nevada, USA, May 5th -7th 2009, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montavon, pp. 931-938.

- [164] **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 and Coatings Technology, 205, 2010, pp. 683-689.
- [165] **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, pp. 91-102.
- [166] **ASTM D 907**
Standard Terminology of Adhesives.
- [167] **D.S. Rickerby**
A review of the methods for measurements of coating-substrate adhesion.
Surface and Coatings Technology, 36, 1988, pp. 541-557.
- [168] **A. Lamure**
Adhésion et Adhérence des matériaux.
Cours théorique, INP Toulouse.
- [169] **A. Itoh, K. Takeda, M. Itoh, M. Koga**
Pretreatments of substrates by using reversed transferred arc in low pressure plasma spray.
Thermal Spray: Research and Applications, (Ed.) T. F. Bernicki, (Pub.) ASM International, Ohio, USA, 1991, pp. 245-252.
- [170] **M. F. Morks, Y. Tsunekawa, M. Okumiya, M. A. Shoeib**
Splat morphology and microstructure of plasma sprayed cast iron with different preheat substrate temperature.
Journal of Thermal Spray Technology, 11 (2), 2002, pp. 226-232.
- [171] **T. Chraska, A. H. King**
Effect of different substrate conditions upon interface with plasma sprayed zirconia – A TEM study.
Surface and Coatings Technology, 157, 2002, pp. 238-246.
- [172] **M. Mellali, A. Grimaud, A. C. Leger, P. Fauchais, J. Lu**
Alumina grit blasting parameters for surface preparation in plasma spraying operation.
Journal of Thermal Spray Technology, 6 (2), 1997, pp. 217-227.
- [173] **F. Bahbou, P. Nysten**
Relationship between surface topography parameters and adhesion strength for plasma spraying.
Proceeding of the 2005 ITSC, Dusseldorf, Germany, (Ed.) E. Lugscheider, (Pub.) DVS, Germany, e-proceedings.

- [174] **L. Braginsky, V. Shklover, G. Witz, H. P. Bossmann**
Thermal conductivity of porous structure.
Physical Review B, 75 (9), 2007, p. 10.
- [175] **D. P. H. Hasselman**
Effects of cracks on thermal conductivity.
Journal of Compound Materials, 12 (4), 1978, pp. 403–407.
- [176] **I. O. Golosnoy, A. Cipitria, T. W. Clyne**
Journal of Thermal Spray Technology, 18 (5–6), 2009, pp. 809–821.
- [177] **R. Vert, E. Meillot, J. Toulc'hoat, A. Vardelle, G. Mariaux**
Adhérence de dépôts réalisés par projection thermique sans préparation de surface préalable : Système multicouche à adhérence optimisée.
Brevet Fr n°1053144
- [178] **Mode opératoire interne CEA**
Mise en œuvre des suspensions de nanoparticules au laboratoire de projection thermique.
LR/DMAT/SDI/LPTh/DO 23/07 du 13/02/2007.
- [179] **D.J. Varacalle, G. C. Wilson, D.E. Crawler, P.A. Didier**
Studies of the air plasma spraying of zirconia.
Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, Boston, USA, 20-24 juin 1994, (Ed.) C.C. Berndt, S. Sampath, (Pub.) ASM International, Ohio, USA, pp. 211-220.
- [180] **M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais**
Spray parameters and particles behavior relationships during plasma spraying.
Journal of Thermal Spray Technology, 2 (1), 1993, pp. 79-91.
- [181] **J. Karthikeyan, A. K. Sinha, A. R. Biswas**
Impregnation of thermally sprayed coatings for microstructural studies.
Journal of Thermal Spray Technology, 5 (1), 1996, pp.74-78.
- [182] **W. S. Rasband**
Logiciel : ImageJ
National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2009.
<http://rsb.info.nih.gov/ij>
- [183] **K. A. Roberts, T. W. Clyne**
A simple procedure for characterization of spray deposition processes – The linescan test.
Surface and Coating Technology, 41, 1990, pp. 103-115.
- [184] **L. Bianchi, P. Lucchese, A. Denoirjean, P. Fauchais**
Zirconia splat formation and resulting coating properties.
Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference (NTSC'95), Houston, Texas, USA, 11-15 september 1995, (Ed.) C.C. Berndt, (Pub.) ASM International, Ohio, USA, pp. 261-266.

- [185] **F. Shojai, T.A. Mäntylä**
Chemical stability of yttria doped zirconia membranes in acid and basic aqueous solutions: chemical properties, effect of annealing and ageing time.
Ceramic International, 27, 2001, pp. 299-307.
- [186] **H. Paqueton, J. Ruste**
Microscopie électronique à balayage.
Techniques de l'Ingénieur, P 865v2, 2006.
- [187] **H. Okuda, S. Ochiai**
Microstructure analysis using SAXS/USAXS techniques.
Keikinzoku, 60 (1), 2010, pp36-40.
- [188] **M. Di Michiel, P. Cloetens, L. Salvo, E. Maire**
Tomographie à rayons X appliquée à l'étude des matériaux.
Techniques de l'ingénieur, IN20, 2004.
- [189] **F. Dumas-Bouchiat**
Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés.
Thèse de Doctorat d'Université, 2005, Limoges, Université de Limoges.
- [190] **Norme EN ISO 6507-1**
Essai de dureté Vickers – Méthode d'essai.
- [191] **Norme EN ISO 6507-2**
Essai de dureté Vickers – Méthode d'essai.
- [192] **Norme EN ISO 6507-3**
Essai de dureté Vickers – Méthode d'essai.
- [193] **Norme ASTM E384**
Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials.
- [194] **D. Chicot, J. Lesage**
Absolute hardness of the films and coatings.
Thin Solid Film, 254, 1995, pp. 123-130.
- [195] **B. Jönsson, S. Hogmark**
Hardness measurements of thin films.
Thin Solid Film, 114 (3), 1984, pp. 257-269.
- [196] **W.C Oliver, G.M. Pharr**
An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.
Materials Research Society, 7, 1992, pp. 1564-1583.

- [197] **W. C. Oliver, G. M. Pharr**
Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation. Advances in understanding and refinement methodology.
Materials Research Society, 19 (13), 2004, pp. 3-20.
- [198] **L. Xiaodong, B. Bharat**
A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its application
Materials Characterization, 48, 2002, pp. 11-36.
- [199] **C. Cibert**
Films minces d'oxydes et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations.
Thèse de Doctorat d'Université, 2007, Limoges, Université de Limoges, 235 p.
- [200] **B. R. Lawn, A.G. Evans, D.B. Marshall,**
Elastic/Plastic Indentation. Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System.
Journal of American Ceramic Society, 63, 1980, p. 574
- [201] **ASTM Standard C633**
Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings.
- [202] **E. Martinez, J. L. Andujar, M. C. Polo, J. Esteve, J. Robertson, W. I. Milne**
Diamond and Related Materials, 10, 2001, p. 145.
- [203] **F. Kick**
Das Gesteze der proportionalen Widerstande und seine Anwendung
Delidzig, Felix, 1885.
- [204] **M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart**
[*Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni.*](#)
Applied Surface Science, 257 (7), 2011, pp. 2717-2730
- [205] **S. Colin, E. Beche, R. Berjoan, H. Jolibois, A. Chambaudet**
[*An XPS and AES study of the free corrosion of Cu-, Ni- and Zn-based alloys in synthetic sweat.*](#)
Corrosion Science, 41 (6), 1999, pp. 1051-1065
- [206] **T.-T. Fang, H. Palmour III**
[*Evolution of pore morphology in sintering powder compacts.*](#)
Ceramics International, 16 (1), 1990, pp. 1-10.
- [207] **J. Ilavsky, G. G. Long, A. J. Allen, C. C. Berndt**
[*Evolution of the void structure in plasma-sprayed YSZ deposits during heating.*](#)
Materials Science and Engineering: A, 272 (1), 1999, pp. 215-221.
- [208] **C. R. C. Lima, J. M. Guilemany**
Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats.
Surface and Coatings Technology, 201 (8), 2007, pp. 4694-4701.

[209] L. B. Pankratz

Thermodynamic Properties of Elements and Oxides.
US Bureau of Mines Bulletin 672, 1982.

[210] D. Taylor

Transactions of the Journal British Ceramic Society, vol. 83 (2), 1984, p.32

Résumé

L'objectif de ces travaux est de montrer la faisabilité de la réalisation d'un revêtement céramique épais sur un substrat métallique mince ne présentant qu'une faible rugosité de surface. Le système doit fonctionner dans des conditions sévères de températures (850°C) et de contraintes mécaniques (flux de gaz à 70 bars). L'application s'inscrit dans le développement par le CEA du réacteur nucléaire Allégro, réacteur à neutrons rapides à gaz caloporteur. La solution proposée est un dépôt bicouche constitué d'une sous-couche nanostructurée de zircone yttrée, réalisée par projection plasma de suspension et d'une couche microstructurée épaisse (environ 450 µm) de même composition, réalisée par projection conventionnelle de poudre micrométrique.

Le manuscrit présente la méthodologie de l'étude et s'intéresse successivement à la réalisation de la couche nanostructurée et à celle du revêtement bicouche. Une attention particulière a été portée à l'étude de l'adhérence de la couche nanostructurée, à celle du bicouche et à la liaison entre les deux couches.

Mots-clés : *Projection plasma, Nanostructure, Système bicouche, Adhérence, Adhérence par fissuration sous indentation Vickers (VIC), Propriétés thermiques*

Abstract

The objective of this work is to show the feasibility of manufacturing a thick ceramic coating on a thin metal substrate with a low surface roughness. The system will operate under severe conditions of temperatures (850°C) and mechanical constraints imposed by gas flow at 70 bars. The application lies within the framework of the nuclear reactor Allegro, a gas-cool fast reactor, developed by CEA. The solution suggested is a double-layer deposit made up of a nanostructure layer (approximately 450-µm thick) of the same composition, by conventional plasma spraying.

This manuscript presents the methodology of the study and successively deals with the elaboration of the nanostructure layer and that of the double-layer coating. A particular attention was turned to the adhesion of the nanostructured layer, to that of the double-layer coating and to the link between the two layers.

Keywords: *Plasma spraying, Nanostructure, Two-layer system, Adhesion, Vickers Indentation Cracking (VIC) test, Thermal properties*